

DOI: 10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2020.123108

## 天然水体氟化物自动检测方法研究

郜 慷 郜洪文\*

( 同济大学环境科学与工程学院 ,上海 200092)

**摘要:** 基于氟试剂显色法和优化条件实验,将氟化物显色反应体系5种原料混配为氟检测剂A和B,设计采用多通道进样、矢量色度测量、操作参数程序控制等检测路线,研究了天然水体痕量氟化物的自动快速测定方法。实验结果表明,0.1和0.2 mg/L  $F^-$  标准溶液检测相对标准偏差(RSD)分别为1.5%和4.4%, $F^-$  检出限(LOD)为0.01 mg/L。实际水样检测结果表明,淡水水体氟化物浓度在0.2~0.6 mg/L,加标回收率88.0%~118.7%,且与离子色谱法的检测结果一致。方法可以用于实际样品检测。

**关键词:** 氟化物; 在线检测; 自动检测; 水质检测仪

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2021)12-1399-05

### Research on automatic detection of fluoride in natural water

GAO Su, GAO Hongwen\* ( College of Environment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092 )

**Abstract:** Based on the fluorine reagent coloration method and the optimization of experimental conditions, the five raw materials of the fluoride chromogenic reaction system were mixed as fluorine reagents A and B, and the detection routes such as multichannel sampling, vector color measurement, and program control of operating parameters were designed to investigate the automatic and rapid determination method of trace fluoride in natural water. The experimental results showed that the RSDs of 0.1 mg/L and 0.2 mg/L fluorine standard solutions were 1.5% and 4.4% respectively, and the LOD was 0.01 mg/L. The results showed as the fluoride concentration in fresh water was 0.2 - 0.6 mg/L, the recovery rate of fluorine addition was 88.0% - 118.7%, which is consistent with that of ion chromatography. This detection method can be used for testing of actual samples.

**Keywords:** fluoride; online detection; automatic detection; water quality detector

氟化物广泛地存在于水体中。饮用水中含适量的氟可以有效预防龋齿,但氟摄入过多时,可能导致氟斑牙和氟骨病<sup>[1]</sup>。我国多项标准均对水体中氟化物限值做了规定<sup>[2-4]</sup>。目前,常用的氟化物检测方法主要包括:氟试剂分光光度法<sup>[5]</sup>、离子选择电极法<sup>[6]</sup>、离子色谱法<sup>[7]</sup>。氟试剂分光光度法所需仪器和试剂简单,适合在基层实验室普及;离子选择电极法和离子色谱法准确度和精密度较好,适用范围广<sup>[8]</sup>。然而,实验室检测仪器体积大、价格贵、检测周期长,日常维护

费用较高,且操作需要专业人员<sup>[9-10]</sup>。近年来,随着计算机技术与网络技术的发展,实现数据共享、在线测量的水质在线检测技术已逐渐发展起来<sup>[11]</sup>。哈希水质检测仪等已被欧美广泛用于在线分析水质和污染事件<sup>[12]</sup>。然而,我国所用在线检测仪器大部分依赖进口,且一些进口仪器需要配备专业人员操作,费用高,操作复杂,对于一些偏远或者贫困地区不利于普及。

本论文利用氟试剂显色原理<sup>[13]</sup>,即 $F^-$ 在pH 4.1的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中与氟试剂与硝

