

附件 3

《土壤 氟化物的测定 离子选择电极法》

（征求意见稿）

编 制 说 明

《土壤 氟化物的测定 离子选择电极法》标准编制组

二〇一五年十月

项目名称：土壤 氟化物的测定 离子选择电极法

项目统一编号：1071

项目承担单位：南京市环境监测中心站

编制组主要成员：徐荣 、孙娟、杨丽莉、窦艳艳、柏松

标准所技术管理负责人：李敏、王海燕

标准处项目负责人：张朔

目 录

1 项目背景.....	3
1.1 任务来源.....	3
1.2 工作过程.....	3
2 标准制修订的必要性分析.....	4
2.1 氟化物的理化性质及来源.....	4
2.2 环境中氟化物的危害.....	4
2.3 相关环保标准和环保工作的需要.....	5
2.4 氟化物分析方法的最新进展.....	7
3 国内外相关分析方法研究.....	8
3.1 国外相关分析方法研究.....	8
3.2 国内相关分析方法研究.....	9
3.3 与本方法标准的关系.....	11
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	11
4.1 标准制（修）订的基本原则.....	11
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	12
4.3 标准制修订的技术路线.....	12
5 方法研究报告.....	14
5.1 方法研究的目标.....	14
5.2 方法原理.....	14
5.3 试剂和材料.....	14
5.4 仪器和设备.....	15
5.5 样品.....	15
5.6 分析步骤.....	21
5.7 结果计算与表示.....	27
5.8 方法检出限和测定下限试验.....	28
5.9 方法精密度测试数据.....	30
5.10 方法准确度测试数据.....	32
5.11 质量保证和质量控制.....	35
5.12 废弃物的处理.....	37
6 方法验证.....	37
6.1 方法验证方案.....	37
6.2 方法验证过程.....	38
6.3 方法验证结论.....	39
7 与开题报告的差异说明.....	40
8 标准的实施建议.....	40
9 参考文献.....	40
附件一方法验证报告.....	42

《土壤 氟化物的测定 离子选择电极法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为适应国家环境保护工作的需要，完善国家环境保护标准体系，2009 年 3 月，环保部发布了《关于开展 2009 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函【2009】221 号）。文件下达了《土壤、植物 氟化物的测定》（项目统一编号 1071）标准制（修）订项目，由南京市环境监测中心站独立承担。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

南京市环境监测中心站在接到标准制订的任务后，成立了标准编制组，专门承担此项标准的研究制订工作，并完成了任务书和合同书的填报。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

根据国家环境保护部对国家环境保护标准制修订项目的相关要求，编制组开展了国内外相关文献的收集与整理，了解国内外相关分析方法的研究进展、相关质量标准和排放标准，并在此基础上确定了方法的技术路线和主要研究内容。对方法主要研究内容中涉及的样品前处理方法、干扰试验、控制条件优化、质量控制与质量保证等方面进行了初步研究和探讨，编写了开题论证报告，形成了方法标准草案。

1.2.3 开题论证确定技术路线

2010 年 10 月由环保部科技标准司标准处组织专家在南京召开了开题论证会，进一步明确了技术路线、标准编写的内容和方法验证方案，形成《监测方法标准开题论证会议纪要》。在开题论证会中，专家组鉴于原标准名称方法不明确，将标准名称修改为《土壤 氟化物的测定 离子选择电极法》，将本标准的适用范围明确为土壤中全氟和水溶性氟，建议标准编制组完善质量保证、质量控制的措施和指标。

1.2.4 开展实验研究工作，组织方法验证，编写标准征求意见稿和编制说明

本方法标准编制组按照任务计划书的要求，以及开题论证会的意见，结合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），研究、建立本标准的实验方案，并进行验证试验。2012 年 9 月至 2014 年 4 月，完成实验室内方法验证试验及单位内部技术审核；2014 年 11 月至 12 月，组织了六家有资质的实验室进行实验室间方法验证，统一派发了标准溶液、实际样品和标准样品。2015 年 2 月至 3 月，本标准编制组进行了各实验室数据的汇总和数据的数理分析工作，完成了《土壤 氟化物的测定 离子选择电极法》方法验证报告。2015 年 4 月，本标准编制组根据实验室方案及验证报告，编写完成了标准征求意见稿和编制说明。2015 年 5 月 12 日，由环境保护部科技标准司在北京主持召开该标准研讨会，专家组对编制组提交的征求意见稿进行研讨，编制组根据研讨会专家意见修改了标准征求意见稿和征求意见稿编制说明。

2015 年 5 月 12 日，课题组与国家环境保护部标准司共同组织专家在北京召开该标准征求意见稿的研讨会，并形成了该研讨会会议纪要。专家组的修改意见包括以下 3 点：

- ①. 标准的适用范围修改为土壤中水溶性氟化物和全态氟化物的测定，增加术语和定义（水溶性氟化物和全态氟化物），简化方法原理的表述。在注意事项中明确绘制校准曲线和

试样测定的温度控制要求，在校准曲线中增加零浓度点。

②. 在试样制备中给出土壤中水溶性氟的浸提温度控制范围。

③. 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）对标准文本进行编辑性修改。

根据专家组的修改意见，编制组增加了干扰项铝的测定和土壤水溶性氟化物浸提温度的控制实验，并修改了编制说明和标准文本的相关内容，于2015年6月提交了该标准文本和编制说明征求意见稿。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 氟化物的理化性质及来源

氟，化学符号F，原子序数9，原子量18.998。氟是卤素元素之一，在元素周期表中位于第2周期第VIIA族。氟元素的单质是F₂，它是一种淡黄色，剧毒的气体，腐蚀性很强，化学性质极为活泼，是氧化性最强的物质之一，甚至可以和部分惰性气体在一定条件下反应。氟是特种塑料、橡胶和冷冻机（氟氯烷）中的关键元素。由于氟的特殊化学性质，氟化学在化学发展史上有重要的地位。

氟是环境化学和生命科学研究中的常见元素，是已知元素中电负性最高的，化学性质十分活泼，可以与所有的金属形成氟化物，也可以与大多数非金属直接发生反应，因此环境中的氟仅以氟阴离子（F⁻）存在，环境中氟化物（fluoride）指含氟为-1价氧化态的二元化合物。包括氟化氢、金属氟化物、非金属氟化物、氟化铵及有机氟化物等，一些氟化物沸点很低，挥发性强，例如四氟化硅常温下为无色气体，在潮湿空气中水解生成硅酸和氟化氢，氟化氢的沸点只有19.4℃，它们作为大气环境氟污染的主要物质。大多数氟化物具有一定的水溶性，例如20℃时，氟化钙的溶解度为40mg/L，氟磷灰石为200~500mg/L，冰晶石为348mg/L，氟化钠高达40540mg/L，氟化物较强的水溶迁移性使其广泛存在于土壤、水体和动植物体内。在酸性条件下，氟与许多元素，如铝、硅、铁、钙、镁、硼、铌、钽、铍、锂等都易形成络合物，且通常比较稳定。另外，土壤胶体和氧化物对氟具有较强的吸附作用。氟被土壤胶体及氧化物吸附后活性会降低，但当环境条件发生变化时，如pH值或土壤溶液Na⁺含量升高，氟可以通过解吸从新进入土壤溶液中而成为有效态氟，增加其活性。

土壤中氟的存在形态极为复杂，氟在各种环境介质中所具有的形态在土壤中均可能存在。对于土壤环境中氟的存在形态，由于与不同景观条件、土壤类型及土壤现状性质有关，目前据研究可分为水溶态、可交换态、铁锰氧化物态、有机结合态和残渣态等。其中水溶态氟和可交换态氟对植物、动物、微生物及人类有较高的有效性。土壤水溶态氟主要指以离子或络合物形式存在于土壤和水体溶液中的氟，包括F⁻、HF²⁻、H₂F³⁻、H₃F⁴⁻、AlF₆³⁻、FeF₆³⁻等。本方法研究土壤中有效态氟化物（以水溶态为研究对象）和土壤全态氟化物。

环境中氟污染的主要来源是钢铁、炼铝、化学、磷肥、玻璃、陶瓷、氟工厂、砖瓦等工业和燃煤过程中排放的含氟“三废”。工业过程排放的含氟“三废”主要是使用冰晶石（Na₃AlF₆）、萤石（CaF₂）、磷灰石（Ca₁₀（PO₄）₆F₂）和氢氟酸（HF）的企业排放的。除了工业生产排放的含氟废弃物外，还有地区地质氟污染，自然环境中氟异常主要在火山地区、含氟矿床区和干旱、半干旱的沙漠和草原地区。

2.2 环境中氟化物的危害

氟在地球上分布广泛，岩石、土壤、水体、植物及动物体内都含有一定量的氟。氟是人

体一切矿化组织的一种重要成分，适当的氟化物暴露和使用对骨骼和牙齿的完整有益，但是过多摄入体内会引起氟中毒，主要临床表现为釉斑牙，严重者可导致氟骨病。地方性氟中毒属典型的地球化学性疾病，在我国分布面积广、危害严重。全国现有病区县 1226 个，受威胁的病区人口 1 亿多。地方性氟中毒具有明显的地理规律，主要发生于西北干旱、半干旱地区，东南湿润地区流行范围小，病情较轻。流行病学调查资料证实，不同地区引起氟中毒的环境氟阈值不尽相同。

土壤氟是大多数地方水和食物中氟的主要来源，土壤环境中氟含量过低就会导致饮用水和食物中氟的缺乏，从而进一步影响到人和动物的牙齿生长和龋齿的发生。反之，当土壤环境中氟过量，可使土壤酸性增加，因而使土壤中微量磷酸分解而生成磷氟化物，对农作物生长不利。另外，土壤中的氟会迁移至地表水和地下水中，造成水源型氟中毒。

氟在植物体内的累积随着植物种类不同而有所差异，在植物体内一些无机氟化物甚至转化为毒性更强的有机氟化物（如氟乙酸和氟柠檬酸）。氟化物对植物的影响比 SO_2 要大 10~100 倍。当大气中氟化物含量达到 45~90 mg/m^3 时，植物的叶组织就会坏死。氟在动植物体内无生物降解作用，严重污染时将明显危害人类和动植物，即使低水平的污染也能通过生物富集和食物链作用对人体和动植物造成一定的危害。

2.3 相关环保标准和环保工作的需要

2.3.1 氟化物的相关环境质量标准与排放标准

我国现有环境质量标准、污染物控制标准已明确氟化物的限值，《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB/T14848-93）、《污水综合排放标准》（GB8978-1996）、《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》（GB 5058.3-2007）、《危险废物填埋污染控制标准》（GB 18598-2001）、《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）、《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915-2013）、《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB 9078-1996）、《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）等氟化物含量的控制要求，具体信息见表 2-1。近期发布的《土壤环境质量标准》修订版（征求意见稿）中明确土壤氟化物农业用地水溶性氟化物标准限值为 5.0 mg/kg ，居住用地全态氟化物标准限值为 1000 mg/kg ，商业用地和工业用地全态氟化物标准限值均为 2000 mg/kg ；建设用地土壤污染物基本项目风险筛选指导值列出住宅类敏感用地的全态氟化物限值为 640 mg/kg ，工业类非敏感用地为 5810 mg/kg 。

表 2-1 环境质量、污染物排放标准中氟化物的浓度限值

标准号	标准名称	标准限值	备注
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	I 类 $\leq 1.0 \text{ mg}/\text{L}$ II 类 $\leq 1.0 \text{ mg}/\text{L}$ III 类 $\leq 1.0 \text{ mg}/\text{L}$ IV 类 $\leq 1.5 \text{ mg}/\text{L}$ V 类 $\leq 1.5 \text{ mg}/\text{L}$	氟化物（以 F^- 计）
GB/T 14848-93	地下水质量标准	I 类 $\leq 1.0 \text{ mg}/\text{L}$ II 类 $\leq 1.0 \text{ mg}/\text{L}$ III 类 $\leq 1.0 \text{ mg}/\text{L}$ IV 类 $\leq 2.0 \text{ mg}/\text{L}$ V 类 $> 2.0 \text{ mg}/\text{L}$	氟化物
GB 5058.3-2007	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	浸出液 100 mg/L	无机氟化物（不包括氟化钙）
GB 18598-2001	危险废物填埋污染控制标准	允许进入填埋区的控制限值 100 mg/L	无机氟化物（不包括氟化钙）

GB 21900-2008	电镀污染物排放标准	10mg/L	表 1、2、3 企业废水总排放口
	电镀污染物排放标准	9mg/m ³ (2009 年 1 月 1 日至 2010 年 6 月 30 日执行) 7mg/m ³ (2010 年 7 月 1 日起执行)	表 4、5 车间或生产设施排气筒
GB 20426-2006	煤炭工业污染物排放标准	10mg/L	日最高允许排放浓度
GB 4915-2013	水泥工业大气污染物排放标准	5mg/m ³ (2014 年 3 月 1 日至起新建企业执行 表 1) 3mg/m ³ (重点地区企业执行表 2)	排气筒大气污染物排放限值
GB 16297-1996	大气污染物综合排放标准	100mg/m ³ (普钙企业) 11mg/m ³ (其他企业) 无组织排放限值 20μg/m ³	最高允许排放浓度
GB 8978-1996	污水综合排放标准	10mg/L (一级标准)	二、三级标准略
GB 9078-1996	工业炉窑大气污染物排放标准	6mg/m ³ (一级标准) (1997 年 1 月 1 日前安装的工业炉窑) 禁排 (1997 年 1 月 1 日起新、改、扩建的工业炉窑)	氟及其化合物 (以 F ⁻ 计) 二、三级标准略
GB 3095-2012	环境空气质量标准	1.2μg/(dm ² ·d) (植物生长季平均) 1.8μg/(dm ² ·d) (月平均) 7μg/(dm ² ·d) (24 小时平均) 20μg/(dm ² ·d) (1 小时平均)	其他均值及二级标准略
GB 15618 修订版 (征求意见稿)	土壤环境质量标准	农业用地水溶性氟≤5.0 mg/kg 居住用地全态氟化物≤1000mg/kg 商业用地全态氟化物≤2000mg/kg 工业用地全态氟化物≤2000mg/kg	氟化物 (以 F ⁻ 计)

《保护农作物的大气污染物最高允许浓度》(GB 9137-88) 中提及: 氟化物敏感农作物的浓度限值, 除保护作物、蔬菜、果树、桑叶和牧草的正常生长, 不发生急、慢性伤害外, 还保证桑叶和牧草一年内月平均的含氟量分别不超过 30mg/kg 和 40mg/kg 的浓度阈值, 保护桑蚕和牲畜免遭危害, 针对不同作物列出了大气中氟化物的浓度限值, 见表 2-2。

表 2-2 保护农作物的大气污染物浓度限值 (单位: μg/(dm²·d))

作物敏感程度	生长季平均浓度	日平均浓度	农作物种类
敏感作物	1.0	5.0	冬小麦、花生、甘蓝、菜豆、苹果、梨、桃、杏、李、葡萄、草莓、樱桃、桑、紫花苜蓿、黑麦草、鸭茅
中等敏感作物	2.0	10.0	大麦、水稻、玉米、高粱、大豆、白菜、芥菜、柑桔、三叶草
抗性作物	4.5	15.0	向日葵、棉花、茶、茴香、番茄、茄子、辣椒、马铃薯

此外, 在蔬菜及农产品产地环境质量评价标准中有对灌溉水 and 环境空气质量的评价指标限值, 见表 2-3。

表 2-3 与农作物种植地相关的氟化物限值

标准号及标准名称	灌溉水质量评价指标限值 (≤, mg/L)	环境空气质量评价指标限值 (≤, μg/(dm ² ·d))	
		日均值	植物生长季平均
HJ 333-2006 温室蔬菜产地环境质量评价标准	1.5	5.0 ^d	1.0 ^d
		10.0 ^e	2.0 ^e
		15.0 ^f	4.5 ^f
HJ 333-2006 食用农产品产地环境质量评	2.0	同上	

价标准		
GB 5084-92 农田灌溉水质标准	2.0 (高氟区) 3.0 (一般地区)	/

备注：d 适用于敏感性蔬菜，e 适用于中等敏感性蔬菜，f 适用于抗性蔬菜

土壤是构成生态系统的基本环境要素，是人类赖以生存的物质基础，也是经济社会发展不可或缺的重要资源。我国土壤污染的总体形势相当严峻，已对生态环境、食品安全、人民身体和农业可持续发展构成重要威胁。现阶段环境综合评价使用的评价指标不能全面覆盖环境污染状况，特别是对于土壤环境介质中的污染还没有得到足够的重视，建立氟化物污染物分析测定方法是健全环境综合评价的重要基础工作之一。

2.3.2 环保工作的需要

随着工业化、城市化进程不断加快，环境问题日益得到重视，环境样品种类多样，环境介质研究发展迅速，我国水体、空气和土壤中的污染物正不断增加，伴随自然环境的变更，不同介质中的氟化物不断进行转化和迁移，最终破坏土壤环境的氟化物含量，阻碍生态环境和谐发展，对生物繁衍造成伤害。为适应环保工作的需求，环保部已将本标准列入“十二五”国家环保标准规划。

土壤介质中各种污染物现状与人们的生活、生产有着密切的关系，对于重金属、稀有金属类、有机物、农药等污染现状工作开展较多，也出台许多相应的环境质量标准，相比之下，土壤介质中氟化物的研究工作开展较少，氟化物对环境、人类都存在潜在、长期的污染。

2013 年 9 月起，全国人大环资委已紧锣密鼓的开展了土壤污染防治立法相关工作。在十二届全国人大常委会立法规划表中，土壤污染防治法（草案）排在第一位。2014 年 4 月 24 日第十二届全国人民代表大会常务委员会第八次会议新修订通过了《中华人民共和国环境保护法》。2015 年 3 月全国政协十二届三次会议期间，环保部陈吉宁部长明确“土十条”将是全国第一份土壤治污领域的纲领性文件。目前，《土壤污染防治法》草案已提交全国人大，土十条已报送国务院待批。为有效贯彻环境保护法，积极推进土壤污染防治法出台，土壤环境监测工作任重道远。现有国标法《土壤环境 氟化物的测定 离子选择电极法》（GB/T22104-2008）由中国农业部制订，该分析方法缺少水溶性氟化物分析的研究内容，全态氟化物的质量保证与质量控制内容显著欠缺，分析方法不能满足各项控制标准和法律法规的践行工作需要。因此，为充分执行各项环境法律法规，落实保护环境措施、保障健全生态系统，需要重新制订土壤氟化物的分析方法。

2.4 氟化物分析方法的最新进展

目前国内外分析氟化物的方法主要有：氟离子选择电极法、氟试剂比色法、气相色谱法、离子色谱法、茜素磺酸锆比色法和硝酸钍滴定法。氟离子选择电极法适用于多种介质中氟化物的测试，方法选择性好、测试范围宽（最低检出限为 $2.5 \mu\text{g}$ ）、色度浊度不干扰并容易推广等优点，但需要关注电极的性能、待测样品的pH值、搅拌程度、总离子强度缓冲溶液等因素对该方法的测定结果产生的影响。氟试剂比色法适用于含氟 $0.05 \sim 1.8\text{mg/L}$ 的清洁水质样品，操作步骤比较繁琐，干扰因素多且测试范围较窄。茜素磺酸锆目视比色法适用于测定含氟 $0.1 \sim 2.5\text{mg/L}$ 的清洁水质样品，由于是目视比色，误差比较大，推广性较差。硝酸钍滴定法适用于含氟量较高的水质样品，方法检出限为 5.0mg/L ，方法灵敏度低且样品分析通常需要预蒸馏。顶空气相色谱法适用于含氟量较低的样品，测定氟需要进行衍生化前处理，操

作繁琐，分析效率低。离子色谱法适用于氟化物含量较低的样品，方法具有准确度高、重复性好、可实现自动进样、同时分析多种阴离子的优点，但是仪器分析成本较高，每个样品必须等待所有阴离子都流出色谱柱才能分析下一个样品，单独分析氟化物效率较低，并且被测试样品必须经过0.22μm的水质滤膜过滤，对于复杂基体的样品甚至需要特殊预处理除去大分子有机物等干扰物。

据目前国内外相关实验成果报道及文献记载，实验室对土壤样品中的氟化物测定可以采用高温碱熔浸提法作为前处理方法，浸提液采用离子计或离子色谱法进行检测分析。选用离子计进行检测需要调节pH值、控制缓冲溶液等因素的影响，选用离子色谱法则需要注意待测样品温度和碱性助溶剂加入量等因素的影响并考虑使用OnGuard II H型聚苯乙烯基强酸性树脂前处理小柱或721型阳离子交换树脂柱解决浓碱性含杂质提取液对色谱柱分析的影响。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法研究

国外的相关分析方法有美国 EPA9214 水质氟化物的测定方法，美国 ASTM 方法 D3987 固体氟化物浸提液的制取，EPA 方法 m-13a、13b 固定污染源膜采集全态氟化物的测定；法国标准化协会 AFNOR XP X31-148-1997 高温碱熔融氟离子选择电极法测定土壤中全态氟化物；德国 DIN38405-4-1985 水、废水、沉积物中全态氟化物的测定，DIN 38414-14-2011 高性能液相色谱法测定污泥、堆肥和土壤的全态氟化物。相关分析方法统计见表 3-1。

表 3-1 国外相关分析方法统计表

序号	方法来源	方法编号	方法类型	测定对象
1	美国EPA	9214	氟离子选择电极法	水质
2	美国EPA	13a、13b	碱熔融浸提-氟离子选择电极法	固定污染源废气-滤膜吸附
3	美国ASTM	D3987	纯水浸提-氟离子选择电极法	固废浸出液
4	法国AFNOR	XP X31-148-1997	碱熔融浸提-氟离子选择电极法	土壤
5	德国DIN	DIN38405-4-1985	碱熔融浸提-氟离子选择电极法	水、废水、污泥、沉积物
6	德国DIN	DIN 38414-14-2011	碱熔融浸提-高效液相色谱法	土壤、污泥、堆肥

美国 EPA9214 (Potentiometric Determination of Fluoride in Aqueous Samples with Ion-selective Electrode) 提供了土壤可溶态氟化物的离子选择电极测定方法，其中土壤的浸提方法参考美国材料与试验协会(ASTM) 方法 D4646 (03 Standard Test Method for 24 h Batch Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments)、D5233 (92 Standard Test Method for Single Batch Extraction Method for Wastes)、D3987 (12 Standard Practice for Shake Extraction of Solid Waste with Water.)其中，D3987中固体浸提采取24小时翻转振荡，水：土=20:1 (mL/g)，振荡结束要求静置5分钟后，倾取上清液、离心或者过滤分离水相后测定。EPA方法m-13a, 13b (Method 13A - Determination of Total Fluoride Emissions From Stationary Sources (Spadns Zirconium Lake Method) ,Method 13B - Determination of Total Fluoride Emissions From Stationary Sources (Specific Ion Electrode Method))中提供了固定污染源废气中总氟化物测定方法，样品采集膜的消解采用的是600℃马弗炉消解灰化冷却后，加4gNaOH并在马弗炉中600℃消解10分钟。消解完后转移并用离子选择电极测定总氟化物。

