

附件 9

《固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择
电极法（征求意见稿）》
编制说明

《固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择电极法》

标准编制组

二〇一八年五月

项目名称：固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择电极法

项目统一编号：2016-32

项目承担单位：天津市环境监测中心

编制组主要成员：关玉春、李静、郭晶晶、杨虹、赵莉、王琳

标准所技术管理负责人：朱静

监测司项目管理负责人：张宗祥

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	氟的理化性质和环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	6
3.1	主要国家、地区和国际组织相关标准分析方法.....	6
3.2	国内相关标准分析方法.....	9
3.3	国内外文献报道分析方法.....	10
3.4	与本标准的关系.....	12
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	13
4.1	标准制修订的基本原则.....	13
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	13
4.3	标准制修订的技术路线.....	14
5	方法研究报告.....	16
5.1	方法研究的目标.....	16
5.2	方法原理.....	16
5.3	试剂和材料.....	17
5.4	仪器和设备.....	17
5.5	样品.....	18
5.6	分析步骤.....	21
5.7	结果计算与表示.....	46
5.8	方法检出限、测定下限和测定上限.....	47
5.9	方法精密度和准确度.....	48
5.10	质量控制与质量保证.....	50
6	方法验证.....	51
6.1	验证方案.....	51
6.2	方法验证过程.....	52
6.3	方法验证数据统计.....	52
6.4	方法验证结论.....	52
7	与开题报告的差异说明.....	52
8	参考文献.....	53
	附一 方法验证报告.....	55

《固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择电极法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2016年4月，环境保护部办公厅下发《关于开展2016年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2016〕633号），科技标准司下达了编制《固体废物 氟的测定 碱熔离子选择电极法》的项目计划书，项目统一编号为：2016-32。由天津市环境监测中心承担本标准的制订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2016年4月任务下达后，天津市环境监测中心立即成立标准编制组，专门承担此项标准的研究制订工作，并完成了任务书和合同书的填报。编制组成员中包括有多年水质、土壤、大气以及固体废物中氟化物分析工作经验的同志和目前从事该项目分析工作的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2016年5月~9月，根据《国家环保标准制修订工作管理办法》的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，初步确定了标准制订的工作方案和技术路线。

1.2.3 编写开题报告和文本初稿

2016年10月~12月，标准编制组根据拟定的技术路线，进行了固体废物样品的采集、筛选和制样工作，同时开展了样品碱熔条件的选择、总离子强度调节缓冲溶液的选择等实验研究，并在此基础上编写了开题论证报告，形成了标准文本草案。

1.2.4 开题论证，确定标准制订的技术路线

2017年1月17日，环境保护部科技标准司在北京组织召开了本项目的开题论证会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，提出以下修改意见和建议：①将项目名称修改为“固体废物氟的测定碱熔-离子选择电极法”；②明确方法的适用范围，在标准文本中增加氟的定义；③选择合适的空白加标浓度，完善检出限的确定方法，细化方法验证方案；④按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.5 开展实验研究工作，研究建立标准方法

2017年1月~3月，标准编制组按照任务计划书的要求，以及开题论证会的意见，结合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），研究、建立本标准的实验方案，通过大量的实验研究工作，确定最佳实验条件，并编写《固体废物 氟的测定 碱熔-离子

选择电极法验证方案》。

1.2.6 召开方法验证方案专家研讨会

2017年5月,天津市环境监测中心组织由中国环境监测总站、国家环境分析测试中心、南京市环境监测中心站和沈阳市环境监测中心站等单位专家组成的专家组,对标准研究过程中提出的问题及验证方案进行了充分讨论,明确了验证方案。提出具体的意见和建议:①检出限可使用低浓度点重复测定7次的方式确定;②方法验证方案合理可行。

1.2.7 结合任务要求进行方法验证

2017年3月~4月,完成实验室内方法特性指标的验证试验。2017年5月~9月,组织6家实验室进行实验室间的方法验证,统一派发固体废物实际样品。2017年10月~11月,汇总各实验室的数据进行统计分析工作,完成《方法验证报告》。

1.2.8 编写征求意见稿及征求意见稿编制说明

2017年11月~12月,根据实验研究结果及方法验证结果,在总结分析国内外相关标准的基础上,编写了《固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择电极法》征求意见稿及编制说明。

1.2.9 标准征求意见稿技术审查会

2018年3月7日,环境保护部环境监测司在北京组织召开标准征求意见稿的技术审查会。编制组在会上对目前形成的标准文本和编制说明向专家进行了汇报。审查会委员在听取汇报后,经过质询、讨论,形成以下审查意见:①标准主编单位提供的材料齐全、内容完整;②标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研。③标准定位准确,技术路线合理可行,研究内容充分,方法验证结果可靠。审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后,提请公开征求意见:①编制说明中完善国内外相关标准方法与本标准的关系;规范方法检出限、重复性限、再现性限的有效数字保留。②标准文本中完善液态或半固态样品的制备及结果计算公式;方法检出限单位用g/kg表示,规范方法检出限的有效数字保留位数;按照样品状态分别描述样品制备方法;增加空白样品的质控要求;适当放宽精密度和准确度的质控要求。③按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

1.2.10 修改征求意见稿及征求意见稿编制说明

2018年3月~4月,按照专家意见进行标准征求意见稿和编制说明的修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 氟的理化性质和环境危害

2.1.1 氟的理化性质

氟,化学符号F,原子序数9,原子量18.998,位于元素周期表第二周期第VIIA族,元

素名来源于其主要矿物萤石的英文名 **fluorite**。常温下的氟为淡黄色气体，有刺激性臭味，有毒，沸点为-188.15℃，熔点为-219.62℃，密度 1.69g/L。氟电子排列是 $1s^2 2s^2 2p^5$ ，原子半径 64pm，在所有原子中仅大于氢原子。氟的电负性 4.0，是已知电负性最强的元素，因此，除氢、氦、氩外，氟几乎能和所有元素化合形成离子型和共价型化合物。

氟是非金属元素中化学性质最活泼的元素。氟在常温下很容易与水反应，主要生成氟化氢，也会生成过氧化氢、氧及氧氟化合物。氟是强氧化剂，几乎能与所有金属、非金属剧烈反应，并随之产生大量的热能。因此，在自然界中并不存在游离态的氟，而多以-1价态的氟化合物形式存在。

环境中的氟化物通常包括氟化氢、氟化铵、金属氟化物和非金属氟化物，有时也包括有机氟化物。部分氟化物具有挥发性，如氟化氢（HF）和四氟化硅（SiF₄）。氟化氢是无色、有强烈刺激性气味并具有腐蚀性的有毒气体，沸点为 19.54℃，干燥时的氟化氢与大多数元素及它们的氧化物都不反应，但当存在水分时，会发生剧烈反应生成氢氟酸；四氟化硅是无色的窒息性气体，极易溶于水生成氟硅酸。除锂、碱土金属和镧系元素的氟化物难溶于水外，其它金属氟化物均易溶于水，因此，在环境中具有较强的迁移性。在酸性条件下，氟与许多元素有形成络合物的趋势，如铝、硅、铁、镁等都易与氟形成较稳定络合物。

2.1.2 氟的环境危害

氟在地壳中的平均含量为 0.072%，土壤中的氟含量差异较大，主要与母岩、成土母质及土壤的类型有关，据中国环境监测总站研究，我国 4093 个不同土壤（A）层样品平均含氟量为 478mg/kg；在自然环境中，空气中的氟含量较低，通常为 0.04~1.2ppb^[1]。天然水体中氟化物的浓度波动较大，并且与构成河床的岩石、土壤含氟量以及氟化物的溶解度有关。一般情况下，我国河流水的氟含量通常较低，一般在 0.01~0.3mg/L 之间；湖水的氟含量通常也低于 0.5mg/L，但是分布在地下热水和矿泉水附近的湖泊含氟量较高，例如我国阿拉善的黄羊湖，含氟量高达 6.2mg/L^[2]；地下水中的含氟量受流经岩石类型的影响差异很大，通常其含量在 1~25mg/L 之间。我国海水氟含量范围通常为 0.4~0.9mg/L^[3]。

氟是动物和人体必需的微量元素，与人体生命活动及牙齿、骨骼组织代谢密切相关，适量的氟可以促进牙齿珐琅质对细菌酸性腐蚀的抵抗力，防止龋齿，成人每日氟的摄入量约为 1~1.5mg，过量摄入则会影响健康，产生氟斑牙，甚至引起氟骨症等。除饮食摄入外，氟化物还可通过呼吸道、皮肤等途径进入人体。短时间摄入大剂量可溶性氟化物，会引起急性氟中毒，高浓度的含氟气体进入呼吸道后，刺激鼻和上呼吸道，引起粘膜溃疡和上呼吸道炎症，重者可引起化学性肺炎、肺水肿和反应性窒息。长期接触过量的氟化物，会引起以骨骼改变为主的全身性疾病，称为工业性氟病，一般先损及躯干骨，以后累积长骨，严重病例可因骨骼畸形压迫神经，影响正常生活和工作能力。我国职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值化学有害因素》（GBZ 2.1-2007）^[4]中对氟化物（不含氟化氢，按 F 计）的时间加权平均容许接触浓度规定为 2 mg/m³。

含氟固废的最主要来源是工业生产，凡是以含氟矿物、氟盐或氢氟酸为原材料或辅料的工业生产行业，如电解铝、磷肥、钢铁、玻璃（含玻璃纤维）、砖瓦陶瓷等行业以及化工行业，在生产过程中均会形成含氟副产物，这些副产物中只有一小部分可以得到回收再利用，而绝大部分成为了固体废物。这些含氟固废中不仅包括氟化钠等水溶性氟化物，还包括了大量的以氟化钙、氟化铅等难溶或微溶的氟化物，比如以氟化钙为主要成分的萤石，被金属冶炼、陶瓷、化工等众多行业作为助熔剂使用，在工业生产过程中也就随之产生了大量的废弃助熔剂，这些废弃助熔剂因含氟量较高目前全部作为固体废物处置。

除了常见的固态含氟固废外，还存在一定数量的液态含氟固废，例如在开采石油过程中生成的含油钻井废液，其含氟量可达 2486 mg/kg^[5]；液晶屏生产制造过程中产生的以氢氟酸和氟硅酸为主要成分的抛光废液，其含氟量在 10%~20%^[6]；氟硼酸盐电镀工艺中产生的氟硼酸电镀液，其含氟量可达 200 mg/L^[7]。这些液态固废因含有有机物或含有 Si⁴⁺和 B⁴⁺等能和氟离子组成稳定配合物的干扰离子，只有通过碱熔或蒸馏等前处理方式去除干扰后才能对其准确测定。

除此，在处理含氟废水时产生的污泥、人类生活产生的各种废弃物和垃圾，均含有氟化物成分。阎常锋^[8]对多家垃圾厂的焚烧灰渣进行取样分析，实验证明垃圾焚烧飞灰中氟的沉积多以氟化物的形态存在，且含量范围通常在 0.05%~0.52%。这些含氟固废如果得不到有效处置直接堆存、填埋，或者在没有处理设施的情况下，直接进行焚烧，都会破坏生态环境，危害人体健康。

在众多工业生产行业中，电解铝行业是产生含氟固废的最典型行业，其生产原理采用的是熔盐电解法，以氧化铝和氟化盐为原材料，在电解过程中，由于高温电解质不断渗透进入槽内衬并与槽内衬组分反应，从而对内衬结构造成破坏，这些被破坏的废槽衬就成为铝电解工业中不可避免的废料。拆除的废槽内衬材料中，含有高浓度的氟化物和微量氰化物，其中氟化盐的含量在 50%以上^[9]，且所含氟化物具有强烈的腐蚀性，因此废槽衬属危险废物。《固体废物鉴别通则》（GB 34330-2017）^[10]中将“电解铝阳极炭块残极”明确列为固体废物；《建设项目竣工环境保护验收技术规范电解铝》（HJ/T 254-2006）^[11]中规定“电解槽大修废料，主要为阴极碳块、阴极内衬及保温材料和耐火砖等，吸附氟化物属危险固废，阳极炭渣属一般固废”；《美国联邦法规》中，电子代码为 40 e-CFR §268 的《关于土地批准和土地处理的限制》同样将电解铝槽衬列为特殊危险废物，并规定禁止进行填埋处理。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 固体废物中氟的相关环境控制标准

我国现行固体废物相关控制标准，主要包括固体废物污染控制标准、危险废物鉴别方法标准和其它相关技术规范三个部分。其中，涉及氟的含量的相关标准，固体废物污染控制标准中有《危险废物填埋污染控制标准》（GB18598-2001）和《医疗废物焚烧炉技术要求（试

行)》(GB 19218-2003); 危险废物鉴别方法标准中有《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 和《危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别》(GB5085.6-2007), 前者是按照浸出液浓度进行评价, 后者是按照毒性物质含量进行评价; 其它相关技术规范类标准中有《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》(HJ 662-2013) 和《长江三峡水库库底固体废物清理技术规范》(HJ 85-2005), 二者分别对入窑废料的氟含量以及长江三峡水库库底固体废物的浸出液中的氟化物浓度的具体限值做了相关要求 (详见表 2-1)。

表 2-1 固废中氟化物的相关环境控制标准

类别	标准名称	项目	浓度限值		
固体废物污染控制标准	危险废物填埋污染控制标准 (GB 18598-2001)	无机氟化物 (不包括氟化钙)	100 mg/L (稳定化控制限值)		
	医疗废物焚烧炉技术要求 (试行) (GB 19218-2003)	F ⁻	一级	二级	三级
			10 mg/L	10 mg/L	20 mg/L
危险废物鉴别方法标准	危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别 (GB 5085.6-2007)	有毒物质	氟化铝	≥3%	
			氟化钠		
氟化铅					
氟化锌					
氟硼酸锌					
	危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别 (GB 5085.3-2007)	无机氟化物 (不包括氟化钙)	100 mg/L (浸出液中浓度限值)		
其它相关技术规范	水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范 (HJ 662-2013)	氟元素 (F)	0.5% (入窑物料中氟元素含量)		
其它相关技术规范	长江三峡水库库底固体废物清理技术规范 (HJ 85-2005)	氟化物	10mg/L (浸出液浓度)		

由表 2-1 可见, 大部分控制标准中规定的限值为固废浸出液中氟化物的浓度, 即水溶性氟, 可按照《固体废物氟化物的测定离子选择电极法》(GB/T 15555.11-1995) 或《固体废物 氟离子、溴酸根、氯离子、亚硝酸根、氰酸根、溴离子、硝酸根、磷酸根、硫酸根的测定离子色谱法》(GB 5085.3 附录 F) 进行测定。因此, 本标准制定不包含固体废物浸出液中氟化物的测定。

《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》(HJ 662-2013) 由于需要控制的是入

窑物料中总氟的含量，尚无与之匹配的标准分析方法，亟需建立与之配套的固体废物中氟化物总量测定的标准分析方法，以保证该技术规范的完整性和可行性。

2.2.2 环保工作的需要

随着资源开发和现代工业的发展，固体废物的种类与数量日益增加，对人类环境造成的危害也愈发严重。我国传统的固体废物处置方式包括堆存、焚烧、填埋等，普遍利用率不高，同时受到土地资源、资金投入等诸多限制，加之带来的二噁英、臭气、重金属和地下水污染等诸多环境污染隐患，这些固废处置方式的弊端日渐凸显。由联合国环境规划署发起，至今共 151 个缔约国签署的《控制危险废料越境转移及其处置巴塞尔公约》^[14]中提到，水泥生产过程中危险废物协同处理的方法被认为是对环境无害的处理方法。

水泥窑协同处置工业固体废物（简称 ISWCCK）是指在水泥生产过程中使用工业固体废弃物，并从中回收物质和能量的过程。这种方法一方面可以利用水泥窑、炉吸收废弃物焚烧产生的有毒有害气体，另一方面废弃物燃烧后的残渣可以作为水泥原料煅烧水泥熟料，真正实现零排放，同时焚烧过程中的热量可以循环利用进行余热发电及供暖。我国于 2014 年 3 月 1 日起开始实施的《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》（HJ 662-2013）^[15]中 6.6.8 规定“协同处置企业应根据水泥生产工艺特点，控制物料入窑的氯（Cl）和氟（F）元素的投加量，以保证水泥的正常生产和熟料质量符合国家标准。氟元素含量不应大于 0.5%”，即需要对入窑固体废物的氟的总量进行分析测定。因此，为了配套满足《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》（HJ 662-2013），贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，进一步实现对各类固体废物中总氟含量的准确监测和精密控制，为固体废物的无害化、减量化、资源化处理提供有力的数据支撑，制订出切实可行、准确精密的固体废物中氟的总量的标准分析方法势在必行。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区和国际组织相关标准分析方法

目前主要国家和国际组织测定总氟含量的前处理方法主要有碱熔-水蒸气蒸馏法、直接蒸馏法、氧弹燃烧法和高温水解法等；氟化物的测定方法有离子选择电极法、氟试剂比色法和离子色谱法等，具体情况见表 3-1。

表 3-1 国外相关标准分析方法

序号	国家或机构组织	方法标准号	适用范围	前处理方式	测定方法	测定范围 (mg/L)
1	ISO	10359-2-1994	水	碱熔-水蒸气蒸馏	离子选择电极	0.2~2000
2	ASTM	D 1179-16	水	直接蒸馏	离子选择电极	0.1~2.6
3		D 3270-13	植物组织	灰化-碱熔-直接蒸馏	氟试剂比色	0.1~1.6
4		D 3761-10	煤	氧弹燃烧	离子选择电极	---
5	ASTM	D 5987-96	煤和焦炭	高温燃烧水解	离子选择电极/ 离子色谱	---
6	EPA	Method 3401	水	直接蒸馏	氟试剂比色	0.1~1.4
7		Method 3402	水	直接蒸馏	离子选择电极	0.1~1000
8		Method 5050 Method 9056	固体废物、 原油、废油 和燃料等	氧弹燃烧	离子色谱法	0.05mg/L (MDC) *
9	DIN	38405-4-1985	水、污泥	碱熔-水蒸气蒸馏	离子选择电极	0.2~2000
10	BS	6068 -2.48:1995	水	碱熔-水蒸气蒸馏	离子选择电极	0.2~2000
11	KS	I ISO 10359-2-2014	水	碱熔-水蒸气蒸馏	离子选择电极	0.2~2000
12	JIS	K0102-2016 (34)	水	水蒸气蒸馏	氟试剂比色	4~50μg
13					离子选择电极	0.1~100

注：MDC (Minimum Detectable Concentration) 最小检测浓度。

国际标准化组织的 ISO 10359-2-1994(Water quality — Determination of fluoride — Part

2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation)^[18]详述了水中无机总氟化物的测定方法。方法适用于氟离子含量大于 0.2mg/L 的高度污染的无机废水的测定。测定范围为 0.2~2000 mg/L。测定过程包括碱熔分解、水蒸气蒸馏去干扰、电位测定三个步骤。先将 500 ml 水样置于镍盘中,用氢氧化钠溶液将水样调节至 pH11~12,蒸发浓缩至 30 ml 左右,然后转入镍坩锅中,慢慢蒸干,表面覆盖 2 g 氢氧化钠,将坩锅加热至 400~500℃,保持 10 min,冷却后用少量水溶解,将溶解物转移至蒸馏瓶中,然后加入硫酸和磷酸,通过水蒸气蒸馏的方式,使样品中的氟以氟硅酸或氟氢酸的形式蒸出,用氢氧化钠溶液吸收。取 25 ml 馏出液,加入同体积缓冲溶液,将 pH 调至 5.2±0.2 后,用离子选择性电极进行测定。

美国材料与试验协会 ASTM D1179 - 16 (Standard Test Methods for Fluoride Ion in Water)^[19]包含两个测试方法,其中方法 A 为水中总氟的测定方法。测定范围为 0.1~2.6 mg/L。该方法不适用于高盐水和含油废水的测定。测定方法采用的是酸解直接蒸馏法。取 400ml 蒸馏水于蒸馏瓶中,然后缓慢加入 200 ml 浓硫酸,缓慢加热至 180℃,以除去蒸馏装置和氟化物的污染,然后加入 300 ml 水样,继续加热至 180℃,收集馏出液。馏出液用离子选择电极测定。

美国材料与试验协会 D3270 - 13 [Standard Test Methods for Analysis for Fluoride Content of the Atmosphere and Plant Tissues (Semiautomated Method)]^[20]详述了大气和植物组织样品中总氟的半自动标准试验方法,测定范围为 0.1~1.6 µg/ml。其中植物样品的测试方法是将样品清洁干燥并研磨后,加入氧化钙灰化,然后加入 3 g 氢氧化钠在 600℃ 马弗炉中加热 3 min,进行碱熔。冷却后将样品放入半自动微量蒸馏仪,自动加入硫酸进行蒸馏,馏出物采用氟试剂分光光度法于 624 nm 处自动进行测定。

美国环境保护局 EPA Method 3401 [Fluoride, Total (Colorimetric, SPADNS with Bellack Distillation)]^[21]为水中总氟的测定方法,采用贝拉克蒸馏后氟试剂比色法测定。测定范围为 0.1~1.4 mg/L。该方法适用于饮用水、地表水、盐水、生活和工业废水中总氟的测定。贝拉克蒸馏法即直接蒸馏法,蒸馏过程与 ASTM D1179 - 16 相同。在高氯样品蒸馏时,按照与氯离子 5:1 (mg/mg) 的比例加入硫酸银。馏出液采用氟试剂分光光度法于 570nm 比色测定。

