

中华人民共和国国家标准

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

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

1 主题内容与适用范围

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。

本方法可测定的氟化物最低限量为 $5 \mu\text{g}$,当采样体积为 10 m^3 时,最低检出浓度为 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 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。

3 定义

本标准中的氟化物系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 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。

4.1 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) \approx 0.25 \text{ mol/L}$ 。优级纯。

4.2 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) \approx 1 \text{ mol/L}$ 。优级纯。

4.3 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) \approx 5 \text{ mol/L}$ 。优级纯。

4.4 氟化钠标准溶液: $1000 \mu\text{g/mL}$ 。称取 0.2210 g 氟化钠(优级纯试剂,于 110°C 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。贮于聚乙烯瓶中。此溶液为标准贮备液,在冰箱中保存,临时取出放至室温再用。

4.4.1 氟化钠标准溶液 I: $100.0 \mu\text{g/mL}$ 。准确吸取氟化钠标准溶液(4.4) 10.00 mL ,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容至标线。

4.4.2 氟化钠标准溶液 II: $50.0 \mu\text{g/mL}$ 。准确吸取氟化钠标准溶液 I (4.4.1) 50.00 mL ,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容至标线。

4.4.3 氟化钠标准溶液 III: $25.0 \mu\text{g/mL}$ 。准确吸取氟化钠标准溶液 II (4.4.2) 50.00 mL ,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容至标线。

4.4.4 氟化钠标准溶液 IV: $10.0 \mu\text{g/mL}$ 。准确吸取氟化钠标准溶液 I (4.4.1) 10.00 mL ,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容至标线。

国家环境保护局 1995-03-25 批准

1995-08-01 实施

4.4.5 氟化钠标准溶液 V: $5.0 \mu\text{g/mL}$ 。准确吸取氟化钠标准溶液 IV (4.4.4) 50.00 mL , 移入 100 mL 容量瓶中, 用水定容至标线。

4.4.6 氟化钠标准溶液 VI: $2.5 \mu\text{g/mL}$ 。准确吸取氟化钠标准溶液 V (4.4.5) 50.00 mL , 移入 100 mL 容量瓶中, 用水定容至标线。

氟化钠标准溶液 (4.4.1~4.4.6) 应临用现配。

4.5 总离子强度调节缓冲液 (TISAB): 称取 58.0 g 氯化钠, 10.0 g 柠檬酸钠, 量取冰乙酸 50 mL , 加约 500 mL 水, 溶解后, 加氢氧化钠溶液 (4.3) 约 135 mL , 调溶液 pH 值为 5.2 , 加水定容至 1000 mL 。

4.6 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 1000 mL 容量瓶中, 用水定容至标线。

上述试剂溶液均应贮存于聚乙烯塑料瓶中。

5 仪器与材料

5.1 聚乙烯塑料杯: 50 mL 。

5.2 聚乙烯塑料瓶: 100 mL 、 1000 mL 。

5.3 氟离子选择电极:

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

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

5.4 甘汞电极: 盐桥溶液为饱和氯化钾。

5.5 小型超声波清洗器。

5.6 磁力搅拌器: 具聚乙烯包裹的搅拌子。

5.7 离子活度计或精密酸度计: 分辨率为 0.1 mV 。

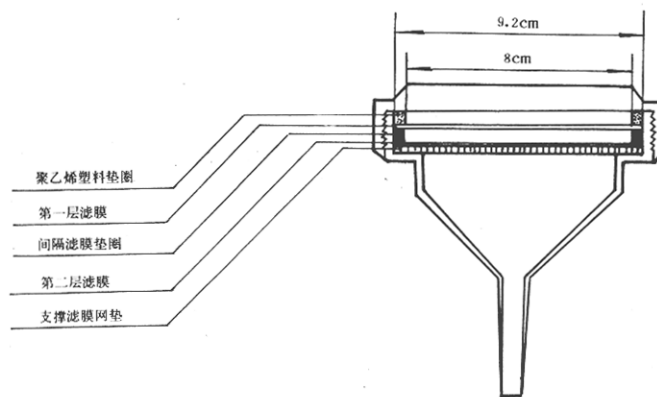
5.8 采样器: 流量范围为 $80 \sim 150 \text{ L/min}$ 的采样泵, 采样头带支撑滤膜的聚乙烯网垫, 采样头有效直径为 8.0 cm , 可以安装直径为 9.2 cm 的滤膜。

