

中华人民共和国国家标准

固体废物 氟化物的测定 离子选择性电极法

GB/T 15555.11—1995

Solid waste—Determination of fluoride—
Ion selective electrode method

1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了测定固体废物浸出液中氟化物的氟离子选择电极法。
- 1.2 本标准方法适用于固体废物浸出液中氟化物的测定。
 - 1.2.1 本方法的检测限为 0.05 mg/L(以 F^- 计),测定上限 1 900 mg/L。
 - 1.2.2 灵敏度(即电极的斜率),溶液温度在 20~25℃ 之间时,氟离子浓度每改变 10 倍,电极电位变化 56 ± 2 mV。25℃ 时,电极斜率应不低于 55 mV。
- 1.3 干扰

本方法测定的是游离的氟离子浓度。当浸出液中存在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 $Si(V)$ 及氢离子能与氟离子生成难溶化合物或络合而有干扰,所产生的干扰程度取决于存在离子的种类和浓度,氟化物的浓度及溶液的 pH 值等。在碱性溶液中,若氢氧根离子的浓度大于 10^{-6} mol/L 时,氢氧根离子会干扰电极的响应。测定溶液的 pH 在 5~7 为宜。

氟电极对氟硼酸盐离子(BF_4^-)不响应,如果试样含有氟硼酸盐或者污染严重,则应先进行蒸馏。

通常,加入总离子强度调节剂以保持溶液中总离子强度,并络合干扰离子,保持溶液适当的 pH。

2 原理

当氟电极与含氟的试液接触时,电池的电动势 E 随溶液中氟离子活度变化而变化(遵守 Nernst 方程)。当溶液的总离子强度为定值且足够时服从关系式:

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \log a_{F^-} \quad \dots\dots\dots (1)$$

E 与 $\log a_{F^-}$ 成直线关系。 $\frac{2.303RT}{F}$ 为该直线的斜率,亦为电极的斜率。

工作电池可表示如下:

$Ag|AgCl, Cl^-(0.3 \text{ mol/L}), F^-(0.001 \text{ mol/L})|LaF_3, || \text{试液} || \text{外参比电极}$

注:待测氟离子浓度 $c_{F^-} < 10^{-3}$ mol/L 时,活度系数为 1,可以用 c_{F^-} 代替其活度 a_{F^-} 。

3 试剂

除非另有说明,均使用符合国家标准或专业标准的试剂,去离子水或同等纯度的水。

- 3.1 盐酸(HCl), 2 mol/L。
- 3.2 硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84$ g/mL。
- 3.3 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB)

国家环境保护局 1995-03-28 批准
国家技术监督局

1996-01-01 实施

3.3.1 0.2 mol/L 柠檬酸钠-1 mol/L 硝酸钠溶液(TISAB I)

称取 58.8 g 二水柠檬酸钠和 85 g 硝酸钠,加水溶解,用盐酸调节 pH 至 5~6,转入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

3.3.2 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB II)

量取约 500 mL 水于 1 L 烧杯内,加入 57 mL 冰醋酸,58 g 氯化钠和环己烷二胺四乙酸(CDTA, Cyclohexane diamine-tetraacetic acid),或者 1,2-环己撑二胺四乙酸(1,2-diaminocyclohexane N,N,N-tetraacetic acid),或者 1,2-环己撑二胺四乙酸(1,2-diaminocyclohexane N,N,N-tetraacetic acid)4.0 g,搅拌溶解。置烧杯于冷水浴中,慢慢地在不断搅拌下加入 6 mol/L NaOH(约 125 mL)使 pH 达到 5.0~5.5 之间,转入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

3.3.3 1 mol/L 六次甲基四胺-1 mol/L 硝酸钾-0.03 mol/L 钛铁溶液试剂(TISAB III):称取六次甲基四胺 $[(CH_2)_6N_4]$ 142 g 和硝酸钾(KNO_3)85 g,钛铁试剂($C_6H_4Na_2O_8S_2H_2O$)9.97 g 加水溶解,调节 pH 至 5~6,转移到 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.4 氟化物标准贮备液 100 μ g/mL:称取基准氟化钠(NaF)(预先于 105~110 $^{\circ}$ C 干燥 2 h,或者于 500~650 $^{\circ}$ C 干燥 40 min,干燥器内冷却)0.221 0 g,水溶解后转入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀,贮存在聚乙烯瓶中。