收稿日期: 2020-12-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(21577098)资助

作者简介: 郜 慷,女(1996-),硕士研究生。研究方向: 环境分析检测 gaosu1932784@126.com

\* 通信作者: 郜洪文,男(1964-),教授。研究方向: 环境化学与环境检测 hwgao@tongji.edu.cn

酸镧反应生成蓝色络合物,在显色反应条件优化基础上,制备了便于野外使用的氟检测试剂 A 和 B,设计多通道进样泵抽取水样和检测试剂,利用矢量色度法<sup>[14]</sup>测量氟显色液颜色信息,实验建立了自动检测工作流程,为便携式自动检测仪的研制提供了重要技术支撑。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁公司);S-4100 型紫外可见分光光度计(韩国 Scinco 公司);ICS-3000 型离子色谱仪(美国戴安公司);Smart SY-01 型注射泵(南京润泽流体公司);GEU1 型矢量色度测量仪(上海绿帝环保公司);测量池(自行设计)。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液:称取 3.5 g 乙酸钠溶于去离子水,分别加入冰乙酸并用 pH 计调节 pH 分别为 3.3 3.7 4.1 4.5 5.0 5.5 6.0,并定容至 100 mL。 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (1.0 mmol/L) 溶液:称取 0.0443 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶于去离子水至 100 mL。氟试剂溶液:0.193 g 氟试剂溶于去离子水,加 1 mol/L NaOH 溶液溶解后,加 0.125 g 乙酸钠,用 1 mol/L HCl 调节至 pH 5.0,用去离子水稀释至 100 mL。丙酮-乙酰丙酮混合溶液:按丙酮:乙酰

丙酮 = 4:1 (V/V) 配制。

标准溶液:1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  氟化物标准溶液(北京北方伟业计量技术研究院),1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Ca}^{2+}$  标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心),标准溶液:100  $\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  溶液、1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  磷,氨氮(上海阿拉丁试剂公司)。

#### 1.2 实验装置

工作流程(图 1):水样通过蠕动泵(1)抽取进入水样存贮装置(2),存贮装置与泵的通道 1 连接。试剂 A(3)和试剂 B(5)分别与泵通道 2、通道 4 连接。去离子水(6)与泵通道 3 连接。测量池(9)与泵通道 5 连接。废液缸(4)与泵通道 6 连接。测量时,通过电脑(11)中程序控制进入一定量的水样(如果超出检测上限则稀释水样)于泵的注射泵管中,然后抽试剂 A 和纯水进注射泵管,并推进测量池再推出到注射泵管以混合均匀,再抽试剂 B 与注射泵管中,重复混合步骤,在注射泵管中显色,显色完成后进入测量池进行测量,测量结果可在检测仪上显示,测量完成后废液进入废液缸,并只进去离子水进行清洗 2 次,1 次测量完成。

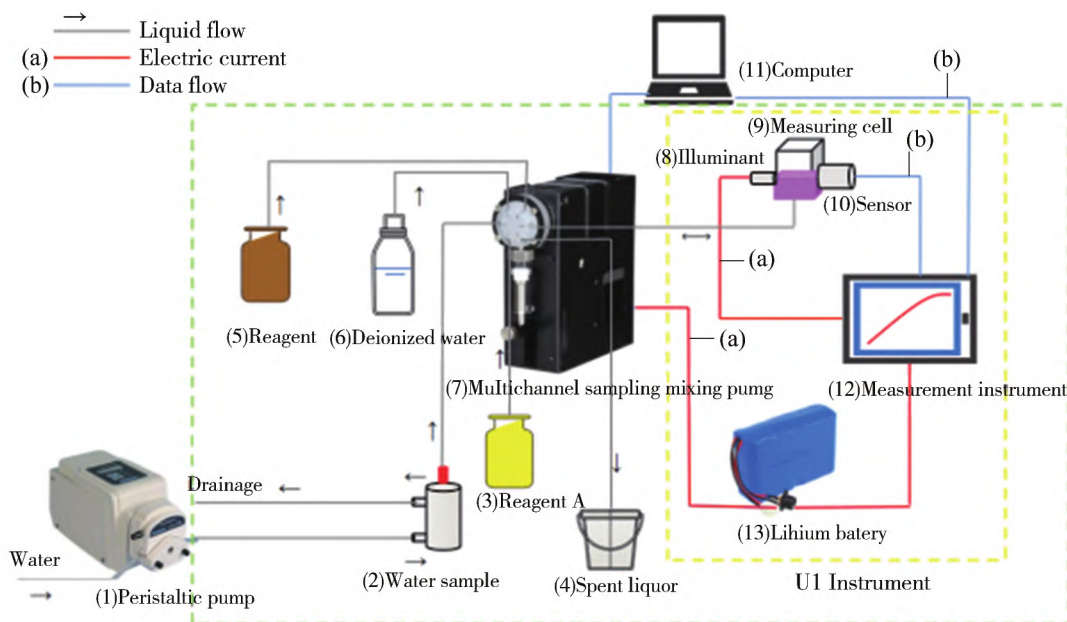


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

(1) Peristaltic pump, (2) Water sample, (3) Reagent A, (4) Waste liquid tank, (5) Reagent B, (6) Deionized water, (7) Multichannel sampling mixing pump, (8) Illuminant, (9) Measuring cell, (10) Sensor, (11) Computer, (12) Measuring instrument, (13) Lithium battery

