

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**

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公告

2009年 第47号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，现批准《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》等十八项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478—2009)；
- 二、《环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 479—2009)；
- 三、《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》(HJ 480—2009)；
- 四、《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》(HJ 481—2009)；
- 五、《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(HJ 482—2009)；
- 六、《环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(HJ 483—2009)；
- 七、《水质 氟化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484—2009)；
- 八、《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》(HJ 485—2009)；
- 九、《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10 菲啰啉分光光度法》(HJ 486—2009)；
- 十、《水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》(HJ 487—2009)；
- 十一、《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》(HJ 488—2009)；
- 十二、《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法》(HJ 489—2009)；
- 十三、《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》(HJ 490—2009)；
- 十四、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2009)；
- 十五、《空气质量 词汇》(HJ 492—2009)；
- 十六、《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)；
- 十七、《水质 采样技术指导》(HJ 494—2009)；
- 十八、《水质 采样方案设计技术指导》(HJ 495—2009)。

以上标准自2009年11月1日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站(bz.mep.gov.cn)查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局批准、发布的下述二十项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、《水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(GB 13198—91)；
- 二、《空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法》(GB 8969—88)；
- 三、《环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法》(GB/T 15436—1995)；
- 四、《环境空气 氟化物质量浓度的测定 滤膜·氟离子选择电极法》(GB/T 15434—1995)；
- 五、《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸·氟离子选择电极法》(GB/T 15433—1995)；
- 六、《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(GB/T 15262—94)；
- 七、《空气质量 二氧化硫的测定 四氯汞盐-盐酸副玫瑰苯胺比色法》(GB 8970—88)；
- 八、《水质 氟化物的测定 第一部分 总氟化物的测定》(GB 7486—87)；

HJ 487—2009

- 九、《水质 氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定》(GB 7487—87);
- 十、《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》(GB 7474—87);
- 十一、《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法》(GB 7473—87);
- 十二、《水质 氰化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》(GB 7482—87);
- 十三、《水质 氰化物的测定 氟试剂分光光度法》(GB 7483—87);
- 十四、《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法》(GB 11909—89);
- 十五、《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》(GB 11908—89);
- 十六、《土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17137—1997);
- 十七、《空气质量 词汇》(GB 6919—86);
- 十八、《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(GB 12999—91);
- 十九、《水质 采样技术指导》(GB 12998—91);
- 二十、《水质 采样方案设计技术规定》(GB 12997—91)。

特此公告。

2009年9月27日

目 次

前 言.....	iv
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 试剂和材料.....	1
4 仪器.....	1
5 干扰和消除.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	2
8 结果计算.....	2
9 精密度和准确度.....	2
10 注意事项.....	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.....	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。

本标准对《水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》(GB 7482—87)进行了修订，本标准首次发布于1987年，原标准起草单位为中国环境监测总站，本次是第一次修订。

主要修订内容如下：

- 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（ HClO_4 ）：70%~72%。

3.2 盐酸（ HCl ）： $\rho_{20}=1.19$ g/ml。

3.3 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84$ g/ml。

3.4 亚砷酸钠（ NaAsO_2 ）： $\rho=5$ g/L，称取 0.5 g 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 0.221 0 g，用水溶解，转入 1 000 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（ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）于 100 ml 烧杯中，用 50 ml 水溶解后移入 1 000 ml 容量瓶中。另称取 0.7 g 茜素磺酸钠（ $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）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 400 ml，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（CaCO₃）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 mg 氯加一滴（0.05 ml）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。此标准色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 μg。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℃ 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 μg/L 或 100 μg/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 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℃ 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（F⁻）质量浓度按下式计算：

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

式中： ρ ——水样中氟化物（F⁻）的质量浓度，mg/L；

m ——由标准系列给出的氟化物含量，μg；

V_2 ——试份的体积（比色时取样体积），ml；

V_1 ——试样体积（取原水样蒸馏体积），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 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 μg/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

采用茜素磺酸铝目视比色法对编号为 GSB07-1194-2000 201722 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铝盐最好分别保存，使用时再按比例混合，以保持试剂的灵敏度。

(3) 茜素磺酸铝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°C 。

附录 A

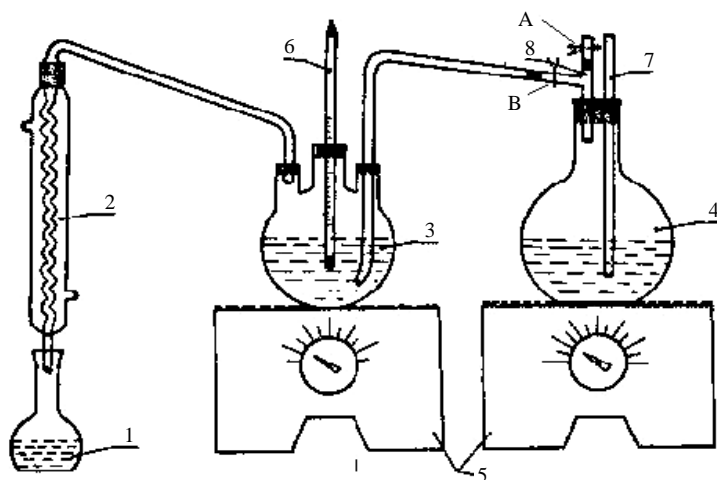
(规范性附录)

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



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—2 000 ml 平底烧瓶（制水蒸气用）；5—可调电炉；6—温度计；7—安全管；8—三通管（排气用）

图 1 水蒸气蒸馏法装置图

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℃±5℃。蒸馏水样时，勿使温度超过 180℃，以防硫酸过多地蒸出。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。

中华人民共和国国家环境保护标准

水质 氟化物的测定
茜素磺酸锆目视比色法

HJ 487—2009

*

中国环境科学出版社出版发行
(100062 北京崇文区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2009年11月第1版 开本 880×1230 1/16

2009年11月第1次印刷 印张 0.75

字数 40千字

统一书号: 135111·019

定价: 12.00元