

邵小宇, 张恒, 张书敏, 等. 离子选择电极法测定土壤中水溶性氟提取液温度的控制方式[J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 316 - 323.

SHAO Xiao-yu, ZHANG Heng, ZHANG Shu-min, et al. The Control Mode of Extraction Temperature for Water-soluble Fluorine in Soils Measurement by Selective Electrode Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 316 - 323.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202005120069】

离子选择电极法测定土壤中水溶性氟提取液温度的控制方式

邵小宇^{1,2}, 张恒¹, 张书敏¹, 韩颖¹, 占春瑞¹, 易明¹, 江龙发^{1*}

(1. 南昌海关技术中心, 江西 南昌 330038;

2. 江西省产品质量监督检测院, 江西 南昌 330200)

摘要: 采用超声提取法对样品进行预处理, 利用离子选择电极法测定土壤中的水溶性氟, 超声空化热效应会造成提取液温度升高, 检测结果不稳定, 不能如实反映土壤中水溶性氟含量, 对土壤环境中氟的监测造成困扰。因此, 选择有效的控制提取液温度方式至关重要。本文通过记录直接超声、加冰袋、加冰水、冷却循环水四种温度控制方式提取液温度变化确定出最佳温度控制方式; 选取具有稳定性和代表性的土壤有效态成分分析标准物质测定土壤水溶性氟含量, 以验证最佳温度控制方式的合理性和有效性; 同时分析了提取过程中提取液 pH 值变化, 探讨温度对土壤中水溶性氟提取量影响的原因。结果表明: 冷却循环水温度控制方式可有效将提取液温度控制在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 内, 该方式的相对误差 (8.9%) 明显小于直接超声 (14.1%); 提取液 pH 值无明显变化, 测定结果稳定可靠。

关键词: 土壤; 水溶性氟; 离子选择电极法; 提取液温度; 控制方式

要点:

- (1) 超声清洗器外接冷却循环水装置有效控制超声提取液温度。
- (2) 选取有证标准物质验证超声提取温度控制的必要性。
- (3) 通过分析提取液 pH 值变化探究温度影响土壤水溶性氟提取量的原因。

中图分类号: S151.93; O657.14 文献标识码: B

随着工农业的发展, 各种污染物排放到土壤中, 在众多污染物中, 氟化物污染已经引起了人们的关注。土壤氟化物污染日趋严重, 对人体有潜在危害^[1-2]。氟在土壤中具有多种赋存形态, 国内外大部分学者^[3-4]将其分为水溶态氟、可交换态氟、铁锰氧化态氟、有机结合态氟和残渣态氟五种形态, 也有学者^[5]将其分为水溶态氟、离子交换态氟、可还原态氟、可氧化态氟和残渣态氟五种形态。其中水溶态氟对植物、动物、微生物和人类有较高的有效性。水溶态氟是指土壤中氟化物可溶于水的部分, 相较于其他几种形态的氟更容易导致地下水中氟含量过

高^[6]。土壤水溶性氟含量对“地氟病”影响较大, 低于 0.5mg/kg 时, 土壤缺氟, 导致人体龋齿; 氟含量在 $0.5 \sim 2.5\text{mg/kg}$ 范围内, 土壤正常; 氟含量高于 2.5mg/kg 时, 土壤污染, 导致“地氟病”^[7]。此外, 土壤水溶性氟可以提高 Cu、Mn、Zn、Pb、Ni、Cd 和 Cr 等重金属的生物利用率, 促进重金属在植物、农作物体内的富集, 间接威胁到人体健康^[8]。因此准确测量土壤中水溶性氟含量, 对于土壤修复、明确高氟水地区水溶性氟的分布以及防止氟中毒具有重要意义。

