CAIA

中国分析测试协会标准

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-萘二磺酸锆分光光度法

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

2014-12-24 发布　　2015-05-01 实施

中国分析测试协会标准化委员会发布

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：Al^{3+}（0.1 mg/L），Cl^-（7000 mg/L），$NaPO_3$（1.0 mg/L），SO_4^{2-}（200 mg/L），PO_4^{3-}（16 mg/L），Fe（10 mg/L），碱度（以 $CaCO_3$ 计，5000 mg/L）。碱度的干扰可用盐酸或硝酸去除，残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 氯氧化锆溶液，0.266 g/L

称取 0.133 g 八水氯氧化锆（$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$），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）和氯氧化锆溶液（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

移取 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 ℃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

移取 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 Φ16 mm（分光光度计附件）。

5.3　蒸馏装置。

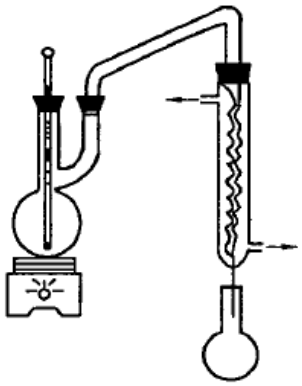

图 1 蒸馏装置图

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 5.00 mL 澄清水样，置于比色管（5.2）中，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。

6.3.2 存在干扰离子的试样

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，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。

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：如果水样中氟化物质量浓度高于 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 分析结果的计算

氟化物（以 F^- 计）的质量浓度，按式（1）计算：

$$\cdots\cdots\cdots\cdots(1)\ \rho(F^-)=\frac{\rho_1\cdot V_1}{V}\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

式中：

$\rho(F^-)$—氟化物的质量浓度，mg/L；

ρ_1—比色管内水样中的氟化物的质量浓度，mg/L；

V—水样的体积，mL。

V_1—水样稀释后或蒸馏后的体积，mL。

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。按照 GB/T 6379.2 对数据进行统计分析。结果为饮用水中氟化物在 0.4 mg/L～1.5 mg/L 范围内，重复性限（r）为 0.088 mg/L，再现性限（R）为 0.13 mg/L。

在重复性条件下，获得的两次独立测试结果在给出的范围内，其绝对差值不大于重复性限（r），大于重复性限（r）的情况不超过 5%；

在再现性条件下，获得的两次独立测试结果在给出的范围内，其绝对差值不大于再现性限（R），大于再现性限（R）的情况不超过 5%。