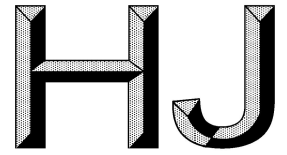


附件 6



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-201□

代替 HJ 480-2009

## 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 fluoride*

*—Filter sampling / fluorine ion-selective electrode method*

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 干扰及消除.....	1
6 试剂和材料.....	1
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	6
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	6
13 废物处理.....	7
14 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录）分别测定颗粒态和气态氟化物的采样要求.....	8

# 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，规范环境空气中氟化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中氟化物的滤膜采样氟离子选择电极法。

本标准是对《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》（HJ 480-2009）的修订。

本标准首次发布于 1995 年，标准起草单位为包头市环境监测站，2009 年 09 月 27 日第一次修订，修订单位为沈阳市环境监测中心站。本次为第二次修订。

主要修订内容如下：

——修订了采样方法，规定了氟化物 1 h 均值和 24 h 均值的采样方法；

——补充完善了适用范围、仪器和设备、样品、分析步骤、注意事项等内容；

——增加了结果的表示、质量保证和质量控制、废物处理的内容。

本标准自 201□年□□月□□日起实施，自实施之日起，原《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》（HJ 480-2009）废止。

本标准附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织修订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站。

本标准验证单位：太原市环境监测中心站、青海省环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、烟台市环境监测中心站、内蒙古自治区环境监测中心站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□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样/氟离子选择电极法。

本标准适用于环境空气中氟化物的测定。

当采样体积为  $3 \text{ m}^3$  时，方法检出限为  $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为  $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；当采样体积为  $24 \text{ m}^3$  时，方法检出限为  $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为  $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

## 2 规范性引用文件

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

HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1 氟化物 fluoride

指空气中的气态氟化物及溶于盐酸溶液的颗粒态氟化物。

## 4 方法原理

环境空气中气态和颗粒态氟化物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 干扰及消除

加入总离子强度调节缓冲液后，测定体系中  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的浓度均不超过  $20 \text{ mg/L}$  时，不产生干扰。

## 6 试剂和材料

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

6.1 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

6.2 氢氧化钠（NaOH）。

- 6.3 柠檬酸钠 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。
- 6.4 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )。
- 6.5 冰乙酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )。
- 6.7 六次甲基四胺 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )。
- 6.8 硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ )。
- 6.9 钛铁试剂 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )。
- 6.10 磷酸氢二钾 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )。
- 6.11 氟化钠 ( $\text{NaF}$ ): 优级纯, 经  $110^\circ\text{C}$  烘干 2 h, 干燥冷却。
- 6.12 盐酸溶液:  $c(\text{HCl}) = 0.25 \text{ mol/L}$ 。

量取 20.8 ml 盐酸 (6.1) 溶于一定量的水中, 再用水稀释至 1 L。

- 6.13 氢氧化钠溶液:  $c(\text{NaOH}) = 5.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 100.0 g 氢氧化钠 (6.2), 溶于水, 冷却后稀释至 500 ml。

- 6.14 氢氧化钠溶液:  $c(\text{NaOH}) = 1.0 \text{ mol/L}$ 。

取 200 ml 氢氧化钠 (6.13), 加水稀释至 1 L。

- 6.15 磷酸氢二钾浸渍液:  $\rho(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 76.0 \text{ g/L}$ 。

称取 76.0 g 磷酸氢二钾 (6.10) 溶于水后加水稀释至 1 L。

- 6.16 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB)。

6.16.1 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB I): 称取 58.0 g 氯化钠 (6.4), 10.0 g 柠檬酸钠 (6.3), 量取 50 ml 冰乙酸 (6.5), 加水 500 ml。溶解后, 加氢氧化钠溶液 (6.13) 135 ml, 调节溶液 pH 值为 5.2, 加水稀释至 1 L。

6.16.2 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB II): 称取 142 g 六次甲基四胺 (6.7) 和 85.0 g 硝酸钾 (6.8)、9.97 g 钛铁试剂 (6.9), 加水溶解, 调节 pH 至 5~6, 加水稀释至 1 L。