水溶性氟是以水作为溶剂浸提出来的氟, 可反映自然条件下水对土壤氟浸提的影响^[9]。目前, 国

收稿日期: 2020-04-02; 修回日期: 2020-10-18; 接受日期: 2020-11-11

第一作者: 邵小宇, 硕士, 工程师, 主要从事分析检测和方法研究。E-mail: 407688689@qq.com。

通信作者: 江龙发, 硕士, 高级工程师, 主要从事化矿产品研究等工作。E-mail: jianglongfa@126.com。

家环境保护标准 HJ 873—2017 明确规定土壤中水溶性氟采用超声提取法提取,在提取液中加入总离子强度调节缓冲溶液,用离子选择电极法测定。在超声波的作用下,氟离子快速脱离样品进入溶剂中,该方法操作简单、周期短,可同时处理多个样品^[10];但在超声过程中受超声空化热效应影响,溶液主体温度会随超声时间延长而升高^[11]。提取液温度的升高,将影响土壤水溶性氟的提取量。目前,有关温度对土壤中水溶性氟化物提取量影响的研究较少,但有关温度对氟的溶解度和氟离子的迁移率影响已有相关报道。Mohamed 等^[12]就氟化钾在不同温度水溶液中的溶解度作了相应研究,结果表明随着温度的升高,氟化钾的溶解度增大。Lippert 等^[13]在研究氟浓度和乳温对龋损再硬化的影响总结出:随着温度的增加,氟离子的迁移率增加。周艺等^[14]考察了浸提温度对土壤水溶性氟提取量的影响,结果表明随着温度的增加,提取量增加,考虑到土壤的自然状况,将提取温度选择为 30℃,但未采用质控手段验证结果是否能真实反映实际土壤中水溶性氟情况。提取液温度不仅会影响氟离子在水中的溶解度,同时也会影响氟离子的迁移,从而影响土壤中水溶性氟的提取量。为保证土壤中水溶性氟测定结果的准确性,需有效控制好提取液温度。许建林^[15]针对原有实验系统不能有效控制超声过程水土溶液温度升高这一缺陷,设计了一种双层实验容器,该容器进行了保温设计,在超声过程中达到保温效果,可有效控制水土溶液温度。尽管已出现了可控温的实验容器,但没有普适性,不能广泛应用于土壤环境监测。同时,测定成本的增加与容器使用的局限性,也是需要考虑的问题。鉴于超声引起提取液温度的升高可能影响土壤中水溶性氟的测定,当前亟待解决的问题是寻找一种有效控制超声提取液温度的方式,以确保测定结果的准确性和可靠性。

本文选取直接超声、加冰袋、加冰水、冷却循环水四种温度控制方式,测定超声过程中提取液温度,最终确定了冷却循环水为最佳温度控制方式。采用超声提取-离子选择电极法测定具有代表性和稳定性的土壤有效态成分分析标准物质中水溶性氟含量,验证温度控制方式的合理有效性。为进一步证明温度控制的必要性,通过对提取液 pH 值变化分析,初步认定温度影响土壤水溶性氟浸出量的原因,为准确测定土壤环境中水溶性氟提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

TD4N 离心机(长沙英泰仪器有限公司),仪器工作条件:转速 4000r/min。

ME204E 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司),KQ-800KDE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),CA-111 冷却水循环装置(上海爱朗仪器有限公司),HJ-3 电动磁力搅拌器(常州朗越仪器制造有限公司),HQ440d pH 离子计(配氟离子选择电极,美国哈希公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

水中氟离子溶液标准物质(北京坛墨质检科技有限公司):用去离子水稀释标准溶液配制曲线点。

总离子强度调节缓冲溶液:称取 294g 柠檬酸三钠于 1000mL 烧杯中,加入约 900mL 水溶解,用 18% 的盐酸调节 pH 值至 6.0~7.0,稀释至 1000mL,储存于聚乙烯瓶中。

1.3 实验样品

实际土壤样品采自江西省农用地,标记为样品一、样品二。标准样品为刘妹等^[16]研制的土壤有效态成分分析标准物质(GBW07460,陕西黄绵土),水溶态氟含量的认定值为 $7.7 \pm 0.8 \text{ mg/kg}$ 。

1.4 实验方法

1.4.1 直接超声土壤水溶性氟的测定

称取 5g 土壤样品于 100mL 提取瓶中,加入 50.0mL 水,加盖摇匀,于 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 下超声 30min,静置数分钟,转移至离心管中,离心 10min,待测。

准确移取 10.0mL 待测液于 50mL 容量瓶中,加入 10.0mL 总离子强度调节缓冲溶液,用去离子水稀释至刻度,并摇匀。利用配氟离子选择电极的离子计测定相应的电位值,通过绘制标准曲线计算出相应的水溶性氟含量。

1.4.2 提取液温度的测定

国家标准要求的提取温度是 $25 \pm 5^\circ\text{C}$,为选取最佳提取液温度控制方式,本实验对直接超声、加冰袋、加冰水、冷却循环水四种温度控制方式提取过程中提取液温度进行监控,分别记录 0min、5min、10min、15min、20min、25min、30min 六个时间点的提取液温度,通过比较这四种温度控制方式提取液温度变化情况,确定出能有效将温度控制在所需提取温度范围内的方式。

