

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 480—2009

代替 GB/T 15434-1995

环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法

Ambient air—Determination of the fluoride—Method by filter
sampling and fluorine ion-selective electrode analysis

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 干扰及消除.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	4
10 结果表示.....	5
11 精密度和准确度.....	5
12 注意事项.....	5

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范空气中氟化物的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定空气中氟化物浓度的滤膜采样氟离子选择电极法。

本标准对《环境空气 氟化物质量浓度的测定 滤膜·氟离子选择电极法》(GB/T 15434-1995) 进行修订。

本标准首次发布于 1995 年，原标准起草单位：包头市环境监测站。本次为第一次修订。修订的主要内容有：

- 修改了标准的名称；
- 补充完善了方法的适用范围；
- 在试剂和材料中，修改了所用试剂的纯度，并增加了盐酸、氢氧化钠的详细配制过程；增加了总离子强度调节缓冲液的配制方法；简化标准溶液的配制过程；
- 规定了氟离子选择电极的工作条件；
- 增加了样品的现场空白；
- 在注意事项中增加了电极的清洗方法。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1995 年 3 月 25 日批准、发布的国家环境保护标准《环境空气 氟化物质量浓度的测定-滤膜·氟离子选择电极法》(GB/T 15434-1995) 废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2009 年 9 月 27 日批准。

本标准自 2009 年 11 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 氟化物的测定

滤膜采样氟离子选择电极法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中氟化物的滤膜采集、氟离子选择电极法。

本标准适用于环境空气中氟化物的小时浓度和日平均浓度的测定。

当采样体积为 6m^3 时，测定下限为 $0.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款，凡是不注明日期的引用文件，其最新有效版本适用于本标准。

GB 7484 水质 氟化物的测定 离子选择电极法

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

氟化物 (fluoride)

指空气中存在的气态氟化物及溶于盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=0.25\text{mol/L}$] 的颗粒态氟化物。

4 方法原理

已知体积的空气通过磷酸氢二钾浸渍的滤膜时，氟化物被固定或阻留在滤膜上，滤膜上的氟化物用盐酸溶液浸溶后，用氟离子选择电极法测定。

5 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 盐酸溶液 $c(\text{HCl})=2.5\text{mol/L}$ ：取 1000ml 水，加入 20.8ml 盐酸（优级纯， $\rho=1.18\text{g/ml}$ ），搅拌均匀。

5.2 氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH})=1.0\text{mol/L}$ ：称取 40.0g 优级纯氢氧化钠，溶于水，冷却后稀释至 1000ml。

5.3 氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH})=5.0\text{mol/L}$ ：称取 100.0g 优级纯氢氧化钠，溶于水，冷却后稀释至 500ml。

5.4 磷酸氢二钾浸渍液：称取 76.0 g 磷酸氢二钾 ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。

5.5 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB)

5.5.1 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB I): 称取 58.0 g 氯化钠, 10.0 g 柠檬酸钠, 量取冰乙酸 50ml, 加水 500ml。溶解后, 加氢氧化钠溶液(5.3) 135ml, 调节溶液 pH 值为 5.2, 转移到 1000ml 容量瓶中, 加水定容至标线, 摇匀。

5.5.2 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB II): 称取 142 g 六次甲基四胺($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) 和 85 g 硝酸钾(KNO_3)、9.97 g 钛铁试剂($\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 加水溶解, 调节 pH 至 5~6, 转移到 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

溶液的配制可不局限于此, 还可参考 GB 7484 中总离子强度调节缓冲溶液的配制方法。

注: 当试样成分复杂、偏酸 (pH \approx 2) 或者偏碱 (pH \approx 12), 可用 TISAB II 配方。

5.6 氟化钠标准贮备溶液 $\rho(\text{NaF})=1000\mu\text{g/ml}$: 称取 0.2210 g 氟化钠(优级纯, 于 110 $^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 放在干燥器中冷却至室温), 溶解于水中, 移入 100ml 容量瓶中。用水定容至标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中, 冰箱中保存, 临用时取出, 放至室温。

5.7 氟化钠标准使用液: 将氟化钠标准贮备溶液(5.6)用水稀释成 2.5、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/ml}$ 的标准溶液, 临用现配。贮于聚乙烯塑料瓶中。