5.9 乙酸-硝酸纤维微孔滤膜: 孔径为 $5 \mu\text{m}$, 直径为 9.2 cm 。

5.10 磷酸氢二钾浸渍滤膜: 将乙酸-硝酸纤维微孔滤膜放入磷酸氢二钾浸渍液中浸湿后, 沥干 (每次用少量浸渍液, 浸渍 $4 \sim 5$ 张滤膜后, 换新的浸渍液), 摊放在大张定性滤纸上 (干净、无氟, 不能用玻璃板或搪瓷盘摊放), 于 40°C 以下烘干, (应在无氟空气中进行) 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)。

6 采样

采样时, 在滤膜夹中装入两张磷酸氢二钾浸渍滤膜, 中间隔 $2 \sim 3 \text{ mm}$ (见图), 以 $100 \sim 120 \text{ L/min}$ 流量 (气流速度约为 $0.3 \sim 0.4 \text{ m/s}$), 采气 10^3 以上, 做好采样记录 (开始和结束时采样时间、流量、风向、风速、气温、气压、采样点、样品编号等)。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, 贮存在空干燥器中, 必须在六个星期内完成分析。



滤膜采样头装置图

7 分析步骤

7.1 标准曲线的绘制

取 6 个 50 mL 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。(分别取等体积的六种标准稀释液)

表 1 标准溶液配制系列

杯 号	1	2	3	4	5	6
F ⁻ 标准溶液, $\mu\text{g/mL}$	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
盐酸溶液, mL 0.25 mol/L	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
氢氧化钠溶液, mL 1 mol/L	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
TISAB 溶液, 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

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标准系列塑料杯中,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,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。

在半对数坐标纸上,以对数坐标表示氟浓度,以等距坐标表示毫伏值,绘制校准曲线。或作直线回归,取得回归方程,要求 $r > 0.999$ 以上,斜率符合 $(54 \pm 0.2t) \text{ mV}$ 。校准曲线应在测定样品的同时绘制。

7.2 样品测定

将样品膜剪成小块(约为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$),放入 50 mL 聚乙烯塑料杯中,加盐酸溶液(4.1)20.00 mL,在超声波清洗器中提取 30 min 后,取出待溶液温度冷却至室温,再加入氢氧化钠溶液(4.2)5.00 mL, TISAB 溶液(4.5)10.00 mL 及水 5.00 mL,总体积 40.00 mL,然后放置 3~5 h 进行测定(不宜放置时

间过长)。

测定方法与绘制校准曲线相同,读取毫伏值后,从校准曲线上查得氟含量或根据回归方程式计算含氟量。测定样品时温度与绘制校准曲线时温度之差不应超过 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

7.3 空白值测定

抽取未经采样的磷酸氢二钾浸渍滤膜 4~5 张,分别用标准加入法进行测定,即在剪碎的空白膜中加入 0.5 mL 的氟化钠标准溶液 N ($10.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$),然后按样品测定方法测定其氟含量,测定溶液总体积为 40.00 mL,取其平均值为空白滤膜的氟含量,空白滤膜氟含量为测定值(μg)减去加入标准氟含量 5 μg 。

8 干扰的消除

当测定体系中有 Si^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 存在时,(其浓度上限为 20 ppm)产生的干扰可采用加入总离子强度调节缓冲液来消除。

9 分析结果的计算

$$C(\text{F}\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{(W_1 + W_2) - 2W_0}{V_0}$$

式中: C ——环境空气中氟化物质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

$W_1 + W_2$ ——两层滤膜样品的氟含量, μg ;

W_0 ——空白滤膜平均氟含量, μg ;

V_0 ——标准状态下的采样体积, m^3 。

10 精密度与准确度

10.1 精密度

四个实验室在不同地点采集平行样,每组 4~5 个样品,共取得 25 组样品,测定均值范围为 0.57~18.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,平均变异系数为 7.8%,最大为 22%。

10.2 准确度

五个实验室测定统一制备的含氟 50.0 μg 的标准样品,相对误差为 0.9%。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由包头市环境监测站负责起草。

本标准主要起草人武夏萍、徐新民。

本标准由中国环境监测总站负责解释。