

# 滤膜氟离子选择电极法测定大气中氟化物的改进

乔晓平

(东海县环境监测站, 江苏 连云港 222300)

**摘要:**通过对国标方法中标准溶液系列的配制、样品滤膜处理方法进行研究,改进滤膜采样氟离子选择电极法测定大气中氟化物的实验方法,并利用改进方法对大气样品和氟化物标准样品进行对比实验。结果表明,标准样品的标准偏差为0.010~0.019 mg/L,相对标准偏差为3.0%~3.2%;大气样品的标准偏差为0.058~0.12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,相对标准偏差为4.2%~4.5%,加标回收率在95%~105%之间,满足国家标准的要求。

**关键词:**滤膜;离子选择电极法;氟化物

中图分类号:O646;X831

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2015)05-0031-03

## Improvement on Filter Sampling and Fluorine Ion-Selective Electrode Analysis for the Determination of the Fluoride in Ambient Air

QIAO Xiao-ping

(Donghai Environmental Monitoring Station, Lianyungang, Jiangsu 222300, China)

**Abstract:** By studying the national standard method in preparation of standard solutions and sample filter membrane processes, improvements were made to the filter sampling and fluorine ion-selective electrode analysis for the determination of fluoride in ambient air. Comparisons were made between the atmospheric samples and the fluoride standard samples using the modified method. The results showed that the standard deviation and relative standard deviation of the standard samples ranged between 0.010~0.019 mg/L and 3.0%~3.2%, respectively. The standard deviation and relative standard deviation of the atmospheric samples ranged between 0.058~0.12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  and 4.2%~4.5%, respectively. In addition, the recovery rates ranged between 95% and 105%. All of them were consistent with the requirements of the national standard.

**Key words:** Filter membrane; Fluorine ion-selective electrode analysis; Fluoride

氟化物对动植物产生的毒性是二氧化硫的20多倍<sup>[1]</sup>,国标方法中对环境空气中氟化物的测定主要有滤膜采样氟离子选择电极法<sup>[2]</sup>和石灰滤纸采样氟离子选择电极法2种<sup>[3]</sup>。不少学者通过实验对校准曲线、灵敏度、精密度和准确度进行研究,并进行标准样品和实际样品检测,实现氟离子选择电极法测定大气中氟化物实验方法的改进<sup>[4-6]</sup>。

### 1 国标方法存在的难点和问题

国标方法中标准系列配制比较繁琐,需将1 000 mg/L的氟化钠标准贮备溶液用水分别稀释成2.50,5.00,10.0,25.0,50.0和100.0 mg/L的标准使用液,校准曲线绘制过程中每个浓度点的标准使用液只取2 mL,且要求临用现配,造成剩余使用液的大量浪费;国标方法中校准曲线和实际样品

处理后的总体积都是40 mL,实际操作中很难准确定容到40 mL,影响测定结果的准确性;国标方法中样品滤膜处理过程中,加入盐酸溶液20.00 mL在敞口聚乙烯塑料杯中,再在超声波清洗器中提取30 min,会造成盐酸的挥发。针对上述问题,对国标方法中标准系列的配制、样品滤膜处理方法、校准曲线和实际样品处理后的定容体积进行改进。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器与试剂

仪器:PF-1型氟离子选择电极;232型甘汞参比电极(上海康宁电器有限公司);PXS-270型

收稿日期:2015-03-30;修订日期:2015-06-15

作者简介:乔晓平(1974—),女,工程师,硕士,从事环境监测分析与实验室管理工作。

离子计(上海精密科学仪器有限公司);CJJ 79-1型磁力加热搅拌器(山东鄞城华鲁电热仪器有限公司);小型超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司)。试剂:氢氧化钠(优级纯);浓盐酸(优级纯);磷酸氢二钾(分析纯);氯化钠(分析纯);柠檬酸钠(分析纯);氢氧化钠(分析纯);冰乙酸(分析纯);乙酸-硝酸纤维微孔滤膜;试验用水为某市售纯净水。

## 2.2 溶液的配制

室温下,配制 20 mg/L 的氟化物标准使用液,其他溶液的配制同文献[2]。

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 校准曲线

用 10 mL 酸式滴定管分别加入 0.25, 0.50, 1.00, 2.50, 5.00 和 10.00 mL 氟化物标准溶液于 6 个 50 mL 容量瓶中,分别加入 20 mL 盐酸溶液、5 mL 氢氧化钠溶液、10 mL 总离子强度调节缓冲溶液,用水稀释至标线,摇匀。移入 6 个 100 mL 聚乙烯杯中,各加入 1 只塑料搅拌子,按照浓度由低到高的顺序依次插入电极,连续搅拌溶液,待读数稳定后(即每分钟电极电位变化  $< 0.2$  mV)停止搅拌,静置后读取毫伏值( $E$ ),同时记录测定时的温度<sup>[2]</sup>。以氟含量的对数及其对应的毫伏值进行线性回归,绘制校准曲线。