1.4.3 冷却循环水温度控制方式下土壤水溶性氟的测定

将超声清洗器外接冷却循环水装置,冷却循环水装置仪器温度设置为 6°C ,提取前调试好超声清洗器槽内溶液温度,按1.4.1节方法测定土壤中水溶性氟的含量,进一步验证选择温度控制方式的合理性。

1.4.4 提取液 pH 值的测定

称取5g土壤样品,加50.0mL水,加盖摇匀,分别测定直接超声和冷却循环水温度控制超声0 min、5min、10min、15min、20min、25min、30min提取液pH值,每个时间点平行测定3次。通过观察提取液中pH值变化,探讨温度影响土壤中水溶性氟提取量的原因。

2 结果与讨论

2.1 直接超声土壤水溶性氟的测定

依据国家环境保护标准 HJ 873—2017 测定土壤样品中的水溶性氟,提取过程采用直接超声提取,测定结果如表1所示。

表1 直接超声土壤中水溶性氟的测定

Table 1 Determination of water-soluble fluorine in soil by direct ultrasound method

样品	水溶性氟的分次测定值 (mg/kg)						水溶性氟 平均值 (mg/kg)	相对误差 (%)
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]		
GBW07460 (陕西黄绵土)	9.4	9.9	8.9	9.0	9.5	10.0	9.4	14.1
样品一	14.6	13.6	12.5	13.1	11.2	9.6	12.4	-
样品二	5.7	6.3	4.7	6.8	4.3	5.2	5.5	-

从表1可以看出,样品一和样品二的水溶性氟测定值分别为 $9.6 \sim 14.6\text{mg/kg}$ 、 $4.3 \sim 6.8\text{mg/kg}$,样品测定结果范围大,且不稳定;GBW07460(陕西黄绵土)测定结果为 $8.9 \sim 10.0\text{mg/kg}$,测定结果超出认定值 $7.7 \pm 0.8\text{mg/kg}$ 范围,相对误差为14.1%,明显高于标准要求 $-1.7\% \pm 9.4\%$ 。这说明测定的结果精确度差,不能真实反映土壤中实际水溶性氟含量。蒋倩等^[17]考察了酸性土壤中水溶氟振荡温度的选择,经实验证明 60°C 和 70°C 提取的水溶性氟含量高于 30°C 、 50°C ,并最终确定 60°C 为最佳提取温度,但在研究过程中只选择了环境标准氟、氯、硫酸根、硝酸根混合标样监控仪器测定结果的稳定性,

并没有选择土壤标准样品监控测定结果的准确性。

超声提取因其设备简单、操作方便、提取力强、提取时间短、条件便于控制,在土壤有效成分的提取中得到广泛的应用^[18],但其机械效应和空化效应将会导致超声过程中主体溶液温度升高,影响实际提取量。温度的变化可改变溶液的物理化学性质,如黏度、电导率、表面张力等。杜肖等^[19]研究表明:超声波作用使溶液电导率随温度增加其变化率降低,同理,温度变化可影响土壤水溶性氟的浸出。张威等^[20]研究表明:水温高时,氟离子的活性增加,土壤表面吸附态的氟易于解离,富集在水中;同时,土壤中含氟化合物溶解度增大,导致水中氟含量升高。因此,选择合理的温度控制方式是土壤中水溶性氟测定关键。

2.2 最佳温度控制方式的选择

为确定最佳温度控制方式,本文分别记录直接超声、加冰袋、加冰水、冷却循环水四种温度控制方式在0~30min内提取液温度情况,分析比较出能将温度稳定在 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 范围内的有效方式,具体温度变化如图1所示。可以看出:加冰袋或加冰水对温度控制效果均不理想。加冰袋只能局部降温,不能控温;加冰水只能短时间内控温。直接超声提取液温度在30min内从 25°C 上升至 48°C ,温度变化为 23°C ,这一结论与高永惠等^[21]在研究超声波清洗液温度变化时在60min内水温由 14.70°C 升高到 39.70°C ,温度变化 25°C 相吻合。这是因为超声空化热效应可在局部产生高温,热量扩散后使整个溶液温度上升。

冷却循环水在整个提取过程中能将温度控制在 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 范围内,且比较稳定。许建林^[15]利用超声波测定土壤团聚体稳定性,为控制温度变化设计了双层实验容器,这一研究在超声波应用中是一大突破,实验过程中通过冷却循环水控制水土溶液温度,使其不超过上限温度,温度设置为 20°C 。本实验只外接一个冷却循环水装置,温度设置为 6°C ,通过循环冷却控制超声清洗器槽内水溶液温度,抵消超声热效应造成的温度变化,首先保证了提取瓶外温度恒定,进而控制提取液温度。

