

空气质量 —— 氟化物（电极法）

编写说明

扬州市卫生防疫站

一九八五年十月

编 写 说 明

一九七六年在无锡全国第二次监测检验方法科研协作会上提出用氟电极法测定空气中氟化物，並组织了科研协作组。因此本标准所编制的测定方法是根据科研协作组多年来的共同协作和有关省、市卫生防疫站、环境卫生监测站在现场多次验证的结果。于一九七九年原医学科学院卫生研究所将这一方法编写在大气监测检验方法中。后又经各地验证表明。该方法是成熟的，並提出许多宝贵意见，但意见较一致的是该方法取决于氟离子电极的本身性能及正确使用。因此，在一九八四年七月在扬州召开的全国第六次科研协作会上提出了用氟电极法测定居住区空气中氟化物编制为我国国家标准的方法。

本标准参考了原大气监测检验方法第十九节氟化物（人民卫生出版社一九七九年）和大气污染监测方法（中国预防医学中心卫生研究所编）第九章第一节（化工出版社一九八四年）以及美国公共卫生学会联合委员会编写的《空气采样与分析方法》

第二部分 205 氯化物的测定（电位法）等为基楚。

现具体说明如下，

1. 本标准编制的测定范围和检测下限是根据电化学分析的特点与空气质量方法特征的联系。

1. 1 无论气态或气溶胶氯化物，检测下限都依赖于采样时间的长短（采样体积）。但是长时间空气采样可引起已采集的颗粒物进一步吸附气态氯化物（指固体吸附采样）或改变空气采样流速，使采样体积不准确（指固体吸附采样对气态和气溶胶分别采样）。

1. 2 电极测量范围在 $0.019-1900$ 微克 F^-/ml 溶液（即 $10^{-6} \sim 0.1$ 摩尔），而空气样品较合适的分析范围是在 $0.03 \sim 3$ 微克 F^-/ml 溶液。由于电极响应时间慢和标准曲线的非线性，若浓度在 0.04 微克 F^-/ml 以下时测量为非线性，故在试样中加入已知量的氯化物控制在合适的范围内。

2. 本标准中的方法原理是根据电位法基楚。即能斯特（Nernst）方程原理。对于氟离子响应的电极电位方程应写为，

$$E = K' - 2.303 \frac{RT}{Z_A F} \lg a_{F^-}$$

式中 “—” ——对阴离子 (F^-) 有响应的为 “—”。

Z_A ——氟离子的电荷数为 1。故一般在方程中可省略 Z_A 项。

故习惯把氟的响应电位方程简化为本标准编制的方程式。

$$E = K' - 2.303 \frac{RT}{F} \lg a_{F^-}$$

3. 本标准中所提及的响应时间是指电化学术语中的特征。是根据国际化学会分析化学专门委员会 1978 年定义的电极响应时间和上述能斯特方程式中专用符号和公式。本标准氟离子电极的响应时间是指氟电极和参比电极同时插入溶液中在搅拌下电位值达到稳定 (小于 $\pm 1 \text{ mV/分}$) 所需要的时间。

4. 本标准所制订的电极性能主要是观测它的斜率和在低浓度 ($10^{-6} \sim 10^{-5}$ 摩尔) 时的响应时间。若氟电极在测试过程中响应逐渐减慢, 可首先更换

新的参比溶液，如果仍然没有改善，可将电极的单晶膜表面暂短地浸入无水甲醇中，然后浸入0.1摩尔盐酸中，用去离子水冲洗后再使用。

4.1 氟电极使用前，须按制造厂家说明书上的要求进行处理。首先检查电极性能指标，要求在纯体系 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 摩尔标准 F^- 溶液中呈线性，斜率为氟化物浓度每变化10倍时mV数变化在

