

附件 7

《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟
离子选择电极法（征求意见稿）》
编制说明

《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》

标准编制组

二〇一七年十月

项目名称：《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》（修订 HJ 480-2009）

项目统一编号：856

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：阴琨、吕天峰、朱红霞、陈焯、张迪、吕怡兵、窦筱艳、栾永胜、张忠民、张益民

环境保护部环境保护标准所技术管理负责人：顾闫悦

环境保护部环境监测司项目负责人：张宗祥

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	3
2.1	氟化物的环境危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
3.3	本方法和已有方法的关系.....	9
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	10
4.1	标准制修订的基本原则.....	10
4.2	标准制修订的技术路线.....	10
4.3	方法修订的主要技术内容及依据.....	11
5	方法研究报告.....	12
5.1	适用范围.....	12
5.2	方法原理.....	12
5.3	试剂和材料.....	13
5.4	仪器和设备.....	15
5.5	样品.....	17
5.6	分析步骤.....	24
6	方法验证.....	31
6.1	方法验证方案.....	31
6.2	方法验证数据的取舍.....	33
6.3	方法验证结论.....	33
7	与开题报告的差异说明.....	34
8	标准实施建议.....	34
9	参考文献.....	34
	附一：方法验证报告.....	37

《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008 原国家环保总局下达了《环境空气 HF 的测定 滤膜离子选择电极法》项目，项目统一编号为 856，项目承担单位为新疆生产建设兵团环境监测中心站（以下简称兵团站）。经与我站协商，兵团站向环境保护部科技标准司提出《关于标准承担单位变更的申请》，该标准的制订工作于 2015 年移交中国环境监测总站（以下简称总站），由总站承担并完成方法研究、组织验证等相关工作。

1.2 工作过程

1.2.1 兵团站的工作过程

（1）2008 年，新疆生产建设兵团环境监测中心站成立《环境空气 HF 的测定 滤膜离子选择电极法》标准编制小组。编制组检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对现有分析方法和监测工作需求进行调研，提出了工作方案和技术路线。

（2）2010 年 10 月，环境保护部科技标准司在乌鲁木齐组织召开了该标准的开题论证会。与会专家对兵团站提交的开题报告和方法草案进行质询和讨论，按照专家论证意见，标准名称由原来的《环境空气 HF 的测定 滤膜离子选择电极法》改为《环境空气 气态氟化物的测定 离子选择电极法》。

（3）2015 年 4 月，经与我站协商，兵团站向环境保护部科技标准司提出《关于标准承担单位变更的申请》，该标准的制订工作于 2015 年移交至中国环境监测总站。

1.2.2 总站的工作过程

（1）承担单位变更申请经环保部科技标准司审核通过后，2015 年 8 月中国环境监测总站立即成立《环境空气 HF 的测定 滤膜离子选择电极法》标准编制小组，小组负责人和成员具有丰富的大气采样和离子选择电极分析经验。

（2）2015 年 8 月至 11 月，根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006 年，第 41 号公告）的相关规定，编制组检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对现有分析方法和监测工作需求进行调研，提出工作方案和技术路线。另根据多年的分析经验和内部实验数据，结合国内现有仪器的实际情况及本单位几年来的工作实践，确定了滤膜采样/氟离子选择电极法测定环境空气中氟化物的主要研究内容和关键技术指标。

（3）2015 年 11 月 17 日由环境保护部科技标准司在北京组织召开了本标准的第二次开题会，与会专家通过质询、讨论，认为仅研究环境空气中气态氟化物的分析方法意义不够突

出,应根据《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)的要求开展环境空气气态和颗粒态氟化物总量的测定,同时提出具体修改意见。论证意见主要有:1、标准名称建议修改为《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》,修订 HJ 480-2009;2、细化采样的技术方案和技术内容,分别测定 1 h 和 24 h 的氟化物;3、实验室内空白值指标采用不同型号不同批次的滤膜来确定,检出限通过 6 家实验室验证确定;4、按照 HJ 168-2010 的要求开展方法验证工作,6 家实验室采用实际样品氟化钠标准溶液加标(2~3 个浓度)进行方法精密度和准确度的验证。

(4)2015 年 11 月至 2016 年 9 月,标准编制组根据研讨会确定的技术方案和论证意见,结合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010),开展方法研究工作。针对氟化物总量测定方法的研究,提出了两套技术方案:1、直接采集测定颗粒态和气态氟化物总量;2、分别采集测定颗粒态和气态氟化物,合并计算总量。在方法研究中确定各环节具体的技术参数及检出限、测定下限、实验室内的精密度、准确度等方法特性指标,在此基础上编写方法标准草案和编制说明。

(5)2016 年 09 月 28 日,编制组在北京再次组织召开技术研讨会,对本标准中两套技术方案的研究结果和标准文本进行深入研讨,确定了第一套技术方案。专家委员会听取了本标准草案和编制说明内容介绍,认为标准材料齐全、内容完整;对国内外相关标准和文献调研充分;技术路线合理可行。形成具体修改意见和建议有:1、建议本标准为对《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》(HJ 480-2009)的修订,技术路线采用双层磷酸氢二钾浸渍滤膜进行颗粒态和气态氟化物总量的采集和测定,细化采样方法和对采样器的具体要求;2、验证方案建议采用空白滤膜加标进行精密度和准确度验证;每家验证单位采集三个实际样品,其中两个为现场平行,第三个为加标样,进行实际样品加标测试。编制组根据专家意见,进一步完善本标准的草案和编制说明。

(6)2016 年 10 至 12 月,编制组根据专家会的意见和建议制定了方法验证方案,并组织太原市环境监测中心站、青海省环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、烟台市环境监测中心站、内蒙古自治区环境监测中心站 6 家有资质的实验室对方法进行验证,验证工作主要内容有方法检测限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。编制组根据各验证单位提供的方法验证报告完成了本标准方法验证报告的编写。

(7)2017 年 1 月至 3 月,标准编制组根据专家意见中确定的技术路线和方法验证的结果,编制完成《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》征求意见稿及编制说明。

(8)2017 年 6 月 21 日,由环境保护部环境监测司在北京组织召开了本标准征求意见稿技术审查会,审查委员会听取了《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》征求意见稿及编制说明的内容介绍,通过该标准征求意见稿技术审查,并提出相关修改意见。

标准编制组根据专家意见对征求意见稿和编制说明进行了进一步修改完善。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 氟化物的环境危害

氟化物主要包括氟化氢、氟化钠、氟化铝、含氟的硅酸和磷酸盐等，气态氟化物主要包括氟化氢等气体，往往具有强烈刺激气味。氟化物可对人体产生极大的危害^[1]，对皮肤、眼睛、呼吸道粘膜、肺都有强烈的刺激和腐蚀作用。在体内可干扰多种酶的活性，导致钙、磷代谢紊乱，引起低钙血症、氟斑牙及氟骨症等。植物长时间接触会抑制叶绿素的合成、影响酶的活性、影响碳、氮代谢、破坏叶片表皮的微结构、损伤细胞膜结构等。

通常，氟化物在大气中的含量在 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时就可能引发敏感性植物的损伤。氟化物对动物的健康影响是通过其摄入被颗粒态氟化物污染的植物而引起的；同时，植物的健康受到气态氟化物的影响（如，氟化氢、四氟化硅和硅氟酸）。

氟化物的来源：（1）氟化工厂：氟化工厂的生产过程是将萤石精粉和硫酸一起投入回转反应炉中进行化学反应，生成的产品是 HF ^[2]。另外，反应生成物硫酸钙由炉尾排出时携带的部分 HF 呈无组织排放状态，亦可对周围环境造成污染。（2）磷肥生产企业：主要原料磷矿石的主要成份是氟磷酸钙。氟磷酸钙在加工的过程中与硫酸反应，生成过磷酸钙和氟化氢气体，因而会对车间空气和周围环境中造成严重的氟化氢污染^[3]。（3）水泥生产企业：水泥厂的主要原料是煤，它在煅烧过程中，会和其它的物料夹杂的氟形成氟化物，氟化物的排放系数为 $0.256 \text{ kg}/\text{t}$ 熟料^[4]。（4）电解法生产金属铝：原料含有小量的 CaF_2 等。电解温度达到 $926 \text{ }^\circ\text{C} \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，大量的氟化氢气体及氟化物烟尘飘散到车间空气中，含量一般在 $(0.34 \sim 8.42) \text{ mg}/\text{m}^3$ ，而无组织排放的氟化物含量在 $(0.097 \sim 0.675) \text{ mg}/\text{m}^3$ 之间^[5]。（5）砖瓦生产企业：砖坯在高温煅烧过程中，坯土中的固体氟化物会成为气态氟化物而飘散到空气中^[6]。（6）煤燃烧产生的氟化物：煤中氟含量一般在 $(45 \sim 3315) \text{ mg}/\text{kg}$ 之间，在煤粉炉燃烧的过程中，氟很容易析出，大概有 95 % 的氟成为气态氟而析出^[7]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）中有针对氟化物（颗粒态和气态总量）的推荐参考限值，规定城市地区 1 h 平均限值为 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；24 h 平均限值为 $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

现有标准方法《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》（HJ 480-2009），采样方法技术内容不够完整，只给出了小时均值的监测方法，没有 24 h 均值监测方法。对影响有效采样的技术内容，如采样器采样头结构和采样泵性能等，缺少合理或明确的技术要求，难以满足实际采样的需要。

通过本项目的开展，完善原标准技术内容，形成满足 24 h 均值和 1 h 均值监测的氟化物分析方法，可为我国环境空气中氟化物的测定提供统一的、规范化的技术准则和依据。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

ISO 15713-2006《固定源排放——气态氟化物含量的采样和测定》^[8]中,采用的是过滤器加吸收液(0.1N NaOH)的方法,滤器没有特别指明是哪种类型,材质只要求采用耐受氟的材质,不能是玻璃介质。将吸收液(0.1 N NaOH)中的样品以1:1的比例加入TISAB(氯化钠、冰乙酸、柠檬酸,加入氢氧化钠调节pH为5.0~5.5)后用磁力搅拌器搅拌,用离子选择电极测定。未给出重复测量的SD。MDL为0.1 mg/m³(采集样品体积为0.1 m³时)。ISO要求对0.3 μm的颗粒物阻留效率超过99.5%,采样速率为2 L/min~6 L/min。

美国ASTM D 3266-91《大气中颗粒物及酸性气态氟化物自动分离及收集(双纸带取样法)》^[9]提出了用0.1 M柠檬酸(用95%的乙醇溶解)浸渍的纸袋采集颗粒态的氟化物,用0.5 N NaOH(用含5%甘油的95%的乙醇溶液溶解)溶液浸渍的纸袋采集气态的氟化物。采集的样品回实验室将样品剪成小块儿,加入1+1的TISAB(冰乙酸、氯化钠、环己二胺四乙酸,加入5 N的氢氧化钠调节pH为5.0~5.5)溶解,涡旋震荡几分钟用离子选择电极测定。采样流量为(0~30) L/min,对于已知浓度为(2~20) μg/m³的氟化物,采样时间(20~120) min时,方法的回收率可以达到95%。精密度显示了包括采集效率在内,当浓度为(1~3) μg/m³时,测量的相对标准偏差为5%;浓度为(10~20) μg/m³时,相对标准偏差小于1%。

美国ASTM D 3268-91《大气中颗粒物及酸性气态氟化物分离及收集(碳酸氢钠涂料玻璃管与颗粒物过滤器法)》^[10]采用1.2 m长,7 mm直径的硼硅酸盐玻璃管,用5%的碳酸氢钠溶液浸润,沥干再用无氟的热气体快速吹干(无氟的热空气需要特别去制备)。下面直接连接过滤器,滤器为聚丙烯材质,其中含有47 mm的滤膜。采样12 h,速度控制在15 L/min。将采集的样品带回实验室,将采集管垂直放置,下端用帽封严,其中加入5.0 ml,1+1的TISAB(冰乙酸、氯化钠、环己二胺四乙酸,加入5 N的氢氧化钠调节pH为5.0~5.5),轻摇湿润管所有内壁,将溶液转移至聚乙烯烧杯中,用离子选择电极测定。精密度,当氟化物为(0.5~3.3) μg/m³时,气态氟化物的标准偏差为0.051 μg/m³;回收率,采样(15~120) min时,气体氟化物回收率达到95%(总氟化物含量在40 μg时)。方法适用于以15 L/min流量,采集12 h,检测范围(0.1~50) μg/m³。

美国ASTM D 3267-91《大气中颗粒物及水溶性气态氟化物分离及收集的标准试验方法(滤器法及撞击滤尘器法)》^[11]。采用前置过滤器(用0.1 M柠檬酸(用95%的乙醇溶解浸渍处理,滤器固定用的是聚丙烯材质,滤器要酸化处理)加撞击滤尘器分别采集颗粒态和水溶性气态氟化物。撞击滤尘器最高采样时间为3h,其中放有(75~150) ml的试验用水(电导率小于1.0 μS/cm的双蒸水或去离子水),采样空白为150 ml的去离子水置于撞击滤尘器中但是不连接采样设备。将采集后样品带回实验室用聚乙烯瓶(聚丙烯)加入等体积的TISAB(冰乙

酸、氯化钠、环己二胺四乙酸，加入5N的氢氧化钠调节pH为5.0~5.5)用离子选择电极测定。短时间采样(小于3 h)，流量采用30 L/min；长时间采样(24 h~72h)，流量采用15 L/min，最大采样体积为12 m³。需要在撞击滤尘器上安装液位补偿的设备，减少水的蒸发影响。

澳大利亚标准委员会^[12] AS/NZS 3580.13.2:2013《环境空气采样和分析方法 气态和颗粒态氟化物检测指南 双层滤膜采样》推荐的方法是用0.1 M柠檬酸-乙醇溶液浸渍的Whatman: (42号滤纸(Grade 42: 孔径2.5 μm, Whatman纤维滤膜)和0.5 M氢氧化钠(5%甘油+85%乙醇溶液)浸渍的Whatman4号滤纸(Grade 4: 孔径20 μm~25 μm)，分别收集空气中的颗粒态氟化物和酸性F⁻蒸气。用硫酸提取第一张滤纸上的F⁻，用水提取第二张滤纸上的F⁻，用电位滴定法进行测定。该方法收集效率≥98%，测定的准确度在10%以内，缺点是采样时间较长。滤膜自然干燥或者在烘箱中50℃下干燥。将采样后的滤膜取下剪碎加入50 ml TISAB超声提取5 min后测定。标准曲线的使用液需要现用现配，储备液可在冰箱中保存12个月；20 μg/ml的标准溶液需要现用现配。

国外相关标准方法汇总情况见表1。

表 1 国外氟化物现有标准/推荐方法汇总

来源	方法名	采样方式	测定方法	适用范围	检出限/采用速率
国际标准化组织 (ISO)	ISO15713-2006 Stationary source emissions — Sampling and determination of gaseous fluoride content (固定源排放——气态氟化物含量的采样和测定)	过滤器和吸收瓶	离子选择电极和离子色谱	固定源	MDL=0.1 mg/m ³ (采集样品体积为 0.1 m ³ 时) 采样流量为 2~6 L/min
澳大利亚标准委员会 (AS)	AS/NZS 3580.13.2:2013 Methods for sampling and analysis of ambient air - Determination of gaseous and acid-soluble particulate fluorides - Manual, double filter paper sampling (环境空气中颗粒物及酸溶性气态氟化物的采样和分析方法-双层滤膜法)	双层滤纸	离子选择电极	环境空气	MDL=0.15 μg/m ³ , (50 L/min 流量采集 24 h 时), 检测上限 45 μg/m ³ (采集 24 h)。
美国材料与试验协会 (ASTM)	ASTM D 3266-91 Standard Test Method for Automated Separation and Collection of Particulate and Acidic Gaseous Fluoride in the Atmosphere (Double Paper Tape Sampler Method) 大气中颗粒物及酸性气态氟化物自动分离及收集(双纸带取样法)	双层纸带	离子选择电极	环境空气	采样流量为(0~30) L/min; (20~120) min 时, 方法的回收率可以达到 95%。