3.5 氟化物标准溶液 10.0 μ g/mL:用无分度吸管吸取氟化钠标准贮备液(3.4)10.00 mL,注入 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

3.6 乙酸钠(CH_3COONa),15% m/V:称取乙酸钠 15 g 溶于水,稀释至 100 mL。

3.7 高氯酸($HClO_4$):70%~72%。

4 仪器和装置

4.1 氟离子选择电极。

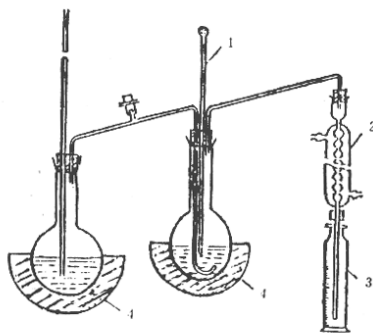
4.2 饱和甘汞电极或氯化银电极。

4.3 离子活度计、毫伏计或 pH 计,精确到 0.1 mV。

4.4 磁力搅拌器,具有覆盖聚乙烯或者聚四氟乙烯等的搅拌棒。

4.5 聚乙烯杯,100 mL;150 mL。

4.6 氟化物的水蒸汽蒸馏装置见图:



氟化物水蒸气蒸馏装置图

1—温度计;2—冷凝器;3—接收器;4—加热套

5 样品的保存与处理

5.1 样品的保存:浸出液应该用聚乙烯瓶收集和贮存,若样品为中性,可保存数月。

5.2 样品的处理:当浸出液不大复杂时,可直接取出试液。如果含有氟硼酸盐或者成份复杂,则应先行蒸馏。

在沸点较高的酸溶液中,氟化物可形成易挥发的氢氟酸和氟硅酸与干扰组分分离。常用的水蒸汽蒸馏的方法如下:

准确取适量(例如 25.00 mL)试液,置于蒸馏瓶中,在不断摇动下缓慢加入 15 mL 高氯酸(3.7),按图连接好装置,加热,待蒸馏瓶内溶液温度约 130℃时,开始通入蒸气,并维持温度在 140±5℃,控制蒸馏速度约 5~6 mL/min,待接收瓶馏出液体积约 150 mL 时,停止蒸馏,并用水稀释馏出液至 200 mL,供测定用。

6 测定步骤

6.1 仪器的准备,按测定仪器及电极的使用说明书进行。分析前测定电极的实际斜率。

6.2 在测定前应使试料达到室温,并使试料和标准溶液的温度相同(温差不得超过±1℃)。

6.3 样品的测定

用无分度吸管,吸取适量试料,置于 50 mL 容量瓶中,用乙酸钠(3.6)或盐酸(3.1)调节至近中性,加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液(3.3.1)用水稀释至标线,摇匀,将其注入 100 mL 聚乙烯杯中,放入一只塑料搅拌棒,插入电极,连续搅拌溶液,待电位稳定后(电位变化 5 min 不多于 0.5 mV),在继续搅拌时读取电位值 E_x 。在每一次测量之前,都要用水充分冲洗电极,并用滤纸吸干。根据测得的毫伏数,由校准曲线上查得氟化物的含量。

6.4 空白试验

用水代替样品,按 6.3 的条件和步骤进行空白试验。

6.5 校准曲线法

用无分度吸管分别吸取 1.00、3.00、5.00、10.0、20.0 mL,氟化物标准溶液(3.5),置于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液(3.3.1)用水稀释至标线,摇匀,分别注入 100 mL 聚乙烯杯中,各放入一只塑料搅拌棒,以浓度由低到高为顺序,分别插入电极,连续搅拌溶液,待电位稳定后(电位变化 5 分钟不多于 0.5 mV),在继续搅拌时读取电位值 E ,在每一次测量之前,都要用水冲洗电极,并用滤纸吸干。在半对数坐标纸上绘制 E (mV)- $\log C_F$ (mg/L)校准曲线,浓度标示在对数分格上,最低浓度标示在横坐标的起点上。

