

# HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 67—2001

---

## 大气固定污染源 氟化物的测定 离子选择电极法

Stationary source emission—Determination of fluoride—  
Ion selective electrode method

2001-07-27 发布

2001-11-01 实施

---

国家环境保护总局 发布

HJ/T 67—2001

## 前 言

本标准是 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》配套标准分析方法之一。  
本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。  
本标准由中国环境监测总站负责起草。  
本标准由国家环境保护总局解释。

## 大气固定污染源 氟化物的测定 离子选择电极法

### 1 范围

#### 1.1 适用范围

本标准适用于大气固定污染源有组织排放中氟化物的测定。不能测定碳氟化物，如氟利昂。

#### 1.2 测定范围

当采样体积为 150 L 时，检出限为  $6 \times 10^{-2} \text{ mg/m}^3$ ；测定范围为 1~1 000  $\text{mg/m}^3$ 。

### 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的正式条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方，应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

GB/T 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物的测定和气态污染物采样方法。

### 3 定义

氟化物系指气态氟与尘氟的总和。本标准中的气态氟用氢氧化钠溶液吸收，尘氟指溶于盐酸溶液并与颗粒物共存的氟化物。

### 4 原理

使用滤筒、氢氧化钠溶液为吸收液采集尘氟和气态氟，滤筒捕集尘氟和部分气态氟，用盐酸溶液浸溶后制备成试样，用氟离子选择电极测定；当溶液的总离子强度为定值而且足够大时，其电极电位与溶液中氟离子活度的对数成线性关系。

### 5 试剂

本标准所用试剂除另有说明外均为分析纯试剂，所用水为去离子水。

#### 5.1 盐酸 (HCl)： $\rho=1.18 \text{ g/ml}$

##### 5.1.1 盐酸溶液 0.25 mol/L

取 21.0 ml 盐酸 (5.1) 用水稀释到 1 000 ml。

##### 5.1.2 盐酸溶液 1.0 mol/L

取 84.0 ml 盐酸 (5.1) 用水稀释到 1 000 ml。

#### 5.2 氢氧化钠 (NaOH)

##### 5.2.1 氢氧化钠溶液 0.3 mol/L

将氢氧化钠 (5.2) 12 g 溶于水并稀释至 1 000 ml。作为吸收液。

##### 5.2.2 氢氧化钠溶液 1.0 mol/L

将氢氧化钠 (5.2) 40 g 溶于水并稀释至 1 000 ml。

#### 5.3 氟化钠标准储备液 1.000 mg/ml

称取 0.221 0 g 氟化钠 (优级纯，于 110℃ 烘干 2 h 放在干燥器中冷却至室温) 溶解于水，移入 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，贮存于聚乙烯瓶中。在冰箱内保存，临时时放至室温再用。

#### 5.4 氟化钠标准溶液

## HJ/T 67—2001

将氟化钠标准贮备液(5.3)用水稀释成2.5 μg/ml、5.0 μg/ml、10.0 μg/ml、25.0 μg/ml、50.0 μg/ml、100.0 μg/ml的标准溶液,临用现配。上述溶液均贮存于聚乙烯瓶中。

### 5.5 溴甲酚绿指示剂 0.1 g/100 ml

称取100 mg溴甲酚绿于研钵中,加少量1+4(V/V)乙醇研细,移入100 ml容量瓶中,用1+4(V/V)乙醇定容至标线。

### 5.6 总离子强度缓冲液(TISAB)

称取59.0 g柠檬酸钠( $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),20.0 g硝酸钾( $\text{KNO}_3$ ),置于1000 ml烧杯中,加300 ml水溶解,加溴甲酚绿指示剂(5.5)1 ml,用盐酸(5.1)(约11 ml)调节至溶液刚刚转变为蓝绿色为止,此时pH为5.5左右,移入1000 ml容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