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

- 6.17 氟标准贮备溶液:  $\rho(\text{F}^-) = 1000 \mu\text{g/ml}$ 。

称取 0.2210 g 氟化钠 (6.11), 溶解于水中, 移入 100 ml 容量瓶中。用水定容至标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中,  $4^\circ\text{C}$  以下冷藏, 可保存 12 个月。也可直接购买市售有证标准物质或者有证标准溶液。

- 6.18 乙酸-硝酸纤维微孔滤膜: 孔径  $5 \mu\text{m}$ , 直径 90 mm。

- 6.19 磷酸氢二钾浸渍滤膜。

用镊子夹取乙酸-硝酸纤维微孔滤膜 (6.18) 放入磷酸氢二钾浸渍液 (6.15) 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)。将浸渍后的滤膜摊放在铺有无灰级定性滤纸的聚乙烯或不锈钢托盘上, 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）。

6.20 聚乙烯塑料烧杯：100 ml。

6.21 聚乙烯塑料瓶：50 ml、100 ml、1000 ml。

## 7 仪器和设备

7.1 大气采样器：小流量采样器，流量范围满足 10 L/min~60 L/min。配制两小流量（16.7 L/min 和 50 L/min）TSP 切割器，切割器技术性能应符合 HJ/T 374 的要求。采样头可放置 90 mm 滤膜，有效滤膜直径为 80 mm。采样头配有两层聚乙烯/不锈钢支撑滤膜网垫，两层网垫间有 2 mm~3 mm 的间隔圈相隔。采样器配有电子流量计和流量补偿系统，具有自动计算累计体积并换算成标况累计体积的功能，采样起始到结束的流量变化 < 15%。流量为 50 L/min 时，采样泵可克服 20 kPa 的压力负荷。采样器外观、工作环境、温度测量示值误差、压力测量示值误差和流量测量示值误差等相关性能指标应符合 HJ/T 374 和 HJ/T 194 的规定。采样头和支持网垫结构示意图见图 1。

7.2 离子活度计或精密酸度计：分辨率为 0.1 mV。

7.3 氟离子选择电极：测量氟离子浓度范围满足： $(10^{-5} \sim 10^{-1})$  mol/L。

注：可选用与离子活度计或酸度计配套的氟离子选择电极和参比电极一体的复合电极。

7.4 参比电极：甘汞电极或银-氯化银电极，盐桥溶液为饱和氯化钾。

7.5 磁力搅拌器：具聚乙烯包裹的搅拌子。

7.6 超声清洗器。

## 8 样品

### 8.1 样品的采集和保存

#### 8.1.1 样品的采集

采样点位的布设参照 HJ 664 的要求进行。样品的采集应符合 HJ/T 194 的要求。按照图 1 所示安装滤膜，在第二层支撑滤膜网垫上放置一张磷酸氢二钾浸渍滤膜，中间用 2 mm~3 mm 厚的滤膜垫圈相隔，再放置第一层支撑滤膜网垫，在第一层支撑滤膜网垫上放置第二张磷酸氢二钾浸渍滤膜。

1 h 均值监测时，以 50 L/min 流量采集；24 h 均值监测时，以 16.7 L/min 流量采集。采样时，按照 HJ/T 194 中对氟化物 1 h 均值和 24 h 均值的相关规定进行样品采集和记录。

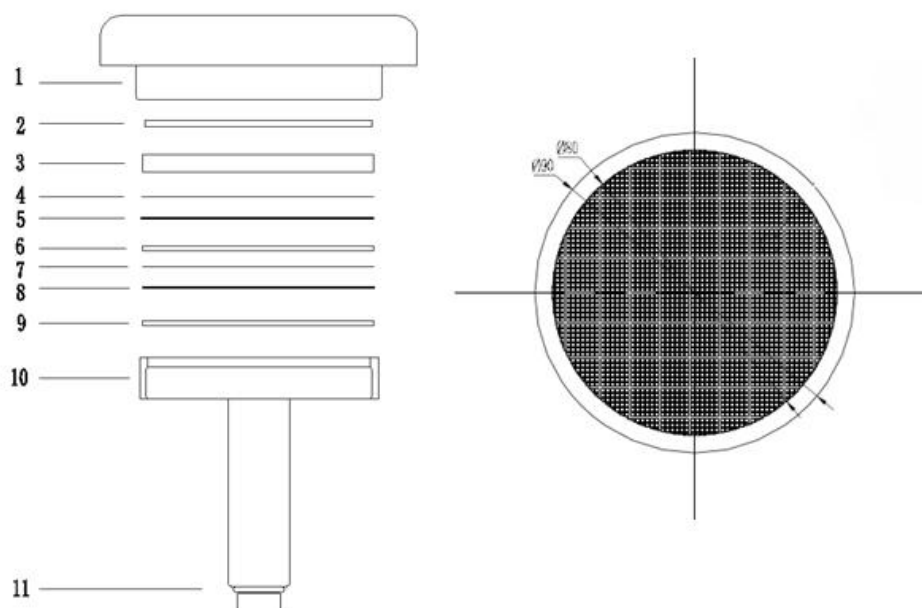
注 1：1 h 均值监测时，至少采样 45 min；24 h 均值监测时，至少采样 20 h。

