

WS

中华人民共和国卫生行业标准

WS/T 106—1999
eqv ISO 10359-1:1992

地方性氟中毒病区饮水 氟化物的测定方法

Method for determination of fluoride in
drinking water of endemic fluorosis areas

1999-01-21 发布

1999-07-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布

前 言

本标准等效采用国际标准 ISO 10359-1:1992《水质—氟化物的测定—第 1 部分：电极法测定饮用水和轻度污染水》。

ISO 10359-1 是 ISO 1992 年 12 月 1 日首次向世界公布的水氟测定的最新国际标准检验方法。

本标准与 ISO 10359-1:1992 的区别是总离子强度缓冲液(TISAB)中的掩蔽剂不同,ISO 用的是环己二胺四乙酸(CDTA),而本标准用的是柠檬酸三钠。CDTA 价格昂贵,而柠檬酸三钠系国产普通试剂,其费用仅为 ISO 方法的百分之一,其抗干扰效果不仅与 ISO 10359-1 等效,且略优于 ISO 10359-1。本标准除此之外其他各项均与 ISO 10359-1 相同。

本标准与 GB/T 5750—1985《生活饮用水标准检验法》中氟化物的测定方法有以下不同:①从方法的先进性上讲,本标准等效于 ISO 10359-1,而 GB/T 5750 中水氟测定方法是沿用的 70 年代的老方法。②从技术条件上讲 GB/T 5750 中水氟测定方法中的两个 TISAB 液抗干扰效果均低于本标准,其 TISAB 1 液由于柠檬酸三钠的含量过高对电极膜有影响。③GB/T 5750 中“水氟测定方法”不适合我国高氟区及普通基层工作人员的应用。

本标准从 1999 年 7 月 1 日起实施。

本标准由卫生部全国地方病防治办公室提出。

本标准由天津市卫生防病中心负责起草,中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所、辽宁省地方病研究所、北京市卫生防疫站参加起草。

本标准主要起草人:张淑兰、吉荣娣、张文荣、马惠娟、曹慧丽、任海林、陈雪青。

本标准由卫生部委托中国地方病防治研究中心负责解释。

中华人民共和国卫生行业标准

地方性氟中毒病区饮水 氟化物的测定方法

WS/T 106—1999
eqv ISO 10359-1:1992

Method for determination of fluoride in
drinking water of endemic fluorosis areas

1 范围

本标准规定了水中氟化物的测定。

本标准适用于测定饮用水、地下水和轻度污染水中的氟化物。检测范围 0.2~2 000 mg/L。加入已知量的氟化物,检测下限可低至 0.02 mg/L。本标准不适用于废水和工业排放的污水中氟化物的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

ISO 10359-1:1992 水质—氟化物的测定—第 1 部分:电极法测定饮用水和轻度污染水

3 原理

氟化铜单晶对氟离子有选择性。由电极膜分开的两种不同浓度的氟化物溶液之间存在着电位差即膜电位,电位差的大小与溶液中氟离子活度有关。利用电动势与氟离子活度负对数值的线性关系,可直接求出水样中氟离子浓度。

4 试剂

分析中仅使用分析纯试剂和去离子水或纯度与之相当的无氟化物水。

4.1 氟化物标准贮存液

取适量氟化钠于 150℃烘箱里干燥 4 h,取出后放在干燥器里冷却,用水溶解 2.210 g±0.001 g 氟化钠于 1 000 mL 容量瓶中,然后用水稀释到标线并混匀,放在塑料瓶中保存。此标准溶液含氟离子的浓度为 1 000 mg/L(即 1.00 mL 含 1.00 mg 氟离子 F⁻)。

4.1.1 氟化物标准工作液 I, 10.0 mg/L

吸取 10 mL 氟化物标准贮存液(4.1)于 1 000 mL 容量瓶中,加水到标线并混匀。

4.1.2 氟化物标准工作液 II, 5.0 mg/L

吸取 5 mL 贮存液(4.1)于 1 000 mL 容量瓶中,加水到标线并混匀。

4.1.3 氟化物标准工作液 III, 1.0 mg/L

吸取 100 mL 标准工作液(4.1.1)于 1 000 mL 容量瓶中,加水到标线并混匀。

4.1.4 氟化物标准工作液 IV, 0.5 mg/L

吸取 100 mL 标准工作液(4.1.2)于 1 000 mL 容量瓶中,加水到标线并混匀。

4.1.5 氟化物标准工作液 V, 0.2 mg/L

中华人民共和国卫生部 1999-01-21 批准

1999-07-01 实施

吸取 20 mL 标准工作液(4.1.1)于 1 000 mL 容量瓶中,加水到标线并混匀。

4.2 氢氧化钠溶液, 5 mol/L

小心地将 100 g $\pm$ 0.5 g 氢氧化钠溶解于水中,冷却后稀释到 500 mL。

4.3 总离子强度缓冲液(TISAB)

