

## 中华人民共和国卫生行业标准

WS/T 88—2012  
代替 WS/T 88—1996

---

### 煤及土壤中总氟测定方法 高温热水解-离子选择电极法

Method for determination of total fluoride in coal and soil—  
Pyrohydrolysis-ion selective electrode method

2012-11-28 发布

2013-05-01 实施

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 WS/T 88—1996《煤及土壤中总氟测定方法 燃烧水解-离子选择电极法》。

本标准与 WS/T 88—1996 相比主要变化如下：

- 将原标准名称中的“燃烧水解”改为“高温热水解”；
- 将煤样热水解温度由 1 000 ℃ 改为 1 100 ℃；
- 明确了每日实验前热水解系统的石英燃烧管和冷凝管系统的清洗条件；
- 用石英砂替代原标准的二氧化硅粉；
- 对原标准的书写格式、某些符号及单位的表达方式按照国家标准的要求进行了修改。

本标准由卫生部地方病标准专业委员会提出。

本标准起草单位：中国疾病预防控制中心地方病控制中心、贵州省疾病预防控制中心、南昌大学。

本标准主要起草人：于光前、安冬、吴代赦、张念恒、王伟。

# 煤及土壤中总氟测定方法

## 高温热水解-离子选择电极法

### 1 范围

本标准规定了以高温热水解法处理样品,采用离子选择性电极测定煤炭样品或土壤样品中总氟含量的方法。

本标准适用于各类煤炭和土壤样品中总氟含量的测定。

### 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 475 商品煤样人工采取方法

GB/T 19494.1 煤炭机械化采样 第1部分:采样方法

NY/T 1121.1 土壤检测 第1部分:土壤样品的采集、处理和贮存

### 3 原理

煤炭或土壤样品与石英砂混合,于1100℃在氧气-水蒸气流中燃烧、水解。样品中氟被转化成氟化氢或其他含氟的挥发性化合物,冷凝后被氢氧化钠溶液吸收,以离子选择性电极测定吸收液的氟含量。

### 4 试剂与材料

#### 4.1 试剂使用要求

本标准使用的化学试剂除氟化钠需用优级纯(G. R.)外,其他试剂均用分析纯(A. R.),所用水为去离子水,25℃时电导率不大于0.10 mS/m。

#### 4.2 氟化钠标准溶液

##### 4.2.1 氟化钠标准贮备液

准确称取预先于120℃烘干2h的氟化钠0.2210g于烧杯中,加水溶解,用水将氟化钠溶液全部洗入100mL容量瓶中,加水定容,摇匀,转移至聚乙烯塑料瓶中,置于冰箱内冷藏。此贮备液每毫升含氟1.000mg。

##### 4.2.2 氟化钠标准工作液

准确吸取1.0mL氟化钠标准贮备液于100mL容量瓶中。加水定容,摇匀,贮于聚乙烯塑料瓶中。此溶液每毫升含氟10.0μg。

#### 4.3 总离子强度调节缓冲液

称取 58 g 氯化钠, 2.94 g 柠檬酸钠( $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 量取 57 mL 冰醋酸, 溶于 700 mL 水中, 用 10 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 5.0~5.5, 加水定容至 1 000 mL。

#### 4.4 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液

称取 8 g 氢氧化钠, 溶于水, 稀释至 1 000 mL。

#### 4.5 10 mol/L 氢氧化钠溶液

称取 40 g 氢氧化钠, 溶于水, 稀释至 100 mL。

#### 4.6 2 mol/L 硝酸溶液

浓硝酸与水的体积比为 1 : 6.25 混合而成。

#### 4.7 0.5% 酚酞指示剂溶液

称取 0.5 g 酚酞, 溶解于 100 mL 90% 乙醇溶液中。

#### 4.8 石英砂

分析纯, 粒度 0.5 mm~1 mm, 含氟量  $\leq 10$  mg/kg。

#### 4.9 瓷舟

长度 75 mm 或 95 mm。

#### 4.10 氧气

纯度 99% 以上。

### 5 仪器

#### 5.1 高温热水解装置

5.1.1 管式高温炉: 有 80 mm 长的恒温区( $1\ 100\ ^\circ\text{C} \pm 10\ ^\circ\text{C}$ )。用自动温度控制器调节温度。