注 2：若需分别采集环境空气中颗粒态和气态氟化物，可参照附录 A 进行采样。

#### 8.1.2 样品的保存

将滤膜对折放入塑料盒（袋）中密封，贮存在干燥器（干燥器内不加干燥剂）中，并在

40 d 内完成分析。



1—TSP 切割器；2—滤膜夹上密封垫；3—滤膜夹上盖；4—第一层滤膜；5—第一层支撑滤膜网垫（孔径 1 mm，孔间 0.4 mm~0.5 mm）；6—间隔滤膜垫圈；7—第二层滤膜；8—第二层支撑滤膜网垫（孔径 1 mm，孔间 0.4 mm~0.5 mm）；9—滤膜夹下密封垫；10—采样头底座；11—密封 O 型圈

图 1 采样头和支撑网垫结构示意图

## 8.2 全程序空白

取与样品采集用同批次浸渍后的空白滤膜（两张），与样品在相同的条件下保存，运输。空白滤膜在采样现场暴露时间与样品滤膜从滤膜盒（袋）取出直至安装到采样头时间相同，然后送交实验室分析，运输过程中应注意防止污染。

每次采样至少采集一个全程序空白。

## 8.3 样品的制备

### 8.3.1 试样的制备

将两张样品滤膜剪成小碎块（约为 5 mm×5 mm），放入 50 ml 带盖聚乙烯瓶中，加盐酸溶液（6.12）20.0 ml，摇动使滤膜充分分散并浸湿后，在超声波清洗器中提取 5 min，取出，待溶液温度冷却至室温，再加入氢氧化钠溶液（6.14）5.0 ml，水 5.0 ml 及 TISAB 溶液（6.16）10.0 ml，总体积 40.0 ml，混匀后转移至 100 ml 聚乙烯塑料烧杯中待测定。

注 3：全程序空白试样制备与样品滤膜制备过程一致。

### 8.3.2 实验室空白的制备

取与样品采集同批次浸渍的磷酸氢二钾浸渍滤膜（两张），按照试样制备（8.3.1）相同

的步骤制备空白样品（注意水加入量为 4.5 ml）。在制备好的空白样品中加入 10.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的氟标准使用液 0.50 ml，总体积为 40.0 ml，混匀后转移至 100 ml 聚乙烯塑料烧杯中待测定。

每批浸渍的乙酸-硝酸纤维微孔滤膜至少做两个实验室空白试验。

## 9 分析步骤

### 9.1 标准曲线的建立

将氟标准贮备溶液（6.17）用水稀释成 2.50  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、5.00  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、50.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的氟标准系列使用液。

取 6 个 100 ml 的聚乙烯塑料杯，分别取 2.00 ml 的氟标准系列使用液，按表 1 依次加入水 28.0 ml、TISAB 溶液（6.16）10.0 ml，氟离子含量依次为 5.00  $\mu\text{g}$ 、10.0  $\mu\text{g}$ 、20.0  $\mu\text{g}$ 、50.0  $\mu\text{g}$ 、100  $\mu\text{g}$ 、200  $\mu\text{g}$ 。