#### 1.3 实验方法

##### 1.3.1 条件优化 配制 1.0 mmol/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶

液 4:1 (V/V) 的丙酮和乙酰丙酮(为消除  $\text{Fe}^{3+}$  的干扰加入乙酰丙酮<sup>[15]</sup>) 5.0 mmol/L 氟试剂溶液,

取氟试剂储备液 1.6 mL,加缓冲溶液稀释至 10 mL。分别取 5 mL 空白和 5 mL 0.2 mg/L 氟化物溶液,分别加入  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,丙酮和乙酰丙酮,氟试剂溶液,显色 15 min,利用分光光度计测其吸光度。

1.3.2 自动测量方法 进样条件通过电脑控制,测量则是通过 GE U1 型分色色度仪,进样操作界

面如图 2 所示。开机后,按下打开键,启动整个实验装置,首先所有条件参数设为 0,进行光路校正。再修改实验参数,其中试剂 A 0.2 mL,试剂 B 0.125 mL,反应显色 15 min,混合 1 min,水样可以根据含氟量大小决定是否稀释,未稀释为 2.5 mL。参数设置完毕后,点击“测量”即可自动检测。

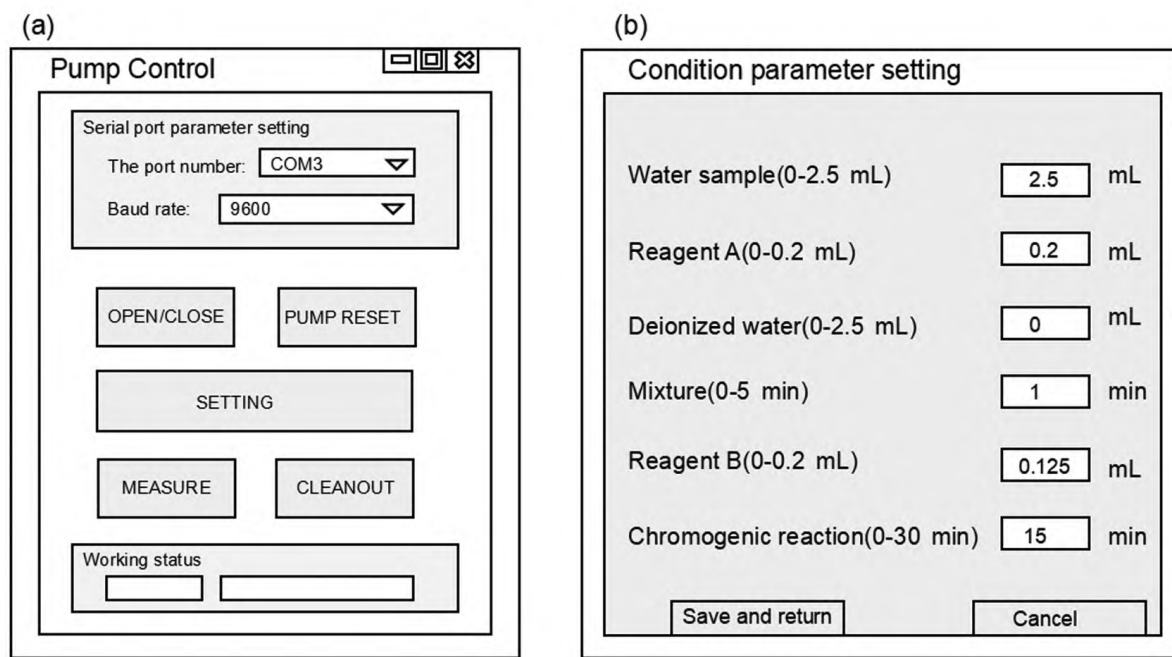


图 2 控制界面和条件参数设置窗口

Fig. 2 Control interface and condition parameter setting window

a - injection pump setting interface; b - condition parameter setting interface

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

按照条件优化实验方法分别对试剂空白和 0.1 0.2 0.3 mg/L 氟化物溶液进行显色反应,在 400 ~ 750 nm 波长下的吸收光谱如图 3 所示。由曲线 1 可知,试剂空白最大吸收波长为 500 nm,由曲线 2 可知 0.2 mg/L 氟显色溶液在 520 nm 呈现最大吸收。由曲线 3 可知 0.2 mg/L 氟显色溶液最大吸收在 570 nm,曲线 4 的大致形态与曲线 3 一致,相较于试剂空白,氟显色溶液最大吸收峰红移 70 nm,因此反应生成的氟配合物吸收峰在 570 nm。由 4 条曲线可以看出,570 nm 处峰高随着氟含量增加而增大,本实验选择 570 nm 为工作波长。

### 2.2 显色反应条件影响

2.2.1 pH 固定  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液用量为 0.4 mL、丙酮 - 乙酰丙酮混合溶液用量为 0.3 mL、氟试剂溶液与乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液加入量为 0.25 mL,改变缓冲溶液为 pH 3.3 ~ 6。测定 0.2 mg/L 氟化

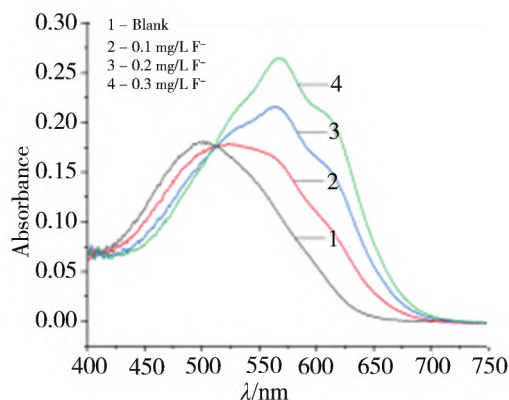