美国环境保护局 EPA Method 3402 [Fluoride (Potentiometric, Ion Selective Electrode)]^[22]为水中氟化物的离子选择性电极测定方法。测定范围为 0.1~1000 mg/L。该方法适用于饮用水、地表水和盐水、生活和工业废水中氟化物的测定。该方法不包括前处理的测定,但是规定若需要测定样品的总氟含量,样品应经过贝拉克蒸馏后,再采用离子选择电极法测定。

EPA Method 5050 和 EPA Method 9056 分别是 SW-846 规定的固体废物中总氟含量的前处理方法和测定方法。SW-846^[23]是美国环境保护局评价固体废物的物理化学实验方法。EPA Method 5050 (BOMB PREPARATION METHOD FOR SOLID WASTE) 为固体废物的氧弹制备方法,适用于固体废物、原油、废油、燃料以及相关物质的全氯、或其它卤素(溴和氟)

以及其它元素（硫和氮）的测定。EPA Method 9056（DETERMINATION OF INORGANIC ANIONS BY ION CHROMATOGRAPHY）为无机阴离子的离子色谱测定方法，适用于固体废物样品的氧弹燃烧法的收集液以及所有水样中的阴离子如氯化物、氟化物、溴、硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐和硫酸盐测定，其中氟化物的最低检出浓度为 0.05 mg/L。

德国标准 DIN 38405-4-1985 [German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; anions (group D) ; determination of fluoride (D 4)]^[24]详述了水、废水和污泥中总氟的标准测试方法。测定范围为 0.2~2000 mg/L。测定原理和测定步骤与 ISO 10359-2-1994 相同，同样是采用先碱熔消解，然后水蒸气蒸馏法去干扰，最后用离子选择电极法测定的过程。

3.2 国内相关标准分析方法

由于本标准的制订是要针对固体废物中的氟的总量进行测定，即需要一定的前处理方式，因此对国内各类固态样品涉及氟的相关标准分析方法进行了查阅，将其中包含样品前处理的即测定对象为样品中氟的标准方法进行总结归纳（见表 3-2）。

表 3-2 国内总氟测定相关标准分析方法

序号	方法标准号	测定对象	前处理方式	测定方法	检出限 /测定范围
1	HJ 873-2017	土壤	碱熔	离子选择电极	63 mg/kg
2	GB/T 22104-2008	土壤	碱熔	离子选择电极	2.5 μ g
3	WS/T 88-2012	煤和土壤	高温燃烧水解	离子选择电极	——
4	GB/T 4633-2014	煤	高温燃烧水解	离子选择电极	——
5	GB/T 5009.18-2003	食品	碱熔-蒸馏	氟试剂比色	1.25mg/kg
6	NY/T 1374-2007	植物	低温碳化-碱熔	离子色谱	0.1 mg/kg
7	SN/T 2762-2011	进口石墨	碱熔	离子色谱	——
8	GB/T 1819.15-2006	锡精矿	碱熔	离子选择电极	0.02%~3.00%
9	GB/T 3884.5-2012	铜精矿	碱熔	离子选择电极	0.01%~0.50%

注：方法名称见参考文献[25]~[33]。

3.3 国内外文献报道分析方法

目前,国内外科研工作者针对固体废物中氟的测定研究较少,其中戴向东^[5]等对油气勘探开发过程中产生的钻井废液采取碱熔法、蒸馏法和碱熔-蒸馏法三种不同方式的预处理,然后用离子选择电极法进行氟含量的测定,实验证明碱熔-蒸馏法能将氟从钻井废液中最大程度的蒸馏出来,消除了基体对氟测定的干扰,测定结果的加标回收率最高,精密度良好;胡颖^[34]在对电解铝厂槽衬的氟吸附情况进行研究时,总氟的测定方法采取的是在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 介质中加热蒸馏的方式,馏出液用离子选择电极法测定;赵仕林^[35]等对稀土生产硫酸废液中的含氟量进行了测定研究,前处理方式采取以 HClO_4 为介质,用水蒸气将氟分离出来,以碱液吸收,然后用氟试剂分光光度法进行测定,加标回收率和变异系数满足分析要求;黄娟娟^[36]等建立了一种核磁共振波谱测定钽、铌生产的废液中氟含量的方法,用氢氧化钠中和酸,使各种形式的氟转化为单一的氟离子,使得峰形简化,消除大量阳离子的干扰,利用 F-NMR,以三氟乙酸钠为内标,用内标及外标法分别测定废液中氟的含量,取得了较好的效果。B.I.Silverira 等在对电解铝产生废物——废槽衬中的氟化物和氟化物含量做评价研究时,对总氟的测定采取了灰化-碱熔-蒸馏后离子选择电极法测定^[37]。Susan E. J. Buykx 研究了在土壤、废物和建筑材料中同时提取溴化铵、氯离子、氟化物和硫酸盐的方法,证明碱熔提取法是氟化物的最接近全量的测定方法^[38]。

将氟的相关分析方法按照前处理过程和处理后试样的测定两个环节进行划分,并分别进行归纳和比较。在前处理方法中,主要有碱熔法、蒸馏法、碱熔-蒸馏、高温燃烧水解法和氧弹(或氧瓶)燃烧法五种。

碱熔法的原理是将待测试样与强碱性物质混合,在高温熔化状态下进行复分解反应,使其中的难溶或不溶组分变成可溶性物质。蒸馏法包括水蒸气蒸馏和直接蒸馏两种形式,二者的基本原理都是将样品中的氟化物以氟硅酸或氢氟酸的形式蒸出,进行冷凝回收富集从而达到与其他元素分离的目的。水蒸气蒸馏是在试样中加入高氯酸后,将蒸馏瓶中的液体加热到 130°C 时,通入水蒸气,并将蒸馏温度控制在 130°C ,将试样中的氟蒸出;直接蒸馏法利用的是沸点较高的硫酸将试样中的氟蒸出,为避免硫酸盐被带出,温度需控制在 180°C 。碱熔-蒸馏即先将样品进行高温碱熔处理,待冷却后,将坩埚内的熔融物溶解后转移至蒸馏瓶中,以水蒸气蒸馏或直接蒸馏的方式将试样中的氟蒸出,然后对富集后的馏出液进行测定。高温燃烧水解法是将样品与石英砂混合后,在氧气和水蒸气的气流中经过有机物燃烧和无机物热解两个阶段,使氟化物全部释放出来,并定量地转入冷凝水中。氧弹(或氧瓶)燃烧法是将样品置于充有常压或高压氧的密闭容器中进行燃烧,样品中的氟转化为氟化氢等无机形态,并被完全释放出来,然后用吸收液吸收。

相比较而言,高温燃烧水解法和氧弹燃烧法对于试样中氟化物的分解更为完全,理论上更适宜作为固体废物氟的全量测定的前处理方法,但是在实际操作过程中,这两种方法都对人员要求较高,需要严格控制实验过程才能保证实验结果的准确度,且均需要特定的仪器或

装置，不利于大范围推广。而蒸馏法的最主要问题是只能将试样中的酸溶性氟化物蒸出，样品分解不完全，而氟化物在高温碱性条件下的分解更为完全^[38]。碱熔-蒸馏法虽然解决了这一问题，但是整个实验过程冗长，装置复杂，操作繁琐，难以实现批量测定。

碱熔法虽然在熔融样品时会引入大量的碱熔剂，对后续的测定产生干扰，但是这一干扰可以轻易的通过调节 pH 予以消除。同时，碱熔过程可以将样品中的各种稳定的无机氟络合物分解，并通过沉淀后取上清液的方式去除 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等金属干扰离子，即使试液中仍含有少量金属阳离子，也可以通过在测定过程中，加入含有掩蔽剂的总离子强度调节缓冲溶液的方式予以消除。除此，碱熔法还具有操作方便快捷的优势，更适宜批量测定。因此，本标准选择碱熔法作为固体废物中氟的总量测定的样品前处理方法。

被测样品在经过适当的前处理后，其中的各种形态的氟化物均转化成可溶性氟离子，即可用化学法或仪器法进行测定。目前，有关氟的常用定量方法有容量法、分光光度法、原子吸收光谱法、流动分析法、色谱法和离子选择电极法。

容量法测定氟含量分为硝酸钍滴定法和络合滴定法两种，这两种方法都存在指示剂易与其它物质发生颜色反应从而产生干扰的缺点，且检出限较高。分光光度法测定氟化物，最常用的为茜素磺酸锆比色法和氟试剂比色法，前者为褪色反应，后者为增色反应，其缺点是选择性较差，当某些共存离子也与试剂发生反应时，影响测定结果，且测定范围较小。原子吸收光谱法（AAS），是利用处于基态的气态原子对特征辐射的吸收来进行氟的分析测定，分为火焰法和石墨炉法两种。陈剑刚^[39]等利用石墨炉原子吸收光谱法测试了血清中总氟含量，实验结果显示氟含量在 20~100ug/L 时具有良好的线性关系，检测范围较小。流动分析包括流动注射分析（FIA）和连续流动分析（CFA）两种方法，二者测定氟化物都利用的是氟试剂比色法的基本原理，前者采取的是离线蒸馏，后者采取的是在线蒸馏，虽然分析速度快，试剂消耗少，但是仪器价格昂贵，分析成本较高。

色谱法测量氟化物，包括离子色谱法（IC）、气相色谱法（GC）和高效液相色谱法（HPLC）三种。离子色谱法（IC）可以在很短的时间内分离和定量测定离子种类，具有简单、稳定性高、重现性好等优点。但是，由于氟离子在阴离子交换分离柱中保留较弱，非常容易洗脱。其色谱峰常常与系统峰（水负峰）几乎在同一时间出现，形成干扰^[40]。气相色谱法需要对分析物进行衍生化处理，其原理是根据烷基硅烷水解生成硅醇，与氟反应生成气态氟化硅，然后用顶空气相色谱法（FID）直接进样定量分析。高效液相色谱法是以液体作为流动相，并采用颗粒极细的高效固定相的色谱柱分离技术，根据样品的具体情况采用峰面积或峰高法进行定量测量。这两种方法灵敏度高，检出限低，更适合于样品中氟的痕量分析。但是，操作复杂，分析过程耗时较长，同时需要熟练的和有经验的实验人员，且仪器价格高，不利于推广。

离子选择电极法，是测定氟化物较为快捷的方法之一，原理是氟电极中的氟化镧单晶膜对游离氟离子产生选择性的响应，电位差随溶液中氟离子的活度改变而变化，电位变化符合

能斯特方程，根据电位差求出氟离子浓度。离子选择电极法测定氟化物的最大问题在于只能测定游离氟化物，当待测液中有金属离子存在时，会形成氟络合物，难以对其进行准确测定。但是这一问题可以通过在总离子强度调节缓冲溶液中加入掩蔽剂的方式轻易解决，目前常用的掩蔽剂有柠檬酸盐、CDTA 和钛-铁试剂等。该方法作为氟离子浓度的经典标准分析方法，具有广泛基础，技术成熟，且具有设备简单、操作方便、测量范围广，灵敏度高、分析速度快，尤其是不受样品溶液的粘度、颜色或悬浮物的影响等优点。因此，本标准选择用离子选择电极法作为固体废物样品碱熔后试样的测定方法。

3.4 与本标准的关系

本标准碱熔和校准部分主要参考了《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》(GB/T 22104-2008)，但是在碱熔条件、缓冲溶液组成和校准部分均有所不同。本标准测定对象为固体废物，考虑到固体废物的特性，因此在碱熔温度和碱熔时间上与 GB/T 22104-2008 相比有所提高和延长；而且固体废物的基质较为复杂，在缓冲溶液的选择上加入了柠檬酸以提高其金属离子的掩蔽能力；校准部分采用标准曲线法。具体异同见表 3-3。

本标准液态固废样品的制备主要参照 ISO 10359-2-1994，但是去掉了 ISO 10359-2-1994 中的蒸馏去除干扰这一步骤，因为本标准采用的缓冲溶液与 ISO 10359-2-1994 不同，掩蔽能力更强，且固体废物中通常含氟量较高，可以直接通过稀释来消除干扰，具体异同见表 3-3。

表 3-3 本方法与国内外标准的异同

方法	GB/T 22104-2008	ISO 10359-2-1994	本标准
适用范围	土壤	废水	固体废物
前处理	NaOH 碱熔	NaOH 碱熔—蒸馏	NaOH 碱熔
碱熔条件	2 g NaOH	2 g NaOH	3 g NaOH
	550℃~570℃， 20min	400℃~500℃， 10min	①360℃， 10min； ②500℃， 10min； ③600℃， 30min；
缓冲溶液	TISAB I :1mol/L 柠檬酸钠； TISAB II：六次甲基四胺-硝酸钾-钛铁试剂	冰醋酸-氯化钠-CDTA	1mol/L 柠檬酸钠+ 26 g 柠檬酸
曲线是否加入空白试液	是	否	否

方法	GB/T 22104-2008	ISO 10359-2-1994	本标准
适用范围	土壤	废水	固体废物
曲线范围	0 μg~200 μg	5 μg~250 μg	5 μg~500 μg

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

按《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010)要求制定本标准,本着重点突出,内容准确,数据真实,言简意赅,方法可操作性强的原则制定本标准。

(1) 本方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010)要求进行方法检出限和测定范围的测定。方法检出限满足《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》(HJ 662-2013)和《危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6 -2007)等相关标准的要求。

(2) 本方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求。

实验室内对多种代表性固废实际样品进行平行测定及加标回收测定,六家实验室对统一样品进行测试,精密度和准确度良好,方法检出限、精密度和准确度统计结果能够满足方法特性指标的要求。

(3) 本方法具有普遍适用性,易于推广使用。

本标准结合了氟化物分析技术发展趋势和国内监测机构能力现状,所制订的固体废物中氟的总量的分析方法,能适应我国绝大部分环境监测及相关实验室的仪器设备、技术能力。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准规定了测定固体废物中氟的碱熔-离子选择电极法。

本标准适用于固体废物中氟的测定。

4.2.2 主要技术内容

(1) 碱熔条件和离子选择电极测定条件的选择:碱熔条件包括碱熔剂种类、碱熔剂用量、碱熔温度以及碱熔时间选择、升温方式的选择等;对熔融后试样的离子选择电极法测定条件的选择,包括总离子强度调节缓冲溶液、仪器条件、环境条件等。

(2) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010)的要求,组织六家实验室进行方法验证,验证主要内容包括:方法检出限、测定下限、精密度及准确度等特

性指标。

4.3 标准制修订的技术路线

本标准制订的技术路线图，见图 4-1。

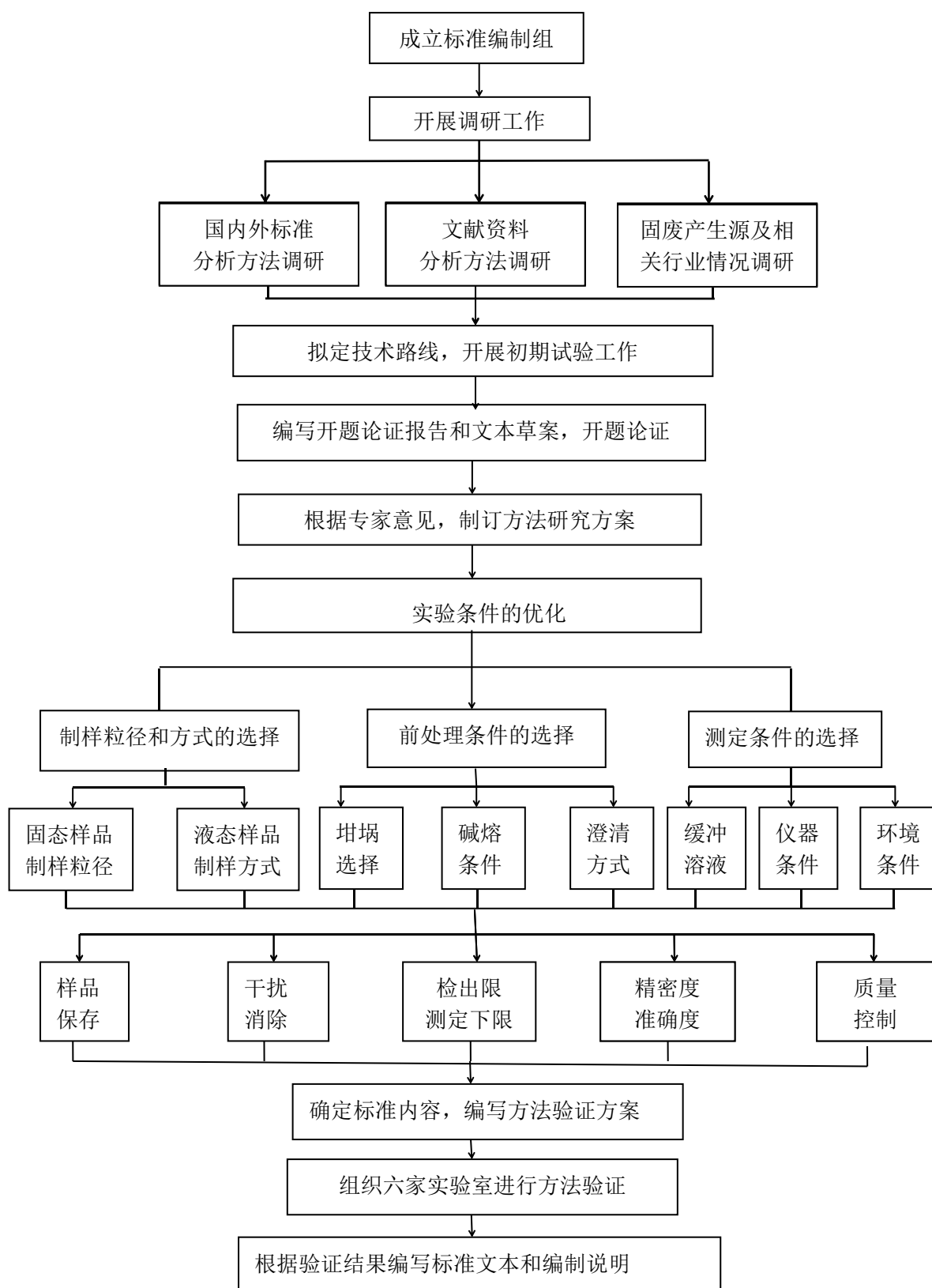


图 4-1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 研究建立固体废物中氟的测定的碱熔-离子选择电极法。

(2) 标准内容包含详细的适用范围、详细操作步骤和注意事项，方法检出限、精密度和准确度能够满足相关标准的要求。

5.2 方法原理

离子选择电极的工作原理是将离子选择性电极（指示电极）和参比电极插入试液后，组成测定各种离子活度的电池，电池电动势为：

$$E = K \pm \frac{2.303RT}{nF} \log a_i$$

其中，离子选择电极作正极时，对阳离子响应的电极取正号，对阴离子响应的电极取负号。

氟离子选择电极的氟化镧单晶膜对氟离子产生选择性的对数响应，氟电极和参比电极在被测溶液中构成原电池，在电极膜和溶液界面间发生离子交换和扩散作用，使得两相界面原有的电荷分布改变，形成双电层，从而产生了膜电位。由于内参比电极电位固定，内参比溶液的离子活度恒定，所以离子选择电极电位只随溶液中氟离子活度的变化而改变，两者关系符合能斯特方程：

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{F^-}$$

由于离子选择电极测量的是溶液中的活度，而在环境监测工作中需要测定的是离子的浓度，因此需要在活度和浓度之间建立定量关系。离子活度 a_i 与离子浓度 C_i 的比率称为活度系数，用 f_i 表示：

$$f_i = \frac{a_i}{C_i}$$

溶液中离子的活度系数与离子强度有关，二者关系可以用德拜-休克尔（Debye-Huckel）活度因子方程式表示：

$$\lg f_i = -AZ_i^2 \sqrt{\mu}$$

式中 A 是与温度和溶剂有关的常数，与溶液浓度无关， Z_i 是离子的电荷， μ 是离子强度，因此在测量时，通过加入一定量的总离子强度调节剂的方式来控制总离子强度恒定，则离子活度系数 f_i 成为定值，使得离子选择电极法的测定值为离子浓度，而不是离子活度。因此，在总离子强度调节缓冲溶液存在下，测得的电极电位与试液中氟离子浓度的对数在一

定范围内成正比。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水。

5.3.1 盐酸溶液：1+1 (V/V)。

量取 100 ml 盐酸，用水稀释至 200 ml。

说明：此溶液用于调节总离子强度调节缓冲溶液和碱熔后试样的 pH 值。浓盐酸具有挥发性，配制时应置于通风橱中。

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

称取 0.8 g 氢氧化钠，用水溶解后稀释至 100ml，混匀。

说明：此溶液用于溶解溴甲酚紫，这是由于溴甲酚紫几乎不溶于水，但是可以溶于稀碱溶液。

5.3.3 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB)。

称取 294 g 柠檬酸钠和 26 g 柠檬酸，加入约 900 ml 水溶解后，用 1+1 (V/V) 盐酸溶液或 5 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 约为 5.5，稀释至 1 000 ml，混匀。贮于聚乙烯瓶中，4℃ 冰箱中保存，临用时取出，放至室温后使用。