表 1 标准系列的配制

杯号	1	2	3	4	5	6
氟标准使用液浓度（ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）	2.50	5.00	10.0	25.0	50.0	100
氟标准使用液体积（ml）	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
水（ml）	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
TISAB（ml）	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
F 含量（ $\mu\text{g}$ ）	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200

将清洗好的氟离子选择电极及参比电极（或复合电极）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。从低浓度到高浓度逐个测定。在磁力搅拌器上搅拌数分钟，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  $<0.2 \text{ mV}$ ）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。

以氟含量的对数为横坐标，其对应的毫伏值为纵坐标建立标准曲线，相关系数的绝对值大于 0.999。

### 9.2 试样的测定

试样（8.3.1）按与标准曲线建立（9.1）相同的步骤进行测定。试样测定应与标准曲线绘制同时进行，试样测定与绘制标准曲线时温度之差不应超过  $\pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 9.3 空白试验

按照与试样的测定（9.2）相同的步骤测定实验室空白试样（8.3.2）。空白试样的氟含量为实验室空白试样测定值（ $\mu\text{g}$ ）与标准加入量（5.00  $\mu\text{g}$ ）之差，取测定的平均值作为空白试样的氟含量。

空白试样氟含量不应超过 1.4  $\mu\text{g}$ 。



## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

$$\rho(F^-) = (W - W_0) / V$$

式中： $\rho(F^-)$ ——环境空气中氟化物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$W$ ——按 9.2 测得的试样的氟含量， $\mu\text{g}$ ；

$W_0$ ——按 9.3 测得的空白试样平均氟含量， $\mu\text{g}$ ；

$V$ ——标准状态下的采样体积， $\text{m}^3$ 。

### 10.2 结果表示

1 h 均值测定：当测定结果小于  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，保留小数点后一位；当测定结果大于等于  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，保留三位有效数字。24 h 均值测定：当测定结果小于  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，保留小数点后两位；当测定结果大于等于  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时，保留三位有效数字。

## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

六家实验室分别对氟化物加标量为  $10.0 \mu\text{g}$ 、 $50.0 \mu\text{g}$  和  $100 \mu\text{g}$  的滤膜样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为  $1.0\% \sim 5.4\%$ 、 $0.4\% \sim 3.1\%$  和  $0.2\% \sim 3.3\%$ 。实验室间相对标准偏差分别为  $1.9\%$ 、 $3.1\%$  和  $4.9\%$ ；重复性限分别为  $0.9 \mu\text{g}$ 、 $2.9 \mu\text{g}$  和  $5.2 \mu\text{g}$ ；再现性限分别为  $1.0 \mu\text{g}$ 、 $5.0 \mu\text{g}$  和  $14.1 \mu\text{g}$ 。

六家实验室分别对不同地区环境空气进行了平行样品 ( $n=2$ ) 的采集和测定，1 h 均值采样，实验室内相对偏差为  $0.8\% \sim 18\%$ ；24 h 均值采样，实验室内相对偏差为  $0\% \sim 6.7\%$ 。

### 11.2 准确度

六家实验室分别对氟化物加标量为  $10.0 \mu\text{g}$  和  $100 \mu\text{g}$  的滤膜样品进行了测定，实验室内相对误差分别为  $-4.5\% \sim 0.7\%$  和  $-7.9\% \sim 4.9\%$ ；相对误差最终值分别为  $-2.3\% \pm 3.8\%$  和  $-3.0\% \pm 9.4\%$ 。

六家实验室分别对不同地区的实际样品进行了加标测定，加标量  $5.0 \mu\text{g} \sim 400 \mu\text{g}$ ，1 h 均值采样，实际样品回收率在  $80.2\% \sim 98.0\%$ ，实验室间加标回收率均值为  $91.0\%$ ，加标回收率最终值为  $91.0\% \pm 13.4\%$ ；24 h 均值采样，实际样品回收率在  $86.2\% \sim 96.6\%$ ，实验室间加标回收率均值为  $91.4\%$ ，加标回收率最终值为  $91.4\% \pm 9.6\%$ 。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 每批次样品分析应绘制新的标准曲线，标准曲线相关系数  $\geq 0.999$ ；标准曲线斜率绝对值要求满足电极电位变化  $(58.0 \pm 2.0) \text{mV}$ 。