2.3 冷却循环水温度控制土壤水溶性氟的测定

采用冷却循环水控温方式,对土壤水溶性氟进行了测定,具体结果见表2。标准物质GBW07460水溶性氟含量测定值为 $7.6 \sim 8.3\text{mg/kg}$,符合证书要求,与认定值的相对误差为8.9%,在标准要求范围内($-1.7\% \pm 9.4\%$),结果表明经冷却循环水控

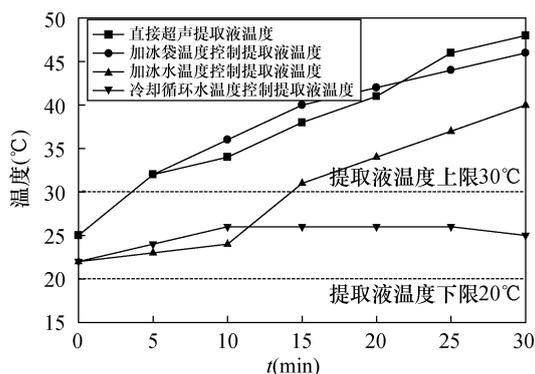


图1 四种不同温度控制方式提取液温度变化

Fig. 1 Temperature changes of extracted solution by four different temperature control methods

制温度后测定结果准确可靠。孙娟等^[22]对有证标准物质进行了分析,测定结果合格,且满足土壤水溶性氟分析测试的精密度和准确度要求,该研究中采用常温超声提取,未提及超声温度变化。徐荣等^[23]研究铁和铝离子对土壤中水溶液氟测定干扰时,选择超声提取温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$,该研究中未给出具体温度控制方法。本文给出具体的温度控制方式,经过验证证明该方法操作简单,结果准确。此外,相较于2.1节直接超声提取,冷却循环水温度控制提取测得结果更加稳定,这一结果进一步说明了经冷却循环水合理控制提取液温度,可广泛应用于土壤环境水溶性氟的监测。

表2 循环冷却水温度控制方式土壤水溶性氟的测定

Table 2 Determination of water-soluble fluorine in soils by temperature control of cooling circulating water

样品	水溶性氟含量(mg/kg)							相对误差 (%)
	分次测定值				平均值			
GBW07460 (陕西黄绵土)	7.7	7.9	7.9	8.3	7.8	7.6	7.9	8.9
样品一	8.4	8.6	8.1	8.9	8.3	9.1	8.6	-
样品二	4.0	3.5	3.8	3.7	4.1	3.6	3.8	-

从表1和表2可以看出,三种样品经直接超声测得水溶性氟含量平均值分别为 9.4mg/kg 、 12.4mg/kg 、 5.5mg/kg (表1),经冷却循环水控制温度测得平均值分别为 7.9mg/kg 、 8.6mg/kg 、 3.8mg/kg (表2)。直接超声测得结果均大于冷却循环水温度控制测得结果,这说明温度越高测得的水溶性氟含量越大,这一结论与蒋倩等^[17]和周艺等^[14]

得出的结论一致,即随着温度增加,水溶性氟的提取量增加。

本文通过对标准物质进行测试,发现温度升高,水溶性氟测定值偏高。温度较高时,既有利于增强氟离子的强度,又有利于土壤中吸附态的氟解吸,转化为水溶态氟^[20],使测得的水溶性氟含量偏高。此外,洪秀萍等^[24]研究认为在一定条件下,土壤中较难溶氟(如离子交换态氟、铁锰结合态氟、有机束缚态氟)也可能溶解淋出。Li等^[25]同样总结出氟离子可以从土壤表面有机物或胶体中释放出来。氟的化学性质非常活泼,氟离子在土壤中的迁移过程也非常复杂,Zhang等^[1]指出氟可能与土壤中其他离子发生反应,形成复杂的水溶性氟化合物。

2.4 温度影响土壤水溶性氟提取量原因探讨

土壤水溶性氟是由中性去离子水提取出的氟,理论上提取过程中提取液pH值不会有明显变化。为进一步探究直接超声温度升高造成测定结果偏大的原因,实验选取酸性、中性、碱性三种土壤样品,以溶液pH值为切入点,间接考察 OH^- 与 F^- 之间的相互作用。分别测定直接超声和冷却循环水控温超声在0~30min内的pH值变化,5min间隔一次进行测定。具体测定结果如图2所示。