5.1.2 燃烧管: 透明石英管, 耐温  $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 。

5.1.3 电热套: 可调温。

5.1.4 示意图: 见图 1。

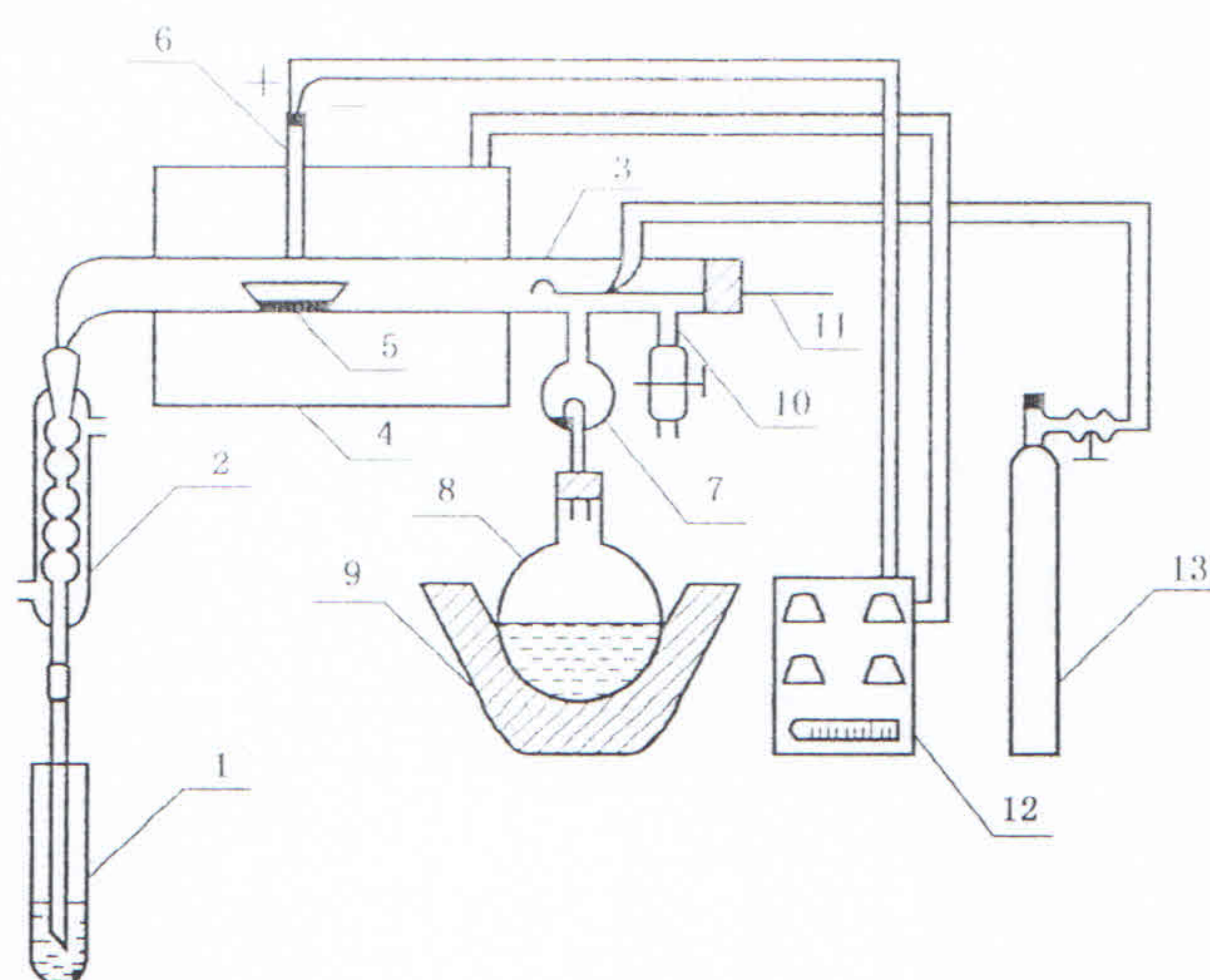
#### 5.2 分析仪器

5.2.1 离子计或精密酸度计: 精度 0.1 mV。

5.2.2 氟离子选择性电极。

5.2.3 饱和甘汞电极。

5.2.4 磁力搅拌器。



- 1——吸收管；
- 2——冷凝管；
- 3——石英管；
- 4——管式高温炉；
- 5——瓷舟(石英舟)；
- 6——热电偶；
- 7——防溅球；
- 8——烧瓶；
- 9——电热套；
- 10——放水口；
- 11——进样推棒；
- 12——温度控制器；
- 13——氧气钢瓶。

图 1 高温热水解装置示意图

## 6 样品处理

### 6.1 准备工作

按图 1 所示,将高温热水解装置装配妥当,连接好气路、水路,检查气密性,冷凝管通入冷却水,将石英管加热到  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,通入水蒸气及氧气( $290\text{ mL/min}$ ),塞紧进样口橡皮塞,逐渐升温至  $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  后空烧  $15\text{ min}$ ,使冲洗出的冷凝液达到  $70\text{ mL}\sim 80\text{ mL}$ 。