12.2 每批样品分析至少应有两个实验室空白，空白值应低于检出限  $1.4 \mu\text{g}$ 。每批样品分析

至少应有一个全程序空白，全程序空白与实验室空白若相差过大，需查找原因，重新采样。

12.3 采样前应对采样器流量进行校准，校准时流量示值误差 $\leq 2\%$ 。

### 13 废物处理

实验中产生的废液和废物应置于密闭容器中分类保管，委托有资质的单位处理。

### 14 注意事项

14.1 应尽量选择纯度较高、品质较好的试剂，并在使用前对其空白值进行检验。当空白值过高时，应更换更高纯度级别的试剂或更换厂家。

14.2 应注意电极的清洁与维护，符合电极的使用说明要求。

14.3 不得用手指触摸电极的膜表面，避免沾污电极。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，亦可按照电极使用说明中的要求进行清洗。

14.4 取用滤膜的实验过程中应佩戴防静电的一次性手套，并用不锈钢或聚四氟乙烯的镊子进行操作，防止汗液中氟化物引入污染。

## 附录 A (资料性附录)

### 分别测定颗粒态和气态氟化物的采样要求

本附录内容给出分别测定环境空气中颗粒态和气态氟化物的采样要求。

#### A.1 采集原理

用柠檬酸浸渍的酸性滤膜采集颗粒态氟化物,用磷酸氢二钾(或氢氧化钠)浸渍的碱性滤膜采集气态氟化物。

#### A.2 试剂

A.2.1 柠檬酸( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )。

A.2.2 磷酸氢二钾( $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ )。

A.2.3 氢氧化钠(NaOH)。

A.2.4 浸渍液。

A.2.4.1 柠檬酸浸渍液: $\rho(C_6H_8O_7 \cdot H_2O) = 21 \text{ g/L}$ 。

称取 4.2 g 柠檬酸(A.2.1)加水溶解,稀释至 200 ml。

A.2.4.2 磷酸氢二钾浸渍液: $\rho(K_2HPO_4 \cdot 3H_2O) = 76.0 \text{ g/L}$ 。

参照本标准 6.15。

A.2.4.3 氢氧化钠浸渍液: $\rho(NaOH) = 20 \text{ g/L}$ 。

称取 4.0 g 氢氧化钠(A.2.3)加水溶解,稀释至 200 ml。

注 1:浸渍纤维素滤膜,为缩短纤维素膜烘干时间,氢氧化钠浸渍液可采用 5%甘油—85%乙醇溶剂配制。

A.2.5 滤膜:乙酸-硝酸纤维微孔滤膜或纤维素滤膜。

A.2.6 浸渍滤膜。

A.2.6.1 柠檬酸浸渍滤膜。

用镊子夹取微孔滤膜(A.2.5)放入柠檬酸浸渍液(A.2.4.1)中浸湿后,沥干。

注 2:浸渍纤维素滤膜,为缩短纤维素膜烘干的时间,柠檬酸浸渍液可采用 95%乙醇溶剂配制。

A.2.6.2 磷酸氢二钾(或氢氧化钠)浸渍滤膜。

用镊子夹取微孔滤膜(A.2.5)放入磷酸氢二钾浸渍液(A.2.4.2)或氢氧化钠浸渍液(A.2.4.3)中浸湿后,沥干。

滤膜烘干等操作参见本标准 6.19。

#### A.3 采样设备

大气采样器,参见本标准 7.1。

#### A.4 样品的采集

采样点位的布设参照 HJ 664 的要求进行。样品的采集应符合 HJ/T 194 的要求。按照本

标准中图 1 所示安装滤膜，在第二层支撑滤膜网垫上放置一张柠檬酸浸渍滤膜（A.2.6.1）采集颗粒态氟化物，中间用 2 mm~3 mm 厚的滤膜垫圈相隔，再放置第一层支撑滤膜网垫，在第一层支撑滤膜网垫上放置磷酸氢二钾（或氢氧化钠）浸渍滤膜（A.2.6.2），采集气态氟化物。

按照本标准 8.1.1 中采样要求进行样品采集和记录。

#### A.5 样品的保存

参见本标准 8.1.2。采集的颗粒态氟化物滤膜和采集的气态氟化物滤膜应分别保存。

---