	ASTM D 3268-91 Standard Test Method for Separation and Collection of Particulate and Gaseous Fluorides in the Atmosphere (Sodium Bicarbonate-Coated Glass Tube and Particulate Filter Method) (大气中颗粒物及酸性气态氟化物分离及收集(碳酸氢钠涂料玻璃管与颗粒物过滤器法))	涂料管+过滤器	离子选择电极	环境空气	检测范围(0.1~50) $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 采用15 L/min流量, 采集12 h; 采样(15~120) min时气体氟化物回收率达到95%。
	ASTM D 3267-91 Standard Test Method for Separation and Collection of Particulate and Water-Soluble Gaseous Fluorides in the Atmosphere (Filter and Impinger Method) 大气中粒子及水溶性气态氟化物分离及收集的标准试验方法(滤器法及撞击滤尘器法)	过滤器+撞击滤尘器法(吸收瓶)	离子选择电极	环境空气	采样流量为(15~30) L/min; 最大采样体积 12 m^3 ; 只采集水溶性的气态氟化物。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关标准分析方法

目前我国环保领域, 对于环境空气中氟化物的标准分析方法, 仅有《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》(HJ 480-2009)和《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》(HJ 481-2009)两个。前者采用主动采样法, 用磷酸氢二钾浸渍的滤膜采集混合态的氟化物; 后者采用被动采样, 用石灰悬浊液浸渍的滤纸吸附气态氟化物(氟化氢和四氟化硅)。两种方法都是采用了碱性溶液(磷酸氢二钾或者碳酸钙)浸渍处理的滤膜/滤纸进行主动和被动采集。且前者仅提出小时均值的采样方法, 后者采样时间为7天~1个月。

环境空气: 《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》(HJ 480-2009), 采集混合态氟化物, 采用双层浸渍滤膜(乙酸-硝酸纤维滤膜, 浸渍液为 K_2HPO_3), TISAB(氯化钠、柠檬酸钠、冰乙酸、加入5N的氢氧化钠调节pH为5.2)以(100~120) L/min流量(气流线速为(0.3~0.4) m/s)采气45 min以上。当采样体积为6 m^3 时, 测定下限为0.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》(HJ 481-2009)采用被动采样, 用石灰悬浊液作为浸渍液, 采用滤纸吸附气态氟化物(氟化氢和四氟化硅), 采样时间需要7天~1个月。样品保持时间为40 d。当采样时间为一个月时, 方法的测定下限为0.18 $\mu\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$ 。

固定源: 《大气固定源 氟化物的测定 离子选择电极法》(HJ 67-2001)中, 测定混合态氟化物, 采用的采样方法为滤筒(尘氟和部分气态氟)和碱性吸收液(0.3 mol/L NaOH), 采样体积为150 L时, MDL为0.06 mg/m^3 。

《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法（暂行）》（HJ 688-2013），测定气态氟化物（结果以氟化氢表示），使用烟气采样器，采样方法为加热过滤器加碱性吸收液（0.1 mol/L KOH），采样体积为 120 L 时，MDL 为 0.03 mg/m³。

工作场所：《工作场所空气中有毒物质测定 氟化物》（GBZ 160.36-2004）中，用离子选择电极法测定混合态氟化物，采用双层浸渍滤膜法（玻璃纤维滤纸浸渍 8 g/L NaOH + 2 % 丙三醇），方法的 MDL 为 0.06 μg/ml；最低检出浓度为 0.014 mg/m³（以采集 75 L 空气样品计），测定范围为 (0.06~5.5) μg/ml。采样分为短时间采样：在采样点，将装好 2 张浸渍滤纸的采样夹，以 5 L/min 流量采集 15 min 空气样品。长时间采样：在采样点，将装好 2 张浸渍滤纸的小型塑料采样夹，以 1 L/min 流量采集 (2~8) h 空气样品。个体采样：在采样点，将装好 2 张浸渍滤纸的小型塑料采样夹佩戴在采样对象的前胸上部，尽量接近呼吸带，以 1 L/min 流量采集 (2~8) h 空气样品。

国内相关标准方法汇总情况见表 2。

表 2 国内氟化物现有标准/推荐方法汇总

方法名	采样方式	测定方法	适用范围	检出限/采用速率
《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》（HJ 480-2009）	双层滤膜	离子选择电极	环境空气	以(100~120) L/min流量采气45 min 以上；当采样体积为6 m ³ 时，测定下限为0.9 μg/m ³
《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》（HJ 481-2009）	滤纸	离子选择电极	环境空气	采样时间需要 7 天~1 个月；当采样时间为一个月时，方法的测定下限为 0.18 μg/(dm ² ·d)
《大气固定源 氟化物的测定 离子选择电极法》（HJ 67-2001）	滤筒和吸收瓶	离子选择电极	固定源	采样体积为 150 L 时，MDL 为 0.06 mg/m ³ 。
《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法（暂行）》（HJ 688-2013）	过滤器和吸收瓶	离子色谱	固定源	采样体积为 120 L 时，MDL 为 0.03 mg/m ³ 。
《工作场所空气中有毒物质测定 氟化物》（GBZ 160.36-2004）	双层滤膜	离子选择电极和离子色谱	工作场所	方法的 MDL 为 0.06 mg/ml；最低检出浓度为 0.014 mg/m ³ （以采集 75 L 空气样品计）

3.2.2 氟化物分析技术概况

(1) 氟化物的采集：

1.溶液吸收法：此法是利用溶液吸收空气中的氟化物，达到富集的目的，这种方法因比较简单、经济、使用方便而被普遍地用来收集空气中的氟化氢和氟化物。

曾北危^[13]推荐的方法是用 0.1 N 氢氧化钠溶液吸收氟化物，用硝酸酸化后，再加入总离子强度调节缓冲液即可测定响应电位。该方法除 OH⁻外，很多阴离子无干扰。含有柠檬酸钠的总离子强度调节缓冲液能有效的消除 1000 ppm Fe³⁺、Cr⁶⁺，25 ppm Al³⁺的干扰（测定 2 ppm F⁻）。

大气污染监测方法^[14]推荐用水吸收空气中的氟化物，经蒸馏去除干扰物。该方法虽然

消除了大量干扰,但是测定范围较窄(约 $5\sim 70$) $\mu\text{g}/10\text{ ml}$)。大气污染监测方法还介绍了用水吸收氟化氢气体及含氟气溶胶,用酸溶解难溶于水的氟化物,用氟离子选择电极测量含量。方法测定下限为 $0.5\ \mu\text{g}/15\text{ ml}$ 。 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度小于 $0.2\ \text{M}$ 时, PO_4^{3-} 浓度小于 $0.1\ \text{M}$ 时无干扰; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 及 Si^{4+} 浓度相当于 F^- 的 100 倍时,对测定有一定影响。这种方法采集测定的是空气中氟化氢气体和含氟气溶胶的总量。

邓明弢等人^[15]提出了直接用总离子强度调节缓冲液为吸收剂,将空气样品以相同方向通过玻璃螺旋管,然后用氟离子选择电极测定空气中痕量可溶性氟化物,检测限小于 $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,吸收液的方法多用在固定源的监测上。

2.滤料采样法:常用的滤料有定量滤纸、玻璃纤维滤纸、有机合成纤维滤料、微孔滤膜等,浸渍液选用的均为碱性溶液,如磷酸氢二钾或氢氧化钠。

空气和废气监测分析方法(第四版)^[16]也采用磷酸氢二钾浸渍滤膜采样空气中氟化物并用离子选择电极测定。方法测得的氟化物最低含量为 $5\ \mu\text{g}$ 。四家实验室在不同地点采集的共 25 个样品,氟化物含量($0.57\sim 18.2$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$,平均变异系数为 7.8% 。

大气污染监测方法^[14]用甘油/氢氧化钠溶液浸渍的玻璃纤维滤纸采集 HF 及含氟灰尘,用盐酸溶解后,以氟离子电极测定其含量,若在玻璃纤维滤纸前加一张滤膜吸收氟灰尘,则可分别测定气态 HF 和含氟灰尘。

环境监测分析方法^[17]中的滤膜-酸溶-氟离子电极法是用磷酸氢二钾溶液浸渍的玻璃纤维滤膜采集空气中的氟化氢等无机气态氟化物及尘氟,用酸浸溶后测定的结果为总氟;用水浸溶后测定的是水溶性氟。如果欲分别测定气态和尘态氟,则将用柠檬酸浸渍的滤膜放在磷酸氢二钾浸渍滤膜之前,采样体积为 $10\ \text{m}^3$ 时,最低检出浓度为 $4\times 10^{-4}\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。该方法适用测定环境大气中的微量氟化物,而不适用于污染源氟化物的监测。

Mandl和Ryan等人^[18]提出了分离和收集气态和颗粒态氟化物的方法。Ryan使空气先通过聚乙烯膜后再进入 $\text{Ca}(\text{HO})_2$ 缓冲液收集 HF ,用离子选择电极测定 F^- 间接测定 HF ,并计算出 $8\ \text{h}$ 暴露的检出限为 $1\ \text{ppm}$,方法仅适用于工作环境中 HF 的监测。

Landry等人^[19]用 Na_2SiO_3 浸渍的滤纸在空气中暴露 30 天后,用 H_2O 提取,提取液注入自动分析系统与醋酸盐缓冲液($\text{pH}\ 5.3$)混合,用氟离子选择电极和 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 参比电极测定 F^- ,本方法可测定($1\sim 1000$) mg/L 的 F^- 。

Faivre等人^[20]用三个串联加热的过滤器捕集空气中气态和颗粒态氟化物,其中第一个滤器是用柠檬酸浸渍的Whatman滤纸,其余两个滤器是用 $2.5\ \text{M}$ 醋酸钠水溶液- $0.5\ \text{M}$ 氢氧化钠水溶液浸渍Whatman滤纸捕集 F^- 。这种过滤器在 $80\ ^\circ\text{C}$ 时对氟化物的截留率约为 95% 。

AS/NZS澳大利亚标准委员会^[12]推荐的方法是用 $0.1\ \text{M}$ 柠檬酸-乙醇溶液浸渍的Whatman42号滤纸和用 $0.5\ \text{M}$ 氢氧化钠- 5% 甘油乙醇溶液浸渍的Whatman4滤纸,分别收集空气中的颗粒态氟化物和酸性 F^- 蒸汽。用 $0.5\ \text{M}$ 硫酸溶液提取第一张滤纸上的 F^- ,用 H_2O

提取第二张滤纸上的 F^- ，用电位滴定法进行测定。该方法收集效率 $\geq 98\%$ ，测定的准确度在 10% 以内。

石灰滤纸法(LTP 法)^[16]是利用石灰悬浊液浸渍的滤纸与大气中的氟化物 (HF 、 SiF_4 等) 反应生成氟化钙而被固定在滤纸上，经过酸溶解后再用氟离子电极测定。这种方法系无动力采样，具有简单易行的特点。

3.固体吸附剂法：该方法适用于采集蒸气与气溶胶共存的污染物。常用的吸附剂有活性炭、硅胶和分子筛等，若选择适宜的色谱法可达到分离测定空气中挥发性氟化硫和酸性气体。然而，硅胶做吸附剂时，定量解吸还有不足的地方，因此，限制了其应用范围。

4.被动式 HF 个体采样器：被动式采样器体积小，重量轻，且可戴在身上连续采样，测定时间加权平均浓度。但该采样器适合于采集较高 HF 浓度，采集低浓度环境空气所需的采样时间很长，它是基于分子静态扩散或渗透原理研制的。

综上所述，溶液吸收法适用于固定源中氟化物的采集；被动式采样器适于长时间采样；若研究空气中气态和颗粒态氟化物，滤料法具有独特的优点，简便易行，易于掌握，已经被国内外标准分析方法广泛采用。

(2) 氟化物的测定：

现今分析检测氟化物的方法主要有离子选择电极法、分光光度法、离子色谱法、滴定法等。其中离子色谱法^[21-24]具有准确度高、重复性好等优点，但仪器稳定时间较长、分析较复杂且所需仪器设备昂贵。分光光度法和滴定法不仅操作繁琐，费时费力，而且其灵敏度、检出限、重现性等都无法满足越来越多的质量控制要求，目前该方法使用极少。离子选择电极法因其选择性好、测量范围宽，快速、能满足环境空气质量评价要求，且成本低而被普遍使用，离子选择电极法也已经被国内外标准分析方法广泛采用。

杨国栋^[22]对离子色谱法和离子选择电极法做了分析比较，在测定氟化物含量低于 0.2 mg/L 的样品时，电极法无法测定，在测定氟化物含量大于 0.2 mg/L 的样品时，两种方法均可得到较好的准确度和精密度，且电极法比离子色谱法分析所用时间更短。李中愚^[24]等对离子选择电极法进行改进，用浓度比例尺法对氟离子电极测量低浓度氟化物时的电位漂移进行校正，得到数据的准确度和重复性都符合要求的结果。程远琼^[25]对滤膜/离子选择电极法测定氟化物的方法进行了改进，研究了两张滤膜同时分析测定的方法。现有的国家标准也推荐了使用氟离子选择电极法测定环境空气中氟化物的含量。

3.3 本方法和已有方法的关系

本标准是对《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》(HJ 480-2009) 方法的修订。原标准主要规定了仪器和设备、样品采集和保存方法、干扰及消除、分析步骤和注意事项等。本次修订中规定了适用范围、仪器和设备、样品的采集、保存、分析步骤、精

密度、准确度及质量保证和质量控制等内容。根据原标准在使用中出现的问题，进行针对性的解决，更好的满足《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)对氟化物监测的需要。

在参考国外相关标准和结合我国采样器技术特点情况下，对原标准样品采集方法(中流量(100~120) L/min 采集 45 min 以上)进行了修改和细化：①形成能满足 1 h 均值和 24 h 均值的采样方法；②对影响有效采样的技术内容(如采样头结构、流量稳定性和采样泵负压能力等)提出明确要求；③对样品前处理过程进行了优化，优化超声条件等；④提出了质量保证和质量控制的要求。修订中采纳了原标准中成熟的内容，如方法原理、干扰、离子选择电极的测定方法等。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》(GB/T 20001.4-2015)及《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)的要求编制。

标准制(修)订的基本原则如下：

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

1 h 均值监测，采样体积为 3 m³时方法检出限为 0.5 μg/m³，测定下限为 2.0 μg/m³；24 h 均值监测，采样体积为 24 m³时方法检出限为 0.06 μg/m³，测定下限为 0.24 μg/m³。《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)对氟化物 1 h 平均浓度和 24 h 平均浓度的限值分别为 20 μg/m³、7 μg/m³，本标准方法能满足国内相关环保标准和环保工作的要求。

(2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

6 家方法验证实验室对低中高三个浓度样品的实验室精密度和准确度，以及太原、青海、扬州、湛江、烟台和内蒙 6 个省市的环境空气中不同浓度氟化物样品的加标回收率和平行性进行了测试，精密度和准确度良好，数据详见附件一。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用

本标准采用的大气采样器及离子选择电极在全国范围内的各级环境监测部门、检测机构普及率高，方法灵敏度高、检出限低，满足标准限值要求，操作简单易掌握；故该标准分析方法在全国范围内，具备良好的普适性。