6.6 一次标准加入法

当样品组成复杂或者成分不明时,宜采用一次标准加入法,以便减小基体的影响。先按 6.3 所述测定试液的电位值 E_1 ,然后向试液中加入一定量(与试液中氟含量相近)的氟化物标准溶液(3.4 或 3.5),在不断搅拌下读取平衡电位值 E_2 。 E_2 与 E_1 的毫伏值以相差 30~40 mV 为宜。

结果的计算如下式:

$$c_x = \frac{c_s \left(\frac{V_s}{V_x + V_s} \right)}{10^{(E_2 - E_1)/S} - \left(\frac{V_s}{V_x + V_s} \right)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: c_s —— 加入标液的浓度, mg/L;

c_x —— 待测试液的浓度, mg/L;

V_s —— 加入标准溶液的体积, mL;

V_x —— 测定时所取试液的体积, mL;

E_1 —— 测得试液的电位值, mV;

E_2 —— 试液加入标准后测得的电位值, mV;

S —— 电极的实测斜率。

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

如以 $Q(\Delta E)$ 表示 $\left(\frac{V_s}{V_x + V_s}\right) / \left[10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_x}{V_x + V_s}\right)\right]$ 则: $c_x = c_s Q(\Delta E)$

当固定 V_s 与 V_x 的比值,可事先将 $Q(\Delta E)$ 用计算器算出,并制成表供查用。实际分析时,按测得的 ΔE 值由表(见附表)中查出相应的 $Q(\Delta E)$ 。

6.7 电极的存放

电极用后应用水充分冲洗干净,并用滤纸吸去水分,放在空气中,或者放在稀的氟化物标准溶液中,如果短时间不再使用,应洗净,吸去水分,套上保护电极敏感部位的保护帽,电极使用前应充分冲洗,并去掉水分。

7 结果的表示

浸出液氟化物浓度按下式计算:

$$c(\text{mg/L}) = c_1 \times \frac{V_0}{V} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: c_1 ——被测试料中氟离子浓度,mg/L;

V ——试料的体积,mL;

V_0 ——制样时定容体积,mL。

8 精密度和准确度

室内对含 $1.0 \mu\text{g/mL F}^-$, 10倍于 F^- 的 Al(III) , 200倍于 F^- 的 Fe(III) 及 Si(IV) 的样品,九次平行测定的相对标准偏差为0.3%,加标回收率为99.4%,对化学污泥、制酸泥、钢渣等17种浸出液的分析,加标回收率在90%~110%。

附录 A

注意事项

(参考件)

- A1 总离子强度调节缓冲溶液的配方可不局限于3.3.1、3.3.2、3.3.3,加入柠檬酸钠或CDTA可优先络合浓度5.0 mg/L的铝,钛铁试剂可优先络合10 mg/L以下的铝,并释放出氟离子。当试样成分复杂、偏酸(pH2左右)或者偏碱性(pH12左右)用TISAB III(3.3.3)可不调节试液的pH值。用TISAB(I),当 F^- 的浓度为1 $\mu g/mL$,大于 F^- 10倍的 Al^{3+} 、15倍的 Zr^{4+} 、50倍的 Ce^{4+} 可引起明显的干扰,大于 F^- 500倍的 Fe^{3+} 、100的 Mg^{2+} 、400倍的 SiO_3^{2-} 、200倍的 $B_4O_7^{2-}$,也干扰。
- A2 不得用手指触摸电极的膜表面,为了保护电极,试液中的氟的测定浓度最好不要大于40 mg/L。
- A3 插入电极的深度应一致,并且插前不要搅拌溶液,以免在电极表面附着气泡,影响测定的准确度。
- A4 搅拌速度应适中,稳定,不要形成涡流,测定过程中应连续搅拌。搅拌速度大约为180/min,当电位变化5 min不多于0.5 mV,可停止搅拌,15 s后记录电位值。
- A5 如果电极的膜表面被有机物等污染,必须先清洗干净后才能使用。清洗可用甲醇、丙酮等有机试剂,亦可用洗涤剂,例如,可先将电极浸入温热的稀洗涤剂(1份洗涤剂加9份水),保持3~5 min。必要时,可再放入另一份洗涤剂中,然后用水冲洗,再在1+1的盐酸中浸0.5 min,最后用水冲洗干净,用滤纸吸去水分。
- A6 根据氟化物的络合物稳定常数及干扰实验研究的结果,均已表明: Al^{3+} 的干扰最严重, Zr^{4+} 、 Sc^{3+} 、 Th^{4+} 、 Ce^{4+} 等次之,高浓度的 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 也干扰。加入适当的络合剂可以消除它们的干扰。
- A7 一次标准加入法所加入标准溶液的浓度(c_s),应比试液浓度(c_x)高10~100倍,加入的体积为试液的1/10~1/100,以使体系的TISAB浓度变化不大。
- A8 附表为25℃,加入标准后,试液的体积变化10%时, Q 与 ΔE 的对应值。
- A9 水蒸汽蒸馏比直接蒸馏安全。当试液中含有有机质,应用硫酸代替高氯酸,以防发生爆炸。
- A10 预测定系列样品时,应先测定低浓度后测定高浓度。在测定下一个试样前,可用该下一个试液淋洗搅拌子和电极。如果测了高浓度试液后,要测低浓度试液,应很好冲洗电极和搅拌子,消除其记忆效应后方可测低浓度试液。