法国标准化协会 AFNOR 标准 XP X 31-148-1997(Soil Quality. Determination of Total Fluorine Content Using a Specific Electrode After Alkaline Fusion.)采取碱性熔融后用氟离子电极对总氟含量进行测定。土壤全态氟化物消解条件是 0.1~0.5g 土壤上覆盖 3gNaOH 固体，在马弗炉中 450℃消解 1 小时。

德国标准化学会(DE-DIN)DIN38405-4-1985(German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; anions (group D); determination of fluoride (D 4) DIN38405-4-1985.) DIN 38414-14-2011. DE-DIN.(German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Sludge and sediments (group S) - Part 14: Determination of selected polyfluorinated compounds (PFC) in sludge, compost and soil - Method using high performance liquid chromatogram.)测定水、废水和污泥、沉积物中全态氟化物时，采取蒸干后在残渣上覆盖 2gNaOH 固体，400-500℃熔融后提取全态氟化物,并用氟离子选择电极法测定。德国标准化学会 DIN 38414-14-2011 中测定污泥、堆肥和土壤全态氟化物使用的测定方法是消解后高性能液相色谱法。

3.2 国内相关分析方法研究

土壤氟化物存在形态多样，主要有水溶态、可交换态、铁锰氧化物态、有机结合态和残渣态等。配合“土壤环境质量标准与土壤污染防治法”中相关内容，土壤氟化物研究分析内容主要包括土壤样品中水溶性氟化物和全态氟化物的测定。研究内容是土壤样品不同条件下浸提液的制备和试样的测定。查阅相关资料，国内的氟化物分析方法常选择纯水振荡、静置浸提水溶态氟化物，高温碱熔融浸提全态氟化物，氟离子选择电极法测定。主要相关标准方法见表 3-2。

表3-2 国内相关标准方法统计表

序号	方法名称及标准号	浸提方法	试样测定方法	测定基质
1	《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》第16部分:氟量的测定 离子选择性电极法（GB/T 12690.16-2010）	硝酸浸提 后混合氢氧化钠	氟离子选择电极法	稀土金属及其氧化物
2	《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》（GB/T 22104-2008）	碱：土=10:1（g/g） 高温碱熔融	氟离子选择电极法	土壤
3	《煤及土壤中总氟测定方法 燃烧水解-离子选择电极法》（WS/T 89-1996）	与SiO2粉混合 1100℃高温水解	氟离子选择电极法	煤质、土壤
4	《土壤分析技术规范 第二版》中21.10 土壤水溶态氟的测定（氟离子选择电极法）试行	水：土=10:1（mL/g） 振荡或静置过夜浸提	氟离子选择电极法	土壤

资料显示：《固体废物 氟化物的测定 离子选择性电极法》（GB/T 15555.11-1995）、《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》第 16 部分：氟量的测定 离子选择性电极法（GB/T 12690.16-2010）等相关标准方法及文献资料显示固体样品的前处理方式各不相同。GB/T 12690.16-2010 规定了稀土金属及氧化物中氟量的测定方法，采用的是硝酸消解后加氢氧化钠，pH=6.5-7.0 范围内离子选择性电极法测定。

土壤有效态氟化物包括水溶态、可交换态氟化物，分析过程中体现为使用不同浸提条件测定不同形态的土壤氟化物。水溶态氟化物定义为以纯水作为浸提剂制得的有效态氟化物，表示为土壤水溶性氟化物。文献显示，土壤水溶性氟化物分析方法研究报道比较多，主要集中在土壤水溶性氟化物的提取条件选择方面。概括起来，土壤水溶性氟化物的浸提前处理有

振荡、超声、热水浴、蒸馏等方法，试样可选用氟试剂比色法、氟离子选择电极法、离子色谱法等检测方法测定，被广泛使用的方法是振荡、超声前处理方法和氟离子选择电极检测方法，相关资料见表3-3。靖迎春等认为水土比5：1，70℃振荡30分钟提取，使用柠檬酸三钠与亚硝酸钠缓冲溶液效果较好。蒋倩等认为水土比5:1，浸提时间20 min、温度60℃ 是振荡法与超声法浸提酸性土壤水溶性氟含量的最佳条件。周艺等优化研究结果显示水土比10:1，浸提温度30℃，振荡速度260 r/min，振荡时间60 min是去离子水浸提土壤中水溶氟最佳浸提条件。孙瑞刚等探讨土壤浸提土液比、土壤浸提时间、温度和振荡速度、以及土壤筛分粒径等预处理参数对测定结果的影响，通过综合比较，浸提土液比选择1：10，浸提时间50min为宜（黏土宜延长浸提时间），浸提温度45℃，振荡速度为180r/min，其筛分径可选择0.5~2.5mm之间（黏土可选择2.5mm）。李军论文中有效态氟提取方法为称取风干土壤样品(60目)2.5g，于三角瓶中加二次蒸馏水25mL，振荡三角瓶使土壤样品均匀分散于水中后，置于30℃恒温振荡器中振荡30min。转移至在离心机上以6000转/分转速离心10min，取上清液用氟离子选择性电极法进行测定。

表3-3 国内有关土壤水溶性氟化物测定研究的主要文献

序号	文献	技术相关性	发表刊物	作者	年份
1	离子选择电极法测定土壤中水溶性氟的研究	水：土=10:1 30℃搅拌浸提 24h 离心分离	土壤	鲁东霞	1998
2	土壤中水溶性氟化物及分析方法研究	水：土=5:1 70℃振荡浸提 30min 离心 3min 分离	农业环境保护	靖迎春	1998
3	土壤水溶性氟含量及其影响因素	土壤水溶性氟化物含量与土壤 pH、有机质有显著正相关	山地农业生物学报	黎成厚	2003
4	酸性土壤有效氟提取方法的研究	水：土=10:1 25℃超声浸提 60min	农业环境科学学报	徐为霞	2006
5	去离子水浸提土壤中水溶性氟最佳条件的研究	水：土=10:1 30℃260r/min 振荡浸提 60min	中国卫生检验杂志	周艺	2010
6	不同预处理条件对土壤可溶性氟测定结果的影响研究	水：土=10:1 45℃180r/min振荡浸提 50min	中国水利水电科学研究院学报	孙瑞刚	2013
7	成都地区土壤氟的形态特征及其生物有效性研究	水：土=10:1 30℃振荡浸提30min 6000r/min离心10min	硕士论文	李军	2012
8	酸性土壤水溶性氟浸提方法的研究土壤	水：土=5:1 60℃超声浸提 20min 4900r/min离心10min	Soils	蒋倩	2012

现行土壤全态氟化物的前处理方法有《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》（GB/T 22104-2008）中采用的高温碱熔（550-570℃）后用热水浸提熔块的方法。卫生行业标准《煤及土壤中总氟测定方法 燃烧水解-离子选择电极法》（WS/T 89-1996）”中将土壤样品与SiO₂粉混合，在氧气-水蒸气中燃烧（1100℃）、水解的方法。以上两种土壤全态氟化物分析标准方法的前处理方式不同，基本原理一致，即土壤中的氟完全被转化成氟化氢或其他含氟化合物，加入离子强度缓冲溶液调节pH值在合适的范围内，用离子计测定。2008年国标法出台以来，各行各业的研究人员对土壤全态氟化物的前处理热熔温度、时间及碱的加入量，测定过程中离子强度计的选择等方面都做了深入的研究和探讨，相关资料见表3-4。

表3-4 国内有关土壤全态氟化物测定研究的主要文献

序号	文献	技术相关性	发表刊物	作者	年份
1	土壤中氟化物测定方法研究	碱：土=10：1 550℃保持 20min	安徽农业科学	战新华	2008
2	土壤中氟化物污染的测定	碱：土=8：1 550℃保持 30min	山西能源与节能	李素英	2007
3	离子电极法测定土壤中氟化物方法研究	水：土=50：1 150℃预蒸馏	安徽农业科学	姚剑亭	2009
4	土壤中氟离子测定方法初探	水：土=5：1 振荡 5min 过滤 离子色谱法	黑龙江环境通报	唐建华	2008
5	土壤中氟化物测定方法研究	碱：土=8：1 550℃保持30min	中国西部科技	吴祥	2009
6	氢氧化钠熔融-氟离子选择电极法测定土壤全氟含量的熔融条件研究	碱：土=8：1 600℃保持30min	农业科技与装备	于向华	2011
7	土壤氟化物（全量）的分析与测定	碱：土=8：1 600℃保持30min	北方环境	包农键	2013

文献调研发现国内外对于土壤中氟化物的评价和测定方法关系密切，土壤中氟化物的分析内容包括水溶性氟化物的测定和全态氟化物的测定。现行国标法中未区分水溶性氟化物和全态氟化物测定的内容，统一为“土壤质量氟化物的测定”，尚未明确水溶性氟化物分析的相关内容，对于全态氟化物的测定方法未细化质量控制与质量保证的相关参数要求，不能满足现有环境保护工作的要求。因此，本标准拟参考已有的国家标准中对土壤氟化物的处理方法，国内外对于固态样品的浸提前处理方法分别测定土壤水溶性氟化物和全态氟化物。

3.3 与本方法标准的关系

根据我国环境监测站技术装备的普遍水平，采用氟离子选择电极法，制订出符合我国环境保护监测工作要求的标准分析方法。

3.3.1 前处理方法

土壤水溶性氟化物的浸提液制备拟参考中国农业出版社出版的《土壤分析技术规范 第二版》中 21.10 “土壤水溶态氟的测定（氟离子选择电极法）试行版”相关内容，依据环境监测实际需求进一步确定振荡方式、温度和时间等实验条件参数，完善前处理浸提条件。

土壤全态氟化物的试样制备，拟参考《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》（GB/T 22104-2008）中的相关内容，根据实验结论和我国的环境现状进一步优化温控方式、时间和熔块热浸取方式等实验参数，应用多种有证标准物质和实际样品测定共同验证，完善前处理条件。

3.3.2 分析方法

本标准方法研究以《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》（GB/T 22104-2008）、《土壤分析技术规范 第二版》中 21.10“土壤水溶态氟的测定（氟离子选择电极法）试行版”、EPA 9214、ASTM D3987、AFNOR XP X31-148-1997、DIN 38405-4-1985 为基础。

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

4.1.1 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

按照《环境监测 分析方法标注制修订技术导则》（HJ/T168-2010）的要求进行方法检出限和测定范围的测定。方法检出限能够满足新修订《土壤环境质量标准》（GB15618-2008）中的相关要求。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

六家实验室测定统一的多种土壤实际样品和土壤标准样品，确保方法准确可靠，精密度和准确度能够满足各项方法特性指标的要求。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

本标准结合了氟离子选择性电极方法的技术发展应用与国内机构监测能力现状，严格制定土壤氟化物的监测方法，能够适应我国大部分环境监测及相关实验室的仪器设备、技术能力。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本方法是新制订标准。本方法规定了测定土壤水溶性氟化物和全态氟化物的离子选择电极法。本标准适用于土壤中氟化物的测定。

本标准涉及的技术要点有两点：一是土壤水溶性氟化物和全态氟化物的前处理浸提方法的选择；二是离子选择电极法分析参数的选择，其关键点在于样品沾污、损失、干扰和记忆效应。

4.3 标准制修订的技术路线

本标准制订的技术路线，见图 1。

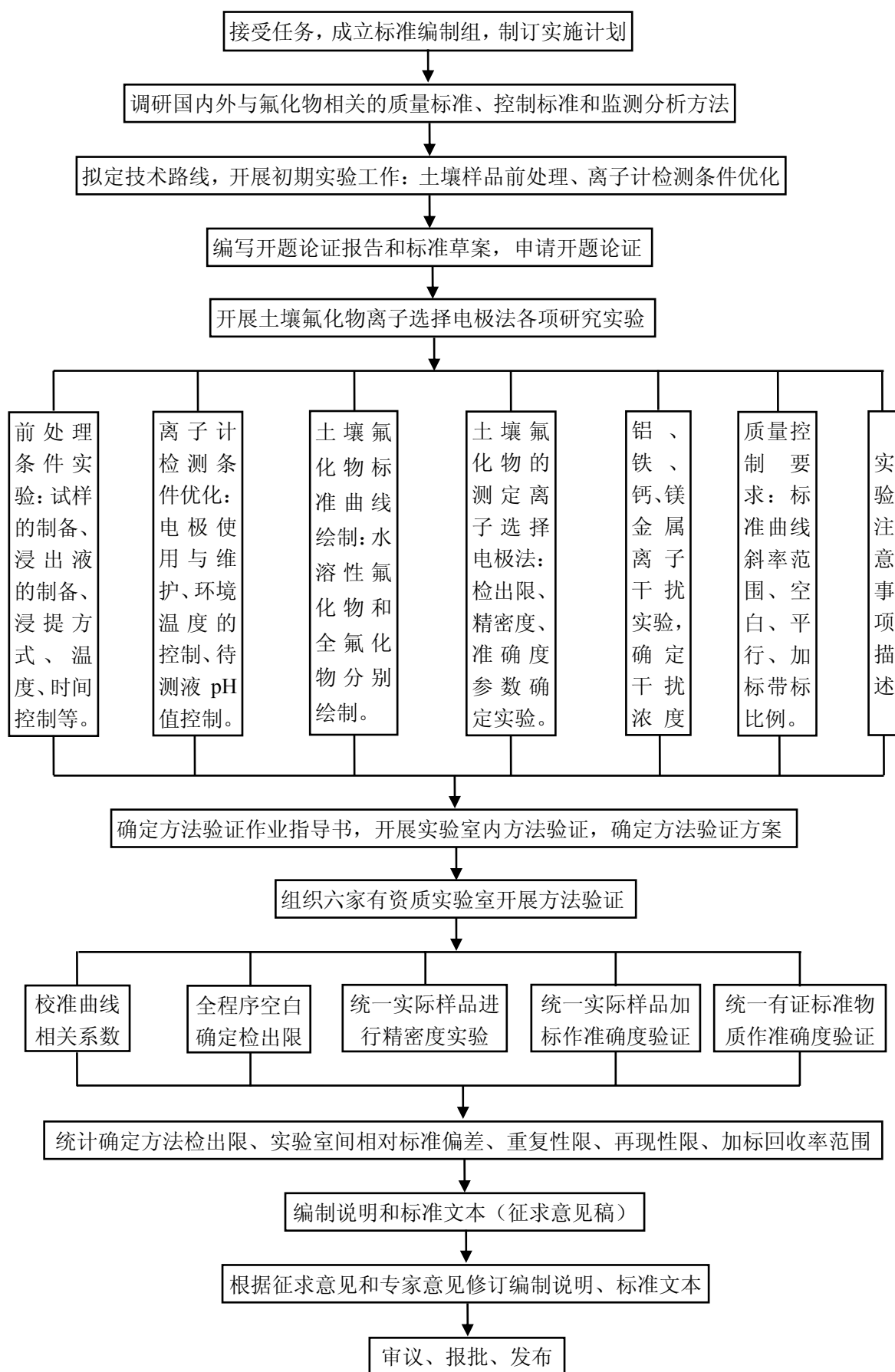


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 研究建立土壤中水溶性氟化物及全态氟化物的离子选择电极测定方法。

(2) 标准内容包含详细的适用对象、详细操作步骤和注意事项，涵盖土壤环境质量标准中规定的氟化物，方法检出限、精密度、准确度能满足相关标准的要求。

5.2 方法原理

土壤样品经纯水常温超声浸提后、分离得到水溶性氟化物浸出液；

土壤样品经氢氧化钠高温熔融后，热纯水浸取并加入一定量的盐酸使溶液满足弱碱性，去除主要干扰离子，得到土壤样品全态氟化物浸提液。两种溶液在总离子强度调节缓冲溶液存在条件下，用氟离子选择电极法定量。

氟离子选择电极由 内参比电极（常用 银-氯化银电极）、内充液（一定浓度的 氟化钠与 氯化钠混合溶液）与 氟化镧晶片（掺有 氟化钙和 氟化锶，以提高导电性）组成。当氟电极与溶液接触时溶液中的离子会被晶片 吸附。同时，由于晶体缺陷的存在，部分发生离子交换，从而在晶体膜表面建立了 双电层结构，并产生 膜电位，所产生的电极电位与溶液中氟离子活度的关系满足能斯特（Nernst）方程：

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \log a_{F^-}$$

式中： E —— 测得电极电位，mv；

E_0 —— 参比电极电位，mv；

R —— 气体常数 8.314，J/(K·mol) ；

T —— 绝对温度，K；

F —— 法拉第常数，=NA（阿伏伽德罗常数）×e（电子电量）（96500 库仑）；

a_{F^-} —— 氟离子活度，mol/L。

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试剂。实验用水为新制备的去离子水或同等质量的水，满足《分析实验室用水规格和试验方法》（GB/T6682-2008），二级及以上。

5.3.1 纯水：去离子水，无氟水

5.3.2 氢氧化钠（分析纯，粒/片状）

5.3.3 盐酸： ρ （HCl）=1.19mg/L

5.3.4 盐酸溶液：1+1（v/v）

量取50mL盐酸（5.3.3）用纯水（5.3.1）稀释至100mL。

5.3.5 氢氧化钠溶液：C(NaOH)=0.2mol/L

称取0.80g氢氧化钠，纯水（5.3.1）溶解后稀释至100mL。

5.3.6 溴甲酚紫指示剂： ϕ （C₂₁H₁₆Br₂O₅S）=0.04%

称取0.10g溴甲酚紫，溶于约9.5mL氢氧化钠溶液（5.3.5）中，纯水（5.3.1）稀释至250mL。

5.3.7 总离子强度缓冲溶液 (TISAB) : 1.0mol/L 柠檬酸三钠缓冲溶液

称取294g柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 于1000mL烧杯中, 加入约900mL纯水 (5.3.1) 溶解, 用盐酸溶液 (5.3.4) 调节pH至6.0~7.0, 纯水 (5.3.1) 稀释至1000mL摇匀, 贮于聚乙烯瓶中2~5℃条件下冷藏可保存7d。

5.3.8 氟标准贮备溶液: $\rho_{(\text{F}^-)} = 500\text{mg/L}$

直接购买市售有证标准溶液 $\rho_{(\text{F}^-)} = 500\text{mg/L}$ 或准确称取基准氟化钠 (NaF , 经105℃~110℃烘干2h, 干燥冷却) 1.1050g, 纯水 (5.3.1) 溶解后, 定容于1000mL容量瓶中, 用纯水 (5.3.1) 稀释至标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中。

5.3.9 氟标准使用溶液: $\rho_{(\text{F}^-)} = 50.0\text{mg/L}$

准确吸取氟标准贮备溶液 (5.3.8) 10.00mL, 纯水 (5.3.1) 定容于100mL容量瓶中, 摇匀, 此溶液每毫升含氟50.0 μg 。

5.4 仪器和设备

5.4.1 氟离子选择电极及饱和甘汞电极 (或氟离子复合电极)。

5.4.2 离子计 (精度 $\pm 0.1\text{mV}$)

5.4.3 磁力搅拌棒或磁力搅拌器及聚乙烯磁力搅拌子。

5.4.4 聚乙烯烧杯: 100mL。

5.4.5 聚乙烯瓶 (加塞/盖): 100mL。

5.4.6 镍坩埚: 50~100mL。

5.4.7 马弗炉: 室温~800℃及以上。

5.4.8 烧杯: 1000mL 或 500mL。

5.4.9 玻璃棒: 20cm~30cm。

5.4.10 加热板: 室温~200℃及以上。

5.4.11 电子天平: 万分之一以上精度、百分之一精度各一台。

5.4.12 超声波设备: 时间 (5~30min)、温度 (10~60℃)、频率 (20~50KHZ) 可调。

5.4.13 离心机: 转速 (4000 转/分及以上)、大容量 (50mL 或 100mL)、可计时 (2~30min 及以上)。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集与保存

按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004) 中“6.样品采集”“9.样品保存”规定的要求进行样品采集和保存, 样品采集后应将样品置于洁净干燥的聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中。避光、干燥、清洁环境下可保存 30d。

5.5.2 样品的制备

按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004) 中“8.样品制备”规定的要求进行样品制备。引用现有国标法《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》(GB/T 22104-2008) 中相关要求: 将采集的土壤样品 (约 500g), 平摊于聚乙烯薄膜或清洁的纸上, 放于通风避光的室内自然风干。风干后去除石子和动植物残体等异物, 用木棒压碎, 过 2mm 尼龙筛于聚乙烯薄膜上, 充分混匀, 用四分法缩分为约 100g。用玛瑙研钵研磨土样过 0.149mm 尼龙筛 (100 目), 混匀后避光贮存。

5.5.3 试样的制备

5.5.3.1 土壤水溶性氟化物试样的制备

土壤水溶性氟化物试样制备采用纯水浸提的方法：依据《土壤分析技术规范 第二版》中 21.10“土壤水溶态氟的测定（氟离子选择电极法）”试行“样品分析”具体内容，准确称取风干、过筛后样品 5.0g（精确到 0.05g）于 100mL 聚乙烯瓶中，加入 50mL 纯水（5.3.1），加盖于常温（25℃±5℃）条件下超声振荡 30min 后静置，取上清液 40~45mL 于 50mL 聚乙烯离心管中，转速 4000r/min 条件下离心 5~10min，待测。

土壤水溶性氟化物浸提液制备方法的条件确认包括固液比例、提取方式、浸提时间和温度、分离方式四个方面内容。浸提方法确认以现行国标 HJ577-2010、《土壤分析技术规范 第二版》21.10、《土壤环境监测技术》第七章第四节等固体废物、土壤样品浸出液制备方法作为参考，以标准样品 GBW07415a(ASA-4a)湖北水稻土、GBW07460(ASA-9)陕西黄棉土、GBW07461(ASA-10)安徽潮土为待测样品，水：土比例选择 5:1、10:1、20:1，振荡方式选择水平振荡和超声振荡，浸提温度选择常温、50℃、80℃，浸提时间选择 10min、20min、30min、45min，分离方式选择机械离心、静置分离和抽滤分别进行实验，具体实验数据见表 5-1（统计结果为 3 次以上测定均值），GBW07415a(ASA-4a)湖北水稻土、GBW07460(ASA-9)陕西黄棉土、GBW07461(ASA-10)安徽潮土的标准值依次为（4.1±0.7）mg/kg、（7.7±0.8）mg/kg、（11.4±1.3）mg/kg。实验数据绘图结果见图 5-1、5-2、5-3，图中圈出位置为最接近标准值的数据结果。

