



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 873-2017

土壤 水溶性氟化物和总氟化物的测定 离子选择电极法

Soil—Determination of water soluble fluoride and total fluoride

—Ion selective electrode method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-11-28发布

2018-01-01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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	2
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	5
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	6
13 废物的处理.....	7
14 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤中水溶性氟化物和总氟化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了土壤中水溶性氟化物和总氟化物的离子选择电极法。

本标准附录 A 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：南京市环境监测中心站。

本标准验证单位：泰州市环境监测中心站、无锡市环境监测中心站、南通市环境监测中心站、江苏省环境监测中心、江苏省地质调查研究院和江苏省理化测试中心。

本标准环境保护部 2017 年 11 月 28 日批准。

本标准自 2018 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤 水溶性氟化物和总氟化物的测定 离子选择电极法

警告：实验中使用的盐酸具有强挥发性和腐蚀性，使用过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤中水溶性氟化物和总氟化物的离子选择电极法。

本标准适用于土壤中水溶性氟化物和总氟化物的测定。

当称样量为 5.0 g，试样移取量为 40.0 ml 时，本标准测定水溶性氟化物的方法检出限为 0.7 mg/kg，测定下限为 2.8 mg/kg，测定上限为 125 mg/kg；当称样量为 0.2 g，试样移取量为 20.0 ml 时，测定总氟化物的方法检出限为 63 mg/kg，测定下限为 252 mg/kg，测定上限为 1.25×10^4 mg/kg。

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 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

水溶性氟化物 water soluble fluoride

在本标准规定的实验条件下，用水提取土壤样品测得的氟化物（以氟计）。

3.2

总氟化物 total fluoride

在本标准规定的实验条件下，经碱高温熔融提取土壤样品测得的氟化物（以氟计）。

4 方法原理

土壤中的水溶性氟化物用水提取，总氟化物用碱熔融法提取，在提取液中加入总离子强度调节缓冲溶液，用氟离子选择电极法测定，溶液中氟离子活度的对数与电极电位呈线性关系。

5 干扰和消除

Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子易与氟离子形成络合物，对结果产生负干扰，其干扰程度取决于金属离子的种类、浓度和溶液的pH等。在本标准规定的实验条件下，加入总离子强度调节缓冲溶液可消除干扰。

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，实验用水为电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ （25℃）的去离子水。

6.1 氢氧化钠（NaOH）。

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

6.3 溴甲酚紫（ $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$ ）。

6.4 柠檬酸三钠（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

6.5 氟化钠（NaF）：优级纯，经105℃~110℃烘干2 h，置于干燥器中冷却备用。

6.6 盐酸溶液：1+1。

量取50 ml 盐酸（6.2），用水稀释至100 ml。

6.7 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 0.2 \text{ mol/L}$ 。

称取0.80 g 氢氧化钠（6.1），用水溶解后稀释至100 ml。

6.8 溴甲酚紫指示剂： $w(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}) = 0.04\%$ 。

称取0.10 g 溴甲酚紫（6.3），溶于10 ml 氢氧化钠溶液（6.7）中，用水稀释至250 ml。

6.9 总离子强度调节缓冲溶液（TISAB）：1.0 mol/L 柠檬酸三钠缓冲溶液。

称取294 g 柠檬酸三钠（6.4）于1000 ml 烧杯中，加入约900 ml 水溶解，用盐酸溶液（6.6）调节pH至6.0~7.0，稀释至1000 ml，贮于聚乙烯瓶中。

6.10 氟标准贮备液： $\rho(\text{F}^-) = 500 \text{ mg/L}$ 。

称取1.1050 g 氟化钠（6.5），用水溶解后，转移至1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，贮于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏，避光密封可保存6个月；或购买市售有证标准溶液。

6.11 氟标准使用液： $\rho(\text{F}^-) = 50.0 \text{ mg/L}$ 。

移取10.00 ml 氟标准贮备液（6.10），转移至100 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。临用现配。

7 仪器和设备

7.1 离子计：分辨率0.1 mV。

7.2 氟离子复合电极或氟离子选择电极及饱和甘汞/银-氯化银电极。

7.3 超声波清洗器：频率（40 kHz~60 kHz），温度可显示。

- 7.4 马弗炉：室温~800℃。
- 7.5 离心机：最高转速不低于 4000 r/min，配聚乙烯/聚丙烯离心管。
- 7.6 提取瓶：聚乙烯/聚丙烯瓶，100 ml，带盖。
- 7.7 烧杯：聚乙烯/聚丙烯，100 ml。
- 7.8 镍坩埚：50 ml，带盖。
- 7.9 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 采集与保存