说明：此溶液是用于掩蔽试样中金属离子带来的干扰和调节样品 pH 值。

5.3.4 溴甲酚紫指示剂： $\rho(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S})=0.4\text{ g/L}$ 。

称取 0.10 g 溴甲酚紫，溶于 10 ml 浓度为 0.2 mol/L 的氢氧化钠溶液中，用水稀释至 250 ml。

说明：配制方法参照《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》(GB/T 22104-2008)，经验证将氢氧化钠溶液用量调至 10 ml 未对实验结果产生影响，为便于操作，将氢氧化钠溶液用量由 9.25 ml 调至 10 ml。

5.3.5 定性滤纸。

试样的过滤必须使用定性滤纸，定量滤纸在制造过程中使用氢氟酸除硅，对样品测定结果产生正干扰。

5.4 仪器和设备

5.4.1 离子计或酸度计：精度 0.1 mV。

5.4.2 马弗炉：800℃及以上。

5.4.3 电热板：具有温控功能，最高温度可设定至 200℃。

5.4.4 分析天平：感量 0.1 mg。

5.4.5 筛：直径 0.15 mm (100 目)。

5.5 样品

5.5.1 样品的保存

5.5.1.1 保存容器

由于含氟固废样品中有存在氢氟酸的可能，而氢氟酸与玻璃中的二氧化硅反应生成四氟化硅，对玻璃容器产生腐蚀，因此本标准规定样品应贮存于聚乙烯瓶中。

5.5.1.2 保存条件

我国《工业固体废物采样制样技术规范》（HJ/T 20-1998）中要求“样品保存期为1个月，易变质的不受此限制”，在国内外相关标准方法中，有关氟化物样品的保存条件要求见表5-1。

表 5-1 国内外相关标准中的电极斜率要求

标准号	标准名称	保存要求
GB 15555.11-1995	《固体废物氟化物的测定离子选择电极法》	若样品为中性可保存数月
ISO 10359-2-1994	Water quality — Determination of fluoride — Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation	3 天
HJ/T 91-2002	《地表水和污水监测技术规范》	低温（0~4℃） 避光

标准编制组分别选择污水厂污泥和含氢氟酸的混酸废液作为固废实际样品，保存方式按避光、非避光、常温、低温（0~4℃）组合成不同形式，在不同保存时间下测定样品中氟的含量，每个样品平行测定三次，计算结果平均值，进行比较，见表5-2、图5-1和5-2。

表 5-2 样品保存实验测试结果

保存时间 (d)	污水厂污泥测定结果平均值 (g/kg)				混酸废液测定结果平均值 (g/kg)			
	避光		非避光		避光		非避光	
	常温	低温	常温	低温	常温	低温	常温	低温
0	0.886	0.891	0.883	0.879	0.100	0.100	0.100	0.101
3	0.892	0.883	0.894	0.882	0.101	0.102	0.099	0.099
7	0.873	0.876	0.887	0.886	0.100	0.101	0.100	0.100
14	0.881	0.874	0.888	0.873	0.099	0.101	0.099	0.100
30	0.877	0.881	0.872	0.882	0.099	0.100	0.099	0.101
45	0.884	0.887	0.879	0.878	0.098	0.099	0.099	0.100

注：低温即保存温度为 0~4℃。

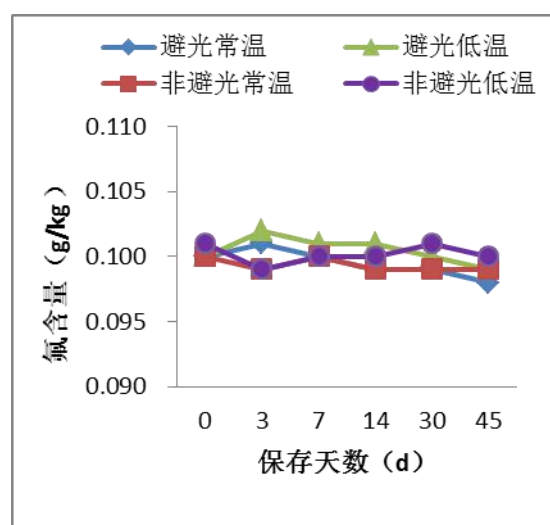
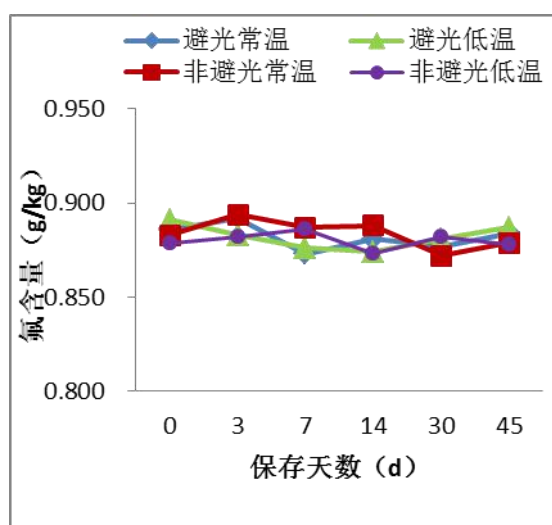


图 5-1 保存方式对污水厂污泥测定结果的影响图

图 5-2 保存方式对混酸废液测定结果的影响图

根据图 5-1 和 5-2，两种固废实际样品的测定结果在 45 天内均变化较小，测定结果平均值无明显差异，因此，结合《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20-1998)中的样品保存要求，本标准将固体废物中氟的保存条件规定为“样品应贮存于聚乙烯瓶中，密封可保存 30 d。”

5.5.2 样品的制备

5.5.2.1 固态样品制样粒径的选择

《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20)和《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298)中均没有对固废样品的粒径作出具体要求，在其他固体废物相关标准中，只有《工业废渣监测检验方法》以及《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284-84)、《城镇垃圾农用控制标准》(GB 8172-87)和《农用粉煤灰中污染物控制标准》(GB 8173-87)所依据的相关分析方法中，对样品的粒径要求过 100 目筛。选择某污水处理厂污泥和电镀废渣为实际样品，分别过 60 目筛和 100 目筛，比较测定结果，见表 5-3。

表 5-3 样品粒径选择实验测试结果

平行号		样品粒径			
		60 目		100 目	
		污水厂污泥	电镀废渣	污水厂污泥	电镀废渣
测定结果 (g/kg)	1	0.881	3.16	0.835	3.52
	2	0.716	3.67	0.852	3.49
	3	0.860	3.79	0.889	3.47
	4	0.748	3.22	0.899	3.75
	5	0.721	3.31	0.911	3.84
	6	0.789	3.15	0.804	3.95

平行号	样品粒径			
	60 目		100 目	
	污水厂污泥	电镀废渣	污水厂污泥	电镀废渣
平均值 (g/kg)	0.79	3.38	0.86	3.67
标准偏差 S (g/kg)	0.08	0.28	0.05	0.21
相对标准偏差 RSD (%)	10.2	8.3	5.8	5.8

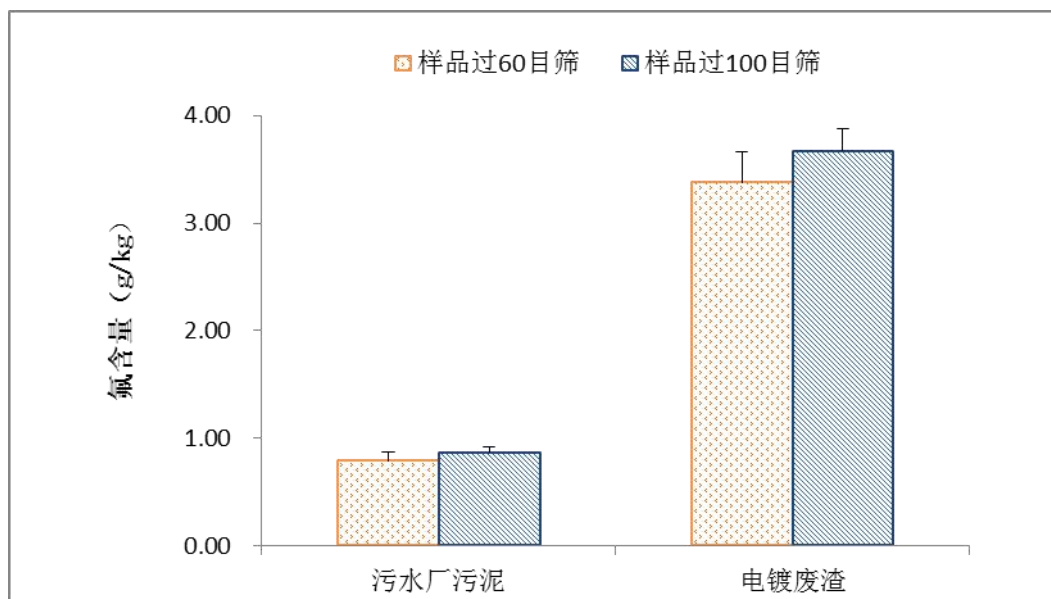


图 5-3 制样粒径对样品测定结果的影响

由表 5-3 和图 5-3, 过 100 目筛的样品不仅测定结果平均值要高于过 60 目筛的样品, 且精密度也好于后者, 这说明样品粒径越小, 样品的均匀性越好, 熔出率也越高。因此, 为保证样品熔融效果, 本标准选择过 100 目筛作为固废样品制样的粒径要求。

5.5.2.2 液态样品制样方式的选择

对于液态或无需干化的半固态固废样品, 制备过程参考 ISO 10359-2-1994: “取适量水样于镍盘中, 用 5 mol/L 氢氧化钠将样品 pH 值调至 11~12 后, 在电热板上蒸发至约 30 ml 后转移至镍坩埚, 继续蒸发至完全干燥。由于镍盘不常见, 选择用烧杯代替镍盘, 将水样在烧杯中蒸发至 30ml 后再转移至镍坩埚中”。但是实际操作中发现, 在烧杯中蒸发后, 仍有部分样品残渣附着在烧杯壁上, 无疑会造成样品损失, 而直接将液态样品取样后放入镍坩埚中进行蒸发干燥, 可有效的避免这一情况, 对液态含氟固废样品进行加标回收率实验, 比较测定结果, 结果见表 5-4。

表 5-4 液态样品制样方式选择实验测试结果

平行号		制样方式			
		ISO-10359-2-1994		直接于镍坩锅中蒸发干燥	
		液态固废	液态固废加标	液态固废	液态固废加标
测定结果 (μg)	1	937	1.26×10^3	978	1.38×10^3
	2	937	1.32×10^3	978	1.44×10^3
	3	897	1.26×10^3	937	1.32×10^3
	4	937	1.32×10^3	978	1.44×10^3
	5	978	1.32×10^3	978	1.38×10^3
	6	897	1.26×10^3	937	1.44×10^3
平均值 \bar{x}, \bar{y} (μg)		930	1.29×10^3	964	1.40×10^3
加标量 μ (μg)		500		500	
加标回收率 P (%)		72.0		87.1	

由表 5-4 测定结果可知，直接将样品取于镍坩锅中进行蒸发干燥，可以有效地避免样品的损失，加标回收率高于 ISO-10359-2-1994 的制样方式，因此，本标准选择液态或无需干化的半固态样品的制样方式为：直接称取 1.0 g~10.0 g 的样品于镍坩锅中，用氢氧化钠溶液将待测样品的 pH 调至 11~12，开盖置于电热板上，在通风橱中以 120℃~150℃ 进行浓缩蒸发，直至完全干燥。

5.6 分析步骤

5.6.1 试样的制备

5.6.1.1 固态样品取样量的选择

固废样品不仅种类众多，而且含氟量也差异较大，在本标准编制组采集到的大量固废实际样品中，含氟量范围低至 0.01%，高至 50%，跨度较大，因此在取样量固定的情况下很难满足固体废物中如此大范围的氟的测定需求。同时由于精度为 0.1 mg 的分析天平在允许误差范围内的最小取样量为 0.1000 g，因此，标准编制组最终将固体废物样品的取样量规定为 0.10 g~0.25 g（精确到 0.0001 g），以最大程度上满足不同含氟量的固废样品的测定。

5.6.1.2 液态样品取样量的选择

当固体废物为液态或无需干化的状态时，考虑到固废样品通常含氟量较高，且取样量应有足够的代表性和可操作性，标准编制组将此类固体废物样品的最低取样量规定在 1.0 g。

最高取样量的选择考虑到最佳碱熔效果，样品蒸干后所残留的干物质含量不应超过 3 g 氢氧化钠所能熔融的最大固态物质含量，同时，蒸干样品时，样品量不宜超过所用坩锅容积的 1/2 以防止外溅，综合以上因素，最终将液态或无需干化的固废样品的最高取样量定在 10.0 g。

5.6.1.3 液态样品干燥温度的选择

对于液态或无需干化的半固态样品，在制备时，用 5 mol/L 的氢氧化钠溶液将待测样品的 pH 调至 11~12 后，开盖置于电热板上，以 120℃~150℃ 蒸发至干。将干燥温度设置在 120℃~150℃，是由于样品在碱性条件下，极易因受热引起激烈反应，从而发生迸溅，造成样品损失，因此，必须保证整个蒸发干燥的过程平稳进行，同时考虑在使用电热板作为加热工具时，经常出现受热不均匀的现象，因此本标准编制组最终将干燥温度规定为 120℃~150℃ 这一范围，同时要时刻注意观察，避免因过热而引起试样飞溅。

5.6.1.4 碱熔条件的选择

(1) 正交实验

碱熔条件包括碱熔温度、碱熔时间、碱熔剂用量以及碱熔剂的组成四个因素。碱熔温度即在整个碱熔升温过程中马弗炉所达到的最终温度；碱熔时间是指在这一最终温度维持恒温的时间；碱熔剂的组成常见的主要有 NaOH、KOH、Na₂O₂、Na₂CO₃ 和 Na₂O₂-NaOH、NaOH-KOH 混合碱熔剂几种。

在上述碱熔剂中，Na₂O₂ 多在岩石矿物氟的测定中被使用，如《锡精矿化学分析方法氟量的测定离子选择电极法》(GB/T 1819.15-2006)，但是 Na₂O₂ 属于一级无机氧化剂，具有极强的氧化性，同时具有燃烧和爆炸的危险性。固体废物相比较岩石矿物而言，其基质成分不仅呈现复杂多样的特点，而且往往具有未知性，一旦其中含有某些强还原性物质，在实验过程中极易引起燃烧或爆炸，严重危害实验人员安全，所以本标准方法未予采用。Na₂CO₃ 由于其熔点较高为 851℃，因此其熔融试样的温度通常选择在 900℃ 左右，而在这一温度下只能采用铂金坩埚作为碱熔容器，铂金坩埚价格昂贵，大大提高了实验成本，难以实现批量使用，不利于标准方法的普及推广。因此，选择了 NaOH、KOH 以及 NaOH-KOH (1:1) 三种不同组成的碱熔剂进行测定比较。

将碱熔温度、碱熔时间、碱熔剂用量以及碱熔剂的组成四个因素分别选择了三个水平(见表 5-5)，采用正交表 L₉ (3⁴) 设计实验，为保证样品的均匀性，避免干扰物质的存在，因此选择水系沉积物标准样品 GSD-17 作为正交实验的样品进行测定，以 6 次平行测定结果的平均值作为评价指标，初步判断四个因素影响氟测定结果的主次关系，找出最佳组合，实验结果见表 5-6 和表 5-7。

表 5-5 碱熔条件因素水平表

因素	A	B	C	D
水平	碱熔温度 (°C)	碱熔时间 (min)	碱熔剂用量 (g)	碱熔剂
1	500	20	2.0	NaOH-KOH
2	600	30	3.0	KOH
3	700	50	6.0	NaOH

表 5-6 碱熔条件正交试验测定结果

因素 试验号	A	B	C	D	测定结果 (g/kg)
1	1	1	1	1	0.409
2	1	2	2	2	0.436
3	1	3	3	3	0.409
4	2	1	2	3	0.454
5	2	2	3	1	0.427
6	2	3	1	2	0.418
7	3	1	3	2	0.409
8	3	2	1	3	0.413
9	3	3	2	1	0.396

表 5-7 各因素水平正交试验结果统计

因素 水平		A	B	C	D
		碱熔温度 (°C)	碱熔时间 (min)	碱熔剂用量 (m:m)	碱熔剂组成
测定结果	1	0.418	0.424	0.413	0.411
平均值	2	0.433	0.425	0.429	0.421
(g/kg)	3	0.406	0.408	0.415	0.425
极差 R (g/kg)		0.027	0.017	0.016	0.014

采用极差法对正交试验结果进行统计分析，由表 5-7 中极差 R 值大小可知：（1）在四个因素选择的水平内，影响氟的测定结果的主次关系为 $A > B > C > D$ ，即碱熔温度的影响最为显著，其次是碱熔时间、碱熔剂用量和碱熔剂组成。（2）由表 5-7 得出的最佳碱熔条件组合为 $A_2B_2C_2D_3$ ，由此，将碱熔条件初步设定为碱熔温度为 600°C，碱熔时间为 30 min，碱熔剂用量为 3.0 g，碱熔剂选择 NaOH，并以此为基础，按照各因素对氟测定结果影响由大到小的顺序，固定其它三种因素，分别进行单因素多水平检验。

（2）碱熔温度的选择

以上述正交试验结果为基础，即在碱熔剂为 NaOH，碱熔剂用量为 3.0 g，碱熔时间为 30min 的条件下，在 400°C、500°C、550°C、600°C、650°C、700°C 以及 800°C 的不同碱熔温度下，对水系沉积物标准样品 GSD-17 以及固废实际样品电镀废渣分别进行 6 次平行测定，比较测定结果的平均值，以进一步确定最佳碱熔温度，结果见图 5-4。

由图 5-4 可知，碱熔温度在 500°C 以下时，样品测定结果明显偏低，说明样品的分解并不完全；在 550°C 到 650°C 区间，水系沉积物标准样品的测定结果已经趋于稳定，而对于电镀废渣来说，由于样品本身的结构特性，且含氟量较高，当碱熔温度达到 600°C 时，样品中氟的测定结果才达到趋于稳定的状态。在 650°C 到 800°C 这一温度区间，两种样品中氟的测

定结果均出现小幅下降的趋势,这主要是由于温度过高,NaOH 与试样的反应加剧,因 NaOH 爬壁导致的样品溢出现象增多,同时镍坩埚的被腐蚀程度加深。因此,本标准编制组将固体废物的碱熔温度最终确定为 600℃。

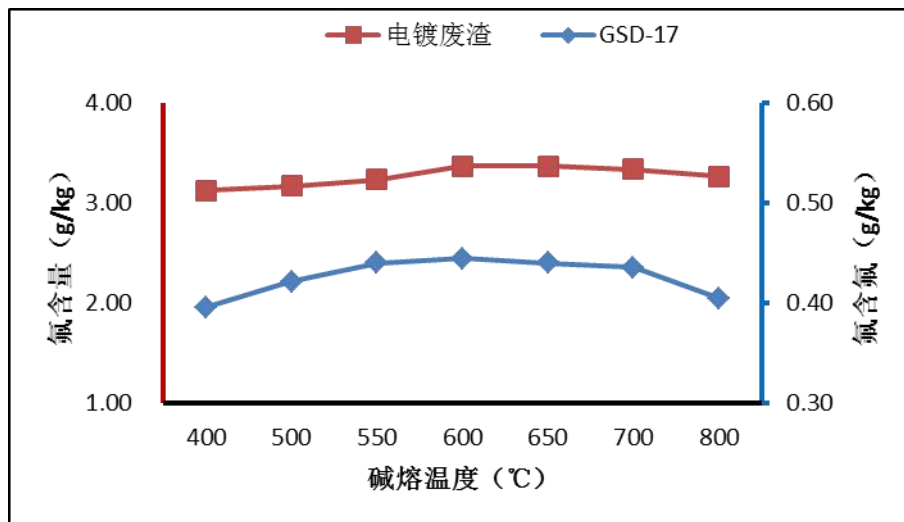


图 5-4 碱熔温度对样品测定结果的影响

(3) 碱熔时间的选择

在碱熔剂为 NaOH, 碱熔温度为 600℃, 碱熔剂用量为 3.0 g 的条件下, 分别将碱熔时间设置为 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min 以及 60 min, 对水系沉积物标准样品 GSD-17 以及实际样品电镀废渣各进行 6 次平行测定, 比较测定结果的平均值, 以进一步确定最佳碱熔时间, 结果见图 5-5。

如图 5-5 所示, 碱熔时间在 20 min 以内时, 样品中氟的测定结果随碱熔时间的延长而增加, 当碱熔时间达到 20 min 以后, 水系沉积物标准样品和电镀废渣的样品测定结果均趋于稳定, 随碱熔时间的延长并未出现测定结果显著增加的现象, 这说明在这一时间范围内, 样品中氟化物的分解已经基本达到完全。当碱熔时间超过 50 min 后, 其测定结果有小幅下降的趋势, 同样是由 NaOH 爬壁导致的样品溢出现象增多而引起, 从而造成测定结果偏低。同时, 镍坩埚也出现了较为严重的腐蚀现象。因此, 本标准编制组将固体废物的碱熔时间最终确定为 30min。

