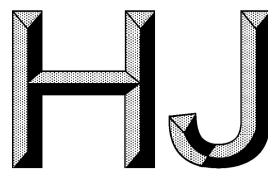


附件 8



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—20□□

固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择 电极法

**Solid waste—Determination of fluoride—Alkali fusion and
ion selective electrode method**

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 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.....	1
6 试剂和材料.....	1
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.....	4
11 精密度和准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	6
13 废物处理.....	6
14 注意事项.....	6

前 言

为贯彻《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》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物中氟的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物中氟的碱熔-离子选择电极法。

本标准为首次发布。

本标准由环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：天津市环境监测中心。

本标准验证单位：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。

本标准生态环境部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择电极法

警告：实验中所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。

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 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

氟 fluoride

指在本标准规定的条件下，样品经氢氧化钠熔融提取后测定的氟化物（以 F⁻计）。

4 方法原理

样品中的氟化物经氢氧化钠高温熔融提取，在一定的 pH 值范围和总离子强度下，用氟离子选择电极法测定，溶液中氟离子浓度的对数与电极电位成正比。

5 干扰和消除

当试样中 Al³⁺的浓度高于 60 mg/L、Fe³⁺的浓度高于 150 mg/L 时，对氟的测定产生负干扰，可通过稀释消除。

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试剂，实验用水为新制备去离子水。

6.1 氢氧化钠（NaOH）。

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

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

6.4 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)。

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

6.6 氟化钠 (NaF)：基准试剂。

使用前，于 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘 2 h，置于干燥器内，冷却至室温，备用。

6.7 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=5\text{ mol/L}$ 。

称取 100 g 氢氧化钠 (6.1)，用水溶解后稀释至 500 ml，混匀。

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

称取 0.8 g 氢氧化钠 (6.1)，用水溶解后稀释至 100 ml，混匀。

6.9 盐酸溶液：1+1。

量取 100 ml 盐酸 (6.2)，用水稀释至 200 ml。

6.10 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB)。

称取 294 g 柠檬酸钠 (6.3) 和 26 g 柠檬酸 (6.4)，加入约 900 ml 水溶解后，用盐酸溶液 (6.9) 或氢氧化钠溶液 (6.7) 调节 pH 约为 5.5，稀释至 1000 ml，混匀。贮于聚乙烯瓶中， 4°C 冰箱中保存，临用时取出，放至室温后使用。

6.11 氟标准贮备液： $\rho(\text{F}^-)=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.2212 g 氟化钠 (6.6)，加水溶解后，转入 100 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，贮于聚乙烯瓶中。也可购买市售有证标准物质。

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

准确移取氟标准贮备液 (6.11) 5.00 ml，置于 100 ml 聚乙烯容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

6.13 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 (6.5)，溶于 10 ml 氢氧化钠溶液 (6.8) 中，用水稀释至 250 ml。

6.14 定性滤纸。

7 仪器和设备

7.1 离子计或酸度计：精度 0.1 mV。

7.2 氟离子选择电极和参比电极 (或氟复合电极)。

7.3 磁力搅拌器及聚乙烯磁力搅拌子。

7.4 聚乙烯烧杯：100 ml。

7.5 聚乙烯容量瓶：100 ml。

7.6 镍坩埚：50 ml 或 100 ml，带盖。

7.7 马弗炉： 800°C 及以上。

7.8 电热板：具有温控功能，最高温度可设定至 200°C 。

7.9 超声波清洗器。

7.10 分析天平：感量 0.1 mg。

7.11 筛：直径 0.15 mm (100 目)。

7.12 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 20 及 HJ/T 298 的相关规定进行固体废物样品的采集与保存。使用聚乙烯瓶贮存，密封可保存 30 d。

8.2 样品的制备

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。

8.2.1 固态或可干化的半固态样品的制备

准确称取 10 g (m_1 ，精确至 0.01 g) 样品，自然风干或冷冻干燥，再次称重 (m_2 ，精确至 0.01 g)，研磨，全部过筛 (7.11) 备用。