## 6 仪器

一般实验室仪器和

- 6.1 烟尘采样器
- 6.2 烟气采样器
- 6.3 氟离子选择电极
- 6.4 饱和甘汞电极
- 6.5 磁力搅拌器,用聚乙烯包裹的搅拌子
- 6.6 大型冲击式吸收瓶 250 ml 刻度
- 6.7 多孔玻板吸收瓶 刻度
- 6.8 聚乙烯塑料烧杯 50 ml、150 ml
- 6.9 离子活度计或精密酸度计(0.1 mV)
- 6.10 小型超声波清洗器

## 7 样品的采集和保存

### 7.1 样品的采集

污染源中尘氟和气态氟共存时,采用烟尘采样方法进行等速采样,在采样管的出口串联三个装有75 ml吸收液的大型冲击式吸收瓶,分别捕集尘氟和气态氟。

若污染源中只存在气态氟时,可采用烟气采样方法,在采样管出口串联两个装有50 ml吸收液的多孔玻板吸收瓶,以0.5~2.0 L/min的流速采集5~20 min。

采样管与吸收瓶之间的连接管,选用聚四氟乙烯管,并应尽量短。

注:连接管也可使用聚乙烯塑料管和橡胶管。

采样点数目,采样点位设置及操作步骤,按GB/T 16157—1996《固定污染源排气中颗粒物的测定和气态污染物采样方法》有关规定进行。采样频次和时间,按GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》有关规定进行。

### 7.2 样品的保存

采样结束后,将滤筒取出,编号后放入干燥洁净的器皿中,并按采样要求,做好记录。吸收瓶中的样品全部转移至聚乙烯瓶中,并用少量水洗涤三次吸收瓶,洗涤液并入聚乙烯瓶中。编号做好记录,采样管与连接管先用50 ml吸收液(5.2.1)洗涤,再用400 ml水冲洗,全部并入聚乙烯瓶中,编号做好记录。

样品常温下可保存一周。

## 8 分析步骤

### 8.1 校准曲线的绘制

取6个50 ml聚乙烯烧杯,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。

表 1

杯 号	1	2	3	4	5	6
F <sup>-</sup> 标准溶液 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	2.5	5.0	10.0	25.0	50.0	100.0
取标准溶液量 (ml)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
F <sup>-</sup> 含量 ( $\mu\text{g}$ )	5	10	20	50	100	200

在聚乙烯烧杯中各放入一根搅拌子,加入三滴溴甲酚绿指示剂(5.5),用盐酸溶液(5.1.2)调节pH值,使溶液刚刚变为蓝绿色为止(此时溶液的pH值为5.5左右),加TISAB溶液10.00 ml,加水使总体积为40.0 ml。置于磁力搅拌器上,插入按要求已清洗好的氟离子选择电极及甘汞电极;从低到高浓度依次测定。

每个样品搅拌数分钟,待读数稳定后(即每分钟电极电位变化小于0.1 mV),停止搅拌,静置1分钟读取毫伏值。

用半对数坐标纸,以等距坐标表示毫伏值,对数坐标表示氟含量( $\mu\text{g}$ ),绘制校准曲线。或作直线回归,取得回归方程。

电极的实际斜率:温度在20~25℃之间,氟离子浓度每改变10倍,电极电位变化 $58 \pm 2$  mV。

## 8.2 样品的测定

### 8.2.1 气态氟样品测定

#### 8.2.1.1 将吸收瓶中的样品进行定容后测定。

根据浓度大小移取适量(5~15 ml)样品于50 ml聚乙烯烧杯中,放一根搅拌子,加入三滴溴甲酚绿指示剂(5.5),在搅拌下滴加盐酸溶液(5.1.2)或氢氧化钠溶液(5.2.2),使溶液刚刚转变为蓝绿色(此时溶液的pH值为5.5左右),再加入10 ml总离子强度缓冲液(5.6),加水使总体积为40.0 ml。以下测定同校准曲线的绘制(8.1),读取毫伏值后,可在校准曲线上查出相应的氟含量( $\mu\text{g}$ )。或根据回归方程计算氟含量。测定样品时与绘制校准曲线时温度之差不应超过 $\pm 2$ ℃。