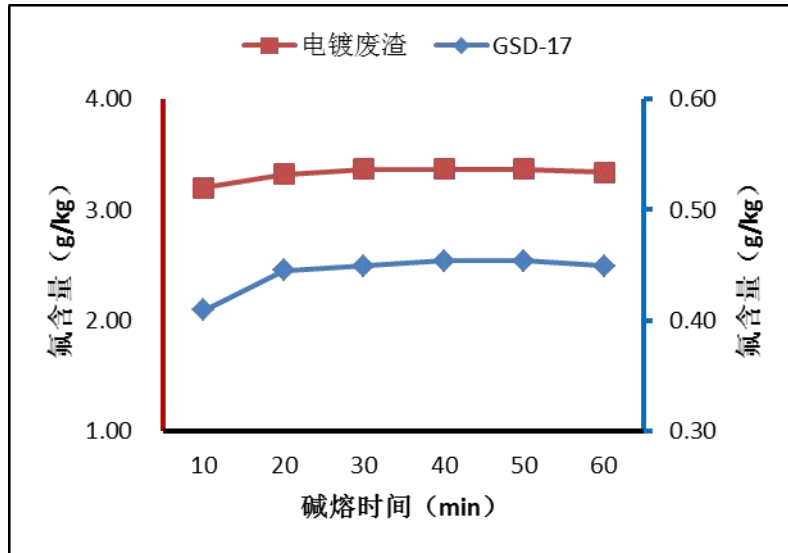


图 5-5 碱熔时间对样品测定结果的影响

(4) 碱熔剂用量的选择

在碱熔剂为 NaOH，碱熔温度为 600℃，碱熔时间为 30min 的条件下，将碱熔剂用量调整为 1.0 g、2.0 g、3.0g、4.0 g、6.0 g、10.0 g 和 15.0 g，对水系沉积物标准样品 GSD-17 以及实际样品电镀废渣分别进行 6 次平行测定，比较测定结果的平均值，以进一步确定最佳碱熔剂用量，结果见图 5-6。

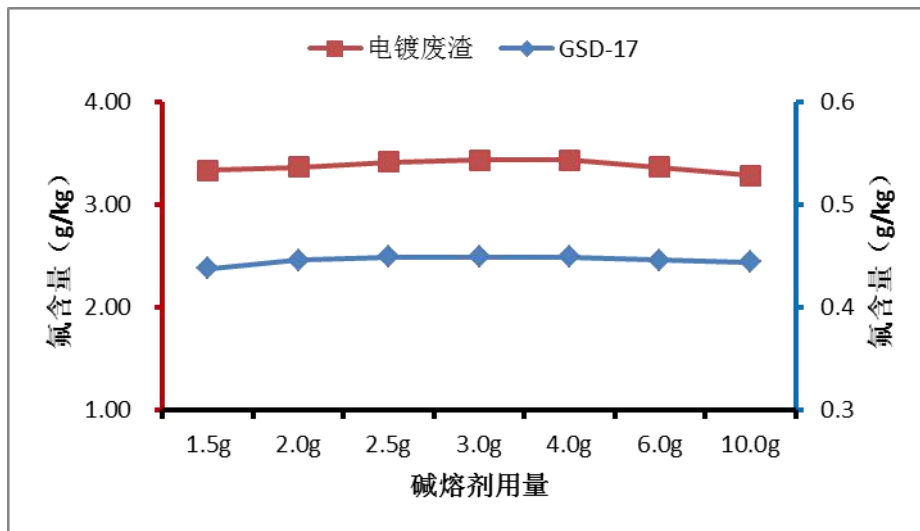


图 5-6 碱熔剂用量对样品测定结果的影响

从图 5-6 可以看出，在碱熔剂用量低于 2.0 g 时，样品的测定结果随碱熔剂用量的增加呈上升趋势，说明样品的分解在碱熔剂用量低于 2.0 g 时难以达到完全，测定结果偏低。沉积物标准样品 GSD-17 在碱熔剂用量达到 2.0 g 以后，样品结果已经趋于稳定，而电镀废渣的测定结果在碱熔剂用量达到 3.0 g 以后才趋于稳定，随着碱熔剂用量的继续增加，二者的

测定结果基本维持恒定，当碱熔剂用量增加至 10.0 g 以后，两个样品的测定结果均出现了小幅下降的趋势，这是由于镍坩埚的容量有限，NaOH 用量增加导致其爬壁现象明显增多，部分样品溢出，导致样品测定结果降低。

为验证 3.0 g NaOH 能够满足大部分常见固体废物含氟量的测定，标准编制组继续对含氟量较高的实际固废样品（废弃助熔剂）加入不同用量的 NaOH，每组平行测定 6 次，对测定结果进行比较，见表 5-8。

表 5-8 废弃助熔剂样品测定结果

平行样品编号		NaOH 用量					
		3 g	6 g	9 g	12 g	15 g	20g
测定 结果 (g/kg)	1	474	492	433	402	488	399
	2	510	435	466	484	369	407
	3	492	483	517	467	404	448
	4	468	455	498	454	384	489
	5	496	442	466	421	468	371
	6	501	461	500	390	413	401
标准偏差 S (g/kg)		16.2	22.5	30.7	37.7	47.2	42.3
平均值 (g/kg)		490	461	480	436	421	419
相对标准偏差 RSD (%)		3.4	4.9	6.4	8.7	11.3	10.1

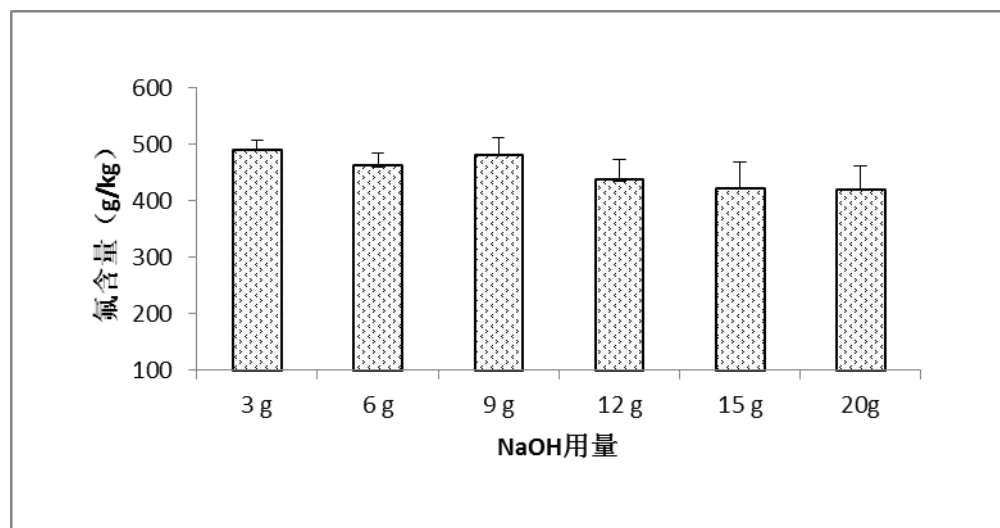


图 5-7 不同 NaOH 用量对废弃助熔剂测定结果影响

由表 5-8 和图 5-7 测定结果可知，随着 NaOH 用量的增加，样品测定结果没有显著增加，用量在达到 9 g 以上时，测定结果出现下降趋势，相对标准偏差也随之增加，这是由于 NaOH 用量过大导致样品普遍出现了爬壁现象，样品也随之溢出，造成测定值偏低，精密度变差，由此可见 3.0 g NaOH 能够满足大部分常见固体废物含氟量的测定。

(5) 碱熔剂的选择

在碱熔温度为 600℃，碱熔时间为 30min，碱熔剂用量为 3.0 g 的条件下，分别以 NaOH、KOH、NaOH-KOH（二者按 1:1 重量比，覆盖顺序为 NaOH-KOH-样品）、KOH-NaOH（二者按 1:1 重量比，覆盖顺序为 KOH-NaOH-样品）为碱熔剂，对水系沉积物标准样品 GSD-17 以及实际样品电镀废渣分别进行 6 次平行测定，比较测定结果的平均值，以进一步确定最佳碱熔剂，结果见图 5-8。

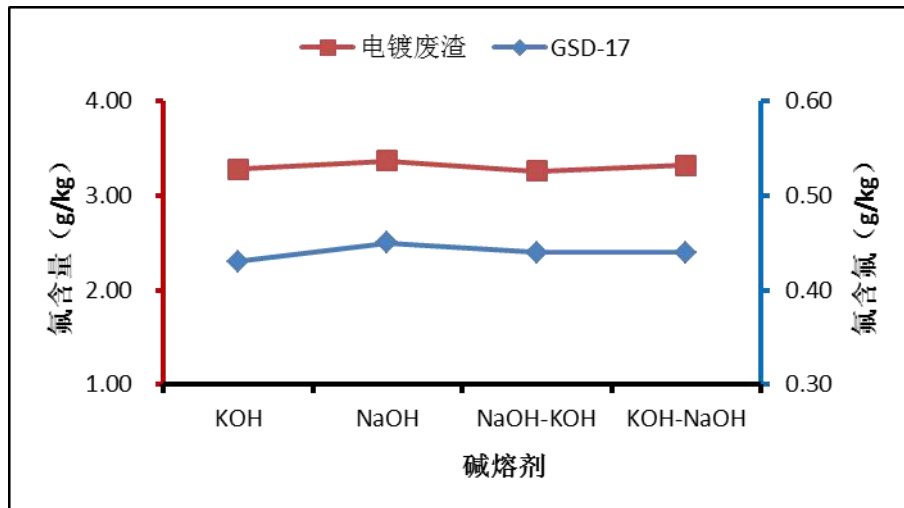


图 5-8 碱熔剂对样品测定结果的影响

由图 5-8 可以看出，碱熔剂对水系沉积物标准样品以及实际样品电镀废渣的测定结果均值并无显著差异，基本维持在同一水平，其中 NaOH 的测定结果均值略高于其他三种碱熔剂的测试结果。但是通过对比四组不同碱熔剂的 6 个平行数据，NaOH 在作为碱熔剂时测定样品的标准偏差明显要小于其他三组数据，精密度更好，见表 5-9、图 5-9 和 5-10。这主要是由于 KOH 的碱性较强，在高温熔融环境中，反应较为剧烈，与 NaOH 单独作为碱熔剂相比较，其样品外溢现象有所增加，从而造成整个测定结果的重现性和精密度略差。

表 5-9 不同碱熔剂实验结果

平行号	GSD-17				电镀废渣				
	KOH	NaOH	NaOH-KOH	KOH-NaOH	KOH	NaOH	NaOH-KOH	KOH-NaOH	
测定结果 (g/kg)	1	0.413	0.459	0.448	0.414	3.59	3.28	3.59	3.59
	2	0.435	0.440	0.426	0.440	3.20	3.25	3.26	3.02
	3	0.416	0.456	0.467	0.437	3.26	3.23	3.02	3.44
	4	0.467	0.448	0.440	0.448	3.18	3.44	3.18	3.29
	5	0.450	0.445	0.440	0.467	3.02	3.44	3.29	3.29
	6	0.413	0.467	0.414	0.456	3.44	3.59	3.19	3.29
平均值 (g/kg)	0.43	0.45	0.44	0.44	3.28	3.37	3.26	3.32	

平行号	GSD-17				电镀废渣			
	KOH	NaOH	NaOH-KOH	KOH-NaOH	KOH	NaOH	NaOH-KOH	KOH-NaOH
标准偏差 S (g/kg)	0.023	0.010	0.019	0.019	0.21	0.15	0.19	0.19
相对标准偏差 RSD (%)	5.4	2.3	4.4	4.4	6.5	4.5	5.9	5.8

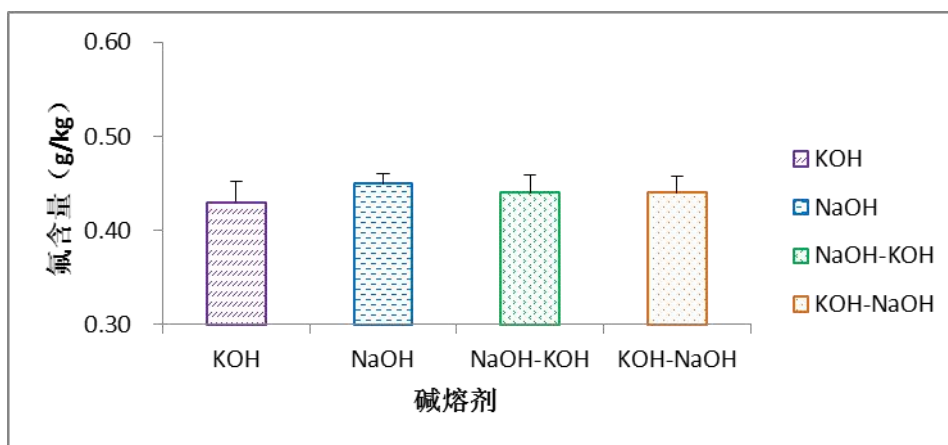


图 5-9 碱熔剂对水系沉积物标准样品 GSD-17 测定结果的影响

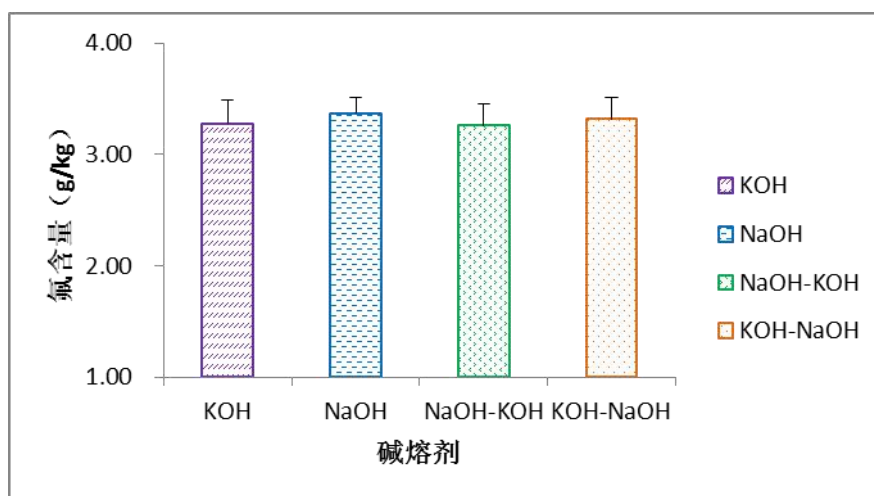


图 5-10 碱熔剂对实际样品电镀废渣测定结果的影响

在实际操作过程中还发现，单独使用 KOH 作为碱熔剂时，由于其碱性要强于 NaOH，熔融后的试样呈绿色，说明坩埚中的金属镍被同时熔出并进入试液，不仅成为测定过程中人为引入的杂质离子，同时对镍坩埚也形成了一定的腐蚀，降低了镍坩埚的使用寿命。

(6) 升温方式的选择

马弗炉从室温直接升至 600℃ 通常需要 15~20min 左右，由于 NaOH 在高温熔融过程中

极易因受热出现爬壁现象，而通过延长升温时间，使整个升温过程缓慢进行，能够有效的减少这一现象，因此需要使用带有程序温控功能的马弗炉。在程序式升温过程中，往往通过增加一段预熔融恒温时间来达到延缓升温过程的目的，而预熔融温度通常选择在碱熔剂的熔点附近，NaOH 的熔点为 318℃，因此大多数以 NaOH 为碱熔剂的参考文献中，选择 300℃ 作为样品的预熔融温度。但是，标准编制组在实验过程中发现，由于 NaOH 放置在加盖的镍坩埚中，即使马弗炉温度设定在 300℃，其坩埚内的温度却不到这一温度，因此难以实现预熔融的目的。

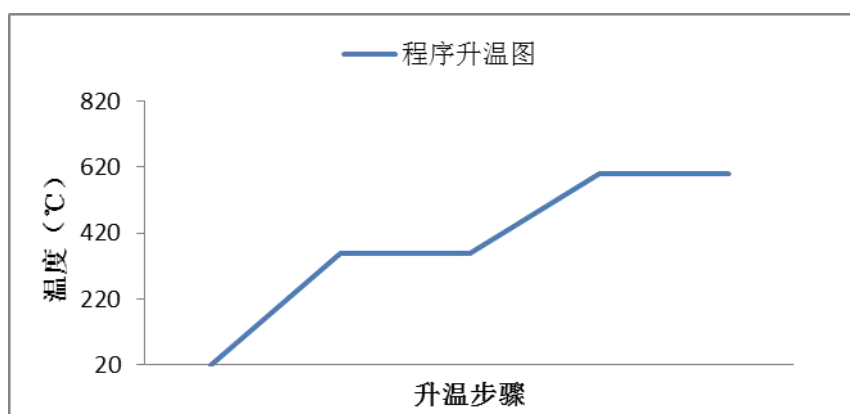


图 5-11 程序升温示意图

图 5-11 为马弗炉程序升温示意图，阶段 1 为马弗炉从室温升至预熔融温度的过程，阶段 2 为预熔融温度下维持恒温的过程，阶段 3 为马弗炉从预熔融温度升至 600℃ 的过程，阶段 4 为 600℃ 恒温 30min 的过程。按照这一示意图，对整个程序升温过程做正交实验，以确定最佳升温程序。

由于阶段 4 的温度和恒温时间已经在碱熔温度的选择实验中完成，所以整个程序升温过程的影响因素只剩下：预熔融温度、预熔融时间、阶段 1 升温时间以及阶段 3 升温时间四个因素，对四个因素分别选择三个水平（见表 5-10），采用正交表 $L_9(3^4)$ ，对水系沉积物标准样品 GSD-17 进行测定，以 6 次平行测定结果的平均值作为评价指标，以确定最佳升温程序。实验结果见表 5-11 和 5-12。

表 5-10 程序升温因素水平表

因素 水平	A	B	C	D
	预熔融温度 (°C)	预熔融时间 (min)	阶段 1 升温时间 (min)	阶段 3 升温时间 (min)
1	300	5	15	15
2	360	10	20	20
3	400	30	25	25

表 5-11 程序升温正交试验测定结果

因素 试验号	A	B	C	D	测定结果 (g/kg)
1	1	1	1	1	0.427
2	1	2	2	2	0.454
3	1	3	3	3	0.449
4	2	1	2	3	0.460
5	2	2	3	1	0.477
6	2	3	1	2	0.468
7	3	1	3	2	0.455
8	3	2	1	3	0.464
9	3	3	2	1	0.427

表 5-12 程序升温正交试验结果统计

因素 水平		A	B	C	D
		预熔融温度 (°C)	预熔融时间 (min)	阶段 1 升温时间(min)	阶段 3 升温时间 (min)
测定结果 平均值 (g/kg)	K1	0.443	0.447	0.453	0.444
	K2	0.468	0.465	0.447	0.459
	K3	0.449	0.448	0.460	0.458
极差 R (g/kg)		0.025	0.018	0.013	0.015

采用极差法对正交试验结果进行统计分析，由表 5-12 中极差 R 值大小可知：（1）在程序升温过程中四个因素选择的水平范围内，影响氟的测定结果的主次关系为 A>B>D>C，即预熔融温度的影响最为显著，其次是预熔融时间、阶段 3 升温时间和阶段 1 升温时间。（2）由表 5-12 得出的最佳程序升温条件组合为 A₂B₂C₃D₂，由此，将升温程序初步设定为预熔融温度为 360°C，预熔融时间为 10min，阶段 1 升温时间为 25min，阶段 3 升温时间为 20min，以此为基础，按照各因素对氟测定结果影响由大到小的顺序，固定其它三种因素，每个因素设置 6 个不同的水平，分别进行单因素多水平检验，具体见表 5-13。实验结果见图 5-12。

表 5-13 程序升温单因素试验不同水平设置数据表

水平 因素	1	2	3	4	5	6
预熔融温度 (°C)	300	320	340	360	380	400
预熔融时间 (min)	5	10	15	20	25	30
阶段 3 升温时间 (min)	10	15	20	25	30	35
阶段 1 升温时间 (min)	10	15	20	25	30	35

