

# HJ

## 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 487—2009

代替 GB 7482-87

### 水质 氟化物的测定

### 茜素磺酸锆目视比色法

Water quality—Determination of fluoride—

Visual colorimetry with zirconium alizarinsulfonate

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

# 目 次

前言 .....	II
1 适用范围 .....	1
2 方法原理 .....	1
3 试剂和材料 .....	1
4 仪器 .....	2
5 干扰及消除 .....	2
6 样品 .....	2
7 分析步骤 .....	2
8 结果计算 .....	3
9 准确度和精密度 .....	3
附录 A（规范性附录）水质 氟化物的测定 含干扰离子样品的预处理.....	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》，保护环境，保障人体健康，规范水和废水中氟化物的监测方法，制定本标准。

本标准规定了饮用水、地表水、地下水、工业废水中氟化物的茜素磺酸锆目视比色测定法。

本标准对《水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》(GB 7482-1987)进行了修订，本标准首次发布于1987年，原标准起草单位：中国环境监测总站，本次是第一次修订。

修订的主要内容：

——修改了茜素磺酸锆溶液配制方法；

——改变了茜素磺酸锆酸性溶液的加入量。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1987年3月14日批准、发布的国家环境保护标准《水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》(GB 7482-87)废止。

本标准的附录A为规范性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、辽宁省环境监测中心站。

本标准环境保护部2009年9月27日批准。

本标准自2009年11月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法

## 1 适用范围

本标准规定了饮用水、地表水、地下水和工业废水中氟化物的茜素磺酸锆目视比色测定法。

本标准适用于饮用水、地表水、地下水和工业废水中氟化物的测定。

取 50 ml 试样,直接测定氟化物的浓度时,本方法检出限为 0.1 mg/L,测定下限为 0.4 mg/L,测定上限为 1.5 mg/L (高含量样品可经稀释后分析)。

## 2 方法原理

在酸性溶液中,茜素磺酸钠和锆盐生成红色络合物,当样品中有氟离子存在时,能夺取络合物中锆离子,生成无色的氟化锆离子,释放出黄色的茜素磺酸钠,根据溶液由红色褪至黄色的色度不同与标准比色定量。

## 3 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

**3.1** 高氯酸 ( $\text{HClO}_4$ ): 70%~72%。

**3.2** 盐酸 ( $\text{HCl}$ ):  $\rho_{20}=1.19$  g/ml。

**3.3** 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\rho=1.84$  g/ml。

**3.4** 亚砷酸钠 ( $\text{NaAsO}_2$ ):  $\rho=5$  g/L,称取0.5g 亚砷酸钠,溶解于少量水中,稀释至100 ml。

注:亚砷酸钠剧毒,防止进入口中。

**3.5** 氟化物标准贮备溶液  $\rho=100.0$   $\mu\text{g/ml}$ ,取氟化钠于105℃烘2 h,于干燥器中冷却后,精确称取0.2210 g,用水溶解,转入1000 ml容量瓶中,并用水稀释至刻度。

**3.6** 氟化物标准溶液  $\rho=10.00$   $\mu\text{g/ml}$ ,取10.00 ml 氟化物标准溶液(3.5),于100 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度。

**3.7** 茜素磺酸锆酸性溶液

3.7.1 茜素磺酸锆溶液：称取0.3 g 氯氧化锆 ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) 于100 ml 烧杯中，用50 ml水溶解后移入1000 ml 容量瓶中。另称取0.7 g 茜素磺酸钠 ( $C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$ ) 溶于50 ml水中，在不断摇动下，缓慢注入氯氧化锆溶液中。充分摇动后，放置澄清。

3.7.2 混合酸溶液：量取101 ml 盐酸 (3.2) 用水稀释到400ml，另量取33.3 ml 硫酸 (3.3)，在不断搅拌下，缓慢加入到400 ml 水中，冷却后将两酸合并。

3.7.3 茜素磺酸锆酸性溶液：将混合酸 (3.7.2) 倾入盛有茜素磺酸锆溶液 (3.7.1) 的容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀，此溶液在约2 h 后由红变黄即可使用。此溶液避光保存，可稳定6个月。