注:浸出液的制备方法,参见GB/T 15555.1—1995《固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》中的附录B。

附录 B

测定溶液体积变化10%时, Q 与 ΔE 的对应值(25℃)

(补充件)

| ΔE | Q | ΔE | Q | ΔE | Q | ΔE | Q |
|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| -5.0 | 0.297 | 5.9 | 0.260 | 6.7 | 0.234 | 7.5 | 0.212 |
| 5.1 | 0.293 | | | 6.8 | 0.231 | 7.6 | 0.209 |
| 5.2 | 0.288 | 6.0 | 0.257 | 6.9 | 0.228 | 7.7 | 0.207 |
| 5.3 | 0.284 | 6.1 | 0.253 | | | 7.8 | 0.204 |
| 5.4 | 0.280 | 6.2 | 0.250 | 7.0 | 0.225 | 7.9 | 0.202 |
| | | 6.3 | 0.247 | 7.1 | 0.222 | | |
| 5.5 | 0.276 | 6.4 | 0.243 | 7.2 | 0.219 | 8.0 | 0.199 |
| 5.6 | 0.272 | | | 7.3 | 0.217 | 8.1 | 0.197 |
| 5.7 | 0.268 | 6.5 | 0.240 | 7.4 | 0.214 | 8.2 | 0.195 |
| 5.8 | 0.264 | 6.6 | 0.237 | | | 8.3 | 0.193 |