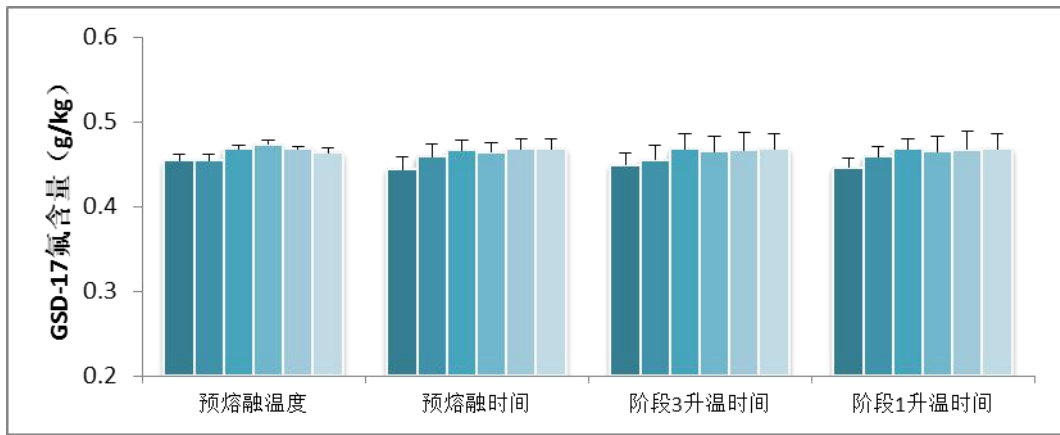


图 5-12 程序升温单因素试验测定结果数据图

从图 5-12 的结果可以看出，在预熔融温度的选择实验中，将预熔融温度设置在 360℃ 时的测定结果要高于其他温度时的测定结果；预熔融时间从 10min 起测定结果不再有显著变化，继续延长该段时间不具有明显意义；阶段 3 和阶段 1 的升温时间从 20 min 起测定结果变化较小，继续延长该阶段的升温时间对测定结果影响较小。

由上述实验结果可知，最佳程序升温条件选择为阶段 1 升温时间为 20min，预熔融温度为 360℃，预熔融恒温时间为 10min，阶段 3 升温时间为 20 min，阶段 4 为 600℃ 恒温 30min，见表 5-14。

表 5-14 固体废物碱熔消解升温控制程序

升温步骤	升温时间 (min)	碱熔温度 (°C)	保持时间 (min)
1	20	室温~360	—
2	—	360	10
3	20	360~600	—
4	—	600	30

但是标准编制组在进行方法验证的前期准备工作中发现，大部分实验室所使用的马弗炉只具有恒温时间控制功能，而无法控制升温时间，因此，为扩大本标准方法的普及率，标准编制组结合前期实验结果，通过增加二次恒温时间（见表 5-15）来保证整个实验升温程序的稳定性，并通过实验结果证明可以达到相同的碱熔效果。

表 5-15 固体废物碱熔消解恒温控制程序

升温步骤	碱熔温度 (°C)	保持时间 (min)
1	360	10
2	500	10
3	600	30

按照表 5-14 和表 5-15 两种控温两种方式，分别对实际样品电镀废渣和液态含氟固废样

品（由硫酸和氢氟酸组成的混酸废液）进行 6 次平行测定，并对测定结果进行两个独立总体均值的 t 检验，结果见表 5-16。

表 5-16 样品升温方式实验结果

平行号		污水厂污泥		电镀废渣	
		表 5-14 温控方式	表 5-15 温控方式	表 5-14 温控方式	表 5-15 温控方式
测定结果 (g/kg)	1	0.885	0.880	3.54	3.55
	2	0.871	0.883	3.49	3.44
	3	0.878	0.889	3.51	3.48
	4	0.871	0.900	3.56	3.57
	5	0.902	0.904	3.48	3.6
	6	0.887	0.892	3.45	3.53
平均值 (g/kg)		0.88	0.89	3.51	3.53
标准偏差 S (g/kg)		0.012	0.010	0.041	0.060
检验统计量 T		1.57		0.674	
检验临界值 $t_{0.01}(10)$		3.169		3.169	

由表 5-16 可以看出，污水厂污泥和电镀废渣的检验统计量 T 均小于 $\alpha=0.01$ 时对应的检验临界值 t，即在 99% 的置信水平下，两种控温方式的测定结果无明显差异。因此，本标准编制组最终将表 5-15 的温控步骤作为固体废物中氟碱熔的升温方式。

(7) 坩埚种类的选择

目前，在实验室常用坩埚中，能够满足固体废物碱熔条件的主要有铂-金坩埚、石墨坩埚和镍坩埚。选择三种不同种类但规格相同的坩埚，其他实验条件相同的情况下进行空白测定，结果如表 5-17。

表 5-17 不同类型坩埚空白值测定结果

序号	空白 (μg)		
	铂-金坩埚	石墨坩埚	镍坩埚
1	0.121	0.121	0.121
2	0.142	0.142	0.142
3	0.142	0.162	0.101
4	0.121	0.121	0.121
5	0.142	0.142	0.142
6	0.121	0.121	0.121
7	0.121	0.121	0.121
平均值	0.13	0.133	0.124

序号	空白 (μg)		
	铂-金坩埚	石墨坩埚	镍坩埚
标准偏差 S (μg)	0.012	0.017	0.015
相对标准偏差 RSD (%)	9.3	12.8	12.1

由表 5-17 可以看出, 三种不同类型的坩埚在空白试验的测定结果平均值并无明显差异, 精密度也基本在同一水平。由于铂金坩埚价格昂贵, 不适用于批量分析, 而石墨坩埚本身存在强度较差, 易损坏的缺点, 且分析成本也高于镍坩埚, 因此, 本标准编制组最终选择镍坩埚作为固体废物碱熔的容器。

(8) 坩埚规格的选择

镍坩埚的常见规格有 30 ml、50 ml 和 100 ml 三种, 用三种不同规格的镍坩埚, 分别以电镀废渣和生活垃圾作为实际样品进行测定, 比较测定结果, 见表 5-18 和图 5-13。

表 5-18 不同规格坩埚实际样品测定结果

序号	电镀废渣 (g/kg)			生活垃圾 (g/kg)		
	30ml	50ml	100ml	30ml	50ml	100ml
1	3.55	3.34	3.29	0.414	0.492	0.495
2	2.88	3.14	3.57	0.495	0.524	0.522
3	3.24	3.19	3.14	0.402	0.488	0.498
4	2.92	3.29	3.44	0.488	0.443	0.531
5	2.75	3.57	3.29	0.404	0.467	0.526
6	3.02	3.59	3.44	0.400	0.506	0.507
7	3.44	3.15	3.44	0.498	0.526	0.557
平均值 (g/kg)	3.11	3.32	3.37	0.44	0.49	0.52
相对标准偏差 RSD (%)	9.8	5.8	4.3	11.0	6.4	4.3

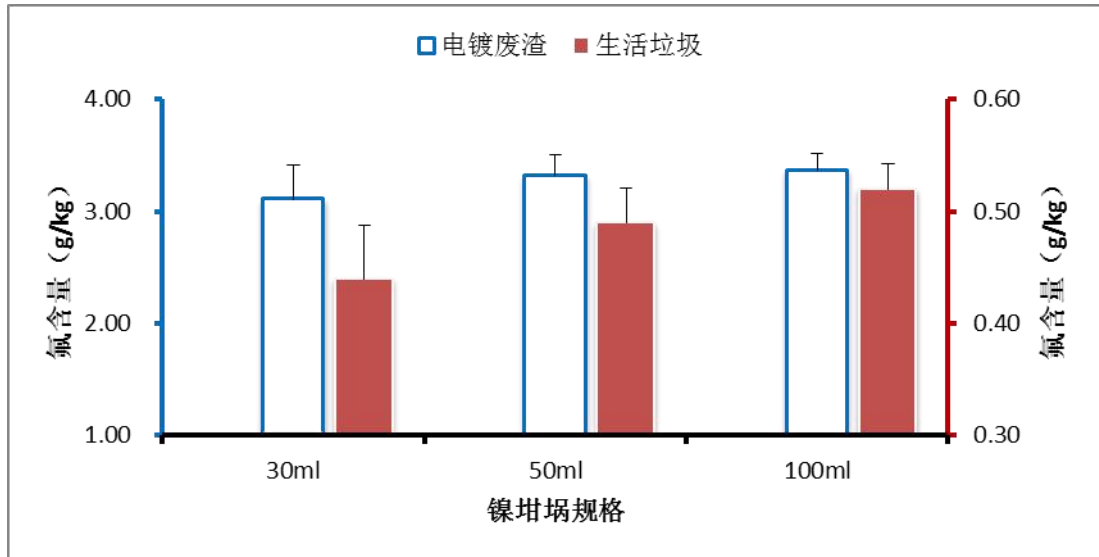


图 5-13 不同规格坩埚实际样品测定结果数据图

由表 5-18 和图 5-13 可以看出，实际样品电镀废渣和生活垃圾的测定结果表明，在使用 30 ml 镍坩埚时其测定值明显低于其它两种规格坩埚的测定结果，而使用 50 ml 和 100ml 镍坩埚时测定结果均值相差不大，但是使用 100 ml 镍坩埚的测定结果精密度要明显高于 50 ml 镍坩埚的测定结果精密度。这主要是由于在使用 100 ml 镍坩埚作为样品高温碱熔的容器时，基本没有出现因 NaOH 受热爬壁而导致的样品溢出现象，从而大大提高了样品测定结果的精密度。

标准编制组在后期的方法验证准备工作中发现，目前具备 100ml 镍坩埚的实验室数量较少，不易购买，且成本也高于 50ml 规格的镍坩埚，综合考虑，本标准编制组最终将镍坩埚规格定为 50ml 和 100ml 均可，有条件的实验室建议使用 100ml 镍坩埚。

5.6.1.5 澄清方式的选择

溶解后的试样在加入少量盐酸溶液并定容后，具有干扰作用的阳离子变为不溶的氢氧化物，经澄清去除后，取上清液进行氟含量的测定。在《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》（GB/T 22104-2008）中，对碱熔提取后的试样所采取“放置”的方式以取得上清液。在《铁矿石 氟含量的测定 离子选择电极法》（GB/T 6730.28-2006）等矿石类的氟化物相关标准中，多采取“过滤”的方式取得上清液。试样的过滤必须使用定性滤纸，这是因为定量滤纸在制造过程中，纸浆经过氢氟酸处理，以除去其中的杂质，若在本实验中使用则直接导致空白含氟量升高，影响测定结果。

本标准编制组对空白试样和污水厂污泥样品，按照标准测定方法的步骤，分别以直接过滤和静置澄清的方式取得上清液，同时对测定结果进行两个独立总体均值的 t 检验，见表 5-19。

表 5-19 不同澄清方式的样品测定结果

序号	空白 (μg)		污水厂污泥 (g/kg)	
	静置澄清	直接过滤	静置澄清	直接过滤
1	0.121	0.121	0.948	0.996
2	0.142	0.142	0.948	0.996
3	0.101	0.162	0.948	0.948
4	0.121	0.121	0.996	0.948
5	0.142	0.142	0.901	0.948
6	0.121	0.121	0.948	0.948
平均值	0.12	0.13	0.95	0.96
标准偏差 S	0.016	0.017	0.031	0.025
检验统计量 T	1.05		0.615	
检验临界值 $t_{0.01}(10)$	3.169		3.169	

由表 5-19 可以看出，分别采用静置澄清和直接过滤的方式测定空白和污水厂污泥，二者的检验统计量 T 均小于 $\alpha=0.01$ 时对应的检验临界值 t，即在 99% 的置信水平下，两种澄清方式的测定结果无明显差异。因此本标准编制组最终将碱熔并溶解后的试样澄清方式定为静置澄清和过滤均可。

5.6.2 试样的测定

5.6.2.1 总离子强度调节缓冲溶液的选择

(1) 缓冲溶液组成和浓度的选择

由于离子选择电极只能对试液中的游离氟离子响应，因此当试样中存在 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等高价阳离子时，这些离子与游离氟离子形成稳定的络合物，对测定结果形成极大的负干扰。这些金属络合物带来的干扰，可以通过在总离子强度调节缓冲溶液中加入柠檬酸盐、EDTA 和 CDTA 等掩蔽剂的形式予以减少或消除，将其中的氟离子释放出来。

对比国内外相关标准及文献中用于氟化物测定的总离子强度调节缓冲溶液，将其中带有掩蔽剂的总离子强度调节缓冲溶液进行总结归纳，其具体组成及 pH 要求见表 5-20。由于 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 是干扰离子中与 F⁻ 的络合能力最强的两个离子，而其中氟铝络合物的稳定性约是氟铁(III)络合物的十倍，因此，主要选择了 Al^{3+} 作为干扰离子，检验不同总离子强度调节缓冲溶液的抗干扰能力。通过在 0.5mg/L 和 5mg/L 的氟化钠标准溶液中，加入不同浓度的 Al^{3+} ，并分别加入表 5-20 中列出的总离子强度调节缓冲溶液，对测定结果取平均值后计算回收率，测定结果见图 5-14 和图 5-15。

表 5-20 不同总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB) 的组成及 pH 要求

名称	组成	掩蔽剂	pH	来源
TISAB A	294g 二水合柠檬酸钠	柠檬酸钠	6.0~7.0	GB 22104-2008
TISAB B	26g 柠檬酸 294g 二水合柠檬酸钠		5.5	GB/T 21057-2007
TISAB C	58ml 冰醋酸 12g 二水合柠檬酸钠		5.2	《环境监测分析方法》(城乡建设环境保护部环境保护局)
TISAB D	57ml 冰醋酸、58gNaCl 120g 二水合柠檬酸钠		5.0~5.5	GB 19965-2005
TISAB E	58.8g 二水合柠檬酸钠 85g 硝酸钠		5.0~6.0	GB 7484-87
TISAB F	57ml 冰醋酸、58gNaCl 4.0g CDTA	CDTA	5.0~5.5	GB 7484-87、ISO 10359-2 EPA-Method-9214
TISAB G	142g 六甲基四胺、85g 硝酸钾 9.97g 钛铁试剂	钛铁试剂	5.0~6.0	GB 7484-87

注：表中各物质含量均为每 1000ml 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB) 中物质的含量。

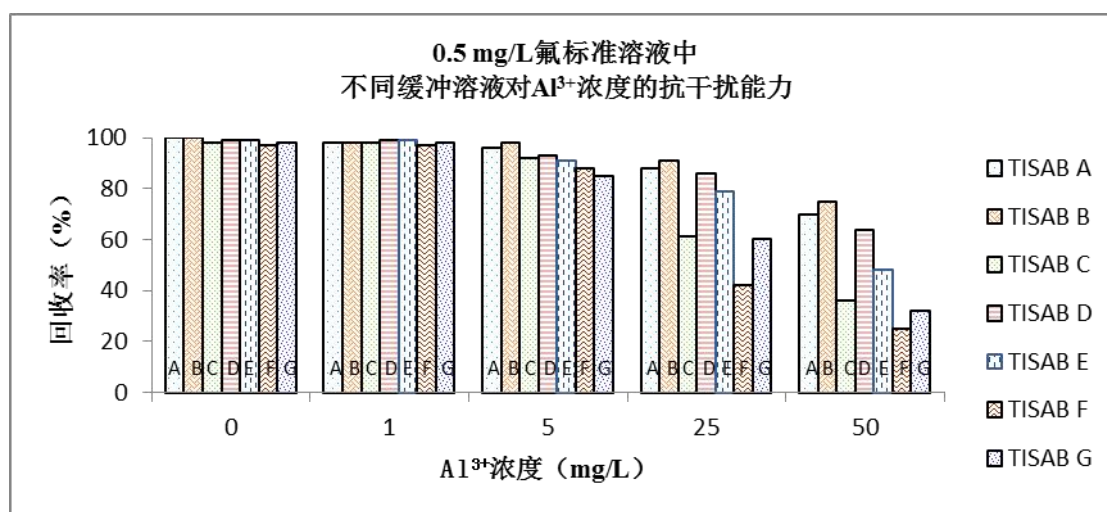


图 5-14 不同缓冲溶液在 0.5mg/L 氟标准溶液中对 Al³⁺ 浓度的抗干扰能力

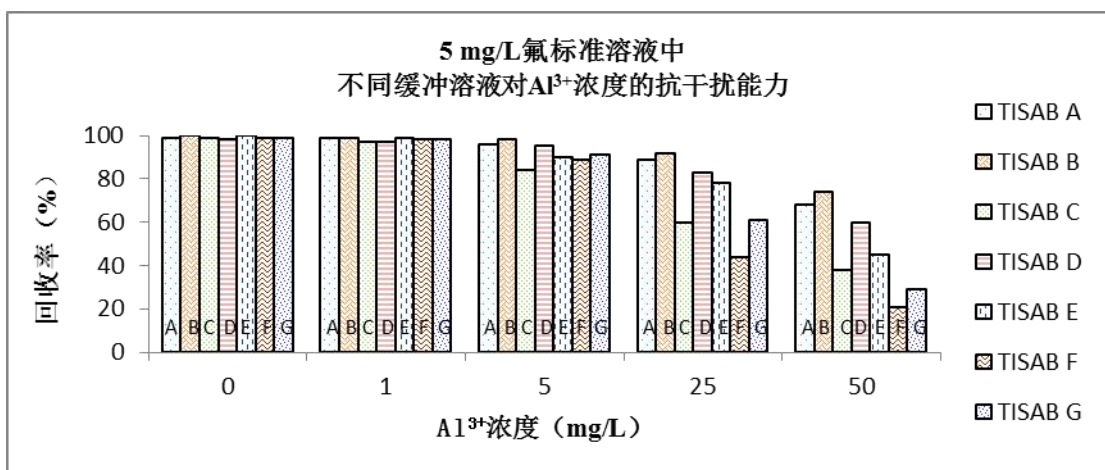


图 5-15 不同缓冲溶液在 5mg/L 氟标准溶液中对 Al³⁺ 浓度的抗干扰能力

由图 5-14 和 5-15 的结果可以看出，随 Al³⁺ 浓度的逐渐增加，氟离子标准溶液的测定结果均呈现出逐渐递减的趋势。当试样中的 Al³⁺ 浓度低于 5mg/L 时，表 5-20 中所列出的 7 种不同 TISAB 基本都能达到很好的消除效果；但是当试液中的 Al³⁺ 浓度达到 25mg/L 时，不同 TISAB 的抗干扰能力开始出现较大差异，当试液中的 Al³⁺ 浓度达到 50mg/L 时，两种不同浓度的氟离子标准溶液的测定结果回收率均低于 80%。

经过对图 5-14 和 5-15 的综合比较，7 种总离子强度调节缓冲溶液对 Al³⁺ 的抗干扰能力大小为：B>A>D>E>C>G>F。其中 A、B、D、E 四种总离子强度调节缓冲溶液的主要区别在于柠檬酸钠的含量不同，可以看出柠檬酸钠的浓度越高，缓冲溶液消除 Al³⁺ 的干扰能力越强，按照溶液中柠檬酸钠的浓度由大到小为 A=B>D>E，而四种缓冲溶液对 Al³⁺ 的抗干扰能力，也表现为相同趋势。

A 和 B 两种总离子强度调节缓冲溶液相比较，柠檬酸钠的含量相同，二者唯一不同之处在于 TISAB B 中加入了 26g 柠檬酸，从测定结果看以得出，柠檬酸的加入使得掩蔽剂柠檬酸钠消除干扰离子的能力加强。除此，TISAB B 相较于其它总离子强度调节缓冲溶液而言，还具有成分简单，试剂易得的优点。因此本标准编制组最终将 TISAB B，即柠檬酸和柠檬酸钠的混合溶液，作为固体废物样品碱熔后试液的总离子强度调节缓冲溶液。

(2) 缓冲溶液加入量的选择

从上述缓冲溶液组成的选择实验中，可以看出，柠檬酸钠浓度越大，其掩蔽金属阳离子的能力越强，尤其对于固体废物样品而言，基质的复杂性是其显著特征之一，因此在本标准实验中，使柠檬酸盐保持在一个较高的含量是十分必要的。但是，在以柠檬酸钠为总离子强度调节缓冲溶液的国内外标准测试方法中，通常要求测定溶液中的柠檬酸盐浓度不能大于 0.5 mol/L，这是由于浓度过高的柠檬酸盐会与电极的膜材料发生反应，使膜相中的氟离子转移到溶液中造成测量结果的正偏差。

综上，既要满足加入的总离子强度调节缓冲溶液的量能够对金属阳离子有足够的掩蔽能

力，又要对其加入量进行控制。同时，综合考虑本标准实验中试液的定容体积为 50 ml，因此，本标准最终将总离子强度调节缓冲溶液的加入量规定为 15 ml，即在体积为 50 ml 的待测试液中，柠檬酸钠的摩尔浓度约为 0.3 mol/L。

(3) 缓冲溶液最佳 pH 的选择

缓冲溶液 pH 值的选择与最终用离子选择电极所测定的样品溶液的 pH 值有关。离子选择电极所适用的 pH 值范围与电极的类型和所测溶液的浓度有关，根据《离子选择电极》(GB 26811-2011) 中规定的氟电极的性能指标，氟电极的 pH 适用范围为 4~6。这是由于当 pH 值过低时，溶液中的 H⁺与 F⁻易生成 HF，从而使测定结果偏低；当溶液 pH 值过高时，溶液中的 OH⁻与氟电极膜表面的 La 反应生成 La(OH)₃ 覆盖在电极表面，从而降低氟电极的灵敏度，同时释放出来的 F⁻也会进入待测溶液，带来正干扰。标准编制组配制了 pH 值分别为 4.0、5.0、5.5、6.0 和 7.0 的缓冲溶液，同时进行标准曲线和水系沉积物标准样品 GSD-17 的测定，对于水系沉积物标准样品，在加入总离子强度调节缓冲溶液步骤前，在 pH 计上用 1+1 的盐酸溶液或 5 mol/L 的 NaOH 溶液分别将其调节至与所使用的缓冲溶液相同的 pH 值，测定结果见表 5-21。