#### 8.2.1.2 将采样管及其连接管的冲洗液进行定容后测定,测定同(8.2.1.1)。

#### 8.2.1.3 空白值测定

移取与样品等量的氢氧化钠吸收液(5.2.1)于50 ml聚乙烯烧杯中,加入0.5 ml氟化钠标准溶液(10.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ),测定同(8.2.1.1)。计算出的氟含量应减去5  $\mu\text{g}$ 。

#### 8.2.1.4 8.2.1.1与8.2.1.2测定的氟含量之和减去空白值为气态氟含量( $\mu\text{g}$ )。

### 8.2.2 尘氟样品测定

将超细玻璃纤维滤筒剪成 $5 \times 5$  mm小块,置于150 ml聚乙烯烧杯中,加入50 ml盐酸溶液(5.1.1),用超声波超30 min或用聚乙烯棒充分搅动放置3小时后用定性滤纸滤入100 ml容量瓶中,用水洗涤聚乙烯烧杯及滤筒残渣5~6次,洗涤液并入容量瓶中,用水定容至标线,摇匀,转移至聚乙烯瓶中。

根据浓度大小移取适量(5~15 ml)试样于50 ml聚乙烯烧杯中,放一根搅拌子,加入三滴溴甲酚绿指示剂(5.5),在搅拌下滴加盐酸溶液(5.1.1)或氢氧化钠溶液(5.2.2),使溶液刚刚转变为蓝绿色(此时溶液的pH值为5.5左右),再加入10 ml总离子强度缓冲液(5.6),加水使总体积为40.0 ml。以下测定同(8.2.1.1)。

#### 8.2.3 空白样品

取同批号空白滤筒(至少2支)同(8.2.2)方法处理,制备成空白滤筒试样,按尘氟试样(8.2.2)进行测定,计算出空白滤筒的氟含量 $d$  ( $\mu\text{g}$ )。

注:滤筒的空白值要均匀,本底值要低。

## 9 计算

### 9.1 浓度的计算

## HJ/T 67—2001

### 9.1.1 气态氟和尘氟浓度

$$\text{气态氟浓度: } c(\text{F}_{\text{气}}, \text{mg}/\text{m}^3) = W \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{a}}} \times \frac{1}{V_{\text{nd}}}$$

$$\text{空白滤筒氟含量: } d(\mu\text{g}) = W \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{a}}}$$

$$\text{尘氟浓度: } c(\text{F}_{\text{尘}}, \text{mg}/\text{m}^3) = \left( W \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{a}}} - d \right) \times \frac{1}{V_{\text{nd}}}$$

式中:  $W$ ——测定时所取样品溶液中氟含量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_{\text{t}}$ ——样品溶液总体积, ml;

$V_{\text{a}}$ ——测定时所取样品溶液体积, ml;

$V_{\text{nd}}$ ——标准状态下的采样体积, L。

$V_{\text{nd}}$ 的换算参照 GB/T 16157—1996《固定污染源排气中颗粒物测定和气体污染源采样方法》中的第 10 部分(采样体积计算);

$d$ ——空白滤筒的氟含量,  $\mu\text{g}$ 。

### 9.1.2 总氟浓度:

$$c_{\text{总}} = c_{\text{气}} + c_{\text{尘}}$$

### 9.2 排放速率的计算

根据 GB/T 16297—1996《大气污染物综合排放标准》的有关条款确定排放速率。

## 10 精密度与准确度

四个实验室测定含氟 1 000  $\mu\text{g}$  滤膜样品

### 10.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 1.5%

### 10.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 1.6%

### 10.3 准确度

相对误差为 2.9%

加标回收率为 88.8%~104%