4.2 标准制修订的技术路线

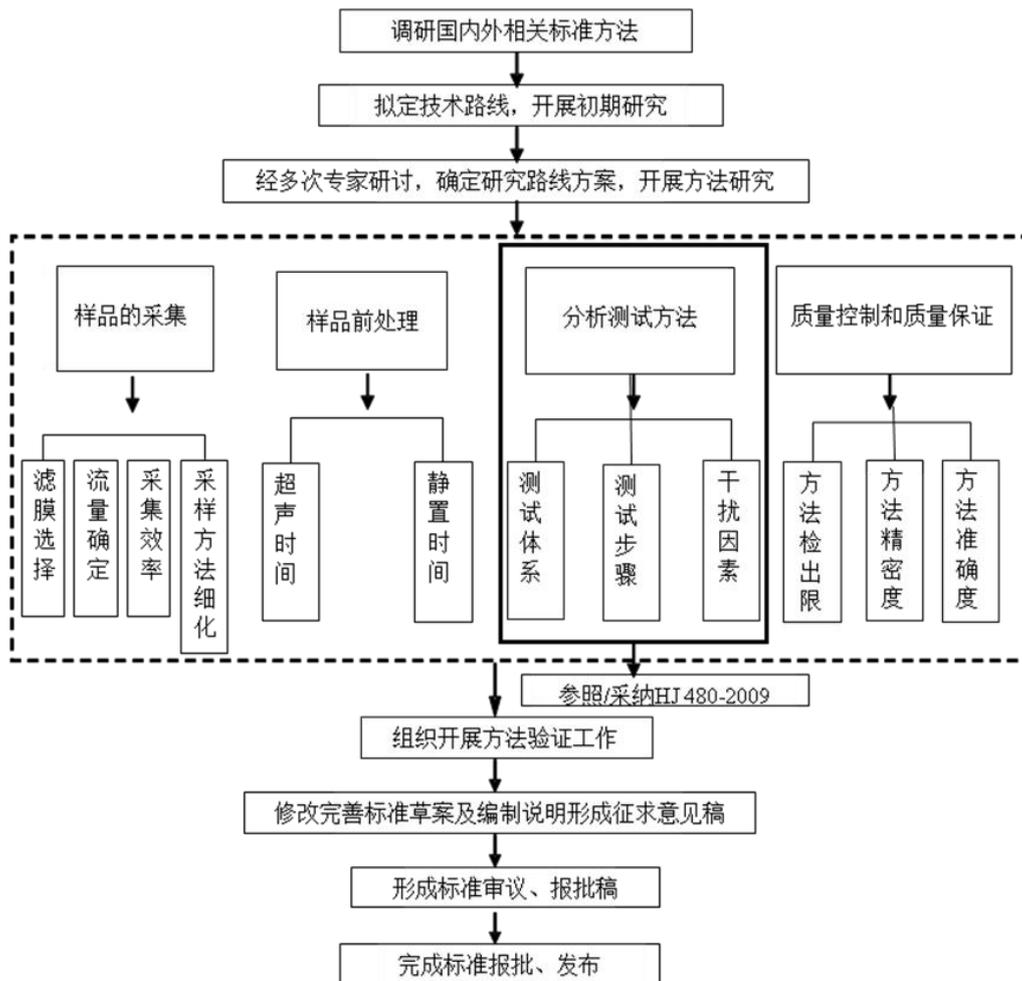


图 1 技术路线图

4.3 方法修订的主要技术内容及依据

(1) 标准的适用范围和原理

采纳原标准的适用范围和原理内容。

本标准适用于环境空气中气态氟化物及溶于盐酸溶液的颗粒态氟化物的测定。环境空气中气态和颗粒态氟化物通过磷酸氢二钾浸渍的滤膜时，氟化物被固定或阻留在滤膜上，滤膜上的氟化物用盐酸溶液浸溶后，用氟离子选择电极法测定。

(2) 本标准修订的主要技术内容及依据

本标准修订中涉及的主要技术内容包括：样品采样方法的细化（1 h 均值和 24 h 均值采样方法），明确对影响有效采样的技术内容（主要是采样头结构、流量稳定性和采样泵负压能力等）；样品前处理中超声和静置时间的优化；标准曲线配制方法的优化；以及方法检出限、精密度和准确度等。

由于原标准 HJ 480-2009 方法原理和离子选择电极测定法均成熟，本方法采纳这些部分技术内容，如滤膜浸渍处理、样品保存时间、测试体系、测定步骤、干扰等。重点研究内容：1、细化采样方法，研究确定 1 h 均值和 24 h 均值采样方法。设计两套技术方案：①

采集测定颗粒态和气态氟化物总量；②参考国外相关标准方法，分别采集测定颗粒态和气态氟化物，合并计算总量。因为无标准氟化物滤膜，所以通过方法比对及实际样品加标的方式进行 1 h 均值和 24 h 均值采样方法准确度和精密度的研究；2、优化样品前处理方法和标准曲线配制方式，参照 AS/NZS 3580.13.2:2013、ASTM D 3268-91 和 ASTM D 3266-91 等国外标准中对样品的提取方法和标准曲线配制过程，简化原标准操作过程；3、研究确定本方法的方法检出限、精密度和准确度等。修订的主要技术内容和依据见表 3。

表 3 本标准修订的主要技术内容及依据

主要技术内容	本标准	原标准 HJ 480-2009	依据	
采样时间	24 h 均值采样 (20 h 以上)	1 h 均值采样 (45 min 以上)	1 h 均值采样 (45 min 以上)	《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)对氟化物 24 h 均值和 1 h 均值的限值要求。
采样速率	小流量 50 L/min	小流量 16.7 L/min	中流量(100~120) L/min	国外相关标准采样流量、采样仪器调研情况和实际采样试验。详见编制说明 5.4.1 和 5.5.1。
采样设备	配有两层支撑滤膜网垫。 补充对影响有效采样的技术内容，如对采样器流量变化、采样头结构、流量计的配制、采样泵性能等的明确要求。	单层滤膜支撑网。 无对影响有效采样的技术指标的规定。		采样器的调研情况和实际采样试验。详见编制说明 5.4.1 和 5.5.1。
试样制备	进行试样制备条件的优化。 超声提取时间为 5 min，去掉了对静置的要求。	超声 30 min，静置 3 h 后测定。		参考 AS/NZS 3580.13.2:2013 中试样制备方法，进行超声条件和静置条件的优化。详见编制说明 5.5.4。
标准曲线	采用水和 TISAB 体系配制。	采用 HCl、NaOH、水和 TISAB 组成的体系配制。		参考 AS/NZS 3580.13.2:2013 中标准曲线的配制体系，进行了体系的简化。详见编制说明 5.6.1。
质量保证和质量控制	补充对曲线斜率、相关系数、空白和采样器流量校准等的质量控制要求。	无相关内容。		详见编制说明 5.6.8。
资料性附录	补充分别测定颗粒态和气态氟化物的采样要求。	无相关内容。		参考 AS/NZS 3580.13.2:2013 中分别采集颗粒态和气态氟化物的方法进行补充。

5 方法研究报告

5.1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中氟化物的滤膜采样/氟离子选择电极法。

本标准适用于环境空气中氟化物的测定。

当采样体积为 3 m³时，方法检出限为 0.5 μg/m³，测定下限为 2.0 μg/m³；当采样体积为 24 m³时，方法检出限为 0.06 μg/m³，测定下限为 0.24 μg/m³。

5.2 方法原理

本标准沿用了原标准的方法原理，规定为“环境空气中气态和颗粒态氟化物通过磷酸氢二钾浸渍的滤膜时，氟化物被固定或阻留在滤膜上，滤膜上的氟化物用盐酸溶液浸溶后，用

氟离子选择电极法测定。”

空气和废气监测分析方法（第四版）^[6]对空气中氟化物磷酸氢二钾浸渍滤膜采样离子选择电极法原理有明确的描述。环境空气中氟化物以气态氟化物（如，氟化氢、四氟化硅）和颗粒态氟化物两种形式存在，这两种类型的氟化物在通过磷酸氢二钾浸渍的滤膜时，氟化氢等无机气态氟化物可与磷酸氢二钾（碱性）反应，转变为氟化钾盐被固定在滤膜上（见如下反应方程 $K_2HPO_4+HF=KH_2PO_4+KF$ ）；颗粒态氟化物则被阻留在滤膜上，用盐酸将气态氟化物和颗粒态氟化物浸溶提取出来作为总氟化物，用氟离子选择电极法测定。氟离子选择电极法是以氟化镉电极为指示电极，以饱和甘汞电极或银-氯化银为参比电极，当水中存在氟离子时，会在氟电极上产生电位响应，控制水中总离子强度为定值时，电势 E 的值随溶液中氟离子含量的变化而变化（遵循能斯特方程）， E 与 $\text{Log}C(F^-)$ 成线性关系，所以通过这种关系，可以根据建立的标准曲线对待测溶液的氟离子进行定量测定。

5.3 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化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

其中 5.3.1 至 5.3.11 为按 HJ 168-2010 对试剂和材料的表述要求进行补充的内容，原标准未将该部分列出。

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

5.3.2 氢氧化钠（NaOH）。

5.3.3 柠檬酸钠（ $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ ）。

5.3.4 氯化钠（NaCl）。

5.3.5 冰乙酸（ CH_3COOH ）。

5.3.7 六次甲基四胺（ $C_6H_{12}N_4$ ）。

5.3.8 硝酸钾（ KNO_3 ）。

5.3.9 钛铁试剂（ $C_6H_4Na_2O_8S_2 \cdot H_2O$ ）。

5.3.10 磷酸氢二钾（ $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ ）。

5.3.11 氟化钠（NaF）：优级纯，经 110 °C 烘干 2 h，干燥冷却。

5.3.12 盐酸溶液： $c(HCl) = 0.25 \text{ mol/L}$ 。

量取 20.8 ml 盐酸（5.3.1）溶于一定量的水中，再用水稀释至 1 L。

规范原标准的内容，将原标准中“ $c(HCl) = 2.5 \text{ mol/L}$ ”改正为“ $c(HCl) = 0.25 \text{ mol/L}$ ”。

5.3.13 氢氧化钠溶液： $c(NaOH) = 5.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 100.0 g 氢氧化钠（5.3.2），溶于水，冷却后稀释至 500 ml。

采纳原标准内容。

5.3.14 氢氧化钠溶液： $c(NaOH) = 1.0 \text{ mol/L}$ 。

取 200 ml 氢氧化钠 (5.3.13), 加水稀释至 1 L。

将原标准“氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH})=1.0 \text{ mol/L}$: 称取 40.0 g 优级纯氢氧化钠, 溶于水, 冷却后稀释至 1 L。”单独配制的方法进行了调整, 使配制更方便。

5.3.15 磷酸氢二钾浸渍液: $\rho(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})=76.0 \text{ g/L}$ 。

称取 76.0 g 磷酸氢二钾 (5.3.10) 溶于水后, 加水稀释至 1 L。

采纳原标准内容。

5.3.16 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB)。

采纳原标准内容。

5.3.16.1 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB I): 称取 58.0g 氯化钠 (5.3.4), 10.0 g 柠檬酸钠 (5.3.3), 量取 50 ml 冰乙酸 (5.3.5), 加水 500 ml。溶解后, 加氢氧化钠溶液 (5.3.13) 135 ml, 调节溶液 pH 值为 5.2, 加水稀释至 1 L。

5.3.16.2 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB II): 称取 142 g 六次甲基四胺 (5.3.7) 和 85.0 g 硝酸钾 (5.3.8)、9.97 g 钛铁试剂 (5.3.9), 加水溶解, 调节 pH 至 5~6, 加水稀释至 1 L。

注: 当试样成分复杂、偏酸 (pH \approx 2) 或者偏碱 (pH \approx 12), 可用 TISAB II 配方。

5.3.17 氟标准贮备溶液: $\rho(\text{F}^-)=1000 \mu\text{g/ml}$ 。

称取 0.2210 g 氟化钠 (5.3.11), 溶解于水中, 移入 100 ml 容量瓶中。用水定容至标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中, 4 °C 以下冷藏, 可保存 12 个月。也可直接购买市售有证标准物质或者有证标准溶液。

规范原标准内容, 但将原标准中“氟化钠标准贮备溶液 $\rho(\text{NaF})$ ”的表述改正为“氟标准贮备溶液 $\rho(\text{F}^-)$ ”。

5.3.18 乙酸-硝酸纤维微孔滤膜: 孔径 5 μm , 直径 90 mm。

对滤膜直径进行了调整, 将原标准“直径 92 mm”改为直径 90 mm, 因目前滤膜规格都是 90 mm, 无 92 mm 的规格。

5.3.19 磷酸氢二钾浸渍滤膜。

用镊子夹取乙酸-硝酸纤维微孔滤膜 (5.3.18) 放入磷酸氢二钾浸渍液 (5.3.15) 中浸湿后, 沥干 (每次用少量浸渍液, 以能没过滤膜为准, 浸渍 4~5 张滤膜后, 更换新的浸渍液)。将浸渍后的滤膜摊放在铺有无灰级定性滤纸的聚乙烯或不锈钢托盘上, 于 40 °C 以下烘干, 装入塑料盒 (袋) 中, 密封后放入干燥器中备用 (干燥器中不加干燥剂)。

采纳原标准内容。

5.3.20 聚乙烯塑料烧杯: 100 ml。

采纳原标准内容。

5.3.21 聚乙烯塑料瓶: 50 ml、100 ml、1000 ml。

在原标准内容中补充了 50 ml 规格, 用于样品超声使用。

5.4 仪器和设备

5.4.1 大气采样器

本标准细化了原标准中对大气采样设备的要求，重新绘制了采样头结构图。原标准 6.1 中只对采样器进行简单规定“采样器：中流量采样泵，采样头带支撑滤膜的聚乙烯网垫，采样头有效直径为 80 mm，可以安装直径为 92 mm 的滤膜。”，但在实际监测中经常出现滤膜在采集中破损和泵压负过高等不能有效完成采样的情况。

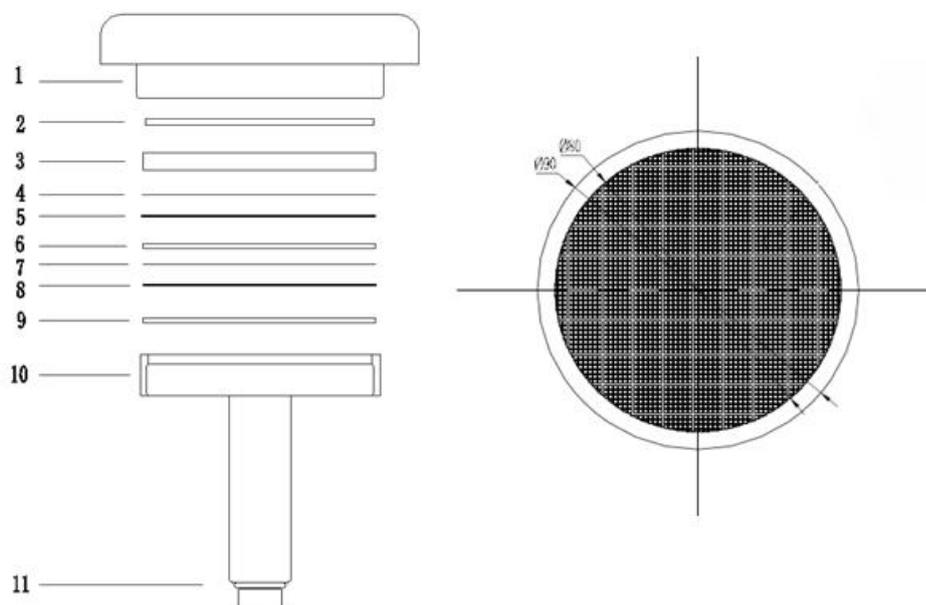
为确保提出的采样器技术要求合理可行，本标准对目前两家主流采样器生产厂家的采样器进行了调研，主要了解采样器流量计配制情况、泵的性能、流量范围和流量稳定性等技术参数（表 4）。

表 4 采样器调研情况

主要参数	崂应（2037 型 空气氟化物采样器）	天虹（TH-150DII 大气颗粒物采样器）
采样流量范围	(10~100) L/min	(15~60) L/min（可根据用户要求扩展流量范围）
流量计	电子流量计（孔口流量计）	电子流量计（孔口流量计）
流量示值误差	≤2 %	≤2 %
流量补偿	有，可以自动恒流	有，可以自动恒流
流量计配制	配有电子流量计，可自动计算累计体积，并自动换算标况累计体积。	配有电子流量计，可自动计算累计体积，并自动换算标况累计体积。
流量稳定性	≤5 %	≤5 %
泵最大负载能力	50 L/min 流量时，可克服阻力 20 kPa。	负压 20 kPa 时，流量可 >60 L/min。
采样头	可配放置Φ80 mm 滤膜的采样头。	可配放置Φ80 mm 滤膜的采样头。
切割器	可选配 TSP/PM10/PM2.5 切割器。有小流量的切割器（16.7 L/min），并可根据流量要求配制 TSP 切割器。不同流量 TSP 有效切割需满足采气口平均抽气速度为 0.3 m/s，可按此要求设计切割器。	可选配 TSP/PM10/PM2.5 切割器，有小流量的切割器（16.7 L/min），并可根据流量要求配制 TSP 切割器。不同流量 TSP 有效切割需满足采气口平均抽气速度为 0.3 m/s，可按此要求设计切割器。