表5-1 常温条件下两种提取方式的水土比列、浸提时间选择实验结果 单位：mg/kg

样品属性	浸提条件	水：土=5:1				水：土=10:1				水：土=20:1			
		10mi	20mi	30mi	45mi	10mi	20mi	30mi	45mi	10mi	20mi	30min	45min
GBW07415a (ASA-4a)湖北水稻土	水平振荡	2.4	3.0	4.6	5.7	2.7	3.3	4.0	4.8	2.5	3.1	3.7	4.3
	超声	2.6	3.3	4.8	5.8	2.8	3.4	4.2	4.9	2.6	3.2	4.0	4.9
GBW07460 (ASA-9)陕西黄棉土	水平振荡	4.3	5.7	7.9	9.1	4.5	5.9	7.6	8.6	4.2	5.3	6.8	7.5
	超声	4.5	6.3	8.0	9.2	4.7	6.6	7.8	8.9	4.7	5.7	7.1	7.9
GBW07461 (ASA-10)安徽潮土	水平振荡	6.9	9.3	12.1	13.1	7.3	9.4	10.9	12.7	6.7	8.6	10.3	11.6
	超声	7.5	9.7	12.4	13.8	7.8	9.6	11.3	13.2	7.2	9.1	10.7	12.4

图5-1 GBW07415a(ASA-4a)湖北水稻土

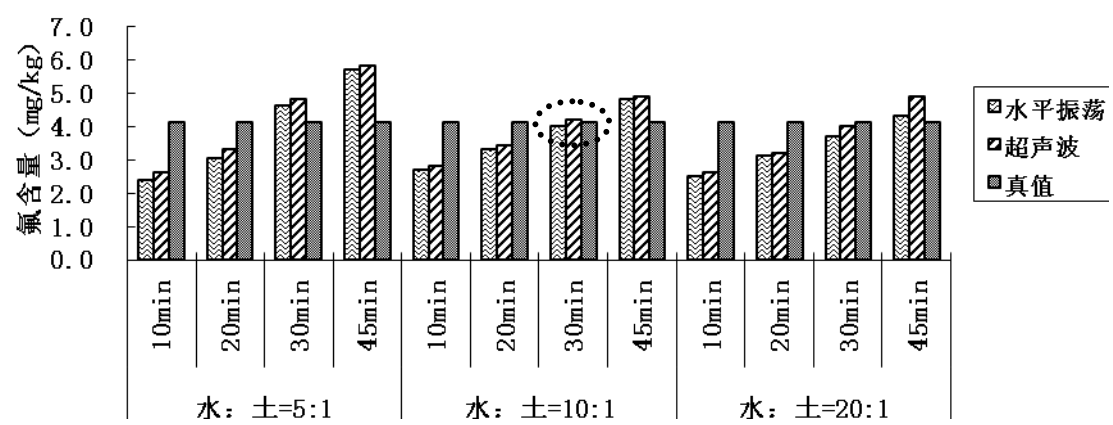


图5-2 GBW07460(ASA-9)山西黄棉土

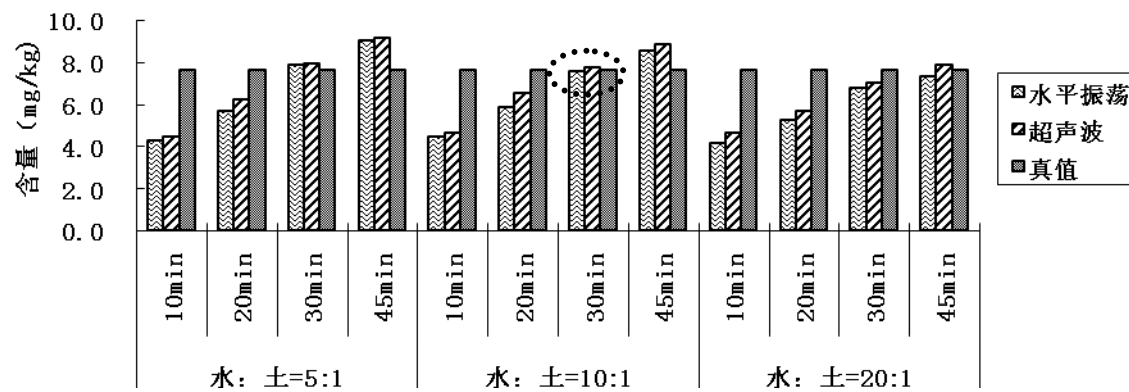
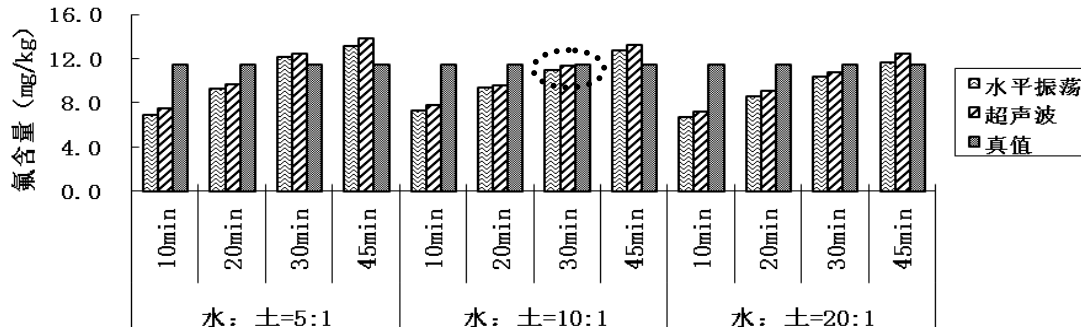


图5-3 GBW07461(ASA-10)安徽潮土



以上三组标准样品实验数据表和统计结果图表明，选择水：土=10：1 比例，常温浸提 30min 的结果最为准确，超声浸提效率略高。

选择三种土壤（GBW07415a 湖北水稻土、GBW07460 陕西黄棉土、GBW07461 安徽潮土）标准样品进行超声波浸提温度和分离方式的选择实验。结果表明，常温超声浸提后机械离心 5~10min 后测定与静置 12h 以上测定结果相当，接近标准值；50℃、80℃ 条件下浸提的实验结果均偏高，抽滤分离后测定结果偏低。实验数据见表 5-2（统计结果为 3 次以上测定均值），实验数据绘图结果见图 5-4、5-5、5-6。

表 5-2 浸提温度、分离方式选择实验结果 单位：mg/kg

样品属性	浸提条件	机械离心			静置分离			抽滤
		3min	5min	10min	6h	12h	24h	
GBW07415a (ASA-4a) 湖北水稻土	常温	3.6	4.0	4.1	3.7	4.0	4.3	3.5
	50℃	4.6	4.8	4.9	4.7	5.1	5.6	4.8
	80℃	5.3	5.5	5.5	5.7	5.8	5.9	5.4
GBW07460 (ASA-9) 陕西黄棉土	常温	6.8	7.6	7.5	7.1	7.9	8.1	7.0
	50℃	8.1	8.4	8.3	7.4	8.3	8.7	8.5
	80℃	8.6	9.1	9.0	8.8	9.4	9.7	8.9
GBW07461 (ASA-10) 安徽潮土	常温	10.8	11.2	11.1	10.1	11.2	11.7	10.6
	50℃	12.1	12.9	13.0	12.6	13.2	13.3	12.7
	80℃	13.1	13.7	13.5	13.9	14.5	14.7	13.3

图 5-4 GBW07415a (ASA-4a) 湖北水稻土

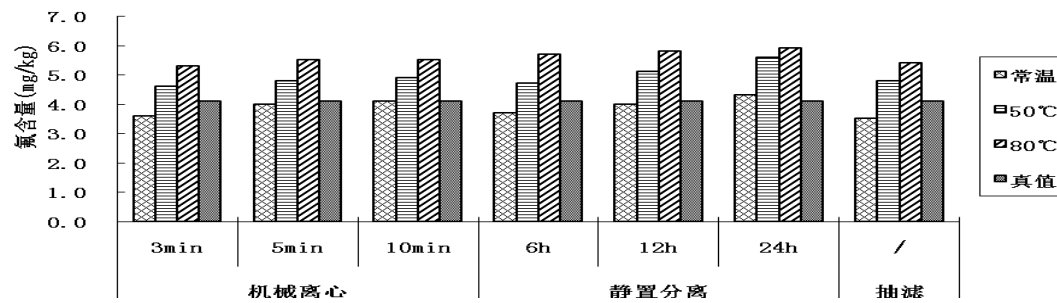


图 5-5 GBW07460 (ASA-9) 陕西黄棉土

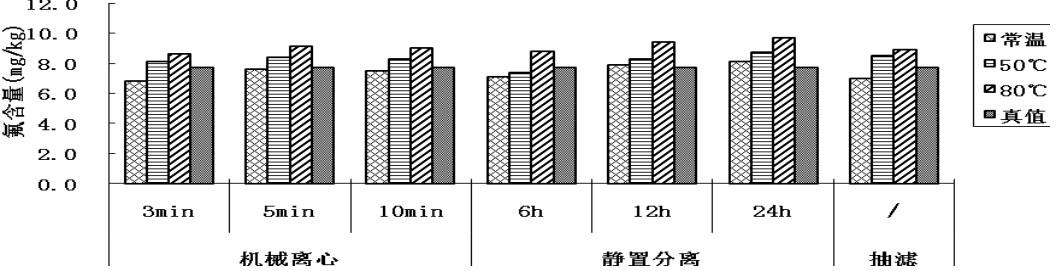
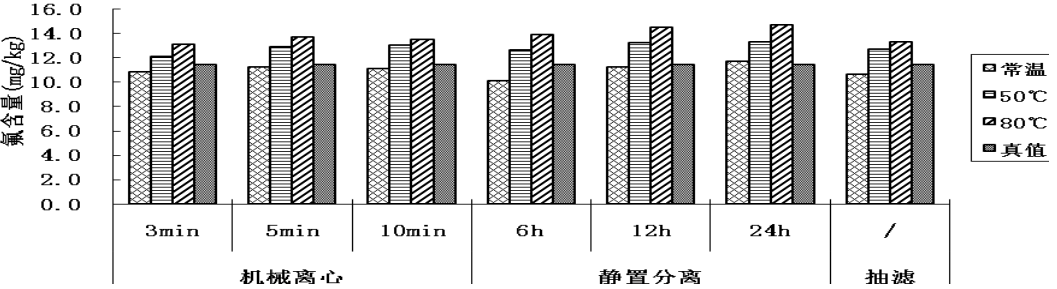


图5-6 GBW07461 (ASA-10) 安徽潮土



三种浓度水平的标准样品浸提温度、分离方式选择实验结果显示，常温超声浸提后离心 5~10min 和静置 12h 以上分离后测定结果均能满足分析要求，从提高浸提工作效率上考虑，优先选择中速（4000r/min）机械离心的分离方式。

准确测定土壤水溶态氟化物含量对土壤环境的污染状况、自然条件下的植物吸收平衡等具有重要意义。实际分析过程中，发现超声浸提温度对土壤中水溶性氟化物的测试结果有很大的影响。根据以上实验结果，进一步细化常温的温度控制要求，在化学分析领域里，常温，理论上指 25℃，考虑到不同地域自然常温实际情况，编制组选择四种土壤标准样品分别于 10℃、15℃、20℃、25℃、30℃和 40℃的温度条件中进行试验，测定结果见表 5-3。

表 5-3 土壤水溶性氟化物不同常温温度条件下实验结果 单位：mg/kg

样品属性		常温浸提下 3 次测试统计结果						保证值
		10℃	15℃	20℃	25℃	30℃	40℃	
GBW07415a(ASA-4a) 湖北水稻土	1	2.5	2.8	3.7	4.1	4.3	4.7	4.1±0.7
	2	2.7	3.1	3.9	3.9	4.1	4.3	
	3	2.9	3.3	3.5	4.3	4.5	4.9	

	平均值	2.7	3.1	3.7	4.1	4.3	4.6	
	RE%	-34.1	-25.2	-9.8	0.0	4.9	13.0	
GBW07460(ASA-9) 陕西黄棉土	1	4.6	5.3	7.0	7.6	7.9	8.6	7.7±0.8
	2	4.9	5.7	7.4	8.0	8.2	8.5	
	3	5.2	6.1	7.1	7.5	7.6	7.8	
	平均值	4.9	5.7	7.2	7.7	7.9	8.3	
	RE%	-36.3	-26.0	-6.9	0.0	2.6	7.8	
GBW07461(ASA-10) 安徽潮土	1	6.5	8.3	10.5	11.3	11.4	11.9	11.4±1.3
	2	6.9	7.9	11.0	11.4	11.7	12.4	
	3	6.3	8.5	11.3	11.8	12.0	12.9	
	平均值	6.6	8.2	10.9	11.5	11.7	12.4	
	RE%	-42.4	-27.8	-4.1	0.9	2.6	8.8	
GBW07413a(ASA-2a) 河南黄潮土	1	7.4	8.5	13.5	14.1	14.4	15.2	14.6±1.5
	2	7.0	8.9	13.9	14.7	15.1	15.8	
	3	7.2	9.1	14.8	15.1	15.7	16.4	
	平均值	7.2	8.8	14.1	14.6	15.1	15.8	
	RE%	-50.7	-39.5	-3.7	0.2	3.2	8.2	

结果显示, 10℃、15℃温度条件下土壤水溶性氟化物的测试结果整体偏低, 均不合格; 20℃、25℃、30℃温度条件下的测试结果均满足标准样品证书合格要求, 其中 25℃温度条件下的测定值最接近标准值; 40℃温度条件下的测试结果整体偏高, 不合格率为 33.3%。因此, 土壤水溶性氟化物测定的最佳超声浸提温度是 25℃, 合格温度范围为 20℃-30℃。

5.5.3.2 土壤全态氟化物试样的制备

土壤全态氟化物试样制备采用碱熔融的方法: 依据《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》(GB22104-2008)中“6.1 试液的制备”具体内容, 准确称取处理过筛后的土样 0.2g(精确至 0.0002g)于 50mL 镍坩埚中, 加入 2.0g 氢氧化钠 (5.3.2), 放入马弗炉中, 常温升至 300℃稳定 10min, 继续升温至 550℃稳定 30min, 取出冷却至 80℃左右, 用 50mL 煮沸后的热纯水 (约 80℃~90℃) 分 3~5 次浸取, 转移至烧杯中直至融块完全溶解, 溶液冷却后全部转入 100mL 容量瓶中, 再缓慢加入 5.0mL 盐酸 (5.3.4), 不断摇动, 用纯水 (5.3.1) 稀释至标线, 摇匀, 待测。

土壤全态氟化物试液制备方法的条件确认包括碱与土比例、温度选择和控制、熔融时间三个方面内容。熔融提取方法确认以现行国标 GB22104-2008、相关文献资料中土壤样品试液制备方法作为参考, 以标准样品 GBW07446(GSS-17)内蒙古乌拉特后旗沙化土、GBW07450(GSS-21)新疆石河子市灰钙土、GBW07402(GSS-2)内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土为待测样品, 碱: 土比例选择 5:1、8:1、10:1, 熔融温度选择 450℃、500℃、550℃和 600℃, 温控方式选择直接升温 and 程序升温 (氢氧化钠的熔点为 318.4℃, 程序升温预加热温度选择 300℃作为准备熔融温度, 稳定时间为 10min), 熔融时间选择 10min、20min、30min 和 45min 分别进行实验, 具体实验数据见表 5-4、5-5 (统计值为 3 次以上测定结果的平均值), GBW07446(GSS-17)内蒙古乌拉特后旗沙化土、GBW07450(GSS-21)新疆石河子市灰钙土、GBW07402(GSS-2)内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土的标准值依次为 (219±20) mg/kg、(510±31) mg/kg、(2240±112) mg/kg。

表 5-4 不同碱土比例、不同升温方式及不同熔融温度选择实验结果 单位: mg/kg

样品属性	熔融条件	碱: 土=5:1				碱: 土=8:1				碱: 土=10:1			
		450℃	500℃	550℃	600℃	450℃	500℃	550℃	600℃	450℃	500℃	550℃	600℃
GBW07446	直接升温	153	164	177	174	164	179	192	186	175	193	202	197

	程序升温	161	169	192	186	175	187	201	194	181	197	217	204
GBW07450 (GSS-21)	直接升温	342	393	460	441	371	407	463	451	429	464	493	471
	程序升温	377	417	483	472	409	438	489	477	451	479	512	484
GBW07402 (GSS-2)	直接升温	1590	1837	1994	1921	1768	1893	2016	1964	1872	1939	2187	2073
	程序升温	1657	1883	2046	1982	1856	1993	2123	2087	1915	1997	2251	2129

表 5-5 熔融时间选择实验结果 单位: mg/kg

样品属性	熔融条件	熔融时间 (550℃)				
		10min	20min	30min	45min	60min
GSS-17	300℃ 稳定 10min 后继续 升温至 550℃ 熔 融过程	159	191	217	214	216
GSS-21		372	447	507	498	493
GSS-2		1603	1974	2252	2209	2187

实验结果显示, 采用程序升温、碱土比例为 10:1、熔融温度 550℃、熔融时间 30min 的前处理条件最佳, 实验结果图示见图 5-7、5-8、5-9、5-10, 图中圈出位置为最接近标准值的数据结果。根据测定结果与标准样品的标准值、不确定度评判, 采用程序升温比传统直接升温方式所得结果的准确度更高, 熔融时间 30min 后测定结果相对稳定且满足标准样品证书准确度要求。

图 5-7 GBW07446(GSS-17) 沙化土

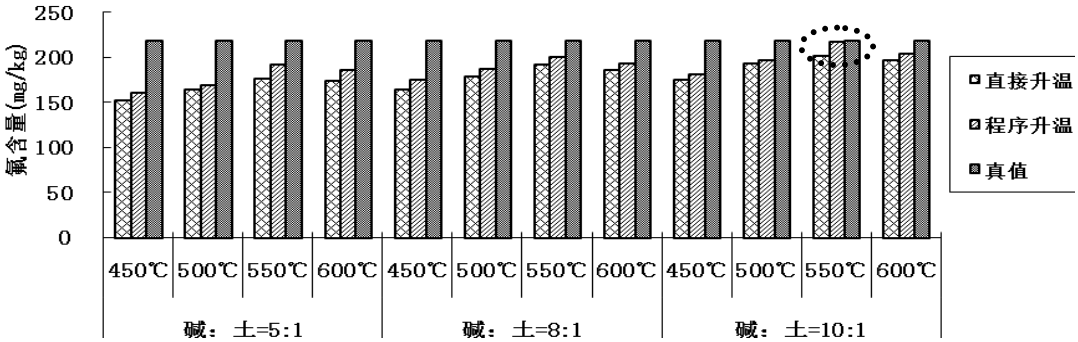


图 5-8 GBW07450(GSS-21) 灰钙土

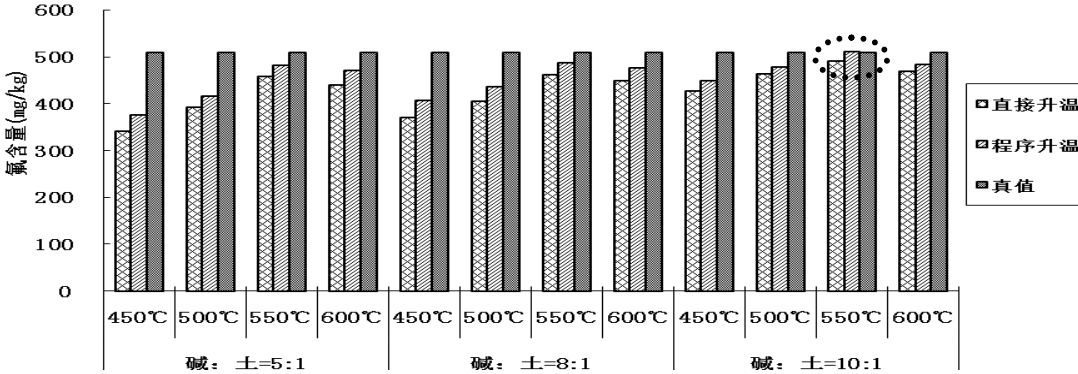


图 5-9 GBW07402 (GSS-2) 栗钙土

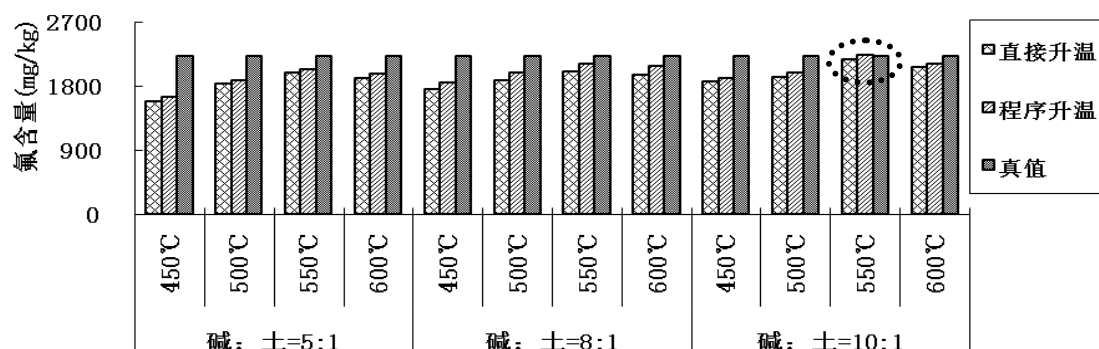
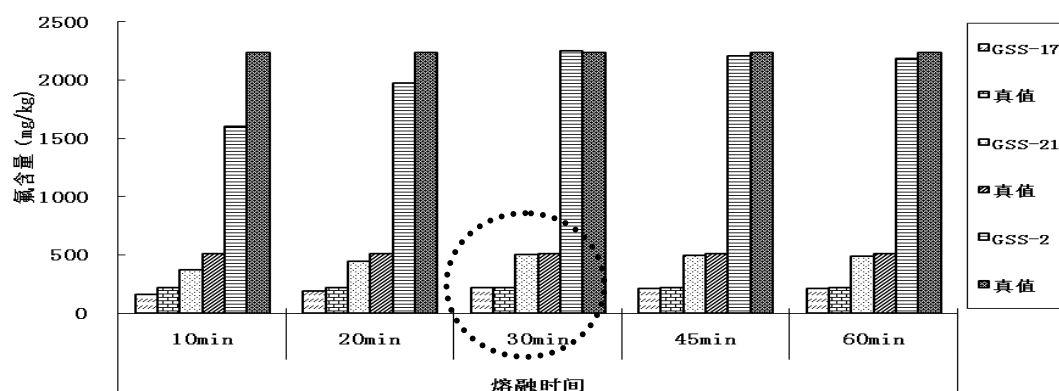