按照 HJ/T 166 的相关要求采集与保存土壤样品。

8.2 样品制备

将土壤样品置于风干盘中，平摊成2 cm~3 cm厚的薄层，先剔除植物、昆虫、石块等残体，用木棒压碎土块，每天翻动几次，自然风干。

按四分法取混匀的风干样品，研磨，过2 mm（10目）土壤筛。取粗磨样品研磨，过0.149 mm（100目）土壤筛，装入样品袋或聚乙烯样品瓶中。

8.3 干物质含量的测定

按照 HJ 613 的相关要求测定土壤样品中的干物质含量。

8.4 试样制备

8.4.1 水溶性氟化物

准确称取过 0.149 mm（100 目）筛的土样 5 g（精确至 0.01 g）于提取瓶（7.6）中，加入 50.0 ml 水，加盖摇匀，于 25℃±5℃水浴温度下超声提取 30 min，静置数分钟，转移至离心管（7.5）中，离心 5 min~10 min（转速 4 000 r/min），待测。

注：提取过程中，水溶液面应不低于提取液面，水浴温度过高时可加入冰水或冰袋降温。

8.4.2 总氟化物

准确称取过 0.149 mm（100 目）筛的土样 0.2 g（精确至 0.000 1 g）于镍坩埚（7.8）中，加入 2.0 g 氢氧化钠（6.1），加盖，放入马弗炉中。温度控制程序：初始温度 300℃保持 10 min，升温至 560℃±10℃保持 30 min。冷却后取出，用热水（约 80℃~90℃）溶解，全部转移至烧杯（7.7）中，溶液冷却后全部转入 100 ml 比色管中，缓慢加入 5.0 ml 盐酸溶液（6.6），混匀，用水稀释至标线，摇匀，静置待测。

8.5 空白试样制备

不加土壤样品，按照与试样制备（8.4.1 和 8.4.2）相同步骤分别制备水溶性氟化物空白试样和总氟化物空白试样。

9 分析步骤

9.1 校准曲线建立

9.1.1 标准系列配制

9.1.1.1 水溶性氟化物：分别移取 0 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.40 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、10.00 ml 氟标准使用液（6.11）于 50 ml 容量瓶中，加入 10.0 ml 总离子强度调节缓冲溶液（6.9），用水定容至标线，混匀。

9.1.1.2 总氟化物：分别移取 0 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.40 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、10.00 ml 氟标准使用液（6.11）于烧杯（7.7）中，依次加入 20.0 ml 总氟化物空白试样（8.5）和 1 滴~2 滴溴甲酚紫指示剂（6.8），边摇边逐滴加入盐酸溶液（6.6），直至溶液由蓝紫色突变为黄色。将溶液全部转移至 50 ml 容量瓶中，加入 10.0 ml 总离子强度调节缓冲溶液（6.9），用水定容至标线，混匀。

标准系列见表 1，可根据实际样品浓度配制，不得少于 6 个点。

表 1 氟标准溶液系列

标准点	1	2	3	4	5	6	7	8
体积 V(ml)	0	0.10	0.20	0.40	1.00	2.00	4.00	10.00
氟含量 m(μg)	0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200	500
氟含量的对数 lg m	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699

9.1.2 校准曲线建立

从低浓度到高浓度依次将标准系列溶液转移至烧杯（7.7）中，插入电极，搅拌，待仪器读数稳定（电极电位响应值波动不大于 0.2 mV/min）后，记录电位响应值。以各标准系列溶液中氟含量的对数为横坐标，以其对应的电位响应值为纵坐标，分别建立水溶性氟化物和总氟化物的校准曲线。

9.2 试样测定

9.2.1 水溶性氟化物

准确移取试样（8.4.1）的上清液 40.0 ml（可根据氟化物含量减少移取量）于 50 ml 容量瓶中，加入 10.0 ml 总离子强度调节缓冲溶液（6.9），用水定容至标线，混匀后，按与校准曲线建立（9.1.2）相同的步骤测定试料的电位响应值。

