

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 481—2009

代替 GB/T 15433-1995

环境空气 氟化物的测定

石灰滤纸采样氟离子选择电极法

Ambient air—Determination of the fluoride—Method by lime-paper
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 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 干扰及消除.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果表示.....	5
10 精密度和准确度.....	5
11 注意事项.....	5

前 言

为了贯彻《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。

本标准规定了测定环境空气中氟化物的石灰滤纸采样氟离子选择电极法。

本标准对《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸·氟离子选择电极法》(GB/T 15433-1995)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；

——在试剂和材料中，规定了所用试剂的纯度，并增加了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；

——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 氟化物的测定 石灰滤纸·氟离子选择电极法》(GB/T 15433-1995)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

石灰滤纸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石灰滤纸采集氟离子选择电极法(简称 LTP 法)。

本标准适用于环境空气中氟化物长期平均污染水平的测定。

当采样时间为一个月时,方法的测定下限为 $0.18\mu\text{g}/(\text{dm}^2\cdot\text{d})$ 。

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

3 方法原理

空气中的氟化物(氟化氢、四氟化硅等)与浸渍在滤纸上的氢氧化钙反应而被固定。用总离子强度调节缓冲液浸提后,以氟离子选择电极法测定,获得石灰滤纸上氟化物的含量。测定结果反映的是放置期间空气中氟化物的平均污染水平。

4 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。

4.1 高氯酸: 72% (m/V), 优级纯。

4.2 氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH})=2.5\text{mol/L}$: 称取 100.0g 优级纯氢氧化钠,溶于水,冷却后稀释至 1000ml。

4.3 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。

4.4 石灰悬浊液的制备: 称取 56g 氧化钙,加 250ml 水,在搅拌下缓慢加入高氯酸(4.1)250ml,加热至产生白烟。冷却后再加水 200ml,加热蒸发至产生白烟,重复三次,如有沉淀物,用玻璃砂芯漏斗(G3)过滤。在搅拌下向所得透明滤液加入氢氧化钠溶液(4.2) 1000ml,得到氢氧化钙悬浊液。静置沉降后,倾出上清液,再用水重复洗涤 5~6 次,最后加水至 5000ml,质量分数约为 1%,密闭保存,用时摇匀。

4.5 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB)

4.5.1 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(4.3)135ml,调节溶液 pH 值为 5.2,加水定容至 1000ml,摇匀。

4.5.2 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB II): 称取 142 g 六次甲基四胺($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$)、85g 硝酸钾(KNO_3)和 9.97 g 钛铁试剂($\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 加适量水溶解, 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≈2) 或者偏碱 (pH≈12), 可用 TISAB II 配方。

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

4.7 氟化钠标准溶液: 将氟化钠标准贮备溶液(4.6)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。上述试剂溶液均应贮于聚乙烯塑料瓶中。

4.8 定性滤纸: 直径 12.5cm。

4.9 石灰滤纸: 用两个大培养皿(直径约 15cm)各放入少量石灰悬浊液, 将直径 12.5 cm 定性滤纸(4.8)放入第一个培养皿中浸透、沥干, 再放在第二个培养皿中浸透、沥干(浸渍 5 张~6 张滤纸后, 换新的石灰悬浊液), 然后摊放在大张干净、无氟的定性滤纸上, 于 60℃~70℃ 烘干, 装入塑料盒(袋)中, 密封好放入干燥器中备用(干燥器中不加干燥剂)。

5 仪器和设备

5.1 采样装置:

a. 采样盒: 外径 130mm, 内径 126mm, 高 25mm(不包括盖)的平底塑料盒, 具盖。盒内具有塑料环状垫圈(外径 125mm, 内径 110mm)和固定滤纸片用的塑料焊条(或弹簧圈)。

