

水质 氟化物的测定
氟试剂分光光度法

编制说明

(征求意见稿)

中国环境监测总站
辽宁省环境监测中心站
2008年3月

一、任务来源

2006 年国家质检总局（国质检财函[2006]909 号）和 2007 年国家质检总局（国质检财函[2007]971 号）下达了《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》国家环保标准制修订计划，修订《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》（GB 7483-87），项目统一编号为 1188，任务承担单位为中国环境监测总站、辽宁省环境监测中心站。

二、编制目的和意义

回顾 20 世纪，在预防龋齿的研究领域中，应用氟化物是目前对抗龋齿最有效的方法。氟能防龋，是由于氟离子会跟牙齿的矿物质——羟磷灰石反应，生成更能抵抗酸侵蚀的氟磷灰石，从而抑制了酸性物质对牙齿的去矿化并促使牙表面再矿化。几十年来，人们通过食用氟化物、补充氟化盐、使用氟化牙膏和饮用氟化奶等来预防龋齿。饮水中加入氟化物更是一种普遍采用且有效的方法。然而，与必需的微量元素一样，氟化物对人体健康的影响既有益又有害。长期接触(约 10~20 年)高水平氟化物(10 mg/d)可导致骨氟中毒。骨氟中毒主要表现为关节疼痛和硬化，韧带的硬化和钙化，并可造成骨畸形、肌肉衰弱和神经缺损，致使骨骼变得易碎由于氟化物对人体健康影响的两重性，因此对相关物质中氟化物含量的准确测定显得极为重要。而被测样品基体成分不同，其测定方法也不尽相同，考虑到氟试剂分光光度法灵敏度高、选择性好、分析速度快，可用于测定矿井水和自来水中微量 F，所以对其进行了更进一步的试验和讨论。

三、编制的原则和依据

3.1 基本原则

本标准的编制原则是对原有国家标准《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》（GB 7483-87）的技术改进，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

3.2 编制依据

目前国内外研究测定水质中氟化物含量的方法很多，国家标准方法主要有：钼盐-茜素目视比色法、离子选择电极法、氟试剂分光光度法。同时还存在一些其他方法，例如离子色谱法、反相高效液相色谱法。其中水质中氟化物测定的氟试剂分光光度法主要原理是氟离子在 pH4.1 的乙酸盐缓冲介质中，与氟试剂及硝酸镧反应生成蓝色三元络合物，颜色的强度与氟离子浓度成正比。本方法由于操作简便、使用的仪器设备简单，已经成为测定水中氟化物的重要方法，并被广泛应用。在查阅大量国内国际现有文献的基础上，结合国内实验室的实际经验，对原有的国家标准进行了改进，编制本标准。主要依据国家标准《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》(GB 7483-87)作为编制依据，同时在比色皿的尺寸、测定上限和质量控制等方面进行了改进。本方法实施后，将为地表水、地下水和工业废水中氟化物的测定提供标准分析方法。

3.3 技术路线

对方法中的存在的问题进行了探讨和研究，结合参考文献和前人的经验总结，以及对本方法的实验研究，本方法存在如下问题：

1. 在使用氟试剂分光光度法进行实际测定时，经常出现准确度和精密度达不到要求的情况，需要增加实际测定中质量控制的内容。

具体增加的内容：

(1) 做实验方法的全程序空白，以证明所有玻璃器皿和试剂的干扰都在控制之下，当更换实验全程序中使用的任何一种物品，必须做全程空白实验。

(2) 同一个标准样品连续进样两次（平行测定），若两峰峰高（峰面积）相对偏差 $\leq 5\%$ ，即认为仪器处于稳定状态。

(3) 批量分析样品时，需要用标准进行校准，一般每测定十个样品校准一次。

(4) 实验室每批样品要有 10%进行平行双样测定，平行测定结果要符合要求。

(5) 实验室至少应对 10%的样品进行加标回收率的测定，在加标实验中，如果某一种样品的回收率未落在方法控制限内，同一批处理的样品中的数据就是可疑的，实验室应监测这种可疑数据出现的频率，以保证这一频率维持在 5%以下。

(6) 乙酸盐缓冲溶液的 pH 值对测定结果影响较大，每次分析样品前，使用准确校正的酸度计对缓冲溶液的 pH 值进行核对。

2. 分别使用 1.00cm、2.00cm、3.00cm 的比色皿测定氟化物时，发现 1.00cm 的比色皿线性范围更宽，而且重新核对方法的测定上限。

四、国内外有关标准现状

目前国内外研究测定水质中氟化物含量的方法很多，国家标准方法主要有：钼盐-茜素目视比色法、离子选择电极法、氟试剂分光光度法。同时还存在一些其他方法，例如离子色谱法、反相高效液相色谱法。主要测定水质中的氟化物的方法见表 1。

表 1 测定水质中的氟化物的方法一览表

方法	适用水质	检出限 (适用浓度范围)	备注
钼盐-茜素目视比色法	饮用水、地下水、地表水、废水	0.05mg/L	GB 7482-87
离子选择电极法	饮用水、地下水、地表水、废水	0.05 mg/L	GB 7484-87
氟试剂分光光度法	饮用水、地下水、地表水、废水	0.05mg/L	GB 7483-87
离子色谱法	饮用水、地下水、地表水	0.06~10 mg/L	—
反相高效液相色谱法	饮用水、地下水、地表水	0~500mg/L	—

注①：适用浓度范围与仪器的特性有关，表中所列为一般仪器的适用浓度范围。

其中水质中氟化物测定的氟试剂分光光度法主要原理是氟离子在 pH 4.1 的乙酸盐缓冲介质中，与氟试剂及硝酸镧反应生成蓝色三元络合物，颜色的强度与氟离子浓度成正比。本方法由于操作简便、使用的仪器设备简单，已经成为测定水中氟化物的重要方法，并被广泛应用。