5.8 乙酸-硝酸纤维微孔滤膜: 孔径 5 μm , 直径 92mm。

5.9 磷酸氢二钾浸渍滤膜: 将乙酸-硝酸纤维微孔滤膜(5.8)放入磷酸氢二钾浸渍液(5.4)中浸湿后, 沥干(每次用少量浸渍液, 以能没过滤膜为准, 浸渍 4~5 张滤膜后, 更换新的浸渍液)。摊放在干净、无氟的定性滤纸上(不能直接用玻璃板或搪瓷盘摊放), 于 40 $^\circ\text{C}$ 以下烘干, 装入塑料盒(袋)中, 密封后放入干燥器中备用(干燥器中不加干燥剂)。

6 仪器和设备

6.1 采样器: 中流量采样泵, 采样头带支撑滤膜的聚乙烯网垫, 采样头有效直径为 80mm, 可以安装直径为 92mm 的滤膜。

6.2 离子活度计或精密酸度计: 分辨率为 0.1mV。

6.3 氟离子选择电极:

a. 测量氟离子浓度范围: $10^{-1} \text{ mol/L} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

b. 测定曲线斜率: 在 $t^\circ\text{C}$ 下, 为 $(54+0.2t) \text{ mV}$ 。

6.4 甘汞电极: 盐桥溶液为饱和氯化钾。

6.5 磁力搅拌器: 具聚乙烯包裹的搅拌子。

6.6 小型超声波清洗器。

6.7 聚乙烯塑料烧杯：100ml。

6.8 聚乙烯塑料瓶：100ml、1000ml。

7 干扰及消除

在测定体系中有 Si^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 存在、其浓度不超过 20mg/L 时，产生的干扰可采用加入总离子强度调节缓冲液来消除。

8 样品

8.1 样品的采集和保存

样品的采集应符合《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194) 的要求。各种采样器均应在采样前进行气密性检查和流量校准。

采样时，在滤膜夹中装入两张磷酸氢二钾浸渍滤膜，中间用 2mm~3mm 厚的滤膜垫圈隔开（见图 1），以 100L/min~120 L/min 流量（气流线速约为 0.3m/s~0.4m/s）采气 10m³ 以上，根据使用的仪器性能设计采样记录（应包括开始和结束时的采样时间、流量或采样体积、风向、风速、气温、气压、采样点、样品编号等）并记录。采样后，用干净镊子将样品膜取出，对折放入塑料袋（盒）中，密封好，带回实验室。

采集后的样品贮存在实验室干燥器（干燥器内不加干燥剂）中，必须在 40 天内完成分析。

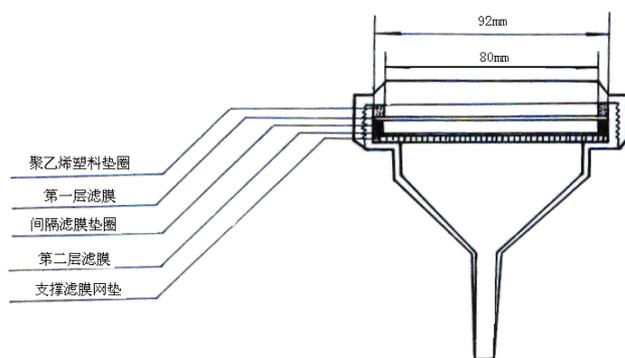


图 1 滤膜采样头装置

8.2 现场空白

8.2.1 以浸渍后的空白滤膜代替样品，带到现场，与样品在相同的条件下保存，运输，直至送交实验室分析，运输过程中应注意防止沾污。

8.2.2 将现场空白和实验室空白滤膜的测量结果相对照，若现场空白与实验室空白相差过大，需查找原因，重新采样。

8.2.3 要求每次采样至少做 2 个现场空白。

9 分析步骤

9.1 标准曲线的绘制

9.1.1 取 6 个 100ml 聚乙烯塑料杯，按表 1 配制标准系列，也可根据实际样品浓度配制，不得少于 6 个点。分别取 2.00ml 的六种标准使用液 (5.7)，依次加入盐酸溶液 (5.1) 20.00ml、氢氧化钠溶液 (5.2) 5.00ml、TISAB 溶液 (5.5) 10.00ml、水 3.00ml，氟离子含量依次为 5.0、10、20、50、100、200 μg 。

