

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 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 1.0 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

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(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 ⁻ 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 ⁻ 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±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 ±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

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

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

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

式中: W —测定时所取样品溶液中氟含量, μg ;

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_nd —标准状态下的采样体积, L 。

V_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态污染源采样方法》中的第 10 部分(采样体积计算);

d —空白滤筒的氟含量, μg 。

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 μg 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%