从图2可以得出:不论酸碱性土壤,经冷却循环水温度控制超声过程中,提取液pH值没有明显变化;而经直接超声,提取液pH值不断降低,降低顺序依次为:碱性土壤>酸性土壤>中性土壤,这说明温度对 OH^- 和 F^- 直接的作用有着密切的关系,且 OH^- 浓度越高对 F^- 影响越大。 OH^- 的离子半径(0.157nm)和 F^- 的离子半径(0.136nm)接近,不仅可与土壤胶体表面结合的 F^- 发生配位交换,还可以与土壤硅酸盐矿物晶格中的 F^- 发生同晶替代作用,将土壤中吸附态的 F^- 交换出来,转换为水溶态氟,使溶液中水溶态氟含量增加^[26-28]。Shi等^[29]也得出相似结论,随着 F^- 的解吸, F^- 浓度不断增加, OH^- 离子浓度逐渐降低,溶液的pH值降低, F^- 离子浓度与pH值呈负相关。王渊^[30]在研究氟的迁移转化分析中也证明了地下水温度较高时,更有利于高氟地质体中氟的溶出。

直接超声空化热效应^[11]造成提取液温度升高,促进提取液中 OH^- 置换土壤中吸附态氟,使其转化为水溶态氟,这是对直接超声过程中测定结果偏高和提取液pH值降低的合理解释,更进一步说明了选择冷却循环水温度控制方式的必要性。

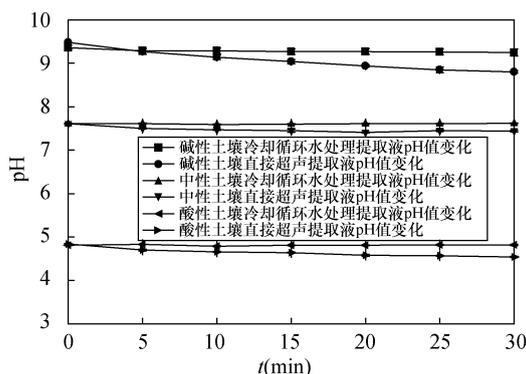


图2 不同控温方式提取液 pH 值变化

Fig. 2 Change of pH value in the extracted solution by different temperature control methods

3 结论

本研究利用冷却循环水温度控制方式,将冷却循环水装置初始温度设置为 6°C ,与超声波清洗器连接,能有效控制超声过程中提取液温度在 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 范围内。对具有代表性的土壤标准物质和实际土壤样品进行测定,测定值与认定值的相对误差 8.9% ,符合要求。

本文以温度对提取液 pH 值变化为切入点,探讨温度影响土壤水溶性氟测定的原因,研究表明随着温度的升高,提取液 pH 值降低,而冷却循环水因能有效控制提取液温度其 pH 值无明显变化。提取液中的 OH^- 置换土壤中的可吸附态氟,使其转化为水溶态氟,导致水溶态氟测定结果偏高,这一结果为合理选择温度控制方式提供了理论依据。

超声提取因其简单快速,常用于土壤有效成分提取试验中,但超声过程造成提取液温度升高,检测结果不稳定,不能如实反映土壤真实情况;超声清洗器外接冷却循环水装置温度控制方式,可有效将提取液温度控制在所需范围内,成本低、操作简单、可批量处理,这种控制方式可广泛应用于土壤环境的监测。

4 参考文献

- [1] Zhang H M, Su B Y, Liu P H, et al. Experimental study of fluorine transport rules in unsaturated stratified soil[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 17(3): 382-386.
- [2] Li Y Y, Wang S L, Sun H L, et al. Immobilization of fluoride in the sediment of mine drainage stream using loess, northwest China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 6950-6959.
- [3] 崔俊学. 广东某地潮土和水稻土中氟形态转化及吸附研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2010.

Cui J X. Study on species transformation and adsorption of fluorine in fluoro-aquic soil and paddy soil of the Guangdong [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2010.

