



T/CAIA

中国分析测试协会标准

T/CAIA/SH002-2014

饮用水 氟化物的测定
2-（对磺苯偶氮）-1, 8-二羟基-3, 6-萘二磺锆
分光光度法

Water for drinking determination of fluoride
2-(parasulfophenylazo)-1, 8-dihydroxy-3, 6-naphthalene
disulfonic acid, zirconium salt
spectrophotometric method

2014-12-24 发布

2015-05-01 实施

中国分析测试协会发布

前 言

本标准由中国分析测试协会标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：北京普析通用仪器有限责任公司，广西壮族自治区食品药品检验所，北京出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：郑清林，李东明，陈连明，曹永斌，张涛，张立娟，曹金朋，韩莹，王宏毅，陈涛

本标准为首次制订。

饮用水 氟化物的测定

2-(对磺苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸锆分光光度法

1 范围

本标准规定了用 2-(对磺苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸锆分光光度法测定氟化物含量的方法。

本标准适用于饮用水中 0.28 mg/L~1.6 mg/L 氟化物（以 F⁻ 计）的测定。

含氟化物（以 F 计）1.0 mg/L 的水样中，引起 0.1mg/L 误差的干扰离子浓度值如下：Al³⁺（0.1 mg/L），Cl⁻（7000 mg/L），NaPO₃（1.0 mg/L），SO₄²⁻（200 mg/L），PO₄³⁻（16 mg/L），Fe（10 mg/L），碱度（以 CaCO₃ 计，5000 mg/L）。碱度的干扰可用盐酸或硝酸去除，余氯干扰可用硫代乙酰胺去除，色度、浑浊较高或干扰离子较多的水样应经蒸馏法预处理。

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，仅所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/T 5750.5 生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分 总则与定义 (ISO 5725-1, IDT)

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法 (ISO 5725-2, IDT)

3 方法提要

2-(对磺苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸钠 (SPADNS) 与锆离子形成红色锆染料。在酸性溶液中，氟离子与红色锆染料反应，定量置换出染料中的锆，使染料褪色，褪色的程度与氟离子浓度在一定范围内成线性关系。在分光光度计上，于600 nm波长处测量吸光度。计算氟化物（以F⁻计）质量浓度。

4 试剂

除非另有说明，分析中仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

4.1 硫酸， ρ 约 1.84 g/mL。

4.2 硫酸银。

4.3 硫代乙酰胺溶液，2.5 g/L

称取 0.25 g 硫代乙酰胺，用 50 mL 水溶解，用水稀释至 100 mL。

4.4 酸性锆-SPADNS 溶液

4.4.1 SPADNS 溶液，1.916 g/L

称取 0.958 g 2-（对磺苯偶氮）-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸钠，用 200 mL 水溶解，用水稀释至 500 mL。避光保存，有效期一年。

4.4.2 氯化锆溶液，0.266 g/L

称取 0.133 g 八水氯化锆（ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ），用 25 mL 水溶解，加入 350 mL 盐酸（ ρ 约 1.19 g/mL），冷却后，用水稀释至 500 mL。

4.4.3 酸性锆-SPADNS 溶液

将等体积的 SPADNS 溶液（4.4.1）和氯化锆溶液（4.4.2）混合。避光保存，有效期一年。

4.5 氟化物标准溶液

4.5.1 市售氟化物标准溶液， $\rho(F^-) = 1000.0$ mg/L。

4.5.2 氟化物标准溶液 A， $\rho(F^-) = 50.0$ mg/L

取 5.00 mL 氟化物标准溶液（4.5.1）于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。4 °C 避光保存，有效期为 2 周。

4.5.3 氟化物标准溶液 B， $\rho(F^-) = 2.0$ mg/L

取 2.00 mL 氟化物标准溶液 A（4.5.2）于 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。使用时配制。