表 5-21 使用不同 pH 值的缓冲溶液的样品测定结果

缓冲溶液的 pH 值	标准曲线	GSD-17 测定均值 (g/kg)
4.0	$y = 56.9x - 375.6 \quad r=0.9998$	0.418
5.0	$y = 56.2x - 374.4 \quad r=0.9998$	0.431
5.5	$y = 59.2x - 381.3 \quad r=0.9999$	0.468
6.0	$y = 58.4x - 380.1 \quad r=0.9996$	0.454
7.0	$y = 57.8x - 378.4 \quad r=0.9997$	0.454

由表 5-21 可知，缓冲溶液的 pH 值在小于或等于 5.0 时，水系沉积物标准样品 GSD-17 的测定值明显偏低，pH 值为 4.0 时，其测定值已经超出标准值的不确定度范围，pH 值为 5.5 时标准样品的测定值略高于 pH 值为 6.0 和 pH 值为 7.0 的测定结果，标准曲线的斜率和截距并没有出现明显差别。为便于批量样品的测定，在此类对溶液有酸碱度要求的实验中，我们通常选择使用酸碱指示剂，而在该 pH 范围内常用的酸碱指示剂为溴甲酚绿和溴甲酚紫两种，其中溴甲酚绿的变色范围 pH 3.8 (黄色)~pH 5.4 (蓝绿色)，溴甲酚紫的变色范围为 pH 5.2 (黄色)~pH 6.8 (紫色)，由于本标准的前处理方式为碱熔，因此消解后的试样均为碱性，因此在本标准实验方法中，宜选择溴甲酚紫作为指示剂。因此，参考上述测定结果，同时为便于观察试样在 pH 调节过程中以溴甲酚紫为指示剂的颜色突变，本标准编制组将缓冲溶液的 pH 值最终确定为 5.5。

5.6.2.2 标准曲线

(1) 标准曲线测定方式的选择

在现有的《土壤质量氟化物的测定离子选择电/极法》(GB/T 22104-2008)以及《土壤水溶性氟化物和总氟化物的测定离子选择电极法》(HJ 873-2017)中总氟的标准曲线测定中均加入了一定体积的空白试液,即熔融提取后的NaOH试液。在本标准的实验条件下,在加入15 ml总离子强度缓冲溶液后,试液中柠檬酸钠离子摩尔浓度约为0.3 mol/L;加入10 ml空白(熔融提取后的NaOH试液)后,NaOH的摩尔浓度仅为约0.0015 mol/L,远远小于柠檬酸钠的摩尔浓度。由于离子强度为溶液中每种离子的质量摩尔浓度乘以该离子价数的平方所得诸项之和的一半,可见,在总离子强度缓冲溶液存在下,氢氧化钠的离子强度可以被忽略,通过实验进一步证明:

在其他条件保持完全不变的情况下,标准曲线测定方式按照加入空白和不加空白两种方式分别进行测定,并对浓度为0.20 mg/L和2.00 mg/L两个不同浓度的氟标准溶液以及三个固体废物实际样品分别平行测定三次,计算结果平均值,见表5-22。

表 5-22 不同标准曲线测定方式的结果比较

空白加入 体积	标准曲线	氟标液测定结果 平均值 (mg/L)		实际样品测定结果平均值 (g/kg)		
		0.20	2.00	生活垃圾	污水厂污泥	电镀废渣
10ml	$y = 57.8x - 280.7$ $r=0.9999$	0.21	2.03	0.510	0.781	3.30
0 ml	$y = 58.6x - 278.6$ $r=0.9998$	0.20	1.99	0.504	0.788	3.34

由表5-22可以看出,是否加入空白试样,对曲线的斜率、标准溶液和实际样品的测定结果均影响较小,因此,为减少实验步骤,缩短实验时间提高效率,方法将标准曲线测定方式规定为:准确移取相应体积的氟标准使用溶液于6支50ml具塞比色管中,加入15 ml总离子强度调节缓冲溶液,用水稀释至标线,混匀后直接测定。

(2) 标准曲线线性范围的选择

为满足不同水平含氟量固体废物样品的测定,标准曲线范围应在其线性区间范围内尽可能广。按照本标准中标准曲线的浓度范围,从0.1 mg/L到10.0 mg/L,虽然换算成绝对量为5~500 μ g跨度较大,但是由于标准曲线是以电位值为纵坐标,浓度值的对数为横坐标,而不是以绝对量的对数为横坐标,因此,换算成 $\lg C_F$ 仅为-1.00~1.00,跨度仅为2,并不大,且基本能够覆盖常见固体废物样品中含氟量的范围。

由于电极的类型和生产厂家不同,电极的性能有较大差异,因此不同电极对于相同浓度溶液响应的电位值也有所不同。在现有市场上,用于测定氟离子的电极按种类可以划分为氟离子选择电极和复合型氟电极,氟离子选择电极在使用时需要一根外参比电极同时配合使用,参比电极通常为饱和甘汞电极;而复合型氟电极是将氟离子选择电极和参比电极整合成

一根套筒电极，在测定时单独使用即可。为检验本标准规定的线性范围具有广泛适用性，标准编制组对市场上较为常见的不同厂家和型号的电极在同一环境条件下分别做了标准曲线检验，检验结果见表 5-23。

表 5-23 不同的电极标准曲线的测定结果

标准溶液浓度 (mg/L)	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	标准曲线
$\lg C_{F^-}$	-1.00	-0.301	0.00	0.301	0.699	1.00	
厂家 1 氟离子选择电极-电位值 (mV)	-333.2	-292.8	-275.1	-257.3	-234.2	-217.9	$y = 57.9x - 275.2,$ $r = 0.9999$
厂家 2 氟离子选择电极-电位值 (mV)	-302.4	-261.2	-242.3	-224.8	-201.3	-183.6	$y = 59.5x - 242.9,$ $r = 0.9999$
厂家 3 氟离子选择电极-电位值 (mV)	-208.8	-169.3	-151.8	-135.3	-110.8	-94.0	$y = 57.5x - 151.7,$ $r = 0.9999$
厂家 1 复合氟电极-电位值 (mV)	-338.4	-299.2	-282.5	-264.4	-240.4	-223.8	$y = 57.6x - 281.5,$ $r = 0.9998$
厂家 2 复合氟电极-电位值 (mV)	-304.9	-264.8	-248.3	-231.6	-210.3	-192.5	$y = 55.8x - 248.6,$ $r = 0.9999$

由表 5-23 可以看出，不同电极对同一浓度氟标准溶液的电极响应值有所不同，在本标准规定的线性范围内，所选用的五种不同厂家和型号的电极均能满足测定需求。

(3) 电极斜率要求

由于氟离子选择电极遵从能斯特方程：

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{ZF} \lg a_{F^-}$$

式中的 $2.303RT / ZF$ 称为电极系数，也称为能斯特斜率，它随温度的变化而变化，表 5-24 列出了 $Z=1$ 时， $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 范围内能斯特斜率的理论数值[41]。

表 5-24 0~50℃内 2.303RT/F 的数值^[41]

温度 (℃)	2.303RT/F (mV)	温度 (℃)	2.303RT/F (mV)	温度 (℃)	2.303RT/F (mV)	温度 (℃)	2.303RT/F (mV)
0	54.20	13	56.78	26	59.35	39	61.93
1	54.39	14	56.97	27	59.55	40	62.13
2	54.59	15	57.17	28	59.75	41	62.33
3	54.79	16	57.37	29	59.95	42	62.53
4	54.99	17	57.57	30	60.15	43	62.73
5	55.19	18	57.77	31	60.35	44	62.93
6	55.39	19	57.97	32	60.55	45	63.12
7	55.59	20	58.16	33	60.74	46	63.32
8	55.78	21	58.36	34	60.94	47	63.52
9	55.98	22	58.56	35	61.14	48	63.72
10	56.18	23	58.76	36	61.34	49	63.92
11	56.38	24	58.96	37	61.54	50	64.12
12	56.58	25	59.16	38	61.74	—	—

但是在实际测定中,受测定溶液体系影响,其实际斜率与理论斜率通常存在一定的偏差,在一般情况下,电极实际斜率能够满足标准斜率要求的 90%~110% (53.2~65 mV),即可正常使用。在国内外相关标准分析方法中,对于电极的斜率要求也不尽相同,见表 5-25。

表 5-25 国内外相关标准中的电极斜率要求

标准号	标准名称	电极斜率要求
GB 7484-87	《水质氟化物的测定离子选择电极法》	58±1 (mV)
GB/T 22104-2008	《土壤质量氟化物的测定离子选择电极法》	未作要求
GB 15555.11-1995	《固体废物氟化物的测定离子选择电极法》	56±2 (mV)
HJ 481-2009	《环境空气氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》	(54 + 0.2 t) mV
HJ 481-2009	《环境空气氟化物的测定滤膜采样氟离子选择电极法》	(54 + 0.2 t) mV
HJ/T 67-2001	《大气固定污染源氟化物的测定离子选择电极法》	58±2 (mV)

标准号	标准名称	电极斜率要求
ISO 10359-2-1994	Water quality — Determination of fluoride — Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation	≥55 mV
EPA Method 9214	POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE IN AQUEOUS SAMPLES WITH ION-SELECTIVE ELECTRODE	54~60 (mV)

从表 5-25 可以看出，在国内外相关标准分析方法中对电极斜率的要求均在（54~60）mV 之间，同时结合表 5-24，本标准将电极的斜率要求规定为温度在 0~30℃之间，斜率满足（54~60）mV。

5.6.2.3 空白试液的测定

离子选择电极法的测定原理为产生的电极电位与溶液中氟离子浓度的对数在一定范围内呈线性关系，氟离子选择电极在低于检测下限后曲线开始弯曲，无法形成线性关系。《离子选择电极》（GB/T 26811-2011）中规定，氟电极应在被测溶液浓度为 10^{-1} ~ 10^{-5} mol/L 的条件下正常工作，而目前大多数氟电极其测定下限可以达到 1×10^{-7} mol/L，由此可见，直接测定空白试液的氟离子浓度无法保证其准确度。同时，由于理论上不存在零的对数，所以往往通过在空白试液中加入一定浓度的氟标准溶液再减去加入的氟含量的方式来测定空白试样，比如现行的《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）、《环境空气氟化物的测定石灰滤纸采样氟离子选择电极法》（HJ 481-2009）以及《大气固定污染源氟化物的测定离子选择电极法》（HJ/T 67-2001），均采用此种方式：在空白试液中加入 5μg 氟标准溶液后经离子选择电极测定，将测定值再减去加入的 5μg 氟含量，作为空白试液的测定结果。

为比较两种空白测定方式的差异，标准编制组分别做了三组实验，三组实验所使用的电极、试剂均不相同，每组按照加标测定和直接测定两种空白测定方式，分别平行测定 6 次试液空白，测定结果见表 5-26，并对测定结果进行两个独立总体均值的 t 检验。

表 5-26 不同电极不同空白测定方式的比较

序号	第一组 (μg)		第二组 (μg)		第三组 (μg)	
	加标测定	直接测定	加标测定	直接测定	加标测定	直接测定
1	0.20	1.05	0.20	1.95	0.50	1.95
2	0.05	1.35	0.40	1.60	0.40	1.75
3	0.10	1.10	0.30	1.85	0.35	1.70
4	0.15	1.20	0.30	1.65	0.45	1.70
5	0.15	1.25	0.35	1.80	0.40	1.85

序号	第一组 (μg)		第二组 (μg)		第三组 (μg)	
	加标测定	直接测定	加标测定	直接测定	加标测定	直接测定
6	0.10	1.05	0.30	1.55	0.35	1.90
平均值 (μg)	0.13	1.17	0.31	1.73	0.41	1.81
标准偏差 (μg)	0.053	0.13	0.067	0.16	0.059	0.11
检验统计量 T	18.1		20.1		27.5	
检验临界值 $t_{0.01}(10)$	3.169		3.169		3.169	

由表 5-26 可以看出，空白测定方式采取加标测定和直接测定两种方式，其检验统计量 T 远远大于 $\alpha=0.01$ 时对应的检验临界值 t，即在 99%的置信水平下，加标测定空白与直接测定空白的的方式的结果差异极显著，除此，直接测定空白溶液时，平衡时间较长，至少需要 20 min 才能达到电位稳定值。因此，为保证空白试样测定结果的准确性，提高实验效率，标准编制组将空白测定方式规定为：吸取制备好的空白试样 10.0 ml 于 50 ml 比色管中，加入 5 μg 氟标准溶液，按照试液测定的相同操作步骤进行测定。空白试液的氟含量为测定值与标准加入量之差。

5.6.2.4 测定条件的影响

(1) 溶液温度

由于离子选择电极法是以能斯特方程为测定原理，因此温度变化必然影响测定结果。离子选择电极的响应斜率一般随温度的升高而增大（见表 5-24），由于参比电极有一定的温度滞后效应，温度的变化会引起电位的漂移及斜率的变化，同时，温度变化可能会引起化学平衡的移动，以致影响溶液中的氟离子浓度，因此测定时要求恒温，整个实验过程温度变化不超过 $\pm 2^\circ\text{C}$ ，以避免温度变化导致的误差。

(2) 搅拌速度

在测量过程中，需要在溶液中加入聚乙烯搅拌子后，将烧杯放置在磁力搅拌器上进行搅拌，直至电位值达到平衡。这是因为搅拌可以加速离子的扩散，保证电极表面的成分与溶液主体成分一致。但是，搅拌速度同时对电极电位和响应时间有影响，并会使参比电极的盐桥不易达到稳定的液接点位。所以，在测定过程中应使溶液处于没有涡流和气泡且缓和均匀的搅拌状态，而且试液和标准溶液应具有相同的搅拌速度测定时搅拌速度不能过快，以防产生气体干扰电极的测定。

对同一个样品溶液按照慢速和中速两个速度分别进行测定，其中慢速即使溶液中的搅拌子刚好能够转动时的速度，中速为搅拌子在溶液中转动且溶液表面无可见涡流。两种速度下的测定结果无差异，但是中速状态下的响应时间要明显快于慢速搅拌状态下的响应时间，因

此，将磁力搅拌器的搅拌速度规定在中速状态，即以表面无可见涡流为准。

(3) 电极浸入深度

由于电极浸入的深度和位置影响盐桥溶液的液压和指示电极表面的压力，即所谓“压力效应”，同时也会影响搅拌时试液在电极表面的流速，从而使流动电位改变。标准编制组在实验过程中发现，对同一测定溶液，电极的浸入深度不同，只对其瞬时电位有影响，即在电极与测定溶液接触的瞬间，电位明显不同，但是最终所达到的平衡电位是相同的，且响应时间并无明显区别。因此本标准中并未将电极的浸入深度作为测定条件，列入到标准文本中。

(4) 平衡电位和响应时间

离子选择电极与参比电极插入待测试液中组合成电化学电池后，需要一定的时间，电池电动势才能达到平衡，此时从仪器读取的稳定电位值即为平衡电位值，从电极浸入测定溶液到最终达到平衡电位所需时间即响应时间。在国内外相关标准分析方法中，对平衡电位或响应时间的要求有所不同，见表 5-27。

表 5-27 国内外相关标准中的平衡电位要求

标准号	标准名称	平衡电位或响应时间要求
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》	波动不大于 0.2 mV/min
GB 7484-87	《水质氟化物的测定离子选择电极法》	达到稳定
GB/T 22104-2008	《土壤质量氟化物的测定离子选择电极法》	平衡 3min
GB 15555.11-1995	《固体废物氟化物的测定离子选择电极法》	电位变化 5min 内不多于 0.5mV
HJ 481-2009	《环境空气氟化物的测定石灰滤纸采样氟离子选择电极法》	每分钟电极电位变化小于 0.2mV
HJ 481-2009	《环境空气氟化物的测定滤膜采样氟离子选择电极法》	每分钟电极电位变化小于 0.2mV
HJ/T 67-2001	《大气固定污染源氟化物的测定离子选择电极法》	每分钟电极电位变化小于 0.1mV
ISO 10359-2-1994	Water quality — Determination of fluoride — Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation	5min 内变化小于 0.5 mV
EPA Method 9214	POTENTIOMETRIC DETERMINATION OFFLUORIDEIN AQUEOUS SAMPLES WITH ION-SELECTIVE ELECTRODE	5 min

在电极不变的情况下，响应时间通常与测定溶液的离子浓度有关，含氟量越低电极响应时间也越长，结合国内外相关标准对电极响应时间的要求，以及实验人员的易操作性，同时考虑到固体废物样品的含氟量通常较高，最终，本标准编制组将测定时的平衡电位和响应时间要求规定为“1 min 内电位变化不大于 0.2 mV”。

在对实际样品的测量中，经常遇到在测定完浓度较高的样品溶液之后再测定浓度较低的样品溶液时，则响应时间变长，此时可通过电极活化溶液对电极的记忆效应进行清除，再用蒸馏水清洗至空白电位，即可恢复电极性能，缩短电极平衡时间。

5.6.3 干扰实验

由于离子选择电极只能对样品溶液中的游离态氟进行测定，所以溶液中能够与氟离子形成络合物的阳离子就成为了主要干扰离子。这些干扰阳离子主要有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 B^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Si^{4+} ，其中以 Al^{3+} 的干扰能力最强。在前面的缓冲溶液组成的选择实验中，已经证实未经前处理的氟标准溶液中 Al^{3+} 含量达到 5mg/L 时测定结果已经开始偏低。但是，由于本标准实验同时使用了碱熔作为样品的前处理方法，而其中的 OH^- 能够与大部分干扰阳离子络合，在微碱性条件下形成沉淀或胶体，最后经澄清去除，因此，整个实验对于以上高价阳离子的抗干扰能力大幅提高。

标准编制组分别在固体废物实际样品生活垃圾和电镀废渣中加入不同浓度的干扰离子，并同时做加标回收实验，每组做三个平行，比较结果平均值的加标回收率，见表 5-28。

表 5-28 干扰离子实验

干扰离子	干扰离子浓度 (mg/L)	生活垃圾		电镀废渣	
		测定平均值 (μg)	加标回收率 (%)	测定平均值 (μg)	加标回收率 (%)
---	---	加标前	112	加标前	342
		加标量	200	加标量	200
		加标后	300	加标后	524
Al^{3+}	20	295	91.5	531	94.5
	40	290	89.0	534	96.0
	60	297	92.5	530	94.0
	80	264	76.0	502	80.0
	100	251	69.5	490	74.0
	120	229	58.5	473	65.5
Fe^{3+}	20	304	96.0	522	90.0
	50	300	94.0	526	92.0
	100	296	92.0	527	92.5
	150	288	88.0	525	91.5

干扰离子	干扰离子浓度 (mg/L)	生活垃圾		电镀废渣	
		测定平均值 (μg)	加标回收率 (%)	测定平均值 (μg)	加标回收率 (%)
	200	264	76.0	496	77.0
	250	253	70.5	488	73.0
	350	237	62.5	472	65.0
B ³⁺	50	300	94.0	529	93.5
	100	293	90.5	522	90.0
	300	297	92.5	524	91.0
	500	291	89.5	518	88.0
Ca ²⁺	50	293	90.5	523	90.5
	100	297	92.5	529	93.5
	300	291	89.5	521	89.5
	500	293	90.5	524	91.0
Mg ²⁺	50	304	96.0	533	95.5
	100	292	90.0	521	89.5
	300	298	93.0	531	94.5
	500	296	92.0	527	92.5
Si ⁴⁺	50	293	90.5	522	90.0
	100	291	95.5	525	91.5
	300	295	91.5	531	94.5
	500	296	92.0	519	88.5

由表 5-28 结果可以看出, Al³⁺浓度大于 60 mg/L 时, Fe³⁺浓度大于 150 mg/L 时, 对两种样品的测定结果均出现明显的负干扰; 其余干扰离子 B³⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和 Si⁴⁺在浓度达到 500 mg/L 时均未对样品测定产生明显干扰。由此可见, 在本标准方法实验条件下, 主要干扰离子为 Al³⁺和 Fe³⁺, 其浓度分别在为 60 mg/L 以及 150 mg/L 以下时, 对样品测定结果无干扰, 若超过该限值, 为保证样品测定结果准确率, 可通过稀释后测定消除干扰。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

5.7.1.1 试样中氟的质量浓度

试样中氟的质量浓度 ρ_1 (mg/L), 按公式 (1) 计算:

$$\lg \rho_1 = \frac{E_1 - E}{S} \quad (1)$$

式中: ρ_1 —— 试样中氟的质量浓度, mg/L;

E_1 —— 试样的电位响应值, mV;

E ——标准曲线的截距, mV;

S ——标准曲线的斜率, mV。

5.7.1.2 固态或可干化的半固态固体废物

样品中氟的含量 w (g/kg) 按照公式 (2) 计算:

$$w = \frac{\rho_1 \times V_3 \times V_1}{m_3 \times V_2 \times 1000} \times \frac{m_2}{m_1} \quad (2)$$

式中: w ——固体废物中氟的含量, g/kg;

ρ_1 ——试样中氟的质量浓度, mg/L;

V_3 ——待测液的定容体积, ml;

V_1 ——消解后试样的定容体积, ml;

m_3 ——研磨过筛后试样称取的质量, g;