- [4] 王凌霞. 茶园土壤氟的形态分布特征及降低水溶态氟措施研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
Wang L X. Species of fluorine in tea garden soils and methodology of reducing soil water soluble fluorine content [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011.
- [5] 桂建业, 韩占涛, 张向阳, 等. 土壤中氟的形态分析[J]. 岩矿测试, 2008, 27(4): 284-286.
Gui J Y, Han Z T, Zhang X Y, et al. Speciation analysis of fluorine in soil samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(4): 284-286.
- [6] 袁立竹, 王加宁, 马春阳, 等. 土壤氟形态与氟污染土壤修复[J]. 应用生态学报, 2019, 30(1): 10-20.
Yuan L Z, Wang J N, Ma C Y, et al. Fluorine speciation in soil and the remediation of fluorine contaminate soil[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2019, 30(1): 10-20.
- [7] 李静, 谢正苗, 徐建明, 等. 我国氟的土壤健康质量指标及评价方法的初步探讨[J]. 浙江大学学报, 2005, 31(5): 593-597.
Li J, Xie Z M, Xu J M, et al. Preliminary study on guideline on soil health quality index of fluorine and method of its evaluation in China[J]. Journal of Zhejiang University, 2005, 31(5): 593-597.
- [8] Li Y P, Wang S L, Nan Z R, et al. Accumulation, fractionation and health risk assessment of fluoride and heavy metals in soil-crop systems in northwest China [J]. Science of the Total Environment, 2019, 663: 307-314.
- [9] 梁秀娟, 方樟, 季超, 等. 高氟湖库底泥中氟的存在形态分析[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, 40(3): 651-656.
Liang X J, Fang Z, Ji C, et al. Analysis on the existing forms of fluorine in the bottom mud of high-fluorine lakes and reservoirs [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2010, 40(3): 651-656.
- [10] 王恒, 石慧, 徐师, 等. 超声提取-离子色谱法测定银精矿中水溶性氟[J]. 冶金分析, 2019, 39(4): 60-64.
Wang H, Shi H, Xu S, et al. Determination of water-soluble fluoride in silver concentrate by ion chromatography with ultrasonic extraction [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(4): 60-64.
- [11] 胡松青, 李琳, 陈玲, 等. 功率超声作用下溶液温度变化的数学模拟[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2007, 35(4): 58-61.
Hu S Q, Li L, Chen L, et al. Mathematical simulation of temperature variation of solution irradiated by power