## 4 仪器

4.1 50 ml 具塞比色管。

4.2 蒸馏装置，见 A.5.1。

## 5 干扰和消除

当样品中干扰离子超过下列浓度时，需要预先蒸馏：总碱度 ( $CaCO_3$ ) 400 mg/L、氯化物 500 mg/L、硫酸根 200 mg/L、铝 0.1 mg/L、磷酸根 1.0 mg/L、铁 2.0 mg/L、浊度 25 度、色度 25 度。

## 6 样品

### 6.1 采集与保存

测定氟化物的水样，采集和贮存样品均使用聚乙烯瓶。

### 6.2 试样的制备

1. 如果水样中含有残留的氯，可按每 0.1 毫克氯加一滴(0.05 毫升)亚砷酸钠溶液，搅匀以除去之。

2. 水中干扰物质较多，不能直接用比色法测定时，可按附录 A 进行预蒸馏处理。

## 7 分析步骤

### 7.1 标准比色系列的配制：

分别吸取 0.00、0.50、1.00、2.00、2.50、4.00、5.00 和 7.50 ml 氟化物标准溶液 (3.6)，放入 50 ml 比色管中，并用纯水定容。此标准系列氟化物含量分别为：0.00、5.00、10.00、20.00、

25.00、40.00、50.00 和 75.00  $\mu\text{g}$ 。分别加 1.0 ml 茜素磺酸锆酸性溶液（3.7.3）于上述标准溶液中混匀，放置 1 h 或在 50 $^{\circ}\text{C}$  水中显色 20 min，冷却至室温即可目视比色。（选择的标准溶液中，至少有两个低于和两个高于试样中氟化物的浓度，通常以 50  $\mu\text{g/L}$  或 100  $\mu\text{g/L}$  的氟为间隔）。此标准色列避光保存可稳定 3 个月。

## 7.2 测定

取 50 ml 试样或馏出液置于比色管（4.1）中，氟含量高于 2.5  $\text{mg/L}$  时，可量取少量试样或馏出液，用水稀释到 50 ml。加 1.0 ml 茜素磺酸锆酸性溶液（3.7.3）于比色管中混匀，放置 1 h 或在 50 $^{\circ}\text{C}$  水中显色 20 min，冷却至室温即可与标准色列进行目视比色。

## 7.3 空白试验

用 50 ml 经预处理后的水样代替样品，所用试剂及其用量与在测定（7.2）中所用的相同，并采用相同的步骤，进行空白测定。

# 8 结果计算

水样中氟化物( $\text{F}^-$ )浓度按下式计算：

$$\rho = \frac{m}{V_2} \times \frac{200}{V_1} \quad (1)$$

式中： $\rho$ ——水样中氟化物( $\text{F}^-$ )的浓度， $\text{mg/L}$ ；

$m$ ——由标准系列给出的氟化物含量， $\mu\text{g}$ ；

$V_2$ ——试份的体积（比色时取样体积）， $\text{ml}$ ；

$V_1$ ——试样体积（取原水样蒸馏体积）， $\text{ml}$ 。

# 9 精密度和准确度

## 9.1 重复性

用配制氟化物浓度为 1.00  $\text{mg/L}$  的标准溶液，对其进行 11 次测定，其实验室内相对标准偏差为 9.3%；

20 个实验室测定下列水样的结果：

含氟量为 830  $\mu\text{g/L}$  的无干扰物质的统一水样：室间相对标准偏差为 4.9%，相对误差为 3.6%。

含氟量为 570  $\mu\text{g/L}$  的含有干扰物质的统一水样：室间相对标准偏差为 11.1%，相对误差为 0。

## 9.2 准确度实验

采用茜素磺酸锆目视比色法对编号为(GSB07-1194-2000201722)的氟化物国家标准样品进行了预蒸馏-目视比色的实验测定, 测定结果的平均值为2.40 mg/L: 在保证值不确定度范围内。

