

水中氟化物现场快速测试盒的研制

秦惠, 邓金花, 傅妍芳, 陈维

(广东环凯微生物科技有限公司, 广东 广州 510663)

摘要: 基于氟试剂分光光度法的显色原理, 采用目视比色法和试剂定量包装技术构建氟化物现场快速测试盒。该测试盒具有便于携带、操作简便、快速、测试结果准确等特点, 测试范围为 0.05 ~ 1.20 mg/L。

关键词: 氟化物; 测试盒; 水; 快速测试; 研制

中图分类号: 0652.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0093-03

Preparation of a test kit for rapid and on site determination of fluoride in water

QIN Hui, DENG Jin-hua, FU Yan-fang, CHEN Wei

(Guangdong Huankai Microbial Sci. & Tech. Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: Based on the principle of the color reaction of fluoride-reagent spectrophotometric method, the visual colorimetric method and reagent quantitative packing technique are used to prepare an on-site fluoride test kit. This test kit is easy to carry and use with rapid and accurate determination. The determination range of the kit is 0.05 - 1.2 mg/L.

Key words: fluoride; test kit; water; rapid determination; preparation

氟化物广泛存在于各种水体中, 它的摄取量与人类的健康密切相关, 质量浓度 < 0.5 mg/L 时, 有益于预防龋齿; 质量浓度为 1.5 mg/L 时, 可以促进骨骼和牙齿的发育; 质量浓度为 1.5 ~ 4.0 mg/L 时, 导致孩童易患氟斑牙; 质量浓度 > 4.0 mg/L 时, 易患氟斑牙和氟骨症; 质量浓度 > 10 mg/L 时, 骨骼易断裂, 且有患癌症的风险^[1]。我国生活饮用水卫生标准^[2] (GB 5749—2006) 规定氟化物质量浓度不超过 1.0 mg/L。

水中氟化物的测定方法很多, 生活饮用水卫生规范^[3] 中氟化物的检测方法有: 离子选择电极法、钼盐茜素比色法、氟试剂分光光度法和离子色谱法。其中钼盐茜素比色法可用于目视比色快速检测氟含量, 但该方法产生的络合物颜色不稳定, 而氟试剂分光光度法是氟化物日常监测中最常用的方法, 也是氟化物测定中研究得最为完善的方法。本文中首次基于该法的显色原理, 研制开发了一种水中氟化物现场快速测试盒。测试盒由试剂 A (液体试剂)、试剂 B (粉末试剂)、比色管、标准比色卡及说明书组成。该测试盒具有便于携带, 操作简便、快速, 测试结果准确, 价格低廉等特点, 适合于水中氟化物含量的现场快速检测。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 仪器

EUTECH 台式酸度计 (pH510)、岛津紫外可见

分光光度计 (UV-1800)、岛津分析天平 (AUY220)、实验室超纯水机 (Master-S)。

1.1.2 试剂

乙酸-乙酸钠缓冲溶液的配制: 称取 60 g 无水乙酸钠, 加纯水至 800 mL, 在 pH 计上以冰醋酸调节至 pH = 4.5 ± 0.1, 然后稀释到 1 000 mL。

硝酸镧溶液的配制 (1×10^{-3} mol/L): 称取 0.1083 g 硝酸镧, 溶于纯水中, 稀释到 250 mL。

试剂 A: 将乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (1 mol/L, pH = 4.5 ± 0.1)、硝酸镧溶液 (1×10^{-3} mol/L)、丙酮按体积比 3:9:8 进行混合。

试剂 B: 将氟试剂和麦芽糖按质量比 0.3:99.7 进行混匀后包装, 每包 0.10 g。

F⁻ 标准溶液的配制: 称取 0.4410 g NaF 溶于煮沸冷却后的纯水中, 稀释至 1 000 mL, 得到质量浓度为 200 mg/L 的氟标准储备液, 使用时稀释为 10.0 mg/L 的氟标准使用液。

以上试剂除氟试剂为指示剂外, 其余均为分析纯试剂, 实验用水为本实验室超纯水机制备的超纯水。

2 实验方法

2.1 测试方法

2.1.1 测试原理

在 pH 4.5 ± 0.1 的缓冲介质中, 氟化物与氟试剂和硝酸镧反应, 生成蓝色络合物, 随着氟离子浓度增加体系的颜色由氟试剂的红色逐渐转变为络合物

的蓝色,形成多种不同的色调,通过与标准色阶对照,得到水中氟化物的含量。

2.1.2 测试方法

于 10 mL 比色管中配制一系列不同浓度的 F^- 标准溶液,加入 2 mL 试剂 A,再加入 0.10 g 试剂 B,盖上盖子,振摇至溶解,摇匀并放置 10 min,以纯水为参比,于 620nm 处测定吸光度。