9.2.2 总氟化物

准确移取试样（8.4.2）的上清液 20.0 ml（可根据氟化物含量增加或减少移取量）于烧杯（7.7）中，加入 1 滴~2 滴溴甲酚紫指示剂（6.8），边摇边逐滴加入盐酸溶液（6.6），直至溶液由蓝紫色突变为黄色。将溶液全部转移至 50 ml 容量瓶中，加入 10.0 ml 总离子强度调节缓冲溶液（6.9），用水定容至标线，混匀后，按与校准曲线建立（9.1.2）相同的步骤测定试料的电位响应值。

9.3 空白试验

按照与试样测定（9.2）相同的方法步骤测定空白试样（8.5）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

试料中氟化物的含量 m_1 (μg)，按公式（1）计算：

$$\lg m_1 = \frac{E_1 - E}{S} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 —— 试料中氟化物的含量（以 F^- 计）， μg ；

E_1 —— 试料的电位响应值， mV ；

E —— 校准曲线的截距， mV ；

S —— 校准曲线的斜率， mV 。

样品中水溶性氟化物或总氟化物的含量 ω (mg/kg)，按公式（2）计算：

$$\omega = \frac{m_1 \times V_1}{m \times w_{dm} \times V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω —— 样品中水溶性氟化物或总氟化物的含量（以 F^- 计）， mg/kg ；

m_1 —— 试料中氟化物的含量， μg ；

m —— 称取土壤样品的质量， g ；

w_{dm} —— 土壤样品中干物质含量， $\%$ ；

V_1 —— 土壤样品提取液总体积， ml ；

V_2 —— 测定时移取试样的上清液的体积， ml 。

10.2 结果表示

水溶性氟化物，当测定结果小于 $10.0 \text{ mg}/\text{kg}$ 时，结果保留小数点后一位；当测定结果大于或等于 $10.0 \text{ mg}/\text{kg}$ 时，结果保留三位有效数字。

总氟化物，当测定结果小于 $100 \text{ mg}/\text{kg}$ 时，结果保留整数位；当测定结果大于或等于 $100 \text{ mg}/\text{kg}$ 时，结果保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室对土壤中水溶性氟化物含量为 3.5 mg/kg、7.7 mg/kg 和 11.3 mg/kg 的统一实际样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 5.6%~8.5%、3.2%~5.7%和 3.8%~5.2%；实验室间相对标准偏差分别为 8.9%、7.0%和 5.5%；重复性限分别为 0.6 mg/kg、1.0 mg/kg 和 1.4 mg/kg；再现性限分别为 1.1 mg/kg、1.8 mg/kg 和 2.1 mg/kg。

六家实验室对土壤中总氟化物含量为 527 mg/kg、680 mg/kg 和 1.14×10^4 mg/kg 的统一实际样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 4.1%~6.0%、3.7%~5.3%和 3.8%~5.3%；实验室间相对标准偏差分别为 6.8%、5.4%和 5.8%；重复性限分别为 74 mg/kg、89 mg/kg、 1.49×10^3 mg/kg；再现性限分别为 120 mg/kg、130 mg/kg 和 2.28×10^3 mg/kg。

11.2 准确度

11.2.1 实际样品加标测试

六家实验室对土壤中水溶性氟化物含量为 3.5 mg/kg、7.7 mg/kg 和 11.3 mg/kg 的统一实际样品进行加标回收实验，加标回收率分别为 76.0%~110%、73.0%~110%和 74.9%~109%，加标回收率最终值分别为 $91.0\% \pm 13.0\%$ 、 $85.7\% \pm 12.4\%$ 和 $86.3\% \pm 10.0\%$ 。

六家实验室对土壤中总氟化物含量为 527 mg/kg、680 mg/kg 和 1.14×10^4 mg/kg 的统一实际样品进行加标回收实验，加标回收率分别为 81.5%~111%、81.4%~112%和 80.3%~115%，加标回收率最终值分别为 $96.3\% \pm 12.4\%$ 、 $98.0\% \pm 12.0\%$ 和 $97.5\% \pm 13.8\%$ 。

11.2.2 有证标准物质测试

六家实验室对土壤中水溶性氟化物含量为 (5.1 ± 0.6) mg/kg、 (10.8 ± 1.3) mg/kg 和 (14.6 ± 1.5) mg/kg 的有证标准样品进行测定，相对误差范围分别为 -3.9%~7.8%、-5.6%~5.6%和 -2.1%~6.2%，相对误差最终值分别为 $2.0\% \pm 8.6\%$ 、 $-1.7\% \pm 9.4\%$ 和 $0.9\% \pm 6.6\%$ 。