V_2 ——测定时分取的试样体积, ml;

m_2 ——干燥后固体废物样品的质量, g;

m_1 ——固体废物样品的称取量, g。

5.7.1.3 液态或无需干化的半固态固体废物

样品中氟的含量 w (g/kg) 按照公式 (3) 计算:

$$w = \frac{\rho_1 \times V_3 \times V_1}{m_1 \times V_2 \times 1000} \quad (3)$$

式中: w ——固体废物中氟的含量, g/kg;

ρ_1 ——试样中氟的质量浓度, mg/L;

V_3 ——待测液的定容体积, ml;

V_1 ——消解后试样的定容体积, ml;

m_1 ——固体废物样品的称取量, g;

V_2 ——测定时分取的试样体积, ml。

由于本标准适用范围为固废中氟的总量的测定, 而固废中的含氟量通常较高, 空白值的测定结果对其影响很小, 因此空白值不参与最终样品中氟化物含量的计算。

5.7.2 结果表示

结果保留小数位数与检出限一致, 最多保留三位有效数字。

5.8 方法检出限、测定下限和测定上限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 附录 A.1.1 方法检出限的一般确定方法, 通过空白低浓度加标样品平行多组测试数据计算方法的检出限, 待测空白试液中加入 5.0 μg 氟化物标准溶液, 制得低浓度含氟样品, 平行重复 7 次测定, 计算 7 次平行测定的标准偏差, 按公式 (4) 计算待测试液中氟化物的检出限。将所得结果乘以稀释倍

数 10 再除以取样量为固体废物样品中的氟化物测定的方法检出限。(固态或可干化半固态固体废物按取样量 0.25 g 计算, 液态或无需干化的半固态固体废物按取样量 10.0 g 计算), 以 4 倍检出限作为方法测定下限, 结果见表 5-29 和表 5-30。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (4)$$

式中: MDL ——待测试液中氟化物的方法检出限;

n ——样品的平行测定次数;

t ——自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t 分布 (单侧);

S —— n 次平行测定的标准偏差

表 5-29 标准曲线测试数据表

序号	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
$\lg C_{F^-}$	-1.00	-0.301	0.00	0.301	0.699	1.00
电位值 (mV)	-337.1	-298.4	-279.9	-263.3	-239.2	-222.0
标准曲线	$y = 57.7 x - 280.0, r = 0.9999$					

表 5-30 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		空白加标实验结果	
测定结果 (μg)	1	5.14	
	2	5.10	
	3	5.22	
	4	5.20	
	5	5.08	
	6	5.04	
	7	5.33	
标准偏差 S (μg)		0.100	
t 值		3.143	
样品类型		固态或可干化半固态	液态或无需干化的半固态
检出限 (g/kg)		0.02	4×10^{-4}
测定下限 (g/kg)		0.08	2×10^{-3}

5.9 方法精密度和准确度

5.9.1 方法精密度

按照标准文本中的实验步骤对六种固体废物实际样品进行测定,每种样品分别平行测定 6 次,计算标准偏差和相对标准偏差,测定结果见表 5-31。

表 5-31 方法精密度测试数据表

平行号		试样					
		生活垃圾	污水厂污泥	电镀污泥	垃圾飞灰	医疗废物飞灰	混酸废液
测定结果 (g/kg)	1	0.44	0.88	1.01	1.95	4.43	10.5
	2	0.47	0.92	1.14	1.89	4.99	9.78
	3	0.44	0.87	1.26	1.94	4.97	9.66
	4	0.47	0.89	1.15	1.80	4.58	9.84
	5	0.45	0.90	1.04	1.81	4.49	9.97
	6	0.44	0.87	1.18	1.78	4.83	10.1
平均值 \bar{x} (g/kg)		0.45	0.89	1.13	1.86	4.72	9.98
标准偏差 S (g/kg)		0.015	0.020	0.093	0.075	0.247	0.299
相对标准偏差 RSD		3.3	2.3	8.3	4.1	5.3	3.0

由表 5-31 可知,本标准方法实验室内测定结果的相对标准偏差为 2.3%~8.3%。

5.9.2 方法准确度

准确度验证选择实际样品加标后测定加标回收率的方式。实际样品为生活垃圾、飞灰以及两种不同浓度的混酸废液,分别进行加标回收实验,计算加标回收率,测定结果见表 5-32。

表 5-32 实际样品加标测试数据

平行号		固态固体废物				液态固体废物			
		生活垃圾		垃圾飞灰		混酸废液 A		混酸废液 B	
		样品	样品加标	样品	样品加标	样品	样品加标	样品	样品加标
测定结果 (μg)	1	110	201	195	385	533	966	892	1.783×10^3
	2	117	208	189	373	547	1.012×10^3	924	1.798×10^3
	3	109	200	194	386	529	990	881	1.722×10^3
	4	117	208	180	371	544	985	840	1.761×10^3
	5	112	203	181	368	521	961	861	1.727×10^3
	6	110	201	178	372	537	983	878	1.790×10^3
平均值 \bar{x}, \bar{y} (μg)		112	204	186	376	535	983	879	1.764×10^3
加标量 μ (μg)		100		200		500		1000	

平行号	固态固体废物				液态固体废物			
	生活垃圾		垃圾飞灰		混酸废液 A		混酸废液 B	
	样品	样品加标	样品	样品加标	样品	样品加标	样品	样品加标
加标回收率 $P(\%)$	92.0		95.0		89.6		88.5	

由表 5-32 可知，实验室内的样品加标回收率在 88.5%~95.0%。

5.10 质量控制与质量保证

5.10.1 空白

根据六家验证实验室空白测定结果统计，空白试液含量平均值为 $0.43 \mu\text{g}$ ，六家实验室测定结果的标准偏差 S 为 $0.18 \mu\text{g}$ ，按照 3 倍标准偏差绘制空白质量控制图，见图 5-16。

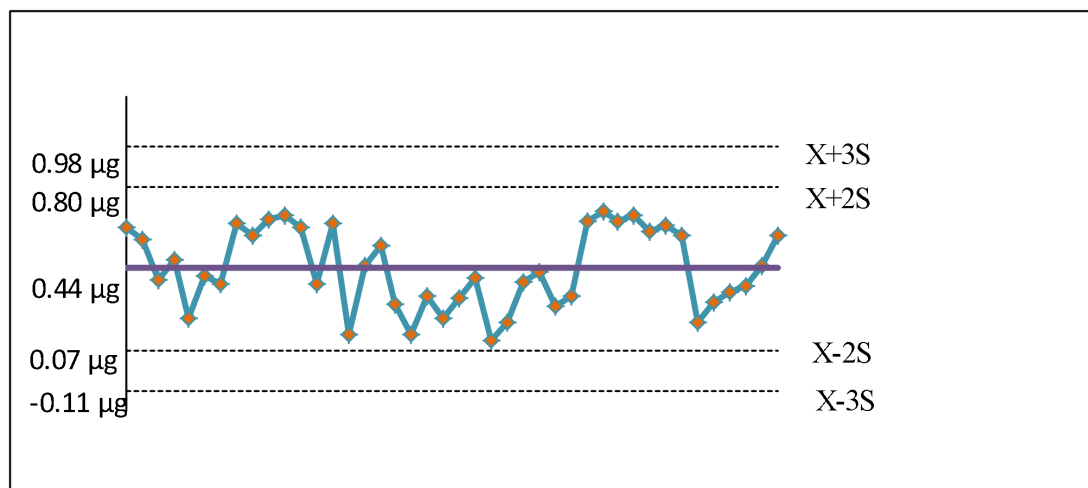


图 5-16 空白试验测定结果质量控制图

由图 5-16 可以看出，六家实验室测定的 42 个实验室空白试液的结果均小于 3 倍标准偏差 $0.98 \mu\text{g}$ ，因此，本标准编制组规定：每批样品至少做 1 个空白，其待测试液中空白的测定结果应小于 $1.0 \mu\text{g}$ 。

5.10.2 标准曲线

每批样品分析均须绘制标准曲线，由于离子选择电极法受溶液温度影响较大，且曲线斜率每变化 1 mV ，样品测定结果变化约 4% ，因此为保证实验结果的准确度，每批样品均应绘制标准曲线。标准曲线相关系数应 ≥ 0.999 ，温度在 $0^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 之间，斜率满足 $(54.0 \sim 60.0) \text{ mV}$ 。标准编制组对六家实验室验证绘制的标准曲线进行统计，其相关系数均 > 0.999 ，能够满足相关系数的要求。

5.10.3 中间点校准

每测定 20 个样品后，应分析一个标准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果应与标准浓度值相对误差的绝对值 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因，重新绘制标准曲线。

5.10.4 精密度

每批样品至少按 5%的比例进行平行样测定，样品数量少于 20 个时，至少测定一个平行样。编制组对六家实验室的精密度验证数据进行统计，六家实验室分别对氟含量为 0.88 g/kg、1.17 g/kg、1.71 g/kg 和 10.4 g/kg 的固废实际样品进行了 6 次重复测定，其实验室内相对标准偏差在 2.3%~11%的范围内，考虑到固体废物样品基质复杂性和不均匀性特点，标准编制组最终将平行样相对偏差控制要求规定为 30%。

5.10.5 准确度

每批样品至少按 5%的比例进行加标回收试验，样品数量少于 20 个时，至少做一个。标准编制组对六家实验室的准确度验证数据进行了统计，六家实验室分别对氟含量为 0.88 g/kg、1.17 g/kg 和 10.4 g/kg 的固废实际样品进行了加标回收试验，加标回收率范围在 82.1%~95.2%范围内。同时考虑到固体废物样品基质复杂性和不均匀性特点，最终将加标回收率控制要求规定为 75%~110%。

6 方法验证

依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求进行方法验证。

6.1 验证方案

编制组根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求，制订了《固体废物氟的测定碱熔-离子选择电极法方法验证方案》，组织 6 家实验室，开展方法特性指标的检验。主要技术要求如下：

6.1.1 方法检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)附录 A.1.1 方法检出限的一般确定方法，通过空白低浓度加标样品平行多组测试数据计算方法的检出限，空白试样中加入 5.0 μg 氟化物标准溶液，制得低浓度含氟样品，平行重复 7 次测定，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式(4)计算待测试液中氟化物的检出限。将所得结果乘以稀释倍数 10 再除以取样量为固体废物样品中的氟化物测定的方法检出限。(固态或可干化半固态固体废物按取样量 0.25 g 计算，液态或无需干化的半固态固体废物按取样量 10.0 g 计算)，以 4 倍检出限作为方法测定下限。

6.1.2 方法精密度

精密度验证选择四种固体废物实际样品，其中包含三种固态样品和一种液态样品，分别为污水厂污泥、电镀污泥、垃圾飞灰和混酸废液，统一发放给 6 个实验室进行测定，每种样品平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

6.1.3 方法准确度

准确度验证方案为 6 个实验室分别选择三种实际固废样品进行加标分析测试,其中包括两种固态固废样品和一种液态固废样品,每种样品平行测定 6 次。计算平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位,按照方法验证方案准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂、材料、仪器、设备和分析步骤应符合方法相关要求。

6.3 方法验证数据统计

(1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时,均按照 GB/T6379.6-2009 进行了异常数据的剔除。

(2) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件 1《方法验证报告》。

6.4 方法验证结论

当样品为固态或可干化的半固态,取样量为 0.25 g 时,方法检出限为 0.02 g/kg,测定下限为 0.08 g/kg。当样品为液态或无需干化的半固态,取样量为 10 g 时,方法检出限为 5×10^{-4} g/kg,测定下限为 2×10^{-3} g/kg。

六家实验室分别对氟含量为 0.88 g/kg、1.17 g/kg、1.71 g/kg 和 10.4 g/kg 的固废实际样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差为: 3.2%~8.3%、3.5%~9.8%、4.9%~8.4%、2.3%~11%; 实验室间相对标准偏差为: 3.8%、6.8%、7.3%、12%; 重复性限为: 0.13 g/kg、0.20 g/kg、0.28 g/kg、2.00 g/kg; 再现性限为: 0.15 g/kg、0.29 g/kg、0.44 g/kg、3.80 g/kg。

六家实验室分别对氟含量为 0.88 g/kg、1.17 g/kg 和 10.4 g/kg 的固废实际样品进行了加标回收试验,加标回收率范围分别为 89.6%~95.2%、88.8%~94.0% 和 82.1%~90.3%; 加标回收率最终值为 $92.6\% \pm 4.0\%$ 、 $92.3\% \pm 4.2\%$ 、 $85.1\% \pm 6.0\%$ 。

7 与开题报告的差异说明

(1) 取样量由 0.25 g (精确至 0.0001 g) 改为 0.10 g~0.25 g (准确到 0.0001 g),液体取样方式由量取样品体积改为称量样品重量,取样量为 1.0 g~10.0 g。

(2) 程序升温方式由同时控制升温时间和恒温时间改为只控制恒温时间。

(3) 通过试验确定方法特征参数,以各类典型样品的平行测定和加标回收率试验开展验证实验。

8 参考文献

- [1]谢正苗等.环境中氟化物的迁移和转化及其生态效应 [J].环境科学进展, 1999,7(2): 40-53
- [2]何世春.我国一些天然水中的氟 [J].地理科学, 1987,7 (3) :280-285
- [3]董岁明.氟在土-水系统中的迁移机理与含氟水的处理研究 [D].长安大学,2004
- [4]《工作场所有害因素职业接触限值:第1部分化学有害因素》(GBZ 2.1-2007)
- [5]戴向东等.碱熔-蒸馏-离子选择电极法测定废钻井液中全氟[J].油气田环境保护, 1995,5 (3) : 45-48
- [6]液晶屏抛光废液资源化研究[D].姜贵清. 广西大学,2013
- [7]李瑞奎.从含氟硼酸废液废水中除氟[J].陕西化工, 1990,4:34
- [8]阎常峰等.垃圾焚烧灰渣中硫、氯、氟及磷的沉积分布规律 [J].燃烧科学与技术, 2003,9 (2) :165-168
- [9]吴海峰, 侯利芳.无机氟化工氟资源综合利用发展现状与建议 [J].无机盐工业, 2011,43 (12) :9-11
- [10]《固体废物鉴别通则》(GB 34330-2017)
- [11]《建设项目竣工环境保护验收技术规范电解铝》(HJ/T 254-2006)
- [12]《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298-2007)
- [13]《危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6 -2007)
- [14]《控制危险废物越境转移及其处置巴塞尔公约》
- [15]《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》(HJ 662-2013)
- [16]《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)
- [17]《固体废物氟化物的测定离子选择电极法》(GB/T 1555.11-1995)
- [18]Water quality — Determination of fluoride — Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation (ISO 10359-2-1994)
- [19]Standard Test Methods for Fluoride Ion in Water (ASTM D1179-16)
- [20]Standard Test Methods for Analysis for Fluoride Content of the Atmosphere and Plant Tissues (Semiautomated Method) (ASTM D3270-13)
- [21]Fluoride, Total (Colorimetric, SPADNS with Bellack Distillation) (EPA Method 3401)
- [22]Fluoride (Potentiometric, Ion Selective Electrode) (EPA Method 3402)
- [23]Test Methods for Evaluating Solid Waste (SW-846)
- [24]German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; anions (group D) ; determination of fluoride (D 4) (DIN 38405-4-1985)
- [25]《土壤水溶性氟化物和总氟化物的测定离子选择电极法》(HJ 873-2017)
- [26]《土壤质量氟化物的测定离子选择电极法》(GB/T 22104-2008)

- [27] 《煤及土壤中总氟测定方法高温热水解-离子选择电极法》(WS/T 88-2012)
- [28] 《煤中氟的测定方法》(GB/T 4633-2014)
- [29] 《食品中氟的测定》(GB/T 5009.18-2003)
- [30] 《植物产品中氟的测定离子色谱法》(NY/T 1374-2007)
- [31] 《进出口石墨中氟含量的测定离子色谱法》(SN/T 2762-2011)
- [32] 《锡精矿化学分析方法氟量的测定离子选择电极法》(GB/T 1819.15-2006)
- [33] 《铜精矿化学分析方法第 5 部分氟量的测定》(GB/T 3884.5-2012)
- [34] 胡颖. 电解铝厂槽衬氟吸附情况研究 [J].河南冶金, 2003,11 (1) :12-13
- [35] 赵仕林等.稀土生产硫酸废液含氟量的测定研究 [J].四川师范大学学报(自然科学版), 2001,24 (3) :289-291
- [36] 黄娟娟等. F-NMR 测定生产钽、铌矿的废液中总氟含量 [J].光谱实验室, 2004,21 (6) :1111-1114
- [37] Silveira B I 等. Characterization of inorganic fraction of spent potliners: evaluation of the cyanides and fluorides content. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, Vol.89 (2-3) :177-183
- [38] Susan E. J. Buykx 等. Simultaneous extraction of bromide, chloride, fluoride and sulfate from soils, waste- and building materials. [J]. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MONITORING, 2004, Vol.6 (6), pp.552-8
- [39] 陈剑刚等. 血清总氟的石墨炉分子吸收光谱法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 1999,9 (5): 336-338
- [40] 张明星等.离子色谱水负峰对氟离子测定的干扰消除试验研究 [J].矿冶, 2010,19 (2) :94-96
- [41] 城乡建设环境保护部环境保护局 环境监测分析方法编写组 [M].中国环境科学出版社, 1983.

附一

方法验证报告

方法名称：固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择电极法

项目主编单位：天津市环境监测中心

验证单位：云南省环境监测中心站、湖南省环境监测中心站、山东省环境监测中心站、南京市环境监测中心站、天津市环科检测技术有限公司、天津市城市生活垃圾检测中心

项目负责人及职称：关玉春正高级工程师

通讯地址：天津市南开区复康路 19 号 电话：022-87671670

报告编写人及职称：李静工程师

报告日期：2017 年 10 月 30 日

依照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，组织六家有资质的实验室进行验证，其中实验室 1 为云南省环境监测中心站、实验室 2 为湖南省环境监测中心站、实验室 3 为山东省环境监测中心站、实验室 4 为南京市环境监测中心站、实验室 5 为天津市环科检测技术有限公司、实验室 6 为天津市城市生活垃圾检测中心。

A.1 原始测试数据

A.1.1 实验室基本情况

表 A 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
云南省 环境监测中心站	铁程	男	35	高级工程师	环境科学	13
	白云雨	男	31	工程师	环境工程	4
湖南省 环境监测中心站	刘艳菊	女	46	工程师	化学工程	1
	陈燕	女	33	工程师	环境工程	7
山东省 环境监测中心站	王梅	女	42	高级工程师	应用化学	19
	翟建国	男	28	助理工程师	化学	3
南京市 环境监测中心站	孙娟	女	34	副主任/高级工程师	应用化学	13
	严瑾	女	32	工程师	化学	9
天津市环科检测技 术有限公司	杨云	女	28	助理工程师	制药工程	5
	李莹	女	32	助理工程师	环境工程	6
天津市城市生活 垃圾检测中心	姚庆军	女	51	高级工程师	资源环境与城 乡规划管理	31 年
	张庆宇	男	25	助理工程师	应用化学（工）	3 年

表 A 1-2 使用仪器情况登记表

验证单 位	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器编号	性能状况（计量/ 校准状态、量程、 灵敏度等）	备注
云南省 环境监 测中心 站	分析天平	赛多利斯	QUINTIX224-1 CN	5.1-509	良好	
	马弗炉	长沙开元仪器 股份有限公司	5E-MF666	5.1-256	良好	
	离子计	江苏江分电分析 仪器有限公司	WL-15B	5.1-511	良好	
	氟离子复合电极	江苏江分电分析 仪器有限公司	201-1	/	良好	

验证单位	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
湖南省环境监测中心站	分析天平	METTLER TOLEDO	AB204-5	HNSZ-FY-033	良好	
	马弗炉	济南精密仪器仪表有限公司	SXZ-8-12TP	HNSZ-FZ-142	良好	
	离子计	上海精密仪器仪表有限公司	PXS-215	HNSZ-FT-024	良好	
	氟离子选择电极和参比电极	上海精密仪器仪表有限公司	PF-Z-01	/	良好	
山东省环境监测中心站	分析天平	METTLER TOLEDO	AG204	y10063	良好	
	马弗炉	Lindberg/Blue	BOX Furnace	S10005	良好	
	离子计	WTW	Multi9310	Y00117	良好	
	氟离子选择电极和参比电极	METTLER TOLEDO	Seven Excellence	Y10250	良好	
南京市环境监测中心站	分析天平	METTLER-TOLEDO	XS205DU 型	B308065400	良好	
	马弗炉	Nabertherm	P330 型	284878	良好	
	离子计	Thermo	ORION 4STAR 台式 410P-13 型	254314-A01	良好	
	氟离子复合电极	Thermo 氟离子电极	ORION 9609BNWP 型	249030-A01	良好	
天津市环科检测技术有限公司	分析天平	梅特勒-托利多仪器有限公司	XS105	B032057625	良好	
	马弗炉	天津华北实验仪器有限公司	MFL-2202K	HS09-095	良好	
	离子计	上海精密科学仪器有限公司	PXSJ-226	620611030007	良好	
	氟离子选择电极和参比电极	上海仪电科学仪器股份有限公司	PF-1-01 232-01	0032195517	良好	
天津市城市生活垃圾检测中心	分析天平	梅特勒-托利多（上海）有限公司	ME204/02	B447283137	良好	
	马弗炉	长沙开元仪器有限公司	5E-MF6100	153130177	良好	