将 58 g 氯化钠, 57 mL 冰乙酸, 加到盛有 500 mL 水的烧杯中, 搅拌到溶解。再加 150 mL 氢氧化钠溶液(4.2)和 10 g 柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 继续搅拌到溶解。在酸度计上用 5 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 到 5.2, 将溶液转移到 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释到标线并混匀。

此溶液可用 6 个月, 若有沉淀停止使用。

5 仪器

5.1 氟离子选择电极和饱和甘汞电极。

5.2 离子活度计或精密酸度计。

5.3 电磁搅拌器。

6 分析步骤

6.1 标准曲线法

6.1.1 分别取氟离子浓度为 0.2, 0.5, 1.0, 5.0 和 10.0 mg/L 的氟化物标准工作液 10 mL 置于 50 mL 烧杯中, 加入等体积的总离子强度缓冲液(TISAB)。

6.1.2 放入磁芯搅拌棒, 插入氟电极和甘汞电极, 在不断搅拌下读取平衡电位(指电位值的改变每分钟小于 0.5 mV。), 测其标准系列的电位值。

6.1.3 在半对数方格纸上对数一侧标氟离子浓度, 均等一侧标电位值, 在纸上分别标出五个浓度点的氟化物标准工作液所对应的电位值, 绘制标准曲线。

6.1.4 取 10 mL 水样于 50 mL 烧杯中, 加入等体积的 TISAB 液, 按照(6.1.2)的步骤测其电位值, 然后在标准曲线上查出水样中氟离子的浓度。

6.2 标准加入法

取 50 mL 水样于 150 mL 烧杯中, 加入等体积的 TISAB 液, 放入磁芯搅拌棒, 插入氟离子电极和甘汞电极, 在电磁搅拌下读取平衡电位值 E_1 。然后加入浓度为 100 mg/L 的氟化物标准液 0.2~0.5 mL (加入标准液的量应使样品中被测离子的浓度增加 1~2 倍为宜)测其电位值 E_2 。两次电位值之差为 ΔE , ΔE 值的最佳范围应在 20~40 mV 之间。

6.3 计算

见式(1)。

$$c = \frac{c_1 \times \frac{V_1}{V_2}}{10^{\frac{\Delta E}{K}} - 1} \dots\dots\dots(1)$$

式中: c ——水样中氟离子(F^-)的含量, mg/L;

c_1 ——加入氟离子标准液的浓度, mg/L;

V_1 ——加入氟离子标准液的体积, mL;

V_2 ——水样体积, mL;

ΔE ——加入标准液前后的电位差, mV;

K ——测定水温 $t^\circ\text{C}$ 时的斜率, 其斜率为 $0.198\ 5(273+t^\circ\text{C})$ 。

7 精密度与准确度

三个实验室统一分析氟化物含量分别为 0.6, 1.0 和 5.0 mg/L 的三个标样, 每个浓度平行测 15

次,相对误差均小于 2%,变异系数 CV 在 0.4%~2.9%之间。

8 说明

8.1 用氟电极测定水中氟离子,溶液中的主要干扰物是 Al^{3+} 和 Fe^{3+} ,电极的主要干扰物是 OH^- 。通常加入总离子强度缓冲液可起到调节溶液 pH,络合干扰离子,维持一定的离子强度和稳定液接电位等作用。

8.2 本标准中的 TISAB 液能抗待测液中含有 2 mg Al^{3+} /L 和 3 mg Fe^{3+} /L 的干扰,大于这个限量其抗干扰效果有待探讨。

8.3 测定水中氟化物的采样瓶应用塑料瓶,干扰物多时应及时测定,否则结果会偏低。

8.4 氟电极在使用前应摘掉塑料帽,在去离子水中活化 24 h。使用后应在电磁搅拌下用去离子水洗净擦干,盖上塑料帽,于干燥处存放以延长电极的使用寿命。

8.5 甘汞电极使用前应检查氯化钾溶液是否有结晶,有结晶则说明溶液处于过饱和状态。同时还应检查电极的磁芯是否已浸入氯化钾溶液,否则会造成断路。甘汞电极使用后应洗净擦干,盖好胶帽。

8.6 做标准曲线时标准液的温度应和待测液的温度一致,否则会影响测量结果。

中华人民共和国卫生
行 业 标 准
地方性氟中毒病区饮水
氟化物的测定方法
WS/T 106—1999

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1/2 字数 6 千字
1999 年 8 月第一版 1999 年 8 月第一次印刷
印数 1—600

*

*

标 目 380—51