根据表 4 采样器的调研情况和本方法的技术需求，为保证采样有效进行，解决采样泵负荷过大的问题，流量参考 AS/NZS 3580.13.2: 2013 标准中对采样流量的要求，本标准改为采用小流量采样器，采用 50 L/min 以下流量，同时增加对流量稳定性的要求。故本标准将原标准中流量采样器改为小流量采样器，提出具体要求：“小流量采样器，流量范围满足 10 L/min~60 L/min。采样器配有电子流量计和流量补偿系统，具有自动计算累计体积并换算成标况累计体积的功能，采样起始到结束的流量变化 < 15 %。”。同时，本标准经查看《环境空气质量标准》（GB 3095-2012），对氟化物的定义为“指以气态和颗粒态形式存在的氟化物”，其中没有对氟化物监测组分（如 PM2.5 或 PM10）有明确要求，根据专家建议按照 TSP 进行监测，同时根据采样流量补充对 TSP 切割器的技术要求，“配制两个小流量（16.7 L/min

和 50 L/min) TSP 切割器, 切割器技术性能应符合 HJ/T 374 的要求。”。其次, 为保证泵负荷能力满足有效采样的实际需要, 补充对采样泵性能的要求: “流量为 50 L/min 时, 采样泵可克服 20 kPa 的压力负荷。”。另外, 本标准在修订中考虑应根据双层膜采样方式增加对采样头结构的具体要求, 以有效避免采样膜破损的情况, 因此这部分也补充了“采样头可放置 90 mm 滤膜, 有效滤膜直径为 80 mm。采样头配有两层聚乙烯/不锈钢支撑滤膜网垫, 两层网垫间有 2 mm~3 mm 的间隔圈相隔。”的内容。流量范围、泵的性能等根据目前主流仪器调研情况, 两家主流厂家均有相应的采样器可以满足。同时, 本标准给出采样头和支持网垫的结构示意图(见图 2)。



1—TSP 切割器; 2—滤膜夹上密封垫; 3—滤膜夹上盖; 4—第一层滤膜; 5—第一层支撑滤膜网垫(孔径 1 mm, 孔间 0.4 mm~0.5 mm); 6—间隔滤膜垫圈; 7—第二层滤膜; 8—第二层支撑滤膜网垫(孔径 1 mm, 孔间 0.4 mm~0.5 mm); 9—滤膜夹下密封垫; 10—采样头底座; 11—密封 O 型圈

图 2 采样头和支持网垫结构示意图

5.4.2 离子活度计或精密酸度计: 分辨率为 0.1 mV。

5.4.3 氟离子选择电极: 测量氟离子浓度范围满足: $(10^{-5} \sim 10^{-1})$ mol/L。

注: 可选用与离子活度计或酸度计配套的氟离子选择电极和参比电极一体的复合电极。

增加了复合电极, 同时将原标准 6.3 中对斜率要求的内容列入本标准 12 质量控制和质量保证中。

5.4.4 参比电极: 在原标准规定“采用甘汞电极”基础上增加了“银-氯化银电极”。本标准参考《水质 氟化物的测定 离子选择电极法》(GB 7484-87) 中规定, 此两种参比电极均可采用, 而且目前市场上不同类型的氟离子选择电极配套的参比电极也分为这两种。故本标准

在原标准规定采用甘汞电极基础上补充增加了“银-氯化银电极”。

5.4.5 磁力搅拌器：具聚乙烯包裹的搅拌子。采纳原标准内容。

5.4.6 超声清洗器。采纳原标准内容。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

本标准细化了原标准样品采集方法、增加了针对 1 h 均值和 24 h 均值监测中样品的采样方法。针对采样涉及各个主要环节，开展了采样膜的选择、采集效率、采样流量等研究。

(1) 采样滤膜的选择

目前国内和国外相关标准采用的滤膜类型主要有乙酸-硝酸混合纤维滤膜、纤维素滤膜（Whatman）及玻璃纤维滤膜，本标准对以上膜进行了空白含量、浸渍特性等的研究。

取每个类型的空白滤膜（n=3），和加标滤膜（15.0 μg，n=3）按照标准文本中样品测试步骤进行分析，空白膜氟含量、加标回收率和浸渍特性等结果见表 5。

表 5 采样膜的空白含量及性质比较

	乙酸-硝酸混合纤维滤膜	Whatman 纤维素滤膜	玻璃纤维滤膜
空白膜氟含量（μg） (n=3)	0.31	0.29	0.68
回收率（%）	94.8	96.8	85.0
吸水性	吸水性较好	吸水性好	吸水性好
性质	较脆，但浸渍后不易破	浸渍后易破	浸渍后易破
烘干时间	20 min	1 h	1.5 h
采样情况(采样速率 30 L/min)	阻力较小，5.9 kPa ~ 12 kPa	阻力大，8 kPa ~ 27 kPa	阻力大

结论：玻璃纤维滤膜采样阻力大、空白含量较高，烘干时间比较长，且同样条件下测定回收率不如其他两种膜，所以不采用。乙酸-硝酸混合纤维滤膜和 Whatman 的纤维素滤膜空白都相对较低，回收率也比较好 94.8 %~96.8 %，但 Whatman 纤维素滤膜采样时阻力较大，同样流量采样会增加泵的负压，综合考虑仍选用原标准的乙酸-硝酸混合纤维滤膜进行采样。

(2) 滤膜采样前处理方法

目前，国内外针对滤膜固化反应采集氟化物的方法，均采用碱性溶液浸渍处理（选用氢氧化钠，磷酸氢二钾，甲酸钠等）。本研究对以上浸渍液进行了优缺点的分析：氢氧化钠由于性质比较活泼，浸渍的膜容易失效，而磷酸氢二钾较氢氧化钠稳定；其次，磷酸氢二钾浸渍的膜比用甲酸钠浸渍的膜柔韧，方便采样操作^[26]。所以本标准仍采纳原标准中一致的浸渍方法，用磷酸氢二钾浸渍滤膜。具体方法见标准文本 6.19。

(3) 采样方法

样品的采集是本方法研究的重点内容。按照评审会中专家提出的建议，本研究按如下两套研究方案分别开展研究：①采集测定颗粒态和气态氟化物总量；②参考国外相关标准方法，分别采集测定颗粒态和气态氟化物，合并计算总量。

1) 方案①采样方法——氟化物总量

针对碱浸渍膜采集氟化物总量的方法研究，首先开展了单张膜保留效率的研究，以确定单层膜采样的可行性和原标准采用双层膜的必要性。

I.单张碱膜采样

做第一张膜保留效率研究，用双层碱浸渍乙酸-硝酸混合纤维素滤膜采集颗粒态及气态氟化物总量，采用空白膜和空白膜加标膜（第一张膜加标 10 μg、100 μg）分别以 16.7 L/min 流量采集 24 h，以 50 L/min 流量采集 1 h，各采样 6~7 次，分析第一张膜保留效率，结果见表 6-a、表 6-b、图 3、图 4。经实际样品测试，第一张膜各浓度下的保留效率在 63.0%~99.8%。24 h 采样时，平均保留效率为 85.9%，1h 采样时，平均保留效率为 98.5%。24 h 采样时，保留效率不能满足要求，故研究确定应选用双层碱浸渍乙酸-硝酸混合纤维素滤膜采集氟化物总量。

表 6-a 第一张膜保留效率-24 h

第一张膜含量 10 μg~15 μg							
第一张膜保留效率 (%)	95.9	95.6	96.4	93.1	90.1	79.9	89.2
第一张膜含量 100 μg							
第一张膜保留效率 (%)	97.4	89.3	89.9	86.3	83.5	94.7	88.5
第一张膜含量 ≤5 μg							
第一张膜保留效率 (%)	74.8	78.1	82.5	87.8	83.9	63.0	63.8

表 6-b 第一张膜保留效率-1 h

第一张膜含量 10 μg						
第一张膜保留效率 (%)	97.2	99.8	96.8%	97.8	99.0	99.0
第一张膜含量 100 μg						
第一张膜保留效率 (%)	99.4	98.2	98.6	98.3	98.5	98.5

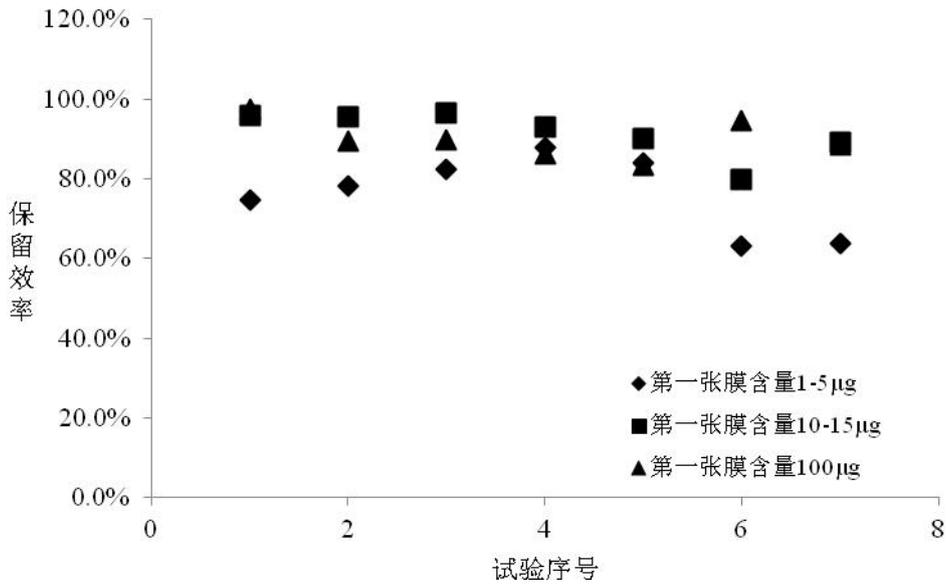


图 3 24 h 采样实际样品的测定结果

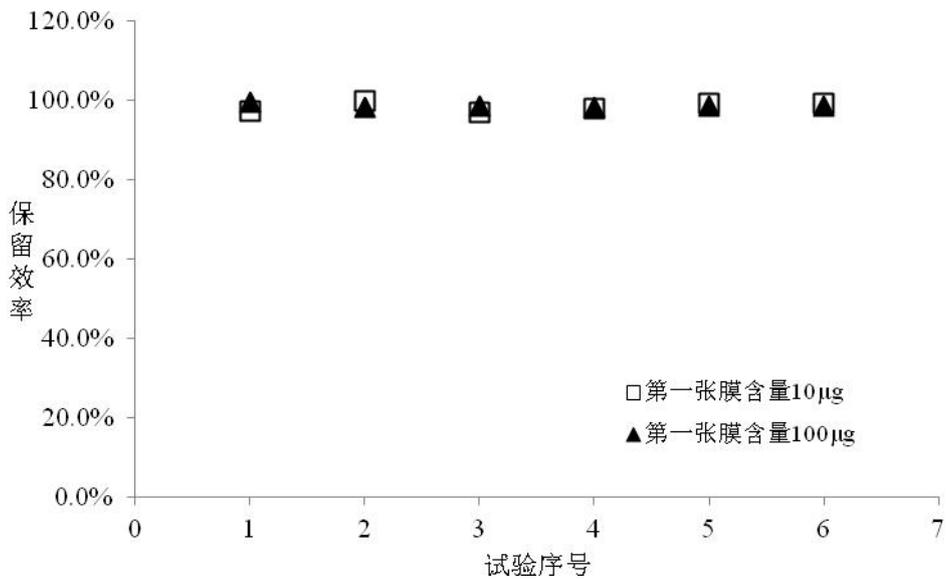


图 4 1 h 采样实际样品的测定结果

II. 双层碱膜采样

A、流量的确定

原标准中要求样品采集以中流量(100~120) L/min 采气 45 min 以上,但其在实际监测中存在问题:采样流量过大,采样时负压超过采样器负荷,不能满足 1 h 均值和 24 h 均值采样需要。故本标准参考了相关国际标准对氟化物采样流量的要求:澳大利亚标准委员会 AS/NZS 3580.13.2:2013 标准提出双层滤膜采样的流量要不高于 50 L/min;美国 ASTM D 3267-91 标准提出滤器和撞击滤尘法 3 h 以内短时间采样,流量为 30 L/min;24 h 以上长时

间采样，流量为 15 L/min。两个方法采用的流量均为小流量，考虑了氟化物和浸渍滤膜/滤器中浸渍液的反应固化时间及采样中泵负荷的因素。所以在参考以上标准对流量要求的基础上，本标准开展了多次实际样品采集研究（表 7），以确定合理可行的采样流量。

表 7 不同流量下采样器的泵负压

采集时间 (h)	流量 (L/min)	泵负压 (kPa)
24	<30 (16.7)	2.5~8.8
24	30	5.9~12.8
24	50	14.3~>20
1	30	1.6~2.4
1	50	3.4~4.5
1	100	15.9~25.9

根据实际采样结果，24 h 采样流量大于 30 L/min 时，最大泵压可超过 20 kPa，达到采样器的最大可负载压力；对于 1 h 采样，流量(30~50) L/min 均可满足采样器负压能力要求，但当流量达到 100 L/min 时，极易超过采样器的最大可负载压力。故本标准综合考虑采样器泵的负压能力、切割器情况和检出限，初步选择按以下流量进行 24 h 均值和 1 h 均值的监测：24 h 采样流量 16.7 L/min；1 h 采样流量 50 L/min。

B、采集效率

初步确定合理的采样流量后，继而针对本方法文本中采用双层磷酸氢二钾浸渍的混合纤维素滤膜采集氟化物总量的采集效率开展研究。因为没有标准滤膜，所以本标准研究中采用和国际标准方法（澳大利亚标准委员会 AS/NZS 3580.13.2:2013）进行方法比对的方式确定本研究采样方法对氟化物的采集效率。从而确定采样滤膜的规格孔径、材质和浸渍方式、采样方法等是否合适，能否有效采集目标物。选择与 AS/NZS 3580.13.2:2013 标准方法进行比对的原因是由于该方法也是滤膜采样，和本标准中的采样方法具有可比性，其他标准所需采样设备需特殊制备，本标准不具备制备条件，无法开展方法比对。

选择北京和青海两个氟化物含量不同的地区，分别以本方法和澳大利亚标准委员会 AS/NZS 3580.13.2:2013 标准方法中采样方法进行同步采样。澳大利亚标准委员会 AS/NZS 3580.13.2:2013 标准方法采用酸浸渍的滤膜（H1）采集颗粒态和用碱性溶液浸渍滤膜（H2）采集气态氟化物，本标准方法采用上下两层磷酸氢二钾浸渍滤膜（B1、B2）采集颗粒态和气态氟化物总量，采集(20~24) h。对采集的氟化物总量结果进行了比较（见表 8-a、表 8-b）。

表 8-a 北京地区样品比对结果

	B1	B2	H1	H2
电位 E (mV)	303.3	321.6	316.1	331.1
每张膜氟化物含量 (μg)	1.88	0.163	1.52	0.391
氟化物总量 (μg)		2.04		1.91
空气中氟化物浓度 (μg/m ³)		0.05		0.05
氟化物总量相对误差 (%)	4.2			
	B1	B2	H1	H2
电位 E (mV)	296.4	309.8	301.6	318.3
每张膜氟化物含量 (μg)	3.40	1.65	3.06	1.15
氟化物总量 (μg)		5.06		4.21
空气中氟化物浓度 (μg/m ³)		0.12		0.10
氟化物总量相对误差 (%)	20			

表 8-b 青海地区样品比对结果

	B1	B2	H1	H2
电位 E (mV)	210	290	228	228
每张膜氟化物含量 (μg)	73.6	3.06	39.0	36.0
氟化物总量 (μg)		76.7		75.0
空气中氟化物浓度 (μg/m ³)		2.84		2.78
氟化物总量相对误差 (%)	2.2			
	B1	B2	H1	H2
电位 E (mV)	207	285	223	226
每张膜氟化物含量 (μg)	76.6	3.30	42.1	39.0
氟化物总量 (μg)		79.9		81.1
空气中氟化物浓度 (μg/m ³)		2.96		3.00
氟化物总量相对误差 (%)	-1.3			

通过氟化物低浓度和高浓度地区(氟化物浓度(0.05~3.0) μg/m³)4组实际样品比对分析,结果显示,本方法与 AS/NZS 3580.13.2:2013 标准方法测定结果的相对误差为-1.3%~20%,相对误差平均值为 6.3%,北京地区比对样品的浓度在检出限和测定下限附近,测定结果的准确性较差,故相对误差偏大;青海地区的高浓度样品比对结果的相对误差在 2.5%以内,总体说明本方法与标准方法有较好的可比性。AS/NZS 3580.13.2:2013 方法对氟化物的采集率达 98%以上,可以截留粒径小于 1 μm 的颗粒物。根据比对结果,本方法采用的滤膜、浸渍方式和采样方法可以有效的截留颗粒物及固定气态氟化物,方法适用。