$56 \sim 60 \text{ mV} / 25^\circ\text{C}$ ，如果测量溶液少于 2×10^{-6}

摩尔的 F^- ，则使用标准加入法为宜，因氟化物浓度低时，标准曲线是非线性的。在测定大于 1×10^{-3}

摩尔 F^- 后，应将电极浸泡在蒸馏水中，反复清洗至接近该电极的水电位值，方可继续使用。

4.2 若测试样品数多，浓度相差又较大时，可用两支氟电极以免引起误差。

4.3 保存氟电极过夜，应把电极放在纯体系的1微克 F^- / mL 的浓度（即 5×10^{-5} 摩尔）的溶液中，如果长期保存电极，应该用无氟水冲洗至接近该电极水电位时再干燥保存。

5. 本标准所指无氟水和离子强度剂的说明：

5. 1 无氟水制备方法，于每升水中加入1克氢氧化钠及0.1克氯化铝进行重蒸馏，这样制得的水 F^- 浓度低于 10^{-7} 摩尔。

5. 2 总离子强度调节缓冲液中另加标准氟化物，是使在低浓度的非线性也能控制在线性范围内的一致条件下测量。

5. 3 总离子强度调节缓冲液和氟化物标准储备液应保存在冰箱中（ $5 \sim 10^{\circ}C$ ）一年内稳定。

6. 本标准的干扰因素说明：

6. 1 温度影响，标准溶液和样品溶液之间温度相差大于 $2^{\circ}C$ 可以造成误差（大于 $\pm 0.4 mV$ ），

特别是测量小于 0.2 微克 F^-/ml 时，应该使用控制温度在 $\pm 1^{\circ}C$ 条件下进行。

6. 2 高浓度的硅酸盐干扰：可用氢氧化钠先调节 PH 到 9，使氟硅酸盐水解，然后再调节 PH 到电极测量的适宜 PH 范围（ $PH 5.6 \sim 5.9$ ）

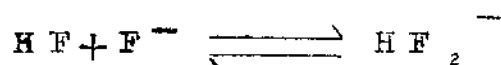
6. 3 测试容器应该选用酸洗过的聚乙烯或聚丙烯烧杯中进行，避免长时间接触玻璃表面，尤其是氟化物浓度在 20 微克 F^-/ml 以下时。

6. 4 样品保存：如果用吸收液采集的样品需

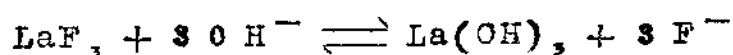
要保存时，甚至是分析前几个小时，也应该把样品溶液转移入塑料容器内保存，而不能存放在玻璃容器内；如果是使用滤膜、滤纸采样需要保存时，应存放在不含氟的塑料盒内，而不能敞开在空气中。

6. 5 标准曲线，标准曲线的截距不稳定性往往受到参比电极的液接电位和温度变化的影响，故要求绘制标准曲线应与分析样品同时进行。

6. 6 OH^- 的影响，氟化物的含量愈低，其 PH 范围愈受到限制，当氟化物浓度在 10^{-6} 摩尔时 PH 在 5.5~6.0，当氟化物浓度为 10^{-8} 摩尔时，PH 在 4.6~5.3 范围。防止氢氧离子的干扰。在测试中一律控制在 PH 5.5~6.0。因为 PH 值太低（低于 4 时），氟化物形成 HF_2^- 而降低氟化物活度，得到一个校正的电位值。



当 PH 值太高（即 OH^- 大于溶液中氟离子 10 倍时），则对氟电极测氟有明显干扰，这是由于氢氧离子的半径与氟离子相类似，会产生如下反应，



而釋出氟離子，增高了測試液中氟的含量，得到一個負電位值。

7. 本標準精密度和準確度

7. 1 精密度：氟化氫氣體，在 2~3 微克 F^- /米³ 範圍，相對標準差是 1.6 % 左右；在 1.2~4.5 微克 F^- /米³ 範圍，相對標準差是 5 % 左右。

7. 2 準確度：已知量的氟化氫氣體在高達 40 微克 F^- /米³，採樣流速 1.5 升/分採 1.5~120 分鐘時，其回收率均在 95 % 以上。氟化氫氣體在前一張酸處理的 Whatman 52 # 濾紙或聚氯乙烯濾膜的阻留（相對濕度 85 % 以下）可忽略。

本編寫說明起草人，王欽源