



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 999-2018

固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择 电极法

**Solid waste—Determination of fluoride—Alkali fusion
—ion selective electrode method**
(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2018-12-26 发布

2019-06-01 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..... | 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..... | 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》，保护生态环境，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。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：天津市生态环境监测中心。

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和天津市城市生活垃圾检测中心。

本标准生态环境部2018年12月26日批准。

本标准自2019年6月1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：实验中使用的盐酸具有强挥发性和腐蚀性，样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

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，移取 10.0 ml 消解液测定时，本方法测定氟的方法检出限为 0.03 g/kg，测定下限为 0.12 g/kg。当样品为液态或无需干化的半固态，取样量为 10 g，移取 10.0 ml 消解液测定时，本方法测定氟的方法检出限为 0.5 mg/kg，测定下限为 2.0 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，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

样品中的氟经氢氧化钠高温熔融后提取，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在一定浓度范围内呈线性关系。

5 干扰和消除

当试样中 Al^{3+} 的浓度高于 60 mg/L、 Fe^{3+} 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，实验用水为去离子水。

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

6.2 氢氧化钠 (NaOH)。

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)。

于烘箱中 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 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 (6.2)，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 (6.2)，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 (6.1)，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 至约为 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 0.22 g (精确至 0.1 mg) 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：分辨率 0.1 mV。

7.2 氟离子选择电极和参比电极 (或氟离子复合电极)。

7.3 磁力搅拌器及聚乙烯磁力搅拌子。

7.4 马弗炉：室温~ 800°C 。

7.5 电热板：具有温控功能，可设温度不低于 200°C 。

7.6 超声波清洗器：频率 (40 kHz~60 kHz)，温度可显示。

7.7 镍坩埚：50 ml 或 100 ml，带盖。

- 7.8 采样瓶：250 ml 聚乙烯瓶。
- 7.9 聚乙烯烧杯：100 ml。
- 7.10 天平：感量为 0.01 g。
- 7.11 分析天平：感量为 0.1 mg。
- 7.12 实验筛：直径 0.15 mm（100 目）。
- 7.13 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定进行固体废物样品的采集。采集后的样品于采样瓶（7.8）中密封保存。

8.2 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，全部过实验筛（7.12），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 g~10 g (m_1 ，精确至 0.01 g) 样品于镍坩埚（7.7）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

8.3.1.1 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），置于预先加入适量氢氧化钠（6.2）垫底的镍坩埚（7.7）中。将 3 g 氢氧化钠（6.2）均匀覆盖于样品表面，加盖后放入马弗炉（7.4）中，按照表 1 的升温程序进行碱熔消解。

8.3.1.2 消解后，待温度降至室温，将镍坩埚取出，用约 80 ml 热水（约 80℃~90℃）分几次浸取，全部转移至聚乙烯烧杯（7.9）中。必要时，可用电热板（7.5）或超声波清洗器（7.6）辅助溶解。再缓慢加入 5 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，静置或用定性滤纸（6.14）过滤后待测。

表 1 固体废物碱熔消解升温程序

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

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（7.5）上，设置温度120℃~150℃，在通风橱中蒸发至干，冷却至室温后，加入3g氢氧化钠（6.2）按照8.3.1.2步骤进行制备。

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。此标准系列氟离子质量浓度分别为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（7.9）中，小心搅拌，避免产生涡流，插入电极（7.2），按氟离子浓度从低到高依次进行测定。待仪器读数稳定（电极电位响应值波动不大于0.2 mV/min），记录电位响应值 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，可适当减少取样体积。

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0.1 ml氟标准使用液（6.12），按照与试样测定（9.2）相同的步骤进行测定，计算出的氟含量应减去5 μg。

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 ——测定时移取的试样体积，ml；
 m_2 ——干燥后固体废物样品的质量，g；
 m_1 ——固体废物样品称取的质量，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 (mg/kg)，按公式 (3) 计算：

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

式中： w ——固体废物中氟的含量，mg/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 ——固体废物样品称取的质量，g；
 V_2 ——测定时移取的试样体积，ml。

10.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 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 和 1.71 g/kg 的污水厂污泥、电镀污泥、垃圾飞灰三种固态固体废物统一样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：3.2%~8.3%、3.5%~9.8%、4.9%~8.4%；实验室间相对标准偏差分别为：3.8%、6.8%、7.4%；重复性限分别为：0.13 g/kg、0.20 g/kg、0.28 g/kg；再现性限分别为：0.15 g/kg、0.29 g/kg、0.44 g/kg。

六家实验室对氟含量为 522 mg/kg 的混酸废液液态固体废物统一样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为 2.3%~11%；实验室间相对标准偏差为 12%；重复性限为 99.6 mg/kg；再现性限为 190 mg/kg。

11.2 准确度

六家实验室分别对氟含量为 0.88 g/kg 和 1.17 g/kg 的污水厂污泥和电镀污泥两种固态固体废物统一样品进行了加标回收试验，加标量依次为 1.00 g/kg 和 2.50 g/kg，加标回收率范围分别为 89.0%~94.0%和 90.0%~95.2%；加标回收率最终值分别为 92.5%±4.2%和 92.7%±3.8%。

六家实验室对氟含量为 522 mg/kg 的混酸废液液态固体废物统一样品进行了加标回收试验，加标量为 1.00×10^3 mg/kg，加标回收率范围为 81.9%~91.2%，加标回收率最终值为 86.3%±6.8%。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品至少分析 2 个实验室空白，其测定结果应小于 1.0 μg。

12.2 每批样品分析均应建立标准曲线，标准曲线相关系数 ≥ 0.999 。温度在 0℃~30℃之间时，氟离子浓度每改变 10 倍，电极电位变化的绝对值应满足 54.0 mV~60.0 mV。

12.3 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）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应在 $\pm 10\%$ 之间。否则应查找原因，重新建立标准曲线。

12.4 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

12.5 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析 1 个基体加标样品，加标回收率应控制在 75%~110%。

13 废物处理

实验中产生的废物应集中收集分类保管，委托有资质的单位进行处理。

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 在测定前应使试液达到室温，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。