本标准还对文本中 24 h 均值和 1 h 均值采样方法进行了多组实际样品分析,具体见本编制说明 5.6.5 精密度和准确度试验。结果表明,24h 均值测定的平均加标回收率为 86.7%~90.2%,回收率相对标准偏差 4.0%~8.4%,平行样相对偏差在 1.2%~2.4%;1 h 均值测定的平均加标回收率为 94.6%~105%,回收率相对标准偏差 2.7%~3.5%,平行样相对偏差在 0.3%~2.9%。

2) 方案②采样方法——颗粒态和气态氟化物分别采集

参照澳大利亚标准委员会 AS/NZS 3580.13.2:2013 中采样方法,采用柠檬酸浸渍的滤膜采集颗粒态和用氢氧化钠碱性溶液浸渍滤膜采集气态氟化物。因没有标准滤膜所以采用氟化钠标准溶液加标制备的加标滤膜采集 1 h 和 24 h 共 7 组实际样品(采自北京和青海,氟化物

实际浓度在(0.16~3.0) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 间), 计算加标回收率, 见表 9。

表 9 实际样品测定精密度和准确度结果

加标量	试验序号	采样日期	采样时间(h)	回收率(%)		
				气态	颗粒态	总合
5 μg	1	1.27	24	104	33.7	68.8
	2	3.05	24	125	26.5	75.9
	3	4.06	1	154	1.4	77.5
	4	4.01	24	113	8.1	60.5
	5	4.06	24	216	7.5	112
50 μg	6	2.28	24	44.0	55.2	49.6
	7	2.30	24	75.2	81.4	78.3
		平均		119	30.5	74.6

结果可见, 颗粒态的回收率很低, 平均值为 30.5%; 气态的回收率偏高, 平均值为 119% 且回收率不稳定, 总回收率平均值为 74.6%, 不能满足监测需求。分析原因是在柠檬酸酸性作用下颗粒态膜加入的氟化钠转变为气态氟化物损失了。因目前没有合适的标准滤膜或标准样品, 难以获得颗粒态和气态氟化物分别测定的方法准确度和精密度合理研究数据, 故本研究建议暂不采纳此方法。

参照 AS/NZS 3580.13.2:2013 中采样方法, 将分别测定环境空气中颗粒态和气态氟化物采样要求的内容列入标准文本的资料性附录。

根据对以上 2 套采样方法的研究结果, 本标准最终采用方案①中氟化物总量采集方法。并根据滤膜的选择、滤膜前处理方法、采样流量和采集效率的研究结果, 本标准将原标准“8.1 样品的采集和保存”中样品采集部分的内容“样品的采集应符合《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194) 的要求……, 以(100~120) L/min 流量(气流线速为(0.3~0.4) m/s) 采气 45 min 以上, 根据使用的仪器性能设计采样记录(应包括开始和结束时的采样时间、流量或采样体积、风向、风速、气温、气压、采样点、样品编号等)并记录。”改为本标准 8.1.1 “采样点位的布设参照 HJ 664 的要求进行。样品的采集应符合 HJ/T 194 的要求。按照图 1 所示安装滤膜, 在第二层支撑滤膜网垫上放置一张磷酸氢二钾浸渍滤膜, 中间用 2 mm~3 mm 厚的滤膜垫圈相隔, 再放置第一层支撑滤膜网垫, 在第一层支撑滤膜网垫上放置第二张磷酸氢二钾浸渍滤膜。1 h 均值监测时, 以 50 L/min 流量采集; 24 h 均值监测时, 以 16.7 L/min 流量采集。采样时, 按照 HJ/T 194 中对氟化物 1 h 均值和 24 h 均值的相关规定进行样品采集和记录。注 1: 1 h 均值监测时, 至少采样 45 min; 24 h 均值监测时, 至少采样 20 h。”

5.5.2 样品的保存

原标准中样品的保存内容未单独列出, 而是在“8.1 样品的采集和保存”中提到。本标准采纳 HJ 480 中样品的保存方法, 将样品的保存内容单独列为 8.1.2, 描述为“将滤膜对折放入塑料盒(袋)中密封, 贮存在干燥器(干燥器内不加干燥剂)中, 并在 40 d 内完成分

析。”

5.5.3 全程序空白

规范了HJ 480中现场空白的内容，但将现场空白测定与样品测定统一，改为取两张滤膜作为全程序空白。描述为“取与样品采集用同批次浸渍后的空白滤膜（两张），与样品在相同的条件下保存，运输。空白滤膜在采样现场暴露时间与样品滤膜从滤膜盒（袋）取出直至安装到采样头时间相同，然后送交实验室分析，运输过程中应注意防止污染。每次采样至少采集一个全程序空白。”。同时，将原全程序空白质控要求的内容“若全程序空白与实验室空白相差过大，需查找原因，重新采样。”放入12 质量保证和质量控制中。

5.5.4 样品的制备

5.5.4.1 试样的制备

本标准经查阅相关国际标准，AS/NZS 3580.13.2:2013和ASTM D 3266-91中均规定采样滤膜经超声提取5 min后即可测定。而原标准要求“在超声波清洗器中提取30 min……然后放置3 h后测定”为缩短分析时间，简化不必要的操作，本标准对样品超声提取进行了条件试验。

（1）超声时间

本试验采用实际样品滤膜加标（5.00 μg 、25.0 μg 、100 μg ）的方式，于HCl溶液中用超声仪超声提取5 min和30 min后用离子选择电极测定电位值，结果见表10。

表 10 超声时间条件实验

超声时间	回收率（%）		
加标量（ μg ）	5.00	25.0	100
5 min	103	97.9	95.9
30 min	108	97.9	96.8

结论：超声条件试验的结果表明酸溶液提取，5 min~30 min回收率变化不大。超声5 min回收率在95.9 %~103 %，5 min后回收率均无明显变化，所以确定超声时间为5 min。

（2）静置时间

本标准参考AS/NZS 3580.13.2:2013和ASTM D3266-91对超声后样品的处理方法：滤膜超声提取后可直接进行测定，开展了静置时间的条件实验。

制备加标6.0 μg 的滤膜，酸溶液超声提取5 min后，观察电位和氟化物含量随静置时间的变化，结果如图5所示。结果表明，氟化物含量随超声提取后静置时间的变化无明显变化。同时，本标准也参考了相关标准对静置时间的要求，《工作场所空气中氟化物的测定方法》（GBZ/T 160.36-2004）、澳大利亚标准委员会AS/NZS 3580.13.2:2013标准及美国 ASTM D 3266-91标准都采用滤膜采样酸超声提取后测定的方法，且均未对超声后的样品做静置时间的要求。故综合以上结果，本标准去掉对样品滤膜超声后静置操作的要求。

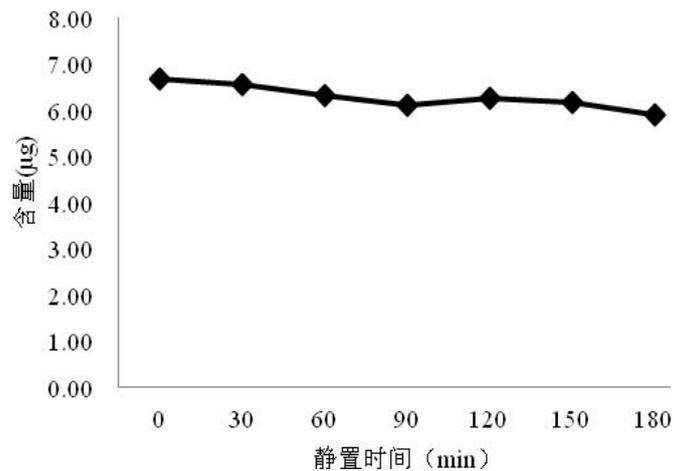


图5 不同静置时间回收率结果

另在样品提取操作中,为确保超声中样品不被污染,本标准采用带盖的聚乙烯塑料瓶替代原标准中采用的聚乙烯塑料杯。

故根据以上研究结果,本标准将原标准9.2试样的制备内容“将样品滤膜……,放入100ml聚乙烯塑料杯中,……,在超声波清洗器中提取30 min,取出,待溶液温度冷却至室温,……,然后放置3 h后测定,放置时间不应超过5h。”改为8.3.1试样的制备“将两张样品滤膜……,放入50 ml带盖聚乙烯瓶中,……,摇动使滤膜充分分散并浸湿后,在超声波清洗器中提取5 min,取出,待溶液温度冷却至室温,……,混匀后转移至100 ml聚乙烯烧杯中待测定。”。

5.5.4.2 实验室空白的制备

原标准采用“抽取未经采样的磷酸氢二钾浸渍滤膜4~5张,剪成小碎块(约为5 mm×5 mm),……,加入0.50 ml的氟化钠标准溶液(10.0 μg/ml),……从标准曲线上查得氟含量,空白滤膜氟含量为测定值(μg)减去加入的标准氟含量5 μg,取其平均值为空白滤膜的氟含量(每张空白滤膜的氟含量不应超过1 μg)。”的方法测定空白含量。为确保空白测定准确,按照专家建议应保留加标测定的方法,但考虑原标准超声体系中空白膜为4~5张,与现场空白和样品测定的超声方法不一致,为确保超声提取体系一致,本标准改为每次用两张膜进行测定,同时要求每批至少做两个空白试验,保证抽取的空白滤膜数量有代表性。

故本标准将原标准 9.3 空白试验中空白值测定方法修改为“取与样品采集同批次浸渍的磷酸氢二钾浸渍滤膜(两张),按照试样制备相同的步骤制备空白样品(注意水加入量为4.5 ml)。在制备好的空白样品中加入 10.0 μg/ml 的氟标准使用液 0.50 ml,总体积为 40.0 ml,混匀后转移至 100 ml 聚乙烯塑料烧杯中待测定。每批浸渍的乙酸-硝酸纤维滤膜至少做两个实验室空白试验。”

5.6 分析步骤

5.6.1 离子选择电极方法的建立

因原标准标准曲线配制体系较复杂，可参考相关国际标准中标准曲线配制方法进行简化，所以本标准对原标准中标准曲线的配制体系和相关国际标准中曲线配制体系进行比较研究，对原标准曲线配制方法进行了简化。

5.6.1.1 标准曲线的建立

澳大利亚标准委员会AS/NZS 3580.13.2:2013中对颗粒态和气态氟化物的测定，采用水和TISAB构成的标准曲线进行定量，而原标准采用由HCl、NaOH、水和TISAB组成的体系进行定量。考虑原标准的曲线体系中HCl和NaOH的作用是用来调节pH，这两种试剂对测定的影响可以通过测定实验室空白来代替。所以本标准为简化操作、减少酸碱试剂使用量，参照AS/NZS 3580.13.2:2013标准进行了两种标准曲线体系的比较研究。

本标准使用氟化物标准溶液（环保部标样所生产），按表11配制方式配制标准曲线。国际标准方法所用标准曲线（体系1）的体系由水和TISAB组成；原标准的标准曲线（体系2）由HCl、NaOH、水和TISAB组成。结果见表11、表12和图6。

表 11-a 标准系列配制体系 1

杯号	1	2	3	4	5	6
氟标准使用液浓度(μg/ml)	2.50	5.00	10.0	25.0	50.0	100
氟标准使用液体积(ml)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
水(ml)	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
TISAB(ml)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
F ⁻ 含量(μg)	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200

表 11-b 标准系列配制体系 2

杯号	1	2	3	4	5	6
氟标准使用液浓度(μg/ml)	2.50	5.00	10.0	25.0	50.0	100
氟标准使用液体积(ml)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
HCl (ml)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
NaOH (ml)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水 (ml)	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
TISAB (ml)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
F ⁻ 含量 (μg)	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200

表 12 两种不同体系标准曲线对不同浓度样品的测定结果

标曲点		1	2	3	4	5	6	曲线方程
F ⁻ 含量 (μg)		5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	
电位 E (mV)	体系 1	201.7	184.5	167.1	143.4	126.2	108.5	y=-58.27 lgx+242.63
	体系 2	202.3	185.1	166.3	144.6	127.2	109.3	y=-57.86 lgx+242.59
计算 F ⁻ 含量 (μg) ^a	体系 1	4.92		20.42		95.7		
	体系 2	4.97		20.82		98.7		
相对偏差 (%)		0.5		1.0		1.5		

注：^a表示，该氟含量为将体系 1 中 5.00 μg、20.0 μg 和 100 μg 低中高三个浓度样品的电位值按照体系 1 和体系 2 曲线分别进行含量计算得到的氟化物含量。

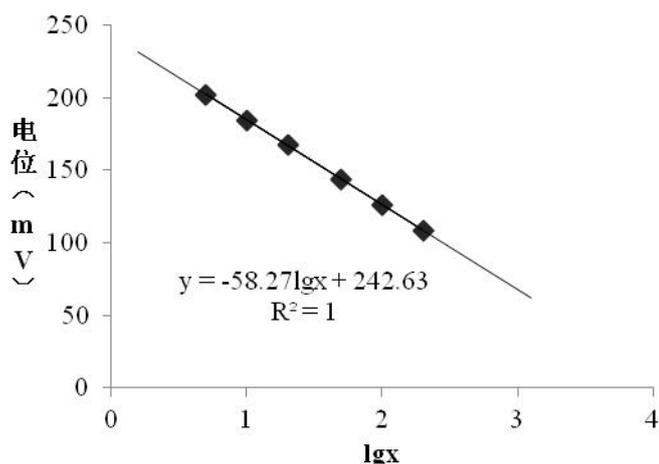


图 6-a 体系 1 标准曲线图

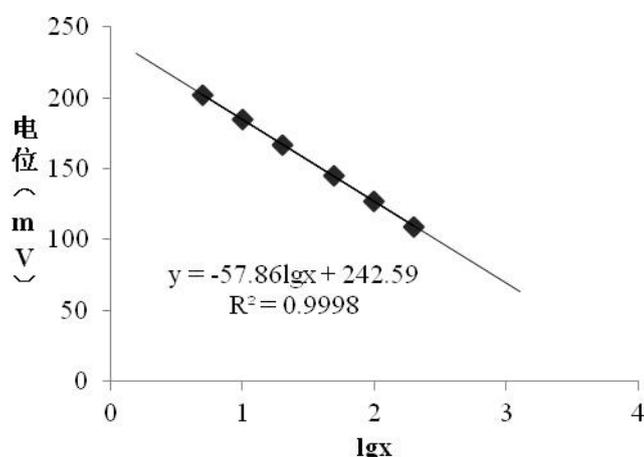


图 6-b 体系 2 标准曲线图

注：图中 x 表示氟化物的含量 (μg)

两标准曲线各浓度点的电位值和曲线方程无显著差别，且取体系1中5.00 μg 、20.0 μg 和100 μg 低中高三个浓度样品的电位值以体系1和体系2曲线分别计算氟化物含量，结果相对偏差在0.5%~1.5%之间，无明显差别。所以本研究采用标曲1体系，简化原标准曲线配制体系。同时，由于滤膜样品超声后需全量转移后再加入氢氧化钠和TISAB配至测定终体积，滤膜转移操作容量瓶配制难以操作，仍采纳原标准方法准确移取各溶液组分直接配至终体积的方式，且为确保标准系列和样品配制方式的一致性，标准系列也采用同样方式配制。经六家验证实验室验证，标准曲线相关性系数分别为0.9999、0.9999、0.9996、0.9999、0.9999、0.9998，均能满足标准曲线相关性系数 ≥ 0.999 的质量控制要求。所以，本标准将原标准“取6个100 ml聚乙烯塑料杯，按表1配制标准系列，也可根据实际样品浓度配制，不得少于6个点。分别取2.00 ml的六种标准使用液，依次加入盐酸溶液20.00 ml、氢氧化钠溶液5.00 ml、TISAB溶液10.00 ml、水3.00 ml，氟离子含量依次为5.0、10.0、20.0、50.0、100、200 μg 。”的配制操作简化，改为“将氟标准贮备溶液用水稀释成2.50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的氟标准系列使用液。取6个100 ml的聚乙烯

