

DB4401

广 州 市 地 方 标 准

DB4401/T XX—XXXX

水质 氟化物的测定 连续流动分光光度法

Water quality-Determination of Fluoride by Continuous flow
analysis(CFA) and spectrophotometry

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

广州市市场监督管理局 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和正确度.....	4
11 质量控制和质量保证.....	5
12 注意事项.....	5

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中氟化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水中氟化物（以F⁻计）的连续流动分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准由广州市生态环境局提出并归口。

本标准起草单位：广东省广州生态环境监测中心站。

本标准验证单位：广东省生态环境监测中心、广东省河源生态环境监测站、广东省中山生态环境监测站、广州市生态环境局番禺环境监测站、北京宝德仪器有限公司。

本标准主要起草人：陈鸿展、毛玲玲、张爱萍、朱建雄、吴尚谦、谭嘉敏、卢乐墉、胡晓婷、何慧卿、张嘉茵。

水质 氟化物的测定 连续流动分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中氟化物（以 F 计）的连续流动分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水中氟化物（以 F 计）的测定。

当检测光程为 10mm 时，本方法的检出限为 0.01mg/L，测定下限 0.04mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 488 水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

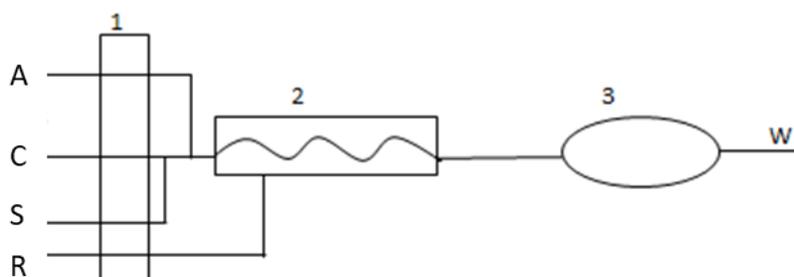
HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

3.1 连续流动分析仪工作原理

试样与试剂在蠕动泵的推动下进入化学分析模块，在密闭的管路中连续流动，被空气气泡按一定间隔规律地隔开，并按特定的顺序和比例混合、反应，显色完全后进入流动检测池进行光度检测。

参考工作流程图，见图 1。



A. 空气；C. 载流液；S. 样品；R. 工作液；W. 废液；1. 蠕动泵；2. 反应圈；3. 检测池

图 1 连续流动分析仪测定氟化物参考工作流程图

3.2 化学反应原理

氟离子在乙酸盐缓冲介质中与络合试剂及硝酸镧反应生成蓝色三元络合物，络合物在 630nm 波长处的吸光度与氟离子浓度成正比，定量测定氟化物（以 F 计）。

4 干扰及消除

样品中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 会对测定产生一定干扰，其消除方法见 HJ 488 附录 A。

5 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无氟蒸馏水。

5.1 乙酸 (CH_3COOH)。

5.2 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

5.3 丙酮 (CH_3COCH_3)。

5.4 叔丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)。

5.5 聚氧乙烯月桂醚 (Brij-35) ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$)：商品溶液， $\omega=22\sim 30\%$ 。

5.6 无水合乙酸钠 (CH_3COONa)。

5.7 茜素络合剂 ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_8$)。

5.8 硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

5.9 次氯酸钠溶液 (NaClO)：商品溶液，含有效氯 100~140g/L。

5.10 氟化钠 (NaF)：优级纯。

于 105°C 烘干 2h 后，置于干燥器中冷却备用。

5.11 盐酸溶液： $c=1\text{mol/L}$ 。

取 8.4mL 盐酸溶于 100mL 去离子水中。

5.12 氢氧化钠溶液： $c=1\text{mol/L}$ 。

称取 4g 氢氧化钠溶于 100mL 去离子水中。

5.13 硫酸溶液：取 300mL 硫酸放入 500mL 烧杯中，置电热板上煮沸 1h，冷却后装入瓶中备用。

5.14 缓冲溶液：

称取 7.24g 无水合乙酸钠 (5.6)，溶于适量水中，加入 20mL 乙酸 (5.1)，加水稀释至 200mL，并混匀。

5.15 络合溶液：

称取 0.48g 茜素络合剂 (5.7)，加入适量水，加入 1mL 氨水 (5.2) 溶解后，加入 1mL 乙酸 (5.1)，加水稀释至 100mL，并混匀。变色后不能使用。

注意：氨水和乙酸加入顺序不能改变。

5.16 硝酸镧溶液：称取 0.22g 硝酸镧(5.8)，溶于适量水中，加水稀释至 50mL，并摇匀。

5.17 工作液：量取 150mL 缓冲溶液 (5.14)，9mL 络合溶液 (5.15)，10mL 硝酸镧溶液 (5.16)，100mL 丙酮 (5.3)，25mL 叔丁醇 (5.4)，加水稀释至 500mL，并摇匀。