图 3 含不同浓度氟化物的氟显色溶液吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of the fluorine solutions at different concentrations of fluoride (pH 4.5)

物显色溶液在 570 nm 处吸光度变化。显色溶液对试剂空白的吸光度在 pH 3.3 ~ 6 之间呈先上升后下降趋势,pH 4.5 时,显色溶液吸光度达到最大,氟试剂与  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  反应生成蓝色络合物<sup>[15]</sup>,且 pH 4.5 时,显色液可以稳定 24 h<sup>[17]</sup>,实验选择使

用 pH 4.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液。

2.2.2 反应物 (1)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液: 固定丙酮-乙酰丙酮混合溶液用量为 0.3 mL、氟试剂溶液与 pH 4.5 缓冲溶液用量为 0.25 mL, 改变  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  用量分别为 0.1 ~ 0.7 mL, 按照实验方法测定 0.2 mg/L 氟化物显色液在 570 nm 处吸光度变化。结果表明:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液用量为 0.1 ~ 0.4 mL, 氟显色溶液吸光度呈上升趋势, 在 0.4 ~ 0.7 mL 趋于平稳。当  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液小于 0.4 mL 时, 显色剂过量, 故随着  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液用量的增加吸光度增大, 而当  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液用量超过 0.6 mL 时, 试剂空白背景值会增大, 实验选择  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液用量为 0.4 mL。

(2) 氟试剂溶液: 固定  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液用量为 0.4 mL、丙酮-乙酰丙酮混合溶液用量为 0.3 mL、缓冲溶液 pH 4.5, 改变氟试剂溶液与缓冲溶液用量分别为 0.1 ~ 0.35 mL。按实验方法测定 0.2 mg/L 氟化物显色液在 570 nm 处吸光度变化。结果表明: 氟试剂溶液用量为 0.25 mL 时, 氟化物显色溶液吸光度达到最大, 且增大显色剂的用量, 试剂空白背景值会增大, 不利于低浓度氟化物检测, 实验选择氟试剂溶液用量为 0.25 mL。