六家实验室对土壤中总氟化物含量为 (219 ± 20) mg/kg、 (561 ± 43) mg/kg 和 (2240 ± 112) mg/kg 的有证标准样品进行测定，相对误差范围分别为 -4.6%~4.1%、0.9%~3.4%和 -1.8%~2.1%，相对误差最终值分别为 $0.1\% \pm 6.8\%$ 、 $2.5\% \pm 2.2\%$ 和 $-0.9\% \pm 3.0\%$ 。

方法精密度和准确度统计结果参见附录A。

12 质量保证和质量控制

12.1 样品测定前首先核查电极性能，应满足仪器及电极的使用说明要求。

12.2 每批样品分析应建立校准曲线，校准曲线的相关系数 ≥ 0.999 ；温度在 20℃~25℃之间时，氟离子浓度每改变 10 倍，电极电位变化应满足 $-58.0 \text{ mV} \pm 2.0 \text{ mV}$ 。

12.3 每批样品或每 20 个样品应测定标准系列零浓度点和一个中间浓度点，零浓度点测定结果

应低于方法检出限，中间浓度点测定结果与其标准值的相对误差的绝对值应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因，重新建立校准曲线。

12.4 每批样品应至少做两个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

12.5 每批样品应分析不少于 10%的平行样（样品数量少于 10 个时至少测定 1 个平行样），平行样测定结果的相对偏差要求 $\leq 20\%$ 。

12.6 每批样品应分析不少于 10%的加标样（样品数量少于 10 个时至少测定 1 个加标样），加标回收率应控制在 70%~120%之间。或选择随样品同步进行有证标准物质分析，结果应在保证值范围内。

13 废物的处理

实验中产生的废液和废物应集中收集，妥善保管，委托有资质的单位处理。

14 注意事项

14.1 应注意电极的清洁与维护，符合电极的使用说明要求。

14.2 在测定前应使样品达到室温，标准系列和试样应在相同环境条件下测定，电极测定温度波动不得超过 1℃。

14.3 应保证电极达到平衡（电极电位变化 $\leq 1 \text{ mV/min}$ ）时再进行样品测定。

14.4 测定过程中应保持相同的搅拌速度；若使用磁力搅拌设备，应防止搅拌时间过长导致试料温度波动过大而影响测定结果。

14.5 当测定高浓度样品后，应用水充分清洗电极至达到电极使用要求。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

六家实验室测定的精密度数据汇总见表 A.1。

表 A.1 方法精密度汇总表

项目	平均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准偏差 (%)	重复性限 r/(mg/kg)	再现性限 R/(mg/kg)
土壤水溶性氟化物	3.5	5.6~8.5	8.9	0.6	1.1
	7.7	3.2~5.7	7.0	1.0	1.8
	11.3	3.8~5.2	5.5	1.4	2.1
土壤总氟化物	527	4.1~6.0	6.8	74	120
	680	3.7~5.3	5.4	89	130
	1.14×10 ⁴	3.8~5.3	5.8	1.49×10 ³	2.28×10 ³

六家实验室测定的实际样品加标回收率准确度数据汇总见表 A.2。

表 A.2 方法准确度汇总表 (实际样品加标回收测试)

项目	本底平均值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标回收率范围 P _i / (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ / (%)
土壤水溶性氟化物	3.5	5.0	76.0~110	91.0±13.0
	7.7	10.0	73.0~110	85.7±12.4
	11.3	19.9	74.9~109	86.3±10.0
土壤总氟化物	527	497	81.5~111	96.3±12.4
	680	994	81.4~112	98.0±12.0
	1.14×10 ⁴	5.00×10 ³	80.3~115	97.5±13.8

六家实验室测定的有证标准物质准确度数据汇总见表 A.3。

表 A.3 方法准确度汇总表 (有证标准物质测试)

项目	测定平均值 (mg/kg)	真值及不确定度 (mg/kg)	相对误差范围 RE _j / (%)	相对误差最终值 $\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$ / (%)
土壤水溶性氟化物	5.2	5.1±0.6	-3.9~7.8	2.0±8.6
	10.6	10.8±1.3	-5.6~5.6	-1.7±9.4
	14.7	14.6±1.5	-2.1~6.2	0.9±6.6
土壤总氟化物	219	219±20	-4.6~4.1	0.1±6.8
	575	561±43	0.9~3.4	2.5±2.2
	2221	2240±112	-1.8~2.1	-0.9±3.0