离子选择电极法测定水中氟化物影响因素的分析

王银芳　宋　伟　姚清涛　张晓光（山东龙信监测科技有限公司，山东　烟台　265700）

摘　要：水中氟化物采用离子选择电极法测定时，为了保证氟化物测定的准确性，分析了仪器精度、共存离子引入的误差及干扰、测定的pH值范围、电极相关因素的影响、温度、搅拌的影响和测定中应注意的问题等因素对氟离子选择电极法测定水中氟化物的影响。

关键词：氟化物；离子选择电极法；影响因素

0 引言

氟（F）是人体所必需的微量元素之一，氟离子广泛存在于自然水体中，人体各组织中都含有氟。测定水中氟化物的方法很多，其中离子选择电极法操作简单、灵敏度高、使用范围宽、色度等不干扰测定等优点，在水质监测工作中应用越来越普遍。为保证测定的准确性，消除各种干扰，对氟化物测定的几种因素进行分析。

1 仪器精度引入的误差

在使用电位计测定氟化物时，要求仪器精密度高，稳定性好，当仪器精度不高时，测量电位引入测量误差△E，则分析的相对误差为△$\alpha_{F^-}/\alpha_{F^-}$，由于dE=（RT/F）×（$d\alpha_{F^-}/\alpha_{F^-}$），如果测定误差很小，则式中△E可用dE代替，$d\alpha_{F^-}/\alpha_{F^-}$可用△$\alpha_{F^-}/\alpha_{F^-}$代替，即△E=（RT/F）×（△$\alpha_{F^-}/\alpha_{F^-}$）。25℃时活度测定的相对误差为△$\alpha_{F^-}/\alpha_{F^-}\times 100=$△E=（RT/F）≈4△E。可以看出，即使电位的测量精度达到 ±0.5mV 时，对 F^- 的活度测量将产生相对误差约为 ±2%，因此电位计的精度应优于 ±0.5mV。

2 共存离子引入的误差及干扰

2.1 引入误差

离子选择电极并非专一性电极，对不同的离子都有一定程度响应。氟离子选择电极对氟离子有明显响应，但同时也对某些高价阳离子如 Fe^{3+}，AL^{3+} 等也有响应。氟离子选择电极对氟离子的影响为与其共存离子i的活度 α_i 与一个小于1的选择性系数 $K_{F^-,i}$ 的乘积。选择性系数 $K_{F^-,i}$ 的测定采用混合溶液法。此时引入的误差 $E\%=K_{F^-,i}\times(\alpha_i/\alpha F^-)\times 100$。

2.2 干扰及其消除

氟离子选择电极法测定的是游离氟离子，能与 F^- 形成稳定络合物的一些高价阳离子如 Fe^{3+}、AL^{3+}、Si^{4+}，H^+ 能与 F^- 反应降低 F^- 的活度，使测定值偏低。所产生的干扰程度取决于络合离子的种类、浓度及溶液的pH值。消除高价阳离子的干扰可采用络合干扰物，释放被测物的方法。另一方面，OH^- 半径与 F^- 相近，以及由于形成 $La(OH)^{2+}$、$La(OH)^+$，当共存物质 OH^- 浓度过高时出现明显干扰。在碱性溶液中 OH^- 的浓度大于 F^- 浓度的十分之一时影响测定，其他常见阴阳离子均不干扰测定。通常，加入总离子强度缓冲溶液TISAB以保持溶液的总离子强度，并络合干扰离子。

3 pH的影响

由表1可知，在对同一浓度样品（0.1mg/L）实测过程中，随着缓冲溶液pH的变化，氟电极的电位值变化很大。在pH为4~9范围内，氟电极的电位值变化相对较稳定。在pH＜5时，H^+ 与 F^- 形成难离解的HF和 HF^- 从而降低溶液中氟离子的活度，影响测试的准确度和精密度。而氟电极在pH大于8的碱性溶液中时，氢氧根离子会穿透氟电极的氟化镧的单晶膜，使氟化镧在碱性溶液中释放出氟离子，造成氟离子浓度升高的假象，对氟离子的测定造成严重的干扰。氟化物的浓度越低，其pH的适用范围越受限，一般测量过程中将pH调至5~6左右。