(3) 丙酮-乙酰丙酮用量: 固定  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液用量为 0.4 mL、氟试剂与缓冲溶液用量为 0.25 mL、缓冲溶液 pH 4.5, 改变丙酮-乙酰丙酮混合溶液用量分别为 0.1 ~ 0.5 mL。按照条件优化实验方法在 570 nm 处测定 0.2 mg/L 氟化物显色液吸光度变化。结果表明: 随着丙酮-乙酰丙酮用量增加, 0.2 mg/L 氟化物溶液与试剂空白的吸光度均呈上升趋势。由标准溶液对试剂空白的吸光度和试剂空白的背景值综合考虑, 实验选择丙酮-乙酰丙酮溶液用量为 0.3 mL。

2.2.3 显色时间 固定  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液用量为 0.4 mL、氟试剂溶液与 pH 4.5 缓冲溶液用量为 0.25 mL、丙酮-乙酰丙酮溶液用量为 0.3 mL, 分别在 5 ~ 30 min 时测定 0.2 mg/L 氟化物显色溶液的吸光度变化。结果表明: 显色溶液的吸光度开始缓慢降低, 在 15 min 趋于平稳, 显色反应结束, 吸光度达到稳定, 实验选择显色时间为 15 min。

### 2.3 自动检测过程设置

2.3.1 氟检测剂制备 按照上述条件优化实验结果, 分别配制氟检测剂 A 和 B: 0.0443 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶于少量去离子水, 加入 60 mL 丙酮, 15 mL 乙酰丙酮, 用去离子水稀释至 100 mL, 即检测剂 A,

封装于塑料瓶, 4°C 冷藏保存。

取 16 mL 氟试剂液, 加入 pH 4.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液至 100 mL, 即检测剂 B, 封装在棕色塑料瓶, 4°C 冷藏保存。

2.3.2 参数设置 按照上述条件优化实验结果, 按图 2b 设置进样顺序、混合和反应时间, 1 次检测需 18 ~ 20 min。

### 2.4 氟标准溶液分析

分别配制 0 ~ 0.3 mg/L 氟化物标准溶液系列, 按照上述装置(图 1)和自动检测过程设置参数进行自动进样、显色、测量, 以氟化物浓度( $x$ )为横坐标、矢量色度值( $y$ )为纵坐标作标准曲线, 从 6 个测量点的变化趋势  $y \sim x$  比较符合二次函数关系, 按二次函数拟合, 方程为  $y = -138.866x^2 + 135.081x - 0.007$ , 数据点相关系数  $R^2$  达到 0.9999, 也表明该自动检测方法具有较高的测量准确性。

按照上述自动检测工作流程, 分别对 0.1, 0.2 mg/L 氟化物标准溶液各平行测定 6 次, 计算相对标准偏差(RSD)分别为 1.5% 和 4.4%。同时, 对 21 个试剂空白测量, 计算矢量色度标准偏差  $S_b = 0.457$ , 按  $\text{LOD} = 3S_b/m$  ( $m$  - 标准曲线斜率, 即 135.081) 计算氟化物检出限为 0.01 mg/L, 方法灵敏度可以满足水质检测要求。

### 2.5 共存离子影响

取 0.2 mg/L 氟化物溶液, 分别加入 1000 mg/L  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$ , 20 mg/L  $\text{Mg}^{2+}$ , 0.1 mg/L  $\text{NO}_2^-$ , 100 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ , 50 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$ , 10 mg/L  $\text{NO}_3^-$ , 0.1 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , 磷 0.5 mg/L 氨氮, 对比检测结果表明, 氟化物的测定误差在  $\pm 10\%$  以内。因此, 水体中常见金属离子、无机阴离子不影响氟化物的测定。

### 2.6 实际水样分析

分别对某城市地下水(1#)、自来水(2#)、河水(3#)、近海海水(4#)进行氟化物检测和加标回收实验, 同时, 采用离子色谱法进行了水样分析, 结果见表 1。

1 ~ 3 号淡水水体氟浓度在 0.2 ~ 0.6 mg/L, 氟加标回收率 88.0% ~ 118.7%。然而, 海水(4号)氟检测结果比离子色谱法偏高 50%, 可能因为海水盐份大、卤素离子浓度高, 影响氟化物显色反应。除海水外, 对本法和离子色谱法测定结果进行显著性差异分析, 二者间无显著性差异 ( $P = 0.452 > 0.05$ )。因此, 本自动检测方法能够满足淡水水体氟化物的检测要求。

