

中华人民共和国国家标准

GB/T ××××-××××

代替 GB/T 7482-1987

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
(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局
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.....	4

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。

本标准首次发布于 1987 年，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，《水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》（GB 7482-1987）废止。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准为指导性标准。

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。

本标准自 200□年□□月□□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 50mL 试样，直接测定氟化物的浓度时，本方法最低检出浓度为 0.05mg/L，测定下限为 0.20 mg/L，测定上限为 2.5mg/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（ HClO_4 ）：70~72%。

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

3.3 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。

3.4 亚砷酸钠（ NaAsO_2 ）：5g/L

称取0.5g 亚砷酸钠，溶解于少量水中，稀释至100mL。

注：亚砷酸钠剧毒，防止进入口中。

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

3.6 氟化物标准溶液，含氟10.00 $\mu\text{g/mL}$ ：取10.00mL 氟化物标准溶液（3.5），于100mL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0.3g氯氧化锆（ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）于100mL烧杯中，用50mL 水溶

解后移入1000mL容量瓶中。另称取0.7g 茜素磺酸钠 ($C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$) 溶于50mL 水中，在不断摇动下，缓慢注入氯化锆溶液中。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33.3mL硫酸（3.3），在不断搅拌下，缓慢加入到400mL水中，冷却后将两酸合并。

3.7.3 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1h 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 50mL 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（以 mg/L 计）时，需要预先蒸馏：总碱度 ($CaCO_3$) 400、氯化物 500、硫酸盐 200、铝 0.1、磷酸盐 1.0、铁 2.0、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

除非证明试样的预处理是不必要的，可直接制备试样进行比色，否则应按附录 A.5 进行预蒸馏处理。

7 分析步骤

7.1 校准比色

在一系列比色管（4.1）中分别加入不同体积的氟化物标准溶液（3.6），并用水稀释至50mL。加1.0mL 茜素磺酸锆酸性溶液（3.7.3）于标准溶液中混匀，放置1h，建立标准比色系列。选择的标准溶液中，至少有两个低于和两个高于试份中氟化物的浓度，通常以 $50\mu\text{g/L}$ 或 $100\mu\text{g/L}$ 的氟化物为间隔是合适的。

7.2 测定

取50mL 试样或馏出液置于比色管（4.1）中，氟含量高于 2.5mg/L 时，可量取少量试样

或馏出液，用水稀释到50mL。如果试样中含有余氯，按每毫克余氯加入1滴（0.05mL）亚砷酸钠溶液（3.4），混匀，将余氯除去。加1.0mL 茜素磺酸锆酸性溶液（3.7.3）于试份中混匀，放置1h，与标准系列进行比色定量。

注：应调节温度，使试份与标准比色系列之间的温差不超过2℃。

7.3 空白试验

用50mL水代替试份，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。

8 结果计算

样品中氟化物的浓度（以F计）按式（1）计算：

$$C_1 = \frac{C}{V_2} \times \frac{200}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C——由标准系列给出的试份含氟量，μg；

V₂——试份的体积，mL；

V₁——试样体积，mL。

9 精密度和准确度

9.1 重复性

对自来水作8次测定，得相对标准偏差为1.5%；

对湖水作6次测定，得相对标准偏差为3.0%。

9.2 再现性和准确度

20个实验室测定下列水样的结果：

含氟量为830μg/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570μg/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。

附录 A

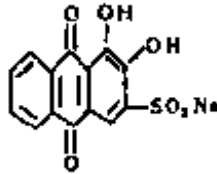
(规范性附录)

含干扰离子样品的预处理

A.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。

A.2 茜素磺酸钠 (1,2-二羟基蒽醌-3-磺酸钠，结构式如下) 是易溶于水的橙色粉末，水溶液呈浅褐色，pH 3.7 时呈黄色，pH 5.2 时呈紫色，试剂配制后与铅盐最好分别保存，使用时再按比例混合，以保持试剂的灵敏度。

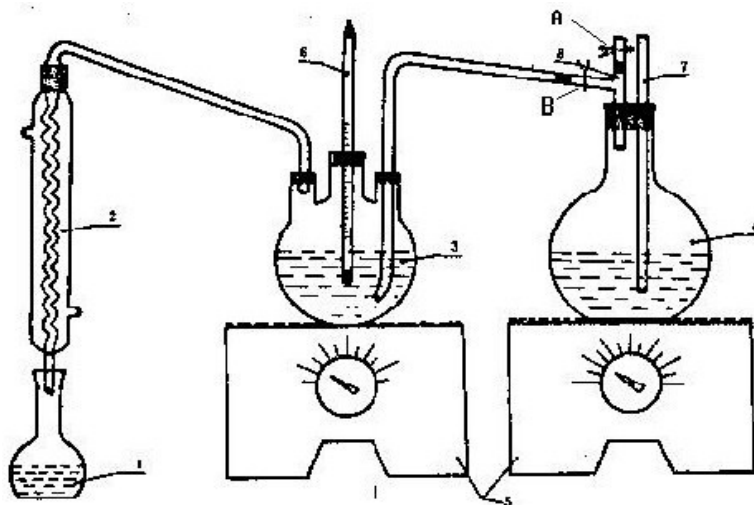


A.3 茜素磺酸钠与氟离子在作用过程中颜色的形成，受各种因素的影响，因此在分析时，要控制样品、空白和标准系列加入试剂的量，反应温度、放置时间等条件必须一致。

A.4 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（酸与水样的体积比为1：1）进行蒸馏，控制温度在 $145 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

A.5 预蒸馏

A.5.1 蒸馏装置见下图：



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.5.2 取50.0mL水样于蒸馏瓶（3）中，加10 mL高氯酸（3.1），摇匀，按图（A.5.1）连接好装置，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（W）体积约200 mL时停止蒸馏，并用水稀释至200 mL，留测定用。