b. 防雨罩: 采用盆口直径 300mm, 高 90mm 的防雨罩, 盆底用铁皮焊一个直径 130mm、高 35mm 的圈, 用于安装采样盒。

采样装置见图 1a、1b、1c、1d、1e。

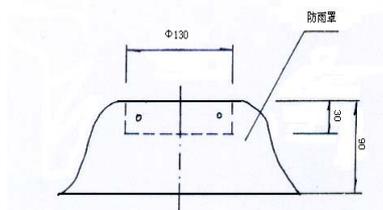


图 1a 防雨罩侧视图

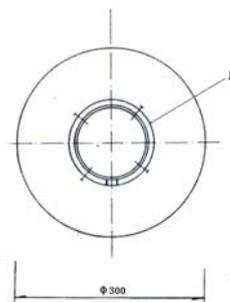


图 1b 防雨罩仰视图

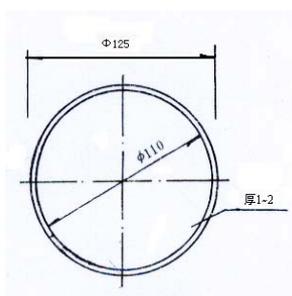


图 1c 塑料压圈

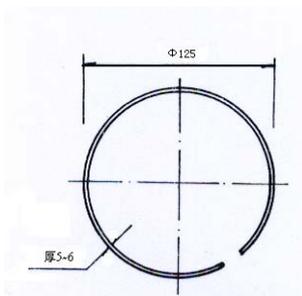


图 1d 卡簧（弹簧涨圈）

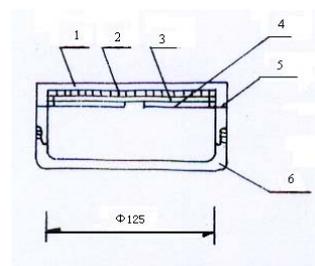


图 1e 组装好的采样盒剖面图

1—塑料盒底；2—滤纸；3—固定滤纸的塑料压圈；4—固定塑料压圈的弹簧涨圈；5—卡簧销钉；6—塑料盒盖

5.2 离子活度计或精密酸度计：分辨率为 0.1mV。

5.3 氟离子选择电极：

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

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

5.4 甘汞电极：盐桥溶液为饱和氯化钾。

5.5 磁力搅拌器：具聚乙烯包裹的搅拌子。

5.6 小型超声波清洗器。

5.7 聚乙烯塑料杯：100ml。

5.8 聚乙烯塑料瓶：100ml、1000ml。

6 干扰及消除

浸渍液中有 Si^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 存在，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。

7 样品

取一张石灰滤纸，平铺在平底塑料采样盒底部，用环状塑料卡圈压好滤纸边，再用具有弹性的塑料焊条或卡簧沿盒边压紧（盒上可安装铆钉卡住焊条）。将滤纸牢牢地固定，盖好盖，携至采样点。

采样点之间距离一般为 1km 左右，距污染源近时，采样点之间距离可缩小，远离污染源的采样点之间距离可加大。采样点应设在较空旷的地方，避开局部小污染源（如烟筒等）。采样装置可固定在离地面 3.5m \sim 4m 的采样架上；在建筑物密集的地方，可安装在楼顶，与基础面相对高度应大于 1.5m。

采样时，将装好石灰滤纸的采样盒的盒盖取下，装入采样防雨罩的底部铁圈内，固定好，使石灰滤纸面向下，暴露在空气中，采样时间为 7 天到一个月。做好采样记录 [记录放样品地点、样品编号及放样、取样时间 (月、日、时) 等]。收取样品时，从防雨罩取出采样盒，加盖密封，带回实验室。

采集后的样品贮存在实验室干燥器内，在 40 天内分析。

8 分析步骤

8.1 校准曲线的绘制

8.1.1 取 6 个 100ml 聚乙烯塑料杯，按表 1 加入配制的标准系列，也可根据实际样品浓度配制。不得少于 6 个点。分别取 2.00ml 六种标准使用液（4.7），依次加入 TISAB 溶液 25.00ml、水 23.00ml，氟离子含量依次为 5.0、10、20、50、100、200 μg 。

8.1.2 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正常工作。

表 1 标准溶液配制系列

杯 号	1	2	3	4	5	6
F 标准溶液， $\mu\text{g} / \text{ml}$	2.5	5.0	10.0	25.0	50.0	100.0
标准溶液量， ml	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
TISAB 溶液， ml	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
水， ml	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
F 含量， μg	5.0	10	20	50	100	200

8.1.3 以氟含量的对数及其对应的毫伏值进行直线回归，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。

8.2 空白试验

空白值的不稳定会直接影响测定结果的准确性，每批石灰滤纸都应做空白试验。

抽取 4 张~5 张未采样的石灰滤纸，剪成小碎块（约为 5mm \times 5mm），放入 100 ml 聚乙烯塑料杯中，加入 10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的氟化钠标准溶液 0.50ml，依次加入 TISAB 溶液 10.00ml、水 24.50ml，按（8.1.2）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，空白石灰滤纸的氟含量为测定值（ μg ）减去加入的标准氟含量 5 μg 。取其平均值为空白石灰滤纸的氟含量（空白石灰滤纸的氟含量每张不应超过 1 μg ）。

8.3 试样的制备

取出石灰滤纸样品，剪成小碎块(约为 5mm×5mm)，放入 100 ml 聚乙烯塑料杯中，加 25.00 ml TISAB 缓冲液(4.5)及 25.00ml 水，在超声波清洗器中提取 30min，取出放置过夜(加盖，防止放置时污染)，待测。

8.4 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校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 ±2℃。

9 结果表示

空气中氟化物的浓度 ρ 按公式(1)计算：

$$\rho = \frac{W - W_0}{S \times n} \quad (1)$$

式中： ρ ——空气中氟化物的浓度， $\mu\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$ ；

W ——由(8.3)测得的石灰滤纸样品的氟含量， μg ；

W_0 ——按(8.2)测得的空白石灰滤纸平均氟含量， μg ；

S ——样品滤纸暴露在空气中的面积， dm^2 ；

n ——样品滤纸在空气中放置天数，单位为天， d ，应准确至 0.1d。

所得结果用 3 位有效数字表示。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

五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 5 个平行样，共取得 31 批样品，测定均值范围为 $2.81\mu\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d}) \sim 192\mu\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$ ，平均变异系数为 5.5%，最大为 16.6%。

10.2 准确度

五个实验室测定统一制备的含氟 $50.0\mu\text{g}$ 石灰滤纸样品，相对误差为 0.23%。

11 注意事项

不得用手指触摸电极的膜表面，为了保护电极，试样中氟的测定浓度不要大于 $40\text{mg}/\text{L}$ 。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，可先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。可放入

另一份稀洗涤剂中。然后用水冲洗，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。