图 5-10 熔融时间选择实验结果



熔融条件小结：综上实验结果确定采取程序升温的熔融方法，程序升温熔融的过程为干燥加热预熔融由室温升至 300℃，稳定维持 10min 后，继续加热至 550℃ 稳定维持 30min 后关闭程序、电源，如果需要隔夜再操作，需要将炉温降至 300℃ 以下，否则过多延长熔融时间，样品熔融反应剧烈易出现爆沸外溢的现象，影响分析结果的精密度、准确度。

5.5.3.3 空白试样的制备

不加土壤样品，纯水为基体介质，按照制备 5.5.3.1 和 5.5.3.2 中土壤试液的制备方法制得空白试液：

① 水溶性氟化物空白试液制备：50mL 的纯水于 100mL 的聚乙烯瓶中常温（25℃±5℃）条件下超声浸提 30min 后静置，取上清液 40~45mL 于 50mL 聚乙烯离心管中，转速 4000r/min 条件下离心 5~10min。

② 全态氟化物空白试液制备：称取 2.0g 氢氧化钠（5.3.2），放入马弗炉中，常温升至 300℃ 稳定 10min，继续升温至 550℃ 稳定 30min，取出冷却至 80℃ 左右，用 50mL 煮沸后的热纯水（约 80℃~90℃）分 3~5 次浸取，转移至烧杯中直至融块完全溶解，溶液冷却后全部转入 100mL 容量瓶中，再缓慢加入 5.0mL 盐酸（5.3.4），不断摇动，用纯水（5.3.1）稀释至标线，摇匀。

5.6 分析步骤

5.6.1 干物质含量的测定

依据《土壤 干物质和水分测定 重量法》（HJ613-2011）测定土壤样品的干物质含量。

5.6.2 总离子强度调节缓冲溶液的选择

氟离子选择电极的构成与作用机理：氟离子选择电极由内参比电极（常用银-氯化银电极）、内充液（一定浓度的氟化钠与氯化钠混合溶液）与氟化镧晶片（掺有氟化钙和氟化锶，以提高导电性）组成。其中最核心的部件就是氟化镧晶片（晶片很薄）。将电极插入到待测离子的溶液时，溶液中的离子会被晶片吸附。同时，由于晶体缺陷的存在，还会发生离子的交换，从而在晶体膜表面建立了双电层结构，并产生膜电位，膜电位与温度、氟离子活度关系密切，膜电位产生机理可见总离子强度，pH环境，溶液中共存的其它离子对氟离子浓度测定的准确度存在影响。

总离子强度调节缓冲溶液（TISAB, Total Ionic Strength Adjustment Buffer）的作用主要有四个方面：

- ① 保持总离子强度，防止待测溶液由于离子活度之间的差异而引起误差；
- ② 掩蔽干扰离子，能与溶液中的铝和铁离子发生络合反应，将氟离子从铝、铁的络合物中有效的释放出来；
- ③ 保持溶液的 pH 环境在 5.0~6.5 之间，适宜氟化镧晶片吸附交换作用；
- ④ 加快离子交换平衡时间。

目前，依据国标法《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》（GB/T 22104-2008）、《土壤分析技术规范》（第二版）21.10.4 和 HJ480、HJ481 等相关内容小结，常用于土壤中氟化物测定的总离子强度调节缓冲溶液有两类：

① 柠檬酸三钠缓冲溶液（TISAB I）：pH 在 6.0~6.5 之间，适用于干扰物浓度较高的样品分析使用；

② 柠檬酸三钠-冰乙酸缓冲溶液（TISABII）：pH 在 5.0~5.5 之间，适用于干扰物少，较清洁的样品分析使用。

土壤样品基体复杂，水溶性氟化物和全态氟化物的测定试液含有一定量的金属离子干扰，以土壤标准样品 GBW07460（ASA-9）陕西黄棉土、GBW07415a（ASA-4a）湖北水稻土作为土壤水溶性氟化物的研究对象，GBW07403（GSS-3）山东掖县焦家黄棕壤、GBW07405（GSS-5）湖南七宝山矽卡岩铜多金属矿区黄红壤用于土壤全态氟化物的研究对象，分别配制 TISABI（1mol/L 的柠檬酸三钠缓冲溶液，（1+1）盐酸调节 pH=6.0~7.0）和 TISABII（58mL 的冰乙酸和 12g 柠檬酸三钠纯水溶解后，用氢氧化钠调节 pH=5.0~5.5）进行总离子强度调节缓冲溶液的选择实验，标准样品标准值依次为：ASA-9（ $7.7 \pm 0.8 \text{ mg/kg}$ ）、ASA-4a（ $4.1 \pm 0.7 \text{ mg/kg}$ ）、GSS-3（ $246 \pm 26 \text{ mg/kg}$ ）、GSS-5（ $603 \pm 28 \text{ mg/kg}$ ），实验数据统计见表 5-6。

表 5-6 总离子强度调节缓冲溶液选择实验结果

类别	名称	保证值 (mg/kg)	离子强度 调节剂	平行 6 次测定结果 (mg/kg)						RSD(%)	RE(%)
土壤水 溶性氟 化物	ASA-9 陕 西黄棉土	7.7±0.8	TISABI	8.4	7.5	7.4	7.8	7.6	8.1	4.9	1.3
			TISABII	7.3	7.1	6.4	5.9	7.4	6.5	8.7	-12.1
	ASA-4a 湖 北水稻土	4.1±0.7	TISABI	4.2	3.9	4.0	4.1	4.5	4.2	5.0	1.2
			TISABII	3.5	3.7	3.9	3.3	3.2	3.4	7.5	-14.6
土壤全 态氟化 物	GSS-3 山东 黄棕壤	246±26	TISABI	249	262	237	252	244	260	3.8	1.9
			TISABII	238	220	239	211	207	215	6.2	-9.9
	GSS-5 湖南 矿区黄红壤	603±28	TISABI	611	615	589	593	602	584	2.1	-0.7
			TISABII	586	531	533	579	564	542	4.3	-7.8

实验结果表明,使用 TISABI 缓冲溶液进行标准样品测定,四组实验结果的结果均合格,准确度高、精密度好;选用 TISABII 缓冲溶液进行标准样品测定,50%以上的实验结果不合格,测试结果普遍偏低,准确度不佳,精密度较差。因此,土壤氟化物测定中选择柠檬酸三钠缓冲溶液(TISABI)作为总离子强度调节缓冲溶液。

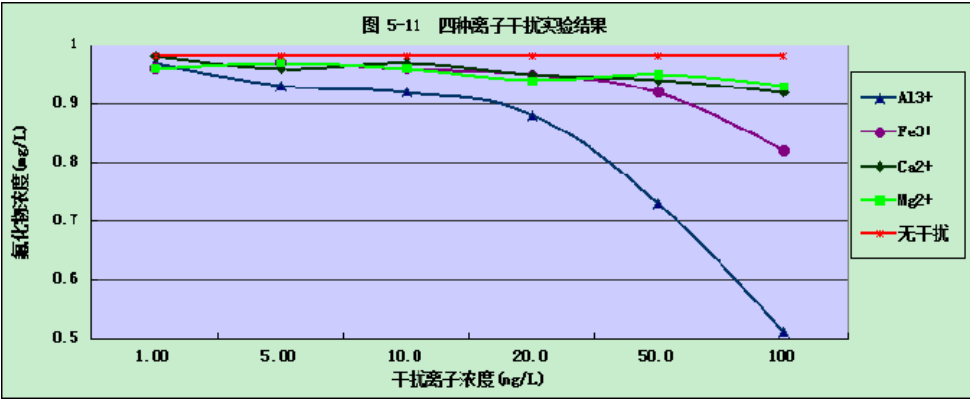
5.6.3 干扰与消除

离子选择电极法测定氟化物的常见干扰包括:Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Al³⁺金属离子易与 F⁻形成络合物,造成结果的负干扰。配制含氟化物浓度为 1.0mg/L 的标准样品,分别加入 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Al³⁺四种金属离子。实验结果显示, Ca²⁺、Mg²⁺离子浓度不大于 100mg/L, Fe³⁺离子浓度不大于 50mg/L, Al³⁺离子浓度不大于 10mg/L,不影响氟化物的测定结果,干扰实验数据见表 5-7,干扰项 100mg/L 浓度范围内与氟化物测定结果绘制曲线: Al³⁺离子的干扰作用最大, Fe³⁺离子干扰作用其次, Ca²⁺、Mg²⁺离子基本不干扰,见图 5-11。

表 5-7 1.00mg/L 的氟化物标准溶液与四种金属离子共存下的干扰实验数据

实验序号	干扰项	干扰离子浓度	氟化物测定浓度	3 次测定 RSD(%)
1	无	/	0.98	1.6
2	Al ³⁺	1.00	0.97	3.2
		5.00	0.93	3.7
		10.0	0.92	3.4
		20.0	0.88	3.9
		50.0	0.73	4.2
		100	0.51	4.9
3	Fe ³⁺	1.00	0.96	2.8
		5.00	0.97	2.5
		10.0	0.96	2.9
		20.0	0.95	3.4
		50.0	0.92	4.1
		100	0.82	4.6
4	Ca ²⁺	1.00	0.98	1.9
		5.00	0.96	2.3
		10.0	0.97	2.7
		20.0	0.95	2.2
		50.0	0.94	3.1
		100	0.92	3.4
5	Mg ²⁺	1.00	0.96	2.9
		5.00	0.97	3.7
		10.0	0.96	3.1
		20.0	0.94	4.3

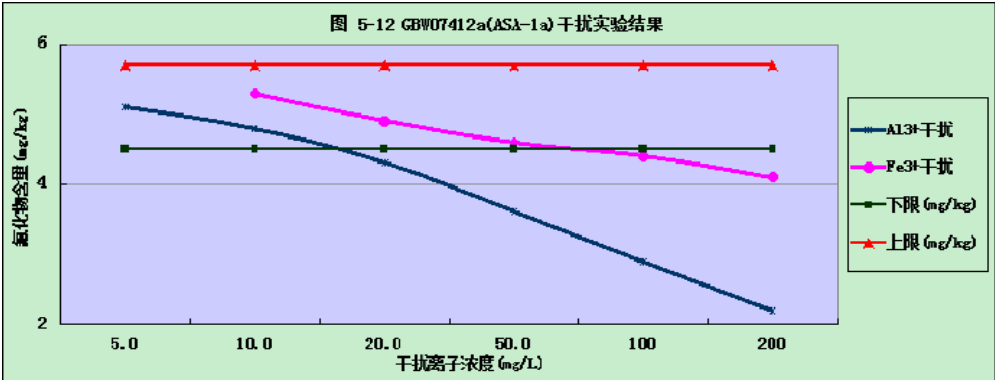
		50.0	0.95	3.2
		100	0.93	3.9

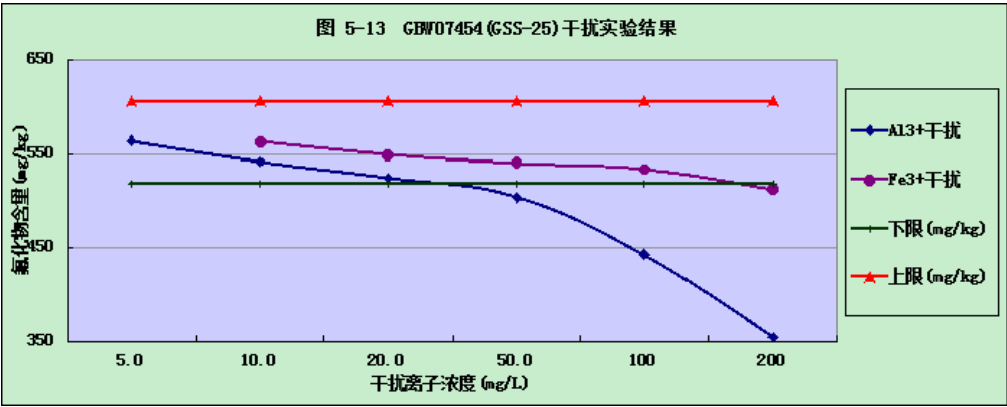


实验结果说明， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 金属离子浓度在 100mg/L 范围内对氟化物的测定没有显著干扰。选择 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 两种金属离子对土壤水溶性氟化物和土壤全态氟化物的测定进行干扰实验。以标准样品 GBW07412a(ASA-1a) 辽宁棕壤和 GBW07454(GSS-25)陕西省洛川黄土作为基体进行干扰实验，全氟干扰实验以熔融后浸提过程中加入干扰物再进行测定，数据见表 5-8。其中 ASA-1a 为土壤成分分析氟化物水溶性标准样品，GSS25 为土壤全态氟化物标准样品。

表 5-8 两种土壤标准样品的干扰实验结果

实验序号	干扰项	干扰离子浓度 (mg/L)	GBW07412a(ASA-1a) 辽宁棕壤		GBW07454(GSS-25) 陕西省洛川黄土	
			测定均值 (mg/kg)	三次测定 RSD(%)	测定均值 (mg/kg)	三次测定 RSD(%)
1	无	/	5.3	3.8	576	2.4
2	Al ³⁺	5.00	5.1	4.1	564	2.0
		10.0	4.8	5.2	542	2.1
		20.0	4.3	4.7	525	1.8
		50.0	3.6	5.8	504	2.3
		100	2.9	5.2	443	2.6
		200	2.2	5.3	354	4.8
3	Fe ³⁺	10.0	5.3	3.5	563	2.2
		20.0	4.9	3.1	549	2.9
		50.0	4.6	4.5	541	2.1
		100	4.4	4.7	534	2.5
		200	4.1	5.7	513	3.1





实验结果显示，见图 5-12、图 5-13，200mg/L 浓度范围内，Fe³⁺、Al³⁺两种金属离子对土壤水溶性氟化物和土壤全态氟化物的测定存在不同程度的干扰。当含有 Fe³⁺离子浓度 100mg/L，Al³⁺离子浓度 20mg/L 时，水溶性氟化物测定呈现较大负干扰，标准样品测定结果均不合格；当含有 Fe³⁺离子浓度 200mg/L，Al³⁺离子浓度 50mg/L，土壤全态氟化物测定呈现较大负干扰，标准样品测定结果均不合格。

干扰消除：土壤中的 Ca、Mg、Fe、Al 多以氧化态存在，以水溶性离子态存在浓度水平较低，通常只有零点几毫克每升，干扰能力较弱；全态氟化物的碱熔融温度为 550℃，不足以将大部分金属氧化态分解为离子态，干扰能力有限。通常情况下，利用 Fe³⁺、Al³⁺两种金属离子的在弱碱性条件下可以形成胶体或沉淀的属性，土壤全氟测定中增加氢氧化钠的加入量（0.5g~2.0g）可以去除干扰，即以表 5-8 中标准样品 GBW07454 (GSS-25) 陕西省洛川黄土为试验对象，向加入 Fe³⁺、Al³⁺两种金属离子 200mg/L 浓度范围内，对氟化物测定有显著干扰的样品中依次（Al³⁺浓度由 20.0mg/L 到 200mg/L，Fe³⁺浓度由 100mg/L 到 200mg/L）加入 0.5g、1.0g、1.5g 和 2.0g 氢氧化钠，样品测定结果均合格，测定值与标准值的相对误差 RE%=-1.2%~1.4%；当土壤样品水溶性氟化物试液中含有一定浓度水平的氟化物时，通过减少试液绝对取样量（2.0mL~5.0mL）能够消除干扰，即以表 5-8 中标准样品 GBW07412a (ASA-1a) 辽宁棕壤为试验对象，按照 Fe³⁺、Al³⁺两种金属离子干扰浓度由低到高的顺序，分别移取浸提液体积为 2.0mL、3.0mL、4.0mL 和 5.0mL，样品测定结果均合格，测定值与标准值的相对误差 RE%=-3.9%~2.0%。

浸提液中的铝离子对氟化物的干扰能力最强，土壤样品中的铝含量处于常量级别。因此，为了进一步了解土壤样品在上述水溶性氟化物和全态氟化物浸提条件下的金属铝溶出浓度，编制组对 3 种土壤水溶性氟化物标准样品、10 种土壤全态氟化物标准样品和 10 种土壤实际样品中的铝溶出量进行测定，实验结果见表 5-9。

表 5-9 土壤样品在氟化物浸提条件下溶出铝含量的测试结果

编号	属性	元素 TAl 结果 (mg/L)	元素 TAl 结果 (mg/kg)	质量含量 (%)	保证值(%)	样品类型
1	内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土	4.830	12075	1.21	10.31±0.10	全态氟化物标准样品
2	山东掖县焦家黄棕壤	5.47	13665	1.37	12.24±0.09	全态氟化物标准样品
3	湖南七宝山矽卡岩铜多金属矿区黄红壤	7.86	19645	1.96	21.58±0.15	全态氟化物标准样品
4	广东徐闻玄武岩砖红壤	8.00	20000	2.00	29.26±0.34	全态氟化物标准样品

5	洪泽湖积物	5.51	13770	1.38	13.38±0.12	全态氟化物标准样品
6	内蒙古乌拉特后旗沙化土	4.43	11085	1.11	9.65±0.09	全态氟化物标准样品
7	青海省海晏县棕漠土	4.80	12005	1.20	11.02±0.10	全态氟化物标准样品
8	新疆石河子市灰钙土	6.40	16005	1.60	11.96±0.09	全态氟化物标准样品
9	广东省阳江市南海滩涂沉积物	6.93	17330	1.73	13.58±0.19	全态氟化物标准样品
10	陕西省洛川黄土	5.82	14545	1.45	11.76±0.13	全态氟化物标准样品
11	辽宁棕壤	0.139	13.92	0.001	/	水溶性氟化物标准样品
12	河南黄潮土	0.056	5.56	0.001	/	水溶性氟化物标准样品
13	新疆灰钙土	0.178	17.78	0.002	/	水溶性氟化物标准样品
14	石臼湖晶桥河口	5.19	12975	1.30	/	全态氟化物实际样品
15	傅家边	7.86	19645	1.96	/	全态氟化物实际样品
16	WF13035002001	4.66	11650	1.17	/	全态氟化物实际样品
17	ZH13015001001	5.97	14935	1.49	/	全态氟化物实际样品
18	WF12029016001	8.52	21310	2.13	/	全态氟化物实际样品
19	秦淮河大桥	8.71	21785	2.18	/	全态氟化物实际样品
20	WF11308002001	6.50	16260	1.63	/	全态氟化物实际样品
21	HP78-4-1	0.682	1705	0.17	/	全态氟化物实际样品
22	固城湖-1	6.43	16065	1.61	/	全态氟化物实际样品
23	化工厂界-4	7.35	18375	1.84	/	全态氟化物实际样品

结果显示, 3 种土壤水溶性氟化物标准样品浸提液中的铝质量浓度均小于 0. 200mg/L; 10 种土壤全态氟化物标准样品和 10 种实际样品浸提液中铝质量浓度均小于 10. 0mg/L, 对照土壤标准样品证书中的 Al_2O_3 的质量含量, 换算后发现, 全氟化物高温碱熔融条件下铝总溶出量约为证书标准值的 40%~50%之间, 证实以上土壤样品浸提液中铝离子的浓度普遍低于干扰浓度上限值。

5. 6. 4 分析

5. 6. 4. 1 空白试验

不加土壤样品, 纯水为介质, 按照 5. 5. 4. 3 空白试液制备和绘制标准曲线相同条件进行操作, 水溶性氟化物空白和全态氟化物空白样品分别测定。空白样品(水溶性和全态)中氟化物的测定浓度均要求低于方法检出限, 满足空白质量控制要求。

5. 6. 4. 2 校准曲线

标准贮备液, 可以选择市售有证标准溶液, 也可以恒重、干燥固体基准试剂, 称重配制标准溶液。

本标准使用市售有证标准物质， $\rho_{(F^-)}=500\text{mg/L}$ 的氟化物标准溶液作为贮备液。准确移取 10.00mL 氟化物标准贮备液，纯水（5.3.1）定容于 100mL 的容量瓶中，混匀，制得 $\rho_{(F^-)}=50.0\text{mg/L}$ 氟化物标准使用液。分别移取 0.10mL、0.20mL、0.40mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、10.0mL 的氟化物标准使用液于 50mL 的容量瓶中，依次加入 10.0mL 空白试液、10.0mL 的柠檬酸三钠总离子强度调节缓冲溶液，纯水（5.3.1）定容至标线，混匀。以电位-氟含量对数（ $E - \lg m$ ）为参数绘制标准曲线，氟化物标准曲线测试数据见表 5-10。

表 5-10 氟化物标准曲线测试数据表

样品类别	项目名称	空白	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
土壤 水溶性氟 化物	含量 $m(\mu\text{g})$	0	0	0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200	500
	$\lg m$	-	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699
	电位 $E(\text{mv})$	164.1	165.1	162.9	144.3	126.7	109.2	85.6	68.9	53.2	29.7
	标准曲线	$E = -57.1 \lg m + 184$									
	相关性	$r = 0.9998$									
土壤 全态氟化 物	含量 $m(\mu\text{g})$	0	0	0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200	500
	$\lg m$	-	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699
	电位 $E(\text{mv})$	158.1	157.4	156.9	138.8	120.2	102.6	80.7	62.3	46.4	25.9
	标准曲线	$E = -56.6 \lg m + 177$									
	相关性	$r = 0.9996$									

5.6.4.3 测定

① 土壤水溶性氟化物浸出液的测定：准确移取上清液 10.0mL（可根据土壤样品氟化物含量选择取液量，最大体积不大于 40mL）于 50mL 容量瓶中，加入 10.0mL 总离子强度缓冲溶液（5.3.7），纯水（5.3.1）定容至刻度线，混匀后转移至 100mL 聚乙烯烧杯中，放入聚乙烯磁力搅拌子，置于磁力搅拌器上，插入氟离子选择电极、饱和甘汞电极（或氟离子复合电极）测定，待仪器读数稳定，记录响应值。