2.2 标准比色卡的制作

准确标定氟化钠的浓度,然后分别配制成质量浓度为 0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.80、1.00、1.20 mg/L 的标准溶液。按照测试盒规定的操作步骤对每个浓度点进行显色,对照标准溶液的颜色调制比色卡。

2.3 试剂盒使用方法

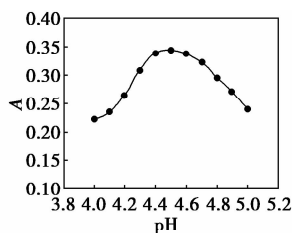
取一洁净比色管,加水样至 10 mL 刻度线,加入 2 mL 试剂 A,摇匀,再加入一包试剂 B,盖上盖子,振摇至溶解,静置反应 10 min 后,把比色管提高至离比色卡 1 cm 空白处与标准色阶自上而下目视比色,最接近的色阶指示的浓度即为水样中氟离子的质量浓度(mg/L),若管中溶液的颜色居于 2 个色阶之间,则取两色阶浓度的平均值。

3 结果与分析

3.1 试剂 A 配方的确定

3.1.1 乙酸-乙酸钠溶液的 pH 对溶液显色的影响

乙酸-乙酸钠缓冲溶液的 pH 对体系显色吸光度的影响如图 1 所示。



注: $C_{F^-} = 0.5 \text{ mg/L}$;缓冲溶液 0.3 mL,硝酸镧溶液 0.9 mL,丙酮 0.8 mL,0.10g 0.3% 的氟试剂

图 1 缓冲溶液 pH 的变化对吸光度的影响

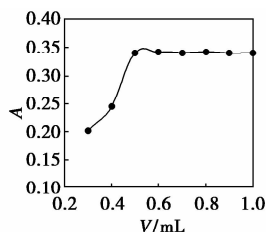
如图 1 所示,当缓冲溶液 pH 为 4.4~4.6 时,溶液吸光度最高且基本稳定,因此选择缓冲溶液的 pH 为 4.5 ± 0.1 。

3.1.2 丙酮用量的影响

固定其他试剂的用量,改变丙酮用量,溶液吸光度情况如图 2 所示。

图 2 表明,丙酮的用量上升至 0.5 mL 后溶液的吸光度趋于稳定,说明丙酮的用量大于 0.5 mL 后对

溶液吸光度没有影响。



注: $C_{F^-} = 0.5 \text{ mg/L}$;缓冲溶液 0.3 mL,硝酸镧溶液 0.9 mL,0.10 g 0.3% 的氟试剂

图 2 丙酮用量对体系吸光度的影响

3.1.3 溶液配比对溶液显色的影响

固定试剂 A 用量为 2 mL,改变试剂 A 中 3 种溶液的用量,检测溶液吸光度,结果如表 1。

表 1 试剂 A 中 3 种溶液用量的选择

编号	缓冲液用量/mL	硝酸镧用量/mL	丙酮用量/mL	吸光度值
1	0.2	0.8	1.0	0.296
2	0.2	0.9	0.9	0.310
3	0.2	1.0	0.8	0.298
4	0.3	0.8	0.9	0.321
5	0.3	0.9	0.8	0.343
6	0.3	1.0	0.7	0.326
7	0.4	0.8	0.8	0.285
8	0.4	0.9	0.7	0.293
9	0.4	1.0	0.6	0.281

由表 1 可知,5 号方案中吸光度具有最大值,所以该条件下显色反应最为充分,本文选择试剂 A 中乙酸-乙酸钠缓冲溶液 ($\text{pH} = 4.5 \pm 0.1$)、硝酸镧溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)、丙酮 3 种溶液的体积比为 3:9:8,用量为 2 mL。

3.2 试剂 B 配方的确定

3.2.1 填充剂的选择

由于氟试剂的水溶液保质期比较短,无法满足产品化要求,需要使用固体填充剂制成粉末试剂,大量的无机阴离子会干扰氟化物的测定,故选择有机试剂作为该试剂的填充剂。笔者对水合葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖、可溶性淀粉多种有机填充剂进行了筛选实验,结果如表 2。

表 2 各种填充剂性能的比较

填充剂	水溶性	流动性	吸湿性	与氟试剂兼容性
水合葡萄糖	易溶	差	低	兼容
蔗糖	易溶	好	高	兼容
麦芽糖	易溶	好	低	兼容
乳糖	易溶	差	低	兼容
可溶性淀粉	微溶	差	低	兼容