塑料杯，按表1分别取2.00 ml的氟标准系列使用液，依次加入水28.0 ml、TISAB溶液10.0 ml，氟离子含量依次为5.00 μg 、10. μg 0、20.0 μg 、50.0 μg 、100 μg 、200 μg 。”同时，考虑TISAB和水的取液体积不能有效精确到小数点后2位，且精确到小数点后1位即可满足分析需要，所以本标准将取液体积规定为小数点后1位。

5.6.1.2 测定方法

标准曲线的测定采纳原标准HJ 480-2009中的测定方法，对表述进行了规范，具体见本标准文本9.1。

5.6.2 试样的测定

试样按与标准曲线建立相同的步骤进行测定。试样测定应与标准曲线绘制同时进行，试样测定时与绘制标准曲线时温度之差不应超过 ± 2 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.6.3 空白试验

按照与试样的测定相同的步骤测定实验室空白试样。空白试样的氟含量为实验室空白试样测定值 (μg) 与标准加入量 (5.00 μg) 之差，取测定的平均值作为空白试样的氟含量。空白膜氟含量不应超过1.4 μg 。

6家实验室及本实验室采用不同批次和厂家的滤膜计算的检出限在(0.8~1.4) μg ，检出限最大值为1.4 μg ，数据详见附一。

5.6.4 检出限和测定下限

根据HJ 168-2010附录A中的A.1.4离子选择电极法检出限和A.2 测定下限的计算方式：用空白滤膜（两张）的测定值作为空白电位，取标准曲线的直线延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时，交点所对应的浓度值作为检出限，测定下限为4倍的检出限。为确保空白值的代表性，选择不同批次和不同厂家的滤膜进行测定，取空白值测定结果的最高值作为检出限，结果见表13。检出限为1.1 μg ；测定下限为4.4 μg 。同时根据HJ 168-2010附录A中A.1.1方法检出限的一般确定方法计算了方法的检出限。取空白滤膜（两张）加入1.0 μg 氟化物制得低含量氟样品，重复测定7次，取 $t(6,0.99)=3.143$ ，计算检出限为0.3 μg ，结果见表14。取两种测定方法中最大值为检出限，即1.1 μg 。

表13 检出限和测定下限

	A-1	A-2	B1-1	B1-2	B2-1	B2-2
电位 E (mV)	322.2	321.4	325.1	329.8	326.5	328.4
标准曲线	$y = -58.1 \lg x + 323.03, r=0.9999$					
含量 (μg)	1.03	1.07	0.92	0.76	0.87	0.81
检出限 (μg)				1.1		
测定下限 (μg)				4.4		
24 h 均值, 采样体积 24 m ³ 时方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				0.05		
24 h 均值, 采样体积 24 m ³ 时测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				0.20		
《环境空气质量标准》24 h 均值限值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				7		
1 h 均值, 采样体积 3 m ³ 时方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				0.4		
1 h 均值, 采样体积 3 m ³ 时方法测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				1.6		
《环境空气质量标准》1 h 均值限值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				20		

注: A 为国产滤膜, B1 为进口滤膜批次 1, B2 为进口滤膜批次 2。

表14 检出限和测定下限

测定次数	E (mV)	测定结果 (μg)
1	309.2	2.04
2	308.0	2.14
3	307.8	2.16
4	307.0	2.23
5	309.3	2.04
6	309.6	2.01
7	307.1	2.22
标准曲线	$y = -58.4 \lg x + 327.34, r=0.9999$	
SD		0.09
t(6,0.99)		3.143
检出限 (μg)		0.3
测定下限 (μg)		1.2

根据以上检出限测定结果, 1 h均值监测, 当采样体积为3 m³时方法检出限为0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 测定下限为1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 24 h均值监测, 当采样体积为24 m³时方法检出限为0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 测定下限为0.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。可以满足《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)的要求。

5.6.5 精密度和准确度试验

对以上研究确定的采样和分析方法进行了多组实际样品的精密度和准确度测试, 加标量为 10.0 μg 、100 μg 。按照标准文本提出的方法, 分别以 16.7 L/min 流量采集 24 h, 以 50 L/min 流量采集 1 h, 各采集 6 次, 计算实际样品加标回收率和平行样相对标准偏差。采样期间 PM_{2.5} 浓度为(25~200) $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 氟化物含量在(0.07~0.4) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 间。

表 15 24 h 采集实际样品的测定精密度和准确度结果

10.0 μg					100 μg						
试验编号	氟化物浓度 (μg/m ³)	原膜 (μg)	加标膜 (μg)	回收率 (%)	平行样相对偏差 (%)	试验编号	氟化物浓度 (μg/m ³)	原膜 (μg)	加标膜 (μg)	回收率 (%)	平行样相对偏差 (%)
1	0.22	5.71	15.64	99.3	1.2	1	0.07	2.48	90.98	88.5	2.4
2	0.07	2.42	10.70	82.8		2	0.08	2.69	90.75	88.1	
3 ^a (2号平行)	0.07	2.42	10.44	80.2		3	0.34	6.81	93.06	86.3	
4	0.07	2.54	11.29	87.5		4	0.28	6.04	96.14	90.1	
5	0.34	8.35	17.34	89.9		5	0.27	6.81	98.54	91.7	
6	0.28	6.81	14.85	80.4		6 ^b (5号平行)	0.27	6.81	103.5	96.6	
平均值				86.7	平均值				90.2		
相对标准偏差 (%)				8.4	相对标准偏差 (%)				4.0		

注：^a表示加标 10.0μg 中 3 号样品为 2 号样品的平行样；^b表示加标 100μg 中 6 号样品为 5 号样品的平行样。

表 16 1 h 采集实际样品测定的精密度和准确度结果

10.0 μg					100 μg						
试验编号	氟化物浓度 (μg/m ³)	原膜 (μg)	加标膜 (μg)	回收率 (%)	平行样相对偏差 (%)	试验编号	氟化物浓度 (μg/m ³)	原膜 (μg)	加标膜 (μg)	回收率 (%)	平行样相对偏差 (%)
1			12.03	95.5	0.3	1			106.5	104	2.9
2			11.28	87.9		2			107.8	106	
3			12.06	95.8		3			103.2	101	
4 ^a (3号平行)	0.4	2.48	12.13	96.5		4 ^b (3号平行)	0.3	2.15	109.3	107	
5			12.04	95.6		5			105.4	103	
6			12.00	96.2		6			111.2	109	
平均值				94.6	平均值				105		
相对标准偏差 (%)				3.5	相对标准偏差 (%)				2.7		

注：^a^b表示加标 10.0 μg 中 4 号样品和加标 100 μg 中 4 号样品分别为其 3 号样品的平行样。

表 15 和表 16 结果显示，采样 24 h，加标量 10.0 μg 时，平均回收率为 86.7%，回收率相对标准偏差 8.4%；加标量为 100 μg 时，平均回收率为 90.2%，回收率相对标准偏差 4.0%，平行样相对偏差在 1.2%~2.4%。采样 1 h，加标量 10.0 μg 时，平均回收率为 94.6%，回收率相对标准偏差 3.5%；加标量为 100 μg 时，平均回收率为 105%，回收率相对标准偏差 2.7%，平行样相对偏差在 0.3%~2.9%。

本标准文本中氟化物分析方法可有效进行 24 h 均值采样监测和 1 h 均值采样监测，准确度和精密度都满足监测要求。

5.6.6 结果计算与表示

5.6.6.1 结果计算

$$\rho(F^-) = (W - W_0) / V$$

式中： $\rho(F^-)$ ——环境空气中氟化物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

W ——按 9.2 测得的试样的氟含量， μg ；

W_0 ——按 9.3 测得的空白试样平均氟含量， μg ；

V ——标准状态下的采样体积， m^3 。

5.6.6.2 结果表示

1 h 均值测定：当测定结果小于 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留小数点后一位；当测定结果大于等于 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。24 h 均值测定：当测定结果小于 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留小数点后两位；当测定结果大于等于 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

对原标准“10 结果表示”中计算公式进行核定修正，同时对原标准缺少的结果表示内容进行了补充。

5.6.7 精密度和准确度

5.6.7.1 精密度

六家实验室分别对氟化物加标量为 $10.0 \mu\text{g}$ 、 $50.0 \mu\text{g}$ 和 $100 \mu\text{g}$ 的滤膜样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 $1.0\% \sim 5.4\%$ 、 $0.4\% \sim 3.1\%$ 和 $0.2\% \sim 3.3\%$ 。实验室间相对标准偏差分别为 1.9% 、 3.1% 和 4.9% ；重复性限分别为 $0.9 \mu\text{g}$ 、 $2.9 \mu\text{g}$ 和 $5.2 \mu\text{g}$ ；再现性限分别为 $1.0 \mu\text{g}$ 、 $5.0 \mu\text{g}$ 和 $14.1 \mu\text{g}$ 。

六家实验室分别对不同地区环境空气进行了平行样品 ($n=2$) 的采集和测定，1 h 均值采样，实验室内相对偏差为 $0.8\% \sim 18\%$ ；24 h 均值采样，实验室内相对偏差为 $0\% \sim 6.7\%$ 。

5.6.7.2 准确度

六家实验室分别对氟化物加标量为 $10.0 \mu\text{g}$ 和 $100 \mu\text{g}$ 的滤膜样品进行了测定，实验室内相对误差分别为 $-4.5\% \sim 0.7\%$ 和 $-7.9\% \sim 4.9\%$ ；相对误差最终值分别为 $-2.3\% \pm 3.8\%$ 和 $-3.0\% \pm 9.4\%$ 。

六家实验室分别对不同地区的实际样品进行了加标测定，加标量 $5.0 \mu\text{g} \sim 400 \mu\text{g}$ ，1 h 均值采样，实际样品回收率在 $80.2\% \sim 98.0\%$ ，实验室间加标回收率均值为 91.0% ，加标回收率最终值为 $91.0\% \pm 13.4\%$ ；24 h 均值采样，实际样品回收率在 $86.2\% \sim 96.6\%$ ，实验室间加标回收率均值为 91.4% ，加标回收率最终值为 $91.4\% \pm 9.6\%$ 。

5.6.8 质量保证和质量控制

原标准没有质量保证和质量控制内容，本标准针对这部分内容进行了补充。补充对曲线斜率、回归系数（相关性）和采样器流量校准等的质量控制要求。

(1) 曲线斜率和相关性。标准曲线相关性要求满足 ≥ 0.999 ，保持与原标准要求一致。同时根据 Nernst 方程，温度在 $20 \text{ }^\circ\text{C} \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间时，氟离子浓度每改变 10 倍，电极电位变

化(58.0 ± 1.0) mV, 因此, 标准曲线斜率 (标准曲线氟化物含量具备两个数量级的变化, 另考虑实际分析基础过程中温湿度等环境因素) 要求满足(58.0 ± 2.0) mV, 《大气固定污染源 氟化物的测定 离子选择电极法》(HJ/T 67-2001) 也提出一致的要求。

(2) 空白。每批样品分析至少应有两个实验室空白, 空白值应低于检出限 $1.4 \mu\text{g}$ 。每批样品分析至少应有一个全程序空白, 全程序空白与实验室空白若相差过大, 需查找原因, 重新采样。

(3) 流量校准。按照《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194-2005) 中对流量校准的要求, 采样前应对采样器流量进行校准, 校准时流量示值误差 $\leq 2\%$ 。

5.6.9 废物处理

补充废物处理内容, 要求实验中产生的废液和废物应置于密闭容器中分类保管, 委托有资质的单位处理。

5.6.10 注意事项

在原标准的注意事项基础上进行了补充完善, 分别提出对试剂纯度的检查、电极的维护、电极清洗、滤膜操作的注意内容要求。

(1) 试剂纯度的检查。根据方法验证情况, 湛江站验证中发现: “用广州化学试剂厂等厂家的优级纯盐酸来配试剂, 结果测试的空白膜值和试剂空白本底值很高($4.20 \sim 4.35$) μg 。建议在样品分析前, 先测试实验试剂空白, 排除试剂带入目标物而影响实验结果。”; 烟台站验证中发现: “盐酸 (国药集团化学试剂有限公司)、氢氧化钠 (天津市科密欧化学试剂有限公司) 试剂测试的试剂空白过高, 达 $3.62 \mu\text{g}$ 。”故在本标准注意事项中补充对试剂纯度检查的内容, 提出应尽量选择纯度较高、品质较好的试剂, 并在使用前对其空白值进行检验。当空白值过高时, 应更换更高纯度级别的试剂或更换厂家。

(2) 电极的维护。应注意电极的清洁与维护, 符合电极的使用说明要求。

(3) 电极的清洗。不得用手指触摸电极的膜表面, 避免沾污电极。如果电极的膜表面被有机物等沾污, 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, 亦可按照电极使用说明中的要求进行清洗。

(4) 滤膜操作。取用滤膜的实验过程中应佩戴防静电的一次性手套, 并用不锈钢或聚四氟乙烯的镊子进行操作, 防止汗液中氟化物引入的污染。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

表 17 参加验证实验室和人员的基本情况表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	验证单位
袁海燕	女	35	工程师	物理化学	9 年	太原市环境监测中心站
窦筱艳	女	53	高级工程师	环境工程	31 年	青海省环境监测中心站
李 婷	女	34	工程师	分析化学	8 年	青海省环境监测中心站
强健宁	男	50	高级工程师	水文地质	26 年	青海省环境监测中心站
马园园	女	26	助工	材料科学与工程	1 年	青海省环境监测中心站
李 阳	男	25	助工	生物技术	4 年	青海省环境监测中心站
巨正详	男	29	助工	应用化学	2 年	青海省环境监测中心站
艾 雪	女	26	助工	微生物学	1 年	青海省环境监测中心站
王雅雯	女	27	助工	无机化学	1 年	青海省环境监测中心站
李雪梅	女	28	助工	环境工程	5 年	扬州市环境监测中心站
张益民	女	48	副高工	环境工程	21 年	扬州市环境监测中心站
黄影霞	女	29	科员	应用化学	3 年	湛江市环境保护监测站
陈振伟	男	33	科员	海洋科学	10 年	湛江市环境保护监测站
栾永胜	男	41	中级工程师	环境监测	18 年	烟台市环境监测中心站
刘丽雪	女	28	助理工程师	环境科学	2 年	烟台市环境监测中心站
张 聪	女	28	助理工程师	环境科学	1 年	烟台市环境监测中心站
周海军	男	35	高级工程师	有机化学	10 年	内蒙古自治区环境监测中心站
李 娜	女	37	工程师	有机化学	9 年	内蒙古自治区环境监测中心站

6.1.2 方法验证方案

按照 HJ 168-2010 的规定，组织 6 家有资质的实验室进行验证。验证工作主要内容有方法检测限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

实际样品的准备：空白滤膜由总站统一发放，各验证单位自行进行样品的采集，采集要求为：采集时间 24 h，流量 16.7 L/min 和采集时间 1 h，流量 50 L/min，空白滤膜按照标准文本的方法进行浸渍处理后再进行采样；加标样品需在超声提取前加标，待溶液干后再进行采样。样品采集中滤膜存放均放在滤膜盒或聚乙烯塑料袋中，样品存放于干燥器中，并尽快测定。检出限的验证，采用各实验室自备滤膜进行。

标准样品的准备：各验证单位自行购买氟化物标准溶液，建议由国家标物中心、国家计量院、环保部标样所购买。

(1) 方法检出限的测定：使用实验室自己制备的空白滤膜，按照实际样品处理方式进行处理后测定空白值，每家单位对 5 组随机抽取的两张滤膜进行测定。按照 HJ 168-2010 规定，标准曲线的直线延长线与通过空白膜测定电位且平行于浓度轴的直线相交时，其交点对应的浓度值即为该离子选择电极法的检出限，取 5 组测定的最高值作为检出限。测定下限为 4 倍的检出限。

(2) 精密度的验证：使用空白浸渍滤膜，每一浓度进行 6 个空白滤膜加标，使用氟化钠标准溶液加标制备标准滤膜，加标量分别为 10.0 μg 、50.0 μg 、100 μg 。标准滤膜制备完成后，按照实际样品的测定方式进行测定，计算 6 组滤膜测定结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3) 准确度的验证：和精密度一样的滤膜制备、处理和测试。各验证实验室对浸渍空白

