

# 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

## 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的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 84.0ml 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 1.0mol/L

将氢氧化钠 (5.2) 40 g 溶于水并稀释至 1 000 ml。

#### 5.3 氟化钠标准贮备液 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，临用时放至室温再用。

#### 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  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、5.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、50.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、100.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$  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 1 000 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 1 000 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 (μg/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 (μg)	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(μg),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(μg)。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 μg/ml),测定同(8.2.1.1)。计算出的氟含量应减去 5 μg。

#### 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(μg)。

### 8.2.2 尘氟样品测定

将超细玻璃纤维滤筒剪成 5×5 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  $d$  (μg)。

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

9.1.1 气态氟和尘氟浓度

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

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

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

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

$V_t$ ——样品溶液总体积, ml;

$V_a$ ——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%

加标因收率为 88.8%~104%