### 6.2 高温热水解

称取  $0.2\text{ g}$ (准确到  $0.000\ 2\text{ g}$ )经粉碎研磨过  $0.074\text{ mm}$  孔径筛的样品,与  $0.1\text{ g}$  石英砂于瓷舟中混合,再取少量石英砂铺盖于样品上,以基本覆盖样品表面为宜。用事先装有  $15.0\text{ mL}$  浓度为  $0.2\text{ mol/L}$  氢氧化钠溶液的吸收管接收冷凝液。把瓷舟放入石英燃烧管中,插入进样推棒,通入水蒸气和氧气( $290\text{ mL/min}$ ),在  $5\text{ min}$  内分两步,逐渐将瓷舟从低温区( $600\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ )推到高温区( $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),并将瓷舟在  $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  恒温区继续保持  $10\text{ min}$ ,取出进样推棒以免熔化。在整个过程中,调节电热套温度,控制烧瓶内的水蒸气流量,使收集的冷凝液体积总量控制在  $45\text{ mL}$  以内。高温水解完成后,将冷凝液

全部转移到 50 mL 容量瓶中,加一滴酚酞指示剂,用 2 mol/L 硝酸溶液中和至红色消失,加水至刻度,摇匀待测。

## 7 测定步骤

### 7.1 工作曲线的制备

取 5 个 25 mL 小烧杯分别加入 0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL 氟化钠标准工作液和 5.0 mL 总离子强度缓冲液,再各加去离子水至总体积 10.0 mL,此标准系列溶液含氟量分别为 1.0  $\mu\text{g}$ 、5.0  $\mu\text{g}$ 、10.0  $\mu\text{g}$ 、25.0  $\mu\text{g}$ 、50.0  $\mu\text{g}$ 。放入磁芯搅拌棒,置于电磁力搅拌器上,插入氟电极和甘汞电极,搅拌,当电位值变化 $\leq 0.1$  mV/min 时读取平衡电位。由低浓度到高浓度依次测定各溶液的电位值。用计算器或计算机求得回归方程  $E = a + b \log C$  的截距( $a$ )和斜率( $b$ ),得到标准溶液的工作曲线,同时计算相关系数( $r$ ),要求相关系数大于 0.999。方程式中  $E$  为测得的电极电位值(mV), $c$  为溶液含氟量( $\mu\text{g}$ )。

### 7.2 样品测定

取 5 mL 样品溶液于 25 mL 小烧杯中,加入 5.0 mL 总离子强度缓冲液,按 7.1 步骤测得平衡电位值。用工作曲线求得样品溶液氟含量。每测定一个样品时,都要将电极洗到要求的空白电位值后,进行测定。

### 7.3 空白值测定

在高温热水解装置中不加入样品,按样品处理的操作步骤,对瓷舟和石英砂进行高温热水解处理,用电极法测定氟含量,求得空白值。若空白值过高,在结果计算时应扣除,并检查空白值过高原因,加以消除。

## 8 结果计算

结果计算见式(1)。

$$c = \frac{m_x \cdot V_0}{V_1 \cdot m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $c$  ——煤或土壤中总氟含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- $m_x$  ——样品溶液中含氟量(由工作曲线求得),单位为微克( $\mu\text{g}$ );
- $V_0$  ——吸收液总体积,单位为毫升(mL);
- $V_1$  ——测定时吸取被测液体积,单位为毫升(mL);
- $m$  ——称取样品重量,单位为克(g)。

本法中  $V_0 = 50$  mL,  $V_1 = 5$  mL, 则

$$c = \frac{m_x \cdot 50}{5 \cdot m} \text{ 或 } c = \frac{m_x}{m} \times 10$$

## 9 说明

### 9.1 准确度与精密度

同一实验室对含氟煤标样(标准物质产品编号:GBW11121,含氟 248 mg/kg $\pm$ 12 mg/kg)13 次测

定的平均值为 246.15 mg/kg, 相对标准偏差为 1.6%。

同一实验室对含氟土壤标样(标准物质产品编号:GBW07405, 含氟 603 mg/kg $\pm$ 28 mg/kg)13 次测定的平均值为 607.8 mg/kg, 相对标准偏差为 3.6%。

## 9.2 检测下限

样品溶液的检测下限为 0.5  $\mu$ g, 当取样量为 0.200 0 g, 吸收液定容到 50 mL 时, 样品检测下限为 25.0 mg/kg。

## 9.3 样品采集方法

煤炭样品采集可参考 GB 475 和 GB/T 19494.1。

土壤样品采集可参考 NY/T 1121.1。

---