表 1 标准溶液配制系列

杯 号	1	2	3	4	5	6
F 标准使用液浓度 (5.7), $\mu\text{g/ml}$	2.5	5.0	10.0	25.0	50.0	100.0
标准使用液体积, ml	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
盐酸溶液 (5.1), ml	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
氢氧化钠溶液 (5.2), ml	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
TISAB 溶液 (5.5), ml	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
水, ml	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
F 含量, μg	5.0	10	20	50	100	200

9.1.2 将离子活度计接通。并按要求将清洗好的氟离子选择电极及甘汞电极插入制备好的待测液中。插入电极前不要搅拌溶液，以免在电极表面附着气泡，影响测定的准确度。测定从低浓度到高浓度逐个进行。在磁力搅拌器上搅拌数分钟，磁力搅拌时间应一致，并且搅拌速度要适中、稳定。待读数稳定后(即每分钟电极电位变化小于 0.2 mV)停止搅拌，静置后读取毫伏值，同时记录测定时的温度。

注：溶液温度控制在 15 $^{\circ}\text{C}$ ~35 $^{\circ}\text{C}$ ，保证氟离子选择电极工作正常。

9.1.3 以氟含量的对数及其对应的毫伏值进行回归，要求相关系数 r 的绝对值大于 0.999，斜率符合 (54+0.2t) mV；或半对数坐标纸上，以对数坐标表示氟含量 (μg)，以等距坐标表示毫伏值，绘制校准曲线。

9.2 试样的制备

将样品膜剪成小碎块(约为 5mm \times 5mm)，放入 100ml 聚乙烯塑料杯中，加盐酸溶液 (5.1) 20.00ml，在超声波清洗器中提取 30min，取出，待溶液温度冷却至室温，再加入氢氧化钠溶液 (5.2) 5.00 ml，TISAB 溶液 (5.5) 10.00ml 及水 5.00ml，总体积 40.00ml，然后放置 3 小时后测定，放置时间不应超过 5 小时。

9.3 空白试验

空白值的不稳定会直接影响测定结果的准确性，因此每批乙酸-硝酸纤维滤膜都应做空白试验。

抽取未经采样的磷酸氢二钾浸渍滤膜 4 张~5 张，剪成小碎块(约为 5mm×5mm)，放入 100ml 聚乙烯塑料杯中，加入 0.50ml 的氟化钠标准溶液 (5.7) (10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$)，按 (9.2) 制备试样 (注意水加入量为 4.50ml)，按 (9.1.2) 读取毫伏值，根据回归方程计算氟含量或从标准曲线上查得氟含量，空白滤膜氟含量为测定值 (μg) 减去加入的标准氟含量 5 μg ，取其平均值为空白滤膜的氟含量(空白滤膜的氟含量每张不应超过 1 μg)。

9.4 样品测定

处理好的试样测定方法与绘制校准曲线相同。读取毫伏值后，根据回归方程式计算氟含量或从标准曲线上查得氟含量。

样品测定应与校准曲线绘制同时进行，测定样品时的温度与绘制校准曲线时的温度之差不应超过 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

10 结果表示

空气中氟化物的质量浓度 ρ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 按公式 (1) 计算：

$$\rho = \frac{(W_1 + W_2) - 2W_0}{V_0} \quad (1)$$

式中： ρ ——空气中氟化物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

W_1+W_2 ——按 (9.4) 测得的两层滤膜样品的氟含量， μg ；

W_0 ——实验室空白滤膜平均氟含量， μg ；

V_0 ——标准状态下的采样体积， m^3 。

11 精密度和准确度

11.1 精密度：四个实验室在不同地点采集大气环境样品，每个实验室每批采集 4~5 个平行样品，共取得 25 批样品，测定均值范围为 0.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~18.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，平均变异系数为 7.8%，最大为 22%。

11.2 准确度：五个实验室测定统一制备的含氟 50.0 μg 的滤膜样品，相对误差为 0.9%。

12 注意事项

不得用手指触摸电极的膜表面，为了保护电极，试份中氟的测定浓度最好不要大于 40mg/L。如果电极的膜表面被有机物等沾污，必须先清洗干净后才能使用。清洗可用甲醇、丙酮等有机试剂，亦可用洗涤剂。例如，可将电极浸入温热的稀洗涤剂 (1 份洗涤剂加 9 份水)，保持 3 分钟~5 分钟。必要时，可再放入另一份稀洗涤剂中。然后用水冲洗，再在 (1+1) 的盐酸中浸 30 秒，最后用水冲洗干净，用滤纸吸去水分。