GB/T 15555.11—1995

| ΔE | Q | ΔE | Q | ΔE | Q | ΔE | Q |
|------------|-------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| 8.4 | 0.190 | 14.8 | 0.105 | 22.8 | 0.0598 | 30.8 | 0.0378 |
| 8.5 | 0.188 | 15.0 | 0.103 | 23.0 | 0.0591 | 31.0 | 0.0374 |
| 8.6 | 0.186 | 15.2 | 0.1013 | 23.2 | 0.0584 | 31.2 | 0.0370 |
| 8.7 | 0.184 | 15.4 | 0.0997 | 23.4 | 0.0576 | 31.4 | 0.0366 |
| 8.8 | 0.182 | 15.6 | 0.0982 | 23.6 | 0.0569 | 31.6 | 0.0362 |
| 8.9 | 0.180 | 15.8 | 0.0967 | 23.8 | 0.0563 | 31.8 | 0.0358 |
| 9.0 | 0.178 | 16.0 | 0.0952 | 24.0 | 0.0556 | 32.0 | 0.0354 |
| 9.1 | 0.176 | 16.2 | 0.0938 | 24.2 | 0.0549 | 32.2 | 0.0351 |
| 9.2 | 0.174 | 16.4 | 0.0924 | 24.4 | 0.0543 | 32.4 | 0.0347 |
| 9.3 | 0.173 | 16.6 | 0.0910 | 24.6 | 0.0536 | 32.6 | 0.0343 |
| 9.4 | 0.171 | 16.8 | 0.0897 | 24.8 | 0.0530 | 32.8 | 0.0340 |
| 9.5 | 0.169 | 17.0 | 0.0884 | 25.0 | 0.0523 | 33.0 | 0.0336 |
| 9.6 | 0.167 | 17.2 | 0.0871 | 25.2 | 0.0517 | 33.2 | 0.0333 |
| 9.7 | 0.165 | 17.4 | 0.0858 | 25.4 | 0.0511 | 33.4 | 0.0329 |
| 9.8 | 0.164 | 17.6 | 0.0846 | 25.6 | 0.0505 | 33.6 | 0.0326 |
| 9.9 | 0.162 | 17.8 | 0.0834 | 25.8 | 0.0499 | 33.8 | 0.0323 |
| —10.0 | 0.160 | 18.0 | 0.0822 | 26.0 | 0.0494 | 34.0 | 0.0319 |
| 10.2 | 0.157 | 18.2 | 0.0811 | 26.2 | 0.0488 | 34.2 | 0.0316 |
| 10.4 | 0.154 | 18.4 | 0.0799 | 26.4 | 0.0482 | 34.4 | 0.0313 |
| 10.6 | 0.151 | 18.6 | 0.0788 | 26.6 | 0.0477 | 34.6 | 0.0310 |
| 10.8 | 0.148 | 18.8 | 0.0777 | 26.8 | 0.0471 | 34.8 | 0.0307 |
| 11.0 | 0.145 | 19.0 | 0.0767 | 27.0 | 0.0466 | 35.0 | 0.0304 |
| 11.2 | 0.143 | 19.2 | 0.0756 | 27.2 | 0.0461 | 36.0 | 0.0289 |
| 11.4 | 0.140 | 19.4 | 0.0746 | 27.4 | 0.0456 | 37.0 | 0.0275 |
| 11.6 | 0.137 | 19.6 | 0.0736 | 27.6 | 0.0450 | 38.0 | 0.0261 |
| 11.8 | 0.135 | 19.8 | 0.0726 | 27.8 | 0.0445 | 39.0 | 0.0249 |
| 12.0 | 0.133 | —20.0 | 0.0716 | 28.0 | 0.0440 | 40.0 | 0.0237 |
| 12.2 | 0.130 | 20.2 | 0.0707 | 28.2 | 0.0435 | 41.0 | 0.0226 |
| 12.4 | 0.128 | 20.4 | 0.0698 | 28.4 | 0.0431 | 42.0 | 0.0216 |
| 12.6 | 0.126 | 20.6 | 0.0689 | 28.6 | 0.0426 | 43.0 | 0.0206 |
| 12.8 | 0.123 | 20.8 | 0.0680 | 28.8 | 0.0421 | 44.0 | 0.0196 |
| 13.0 | 0.121 | 21.0 | 0.0671 | 29.0 | 0.0417 | 45.0 | 0.0187 |
| 13.2 | 0.119 | 21.2 | 0.0662 | 29.2 | 0.0412 | 46.0 | 0.0179 |
| 13.4 | 0.117 | 21.4 | 0.0654 | 29.4 | 0.0408 | 47.0 | 0.0171 |
| 13.6 | 0.115 | 21.6 | 0.0645 | 29.6 | 0.0403 | 48.0 | 0.0163 |
| 13.8 | 0.113 | 21.8 | 0.0637 | 29.8 | 0.0399 | 49.0 | 0.0156 |
| 14.0 | 0.112 | 22.0 | 0.0629 | —30.0 | 0.0394 | 50.0 | 0.0149 |
| 14.2 | 0.110 | 22.2 | 0.0621 | 30.2 | 0.0390 | 51.0 | 0.0143 |
| 14.4 | 0.108 | 22.4 | 0.0613 | 30.4 | 0.0386 | 52.0 | 0.0137 |
| 14.6 | 0.106 | 22.6 | 0.0606 | 30.6 | 0.0382 | 53.0 | 0.0131 |

GB/T 15555.11—1995

| ΔE | Q |
|------------|--------|
| 54.0 | 0.0125 |
| 55.0 | 0.0120 |
| 56.0 | 0.0115 |
| 57.0 | 0.0110 |
| 58.0 | 0.0105 |
| 59.0 | 0.0101 |

附加说明：

本标准由国家环保局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人王素芳。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。