表1　pH对氟电极点位的影响

标准pH缓冲溶液	0.05m	0.05m	0.025m	0.01m	饱和 $Ca(OH)_2$
pH	1.68	4.00	6.86	9.18	12.5
mV值	-305	-275	-265	-260	-155

4 温度和搅拌的影响

氟电极的测量遵守能斯特方程式，方程式中的斜率与温度有关，温度变化会影响电极的电位。如表2所示，当温度升高时，氟电极的斜率也会增大，同时样品中氟离子的离解也受温度的影响。因此，在测量的过程中，被测样品和标准溶液应在同一温度下测定，并尽量保持测定体系温度的一致，避免因温度的变化而引起测量电位示值较大的漂移。同时在离子选择电极测试过程中，为了使电极膜表面接触的成分与试液主体成分一直，就需要搅拌。搅拌加速离子的扩散，使电极与溶液界面易于达到平衡，搅拌状态对电极电位、检测下限、电极的实际响应时间均有影响，并会使参比电极的盐桥不易达到稳定的液接电位。所以在测定过程中应使溶液保持没有漩涡和气泡、缓和均匀地搅拌状态，并使试液与标准溶液一致。

表2　温度对氟电极斜率的影响

t/℃	S	t/℃	S
0	54.20	30	60.15
10	56.18	40	62.13
20	58.16	50	64.11
25	59.16	100	70.04

5 电极相关因素的影响

5.1 电极记忆效应的影响

电极刚测完高浓度溶液再测低浓度溶液时，受记忆效应的影响，不能马上恢复功能，即显示值不会迅速降下来，还会显示高浓度附近的电位，从而影响到测定的准确度。因此应按照浓度由低到高的顺序逐个测定。

5.2 电极响应的影响

离子选择电极的响应时间是指离子选择电极和参比电极接触样品溶液时算起，或者离子选择电极和参比电极相接触的待测离子溶液其浓度发生改变时算起，到电极电位达到稳定数值（变动在0.5mV以内）所经过的时间，在实测过程中，3~5min时，电位波动比较稳定，（下转第98页）

选机，单室容积均为 20m³。原工艺系统为所有一次浮选机前两室精矿进入卧式沉降离心机脱水形成一次浮选精煤，后几室精矿和沉降离心液共同进入二次浮选机，二次浮选精矿进入精煤压滤机脱水形成二次浮选精煤。鉴于一次浮选精煤平均水分比二次浮选精煤平均水分高约 3%，我们通过将 6 室浮选机第三室、第四室精矿以及 4 室浮选机第二室精矿改进二次浮选机，实现更多浮选精煤使用精煤压滤机脱水，调整精煤产品结构比例，从而达到降低精煤产品水分的效果。通过工艺系统改造，精煤产品结构组成如表 4 所示，按照精煤比例计算，通过改造，降低精煤产品水分约 0.09%。

表 4 浮选脱水工艺系统改造后精煤产品结构组成

精煤产品结构组成	水分均值（%）	精煤占比（%）
重介精煤	5.1	45
粗精煤	13.5	15
一次浮选精煤	22.6	17
二次浮选精煤	19.5	23

2.3.2 精煤压滤机延长压榨时长

精煤压滤机压榨作用的实现是靠隔膜挤压滤饼减小滤饼孔隙率，从而降低滤饼水分。静压脱水后滤饼内形成一定的拱桥结构，通过隔膜挤压能够破坏拱桥结构。隔膜挤压相当于在滤饼上形成二维剪切力，从二维方向破坏拱桥结构，改变滤饼孔隙率，实现降低滤饼水分。延长压榨时长对降低滤饼水分有直接效果，但同时延长了压滤机排料周期，相当于降低了压滤机的处理能力。结合芦岭选煤厂精煤压滤机处理能力，我们将精煤压滤机压榨时长延长一倍，实现了滤饼水分降低约 1% 的良好效果。

3 精煤降水实施效果

芦岭选煤厂通过采取一系列的降水措施和工艺改造，精煤产品水分由 2018 年的平均 12.5% 下降至目前的平均 11.2%，按照年外销精煤量 68 万 t、1/3 焦精煤单价 987 元 /t、精煤产品水分每升高 0.1%，结算单价下降 1 元 /t 进行计算，全年可创造经济效益约 880 万元。同时增加了有效精煤运量，减少了过程中的环境污染风险，降低了运输成本，在赢得客户的满意的同时，进一步增强了芦岭精煤产品的市场竞争力。精煤降水措施实施前后水分对比如表 5 所示。