② 土壤全氟浸提液的测定：准确移取试液的上清液 10.0mL（可根据土壤样品氟化物含量选择取液量，最大体积不大于 40mL）至 50mL 小烧杯中，加入 1 滴~2 滴溴甲酚紫指示剂（5.3.6），边搅拌边逐滴加入盐酸（5.3.4），直至溶液由蓝紫色（ $\text{pH} \geq 6.8$ ）突变为黄色（ $\text{pH} \leq 5.2$ ）为止，将溶液完全转移至 50.0mL 容量瓶中。加入 10.0mL 总离子强度缓冲溶液（5.3.7），纯水（5.3.1）定容至刻度线，混匀。然后转移至 100mL 聚乙烯烧杯中，放入聚乙烯磁力搅拌子，置于磁力搅拌器上，插入氟离子选择电极、饱和甘汞电极（或氟离子复合电极）测定，待仪器读数稳定，记录响应值。

（注：每次测量前，要用纯水（5.3.1）充分冲洗电极，并用滤纸吸取水分；根据电位响应值计算氟化物含量，或应用内置曲线直接读数（浓度）的方法测定。）

③ 测定过程中注意保持试样温度恒定，按照与绘制标准曲线相同条件测定空白和试样的电位响应值（从空白溶液开始由低浓度到高浓度顺序依次进行测定），对照（ $E - \lg m$ ）曲线，换算得到相应的氟化物含量。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 土壤水溶性氟化物

土壤水溶性氟化物的含量 ω (mg/kg) 按下式计算:

$$\omega = \frac{m_1}{m \times w_{dm}} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中:

ω ——土壤样品中水溶性氟化物的含量(质量分数), mg/kg;

m_1 ——由标准曲线算得的试样中氟化物的质量, μg ;

m ——称取土壤样品的质量, g;

w_{dm} ——土壤样品的干物质含量, %;

V_1 ——土壤样品浸出液总体积, mL;

V_2 ——测定时吸取样品试液体积, mL。

5.7.2 土壤全态氟化物

土壤全态氟化物的含量 ω (mg/kg) 按下式计算:

$$\omega = \frac{m_1}{m \times w_{dm}} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中:

ω ——土壤样品有全态氟化物的含量(质量分数), mg/kg;

m_1 ——由标准曲线算得的试样中氟化物的质量, μg ;

m ——称取土壤样品的质量, g;

w_{dm} ——土壤样品的干物质含量, %;

V_1 ——土壤样品浸提液定容总体积, mL;

V_2 ——测定时吸取样品试液体积, mL。

5.7.3 结果表示

对于土壤水溶性氟化物测定, 结果 $< 10.0\text{mg/kg}$ 的保留到小数点后一位, 结果 $\geq 10.0\text{mg/kg}$ 的保留三位有效数字。

对于土壤全态氟化物的测定, 结果保留到整数位。

5.8 方法检出限和测定下限试验

5.8.1 方法检出限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)附录 A.1.4 要求, 依据(5.6.4)进行标准曲线绘制并制备测定空白样品电位, 将空白电位在标准曲线图上标记, 沿该电位点作平行于 X 轴(氟含量的对数)的直线交于曲线直线部分延长线对应的 X 值算得的氟含量即为检出限。

按照附录 A.1.1 检出限一般方法, 通过空白低浓度加标样品平行多组测试数据计算方法的检出限, 空白样品中加入 $5.0\mu\text{g}$ 氟化物制得低浓度含氟样品, 平行重复不少于 7 次测定, 按以下公式计算方法检出限(MDL)。

MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S

式中：n——样品平行测定次数；
t——自由度为 n-1，置信度为 99%的 t 分布（单侧）；
S——n 次平行测定的标准偏差。

5.8.2 方法测定下限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）附录 A.2 要求，以 4 倍检出限作为测定下限。方法检出限、测定下限的测试结果见表 5-11、5-12。

表 5-11 方法检出限和测定下限试验数据表（依据 A.1.4）

样品类别		标准曲线及空白样品测定									检出限	测定下限 (μg)	
		空白	空白	1	2	3	4	5	6	7	(μg)		
土壤 水溶性氟	含量 ω(μg)	0	0	5	10	20	50	100	200	500	2.2	8.8	
	lgω	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699			
	电位值(mv)	164.4	164.5	144.3	126.7	109.2	85.6	68.9	53.2	29.7	164.4		
	标准曲线	E =-57.1lgω+184											
	相关性	r=0.9998											
土壤 全氟	含量 ω(μg)	0	0	5	10	20	50	100	200	500	2.3	9.2	
	lgω	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699			
	电位值(mv)	156.6	156.7	138.8	120.2	102.6	80.7	62.3	46.4	25.9	156.6		
	标准曲线	E =-56.6lgω+177											
	相关性	r=0.9996											

试验数据显示，离子选择电极法方法检出限的结果与标准曲线绘制、空白电位稳定性关系密切，土壤水溶性氟化物和全态氟化物的标准曲线绘制和空白试样测定步骤和仪器响应有一定差异，但检出限和测定下限结果比较接近，检出限分别为 2.2 μg 和 2.3 μg；测定下限分别为 8.8 μg 和 9.2 μg。

另外，选择配制空白低浓度加标（加标量为 5.0 μg）样品三组，每组平行 7 次测定，n=7，经查表得 t_{(0.99, n-1)}=3.143，按照公式计算得土壤水溶性氟化物检出限为 2.1 μg，测定下限为 8.4 μg；土壤全态氟化物检出限为 2.2 μg，测定下限为 8.8 μg。

表 5-12 方法检出限、测定下限测试数据表（依据 A.1.1）

编号	A 组		B 组		C 组	
	水溶性氟	全氟	水溶性氟	全氟	水溶性氟	全氟
1	5.7	6.5	4.6	5.7	6.1	6.6
2	5.9	6.0	5.9	5.8	5.8	5.8
3	6.3	5.3	4.9	6.5	6.6	7.2
4	6.1	6.5	4.8	6.9	5.7	6.7
5	6.7	6.7	5.2	5.2	6.7	6.1
6	5.6	7.0	4.7	5.4	7.3	6.6
7	4.6	5.5	5.8	6.7	6.5	5.1

S(μg)	0.66	0.63	0.53	0.67	0.56	0.69
$t_{(0.99, n-1)}$	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限(μg)	2.07	1.98	1.67	2.11	1.76	2.17
校正检出限(μg)	2.1	2.0	1.7	2.2	1.8	2.2
检测下限(μg)	8.4	8.0	6.8	8.8	7.2	8.8

结论：当土壤称样量为 5.0g 时，土壤水溶性氟化物测定方法的检出限为 0.5mg/kg，测定下限为 2.0mg/kg；当土壤称样量为 0.2g 时，土壤全态氟化物测定方法检出限为 13mg/kg，测定下限为 50mg/kg。

5.9 方法精密度测试数据

5.9.1 土壤实际样品的筛选

土壤实际样品种类多，基体复杂，水溶性氟化物和全态氟化物的含量水平差异大，本着全面覆盖土壤类别，涉及不同含氟量水平的原则，编制组从市站 2011 年～2013 年的土壤留样库中初步选择了 22 个实际土壤样品分别测试水溶性氟化物和全态氟化物的含量，统计测试结果见表 5-13。

表 5-13 初选实际土壤样品氟化物氟化物测试数据

编号	土壤名称	属性	全态氟化物 (mg/kg)	水溶性氟化物 (mg/kg)	备注
1	石臼湖晶桥河口	棕红	309	7.6	√
2	溧水环保局	棕黄	407	4.3	
3	傅家边	黄红	378	4.7	√
4	东屏政府	棕红	363	4.0	
5	柘塘政府	棕	416	7.2	
6	ZH13015002001	棕黑	430	10.6	
7	WF13035002001	棕黄	363	2.5	√
8	ZH13015001001	深棕	454	8.3	√
9	ZH13016002001	棕	509	6.4	
10	WF12029016001	棕黑	501	11.6	√
11	HJ13022002001	深棕	495	4.3	
12	HJ13018001001	深棕	438	3.6	
13	九乡河口	棕	502	5.7	
14	WT12020016001	黄	553	4.3	
15	秦淮河大桥	黑棕	528	10.1	√
16	WF11308002001	黄红	677	2.7	√
17	WT11258006001	黄	445	3.8	
18	HP78-5-1	白	10603	3.3	
19	HP78-6-1	灰白	11581	2.7	
20	HP78-4-1	黄白	11437	3.3	√
21	固城湖-1	棕	466	4.9	√
22	化工厂界-4	红	576	6.9	√

注：标记“√”的土壤样品具有较好的代表性，样品量较多，可用于方法验证。

根据初选实际样品外观属性和测试结果，综合考虑土壤外观属性与氟化物含量状况，编制组最终选择了编号为 1、3、7、8、10、15、16、20、21、22 的 10 个土壤样品进行方法精密度验证。重新编码后，分别取少量样品于 105℃ 下，干燥 8h 后，贮存于干燥器中。样品信息见表 5-14。

表 5-14 用于精密度测试的实际样品信息表

重新编号	土壤名称	属性	原编号	氟化物属性	采样时间
A-1	石臼湖晶桥河口	棕红	1	水溶性、全态	2013 年
A-2	傅家边	黄红	3	水溶性、全态	2013 年
A-3	WF13035002001	棕黄	7	水溶性、全态	2013 年
A-4	ZH13015001001	深棕	8	水溶性、全态	2013 年
A-5	WF12029016001	棕黑	10	水溶性、全态	2012 年
A-6	秦淮河大桥	黑棕	15	水溶性、全态	2012 年
A-7	WF11308002001	黄红	16	水溶性、全态	2011 年
A-8	HP78-4-1	黄白	20	水溶性、全态	2011 年
A-9	固城湖-1	棕	21	水溶性、全态	2012 年
A-10	化工厂界-4	红	22	水溶性、全态	2013 年

5.9.2 土壤水溶性氟化物精密度

按照 5.5、5.6、5.7 中制备、测试和计算步骤，分别进行样品平行 6 次测试土壤水溶性氟化物的含量，计算标准偏差和相对标准偏差，统计结果见表 5-15。

表 5-15 土壤水溶性氟化物精密度测定结果

平行样编号		实际土壤样品(水溶性氟化物)									
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
测定结果 (mg/kg)	1	7.4	4.4	2.4	8.7	10.9	10.3	2.9	3.3	4.6	6.9
	2	7.9	4.9	2.7	8.1	11.8	9.5	2.6	3.6	5.3	7.3
	3	7.7	4.5	2.6	8.2	10.9	9.8	2.5	3.4	4.8	7.0
	4	8.3	5.1	2.4	7.8	11.2	10.6	2.4	2.9	5.1	7.1
	5	7.6	4.7	2.2	7.6	10.4	10.1	2.8	3.2	4.7	6.5
	6	8.0	4.6	2.7	8.3	11.7	9.9	2.4	3.4	4.9	6.8
平均值 $\bar{X}$ (mg/kg)		7.8	4.7	2.5	8.1	11.2	10.0	2.6	3.3	4.9	6.9
标准偏差 S (mg/kg)		0.32	0.26	0.20	0.39	0.53	0.39	0.21	0.24	0.26	0.27
相对标准偏差 RSD(%)		4.1	5.5	8.0	4.8	4.7	3.9	8.1	7.3	5.3	3.9

结论：该方法对土壤水溶性氟化物最小含量为 2.5mg/kg，最大含量为 11.2mg/kg 的实际样品平行 6 次测定，测试结果的相对标准偏差 RSD=3.9%~8.1%。

5.9.3 土壤全态氟化物精密度

按照 5.5、5.6、5.7 中制备、测试和计算步骤，分别进行样品平行 6 次测试土壤全态氟化物的含量，计算标准偏差和相对标准偏差，统计结果见表 5-16。

表 5-16 土壤全态氟化物精密度测定结果

平行样编号		实际土壤样品(全态氟化物)									
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
测定结果 (mg/kg)	1	283	371	355	471	478	545	707	12141	479	549
	2	301	385	359	448	517	511	665	10894	501	581
	3	329	392	387	462	525	547	679	12006	453	523
	4	313	364	375	457	518	524	653	11392	495	562
	5	291	365	386	446	480	503	621	10947	514	597

	6	322	389	362	454	493	539	729	11495	477	616
平均值 $\bar{X}$ (mg/kg)		307	378	371	456	502	528	676	11479	487	571
标准偏差 S (mg/kg)		18.0	12.5	14.0	9.3	20.7	18.4	38.6	519	21.5	33.7
相对标准偏差 RSD(%)		5.9	3.3	3.8	2.0	4.1	3.5	5.7	4.5	4.4	5.9

结论：该方法对土壤全态氟化物最小含量 307mg/kg，最大含量 11479mg/kg 的实际样品平行 6 次测定，测试结果的相对标准偏差 RSD=2.0%~5.9%。

5.10 方法准确度测试数据

5.10.1 土壤实际样品加标测试

对 5.9 中选择的 10 个实际样品加入 $\rho_{(F^-)}=500\text{mg/L}$ 的氟化物标准溶液进行加标回收实验，对含氟量较高的样品采用基准氟化钠试剂进行固体加标，氟化钠试剂经 $105^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2h，干燥冷却后再进行称重。根据实际样品的水溶性氟化物含量，加入氟化物标准溶液体积分别为 $50\mu\text{L}$ 、 $100\mu\text{L}$ 、 $200\mu\text{L}$ ，样品以 5.0g 称样量计，标准加入量依次为 5.0mg/kg、10.0mg/kg、20.0mg/kg（若称取固体氟化钠试剂分别为 0.10mg、0.11mg 和 0.22mg，称样量为 5.0g 时的标准加入量依次为 9.0mg/kg、10.0mg/kg 和 19.9mg/kg）。土壤水溶性氟化物实际样品加标测试数据见表 5-17，经统计，该方法实际土壤样品的加标量在 5.0mg/kg~20.0mg/kg 范围内的加标回收率为 82.0%~96.5%。

表 5-17 土壤水溶性氟化物实际样品加标回收试验结果

土壤编号		土壤实际样品水溶性氯化物的测定结果(mg/kg)									加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	均值	加标量	回收量	
A-1	本底	7.4	7.9	7.7	8.3	7.6	8.0	7.8	10.0	8.6	86.0
	加标后	16.5	17.2	16.6	16.4	15.7	16.1	16.4			
A-2	本底	4.4	4.9	4.5	5.1	4.7	4.6	4.7	5.0	4.1	82.0
	加标后	8.7	9.1	8.6	9.3	8.5	8.6	8.8			
A-3	本底	2.4	2.7	2.6	2.4	2.2	2.7	2.5	5.0	4.4	88.0
	加标后	7.1	6.9	7.3	6.7	6.6	6.8	6.9			
A-4	本底	8.7	8.1	8.2	7.8	7.6	8.3	8.1	10.0	8.9	89.0
	加标后	17.6	16.8	16.9	17.1	16.2	17.3	17.0			
A-5	本底	10.9	11.8	10.9	11.2	10.4	11.7	11.2	20.0	19.3	96.5
	加标后	29.4	31.7	30.8	29.5	30.2	31.3	30.5			
A-6	本底	10.3	9.5	9.8	10.6	10.1	9.9	10.0	19.9	18.7	94.0
	加标后	29.2	28.0	27.9	29.4	30.1	28.0	28.8			
A-7	本底	2.9	2.6	2.5	2.4	2.8	2.4	2.6	5.0	4.2	84.0
	加标后	7.1	6.8	7.3	7.1	6.5	6.2	6.8			
A-8	本底	3.3	3.6	3.4	2.9	3.2	3.4	3.3	5.0	4.8	96.0
	加标后	7.9	8.5	8.0	8.1	8.2	8.0	8.1			
A-9	本底	4.6	5.3	4.8	5.1	4.7	4.9	4.9	9.0	8.2	91.1
	加标后	13.1	13.4	13.2	13.7	12.6	12.3	13.1			
A-10	本底	6.9	7.3	7.0	7.1	6.5	6.8	6.9	9.0	7.9	87.8
	加标后	14.8	15.4	14.7	15.3	14.2	14.5	14.8			

根据实际样品全态氟化物含量，加入 $\rho_{(F^-)}=500\text{mg/L}$ 氟化物标准溶液体积分别为 0.20mL、0.40mL、2.00mL，样品以 0.2g 称样量计，标准加入量依次为 500mg/kg、

1000mg/kg、5000mg/kg（若称取固体氟化钠试剂分别为 0.22mg、0.44mg 和 2.21mg，称样量为 0.2g 时的标准加入量依次为 500mg/kg、1000mg/kg 和 5000mg/kg）。土壤全态氟化物实际样品加标测试数据见表 5-18，经统计，该方法实际土壤样品的加标量在 500mg/kg～5000mg/kg 范围内的加标回收率为 89.8%～111%。

表 5-18 土壤全态氟化物实际样品加标回收试验结果

土壤编号		土壤实际样品全态氟化物的测定结果(mg/kg)									加标回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	均值	加标量	回收量	
A-1	本底	283	301	329	313	291	322	307	500	477	95.4
	加标后	754	775	782	793	806	791	784			
A-2	本底	371	385	392	364	365	389	378	500	514	103
	加标后	849	875	913	898	904	910	892			
A-3	本底	355	359	387	375	386	362	371	500	482	96.4
	加标后	831	827	852	864	905	838	853			
A-4	本底	471	448	462	457	446	454	456	500	461	92.2
	加标后	935	922	919	914	903	910	917			
A-5	本底	478	517	525	518	480	493	502	500	452	90.4
	加标后	952	943	953	1002	931	944	954			
A-6	本底	545	511	547	524	503	539	528	1000	898	89.8
	加标后	1426	1405	1451	1439	1410	1423	1426			
A-7	本底	707	665	679	653	621	729	676	1000	1059	106
	加标后	1762	1739	1744	1697	1676	1791	1735			
A-8	本底	12141	10894	12006	11392	10947	11495	11479	5000	5568	111
	加标后	17402	16709	17643	16857	16536	17135	17047			
A-9	本底	479	501	453	495	514	477	487	500	469	93.8
	加标后	926	951	973	977	967	940	956			
A-10	本底	549	581	523	562	597	616	571	1000	956	95.6
	加标后	1498	1527	1506	1548	1533	1551	1527			

5.10.2 土壤标准样品测试

土壤标准物质品种多样，编制组购置中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所的土壤成分分析标准物质共计 18 个，其中土壤水溶性氟化物标准样品 7 个，土壤及沉积物全态氟化物标准样品 11 个。样品类型覆盖栗钙土、黄红壤、沙化土、棕漠土、灰钙土、黄棕壤、黄土、水稻土、黄潮土、棕壤及湖泊、海滩、江河三类区域的沉积物，具有一定的代表性。选购的标准样品见表 5-19，1～11 号为土壤全态氟化物的标准物质，12～18 号为土壤水溶性氟化物的标准物质。

表 5-19 土壤标准物质统计表

序号	标准编号	代码	土壤属性	外观	全氟含量 (mg/kg)	水溶性氟含 量(mg/kg)	备注 (验证)
1	GBW07402	GSS-2	内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土	棕黄	2240±112	/	√
2	GBW07403	GSS-3	山东掖县焦家黄棕壤	棕黄	246±26	/	
3	GBW07405	GSS-5	湖南七宝山矽卡岩铜多金属矿区	黄红	603±28	/	
4	GBW07407	GSS-7	广东徐闻玄武岩砖红壤	砖红	321±29	/	
5	GBW07423	GSS-9	洪泽湖积物	棕	504±19	/	
6	GBW07446	GSS-17	内蒙古乌拉特后旗沙化土	黄	219±20	/	√
7	GBW07448	GSS-19	青海省海晏县棕漠土	棕黑	466±14	/	
8	GBW07450	GSS-21	新疆石河子市灰钙土	棕黄	510±31	/	
9	GBW07453	GSS-24	广东省阳江市南海滩涂沉积物	棕	524±40	/	
10	GBW07454	GSS-25	陕西省洛川黄土	黄	561±43	/	√
11	GBW07456	GSS-27	江苏省张家港长江沉积物	棕黄	650±40	/	
12	GBW07459	ASA-8	新疆灰钙土	棕	/	10.8±1.3	√
13	GBW07460	ASA-9	陕西黄棉土	黄	/	7.7±0.8	
14	GBW07461	ASA-10	安徽潮土	棕	/	11.4±1.3	
15	GBW07412a	ASA-1a	辽宁棕壤	棕黑	/	5.1±0.6	√
16	GBW07413a	ASA-2a	河南黄潮土	黄	/	14.6±1.5	√
17	GBW07415a	ASA-4a	湖北水稻土	棕黄	/	4.1±0.7	
18	GBW07416a	ASA-5a	江西红壤	红	/	(-0.75)	

注：标记“√”的土壤标准样品具有较好的代表性，样品量充足，备用于实验室间方法验证。

样品按照 5.5、5.6、5.7 相关内容制备样品试液、测定氟化物含量并进行结果计算，每例样品平行六次测定，对该方法的精密度、准确度同时进行验证，土壤水溶性氟化物测定结果见表 5-20。统计发现除了 ASA-5a 江西红壤（证书提供的结果为参考值）外其他 6 个标准样品测定结果均合格，满足证书参数要求，土壤氟化物含量为（4.1~14.6）mg/kg，平行 6 次测定 RSD%=5.2%~7.0%，相对误差 RE%=-3.9%~4.9%，该方法满足土壤标准物质的准确度要求。

表 5-20 土壤标准样品水溶性氟化物测定结果

土壤编号与类型		土壤标准样品水溶性氟化物(mg/kg)								相对标准偏差 RSD(%)	相对误差 RE(%)
		1	2	3	4	5	6	均值	标准偏差		
ASA-8	新疆灰钙土	10.2	10.9	10.4	9.8	11.3	11.1	10.6	0.58	5.5	-1.9
ASA-9	陕西黄棉土	7.1	7.9	8.4	8.2	7.6	8.3	7.9	0.50	6.3	2.6
ASA-10	安徽潮土	10.8	10.6	12.3	11.7	12.4	11.9	11.6	0.76	6.6	1.8
ASA-1a	辽宁棕壤	4.7	5.1	5.3	4.8	4.6	5.0	4.9	0.26	5.3	-3.9
ASA-2a	河南黄潮土	14.4	15.6	13.8	15.3	15.9	15.0	15.0	0.78	5.2	2.7
ASA-4a	湖北水稻土	4.0	4.3	4.5	3.9	4.4	4.7	4.3	0.30	7.0	4.9
ASA-5a	江西红壤	0.9	0.5	0.6	0.3	0.7	0.5	0.6	0.21	/	/