滤膜加标，加标量为 10.0 μg 、100 μg ，每个浓度分别选择 6 个空白滤膜进行加标。每家验证单位自行采集实际样品（包括 1 h 均值和 24 h 均值样品），对至少一组实际样品进行测试，该组实际样品包括三个样品，其中两个为平行样，第三个为加标样，三个样品使用平行的三个采样器同时进行采样，其中加标样品在采样前用滤膜加标准溶液来制备，待溶液干后进行采样。后计算实际样品浓度及加标回收率。每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度水平标准物质的平均值、标准偏差、相对误差和样品加标回收率。

6.1.3 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

6.2 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：将 6 家验证实验室和本实验室结果的最大值，确定为本方法的检出限。
- (2) 本课题组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。
- (3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.3 方法验证结论

(1) 检出限及测定下限：对本标准中氟化物检出限数据进行汇总。1 h 均值监测，采样体积 3 m^3 检出限为 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，小于 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，满足《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）对氟化物 1 h 均值规定限值的要求；24 h 均值监测，采样体积 24 m^3 ，该方法检出限为 0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，小于 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，满足《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）对氟化物 24 h 均值规定限值的要求。确定方法检出限为：当采样体积为 3 m^3 时，方法检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；当采样体积为 24 m^3 时，方法检出限为 0.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(2) 对 10.0 μg 、50.0 μg 、100 μg 不同加标量标准样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.0 %~5.4 %、0.4 %~3.1 %、0.2 %~3.3 %。实验室间相对标准偏差分别为 1.9 %、3.1 %、4.9 %；重复性限分别为 0.9 μg 、2.9 μg 、5.2 μg ；再现性限分别为 1.0 μg 、5.0 μg 、14.1 μg 。对不同地区环境空气进行了平行样品（n=2）的采集和测定，1 h 均值采样，实验室内相对偏差为 0.8 %~18 %；24 h 均值采样，实验室内相对偏差为 0 %~6.7 %。方法具有良好的重现性及再现性。

(3) 对 10.0 μg 、100 μg 不同加标量标准样品进行准确度测定，实验室内相对误差分别为：-4.5 %~0.7 %、-7.9 %~4.9 %；相对误差最终值分别为-2.3 % \pm 3.8 %、-3.0 % \pm 9.4 %。

对不同地区的实际样品进行了加标测定，加标量 5.0 μg~400 μg，1 h 均值采样，实际样品回收率在 80.2 %~98.0 %，实验室间加标回收率均值为 91.0 %，加标回收率最终值为 91.0 %±13.4 %；24 h 均值采样，实际样品回收率在 86.2 %~96.6 %，实验室间加标回收率均值为 91.4 %，加标回收率最终值为 91.4 %±9.6 %。方法具有良好的准确度。本方法各项特性指标均达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

本方法标准的主要技术内容与开题报告设计内容之间的差异主要是：2010 年，兵团站开题报告中的标准名称为《环境空气 HF 的测定 滤膜离子选择电极法》，后按照开题论证会的专家论证意见，将标准名称改为《环境空气 气态氟化物的测定 离子选择电极法》，是采用滤膜采样，离子选择电极法测定环境空气中气态氟化物。本标准由总站承担后，在 2015 第二次开题及 2016 年的专家研讨会均形成修改意见，根据《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）中对氟化物的要求，将名称改为《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》，为对《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》（HJ 480-2009）的修订，测定的目标物为环境空气中的氟化物（气态和颗粒态总量）。

8 标准实施建议

本标准规定的滤膜采样/氟离子选择电极法，适用环境空气中气态和颗粒态氟化物总量的分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度，可以为环保领域环境空气中氟化物方面的研究和管理提供较好的技术支持。

9 参考文献

- [1]周金鹏，崔九思，曲建翹等. 扩散法被动式氟化氢个体监测器的研制. 卫生研究，1994，23（增刊）：46-50
- [2]林大建，陈祖云，江小华. 某在建氟化工厂重大危险源辨识应急预案. 工业安全与环保，2003，29（8）：36-37
- [3]郭传辉，苗允芝，李万里. 邹平县磷肥厂氟化氢污染状况调查. 预防医学文献信息，2002，8（4）：414-415
- [4]李尚才. 水泥厂的氟化物污染. 新世纪水泥导报，2000，（4）：30-31
- [5]孙绣华. 电解铝业无组织排放氟化物的监测方法研究. 郑州大学学报（工业版），2004，25（2）：101~104
- [6]刘咏. 我国砖瓦厂氟化物的排放及其污染治理研究进展. 四川环境，2003，22（5）：19-21
- [7]刘建忠，齐庆杰，周俊虎. 煤中氟化物在燃烧产物中的分布特征. 环境科学，2003，24（4）：127-130
- [8]ISO. Stationary source emissions — Sampling and determination of gaseous fluoride content,

ISO15713-2006, ISO, 2006

[9]ASTM. Standard Test Method for Automated Separation and Collection of Particulate and Acidic Gaseous Fluoride in the Atmosphere (Double Paper Tape Sampler Method), ASTM D3266-91, ASTM, 2005

[10]ASTM. Standard Test Method for Separation and Collection of Particulate and Gaseous Fluorides in the Atmosphere (Sodium Bicarbonate-Coated Glass Tube and Particulate Filter Method), ASTM D3268-91, ASTM, 2005

[11]ASTM. Standard Test Method for Separation and Collection of Particulate and Water-Soluble Gaseous Fluorides in the Atmosphere (Filter and Impinger Method), ASTM D3267-91, ASTM, 2005

[12]AS/NZS. Methods for sampling and analysis of ambient air Method 13.2: Determination of gaseous and acid-soluble particulate fluorides—Manual, double filter paper sampling, AS/NZS 3580.13.2:2013, AS/NZS, 2013

[13]曾北危. 环境分析化学. 长沙: 湖南人民出版社, 1974, 228-233

[14]崔九思等. 大气污染监测方法. 北京: 化学工业出版社, 1997

[15]邓明弢, 张怀溪, 舒仕兰. 大气中痕量氟化物的自动监测——离子选择电极法. 分析化学, 1984, 12 (10): 946-950

[16]国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法 (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2003

[17]城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法. 北京: 城乡建设环境保护部环境保护局, 1983

[18]Mandl, R. H., Weinstein, L. H., Weiskopf, G. J., and Major, J. L.. The Separation and Collection of Gaseous and articulate Fluorides, in Proceedings of the Second International Clean Air Congress, 2017: 450-458

[19]Landry, J. C., Cupelin, F., Michal, C.. Potentiometric determination of fluoride by a combination of continuous-flow analysis and the gran addition method. Analyst, 1981, 106 (1269): 1275-1280

[20]Faivre-Pierret, R.. SO₂, HCl and HF detection and dosing in the volcanic gas phase, in Forecasting volcanic events, Elsevier, Amsterdam, 1983: 399-408

[21]白云, 周伟峰, 贾小成等. 离子色谱法测定环境空气样品中的氟化物. 河南科学, 2003, 21 (2): 167-169

[22]杨国栋. 电极法和离子色谱法测定生活饮用水中氟化物的比较. 中国卫生检验杂志, 2005, 15 (8): 977-978

- [23]黄碧兰, 张英, 黄珠晏. 工作场所空气中 HF、HCl、H₂SO₄ 离子色谱法测定的研究. 中国卫生检验杂志, 2007, 17 (12): 2197-2198
- [24]李中愚, 姜波. 氟离子选择电极-浓度比例尺法测定低浓度氟化物. 环境科学与技术, 1995, (1): 19-21
- [25]程远琼. 滤膜法测定空气中氟化物的改进. 四川环境, 2003, 22 (5): 28-29
- [26]郭政. 滤膜氟离子选择电极法测定空气中 HF 的研究. 新疆大学, 2010

附一：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：烟台市环境监测中心站、内蒙古自治区环境监测中心站、太原市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、青海省环境监测中心站

项目负责人及职称：吕怡兵 研究员 阴琨 高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院(乙)电话：010-84943189

报告编写人及职称：阴琨 高级工程师

报告日期：2017 年 1 月 15 日

1 原始测试数据和汇总数据

本方法的 6 家验证实验室分别为：1-太原市环境监测中心站、2-青海省环境监测中心站、3-扬州市环境监测中心站、4-湛江市环境保护监测站、5-烟台市环境监测中心站、6-内蒙古自治区环境监测中心站。对《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限 (年)	验证单位
袁海燕	女	35	工程师	物理化学	9	太原市环境监测中心站
窦筱艳	女	53	高级工程师	环境工程	31	青海省环境监测中心站
李 婷	女	34	工程师	分析化学	8	青海省环境监测中心站
强建宁	男	50	高级工程师	水文地质	26	青海省环境监测中心站
马园园	女	26	助工	材料科学与工程	1	青海省环境监测中心站
李 阳	男	25	助工	生物技术	4	青海省环境监测中心站
巨正洋	男	29	助工	应用化学	2	青海省环境监测中心站
艾 雪	女	26	助工	微生物学	1	青海省环境监测中心站
王雅雯	女	27	助工	无机化学	1	青海省环境监测中心站
李雪梅	女	28	助工	环境工程	5	扬州市环境监测中心站
张益民	女	48	副高工	环境工程	21	扬州市环境监测中心站
黄影霞	女	29	科员	应用化学	3	湛江市环境保护监测站
陈振伟	男	33	科员	海洋科学	10	湛江市环境保护监测站
栾永胜	男	41	中级工程师	环境监测	18	烟台市环境监测中心站
刘丽雪	女	28	助理工程师	环境科学	2	烟台市环境监测中心站
张 聪	女	28	助理工程师	环境科学	1	烟台市环境监测中心站
周海军	男	35	高级工程师	有机化学	10	内蒙古自治区环境监测中心站
李 娜	女	37	工程师	有机化学	9	内蒙古自治区环境监测中心站

附表 2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器条件		具体信息	验证单位
大气采样器	仪器厂家及型号	武汉市天虹仪表有限责任公司 TH-150DII 大气颗粒物采样器	太原市环境监测中心站
	仪器出厂编号		
	仪器性能状况 (计量/校准状态、量程、分辨率等)	采尘流量测量范围: (15~80) L/min, 示值误差: $\pm 2\%$, 重复性: 1%, 稳定性: $\leq 5\%$; 大气压测量范围: (60~110) kPa, 示值误差: ± 0.5 kPa; 流量计前压测量范围: (-30~0) kPa, 示值误差: $\pm 1\%$; 环境温度测量范围: (-20~50) $^{\circ}\text{C}$, 示值误差: ± 1.0 $^{\circ}\text{C}$; 计时误差: $\leq 0.1\%$	
离子计	仪器厂家及型号	上海仪电科学仪器股份有限公司 PXSJ-216 型离子计	太原市环境监测中心站
	仪器出厂编号	621400N1113080032	
	氟离子选择电极量程	(10^{-1} - 10^{-6}) mol/L	

	参比电极类型	雷磁 232-01 甘汞参比电极	
	仪器性能状况(计量/校准状态、量程、分辨率等)	良好	
大气采样器	仪器厂家及型号	青岛崂山应用技术研究 所 崂应 2037 型	青海省环境监测中心 站
	仪器出厂编号		
	仪器性能状况(计量/校准状态、量程、分辨率等)	正常	
离子计	仪器厂家及型号	上海精密科学仪器厂 PHS-3C	
	仪器出厂编号	600406100465	
	氟离子选择电极量程	(10 ⁻¹ ~10 ⁻⁶) mol/L	
	参比电极类型	232-01 型参比电极, 甘汞电极。	
	仪器性能状况(计量/校准状态、量程、分辨率等)	正常	
大气采样器	仪器厂家及型号	青岛崂山应用技术研究 所 崂应 2037 型 空气氟化物采样器	扬州市环境监测中心 站
	仪器出厂编号	3M01000350/800/518/472	
	仪器性能状况(计量/校准状态、量程、分辨率等)	流量(10~100) L/min, 分辨率 0.1 L/min; 计前温度(-30~99) °C, 分辨率 0.1 °C; 大气压(50~130) kPa, 分辨率 0.01 kPa。	
离子计	仪器厂家及型号	上海仪电科学仪器股份有限公司 PHS-3C	
	仪器出厂编号	0040816415	
	氟离子选择电极型号	雷磁 氟离子电极 PF-1	
	氟离子选择电极量程	(10 ⁻¹ ~10 ⁻⁶) mol/L	
	参比电极类型	雷磁 232 型	
	仪器性能状况(计量/校准状态、量程、分辨率等)	良好	
大气采样器	仪器厂家及型号	青岛崂山应用技术研究 所 (崂应 2037 型)	湛江市环境保护监测 站
	仪器出厂编号	3M01000252、3M01001248、 3M01001147	
	仪器性能状况(计量/校准状态、量程、分辨率等)	良好	
离子计	仪器厂家及型号	Eutech Instruments (Ion700 型)	
	仪器出厂编号	104797	
	氟离子选择电极量程	(10 ⁻¹ ~10 ⁻⁵) mol/L	
	参比电极类型	甘汞电极	
	仪器性能状况(计量/校准状态、量程、分辨率等)	良好	
大气采样器	仪器厂家及型号	崂应 2034 型空气重金属采样仪	烟台市环境监测中心 站
	仪器出厂编号	2H01034276\2H01033812\2H01033103	
	仪器性能状况(计量/校准状态、量程、分辨率等)	已检定、量程(0-100) L/min、分辨率 0.1 L/min	
离子计	仪器厂家及型号	江苏江分电分析仪器有限公司 PXJ-1B 数字式离子计	
	仪器出厂编号	0114	
	氟离子选择电极量程	(10 ⁻¹ ~10 ⁻⁶) mol/L	

	参比电极类型	甘汞电极	
	仪器性能状况(计量/校准状态、量程、分辨率等)	已检定	
大气采样器	仪器厂家及型号	崂应 2037 型空气氟化物采样器	内蒙古自治区环境监测中心站
	仪器出厂编号	3M01000178、3M01000688、3M01001072	
	仪器性能状况(计量/校准状态、量程、分辨率等)	采样流量(10~100) L/min 分辨率 0.1 L/min	
离子计	仪器厂家及型号	PXSJ-226 型离子计	
	仪器出厂编号	620609N0015120036	
	氟离子选择电极量程	(10 ⁻¹ ~10 ⁻⁶) mol/L	
	参比电极类型	232 型参比电极	
	仪器性能状况(计量/校准状态、量程、分辨率等)	0.1/0.01 mV	

附表 3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯度	备注	验证单位
氟化钠标准溶液	环境保护部标准样品研究所, 500 mg/L			太原市环境监测中心站
氢氧化钠	天津市光复科技发展有限公司, 500 g/瓶	优级纯		
盐酸	国药集团化学试剂有限公司, 500 ml/瓶	优级纯		
磷酸氢二钾	天津市光复科技发展有限公司, 500 g/瓶	优级纯		
柠檬酸钠	天津市光复科技发展有限公司, 500 g/瓶	分析纯		
冰乙酸	天津市光复科技发展有限公司, 500 ml/瓶	优级纯		
乙酸-硝酸混合纤维滤膜	九鼎高科过滤设备(北京)有限公司, 90 mm, 5 μm			
氟化钠标准溶液	环境保护部标准样品研究所, 500 mg/L			青海省环境监测中心站
氢氧化钠	天津市凯通化学试剂有限公司, 500 g/瓶	优级纯		
盐酸	白银市化工研究所精细化工研究院, 500 ml/瓶	优级纯		
磷酸氢二钾	天津市永晟精细化工有限公司, 500 g/瓶	分析纯		
柠檬酸钠	烟台市双双化工有限公司, 500 g/瓶	分析纯		
冰乙酸	天津市永晟精细化工有限公司, 500 ml/瓶	分析纯		
乙酸-硝酸混合纤维滤膜	九鼎高科过滤设备(北京)有限公司, 90 mm, 5 μm			
氟化物标准溶液	环境保护部标准样品研究所, 500 mg/L			扬州市环境监测中心站
氢氧化钠	永华化学科技(江苏)有限公司, 500 g/瓶	优级纯		
盐酸	国药集团化学试剂有限公司, 500 ml/瓶	优级纯		
磷酸氢二钾	国药集团化学试剂有限公司, 500 g/瓶	分析纯		
柠檬酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 500 g/瓶	分析纯		
冰乙酸	国药集团化学试剂有限公司, 500 ml/瓶	分析纯		
乙酸-硝酸混合纤维滤膜	上海市新亚净化器件厂, 90 mm, 5 μm			
氟化钠标准溶液	环境保护部标准样品研究所, 500 mg/L			湛江市环境保护监测站
氢氧化钠	永华化学科技(江苏)有限公司, 500 g/瓶	优级纯		
盐酸	廉江市爱廉化试剂有限公司, 500 ml/瓶	分析纯		
磷酸氢二钾	天津市科密欧化学试剂有限公司, 500 g/瓶	优级纯		
柠檬酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司, 500 g/瓶	优级纯		
冰乙酸	广东光华科技股份有限公司, 500 ml/瓶	分析纯		