表 5 精煤降水措施实施前后精煤水分对比

类型	重介精煤（%）	粗精煤（%）	二浮精煤（%）	精煤产品（%）
实施前	5.1	13.5	19.5	12.5
实施后	4.6	12.5	18.5	11.2
降低值	0.5	1.0	1.0	1.3

4 结束语

淮北矿业集团公司临涣选煤厂芦岭厂通过对影响精煤产品水分的工艺、设备进行分析，采取了减小立式离心机刮刀间隙、改造粗精煤工艺系统、优化浮选脱水工艺系统、延长精煤压滤机压榨时长等一系列措施，精煤产品水分下降了约 1.3%，取得了良好经济效益和社会效益。在煤炭市场日益严峻的经营形势下，通过自身深挖内潜，从降低精煤水分方面提升了精煤产品质量，赢得了客户的认可，同时提升了芦岭精煤产品的市场竞争力，实现了选煤厂效益的再提升。

参考文献：

[1] 谢广元 . 选矿学 [M]. 徐州 : 中国矿业大学出版社 ,2016.
[2] 路迈西 . 选煤厂技术管理 [M]. 徐州 : 中国矿业大学出版社 ,2018.
[3] 匡亚莉 , 李哲 . 选煤工艺设计与管理 [M]. 徐州 : 中国矿业大学出版社 ,2009.
[4] 张金国 . 隔膜快开压滤机及其在浮选精煤脱水工艺中的应用 [J]. 煤炭加工与综合利用 ,2009.
[5] 宋天宝 , 宋武 . 降低末精煤水分的有效措施 [J]. 煤质技术 ,2001.

作者简介：

聂元坤（1989- ），男，安徽淮北人，工程师，淮北矿业集团公司临涣选煤厂，从事选煤技术管理方面工作。

（上接第 96 页）波动范围较小，标准曲线的相关系数也能满足要求。

因此，为了充分体现氟电极法测量快速的特点，而不至于降低分析的准确度，选用 3~5min 的响应时间即可满足分析要求。如果试液成分复杂，或氟化物的浓度很低时，电极的影响时间就要适当延长。

5.3 电极性能的影响

受电极质量、使用条件和使用寿命等因素的影响，氟电极对空白的响应值会发生变化。并且使用过程中，受浸泡时间、检测浓度的影响，氟电极的空白电位值可能发生漂移。因此每次使用前应将电极插入纯水中进行空白电位值的检测，达到 370mV 以上才可以使用。分析一批样品后，要重新进行空白电位值的检测，比较漂移的程度，如漂移超过 10mV，应停止工作，将电极泡入稀的氟化物标准溶液中 5h 以上再使用。

6 测定中注意的问题

氟离子选择电极测定水中氟化物常采用标准曲线法和标注加入法，当水体成分复杂时，宜采用标准加入法，以减少集体影响。所加标准溶液的浓度隐蔽试液浓度高 10~100 倍，加入的体积为试液的 1/10~1/100，以保持体系的 TISAB 浓度变化不大。测定电位差应保持在 30~40mV 之间。

7 结语

影响氟离子选择电极测定水中氟化物的因素很多，在实际工作中了解这些因素能更好的完善其分析，排除这些因素的影响，减少偶然误差，提高工作效率。

参考文献：

[1] GB/T7484-1987. 水质氟化物的测定 - 离子选择电极法 [S]. 国家环境保护局 ,1987.
[2] GB/T15433-1995. 环境空气氟化物的测定—石灰滤纸氟离子选择电极法 [S]. 国家环境保护总局 , 国家技术监督局 ,1995.
[3]《水和废水监测分析方法指南》编委会编 . 水和废水监测分析方法指南（上册）[M]. 北京 : 中国环境出版社 ,1990.
[4] 刘宇明 . 氟离子选择电极法测定氟化物的探索及应用 [J]. 甘肃环境研究与监测 ,2002(2):91-92.