8.2.2 液态或无需干化的半固态样品的制备

直接称取 1.0 g~10.0 g (m_1 ，精确至 0.01 g) 样品于镍坩埚中。

8.3 试样的制备

8.3.1 固态或可干化的半固态试样的制备

称取 0.10 g~0.25 g (m_3 ，精确至 0.1 mg) 干燥过筛后的样品 (8.2.1)，置于镍坩埚 (7.6) 中。将 3.0 g 氢氧化钠 (6.1) 均匀覆盖于镍坩埚 (7.6) 中的样品表面，加盖后放入马弗炉 (7.7) 中，按照表 1 的升温程序进行碱熔消解。待温度降至室温后，将镍坩埚取出，用约 80 ml 热水 (约 80°C~90°C) 分几次浸取，全部转移至烧杯中。可用电热板 (7.8) 或超声波清洗器 (7.9) 辅助溶解，直至熔融物完全溶出。再缓慢加入 5.0 ml 盐酸溶液 (6.9)，冷却后全部转移至 100 ml 具塞比色管中，用水稀释至标线，摇匀，静置澄清或用定性滤纸 (6.14) 过滤后待测。

8.3.2 液态或无需干化的半固态试样的制备

用氢氧化钠溶液 (6.7) 将样品 (8.2.2) 的 pH 值调至 11~12，置于电热板 (7.8) 上，在通风橱中以 120°C~150°C 蒸发至干。按照 8.3.1 步骤进行碱熔。

表 1 固体废物碱熔消解升温程序

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

8.4 空白试样的制备

不加样品，按与试样制备（8.3）相同的操作步骤进行空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 标准曲线的建立

准确移取 0.10 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.0 ml 氟标准使用液（6.12）于 6 支 50 ml 具塞比色管中，加入 15 ml 总离子强度调节缓冲溶液（6.10），用水稀释至标线，混匀。此标准系列氟离子浓度分别为 0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L 和 10.0 mg/L。

将溶液倒入聚乙烯烧杯（7.4）中，搅拌（速度以溶液表面无可见涡流为准），插入氟离子选择电极和参比电极（或氟复合电极），按氟离子浓度从低到高依次进行测定。当电位值达到平衡时（1 min 内电位变化不大于 0.2 mV），记录电位值 E_1 （mV）。以氟离子质量浓度的对数为横坐标，以其对应的电位响应值为纵坐标，建立标准曲线。

9.2 试样测定

准确吸取待测试样（8.3）的上清液或过滤后的溶液 10.0 ml 于 50 ml 比色管中，加入 1~2 滴溴甲酚紫指示剂（6.13），摇匀后，逐滴加入盐酸溶液（6.9），边滴边摇，直至溶液由蓝紫色突变为黄色，加入 15 ml 总离子强度调节缓冲溶液（6.10），用水稀释至标线，混匀。按照与标准曲线的建立（9.1）相同的步骤进行测定。

注：若试样中含氟量较高，可减少取样体积。

9.3 空白试验

准确吸取空白试样（8.4）10.0 ml 于 50 ml 比色管中，加入 5 μg 氟标准溶液，按照与试样测定（9.2）相同的步骤进行测定。空白试液的氟含量为测定值与标准加入量之差。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

10.1.1 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。

10.1.2 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。

10.1.3 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。

10.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限一致, 最多保留三位有效数字。

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 的固体废物实际样品进行了 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为: 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分别为: 3.8%、6.8%、7.3%、12%; 重复性限分别为: 0.13 g/kg、0.20 g/kg、0.28 g/kg、2.00 g/kg; 再现性限分别为: 0.15 g/kg、0.29 g/kg、0.44 g/kg、3.80 g/kg。

11.2 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的固体废物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%；加标回收率最终值分别为92.6%±4.0%、92.3%±4.2%、85.1%±6.0%。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品（最多 20 个样品）至少做 1 个实验室空白，其测定结果应小于 1.0 μg。

12.2 每批样品测定均须绘制标准曲线，标准曲线相关系数 ≥ 0.999 。温度在 0℃~30℃之间时，斜率满足（54.0~60.0）mV。

12.3 每批样品（最多 20 个样品）应测定一个标准曲线的中间浓度点，其测定结果与标准浓度值相对误差的绝对值应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因，重新绘制标准曲线。

12.4 每批样品按 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，两次测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

12.5 每批样品按 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，加标回收率控制在 75%~110%。

13 废物处理

实验过程中产生的废物应分类收集，并送具有资质的单位集中处置。

14 注意事项

14.1 液态或无需干化的半固态样品加热时，注意避免过热而引起试样飞溅。

14.2 在测定前应使样品达到室温，标准系列和试液应在相同的温度、搅拌速度下测定，整个测定过程中，温度变化不应超过 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

14.3 在测定含氟量较高的试样后，应将电极置于水中清洗至最大电位值，防止电极产生记忆效应。