乙酸-硝酸混合纤维滤膜	北京赛福莱博科技有限公司, 90 mm, 5 μm			
氯化钠	EMSURE, 500 g/瓶	优级纯		
氟化钠标准溶液	环境保护部标准样品研究所, 500 mg/L			烟台市环境监测中心 站
氢氧化钠	烟台三和化学试剂有限公司, 500 g/瓶	分析纯		
盐酸	国药集团化学试剂有限公司, 500 ml/瓶	优级纯		
磷酸氢二钾	烟台三和化学试剂有限公司, 500 g/瓶	分析纯		
柠檬酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 500 g/瓶	分析纯		
乙酸-硝酸混合纤维滤膜	上海兴亚净化材料厂, 90 mm, 5 μm			
氟化钠标准溶液	环境保护部标准样品研究所, 500 mg/L			内蒙古自治区环境监 测中心站
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司, 500 g/瓶	优级纯		
盐酸	天津试剂有限公司, 500 ml/瓶	优级纯		
磷酸氢二钾	国药集团化学试剂有限公司, 500 g/瓶	分析纯		
柠檬酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 500 g/瓶	优级纯		
冰乙酸	天津市北联精细化学品开发有限公司, 500 ml/瓶	优级纯		
乙酸-硝酸混合纤维滤膜	九鼎高科过滤设备(北京)有限公司, 90 mm, 5 μm			

1.2 目标化合物的检出限数据汇总

下表为6家实验室对《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》中目标化合物检出限数据的汇总, 其结果见附表4。

附表4 方法检出限、测定下限测试数据表

单位: μg

实验室编号	1 太原	2 青海	3 扬州	4 湛江	5 烟台	6 内蒙	
测定结果 (μg)	第一次	0.91	1.16	0.70	1.06	1.10	1.20
	第二次	1.09	1.08	0.75	1.05	1.05	1.10
	第三次	0.94	1.12	0.72	0.97	1.05	1.22
	第四次	1.00	1.00	0.75	1.04	1.20	1.17
	第五次	1.12	1.12	0.67	1.08	1.03	1.34
检出限 (μg)	1.2	1.2	0.8	1.1	1.2	1.4	
测定下限 (μg)	4.8	4.8	3.2	4.4	4.8	5.6	
1 h 采样体积 (m ³)	3	3	3	3	3	3	
1 h 均值方法检出限 (μg/m ³)	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5	
1 h 均值测定下限 (μg/m ³)	1.6	1.6	1.2	1.6	1.6	2.0	
24 h 采样体积 (m ³)	24	24	24	24	24	24	
24 h 均值方法检出限 (μg/m ³)	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.06	
24 h 均值测定下限 (μg/m ³)	0.20	0.20	0.16	0.20	0.20	0.24	

上表为6家实验室对《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》中目标化合物检出限数据进行汇总, 1 h 均值监测, 采样体积 3 m³ 检出限为 0.3 μg/m³~0.5 μg/m³, 测定下限为 1.2 μg/m³~2.0 μg/m³; 24 h 均值监测, 采样体积 24 m³, 该方法检出限为 0.04 μg/m³~0.06 μg/m³, 测定下限为 0.16 μg/m³~0.24 μg/m³, 满足标准要求。确定方法检出限为: 1 h 均值监测, 采样体积为 3 m³ 时方法检出限为 0.5 μg/m³, 测定下限为 2.0 μg/m³; 24 h 均值监测, 采样体积为 24 m³ 时方法检出限为 0.06 μg/m³, 测定下限为 0.24 μg/m³。

1.3 方法精密度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中精密度的统计结果见附表 5-1 至 5-4:

附表 5-1 6 家实验室方法精密度验证原始数据汇总表 (氟化物含量 10.0 μg)

实验室编号		1 太原	2 青海	3 扬州	4 湛江	5 烟台	6 内蒙
测定值 (μg)	第一次	9.84	9.85	10.0	9.41	9.14	9.89
	第二次	10.0	9.10	10.4	9.45	9.56	9.80
	第三次	9.91	9.85	10.0	9.57	9.03	9.66
	第四次	9.76	9.10	10.0	9.61	10.1	9.60
	第五次	10.2	10.2	9.64	9.64	10.3	9.72
	第六次	9.80	9.85	10.4	9.61	10.0	9.74
平均值 \bar{x}_i (μg)		9.92	9.66	10.1	9.55	9.69	9.74
标准偏差 S_i (μg)		0.16	0.45	0.29	0.10	0.53	0.10
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.6	4.7	2.9	1.0	5.4	1.1

附表 5-2 6 家实验室方法精密度验证原始数据汇总表 (氟化物含量 50.0 μg)

实验室编号		1 太原	2 青海	3 扬州	4 湛江	5 烟台	6 内蒙
测定值 (μg)	第一次	50.7	45.6	47.7	46.8	49.1	47.4
	第二次	51.1	47.5	47.7	47.5	50.2	47.6
	第三次	49.9	47.5	46.0	47.7	51.2	47.9
	第四次	50.4	47.5	49.6	47.5	53.2	47.4
	第五次	50.1	49.4	49.6	47.7	49.2	47.7
	第六次	50.2	47.5	49.6	47.7	51.6	47.8
平均值 \bar{x}_i (μg)		50.4	47.5	48.4	47.5	50.8	47.6
标准偏差 S_i (μg)		0.44	1.2	1.5	0.35	1.6	0.21
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.9	2.5	3.1	0.7	3.1	0.4

附表 5-3 6 家实验室方法精密度验证原始数据汇总表 (氟化物含量 100 μg)

实验室编号		1 太原	2 青海	3 扬州	4 湛江	5 烟台	6 内蒙
测定值 (μg)	第一次	101	92.6	91.3	95.2	104	95.0
	第二次	99.4	92.6	91.3	96.4	98.6	95.2
	第三次	101	96.3	94.8	96.7	104	94.6
	第四次	98.7	92.6	92.0	97.1	108	95.1
	第五次	99.4	96.3	92.0	97.1	107	95.1
	第六次	103	92.6	91.3	96.4	108	95.0
平均值 \bar{x}_i (μg)		100	93.8	92.1	96.5	105	95.0
标准偏差 S_i (μg)		1.6	1.9	1.4	0.70	3.5	0.21
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.6	2.0	1.5	0.7	3.3	0.2

附表 5-4 实验室间方法精密度验证数据汇总表

实验室号	含量 1 (10.0 μg)			含量 2 (50.0 μg)			含量 3 (100 μg)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1 太原	9.92	0.16	1.6	50.4	0.44	0.9	100	1.6	1.6
2 青海	9.66	0.45	4.7	47.5	1.2	2.5	93.8	1.9	2.0
3 扬州	10.1	0.29	2.9	48.4	1.5	3.1	92.1	1.4	1.5
4 湛江	9.55	0.10	1.0	47.5	0.35	0.7	96.5	0.70	0.7
5 烟台	9.69	0.53	5.4	50.8	1.6	3.1	105	3.5	3.3
6 内蒙	9.74	0.10	1.1	47.6	0.21	0.4	95.0	0.21	0.2
平均值 \bar{x} (μg)	9.77			48.7			97.1		
标准偏差 S' (μg)	0.19			1.5			4.7		
相对标准偏差 RSD' (%)	1.9			3.1			4.9		
重复性限 r (μg)	0.9			2.9			5.2		
再现性限 R (μg)	1.0			5.0			14.1		

结论：通过 6 家实验室对《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》中氟化物 10.0 μg、50.0 μg、100 μg 不同含量标准样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.0 %~5.4 %、0.4 %~3.1 %、0.2 %~3.3 %。实验室间相对标准偏差分别为 1.9 %、3.1 %、4.9 %；重复性限分别为 0.9 μg、2.9 μg、5.2 μg；再现性限分别为 1.0 μg、5.0 μg、14.1 μg。方法具有良好的重现性及再现性。

1.4 方法准确度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中准确度的统计结果见附表 6-1 至 6-3：

附表 6-1 6 家实验室准确度验证原始数据汇总表（氟化物含量 10.0 μg）

实验室编号		1 太原	2 青海	3 扬州	4 湛江	5 烟台	6 内蒙
测定值 (μg)	第一次	9.74	9.85	10.0	9.41	9.14	9.89
	第二次	10.1	9.1	10.4	9.45	9.56	9.80
	第三次	10.3	9.85	10.0	9.57	9.03	9.66
	第四次	9.82	9.1	10.0	9.61	10.1	9.60
	第五次	9.94	10.2	9.64	9.64	10.3	9.72
	第六次	9.44	9.85	10.4	9.61	10.0	9.74
平均值 \bar{x}_i (μg)		9.89	9.66	10.1	9.55	9.69	9.74
标准样品含量 μ (μg)		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
相对误差 RE_i (%)		-1.1	-3.4	0.7	-4.5	-3.1	-2.6

附表 6-2 6 家实验室准确度验证原始数据汇总表 (氟化物含量 100 μg)

实验室编号	1 太原	2 青海	3 扬州	4 湛江	5 烟台	6 内蒙	
测定值 (μg)	第一次	97.2	92.6	91.3	95.2	104	95.0
	第二次	99.1	92.6	91.3	96.4	99.0	95.2
	第三次	97.9	96.3	94.8	96.7	104	94.6
	第四次	101	92.6	92.0	97.1	108	95.1
	第五次	102	96.3	92.0	97.1	107	95.1
	第六次	103	92.6	91.3	96.4	108	95.0
平均值 \bar{x}_i (μg)	100	93.8	92.1	96.5	105	95.0	
标准样品含量 μ (μg)	100	100	100	100	100	100	
相对误差 RE_i (%)	0	-6.2	-7.9	-3.5	4.9	-5.0	

附表 6-3 实验室间准确度验证数据汇总表

实验室号	含量 1 (10.0 μg)			含量 2 (100 μg)		
	\bar{x}_i (μg)	标准样品 含量 μ (μg)	相对误差 RE_i (%)	\bar{x}_i (μg)	标准样品 含量 μ (μg)	相对误差 RE_i (%)
1 太原	9.89	10.0	-1.1	100	100	0
2 青海	9.66	10.0	-3.4	93.8	100	-6.2
3 扬州	10.1	10.0	0.7	92.1	100	-7.9
4 湛江	9.55	10.0	-4.5	96.5	100	-3.5
5 烟台	9.69	10.0	-3.1	105	100	4.9
6 内蒙	9.74	10.0	-2.6	95.0	100	-5.0
平均值 \bar{x} (μg)	9.77			97.1		
相对误差均值 \overline{RE} (%)	-2.3			-3.0		
相对误差标准偏差 S_{RE} (%)	1.9			4.7		

结论：通过 6 家实验室对《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》中氟化物 10.0 μg 、100 μg 不同含量标准样品进行准确度测定，实验室内相对误差分别为：-4.5%~0.7%、-7.9%~4.9%；相对误差最终值分别为-2.3%±3.8%、-3.0%±9.4%，方法具有良好的准确度。

1.5 实际样品加标数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中实际样品加标测试的统计结果见附表 7-1 和 7-2：

附表 7-1 实验室间实际样品加标验证数据汇总表 (1 h 均值)

实验室编号		测定结果(μg)						平均值 \bar{x}_i (μg)	空气中 浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 (μg)	平行样 相对偏 差 (%)	加标回 收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6					
太原	样品	4.68	4.64	4.66	4.60	4.58	4.62	4.63	1.7	-	2.2	-
	样品平行	4.79	4.85	4.75	4.79	4.81	4.99	4.83	1.8	-	-	-
	样品加标	9.52	9.62	9.42	9.27	9.23	9.27	9.39	-	5.0	-	93.2
青海	样品	19.0	18.8	18.9	18.9	18.9	18.8	18.9	8.6	-	2.3	-
	样品平行	19.8	19.8	19.8	19.8	19.8	19.8	19.8	9.0	-	-	-
	样品加标	67.6	66.8	66.8	67.2	66.4	66.8	66.9	-	50.0	-	95.1
扬州	样品	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	0.5	-	3.2	-
	样品平行	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	0.5	-	-	-
	样品加标	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	-	5.0	-	80.2
湛江	样品	0.32	0.36	0.37	0.38	0.40	0.40	0.37	0.1	-	18	-
	样品平行	0.54	0.55	0.55	0.56	0.56	0.56	0.55	0.2	-	-	-
	样品加标	4.70	4.70	4.72	4.76	4.78	4.80	4.74	-	5.0	-	85.6
烟台	样品	0.29	0.28	0.28	0.29	0.28	0.27	0.28	0.1	-	7.1	-
	样品平行	0.32	0.33	0.32	0.31	0.32	0.32	0.32	0.2	-	-	-
	样品加标	4.97	5.00	5.00	5.02	5.00	5.00	5.00	-	5.0	-	94.0
内蒙	样品	2.04	2.01	1.91	1.71	1.71	1.67	1.84	0.7	-	0.8	-
	样品平行	1.87	1.84	1.82	1.59	1.68	1.64	1.74	0.7	-	-	-
	样品加标	6.58	6.70	6.74	6.72	6.70	6.70	6.69	-	5.0	-	98.0
加标回收率均值 \bar{P} (%)												91.0
加标回收率标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)												6.7

附表 7-2 实验室间实际样品加标验证数据汇总表 (24 h 均值)

实验室编号		测定结果(μg)						平均值 \bar{x}_i (μg)	空气中 浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标量 (μg)	平行样 相对偏 差 (%)	加标回 收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6					
太原	样品	58.4	59.3	58.8	57.7	57.2	59.8	58.5	2.75	-	2.1	-
	样品平行	61.5	61.8	62.0	61.0	60.8	59.6	61.1	2.87	-	-	-
	样品加标	108	107	108	106	109	109	108	-	50.0	-	96.4
青海	样品	188	189	189	190	188	188	189	10.7	-	0.5	-
	样品平行	186	187	188	186	186	186	186	10.6	-	-	-
	样品加标	548	544	548	540	540	546	544	-	400	-	89.1
扬州	样品	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	0.87	-	0.6	-
	样品平行	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	0.86	-	-	-
	样品加标	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7	-	10.0	-	93.5
湛江	样品	1.65	1.67	1.68	1.68	1.68	1.69	1.68	0.08	-	6.7	-
	样品平行	1.51	1.53	1.56	1.58	1.58	1.59	1.56	0.07	-	-	-
	样品加标	5.86	5.88	5.95	5.97	5.97	5.97	5.93	-	5.0	-	86.3
烟台	样品	5.07	5.04	5.07	5.04	5.07	5.07	5.06	0.22	-	2.3	-
	样品平行	4.73	4.71	4.73	4.71	4.73	4.73	4.73	0.21	-	-	-
	样品加标	9.17	9.22	9.17	9.22	9.22	9.22	9.20	-	5.0	-	86.2
内蒙	样品	4.80	4.51	4.52	4.32	4.40	4.10	4.44	0.20	-	0	-
	样品平行	4.70	4.51	4.41	4.20	4.19	4.10	4.35	0.20	-	-	-
	样品加标	14.4	14.5	14.0	13.8	13.9	13.7	14.1	-	10.0	-	96.6
加标回收率均值 \bar{P} (%)												91.4
加标回收率标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)												4.8

结论：通过 6 家实验室对《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》中氟化物实际样品加标的测试，加标量 5.0 μg ~400 μg ，1 h 均值采样，实际样品回收率在 80.2 %~98.0 %，实验室间加标回收率均值为 91.0 %，加标回收率最终值为 91.0 % \pm 13.4 %，实验室内相对偏差在 0.8 %~18 %；24 h 均值采样，实际样品回收率在 86.2 %~96.6 %，实验室间加标回收率均值为 91.4 %，加标回收率最终值为 91.4 % \pm 9.6 %，实验室内相对偏差在 0 %~6.7 %。方法具有良好的准确度和精密度，可以达到预期要求。