验证单位	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
天津市城市生活垃圾检测中心	离子计	上海精密科学仪器有限公司	PHS-3C	600409010023	良好	
	氟离子选择电极和参比电极	上海精密科学仪器有限公司	PF-2-201 232-01	0601017 0913117	良好	

表 A1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	试剂及溶剂名称	生产厂家	纯度规格
云南省环境监测中心站	氢氧化钠	四川西陇化工有限公司	GR, ≥98.0%
	盐酸	四川西陇化工有限公司	GR, 36.0~38.0%
	柠檬酸三钠	阿拉丁	AR, 99.0%
	柠檬酸	阿拉丁	GR, 99.8%
	溴甲酚紫	阿拉丁	98.0%
	氟标准溶液	环保部标样所	500mg/L
湖南省环境监测中心站	氢氧化钠	天津市北辰区昌茂化学试剂厂 (东堤头镇)	优级纯 GR
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司 (上海沪试)	优级纯 GR
	柠檬酸三钠	湖南汇虹试剂有限公司	分析纯 AR
	柠檬酸	湖南汇虹试剂有限公司	分析纯 AR
	溴甲酚紫	国药集团化学试剂有限公司 (上海沪试)	指示剂级
	氟标准溶液	环保部标样所	500mg/L
山东省环境监测中心站	氢氧化钠	上海山海工学团实验二厂	GR500g
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司	GR500ml
	柠檬酸三钠	中国医药集团上海化学试剂有限公司	GR 500g
	柠檬酸	天津科密欧化学试剂有限公司	GR 500g
	溴甲酚紫	上海三爱司试剂有限公司	GR 25g
	氟标准溶液	环保部标准样品研究所	1000mg/L
南京市环境监测中心站	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
	柠檬酸三钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
	柠檬酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
	溴甲酚紫	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
	氟标准溶液	国家环境保护部标准样品研究所	500mg/L
天津市环科检测技术有限公司	氢氧化钠	天津市光复科技发展有限公司	优级
	盐酸	化学试剂五厂	优级
	柠檬酸三钠	天津市光复科技发展有限公司	分析纯

验证单位	试剂及溶剂名称	生产厂家	纯度规格
天津市环科检测技术有限公司	柠檬酸	天津市凯通化学试剂有限公司	分析纯
	溴甲酚紫	天津市河东区红岩试剂厂	分析纯
	氟标准溶液	国家环保部标准样品研究所	500±1%mg/L
天津市城市生活垃圾检测中心	氢氧化钠	天津市津科精细化工研究所	优级纯, 500g
	盐酸	天津市风船化学试剂科技有限公司	MOS级, 500ml
	柠檬酸三钠	天津市风船化学试剂科技有限公司	分析纯, 500g
	柠檬酸	天津市风船化学试剂科技有限公司	分析纯, 500g
	溴甲酚紫	天津市风船化学试剂科技有限公司	指示剂, 25g
	氟标准溶液	环境保护部标准研究所	500mg/L

A.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 A1-4-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 云南省环境监测中心站

测试日期： 2017 年 9 月 26-29 日

平行样品编号		试样	
测定结果 (μg)	1	5.61	
	2	5.56	
	3	5.38	
	4	5.47	
	5	5.21	
	6	5.40	
	7	5.36	
标准偏差 S (μg)		0.134	
t 值		3.143	
样品类型		固态或可干化半固态	液态或无需干化的半固态
检出限 (g/kg)		0.02	5×10^{-4}
测定下限 (g/kg)		0.08	2×10^{-3}

表 A1-4-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 湖南省环境监测中心站

测试日期： 2017年9月19-22日

平行样品编号		试样
测定结果 (μg)	1	5.63
	2	5.58
	3	5.65
	4	5.67
	5	5.61
	6	5.36
	7	5.63
标准偏差 S (μg)		0.106
t 值		3.143
样品类型		固态或可干化半固态 液态或无需干化的半固态
检出限 (g/kg)		0.02 4×10^{-4}
测定下限 (g/kg)		0.08 2×10^{-3}

表 A1-4-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 山东省环境监测中心站

测试日期： 2017年7月12-14日

平行样品编号		试样
测定结果 (μg)	1	5.14
	2	5.44
	3	5.53
	4	5.27
	5	5.14
	6	5.31
	7	5.21
标准偏差 S (μg)		0.149
t 值		3.143
样品类型		固态或可干化半固态 液态或无需干化的半固态
检出限 (g/kg)		0.02 5×10^{-4}
测定下限 (g/kg)		0.08 2×10^{-3}

表 A1-4-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：南京市环境监测中心站

测试日期：2017年8月28-30日

平行样品编号		试样
测定结果 (μg)	1	5.30
	2	5.39
	3	5.11
	4	5.19
	5	5.37
	6	5.42
	7	5.26
标准偏差 S (μg)		0.114
t 值		3.143
样品类型		固态或可干化半固态 液态或无需干化的半固态
检出限 (g/kg)		0.02 4×10^{-4}
测定下限 (g/kg)		0.08 2×10^{-3}

表 A1-4-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市环科检测技术有限公司

测试日期：2017年7月5-7日

平行样品编号		试样
测定结果 (μg)	1	5.31
	2	5.64
	3	5.69
	4	5.64
	5	5.67
	6	5.60
	7	5.62
标准偏差 S (μg)		0.130
t 值		3.143
样品类型		固态或可干化半固态 液态或无需干化的半固态
检出限 (g/kg)		0.02 5×10^{-4}
测定下限 (g/kg)		0.08 2×10^{-3}

表 A1-4-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 天津市城市生活垃圾检测中心

测试日期： 2017年8月1-3日

平行样品编号		试样
测定结果 (μg)	1	5.58
	2	5.19
	3	5.28
	4	5.33
	5	5.35
	6	5.44
	7	5.62
标准偏差 S (μg)		0.158
t 值		3.143
样品类型		固态或可干化半固态 液态或无需干化的半固态
检出限 (g/kg)		0.02 5×10^{-4}
测定下限 (g/kg)		0.08 2×10^{-3}

A.1.3 方法精密度测试数据

精密度验证选择四种固体废物实际样品，其中包含三种固态样品和一种液态样品，分别为污水厂污泥、电镀污泥、垃圾飞灰和混酸废液，统一发放给 6 个实验室进行测定，每种样品平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

表 A1-5-1 精密度测试数据

验证单位： 云南省环境监测中心站

测试日期： 2017年9月26-29日

平行号		试样				备注
		污水厂污泥	电镀污泥	垃圾飞灰	混酸废液	
测定结果 (g/kg)	1	0.87	1.09	1.84	10.0	
	2	0.93	1.20	1.83	9.97	
	3	0.86	1.08	1.83	9.07	
	4	0.85	1.28	1.97	10.2	
	5	0.81	1.21	1.76	11.9	
	6	0.95	1.15	1.99	9.73	

平行号	试样				备注
	污水厂污泥	电镀污泥	垃圾飞灰	混酸废液	
平均值 \bar{x} (g/kg)	0.88	1.17	1.87	10.1	
标准偏差 S (g/kg)	0.053	0.077	0.091	0.945	
相对标准偏差 RSD (%)	6.1	6.6	4.9	9.4	

表 A1-5-2 精密度测试数据

验证单位： 湖南省环境监测中心站

测试日期： 2017年9月19-22日

平行号		试样				备注
		污水厂污泥	电镀污泥	垃圾飞灰	混酸废液	
测定 结果 (g/kg)	1	0.85	1.23	1.77	9.56	
	2	0.81	1.28	1.67	10.3	
	3	0.86	1.30	1.91	10.2	
	4	0.92	1.25	1.71	10.8	
	5	0.83	1.21	1.67	10.5	
	6	0.88	1.32	1.78	11.1	
平均值 \bar{x} (g/kg)		0.86	1.26	1.75	10.4	
标准偏差 S (g/kg)		0.039	0.043	0.091	0.532	
相对标准偏差 RSD (%)		4.6	3.5	5.2	5.2	

表 A1-5-3 精密度测试数据

验证单位： 山东省环境监测中心站

测试日期： 2017年7月12-14日

平行号		试样				备注
		污水厂污泥	电镀污泥	垃圾飞灰	混酸废液	
测定 结果 (g/kg)	1	0.86	1.10	1.55	9.25	
	2	0.78	1.15	1.78	9.63	
	3	0.81	1.08	1.74	9.91	
	4	0.83	1.17	1.65	8.71	

	5	0.87	1.25	1.60	10.8	
	6	0.84	1.06	1.63	10.6	
平均值 \bar{x} (g/kg)		0.83	1.14	1.66	9.82	
标准偏差 S (g/kg)		0.034	0.071	0.087	0.797	
相对标准偏差 RSD (%)		4.1	6.3	5.3	8.2	

表 A1-5-4 精密度测试数据

验证单位：南京市环境监测中心站

测试日期：2017年8月28-30日

平行号		试样				备注
		污水厂污泥	电镀污泥	垃圾飞灰	混酸废液	
测定 结果 (g/kg)	1	0.89	1.12	1.63	10.4	
	2	0.93	1.09	1.75	11.2	
	3	0.85	1.17	1.80	10.7	
	4	0.88	1.16	1.64	10.1	
	5	0.95	1.12	1.84	10.1	
	6	0.92	1.22	1.73	10.9	
平均值 \bar{x} (g/kg)		0.90	1.15	1.73	10.6	
标准偏差 S (g/kg)		0.037	0.047	0.085	0.446	
相对标准偏差 RSD (%)		4.2	4.1	5.0	4.3	

表 A1-5-5 精密度测试数据

验证单位：天津市环科检测技术有限公司

测试日期：2017年7月5-7日

平行号		试样				备注
		污水厂污泥	电镀污泥	垃圾飞灰	混酸废液	
测定 结果 (g/kg)	1	0.90	1.27	1.60	12.9	
	2	0.89	1.20	1.77	12.4	
	3	0.89	1.20	1.82	12.9	

	4	0.91	1.16	1.89	12.7	
	5	0.94	1.25	1.60	12.2	
	6	0.96	1.34	1.95	12.7	
平均值 \bar{x} (g/kg)		0.92	1.24	1.77	12.6	
标准偏差 S (g/kg)		0.029	0.065	0.147	0.281	
相对标准偏差 RSD (%)		3.2	5.3	8.4	2.3	

表 A1-5-6 精密度测试数据

验证单位：天津市城市生活垃圾检测中心

测试日期：2017年8月1-3日

平行号		试样				备注
		污水厂污泥	电镀污泥	垃圾飞灰	混酸废液	
测定 结果 (g/kg)	1	0.80	1.00	1.55	8.93	
	2	0.92	0.96	1.45	10.7	
	3	0.82	1.03	1.47	8.74	
	4	0.94	1.24	1.64	8.07	
	5	0.78	0.99	1.50	9.75	
	6	0.92	1.03	1.41	8.31	
平均值 \bar{x} (g/kg)		0.86	1.04	1.50	9.08	
标准偏差 S (g/kg)		0.071	0.101	0.082	0.983	
相对标准偏差 RSD (%)		8.3	9.8	5.5	11	

A.1.4 方法准确度测试数据

6个实验室分别对三种实际固废样品进行了加标分析测试，其中包括两种固态固废样品和一种液态固废样品，每种样品平行测定6次。计算平均值和加标回收率。

表 A 1-6-1 准确度测试数据

验证单位：云南省环境监测中心站

测试日期：2017年9月26-29日

平行号		固态试样				液态试样		备注
		样品 1		样品 2		样品 3		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果	1	123	378	223	651	529	1.468×103	

(μg)	2	129	360	228	612	479	1.362×10 ³	
	3	125	330	194	686	466	1.379×10 ³	
	4	128	341	182	659	510	1.306×10 ³	
	5	125	367	205	730	481	1.328×10 ³	
	6	124	348	223	643	454	1.499×10 ³	
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (μg)	126	354	209	664	487	1.390×10 ³		
加标量 μ (μg)	250		500		1000			
加标回收率 P (%)	91.2		91.0		90.3			

表 A 1-6-2 准确度测试数据

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2017年9月19-22日

平行号	固态试样				液态试样		备注	
	样品 1		样品 2		样品 3			
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测定结果 (μg)	1	152	387	213	675	515	1.390×10 ³	
	2	155	395	200	656	505	1.420×10 ³	
	3	152	378	215	678	545	1.305×10 ³	
	4	154	397	229	684	500	1.350×10 ³	
	5	152	375	207	681	495	1.325×10 ³	
	6	155	386	223	678	530	1.280×10 ³	
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (μg)	153	386	214	675	515	1.345×10 ³		
加标量 μ (μg)	250		500		1000			
加标回收率 P (%)	93.2		92.2		83.0			

表 A 1-6-3 准确度测试数据

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2017年7月12-14日

平行号	固态试样				液态试样		备注	
	样品 1		样品 2		样品 3			
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测定结果 (μg)	1	111	341	215	643	538	1.339×10 ³	
	2	118	348	196	673	494	1.372×10 ³	
	3	109	329	200	641	504	1.405×10 ³	
	4	119	358	205	684	510	1.350×10 ³	
	5	129	351	209	625	523	1.307×10 ³	
	6	109	360	205	630	531	1.452×10 ³	
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (μg)	116	348	205	649	517	1.371×10 ³		

平行号	固态试样				液态试样		备注
	样品 1		样品 2		样品 3		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
加标量 μ (μg)	250		500		1000		
加标回收率 P (%)	92.8		88.8		85.4		

表 A 1-6-4 准确度测试数据

验证单位：南京市环境监测中心站

测试日期：2017年8月28-30日

平行号	固态试样				液态试样		备注	
	样品 1		样品 2		样品 3			
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测定结果 (μg)	1	112	372	222	443	518	1.330×10^3	
	2	109	327	233	470	559	1.413×10^3	
	3	118	347	213	442	537	1.448×10^3	
	4	117	342	220	450	504	1.341×10^3	
	5	112	343	237	476	506	1.314×10^3	
	6	122	363	230	486	546	1.346×10^3	
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (μg)		115	349	226	461	528	1.365×10^3	
加标量 μ (μg)	250		250		1000			
加标回收率 P (%)	93.6		94.0		83.7			

表 A 1-6-5 准确度测试数据

验证单位：天津市环科检测技术有限公司

测试日期：2017年7月5-7日

平行号	固态试样				液态试样		备注	
	样品 1		样品 2		样品 3			
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
测定结果 (μg)	1	129	364	229	444	529	1.417×10^3	
	2	132	366	227	457	508	1.350×10^3	
	3	136	381	222	452	545	1.312×10^3	
	4	139	375	224	500	510	1.265×10^3	
	5	142	384	231	444	504	1.302×10^3	
	6	143	377	235	474	519	1.394×10^3	
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (μg)		137	375	228	462	519	1.340×10^3	

平行号	固态试样				液态试样		备注
	样品 1		样品 2		样品 3		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
加标量 μ (μg)	250		250		1000		
加标回收率 P (%)	95.2		93.6		82.1		

表 A 1-6-6 准确度测试数据

验证单位：天津市城市生活垃圾检测中心

测试日期：2017年8月1-3日

平行号		固态试样				液态试样		备注
		样品 1		样品 2		样品 3		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (μg)	1	109	337	202	427	479	1.414×10^3	
	2	110	343	229	420	515	1.338×10^3	
	3	124	352	203	463	524	1.462×10^3	
	4	148	340	238	470	482	1.316×10^3	
	5	118	350	194	490	549	1.327×10^3	
	6	107	333	229	436	533	1.390×10^3	
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (μg)		119	343	216	451	514	1.375×10^3	
加标量 μ (μg)		250		250		1000		
加标回收率 P (%)		89.6		94.0		86.1		

A. 2 方法验证数据汇总（以下结果均按照 GB/T6379.6-2009 进行了异常数据的剔除）

A. 2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

表 A2-1 方法检出限、测定下限数据汇总表

实验室编号	固态或可干化半固态		液态或无需干化的半固态	
	检出限 (g/kg)	测定下限 (g/kg)	检出限 (g/kg)	测定下限 (g/kg)
1	0.02	0.08	5×10^{-4}	2×10^{-3}
2	0.02	0.08	4×10^{-4}	2×10^{-3}
3	0.02	0.08	5×10^{-4}	2×10^{-3}
4	0.02	0.08	4×10^{-4}	2×10^{-3}
5	0.02	0.08	5×10^{-4}	2×10^{-3}
6	0.02	0.08	5×10^{-4}	2×10^{-3}

结论：当固体废物样品为固态或可干化的半固态，取样量为 0.25 g，分取试样体积为 10.0 ml 时，6 个实验室测定方法检出限的最大值取整后为 0.02 g/kg，测定下限为 0.08 g/kg；当固体废物样品为液态或无需干化的半固态，取样量为 10 g 时，6 个实验室测定方法检出限的最大值为 5×10^{-4} g/kg，测定下限为 2×10^{-3} g/kg。

A. 2. 2 方法精密度测试数据汇总

表 A2-2 精密度测试数据汇总表

实验室编号	污水厂污泥 (g/kg)			电镀污泥 (g/kg)		
	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)
1	0.88	0.053	6.1	1.17	0.077	6.6
2	0.86	0.039	4.6	1.26	0.043	3.5
3	0.83	0.034	4.1	1.14	0.071	6.3
4	0.90	0.037	4.2	1.15	0.047	4.1
5	0.92	0.029	3.2	1.24	0.065	5.3
6	0.86	0.071	8.3	1.04	0.101	9.8
\bar{x}	0.88			1.17		
S'	0.033			0.079		
RSD' (%)	3.8			6.8		
重复性限 r	0.13			0.20		
再现性限 R	0.15			0.29		

表 A 2-3 精密度测试数据汇总表

实验室编号	垃圾飞灰 (g/kg)			混酸废液 (g/kg)		
	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)
1	1.87	0.091	4.9	10.1	0.945	9.4
2	1.75	0.091	5.2	10.4	0.532	5.2
3	1.66	0.087	5.3	9.82	0.797	8.2
4	1.73	0.085	5.0	10.6	0.446	4.3
5	1.77	0.147	8.4	12.6	0.281	2.3
6	1.5	0.082	5.5	9.08	0.983	11
\bar{x}	1.71			10.4		
S'	0.125			1.187		
RSD' (%)	7.3			12		
重复性限 r	0.28			2.00		
再现性限 R	0.44			3.80		

结论：六家实验室分别对氟含量为 0.88 g/kg、1.17 g/kg、1.71 g/kg 和 10.4 g/kg 的固废实际样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为：3.2%~8.3%、3.5%~9.8%、4.9%~8.4%、2.3%~11%；实验室间相对标准偏差为：3.8%、6.8%、7.3%、12%；重复性限为：0.13 g/kg、0.20 g/kg、0.28 g/kg、2.00 g/kg；再现性限为：0.15 g/kg、0.29 g/kg、0.44 g/kg、3.80 g/kg。

A.2.3 方法准确度测试数据汇总（以下结果均按照 GB/T6379.6-2009 进行了异常数据的剔除）

表 A 2-4 实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号	固态试样		液态试样
	样品1	样品2	样品3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	91.2	91.0	90.3
2	93.2	92.2	83.0
3	92.8	88.8	85.4
4	93.6	94.0	83.7
5	95.2	93.6	82.1
6	89.6	94.0	86.1
\bar{P} (%)	92.6	92.3	85.1
$S_{\bar{P}}$ (%)	2.0	2.1	3.0

结论：六家实验室分别对氟含量为0.88 g/kg、1.17 g/kg和10.4 g/kg的固废实际样品进行了加标回收试验，加标回收率范围分别为89.6%~95.2%、88.8%~94.0%和82.1%~90.3%；加标回收率最终值为92.6%±4.0%、92.3%±4.2%、85.1%±6.0%。

A. 3 方法验证结论

A. 3. 1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由。

异常值的检验和处理按照 GB/T6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

A.3.2 方法特性指标的描述

(1) 检出限

当样品为固态或可干化的半固态，取样量为 0.25 g 时，方法检出限为 0.02 g/kg，测定下限为 0.08 g/kg。当样品为液态或无需干化的半固态，取样量为 10 g 时，方法检出限为 5×10^{-4} g/kg，测定下限为 2×10^{-3} g/kg。

(2) 精密度

六家实验室分别对氟含量为 0.88 g/kg、1.17 g/kg、1.71 g/kg 和 10.4 g/kg 的固废实际样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为：3.2%~8.3%、3.5%~9.8%、4.9%~8.4%、2.3%~11%；实验室间相对标准偏差为：3.8%、6.8%、7.3%、12%；重复性限为：0.13 g/kg、0.20 g/kg、0.28 g/kg、2.00 g/kg；再现性限为：0.15 g/kg、0.29 g/kg、0.44 g/kg、3.80 g/kg。

(3) 准确度

六家实验室分别对氟含量为0.88 g/kg、1.17 g/kg和10.4 g/kg的固废实际样品进行了加标回收试验，加标回收率范围分别为89.6%~95.2%、88.8%~94.0%和82.1%~90.3%；加标回收率最终值为92.6%±4.0%、92.3%±4.2%、85.1%±6.0%。