### 2.3.2 样品的测定

按文献[2]进行滤膜处理和采样,采样后的样品贮存在实验室干燥器中。分析时,将样品膜剪成小碎块(约为 5 mm × 5 mm),放入 50 mL 比色管中,加盐酸溶液 20.00 mL,立即盖塞,在超声波清洗器中提取 30 min,取出,待溶液温度冷却至室温,再加入氢氧化钠溶液 5.0 mL,10 mL 总离子强度调节缓冲溶液,用水稀释至标线,摇匀,放置 3 h 后测定。将样品分别移入 100 mL 聚乙烯杯中,各加入 2 只塑料搅拌子,插入电极,连续搅拌溶液,待读数稳定后(即每分钟电极电位变化  $< 0.2$  mV)停止搅拌,静置后读取毫伏值( $E$ ),同时记录测定时的温度<sup>[2]</sup>。根据回归方程计算氟含量,空气中氟化物的质量浓度计算方法见式 1。

$$\rho(\text{F}^-) = (W_1 + W_2) - 2W_0/V_0 \quad (1)$$

式中: $\rho(\text{F}^-)$ —空气中氟化物的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $W_1 + W_2$ —按 2.3.2 测得的 2 层滤膜样品的氟含量,  $\mu\text{g}$ ;  $W_0$ —实验室空白滤膜平均氟含量,  $\mu\text{g}$ ;  $V_0$ —标准状态下的采样体积,  $\text{m}^3$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 方法的校准曲线

按 2.3.1 所述步骤进行实验,以氟含量的对数及其对应的毫伏值(负数)进行线性回归处理,绘制校准曲线见图 1。

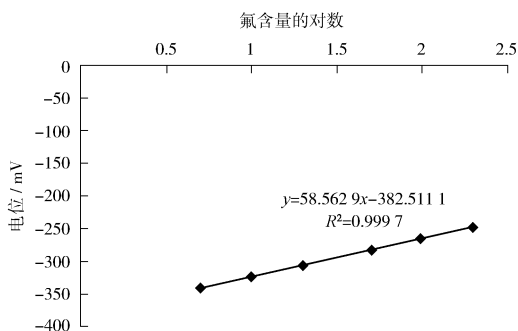


图 1 氟离子选择电极法校准曲线

### 3.2 方法的灵敏度

方法的灵敏度通常以校准曲线的斜率度量,并随实验条件的变化而变化,在一定的实验条件下,灵敏度具有相对的稳定性<sup>[7]</sup>。在  $t$  °C 下,氟离子选择电极法校准曲线的斜率为  $(54 \pm 0.2 t)$  mV,实验温度为 25 °C,校准曲线的斜率为 58.6,符合国标规定要求<sup>[2]</sup>。

### 3.3 空白试验

空白值的不稳定会影响测定结果的准确性,因此每批乙酸-硝酸纤维滤膜都要做空白实验。抽取未经采样的磷酸氢二钾浸渍滤膜 4~5 张,将样品膜剪成小碎块(约为 5 mm × 5 mm),分别放入 50 mL 比色管中,加入 0.25 mL 氟化钠标准使用液(20 mg/L),按 2.3.2 样品的测定步骤进行试验,将空白样品分别移入 100 mL 聚乙烯杯中,各加入 1 只塑料搅拌子,依次插入电极,连续搅拌溶液,待读数稳定后(即每分钟电极电位变化  $< 0.2$  mV)停止搅拌,静置后读取毫伏值( $E_0$ ),同时记录测定时的温度<sup>[2]</sup>。根据回归方程计算氟含量,空白滤膜氟含量为测定值( $\mu\text{g}$ )减去加入的标准氟含量 5  $\mu\text{g}$ ,取其平均值为空白滤膜的氟含量。

### 3.4 方法的精密度实验

根据 2.3.2 测定方法步骤,对国家环境保护部的氟化物有证标准样品 203945  $[(0.306 \pm 0.016)$  mg/L] 和 201736  $[(0.625 \pm 0.034)$  mg/L] 分别平行测定 6 次,计算标准样品浓度值,结果见表 1。由表 1 可见,标准样品的测定值均在样品的不确定