表 1 水样分析和加标回收实验结果( $n=3$ )  
Table 1 Results of the samples analysis and recovery tests ( $n=3$ )

No.	Results/(mg/L)		Spiked/(mg/L)	Found/(mg/L)	Recovery/%
	This method	IC			
1	0.307 ± 0.001	0.337 ± 0.017	0.2	0.489 ± 0.017	91.0
2	0.219 ± 0.006	0.212 ± 0.022	0.2	0.395 ± 0.019	88.0
3	0.524 ± 0.008	0.476 ± 0.007	0.2	0.761 ± 0.005	118.7
4	0.382 ± 0.005	0.250 ± 0.006	0.2	0.581 ± 0.005	99.3

### 3 结论

以氟化物显色反应为例,通过进样、混合、测量一体化过程设计,以及长效检测剂配制、优化条件实验,研究了自动检测工作流程的可行性,分析了自动检测方法的灵敏度、精密度。实验结果表明:自动检

测循环周期不足 20 min,氟检测 RSD < 4.4%,检出限为 0.01 mg/L 氟,淡水水样氟测定结果与离子色谱法相吻合,氟加标回收率 88.0% ~ 118.7%。研究成果为进一步完善自动检测工作程序、开发便携式全自动动态水质检测仪奠定了方法基础。

### 参考文献

- [1] Zhu Q S, Xu G Q. Environ Sci Manage, 2009, 34(1): 42.  
朱其顺, 许光泉. 环境科学与管理, 2009, 34(1): 42.
- [2] GB 5749-2006 Standards for drinking water quality [S].  
GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准 [S].
- [3] GB 3838-2002 Environmental quality standards for surface water [S].  
GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S].
- [4] GB/T 14848-2017 Standard for groundwater quality [S].  
GB/T 14848-2017 地下水质量标准 [S].
- [5] He L H. Ind Water Treat, 2007(1): 64.  
何良汉. 工业水处理, 2007(1): 64.
- [6] Xia X P. Chongqing Environ Sci, 2003(9): 71.  
夏晓萍. 重庆环境科学, 2003(9): 71.
- [7] Jiang J, Huangpu X D. Environ Sci Manage, 2011, 36(1): 131.  
蒋晶, 皇甫晓东. 环境科学与管理, 2011, 36(1): 131.
- [8] Xiang X X, Luo J, Liu H L, Jian C, Liu Y. J Environ Hygiene, 2020, 10(1): 94.  
向晓霞, 罗军, 刘汉林, 简春, 刘溢. 环境卫生学杂志, 2020, 10(1): 94.
- [9] Teng H H, Zhou X G, Ren B X. Environ Mon Chin, 2007(4): 17.  
滕洪辉, 周晓光, 任百祥. 中国环境监测, 2007(4): 17.
- [10] Zheng H H, Lin S B, Jing H N, Wang H W, Chen C J. J Environ Health, 2003(1): 37.  
郑和辉, 林少彬, 井海宁, 王红伟, 陈昌杰. 环境与健康杂志, 2003(1): 37.
- [11] Tian J S. The research and development of on-line environmental monitoring information system [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004.  
田劲松. 环境在线监测信息系统的研究与开发—以广州市污染源在线监测系统方案设计为例 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.
- [12] Storey M V, Gaag B V D, Burns B P. Water Res, 2011, 45(2): 741.
- [13] HJ 488-2009 Water quality-Determination of Fluoride-Fluorine reagents spectrophotometry [S].  
HJ 488-2009 水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法 [S].
- [14] Gao Z H, Gao Z H, Liu S. Quantitative analysis method and detection device for color reaction of solution: CN201510010348.3 [P]. 2015-05-26.  
郜子蕙, 郜子涵, 刘升. 溶液显色反应定量分析方法及其检测装置: CN201510010348.3 [P]. 2015-05-26.
- [15] Ma Y M, Ma W. J Environ Health, 2003(2): 125.  
马运明, 马蔚. 环境与健康杂志, 2003(2): 125.