由表2可知麦芽糖具有易溶于水、颗粒流动性好、不易吸潮、能与氟试剂稳定共存等优点,本试验最终选择麦芽糖作为氟试剂的稀释填充剂。

3.2.2 氟试剂含量的确定

固定氟试剂用量为0.1 g,改变氟试剂含量,考察不同氟试剂含量对试剂盒检测下限、检测范围的影响。结果如表3。

表3 氟试剂含量的影响

氟试剂质量分数/%	检测下限/mg·L ⁻¹	检测范围/mg·L ⁻¹
0.25	0.05	0.05~0.80
0.30	0.05	0.05~1.20
0.35	0.10	0.10~1.50

由表2可知氟试剂越高,检测范围越宽,但会导致检测限升高以及溶液颜色加深而不利于目视比色,若氟试剂含量偏低则会导致测试范围变窄,由表2可知当氟试剂质量分数为0.3%时,溶液颜色适中、检测限较低、测试范围较宽,本试验选择试剂B中氟试剂的质量分数为0.3%。

3.3 试剂的稳定性

将试剂A和试剂B于室温条件下自然存放,定期检验试剂的外观及对氟离子标准溶液显色的吸光度。1年内2种试剂外观及显色吸光度值均无明显变化,所以试剂保质期至少为1年。

3.4 试剂盒性能指标

3.4.1 测试盒的检测限和测试范围

水中氟化物现场快速测试盒的检出限为:0.05 mg/L,检测范围为0.05~1.20 mg/L。

3.4.2 pH使用范围

测试水样的pH应在2.5~9.0。如不在此范围,测试前应使用稀释的盐酸或氢氧化钠调节。

3.4.3 显色温度及显色后溶液的稳定性

当水温≤15℃时,12 min显色完成;15~35℃时,10 min显色完成;≥35℃时,8 min完成显色。显色后溶液吸光度均可稳定24 h以上,所以选择试剂盒测试条件为:室温条件下显色10 min。

3.4.4 干扰

当检测1.0 mg/L的F⁻时,水中Cl⁻质量质量浓度>300 mg·L⁻¹;NO₃⁻、SO₄²⁻质量质量浓度>200 mg·L⁻¹;Ca²⁺、Mg²⁺质量质量浓度>30 mg·L⁻¹;Fe³⁺质量质量浓度>3 mg·L⁻¹;Ni²⁺、Al³⁺质量质量浓度>1 mg·L⁻¹;Pb²⁺、Zn²⁺质量质量浓度>2 mg·L⁻¹时对测定均产生干扰,水样色度和浊度较

大时也会对测定产生干扰。污染严重或色度、浊度较大的水样测试前要用硫酸蒸馏法对水样进行预处理。

3.4.5 测试盒精密度和准确度

(1)方法的对比实验

对同一生活饮用水水样,分别用氟试剂分光光度法、离子色谱法、测试盒法进行氟化物的测定,结果如表4。

表4 不同测试方法氟化物质量浓度对比

方法	单次测得值/mg·L ⁻¹ , n=5	平均值/SD/ RSD/ mg·L ⁻¹ % %
离子色谱法	0.186,0.190,0.179,0.188,0.191	0.187 0.52 2.80
分光光度法	0.180,0.176,0.184,0.181,0.186	0.181 0.36 2.0
目视比色法	0.2,0.2,0.2,0.2,0.2	0.2 0 0

由表4结果可知,目视比色法测得值与离子色谱法和分光光度法比较无显著差异,且5次测定结果一致,说明该试剂盒具有较好的精密度和准确度。

(2)加标回收率实验

取生活饮用水、广州某山泉水和地表池塘水作为水样进行加标回收率实验,计算回收率,结果如表5所示。

表5 水中氟化物质量浓度加标回收率实验

样品	本底值/ mg·L ⁻¹	加标值/ mg·L ⁻¹	测得总值/ mg·L ⁻¹	回收率/ %
生活饮用水	0.185	0.50	0.70	108.1
山泉水	0.142	0.50	0.65	105.6
地表水	0.413	0.50	0.90	96.9

结果表明:加标回收率为96.9%~108.1%,测试盒用于实际水样的测定具有较好的准确度。

4 结论

该测试盒体积小,便于携带,操作简便、快速,非专业人员也能操作,且测试重现性好,结果准确,适合于水中氟化物含量的现场快速检测。

参考文献

- [1] Ozsvath D L. 氟与环境健康——综述[J]. 氟与环境健康,2010,(4):1-3.
- [2] GB 5749—2006,生活饮用水卫生标准[S].
- [3] 中华人民共和国卫生部卫生法制与监督司. 生活饮用水卫生规范[M]. 2001:141-146. ■