5 仪器装置

5.1 分光光度计。

5.2 比色管 $\phi 16$ mm（分光光度计附件）。

5.3 蒸馏装置。

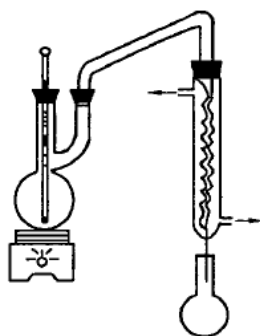


图1 蒸馏装置图

6 分析步骤

6.1 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

6.3 测定

6.3.1 无离子干扰的试样

吸取 5 mL 澄清水样，置于比色管（5.2）中。向比色管中加入 0.1 mL 硫代乙酰胺溶液（4.3），混匀，再准确加入 2.0 mL 酸性锆-SPADNS 溶液（4.4.3），混匀，室温放置 2 min。

6.3.2 存在离子干扰的试样

将 400 mL 水置于 1000 mL 蒸馏瓶中，缓缓加入 200 mL 硫酸（4.1），轻轻摇匀，放入 20~30 粒玻璃珠，安装蒸馏装置（5.3），开始加热，至蒸馏瓶内液体温度升高至 180℃ 时，停止加热，弃去馏出液。待蒸馏瓶内液体温度冷却至 80℃ 以下，加入 300 mL 水样，开始加热，至蒸馏瓶内液体温度升高至 180℃ 时，停止加热，收集馏出液。吸取 5 mL 馏出液，置于比色管（5.2）中。向比色管中加入 0.1 mL 硫代乙酰胺溶液（4.3），混匀，再准确加入 2.0 mL 酸性锆-SPADNS 溶液（4.4.3），混匀，室温放置 2 min。

注 1：蒸馏水样时，勿使蒸馏瓶内液体温度超过 180℃，以防硫酸过多蒸出。

注 2：蒸馏瓶中硫酸可以多次使用，直至变黑为止。

注 3：若水样中含有氯化物，蒸馏前可按 1mg 氯离子加入 5mg 硫酸银（4.2）比例加入固体硫酸银。

注 4：如果水样中氟化物浓度高于 3 mg/L，初次蒸馏结束后，再加入 300 mL 水继续蒸馏，合并两次馏出液。

6.3.3 将比色管(6.3.1或6.3.2)置于分光光度计的光路中,或将比色管(6.3.1或6.3.2)中待测溶液转移入2 cm吸收皿后,将吸收皿置于分光光度计的光路中,以随同试料的空白试验溶液(6.2)为参比,于波长600 nm处测量其吸光度。从校准曲线上查得相应的氟化物质量浓度。

6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 分别移取0mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 4.00 mL氟化物标准溶液B(4.5.3)于5支比色管(5.2)中,用水稀释至5.0mL,混匀。分别加入0.1mL硫代乙酰胺溶液(4.3),混匀,再准确加入2.0 mL酸性锆-SPADNS溶液(4.4.3),混匀,室温放置2 min。

6.4.2 将比色管(6.4.1)置于分光光度计的光路中,或将比色管(6.4.1)中待测溶液转移入2 cm吸收皿后,将吸收皿置于分光光度计的光路中,以随同试料的空白试验溶液(6.2)为参比,于波长600 nm处测量其吸光度。以氟化物的质量浓度为纵坐标,吸光度为横坐标,绘制工作曲线。

7 计算

氟化物(以F⁻计)的质量浓度,按式(1)计算:

$$\rho(F^-) = \frac{\rho_0 V_1}{V} \dots \dots \dots (1)$$

式中:

ρ —样品中氟化物的质量浓度, mg/L;

ρ_0 —比色管中氟化物的质量浓度, mg/L;

V—水样体积, mL。

V_1 —水样稀释后或蒸馏后体积, mL。

计算结果保留3位有效数字。

8 精密度

本标准的精密度数据是在2014年由6个实验室对氟化物的5个浓度水平进行共同试验所确定的。按照GB/T 6379.1规定的重复性条件下,各实验室对氟化物的每个水平平行测定6次。原始数据按照GB/T 6379.2进行统计分析。饮用水中氟化物在0.4 mg/L~1.5 mg/L范围内,重复性限为0.086 mg/L,再现性限为0.13 mg/L。

在重复性条件下,获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于重复性限(r),以大于重复性

限 (r) 的情况不超过 5% 为前提;

在再现性条件下, 获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限 (R), 以大于再现性限 (R) 的情况不超过 5% 为前提。