## 9.3 方法的比对实验

采用本方法与氟离子选择电极法进行对比测定, 采用配对 t 检验进行统计学处理, t 值均小于  $t_{0.05(5)}=2.57$ , 两种方法无显著性差异。

## 10 注意事项

1. 共存离子影响: 样品中有硫酸盐、磷酸盐、铁、锰的存在, 能使测定结果偏高, 铝可与氟离子形成稳定的络合物 ( $(\text{AlF}_6)^{3-}$ ), 使测定结果偏低。
2. 茜素磺酸钠配制后与锆盐最好分别保存, 使用时再按比例混合, 以保持试剂的灵敏度。
3. 茜素磺酸锆与氟离子在作用过程中颜色的形成, 受各种因素的影响, 因此在分析时, 要控制样品、空白和标准系列加入试剂的量, 反应温度、放置时间等条件必须一致, 试份与标准比色系列之间的温差不超过 $2^{\circ}\text{C}$ 。

## 附录 A

### (规范性附录)

#### 水质 氟化物的测定 含干扰离子样品的预处理

##### A.1 水蒸气蒸馏法原理:

水中氟化物在含高氯酸(或硫酸)的溶液中,通入水蒸气,以氟硅酸或氢氟酸形式而被蒸出。

##### A.2 蒸馏装置:

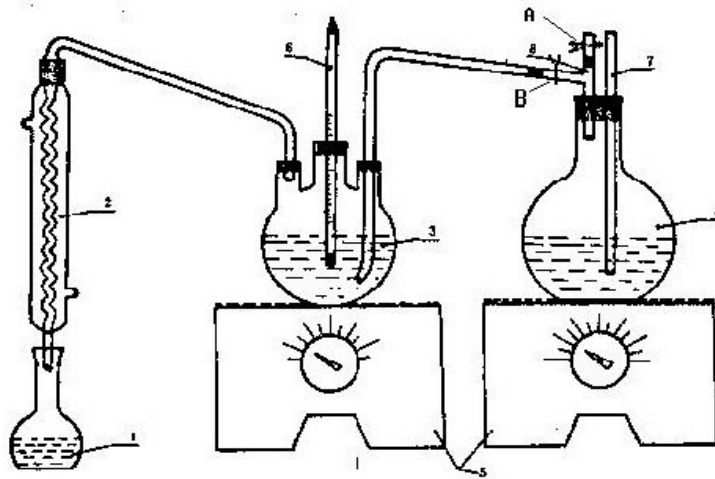


图1 水蒸气蒸馏法装置图

- |                         |                          |         |               |
|-------------------------|--------------------------|---------|---------------|
| (1) 接收瓶 (200 ml 容量瓶)    | (2) 冷凝管 (蛇形或球形)          |         |               |
| (3) 蒸馏瓶 (250 ml 直口三口烧瓶) | (4) 2000 ml 平底烧瓶 (制水蒸汽用) |         |               |
| (5) 可调电炉                | (6) 温度计                  | (7) 安全管 | (8) 三通管 (排气用) |

##### A.3 步骤:

取50 ml 水样(氟浓度高于2.5 mg/L 时,可分取少量样品,用水稀释到50 ml)于蒸馏瓶(3)中,加10 ml 高氯酸(3.1),摇匀,按图1连接好,开启冷凝管中的回流水。加热平底烧瓶(4),关闭三通阀当中阀B,开启通往空气的阀A,使其沸腾产生水蒸气。同时加热蒸馏瓶(3),待蒸馏瓶(3)内溶液温度升到约130℃时,开启三通阀当中阀B,关闭通往空气的阀A,开始通入蒸汽,并维持蒸馏瓶(3)温度在130~140℃,蒸馏速度为5~6 ml/min。待接收瓶(1)中馏出液体积约200 ml 时停止蒸馏,并用水稀释至200 ml,留测定用。

如果水样中有机物含量高时,为避免与高氯酸发生爆炸,用硫酸代替高氯酸(硫酸与水样的体积比为1:1)进行蒸馏,控制温度在 $145\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。蒸馏水样时,勿使温度超过180℃,以防硫酸过多的蒸出。连续蒸馏几个水样时,可待瓶内硫酸溶液温度降低至120℃以



下，再加入另一个水样，蒸馏过一个含氟高的水样后，应在蒸馏另一个水样前加入250 ml 纯水。用同法蒸馏，以清除可能存留在蒸馏器中的氟化物。蒸馏瓶中的硫酸可以多次使用，直至变黑为止。