

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°C 之间时, 氟离子浓度每改变 10 倍, 电极电位变化 56±2 mV。25°C 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 Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、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(BF₄⁻)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:

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

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 mol/L), F⁻(0.001 mol/L) | LaF₃, || 试液 || 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(H₂SO₄), ρ=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(TISABI)

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, 摆匀。

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, 摆匀。

3.3.3 1 mol/L 六次甲基四胺-1 mol/L 硝酸钾-0.03 mol/L 铁试剂(TISAB III): 称取六次甲基四胺[(CH₂)₆N₄]142 g 和硝酸钾(KNO₃)85 g, 铁试剂(C₆H₄Na₂O₈S₂H₂O)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, 摆匀。

3.4 氟化物标准贮备液 100 μg/mL: 称取基准氟化钠(NaF)(预先于 105~110℃ 干燥 2 h, 或者于 500~650℃ 干燥 40 min, 干燥器内冷却)0.2210 g, 水溶解后转入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摆匀, 贮存在聚乙烯瓶中。

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

3.6 乙酸钠(CH₃COONa), 15% m/V: 秤取乙酸钠 15 g 溶于水, 稀释至 100 mL。

3.7 高氯酸(HClO₄): 70%~72%。

4 仪器和装置

4.1 氟离子选择电极。

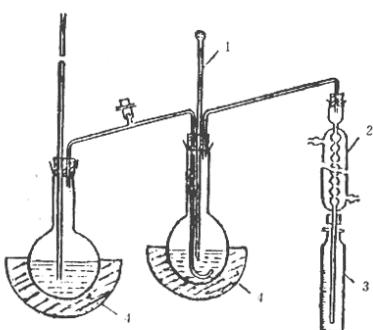
4.2 饱和甘汞电极或氯化银电极。

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，则应先进行蒸馏。

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。常用的水蒸气蒸馏的方法如下：

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 $\pm 1^{\circ}\text{C}$)。

6.3 样品的测定

用无分度吸管,吸取适量试液,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：

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_1 —— 测定时所取试液的体积, mL;

E_1 —— 测得试液的电位值, mV;

E_s ——试液加入标准后测得的电位值, mV;

S — 由极的实测斜率。

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

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

当固定 V_0 与 V_s 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：

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 μg/mL,大于F⁻10倍的Al³⁺、15倍的Zr⁴⁺、50倍的Ce⁴⁺可引起明显的干扰,大于F⁻500倍的Fe³⁺、100倍的Mg²⁺、400倍的SiO₃²⁻、200倍的B₄O₇²⁻,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:Al³⁺的干扰最严重,Zr⁴⁺、Sc³⁺、Th⁴⁺、Ce⁴⁺等次之,高浓度的Fe³⁺、Ti⁴⁺、Ca²⁺、Mg²⁺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。