- ultrasound [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2007, 35 (4): 58 - 61.
- [12] Mohamed E G, Jamal F. Thermodynamic properties and solubility of potassium fluoride in aqueous solutions at various temperatures [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2020, 235: 1 - 5.
- [13] Lippert F, Martinez - Mier E A, Soto - Rojas A E. Effects of fluoride concentration and temperature of milk on caries lesion rehardening [J]. Journal of Dentistry, 2012, 40: 810 - 813.
- [14] 周艺, 陈新, 李程, 等. 去离子水浸提土壤中水溶性氟最佳条件的研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(8): 2073 - 2074, 2083.
- Zhou Y, Chen X, Li C, et al. Study on optimized extracting conditions of water - soluble fluorine in soil by water [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2010, 20(8): 2073 - 2074, 2083.
- [15] 许建林. 利用超声波测量土壤团聚体稳定性的关键技术研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2015.
- Xu J L. Key technological study on measuring soil aggregate stability using ultrasonic systems [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2015.
- [16] 刘妹, 顾铁新, 程志中, 等. 10 个土壤有效态成分分析标准物质研制 [J]. 岩矿测试, 2011, 30 (5): 536 - 544.
- Liu M, Gu T X, Cheng Z Z, et al. The reference materials for available nutrients of agricultural soils [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 536 - 544.
- [17] 蒋倩, 韩勇, 孙晓丽, 等. 酸性土壤水溶性氟浸提方法的研究 [J]. 土壤, 2012, 44(1): 140 - 143.
- Jiang Q, Han Y, Sun X L, et al. Study on the extraction method for water - extracted fluorine in acid soils [J]. Soils, 2012, 44(1): 140 - 143.
- [18] 查立新, 马玲, 刘文长, 等. 振荡提取和超声提取用于土壤样品中元素形态分析 [J]. 岩矿测试, 2011, 30 (4): 393 - 399.
- Zha L X, Ma L, Liu W Z, et al. Morphological analysis of elements in soils using mechanical shaking extraction and ultrasonic vibration extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 393 - 399.
- [19] 杜肖, 罗长艳, 王成会. 超声波作用下温度变化对电导率测量的影响 [J]. 声学技术, 2017, 36 (5): 85 - 86.
- Du X, Luo C Y, Wang C H. Influence of temperature variation on conductivity measurement under ultrasonic irradiation [J]. Technical Acoustics, 2017, 36 (5): 85 - 86.
- [20] 张威, 傅新锋, 张甫仁. 地下水中氟含量与温度、pH 值、 $(Na^+ + K^+)/Ca^{2+}$ 的关系——以河南省永城矿区为例 [J]. 地质与资源, 2004, 13(2): 109 - 111.
- Zhang W, Fu X F, Zhang F R. The relationship between the high fluorine content of groundwater and the pH value, water temperature and the ratio of $(Na^+ + K^+)/Ca^{2+}$ [J]. Geology and Resources, 2004, 13(2): 109 - 111.
- [21] 高永慧, 耿小丕. 超声波清洗液温度变化规律的研究 [J]. 承德石油高等专科学校学报, 2005, 7 (3): 39 - 41.
- Gao Y H, Geng X P. Temperature change of ultrasonic wave cleaning fluid [J]. Journal of Chengde Petroleum College, 2005, 7(3): 39 - 41.
- [22] 孙娟, 徐荣, 窦艳艳, 等. 超声浸取 - 离子选择电极法测定土壤中水溶性氟 [J]. 环境监测与预警, 2015, 7(5): 18 - 21.
- Sun J, Xu L, Dou Y Y, et al. Determination of water - soluble fluoride in soil by ion selective electrode method with ultrasonic extraction [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2015, 7(5): 18 - 21.
- [23] 徐荣, 孙娟, 胡晓乐. 铁和铝离子对土壤水溶性氟化物检测的干扰研究 [J]. 环境监测与预警, 2018, 10 (3): 21 - 24.
- Xu R, Sun J, Hu X L. Research on the interference of iron and aluminum ions to the detection of water soluble fluoride in soil [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2018, 10(3): 21 - 24.
- [24] 洪秀萍, 张引, 梁汉东, 等. 酸性水动态淋滤与静态浸泡土壤中氟的实验研究 [J]. 地球与环境, 2015, 43 (3): 356 - 360.
- Hong X P, Zhang Y, Liang H D, et al. Characteristics of fluorine in soil in both dynamic leaching and static immersion experiments [J]. Earth and Environment, 2015, 43(3): 356 - 360.
- [25] Li Y P, Wang S L, Daniel P, et al. Accumulation and interaction of fluoride and cadmium in the soil - wheat plant system from the wastewater irrigated soil of an oasis region in northwest China [J]. Science of the Total Environment, 2017, 595: 344 - 351.
- [26] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 陕南土壤中水溶态硒、氟的含量及其在生态环境的表征 [J]. 环境化学, 2005, 24(3): 279 - 283.
- Li Y H, Wang W Y, Yang L S, et al. Concentration and environmental significance of water soluble - Se and water soluble - F in soils of South Shaanxi Province [J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(3): 279 - 283.
- [27] 朱亚鹏, 苏春利, 梁川, 等. 沉积物岩性及水化学性质对水土界面氟迁移行为的影响 [J]. 地质科技情报, 2015, 34(5): 160 - 165.
- Zhu Y P, Su C L, Liang C, et al. Effects of sediment lithology and groundwater hydrochemical characteristics on fluorine transport at water - soil interface [J]. Geological Science and Technology Information, 2015, 34(5): 160 - 165.

[28] 刘庆,杨军耀,王亚琴,等. 氟在库水与库底沉积物之间的作用过程及机理[J]. 水电能源科学,2019,37(1):57-60.
Liu Q, Yang J Y, Wang Y Q, et al. Study on action process and mechanism of fluorine between reservoir water and bottom sediments[J]. Water Resources and Power,2019,37(1):57-60.

[29] Shi M J, Gao Z J, Feng J G, et al. Characteristics and

effects of fluorine release from shallow high-fluoride soils[J]. Environmental Earth Sciences, 2019,78:604.

[30] 王渊. 粤东某地氟病区氟的来源与迁移转化途径研究[J]. 安全与环境工程,2019,26(6):1-7.
Wang Y. Preliminary study on the origin, migration and transformation of fluorine in a fluorine disease area in eastern Guangdong Province [J]. Safety and Environmental Engineering,2019,26(6):1-7.