超声波脱气后加入 2mL 聚氧乙烯月桂醚 (Brij-35) (5.5)，混匀使用。

注意：如果络合溶液有杂质，可用 0.45 μ m 滤膜过滤后使用。

5.18 载流液：在 500mL 水中加入 2mL 聚氧乙烯月桂醚 (Brij-35) (5.5)，混匀。

5.19 氟化物标准贮备溶液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$

称取氟化钠 (5.10) 0.2210g 溶于水中，加水稀释至 1000mL，摇匀贮于聚乙烯瓶中备用。或直接购买市售有证标准溶液。

5.20 氟化物标准使用溶液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$

量取适量氟化物标准贮备液 (5.19)，用水逐级稀释制备。临用时现配。

6 仪器和设备

6.1 连续流动分析仪：自动进样器、化学分析单元（即化学反应模块，由蠕动泵、泵管、混合反应圈等组成）、检测单元（检测池光程为 10mm），数据处理单元。

6.2 分析天平：精度为 0.0001g。

6.3 超声波清洗仪。

6.4 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 相关规定采集和保存样品。

采样前，用水冲洗所有接触样品的器皿，样品采集于清洗过的聚乙烯瓶中。0~4 $^{\circ}\text{C}$ 暗处可保存 14d。

7.2 试样制备

如试样成分不太复杂，可直接取样分析。否则应按照 HJ 488 附录 A 进行预蒸馏处理。

8 分析步骤

8.1 仪器调试

按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、操作仪器。开机后，先用水代替试剂，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后，系统开始进试剂，待基线再次稳定后，进行 8.2~8.4。

8.2 校准

8.2.1 校准系列的制备

分别移取适量的氟化物标准使用溶液 (5.18)，用水稀释定容至 50mL，制备 7 个浓度点的标准系列。氟化物浓度分别为：0.00 mg/L、0.20mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、0.80 mg/L、1.00mg/L、1.60 mg/L。根据实际样品情况，可适当调整线性范围。

8.2.2 校准曲线的绘制

量取适量标准系列溶液（8.2.1），置于样品杯中，由进样器按程序依次取样测定。以测定信号值（峰高）为纵坐标，对应的氟化物质量浓度（以F计）为横坐标，绘制校准曲线。

8.3 测定

按照与绘制标准曲线相同条件进行试样的测定。若测定结果超出标准曲线范围，应取适量样品稀释后进行测定。

8.4 空白试验

用实验用水代替试样，按照8.3步骤进行空白试验。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

按公式（1）计算待测样品中氟化物的含量（以F计，mg/L）。

$$C = A \times K \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C——样品中氟离子的质量浓度（以F计，mg/L）；

A——由校准曲线得到的试样中氟化物的质量浓度（以F计，mg/L）；

K——试样的稀释倍数。

9.2 结果表示

当测定结果小于1.00 mg/L时，保留小数点后两位；当测定结果大于或等于1.00 mg/L时，保留三位有效数字。

10 精密度和正确度

10.1 精密度

6家实验室对氟化物（以F计）浓度为0.10 mg/L、0.35mg/L、1.20mg/L的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为0.65%~2.5%，0.16%~1.3%，0.10%~0.99%；实验室间的相对标准偏差分别为：1.32%，3.34%，2.92%；重复性限分别为：0.004 mg/L，0.007 mg/L，0.019 mg/L；再现性限分别为：0.004 mg/L，0.007 mg/L，0.019 mg/L；

10.2 正确度

10.2.1 6家实验室对氟化物（以F计）浓度为0.768 mg/L±0.05mg/L、0.906 mg/L±0.038 mg/L、2.18 mg/L±0.11 mg/L的有证标准物质进行了测定：相对误差分别为：0.52%~2.9%，0.00%~2.9%，0.14%~2.4%。相对误差最终值为：1.50%±2.04%，1.44%±2.30%，1.39%±1.64%。

10.2.2 6家实验室对3种不同类型（地下水、地表水、生活污水）的实际样品进行加标回收测定，加标回收率分别为：94.2%~112%，95.3%~111%，92.3%~108%；加标回收率最终值为102%±14.3%，104%±10.2%，100%±11.6%。

11 质量控制和质量保证

11.1 每批样品应至少测定2个空白样品，空白值不得超过方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

11.2 每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 。

11.3 每分析20个样品需用一个校准曲线的中间浓度溶液进行校准核查，其测定结果的相对偏差应 $\leq 5\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

11.4 每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

11.5 每批样品应至少测定10%的加标回收样，样品数量少于10个时，应至少测定一个加标回收样，加标回收率应控制在80%~120%之间。或每批样品至少带一个有证标准样品，测试结果应在其给出的不确定度范围内。

12 注意事项

12.1 为减小基线噪音，试剂应保持澄清，必要时应过滤和超声脱气。分析过程中室温波动不超过 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

12.2 当同批次分析的样品浓度波动大时，可在样品与样品之间插入空白，以减小高浓度样品对低浓度样品的影响。

12.3 每次分析完毕后，须用纯水对分析管路进行清洗，必要时可用10%次氯酸钠溶液清洗管路。

12.4 不同型号连续流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。