度范围内,标准偏差在 0.010 ~ 0.019 mg/L 之间, 方法的精密度较好,满足国标要求。  
 相对标准偏差(变异系数)在 3.0% ~ 3.2% 之间,

表1 精密度实验结果

标样编号		1	2	3	4	5	6
氟化物有证标准样品 203945 (0.306 ± 0.016) mg/L	测定值/(mg · L <sup>-1</sup> )	0.319	0.306	0.319	0.295	0.319	0.306
	平均值/(mg · L <sup>-1</sup> )	0.311					
	标准偏差/(mg · L <sup>-1</sup> )	0.010					
	变异系数 CV/%	3.2					
氟化物有证标准样品 201736 (0.625 ± 0.034) mg/L	测定值/(mg · L <sup>-1</sup> )	0.622	0.647	0.598	0.647	0.622	0.622
	平均值/(mg · L <sup>-1</sup> )	0.626					
	标准偏差/(mg · L <sup>-1</sup> )	0.019					
	变异系数 CV/%	3.0					

3.5 方法的准确度实验

准确度通常用加标回收率测定,根据文献[2] 采样方法步骤,分别采集3组环境空气样品进行加标回收试验,分析方法步骤同2.3.2。读取样品毫伏值(E<sub>1</sub>)后,停止搅拌,在样品溶液中加入5 mg/L 的氟化物标准溶液 1 mL,用玻棒搅拌均匀后,在磁

力搅拌器上连续搅拌溶液,待读数稳定后(每分钟 电极电位变化 < 0.2 mV)停止搅拌,静置后读取毫 伏值(E<sub>2</sub>),计算滤膜样品和加标后样品的氟含量, 结果见表2。由表2可见,实际样品的加标回收率 均在 95% ~ 105% 之间,方法准确度较好,符合环 境监测要求。

表2 准确度实验结果

试样号	氟化物测定 值/ μg	加入量 / μg	回收量 / μg	加标回收 率/%	试样号	氟化物测定 值/ μg	加入量 / μg	回收量 / μg	加标回收 率/%
1	5.31	5.0	5.05	101	4	2.62	5.0	5.25	105
2	2.83	5.0	4.74	95	5	4.72	5.0	4.86	97
3	5.11	5.0	4.85	97	6	2.42	5.0	5.15	103

3.6 实际样品的对比实验

样品采集地点选在东海县开发区某半导体材 料(东海)有限公司院内,按文献[2]进行滤膜处理 和采样,平行采集6组大气样品,分别用国标方法

和改进方法进行测定,计算样品浓度值,见式(1), 结果见表3。由表3可见,改进方法测定结果准确 可靠,且测定结果较国标方法误差更小、更准确。

表3 2种不同方法测定结果

采样地点	半导体材料(东海)有限公司院内						东海县牛山镇张谷村											
滤膜氟离子选择电极法	样品编号	1	2	3	4	5	6											
	ρ(样品)/(μg · m <sup>-3</sup> )	2.79	2.68	2.47	1.39	1.32	1.26											
	ρ(测定均值)/(μg · m <sup>-3</sup> )	2.65			1.32													
	标准偏差 S/(μg · m <sup>-3</sup> )	0.16			0.065													
	变异系数 CV/%	6.0			4.9													
改进方法	校准曲线							y = 58.8 x - 380.1										
	样品编号	1	2	3	4	5	6											
	ρ(样品)/(μg · m <sup>-3</sup> )	2.69	2.58	2.81	1.46	1.36	1.36											
	ρ(测定均值)/(μg · m <sup>-3</sup> )	2.69			1.39													
	标准偏差 S/(μg · m <sup>-3</sup> )	0.12			0.058													
	变异系数 CV/%	4.5			4.2													
校准曲线							y = 58.6 x - 382.5											
2种方法测定均值相对误差/%							1.5						5.2					

(下转第56页)