土壤全态氟化物测定结果见表 5-21，土壤全态氟化物含量为（219~2240）mg/kg 范围内的 11 个标准样品的测定结果均满足证书合格要求，平行 6 次测定 RSD%=1.4%~4.9%，

相对误差 RE%=-4.1%~3.6%，该方法满足土壤标准物质的准确度要求。

表 5-21 土壤标准样品全态氟化物测定结果

土壤编号及		土壤标准样品全态氟化物(mg/kg)								相对标准偏差 RSD(%)	相对误差 RE(%)
		1	2	3	4	5	6	均值	标准偏差		
GSS-2	内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土	2229	2314	2292	2283	2306	2195	2270	47.3	2.1	1.3
GSS-3	山东掖县焦家黄棕壤	235	231	227	251	249	223	236	11.6	4.9	-4.1
GSS-5	湖南七宝山矽卡岩铜多金属矿区黄红壤	613	627	605	594	611	628	613	13.0	2.1	1.7
GSS-7	广东徐闻玄武岩砖红壤	342	327	315	311	319	336	325	12.2	3.8	1.2
GSS-9	洪泽湖积物	509	501	493	495	488	504	498	7.7	1.5	-1.2
GSS-17	内蒙古乌拉特后旗沙化土	202	222	213	228	215	210	215	9.1	4.2	-1.8
GSS-19	青海省海晏县棕漠土	457	461	455	452	470	459	459	6.2	1.4	-1.5
GSS-21	新疆石河子市灰钙土	486	493	509	515	494	521	503	14.0	2.8	-1.4
GSS-24	广东省阳江市南海滩涂沉积物	497	504	515	526	510	532	514	13.2	2.6	-1.9
GSS-25	陕西省洛川黄土	585	568	579	597	566	591	581	12.4	2.1	3.6
GSS-27	江苏省张家港长江沉积物	627	635	653	640	663	628	641	14.4	2.2	-1.4

因此，该方法对土壤标准样品的水溶性氟化物和全态氟化物测定结果精密度良好，准确度满足标准物质测定要求，结果均合格。

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 校准

每批次样品分析应配制相应的标准曲线，水溶性氟化物与全态氟化物的分析标准曲线需要分别配制，若离子计带有并使用内置曲线，应选择相差一个数量级含量的氟化物标准溶液进行两点校准，标准曲线相关性要求满足 ≥ 0.9990 ；根据 Nernst 方程，温度在 20℃~25℃之间时，氟离子浓度每改变 10 倍，电极电位变化 $58.0 \pm 1.0\text{mv}$ ，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 $58.0 \pm 2.0\text{mv}$ 。

5.11.2 空白

每批样品，应同步分析至少两个实验室全程序空白。空白测试结果应不大于方法的检出限，否则应分析实验室用水质量、试剂纯度、器皿洁净度及仪器响应性能等原因，并采取措施排除实验室环境、试剂和器皿等污染后，重新分析同批样品。

5.11.3 仪器核查

样品测定前首先核查零浓度点，记录电位值，应符合仪器及电极的使用说明要求。

每批样品或每 30 个样品至少应带一个校准系列零浓度点和中间浓度校准点，零浓度点测定值应低于方法检出限，中间浓度校准点测定结果应与其真实浓度相对误差 $\leq 10\%$ ，以保证标准曲线的适用性，否则需要重新绘制标准曲线。

若离子计使用内置曲线，应选择浓度相差 10 倍的两个校准点进行核查，校准点测定结果应与其真实浓度相对误差 $\leq 10\%$ 。

5.11.4 精密度

实验室精密度控制：每批样品应分析不少于 10%的平行样品，平行样相对偏差按下式计算：

$$\text{相对偏差 (\%)} = \frac{|x_1 \text{ 或 } x_2 - \bar{x}|}{\bar{x}} \times 100$$

式中：
 x_1 —— 样品测定值；
 x_2 —— 平行样品测定值；
 $\bar{x}$ —— 两次样品测定平均值。

对编制组实验室内和六家实验室验证结果进行统计，选择结果差异最大者作为平行样相对偏差统计，结果显示土壤水溶性氟化物实验室内平行样最大相对偏差范围为3.6%~13.4%；土壤全态氟化物实验室内平行样最大相对偏差范围为2.7%~7.5%。考虑到离子选择电极法测定的特点，平行样相对偏差控制要求为不大于20%。

5.11.5 准确度

每批样品应分析不少于 10%的加标样品。加标量一般控制在待测物含量的0.5~2倍，并保证加标后的样品电极电位读数不超过方法测定上限的90%。土壤水溶性氟化物和全态氟化物的测定均采用前加标，标准物质可依据实际样品浓度，选择高浓度氟化物标准溶液加标或经干燥恒重的固体氟化钠基准试剂加标，计算加标回收率。

编制组对实验室内和六家实验室验证结果进行统计，土壤水溶性氟化物和全态氟化物分别选择三种不同含量水平的实际样品进行加标回收试验。

土壤水溶性氟化物加标回收率统计结果：加标回收率范围为73.0%~110%、74.9%~109%和76.0%~110%，加标回收率最终值依次为(85.7 $\pm$ 12.4)%、(86.3 $\pm$ 10.0)%和(91.0 $\pm$ 13.0)%。

土壤全态氟化物加标回收率统计结果：加标回收率范围为81.5%~113%、82.4%~112%和80.3%~115%，加标回收率最终值依次为(96.3 $\pm$ 12.4)%、(98.0 $\pm$ 12.0)%和(97.6 $\pm$ 13.6)%。

考虑到土壤样品的基体复杂性和离子选择电极法测定的特点，将加标回收率的控制要求在70%~120%之间。

如选择有证标准物质验证准确度时，每批样品至少分析一个与待测土壤样品类型和氟化物含量相对接近的有证标准物质，当待测样品的氟化物含量范围相对宽泛时，应选择高、低两种含量水平的有证标准物质同步分析。

编制组对实验室内和六家实验室验证结果进行统计,土壤水溶性氟化物和全态氟化物分别选择三种不同含量水平的有证标准物质进行测试。

土壤水溶性氟化物测定相对误差范围为-3.9%~7.8%、-2.1%~6.2%和-5.6%~5.6%,相对误差最终值依次为 $(2.0 \pm 8.6)\%$ 、 $(0.9 \pm 6.6)\%$ 和 $(-1.7 \pm 9.4)\%$ 。

土壤全态氟化物相对误差范围为-1.8%~2.1%、-4.6%~4.1%和0.9%~3.4%,相对误差最终值依次为 $(-0.9 \pm 3.0)\%$ 、 $(0.1 \pm 6.8)\%$ 和 $(2.5 \pm 2.2)\%$ 。

5.12 废物的处理

对于氟含量较高的样品、废弃标准溶液和测试过程中的其他废液,实验室应集中回收,联系专业有资质的废物处理机构统一处理,氟废物可以经过常规的固化方法如水泥固化、石灰/粉煤灰固化、沥青固化、塑料固化和玻璃固化等方式达到稳定化、无害化目的;也可以通过提炼运用到一些材料的制造过程中,实现可持续利用,循环经济。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位基本情况

组织六家单位参加了方法验证:泰州市环境监测中心站、无锡市环境监测中心站、南通市环境监测中心站、江苏省环境监测中心、江苏省地质调查研究院、江苏省理化测试中心。统计参与方法验证的实验室技术人员、设备和试剂的基本情况。

6.1.2 方法验证方案

6.1.2.1 方法检出限、测定下限的确定

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)附录 A.1.4 和 A.2 要求,组织六家实验室分别进行测定。根据统计结果中最大值作为本标准检出限和测定下限。

按照 5.6 分别配制水溶性氟化物、全态氟化物的空白试液和标准系列,将空白电位在标准曲线图上标记,沿该电位点作平行于 X 轴(氟化物含量的对数)的直线交于曲线直线部分延长线对应的氟化物含量即为检出限;以 4 倍检出限作为测定下限。

6.1.2.2 方法精密度的确定

编制组提供统一的土壤实际样品(实验室内风干、研磨、干燥、过 100 目筛)进行验证,验证单位请按照下述方法进行测定,统计精密度。土壤水溶性氟化物的称样量统一为 5.0g(精确至 0.05g),定容体积为 50.0mL;土壤全态氟化物的称样量统一为 0.2g(精确至 0.0002g),氢氧化钠 2g,定容体积为 100mL。编制组提供的实际样品见表 6-1。

表 6-1 方法验证的土壤实际样品信息

重新编号	土壤名称	外观属性	原编号	氟化物属性	采样时间
A	石臼湖晶桥河口	棕红	1	水溶性	2013 年
B	WF12029016001	棕黑	10	水溶性	2012 年
C	HP78-4-1	黄白	20	水溶性	2011 年

D	秦淮河大桥	黑棕	15	全态	2012 年
E	WF11308002001	黄红	16	全态	2011 年
F	HP78-4-1	黄白	20	全态	2011 年

土壤水溶性氟化物：称取编号为 A、B、C 的三种土壤实际样品，每种样品平行 6 份按照方法全程序浸提、测定、计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

土壤全态氟化物：称取编号为 D、E、F 的三种土壤实际样品，每种样品平行 6 份按照方法全程序熔融浸取、测定、计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

6.1.2.3 方法准确度的确定

编制组提供统一的实际土壤样品和有证标准物质进行验证，实际样品参照表 6-2，有证标准物质见表 6-2。验证单位按照下述方法进行测定，分别统计实际样品加标测试、有证标准物质测试的准确度。土壤水溶性氟化物的称样量统一为 5.0g（精确至 0.05g），定容体积为 50.0mL；土壤全态氟化物的称样量统一为 0.2g（精确至 0.0002g），氢氧化钠 2g，定容体积为 100mL。

表 6-2 方法验证的土壤标准物质信息表

序号	标准编号	代码	土壤属性	外观	全氟含量 (mg/kg)	水溶态氟化物 含量(mg/kg)
1	GBW07402	GSS-2	内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土	棕黄	2240±112	/
2	GBW07446	GSS-17	内蒙古乌拉特后旗沙化土	黄	219±20	/
3	GBW07454	GSS-25	陕西省洛川黄土	黄	561±43	/
4	GBW07459	ASA-8	新疆灰钙土	棕	/	10.8±1.3
5	GBW07412a	ASA-1a	辽宁棕壤	棕黑	/	5.1±0.6
6	GBW07413a	ASA-2a	河南黄潮土	黄	/	14.6±1.5

土壤水溶性氟化物：称取编号为 A、B、C 的三种土壤实际样品，加标量依次为 10.0mg/kg（加入 $\rho_{(F^-)}=500\text{mg/L}$ 的氟化物标准溶液 100 μL ）、19.9mg/kg（加入干燥恒重的氟化钠 0.22mg）和 5.0mg/kg（加入 $\rho_{(F^-)}=500\text{mg/L}$ 的氟化物标准溶液 50 μL ），按照方法全程序浸提、分别进行（n=6）测试、计算加标回收率；称取 ASA-8、ASA-1a、ASA-2a 三种标准样品，按照方法全程序浸提、分别进行（n=6）测试，计算相对误差。

土壤全态氟化物：称取编号为 D、E、F 的三种土壤实际样品，加标量依次为 497mg/kg（加入氟化钠基准物质 0.22mg）、997mg/kg（加入氟化钠基准物质 0.44mg）和 4995mg/kg（加入氟化钠基准物质 2.20mg），按照方法全程序熔融浸取、分别进行（n=6）测试、计算加标回收率；称取 GSS-2、GSS-17、GSS-25 三种标准样品，按照方法全程序熔融浸取、分别进行（n=6）测试，计算相对误差。

6.2 方法验证过程

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、材料、仪器、设备和分析步骤应符合方法相关要求。

6.3 方法验证结论

本验证方法采用离子选择电极法测定土壤水溶性氟化物和土壤全态氟化物,现将六家实验室方法验证结果归纳如下。

6.3.1 方法检出限与测定下限

测定土壤水溶性氟化物和全态氟化物的方法检出限为 $2.5\mu\text{g}$ 。土壤水溶性氟化物测定中,当称样量为 5.0g 时,方法检出限为 0.5mg/kg ,测定下限为 2.0mg/kg ;土壤全态氟化物测定中,当称样量为 0.2g 时,方法检出限为 13mg/kg 。

6.3.2 方法精密度

根据实验室内试验结果,筛选出不同氟含量的实际土壤样品进行精密度验证,六家实验室分别对土壤水溶性氟化物含量为 3.5mg/kg (C 样)、 7.7mg/kg (A 样)、 11.3mg/kg (B 样);土壤全态氟化物含量为 527mg/kg (D 样)、 680mg/kg (E 样)、 11376mg/kg (F 样)的统一实际样品进行测定。

土壤水溶性氟化物测试的实验室内相对标准偏差依次为 $5.6\%\sim 8.5\%$ 、 $3.2\%\sim 5.7\%$ 、 $3.8\%\sim 5.2\%$;实验室间相对标准偏差依次为 8.9% 、 7.0% 和 5.5% ;重复性限依次为 0.6mg/kg 、 1.0mg/kg 和 1.4mg/kg ;再现性限依次为 1.1mg/kg 、 1.8mg/kg 和 2.1mg/kg 。

土壤全态氟化物测试的实验室内相对标准偏差依次为 $4.1\%\sim 6.0\%$ 、 $3.7\%\sim 5.3\%$ 、 $3.8\%\sim 5.3\%$;实验室间相对标准偏差依次为 6.8% 、 5.4% 和 6.0% ;重复性限依次为 74mg/kg 、 89mg/kg 、 1467mg/kg ;再现性限依次为 120mg/kg 、 130mg/kg 和 2321mg/kg 。

6.3.3 方法准确度

六家实验室对土壤水溶性氟化物含量为 3.5mg/kg (C 样)、 7.7mg/kg (A 样)、 11.3mg/kg (B 样);土壤全态氟化物含量为 527mg/kg (D 样)、 680mg/kg (E 样)、 11376mg/kg (F 样)的统一实际样品进行加标回收分析测定。

土壤水溶性氟化物测试的加标回收率分别为 $73.0\%\sim 110\%$ 、 $74.9\%\sim 109\%$ 和 $76.0\%\sim 110\%$,加标回收率最终值依次为 $(85.7\pm 12.4)\%$ 、 $(86.3\pm 10.0)\%$ 和 $(91.0\pm 13.0)\%$ 。

土壤全态氟化物测试的加标回收率分别为 $81.5\%\sim 113\%$ 、 $82.4\%\sim 112\%$ 和 $80.3\%\sim 115\%$,加标回收率最终值依次为 $(96.3\pm 12.4)\%$ 、 $(98.0\pm 12.0)\%$ 和 $(97.6\pm 13.6)\%$ 。

六家实验室对土壤水溶性氟化物含量为 $(10.8\pm 1.3)\text{mg/kg}$ 、 $(5.1\pm 0.6)\text{mg/kg}$ 和 $(14.6\pm 1.5)\text{mg/kg}$,土壤全态氟化物含量为 $(2240\pm 112)\text{mg/kg}$ 、 $(219\pm 20)\text{mg/kg}$ 、 $(561\pm 43)\text{mg/kg}$ 的统一标准样品进行测定。

土壤水溶性氟化物测定相对误差范围为 $-3.9\%\sim 7.8\%$ 、 $-2.1\%\sim 6.2\%$ 和 $-5.6\%\sim 5.6\%$,相对误差最终值依次为 $(2.0\pm 8.6)\%$ 、 $(0.9\pm 6.6)\%$ 和 $(-1.7\pm 9.4)\%$ 。

土壤全态氟化物相对误差范围为 $-1.8\%\sim 2.1\%$ 、 $-4.6\%\sim 4.1\%$ 和 $0.9\%\sim 3.4\%$,相对误差最终值依次为 $(-0.9\pm 3.0)\%$ 、 $(0.1\pm 6.8)\%$ 和 $(2.5\pm 2.2)\%$ 。

六家实验室验证结果表明,方法精密度和准确度统计结果能满足方法预期特征指标要求。详见附件一《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

开题时编制组是将植物放入研究内容，还有离子色谱法作为检测手段，开题论证会专家意见是植物介质过于复杂，而环境样品中的植物介质相对单纯，和土壤合着编写不够详尽。离子色谱法的推广性较差，两项研究内容被删除。依据专家的意见，将土壤有效态氟的分析以及细化土壤全氟的质量控制内容作为主要研究方向。标准名称变更为《土壤 氟化物的测定 离子选择电极法》。

该标准征求意见稿的专家研讨会上将“土壤有效态（水溶性）氟化物”更改为“土壤水溶性氟化物”。

本标准的主要技术内容与开题论证报告中的计划之间无差异。

8 标准的实施建议

目前国内没有包括土壤水溶性氟化物和全态氟化物测定离子选择电极法的完整分析方法。本标准的实施将满足土壤环境质量管理需求。超声清洗器、马弗炉和氟离子计为绝大多数三、四级监测站配置设备，方法易推广，有助于新环保法在土壤污染防治方面工作的有效推进，建议尽快颁布此标准。

9 参考文献

- [1] 环境保护部.HJ168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].北京：中国环境科学出版社，2010..
- [2] 《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（国家环境保护总局，环办函[2009]221号）.
- [3] 吴卫红，谢正苗，徐建明等.不同土壤种氟赋存形态特征及影响因素.环境科学[J]，2002，23：104~108.
- [4] 《保护农作物的大气污染物排放标准》（GB 9137-88） [S]..
- [5] 南京农业大学主编.土壤农化分析（第二版）[M].北京：中国农业出版社.
- [6] 吴卫红，谢正苗等.土壤全氟含量测定方法的比较.浙江大学学报[J]，2003，29（1）：103~107.
- [7] 万红友，黎成厚等.几种土壤的氟吸附性研究[J].农业环境科学学报,2003,22(3):74~77.
- [8] 李保民.环境土壤标准物质的研究与制备，环境科学，1994（1）.
- [9] 王五一，李永华.氟与健康的环境流行病学研究[J].土壤与环境，2002,11（4）：383~387.
- [10] 徐静，刘国华，等.氟的生物环境地球化学与含氟废水的处理[J].西部探矿工程，2004，（10）：209~211.
- [11] 战新华，徐亚平，等.土壤中氟化物测定方法研究[J].安徽农业科学，2008，36（8）：3110-3111.
- [12] 崔俊学，刘丽，土壤中氟的形态与危害[J].广州化工，2009,23（9）16-17.
- [13] 陈静，王烨，王敏捷.离子色谱法测定土壤中有效氟[J].岩矿测试，2009，28（2）：173-175.
- [14] 吴祥.土壤中氟化物的测定方法研究[J].中国西部科技，2009，35（8）：04-05.
- [15] 包农键，邵东辉.土壤氟化物（全量）的分析与测定[J].北方环境，2013，29（4）：143-144.

- [16] 《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》(GB/T22104-2008) [S].
- [17] 于向华, 高晓宁, 魏玉娟. 氢氧化钠熔融-氟离子选择电极法测定土壤全氟含量的熔融条件研究[J]. 农业科技与装备, 2011, 202 (4) : 28-32.
- [18] 管楠. 氟化物离子选择电极法最低检出限的测定[J]. 黑龙江科技信息, 2012 (03) : 04.
- [19] 靖迎春, 李玉洁, 董健等. 土壤水溶性氟化物及分析方法的研究[J]. 农业环境保护 1998, 17 (5) : 219-221.
- [20] 桂建业, 韩占涛, 张向阳等. 土壤中氟的形态分析[J]. 岩矿测试, 2008, 27 (4) : 284-286.
- [21] 周艺, 陈新, 李程等. 去离子水浸提土壤中水溶性氟最佳条件的研究[J]. 中国卫生检验杂志 2010, 20 (8) : 2073-2074.
- [22] 蒋倩, 韩勇, 孙晓丽等. 酸性土壤水溶性氟浸提方法的研究, 2012, 44 (1) : 140-143.
- [23] 孙瑞刚, 李连香, 宿立明. 不同预处理条件对土壤可溶性氟测定结果的影响研究, 2013, 11 (1) : 48-52.
- [24] Polomski J, Fluhler H, Blaser P. Accumulation of airborne fluoride in soils[J]. Environment Quality, 1982(11): 457-461.
- [25] Subba Rao N, John Devadas D, Fluoride incidence in groundwater in an area of Peninsular India[J]. Environmental Geology, 2003(45): 243-251S.
- [26] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments[M]. 2nd edn. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
- [27] Hilary I. Geochemical and health policy dimensions of the controversy about fluorides in water resources[J]. Journal of Environmental Engineering ASCE, 2004, 130(2): 113-114.
- [28] Chavoshi E, Afyuni M, Human and Ecological Risk assessment of fluoride exposure in soil, plants, and water at Isfahan, Iran[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2011(17): 414-430.
- [29] Jha K, Nayak A K, Sharma Y K. Potential fluoride contamination in the drinking water of Marks Nagar, Unnao district, Uttar Pradesh, India[J]. Environment Geochemistry Health, 2010(32): 217-226.