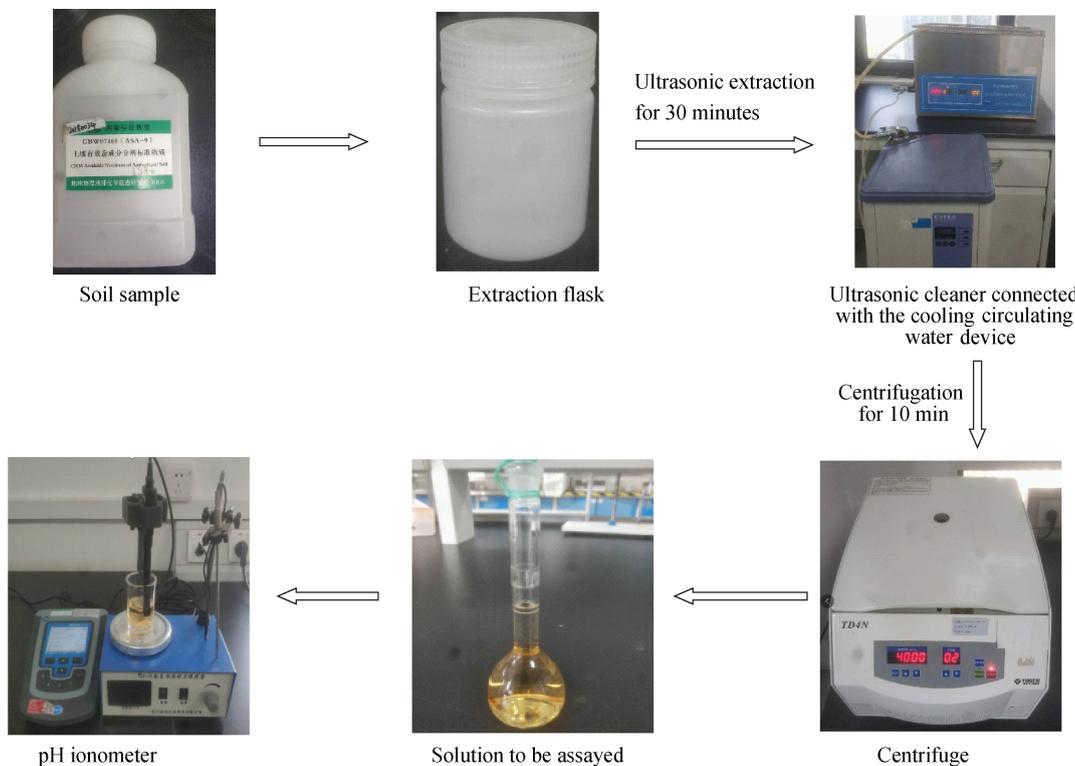
The Control Mode of Extraction Temperature for Water-soluble Fluorine in Soils Measurement by Selective Electrode Method

SHAO Xiao-yu^{1,2}, ZHANG Heng¹, ZHANG Shu-min¹, HAN Ying¹, ZHAN Chun-ru¹,
YI Ming¹, JIANG Long-fa^{1*}

(1. Technical Center of Nanchang Customs District, Nanchang 330038, China;
2. Jiangxi Province Institute of Produce Quality Supervision & Testing, Nanchang 330200, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The temperature of ultrasonic extraction liquid was effectively controlled by an ultrasonic cleaner connected to a cooling circulating water device.
- (2) Certified standard substances were selected to verify the necessity of the control of ultrasonic extraction temperature.
- (3) The reason why temperature affected the extraction amount of water-soluble fluorine in soil was analyzed through the change of pH value of the extraction liquid.



ABSTRACT

BACKGROUND: The water – soluble fluoride in soil was pretreated by ultrasonic extraction and determined by ion selective electrode. The thermal effect of ultrasonic cavitation can cause the temperature of the extract to rise, and the test result may be unstable, and it cannot truthfully reflect the water – soluble fluorine content in the soil, which causes problems for the monitoring of fluorine in the soil environment. Therefore, how to effectively control the extraction temperature is the focus of this study.

OBJECTIVES: To select the optimal temperature control method, verify the accuracy of the results, and preliminarily discuss the inevitability of temperature control.

METHODS: In order to select the optimal temperature control method, the temperature change of the extraction liquid during the extraction using four temperature control methods was recorded: direct ultrasound, adding ice pack, adding ice water and cooling circulating water. In order to verify its reasonableness and validity, the applicable and representative soil active state component analysis standard material was selected as the experimental sample to determine the soil water – soluble fluorine content. To investigate the effect of temperature on the amount of water – soluble fluoride extracted from soil, the pH value of the extracted liquid was determined during the extraction process.

RESULTS: The results showed that the cooling circulating water temperature control method could effectively control the extraction temperature within $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$. The relative error (8.9%) was significantly less than that of direct ultrasound method (14.1%). The pH value of the extract liquid did not change significantly, and the determination results were stable and reliable.

CONCLUSIONS: The temperature control method by cooling circulating water has the advantages of low cost, simple operation, accurate and reliable results, suitable for batch sample treatment, and can be widely used in soil environmental fluorine monitoring.

KEY WORDS: soil; water – soluble fluorine; ion selective electrode method; extraction solution temperature; control method