- New York; Van Nostrand Reinhold, 1993: 507 - 527.
- [2] CHEN Z X, ZHANG X S. The value of Chinese ecosystem service [J]. Chinese Science of Bulletin, 2000, 45(1): 17 - 22.
- [3] 国家林业局《湿地公约》履约办公室. 湿地公约履约指南 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2001.
- [4] BRINSON M, KRUCZYNSKI W, LEE L C, et al. Developing an approach for assessing the functions of wetlands [C] // In: Mitsch WJ, eds. Global Wetlands: Old World and New. Amsterdam; Elsevier, 1994: 615 - 624.
- [5] LARSON J S. Rapid assessment of wetlands: history and application to management [C] // In: Mitsch WJ, eds. Global Wetlands: Old World and New. Amsterdam; Elsevier, 1994: 625 - 636.
- [6] 陆健健. 中国湿地 [M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1990: 1 - 20.
- [7] 张晓龙, 李培英, 刘乐军, 等. 中国滨海湿地退化 [M]. 北京: 海洋出版社, 2010.
- [8] 国家林业局, 国土资源部, 国家环境保护总局, 等. 中国湿地保护行动计划 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2000: 12 - 13.
- [9] 雷昆, 张明祥. 中国的湿地资源及其保护建议 [J]. 湿地科学, 2005, 3(2): 81 - 86.
- [10] 崔丽娟, 张明祥. 湿地评价研究概述 [J]. 世界林业研究, 2002, 15(6): 46 - 53.
- [11] 杨波. 我国湿地评价研究综述 [J]. 生态学杂志, 2004, 23(4): 146 - 149.
- [12] 高士武, 李伟, 张曼胤, 等. 湿地退化评价研究进展 [J]. 世界林业研究, 2008, 21(6): 13 - 18.
- [13] 邹长新, 江峰琴, 李海东, 等. 若尔盖湿地生态安全监测方案研究 [J]. 环境监控与预警, 2011, 3(5): 4 - 8.
- [14] 董毛毛, 钱晓荣, 郁桂云. 滩涂湿地污灌系统生态监测指标体系的研究与构建 [J]. 环境监控与预警, 2012, 4(6): 54 - 56.
- [15] 王宪礼, 肖笃宁, 布仁仓, 等. 辽河三角洲湿地的景观格局分析 [J]. 生态学报, 1997, 17(3): 317 - 323.
- [16] 刘振乾, 徐新良, 吕宪国. 3S 技术在三角洲湿地资源研究中的应用 [J]. 地理学与国土研究, 1999(4): 87 - 91.
- [17] 李晓文, 肖笃宁, 胡远满. 辽东湾滨海湿地景观规划预案分析与评价 [J]. 生态学报, 2002, 22(2): 224 - 232.
- [18] 牛振国, 宫鹏, 程晓, 等. 中国湿地初步遥感制图及相关地理特征分析 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2009, 39: 188 - 203.
- [19] 宫鹏, 牛振国, 程晓, 等. 中国 1990 和 2000 基准年湿地变化遥感 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2010, 40: 768 - 775.
- [20] U. S. Environmental Protection Agency. Application of elements of a state water monitoring and assessment program for wetlands [R]. Wetlands Division, USEPA, Washington, D. C. Washington State Department of Ecology, 1993.
- [21] 刘金娥, 王国祥, 常青, 等. 盐城自然保护区夏季潮间带大型底栖动物功能群结构及分布格局 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37: 18108 - 18113.

(上接第 33 页)

#### 4 结语

对标方法中标准溶液系列的配制、样品滤膜处理方法进行了改进, 同时将校准曲线和样品的定容体积由 40 mL 改为 50 mL, 简化了操作步骤。改进方法的校准曲线、灵敏度、精密度和准确度均令人满意。氟化物标准样品实验验证和实际样品的比对测定表明, 改进方法测定结果准确可靠, 操作简便、快捷, 可在环境监测分析实验室推广应用。

#### [参考文献]

- [1] 马云云, 孙大勇, 王斌之, 等. 对空气中氟化物监测的前处理方法的探讨 [J]. 三峡环境与生态, 2009, 2(2): 24 - 25, 35.
- [2] 环境保护部. HJ 480 - 2009 环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [3] 环境保护部. 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 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [4] 武夏萍, 徐新民, 胡强宁, 等. 大气氟化物测定 - 滤膜、氟离子选择电极法研究验证报告 [J]. 中国环境监测, 1994, 10(2): 27 - 31.
- [5] 郭政, 周益民, 侯秀玲, 等. 氟离子选择电极法测量大气氟化物的方法验证 [J]. 新疆大学学报: 自然科学版, 2010, 27(1): 81 - 84.
- [6] 程远琼. 滤膜法测定空气中氟化物的改进 [J]. 四川环境, 2003, 22(5): 28 - 29.
- [7] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册 [M]. 北京: 化学工业出版社.

## 声明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据 - 数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务, 稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬, 如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录, 请在来稿中声明, 本刊将作适当处理。