方法验证报告

方法名称：土壤 氟化物的测定 离子选择电极法

项目主编单位： 南京市环境监测中心站

验证单位： 泰州市环境监测中心站、无锡市环境监测中心站、
南通市环境监测中心站、江苏省环境监测中心、江苏省地质调查
研究院、江苏省理化测试中心

项目负责人及职称： 徐荣 高级工程师

通讯地址： 南京市鼓楼区虎踞路 175 号 电话： 025-83336937

报告编写人及职称： 徐荣 高级工程师 孙娟 工程师

报告日期： 2015 年 4 月 10 日

依照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，组织六家有资质的实验室进行验证。本方法六家实验室统计数据编号依次为泰州市环境监测中心站（实验室 1）、无锡市环境监测中心站（实验室 2）、南通市环境监测中心站（实验室 3）、江苏省环境监测中心（实验室 4）、江苏省地质调查研究院（实验室 5）、江苏省理化测试中心（实验室 6）。

1. 原始测试数据

1.1 参加验证实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
泰州市环境监测中心站	杨文武	男	36	高级工程师	环境监测	15 年
	毛慧	女	30	工程师	物理化学	6 年
	阮爱文	女	38	助理工程师	环境监测与治理	15 年
无锡市环境监测中心站	薛燕	女	54	高工	环境监测	36 年
南通市环境监测中心站	刘琳娟	女	36	高级工程师	环境工程	13 年
	谈艳苗	女	30	工程师	水生生物	2 年
	吴 鹏	男	34	工程师	环境监测	12 年
江苏省环境监测中心	张莲莲	女	30	助工	环境工程	7 年
	陈传斌	男	27	助工	环境科学	2 年
	孙金丽	女	51	高工	无机化工	12 年
江苏省地质调查研究院	常 青	女	33	工程师	土壤学	7 年
	张培新	男	49	教授级高工	应用化学	27 年
	刘秋香	女	33	工程师	分析化学	7 年
江苏省理化测试中心	程喆	男	28	助工	化学工程与工艺	6 年
	朱莉	女	27	助工	环境工程	2 年
	徐晓萍	女	31	工程师	化学	10 年

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
泰州市环境监测中心站	分析天平	XS105DU	SNR1129070276	良好
	马弗炉	BF51794C-1	V10U-522346-VU	良好
	离子计	GJJ79-1	600406090468	良好
	超声波清洗仪	2700TH	201218028B	良好
	电热板	EG20A Plus	110316G2663	良好
	离心机	TDL-608	18	良好
	纯水机	CENTRA-R200 ELGA 纯水系统	CN200RF271219	良好
无锡市环境监测中心站	分析天平	AUW120D	D449714664	良好
	马弗炉	SXJ2-10	20051088	良好
	离子计	PXSJ-216	620406120038	良好
	超声波清洗仪	KH-500DE	HCS8690	良好
	电热板	XMTD-702	-	良好
	离心机	ANKE TDL-5	200512	良好
	纯水机	Synergy (TYPEI)	F4NA11281A	良好
南通市环境监测中心站	分析天平	METTLER/XP205/AB204-S	1126472799	良好
	马弗炉	上海华联/SX2-4-10	410517	良好
	离子计	上海雷磁/PXSJ-216	620407100027	良好

		型		
	超声波清洗仪	昆山/KQ-500E 型	Q1170494	良好
	电热板	长江光学/万用调节 1X1 型	0954237	良好
	离心机	SIGMA/3K15	9000519	良好
	纯水机	Milli-Q Gradient	F9AN58600B	良好
江苏省环境监测中心	分析天平	AG104	1114421990	良好
	马弗炉	TM-3210p	29077	良好
	离子计	奥立龙/CHN86802	008548	良好
	超声波清洗仪	昆山/KH5200DE	Q1320583	良好
	电热板	EG-20B	80416G1073	良好
	离心机	3-16PK	126053	良好
	纯水机	MILLIPORE	F7BN14384	良好
江苏省地质调查研究院	分析天平	METTLER/XS204	1128431112	良好
	马弗炉	江苏天泰	定制	良好
	离子计	雷磁/PXSJ-216	020070	良好
	超声波清洗仪	江苏天泰	TD-600C-16K	良好
	电热板	江苏天泰/TT-8L	150117	良好
	离心机	安徽中佳/SC-3614	02221400051	良好
	纯水机	艾科浦/AGX1t-20-P	AQ03112001	良好
江苏省理化测试中心	分析天平	FA2104N	Y201112241	良好
	马弗炉	SX2-5-12	YFJ091206	良好
	离子计	PHS-3D	50476	良好
	超声波清洗仪	CSF-1A	2009061004	良好
	电热板	DK-98-II	182	良好
	离心机	SC-3610	02011400273	良好
	纯水机	Astacus	02220005	良好

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证试验室	试剂及溶剂名称	生产厂家	产品规格
泰州市环境监测中心 站 无锡市环境监测中心 站 南通市环境监测中心 站 江苏省环境监测中心 江苏省地质调查研 究院 江苏省理化测试中心	氢氧化钠	南京化学试剂有限公司	分析纯
		国药集团化学试剂有限公司	
	盐酸	南京化学试剂有限公司	分析纯
		上海化学试剂有限公司	
		国药集团化学试剂有限公司	
		江阴市化学试剂厂	
	柠檬酸三钠	南京化学试剂有限公司	分析纯
		国药集团化学试剂有限公司	
		天津市福晨化学有限公司	
	氟化钠	上海强盛试剂公司	优级纯
		环境保护部标准样品研究所	
	溴甲酚紫	天津试剂研究所	分析纯
		上海化学试剂三厂	
		国药集团化学试剂有限公司	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-2-1 土壤水溶性氟化物和全态氟化物的检出限、测定下限测试数据表

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

样品类别		标准曲线及空白样品测定									检出限 (μg)	测定下 限 (μg)
		空 白	空 白	1	2	3	4	5	6	7		
土壤 水溶 性氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.01</u>	四倍检 出限算 得 <u>8.04</u>
	$\lg\omega$	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	161.9	161.6	138.9	119.5	104.9	82.3	65.3	47.8	24.9	160.9	
	标准曲 线	$E = -56.4\lg\omega + 178$ $r = 0.9997$										
土壤 全氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.09</u>	四倍检 出限算 得 <u>8.36</u>
	$\lg\omega$	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	160.6	101.2	138.1	120.4	105.6	83.1	66.1	48.3	25.6	160.1	
	标准曲 线	$E = -56.0\lg\omega + 178$ $r = 0.9997$										

表 1-2-2 土壤水溶性氟化物和全态氟化物的检出限、测定下限测试数据表

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

样品类别		标准曲线及空白样品测定									检出限 (μg)	测定下 限 (μg)
		空 白	空 白	1	2	3	4	5	6	7		
土壤 水溶 性氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.20</u>	四倍检 出限算 得 <u>8.80</u>
	lgω	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	164.1	163.2	140.7	122.6	107.3	85.4	69.1	49.2	26.5	161.6	
	标准曲 线	E =- <u>56.7</u> lgω+ <u>181</u> r= <u>0.9995</u>										
土壤 全氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.20</u>	四倍检 出限算 得 <u>8.80</u>
	lgω	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	163.4	163.2	142.3	123.1	107.2	86.6	67.4	49.6	27.6	162.5	
	标准曲 线	E =- <u>57.0</u> lgω+ <u>182</u> r= <u>0.9996</u>										

表 1-2-3 土壤水溶性氟化物和全态氟化物的检出限、测定下限测试数据表

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

样品类别		标准曲线及空白样品测定									检出限 (μg)	测定下 限 (μg)
		空 白	空 白	1	2	3	4	5	6	7		
土壤 水溶 性氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.30</u>	四倍检 出限算 得 <u>9.20</u>
	lgω	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	305.3	306.1	286.1	268.7	252.2	230.4	214.1	196.1	173.2	304.8	
	标准曲 线	E =- <u>56.11</u> lgω+ <u>325</u> r= <u>0.9998</u>										
土壤 全氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.11</u>	四倍检 出限算 得 <u>8.44</u>
	lgω	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	306.2	306.1	285.3	268.1	251.2	228.4	213.3	196.2	172.3	305.9	
	标准曲 线	E =- <u>56.01</u> lgω+ <u>324</u> r= <u>0.9998</u>										

表 1-2-4 土壤水溶性氟化物和全态氟化物的检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2014 年 11~12 月

样品类别		标准曲线及空白样品测定									检出限 (μg)	测定下 限 (μg)
		空 白	空 白	1	2	3	4	5	6	7		
土壤 水溶 性氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.08</u>	四倍检 出限算 得 <u>8.32</u>
	$\lg\omega$	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	306.2	306.1	285.3	268.1	251.2	228.4	213.3	196.2	172.3	305.9	
	标准曲 线	E = <u>-56.0</u> $\lg\omega$ + <u>324</u> r= <u>0.9998</u>										
土壤 全氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.07</u>	四倍检 出限算 得 <u>8.28</u>
	$\lg\omega$	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	304.1	304.2	283.7	262.3	245.5	223	207.2	190.7	165.4	303.8	
	标准曲 线	E = <u>-57.7</u> $\lg\omega$ + <u>322</u> r= <u>0.9992</u>										

表 1-2-5 土壤水溶性氟化物和全态氟化物的检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2014 年 11~12 月

样品类别		标准曲线及空白样品测定									检出限 (μg)	测定下 限 (μg)
		空 白	空 白	1	2	3	4	5	6	7		
土壤 水溶 性氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.29</u>	四倍检 出限算 得 <u>9.16</u>
	$\lg\omega$	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	306.2	305.8	287.1	267.9	252.4	227.6	213	195.1	171.7	305.5	
	标准曲 线	E = <u>-57.11</u> $\lg\omega$ + <u>326</u> r= <u>0.9996</u>										
土壤 全氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.06</u>	四倍检 出限算 得 <u>8.24</u>
	$\lg\omega$	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	306.3	306.1	285.3	263.3	245.2	223.2	207.1	189.5	164.5	305.6	
	标准曲 线	E = <u>-58.91</u> $\lg\omega$ + <u>324</u> r= <u>0.9992</u>										

表 1-2-6 土壤水溶性氟化物和全态氟化物的检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2014 年 11~12 月

样品类别		标准曲线及空白样品测定									检出限 (μg)	测定下 限 (μg)
		空 白	空 白	1	2	3	4	5	6	7		
土壤 水溶 性氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.29</u>	四倍检 出限算 得 <u>9.16</u>
	$\lg\omega$	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	159.7	159.4	139.7	120.5	105.1	83.6	64.3	46.1	22.3	159.1	
	标准曲 线	E =- <u>58.21</u> $\lg\omega$ + <u>180</u> r= <u>0.9995</u>										
土壤 全氟	含量 ω (μg)	0	0	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200	500	代入曲 线算得 <u>2.29</u>	四倍检 出限算 得 <u>9.16</u>
	$\lg\omega$	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699		
	电位值 (mv)	160.1	160.3	140.1	120.7	106.1	83.8	65.2	46.8	22.4	160.1	
	标准曲 线	E =- <u>58.31</u> $\lg\omega$ + <u>181</u> r= <u>0.9994</u>										

1.3 方法精密度测试数据

表 1-3-1 土壤水溶性氟化物精密度测定结果

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品(水溶性氟化物)		
		样品 A	样品 B	样品 C
测定结果 (mg/kg)	1	7.4	11.2	3.7
	2	8.3	11.8	3.3
	3	7.7	12.1	3.8
	4	7.9	11.4	3.9
	5	7.4	11.1	3.9
	6	8.1	12.1	3.8
平均值 $\bar{X}_1$ (mg/kg)		7.8	11.6	3.7
标准偏差 S_1 (mg/kg)		0.37	0.44	0.23
相对标准偏差 RSD_1 (%)		4.7	3.8	6.2

注： 1 为实验室编号。

表 1-3-2 土壤全态氟化物精密度测定结果

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品 (全态氟化物)		
		样品 D	样品 E	样品 F
测定结果 (mg/kg)	1	495	651	10253
	2	541	623	10572
	3	486	697	11484
	4	509	623	11189
	5	537	692	10528
	6	531	675	10493
平均值 $\bar{X}_1$ (mg/kg)		517	660	10753
标准偏差 S_1 (mg/kg)		23.1	33.0	474
相对标准偏差 RSD_1 (%)		4.5	5.0	4.4

注： 1 为实验室编号。

表 1-3-3 土壤水溶性氟化物精密度测定结果

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品(水溶性氟化物)		
		样品 A	样品 B	样品 C
测定结果 (mg/kg)	1	8.9	11.6	3.2
	2	8.9	11.9	3.3
	3	8.7	12.1	3.5
	4	7.7	11.5	3.1
	5	8.4	10.9	3.4
	6	8.7	12.1	3.6
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		8.6	11.7	3.4
标准偏差 S_2 (mg/kg)		0.45	0.46	0.19
相对标准偏差 RSD_2 (%)		5.2	3.9	5.6

注： 2 为实验室编号。

表 1-3-4 土壤全态氟化物精密度测定结果

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品(全态氟化物)		
		样品 D	样品 E	样品 F
测定结果 (mg/kg)	1	547	711	11896
	2	579	675	12302
	3	527	629	11751
	4	507	708	11394
	5	515	703	12137
	6	549	726	11014
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		537	692	11749
标准偏差 S_2 (mg/kg)		26.4	35.1	478
相对标准偏差 RSD_2 (%)		4.9	5.1	4.1
注： 2 为实验室编号。				

表 1-3-5 土壤水溶性氟化物精密度测定结果

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品(水溶性氟化物)		
		样品 A	样品 B	样品 C
测定结果 (mg/kg)	1	7.4	10.9	3.6
	2	7.2	11.5	3.9
	3	6.9	10.1	3.7
	4	7.3	10.3	3.4
	5	6.8	10.5	3.5
	6	7.2	10.9	4.1
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		506	7.1	10.7
标准偏差 S_3 (mg/kg)		24.5	0.23	0.51
相对标准偏差 RSD_3 (%)		4.8	3.2	4.8
注： 3 为实验室编号。				

表 1-3-6 土壤全态氟化物精密度测定结果

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品(全态氟化物)		
		样品 D	样品 E	样品 F
测定结果 (mg/kg)	1	481	694	10794
	2	505	690	11781
	3	527	625	10942
	4	509	629	10789
	5	476	672	12056
	6	538	636	10837
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		506	658	11200
标准偏差 S_3 (mg/kg)		24.5	31.4	566
相对标准偏差 RSD_3 (%)		4.8	4.8	5.1
注： 3 为实验室编号。				

表 1-3-7 土壤水溶性氟化物精密度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品(水溶性氟化物)		
		样品 A	样品 B	样品 C
测定结果 (mg/kg)	1	8.2	11.6	3.3
	2	8.1	12.9	3.6
	3	7.3	11.9	3.5
	4	7.7	11.8	3.7
	5	7.5	11.9	3.8
	6	8.1	12.7	4.1
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		549	7.8	12.1
标准偏差 S_4 (mg/kg)		26.9	0.37	0.53
相对标准偏差 RSD_4 (%)		4.9	4.7	4.4
注：4 为实验室编号。				

表 1-3-8 土壤全态氟化物精密度测定结果

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品(全态氟化物)		
		样品 D	样品 E	样品 F
测定结果 (mg/kg)	1	569	726	12285
	2	547	684	12586
	3	583	719	11581
	4	556	673	11107
	5	510	722	12171
	6	527	741	12256
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		549	711	11998
标准偏差 S_4 (mg/kg)		26.9	26.4	546
相对标准偏差 RSD_4 (%)		4.9	3.7	4.6
注：4 为实验室编号。				

表 1-3-9 土壤水溶性氟化物精密度测定结果

验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品(水溶性氟化物)		
		样品 A	样品 B	样品 C
测定结果 (mg/kg)	1	7.1	11.2	3.0
	2	7.7	11.4	2.9
	3	6.9	10.6	3.2
	4	7.1	10.1	2.8
	5	7.3	10.4	3.0
	6	7.1	10.1	2.7
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		7.2	10.6	2.9
标准偏差 S_5 (mg/kg)		0.28	0.55	0.18
相对标准偏差 RSD_5 (%)		3.9	5.2	6.2
注：5 为实验室编号。				

表 1-3-10 土壤全态氟化物精密度测定结果

验证单位：验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品(全态氟化物)		
		样品 D	样品 E	样品 F
测定结果 (mg/kg)	1	542	718	11132
	2	585	683	12177
	3	595	723	13036
	4	617	732	12343
	5	529	743	11659
	6	601	771	12213
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		578	728	12093
标准偏差 S_5 (mg/kg)		34.9	29.1	646
相对标准偏差 RSD_5 (%)		6.0	4.0	5.3

注：5 为实验室编号。

表 1-3-11 土壤水溶性氟化物精密度测定结果

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品(水溶性氟化物)		
		样品 A	样品 B	样品 C
测定结果 (mg/kg)	1	7.3	10.9	3.4
	2	7.9	11.3	2.9
	3	7.7	10.6	3.8
	4	8.6	10.8	3.4
	5	7.6	10.3	3.3
	6	8.1	11.4	3.4
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		7.9	10.9	3.4
标准偏差 S_5 (mg/kg)		0.45	0.42	0.42
相对标准偏差 RSD_5 (%)		5.7	3.9	3.9

注：6 为实验室编号。

表 1-3-12 土壤全态氟化物精密度测定结果

验证单位：验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行样编号		实际土壤样品(全态氟化物)		
		样品 D	样品 E	样品 F
测定结果 (mg/kg)	1	472	581	11208
	2	463	609	10396
	3	471	648	10182
	4	488	672	10249
	5	507	621	10592
	6	452	654	10147
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		578	476	631
标准偏差 S_5 (mg/kg)		34.9	19.4	33.4
相对标准偏差 RSD_5 (%)		6.0	4.1	5.3

注：6 为实验室编号。

1.4 方法准确度测试数据

(1) 实际样品加标测试数据

表 1-4-1 土壤水溶性氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(水溶性氟化物)					
		样品 A 加标 1		样品 B 加标 2		样品 C 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	7.4	15.1	11.2	26.7	3.7	7.6
	2	8.3	16.2	11.8	27.7	3.3	8.5
	3	7.7	16.6	12.1	27.2	3.8	7.8
	4	7.9	15.9	11.4	29.5	3.9	8.0
	5	7.4	14.9	11.1	27.4	3.9	8.5
	6	8.1	15.9	12.1	28.0	3.8	8.4
平均值 $\bar{X}_1$ 、 $\bar{Y}_1$ (mg/kg)		7.8	15.8	11.6	27.8	3.7	8.1
加标量 μ (mg/kg)		10.0		19.9		5.0	
加标回收率 P_1 (%)		80.0		81.4		88.0	
注 1: $\bar{X}_1$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_1$ 为加标样品测试均值。							
注 2: 1 为实验室编号							

表 1-4-2 土壤全态氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(全态氟化物)					
		样品 D 加标 1		样品 E 加标 2		样品 F 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	495	943	651	1657	10253	15676
	2	541	997	623	1661	10572	16032
	3	486	972	697	1754	11484	16203
	4	509	995	623	1721	11189	15982
	5	537	1055	692	1608	10528	15019
	6	531	981	675	1712	10493	15894
平均值 $\bar{X}_1$ 、 $\bar{Y}_1$ (mg/kg)		517	991	660	1686	10753	15801
加标量 μ (mg/kg)		497		994		4995	
加标回收率 P_1 (%)		95.4		103		101	
注 1: $\bar{X}_1$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_1$ 为加标样品测试均值。							
注 2: 1 为实验室编号							

表 1-4-3 土壤水溶性氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(水溶性氟化物)					
		样品 A 加标 1		样品 B 加标 2		样品 C 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	8.9	16.7	11.6	28.4	3.2	7.1
	2	8.9	16.9	11.9	27.8	3.3	7.5
	3	8.7	17.3	12.1	29.6	3.5	7.7
	4	7.7	16.1	11.5	28.3	3.1	7.5
	5	8.4	17.1	10.9	26.5	3.4	7.5
	6	8.7	16.3	12.1	27.2	3.6	8.1
平均值 $\bar{X}_2$ 、 $\bar{Y}_2$ (mg/kg)		8.6	16.7	11.7	28.0	3.4	7.6
加标量 μ (mg/kg)		10.0		19.9		5.0	
加标回收率 P_2 (%)		81.0		81.9		84.0	
注 1: $\bar{X}_2$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_2$ 为加标样品测试均值。							

表 1-4-4 土壤全态氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(全态氟化物)					
		样品 D 加标 1		样品 E 加标 2		样品 F 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	547	974	711	1623	11896	16376
	2	579	996	675	1751	12302	16532
	3	527	1069	629	1559	11751	17373
	4	507	987	708	1601	11394	15682
	5	515	962	703	1573	12137	16219
	6	549	975	726	1603	11014	15025
平均值 $\bar{X}_2$ 、 $\bar{Y}_2$ (mg/kg)		537	994	692	1618	11749	16201
加标量 μ (mg/kg)		497		994		4995	
加标回收率 P_2 (%)		92.0		93.2		89.1	
注 1: $\bar{X}_2$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_2$ 为加标样品测试均值。							

表 1-4-5 土壤水溶性氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(水溶性氟化物)					
		样品 A 加标 1		样品 B 加标 2		样品 C 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	7.4	15.4	10.9	27.7	3.6	7.4
	2	7.2	15.8	11.5	29.1	3.9	8.2
	3	6.9	15.9	10.1	27.5	3.7	8.2
	4	7.3	16.4	10.3	27.1	3.4	8.1
	5	6.8	14.1	10.5	25.4	3.5	8.0
	6	7.2	15.3	10.9	27.3	4.1	7.9
平均值 $\bar{X}_3$ 、 $\bar{Y}_3$ (mg/kg)		7.1	15.5	10.7	27.4	3.7	8.0
加标量 μ (mg/kg)		10.0		19.9		5.0	
加标回收率 P_3 (%)		84.0		83.9		86.0	
注 1: $\bar{X}_3$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_3$ 为加标样品测试均值。							

表 1-4-6 土壤全态氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(全态氟化物)					
		样品 D 加标 1		样品 E 加标 2		样品 F 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	481	1022	694	1710	10794	16520
	2	505	1033	690	1780	11781	17163
	3	527	1078	625	1719	10942	16684
	4	509	962	629	1594	10789	15186
	5	476	1005	672	1713	12056	16793
	6	538	1057	636	1692	10837	16582
平均值 $\bar{X}_3$ 、 $\bar{Y}_3$ (mg/kg)		506	1026	658	1701	11200	16488
加标量 μ (mg/kg)		497		994		4995	
加标回收率 P_3 (%)		105		105		106	
注 1: $\bar{X}_3$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_3$ 为加标样品测试均值。							

表 1-4-7 土壤水溶性氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(水溶性氟化物)					
		样品 A 加标 1		样品 B 加标 2		样品 C 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	8.2	17.5	11.6	28.5	3.3	8.4
	2	8.1	16.6	12.9	31.3	3.6	9.1
	3	7.3	16.7	11.9	33.6	3.5	8.0
	4	7.7	15.6	11.8	27.9	3.7	7.6
	5	7.5	16.3	11.9	27.7	3.8	8.7
	6	8.1	18.2	12.7	28.1	4.1	8.1
平均值 $\bar{X}_4$ 、 $\bar{Y}_4$ (mg/kg)		7.8	16.8	12.1	29.5	3.7	8.3
加标量 μ (mg/kg)		10.0		19.9		5.0	
加标回收率 P_4 (%)		90.0		87.4		92.0	
注 1: $\bar{X}_4$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_4$ 为加标样品测试均值。							

表 1-4-8 土壤全态氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(全态氟化物)					
		样品 D 加标 1		样品 E 加标 2		样品 F 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	569	993	726	1623	12285	16395
	2	547	952	684	1794	12586	16684
	3	583	1057	719	1627	11581	15667
	4	556	1104	673	1537	11107	16149
	5	510	947	722	1608	12171	16503
	6	527	982	741	1646	12256	17886
平均值 $\bar{X}_4$ 、 $\bar{Y}_4$ (mg/kg)		549	1006	711	1639	11998	16547
加标量 μ (mg/kg)		497		994		4995	
加标回收率 P_4 (%)		92.0		93.4		91.1	
注 1: $\bar{X}_4$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_4$ 为加标样品测试均值。							

表 1-4-9 土壤水溶性氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(水溶性氟化物)					
		样品 A 加标 1		样品 B 加标 2		样品 C 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	7.1	17.2	11.2	27.8	3.0	8.4
	2	7.7	15.4	11.4	28.9	2.9	8.2
	3	6.9	16.3	10.6	31.3	3.2	8.6
	4	7.1	15.9	10.1	28.5	2.8	7.2
	5	7.3	18.3	10.4	29.9	3.0	8.3
	6	7.1	17.4	10.1	30.1	2.7	7.5
平均值 $\bar{X}_5$ 、 $\bar{Y}_5$ (mg/kg)		7.2	16.8	10.6	29.4	2.9	8.0
加标量 μ (mg/kg)		10.0		19.9		5.0	
加标回收率 P_5 (%)		96.0		94.5		102	
注 1: $\bar{X}_5$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_5$ 为加标样品测试均值。							

表 1-4-10 土壤全态氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(全态氟化物)					
		样品 D 加标 1		样品 E 加标 2		样品 F 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	542	956	718	1608	11132	16439
	2	585	1137	683	1763	12177	17011
	3	595	1012	723	1629	13036	17509
	4	617	1054	732	1541	12343	16492
	5	529	989	743	1637	11659	15786
	6	601	1016	771	1629	12213	17847
平均值 $\bar{X}_5$ 、 $\bar{Y}_5$ (mg/kg)		578	1027	728	1635	12093	16847
加标量 μ (mg/kg)		497		994		4995	
加标回收率 P_5 (%)		90.3		91.2		95.2	
注 1: $\bar{X}_5$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_5$ 为加标样品测试均值。							

表 1-4-11 土壤水溶性氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(水溶性氟化物)					
		样品 A 加标 1		样品 B 加标 2		样品 C 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	7.3	16.1	10.9	26.7	3.4	8.6
	2	7.9	15.9	11.3	27.4	2.9	7.7
	3	7.7	16.9	10.6	30.1	3.8	7.9
	4	8.6	16.1	10.8	28.6	3.4	8.5
	5	7.6	15.6	10.3	29.5	3.3	7.5
	6	8.1	16.7	11.4	29.1	3.4	8.2
平均值 $\bar{X}_6$ 、 $\bar{Y}_6$ (mg/kg)		7.9	16.2	10.9	28.6	3.4	8.1
加标量 μ (mg/kg)		10.0		19.9		5.0	
加标回收率 P_6 (%)		83.0		88.9		94.0	
注 1: $\bar{X}_6$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_6$ 为加标样品测试均值。							

表 1-4-12 土壤全态氟化物实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		实际土壤样品(全态氟化物)					
		样品 D 加标 1		样品 E 加标 2		样品 F 加标 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/kg)	1	472	992	581	1628	11208	15701
	2	463	1007	609	1683	10396	15301
	3	471	946	648	1531	10182	15684
	4	488	1029	672	1659	10249	15079
	5	507	954	621	1671	10592	16075
	6	452	996	654	1713	10147	15757
平均值 $\bar{X}_6$ 、 $\bar{Y}_6$ (mg/kg)		476	987	631	1648	10462	15600
加标量 μ (mg/kg)		497		994		4995	
加标回收率 P_6 (%)		103		102		103	
注 1: $\bar{X}_6$ 为实际样品测试均值, $\bar{Y}_6$ 为加标样品测试均值。							
注 2: 6 为实验室编号							

(2) 有证标准物质测试数据

表 1-4-13 土壤水溶性氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样 (水溶性氟化物)		
		GBW07412a (ASA-1a)	GBW07413a (ASA-2a)	GBW07459 (ASA-8)
		辽宁棕壤	河南黄潮土	新疆灰钙土
测定结果 (mg/kg)	1	4.8	15.3	9.9
	2	5.1	14.2	9.7
	3	5.2	13.6	10.3
	4	4.8	14.6	10.5
	5	4.9	13.5	11.1
	6	5.4	15.2	9.6
平均值 $\bar{X}_1$ (mg/kg)		5.0	14.4	10.2
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		5.1±0.6	14.6±1.5	10.8±1.3
相对误差 RE_1 (%)		-2.0	-1.4	-5.6
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度				
注 2: 1 为实验室编号				

表 1-4-14 土壤全态氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：泰州市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样（全态氟化物）		
		GBW07402 (GSS-2)	GBW07446 (GSS-17)	GBW07454 (GSS-25)
		内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土	内蒙古乌拉特后旗沙化土	陕西省洛川黄土
测定结果 (mg/kg)	1	2139	207	532
	2	2246	216	527
	3	2199	237	581
	4	2296	233	592
	5	2219	206	573
	6	2193	225	604
平均值 $\bar{X}_1$ (mg/kg)		2215	221	568
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		2240±112	219±20	561±43
相对误差 RE ₁ (%)		-1.1	0.9	1.2
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度				
注 2: 1 为实验室编号				

表 1-4-15 土壤水溶性氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样（水溶性氟化物）		
		GBW07412a (ASA-1a)	GBW07413a (ASA-2a)	GBW07459 (ASA-8)
		辽宁棕壤	河南黄潮土	新疆灰钙土
测定结果 (mg/kg)	1	4.6	14.3	10.1
	2	4.7	14.7	11.0
	3	5.1	14.9	10.5
	4	4.7	14.2	10.2
	5	5.0	13.3	10.9
	6	5.2	14.1	9.9
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		4.9	14.3	10.4
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		5.1±0.6	14.6±1.5	10.8±1.3
相对误差 RE ₂ (%)		-3.9	-2.1	-3.7
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度				
注 2: 2 为实验室编号				

表 1-4-16 土壤全态氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：无锡市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样（全态氟化物）		
		GBW07402 (GSS-2)	GBW07446 (GSS-17)	GBW07454 (GSS-25)
		内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土	内蒙古乌拉特后旗沙化土	陕西省洛川黄土
测定结果 (mg/kg)	1	2128	200	579
	2	2138	202	526
	3	2310	207	602
	4	2157	209	581
	5	2341	219	603
	6	2129	227	582
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		2201	211	579
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		2240±112	219±20	561±43
相对误差 RE ₂ (%)		-1.7	-3.7	3.2
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度				
注 2: 2 为实验室编号				

表 1-4-17 土壤水溶性氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样（水溶性氟化物）		
		GBW07412a (ASA-1a)	GBW07413a (ASA-2a)	GBW07459 (ASA-8)
		辽宁棕壤	河南黄潮土	新疆灰钙土
测定结果 (mg/kg)	1	5.5	14.9	9.7
	2	5.3	14.1	9.6
	3	4.9	14.8	10.7
	4	4.8	15.3	11.6
	5	5.6	15.9	10.2
	6	5.1	15.6	10.4
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		5.2	15.1	10.4
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		5.1±0.6	14.6±1.5	10.8±1.3
相对误差 RE ₃ (%)		2.0	3.4	-3.7
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度				
注 2: 3 为实验室编号				

表 1-4-18 土壤全态氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：南通市环境监测中心站

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样（全态氟化物）		
		GBW07402 (GSS-2)	GBW07446 (GSS-17)	GBW07454 (GSS-25)
		内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土	内蒙古乌拉特后旗沙化土	陕西省洛川黄土
测定结果 (mg/kg)	1	2137	203	597
	2	2129	215	533
	3	2208	219	604
	4	2279	222	572
	5	2236	234	591
	6	2305	237	567
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		2216	222	577
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		2240±112	219±20	561±43
相对误差 RE ₃ (%)		-1.1	1.4	2.9
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度 注 2: 3 为实验室编号				

表 1-4-19 土壤水溶性氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样（水溶性氟化物）		
		GBW07412a (ASA-1a)	GBW07413a (ASA-2a)	GBW07459 (ASA-8)
		辽宁棕壤	河南黄潮土	新疆灰钙土
测定结果 (mg/kg)	1	5.6	15.6	10.9
	2	5.4	15.9	11.4
	3	4.8	14.9	10.6
	4	5.0	15.7	11.8
	5	5.3	16.1	12.1
	6	5.7	14.9	11.3
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		5.3	15.5	11.4
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		5.1±0.6	14.6±1.5	10.8±1.3
相对误差 RE ₄ (%)		3.9	6.2	5.6
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度 注 2: 4 为实验室编号				

表 1-4-20 土壤全态氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样（全态氟化物）		
		GBW07402 (GSS-2)	GBW07446 (GSS-17)	GBW07454 (GSS-25)
		内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土	内蒙古乌拉特后旗沙化土	陕西省洛川黄土
测定结果 (mg/kg)	1	2131	199	601
	2	2137	203	567
	3	2202	205	592
	4	2209	217	602
	5	2301	201	557
	6	2219	231	563
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		2200	209	580
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		2240±112	219±20	561±43
相对误差 RE ₄ (%)		-1.8	-4.6	3.4
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度				
注 2: 4 为实验室编号				

表 1-4-21 土壤水溶性氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样（水溶性氟化物）		
		GBW07412a (ASA-1a)	GBW07413a (ASA-2a)	GBW07459 (ASA-8)
		辽宁棕壤	河南黄潮土	新疆灰钙土
测定结果 (mg/kg)	1	5.2	14.9	10.3
	2	5.5	13.5	10.9
	3	4.9	13.9	9.6
	4	5.5	14.3	10.2
	5	5.4	15.2	9.9
	6	5.5	14.8	10.5
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		5.3	14.4	10.2
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		5.1±0.6	14.6±1.5	10.8±1.3
相对误差 RE ₅ (%)		3.9	-1.4	-5.6
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度				
注 2: 5 为实验室编号				

表 1-4-22 土壤全态氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样（全态氟化物）		
		GBW07402 (GSS-2)	GBW07446 (GSS-17)	GBW07454 (GSS-25)
		内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土	内蒙古乌拉特后旗沙化土	陕西省洛川黄土
测定结果 (mg/kg)	1	2128	227	579
	2	2136	235	561
	3	2210	221	539
	4	2217	238	544
	5	2312	215	576
	6	2226	234	597
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		2205	228	566
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		2240±112	219±20	561±43
相对误差 RE ₅ (%)		-1.6	4.1	0.9
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度				
注 2: 5 为实验室编号				

表 1-4-23 土壤水溶性氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样（水溶性氟化物）		
		GBW07412a (ASA-1a)	GBW07413a (ASA-2a)	GBW07459 (ASA-8)
		辽宁棕壤	河南黄潮土	新疆灰钙土
测定结果 (mg/kg)	1	5.5	15.2	10.9
	2	5.9	13.9	10.1
	3	5.0	14.7	10.7
	4	5.2	15.8	11.3
	5	5.4	14.6	11.5
	6	5.7	14.2	11.9
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		5.5	14.7	11.1
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		5.1±0.6	14.6±1.5	10.8±1.3
相对误差 RE ₆ (%)		7.8	-0.7	2.8
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度				
注 2: 6 为实验室编号				

表 1-4-24 土壤全态氟化物有证标准物质测试数据

验证单位：江苏省理化测试中心

测试日期：2014 年 11~12 月

平行号		土壤标样（全态氟化物）		
		GBW07402 (GSS-2)	GBW07446 (GSS-17)	GBW07454 (GSS-25)
		内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土	内蒙古乌拉特后旗沙化土	陕西省洛川黄土
测定结果 (mg/kg)	1	2204	231	558
	2	2278	238	591
	3	2337	227	573
	4	2351	221	562
	5	2339	203	592
	6	2207	224	601
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		2286	224	580
标准值及不确定度 μ^a (mg/kg)		2240±112	219±20	561±43
相对误差 RE ₆ (%)		2.1	2.3	3.4
注 1: μ^a 为国家有证标准物质的标准值±不确定度				
注 2: 6 为实验室编号				

2. 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限测试数据汇总

按照 HJ168 的检出限确定方法，六家实验室分别测定《土壤 氟化物的测定 离子选择电极法》中的水溶性氟化物、全态氟化物。六家实验室数据汇总表见表 2-1。

表 2-1 方法检出限、测定下限测试数据汇总表

实验室编号	土壤水溶性氟化物		土壤全态氟化物	
	检出限(μg)	测定下限(μg)	检出限(μg)	测定下限(μg)
1	2.01	8.04	2.09	8.36
2	2.20	8.80	2.20	8.80
3	2.30	9.20	2.11	8.44
4	2.08	8.32	2.07	8.28
5	2.29	9.16	2.06	8.24
6	2.29	9.16	2.29	9.16

结论：六家实验室对土壤水溶性氟化物试样所得数据的检出限最高值为 2.30μg，将检出限定为 2.5μg，测定下限为 10.0μg，当取样量为 5.0g 时，样品对该方法的检出限为 0.5mg/kg；全态氟化物试样所得数据的检出限最高值为 2.29μg，将检出限定为 2.5μg，测定下限为 10.0μg，当取样量为 0.2g 时，样品对该方法的检出限为 13mg/kg。

2.2 精密度数据汇总

六家实验室数据汇总表见表 2-2、2-3。

表 2-2 土壤水溶性氟化物精密度测试数据汇总表

实验室编号	样品 A(mg/kg)			样品 B(mg/kg)			样品 C(mg/kg)		
	$\bar{X}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{X}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{X}_i$	S_i	$RSD_i\%$
1	7.8	0.37	4.7	11.6	0.44	3.8	3.7	0.23	6.2
2	8.6	0.45	5.2	11.7	0.46	3.9	3.4	0.19	5.6
3	7.1	0.23	3.2	10.7	0.51	4.8	3.7	0.26	7.0
4	7.8	0.37	4.7	12.1	0.53	4.4	3.7	0.27	7.3
5	7.2	0.28	3.9	10.6	0.55	5.2	2.9	0.18	6.2
6	7.9	0.45	5.7	10.9	0.42	3.9	3.4	0.29	8.5
$\bar{x}$	7.7			11.3			3.5		
S'	0.54			0.62			0.31		
S_r	0.37			0.49			0.23		
SR	0.64			0.76			0.38		
RSD'	7.0			5.5			8.9		
重复性限 r	1.0			1.4			0.6		
再现性限 R	1.8			2.1			1.1		

结论：六家实验室对土壤样品 A、样品 B 和样品 C 中水溶性氟化物分别进行测定，经统计，实验室间相对标准偏差为 7.0%（A 样）、5.5%（B 样）和 8.9%（C 样），重复性限 r 依次为 1.0mg/kg、1.4mg/kg 和 0.6mg/kg，再现性限 R 依次为 1.8mg/kg、2.1mg/kg 和 1.1mg/kg。

表 2-3 土壤全态氟化物精密度测试数据汇总表

实验室编号	样品 D(mg/kg)			样品 E(mg/kg)			样品 F(mg/kg)		
	$\bar{X}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{X}_i$	S_i	$RSD_i\%$	$\bar{X}_i$	S_i	$RSD_i\%$
1	517	23.1	4.5	660	33.0	5.0	10753	474	4.4
2	537	26.4	4.9	692	35.1	5.1	11749	478	4.1
3	506	24.5	4.8	658	31.4	4.8	11200	566	5.1
4	549	26.9	4.9	711	26.4	3.7	11998	546	4.6
5	578	34.9	6.0	728	29.1	4.0	12093	646	5.3
6	476	19.4	4.1	631	33.4	5.3	10462	400	3.8
$\bar{x}$	527			680			11376		
S'	35.6			36.6			677		
S_r	26.3			31.5			524		
SR	42.9			46.6			829		
RSD'	6.8			5.4			6.0		
重复性限 r	74			89			1467		
再现性限 R	120			130			2321		

结论：六家实验室对土壤样品 D、样品 E 和样品 F 中全态氟化物分别进行测定，经统计，实验室间相对标准偏差为 6.8%（D 样）、5.4%（E 样）和 6.0%（F 样），重复性限 r 依次为 74mg/kg、89mg/kg 和 1467mg/kg，再现性限 R 依次为 120mg/kg、130mg/kg 和 2321mg/kg。

2.3 准确度数据汇总

六家实验室对实际土壤样品加标测试数据汇总表，见表 2-4、2-5。

表 2-4 土壤水溶性氟化物加标测试数据汇总表

实验室编号	样品 A（加标 1）	样品 B(加标 2)	样品 C（加标 3）
	$Pi\%$	$Pi\%$	$Pi\%$
1	80.0	81.4	88.0
2	81.0	81.9	84.0
3	84.0	83.9	86.0
4	90.0	87.4	92.0
5	96.0	94.5	102
6	83.0	88.9	94.0
$\overline{P}\%$	85.7	86.3	91.0
$S\overline{P}$	6.2	5.0	6.5

结论：六家实验室对三种水溶性氟化物含量水平的土壤样品进行加标分析测定，加标回收率分别为 80.0%~96.0%（样品 A）、81.4%~94.5%（样品 B）、84.0%~102%（样品 C）；加标回收率最终值依次为（85.7±12.4）%、（86.3±10.0）%、（91.0±13.0）%。

表 2-5 土壤全态氟化物加标测试数据汇总表

实验室编号	样品 D（加标 1）	样品 E(加标 2)	样品 F（加标 3）
	$Pi\%$	$Pi\%$	$Pi\%$
1	95.4	103	101
2	92.0	93.2	89.1
3	105	105	106
4	92.0	93.4	91.1
5	90.3	91.2	95.2
6	103	102	103
$\overline{P}\%$	96.3	98.0	97.6
$S\overline{P}$	6.2	6.0	6.8

结论：六家实验室对三种全氟含量水平的土壤进行加标分测定，加标回收率分别为 90.3%~105%（样品 D）、91.2%~105%（样品 E）、89.1%~106%（样品 F）；加标回收率最终值依次为（96.3±12.4）%、（98.0±12.0）%、（97.6±13.6）%。

六家实验室对土壤标准样品测试数据汇总表，见表 2-6、2-7。

表 2-6 土壤水溶性标准样品测试数据汇总表

实验室编号	GBW07412a 辽宁棕壤 ASA-1a		GBW07413a 河南黄潮土 ASA-2a		GBW07459 新疆灰钙土 ASA-8	
	$\overline{Xi}$	$REi\%$	$\overline{Xi}$	$REi\%$	$\overline{Xi}$	$REi\%$
1	5.0	-2.0	14.4	-1.4	10.2	-5.6
2	4.9	-3.9	14.3	-2.1	10.4	-3.7
3	5.2	2.0	15.1	3.4	10.4	-3.7

4	5.3	3.9	15.5	6.2	11.4	5.6
5	5.3	3.9	14.4	-1.4	10.2	-5.6
6	5.5	7.8	14.7	0.7	11.1	2.8
$\overline{RE}$ (%)	2.0		0.9		-1.7	
$S_{\overline{RE}}$	4.3		3.3		4.7	

结论：六家实验室对三种含量的土壤水溶性氟化物标准样品进行测定，相对误差最终值依次为：（2.0±8.6）%、（0.9±6.6）%、（-1.7±9.4）%。

表 2-7 土壤全态氟化物标准样品测试数据汇总表

实验室编号	GBW07402 内蒙四子王旗和		GBW07446 内蒙古乌拉特后		GBW07454 陕西省洛川黄土	
	$\overline{Xi}$	REi (%)	$\overline{Xi}$	REi (%)	$\overline{Xi}$	REi (%)
1	2215	-1.1	221	0.9	568	1.2
2	2201	-1.7	211	-3.7	579	3.2
3	2216	-1.1	222	1.4	577	2.9
4	2200	-1.8	209	-4.6	580	3.4
5	2205	-1.6	228	4.1	566	0.9
6	2286	2.1	224	2.3	580	3.4
$\overline{RE}$ (%)	-0.9		0.1		2.5	
$S_{\overline{RE}}$	1.5		3.4		1.1	

结论：六家实验室对三种含量的土壤全态氟化物标准样品进行测定，相对误差最终值依次为：（-0.9±3.0）%、（0.1±6.8）%、（2.5±2.2）%。

3. 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、变更或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 方法特性指标的描述

本验证方法采用常温超声的前处理方法，氟离子电极法测定土壤样品水溶性氟化物含量；采用程序升温碱熔融的前处理方法，氟离子选择电极测定土壤全态氟化物的含量。现将六家实验室的方法验证结果归属如下：

（1）方法检出限及测定下限

本标准的方法检出限及测定下限见表 3-1。

表 3-1 方法检出限、测定下限汇总表

项目	土壤水溶性氟化物(mg/kg)	土壤全态氟化物(mg/kg)
检出限	0.5（称样量：5.0g）	12.5（称样量：0.200g）
测定下限	2.0	50.0
测定范围	2.0~100	50.0~2500

（2）方法精密度

六家实验室对统一土壤样品进行了测定，方法的重复性、再现性等精密度指标见表 3-2。

表 3-2 方法精密度指标汇总表

项目		平均值	实验室内相对标	实验室内	重复性限	再现性限 R
土壤水溶态氟化物	A	7.7	3.2~5.7	7.0	1.0	1.8
	B	11.3	3.8~5.2	5.5	1.4	2.1
	C	3.5	5.6~8.5	8.9	0.6	1.1

土壤全态氟化物	D	527	4.1~6.0	6.8	74	120
	E	680	3.7~5.3	5.4	89	130
	F	11376	3.8~5.3	6.0	1467	2321

(3) 方法准确度

六家实验室对不同氟含量的统一土壤样品进行加标回收测定,加标回收率汇总见表 3-3。

表 3-3 方法准确度——加标回收率汇总表

项目		实际样品平均值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
土壤水溶态氟化物	A	7.7	10.0	73.0~110	85.7±12.4
	B	11.3	19.9	74.9~109	86.3±10.0
	C	3.5	5.0	76.0~110	91.0±13.0
土壤全态氟化物	D	527	497	81.5~113	96.3±12.4
	E	680	994	82.4~112	98.0±12.0
	F	11376	4995	80.3~115	97.6±13.6

六家实验室对不同氟含量的统一土壤标准物质进行测定,结果汇总见表 3-4。

表 3-4 方法准确度——有证标准物质测定结果汇总表

项目		测定平均值	标准值及不确定	相对误差范围 (%)	相对误差最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
土壤水溶态氟化物	A	5.2	5.1±0.6	-3.9~7.8	2.0±8.6
	B	14.7	14.6±1.5	-2.1~6.2	0.9±6.6
	C	10.6	10.8±1.3	-5.6~5.6	-1.7±9.4
土壤全态氟化物	D	2221	2240±112	-1.8~2.1	-0.9±3.0
	E	219	219±20	-4.6~4.1	0.1±6.8
	F	575	561±43	0.9~3.4	2.5±2.2

(4) 该方法具有较好地重复性和再现性,方法各项特性指标达到预期要求。