

ICS 11.020

CCS G 61

WS

中华人民共和国卫生行业标准

WS/T 10036—2025

水中氟化物快速检测 酶标仪法

Rapid determination of fluoride in water—Microplate reader method

2025-10-31发布

2026-03-01实施

国家疾病预防控制局 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由国家疾病预防控制标准委员会地方病标准专业委员会提出，国家疾病预防控制局归口。

本文件起草单位：中国疾病预防控制中心地方病控制中心、哈尔滨医科大学、黑龙江省疾病预防控制中心、安徽省疾病预防控制中心、哈尔滨医科大学附属第二医院。

本文件主要起草人：高彦辉、王伟、杨艳梅、刘洋、李洋、孙巍、李卫东、曹潇方。

水中氟化物快速检测 酶标仪法

1 范围

本文件描述了生活饮用水和水源水中无机氟化物的酶标仪测定方法。
本文件适用于生活饮用水和水源水中无机氟化物的含量测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

在缓冲溶液中，氟化物与氟试剂及硝酸镧反应生成蓝色三元络合物，该络合物在650 nm波长处的吸光度值与氟离子质量浓度呈正比关系。利用酶标仪的高通量检测特性，实现水样中氟离子质量浓度的快速测定。

5 仪器设备

- 5.1 酶标仪。
- 5.2 酸度计：分辨率为0.01。
- 5.3 可调微量移液器。
- 5.4 96孔板。

6 试剂

- 6.1 本文件使用的试剂，除氟化钠为优级纯，其余试剂均为分析纯。实验用水应符合GB/T 6682中二级水的要求。
- 6.2 盐酸（HCl）： $\rho_{20^\circ\text{C}} = 1.19 \text{ g/mL}$ 。
- 6.3 氢氧化钠（NaOH）。
- 6.4 丙酮（ CH_3COCH_3 ）。
- 6.5 乙酰丙酮（ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ）。
- 6.6 冰乙酸（ CH_3COOH ）： $\rho_{20^\circ\text{C}} = 1.06 \text{ g/mL}$ 。
- 6.7 乙酸钠（ CH_3COONa ）。
- 6.8 硝酸镧 [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]。
- 6.9 茜素络合指示剂（ $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_8$ ）。
- 6.10 氟化钠（NaF）。

7 溶液配制

7.1 盐酸溶液（1 mol/L）

量取8.4 mL盐酸，加水稀释至100 mL。

7.2 氢氧化钠溶液（1 mol/L）

称取4.0 g氢氧化钠，加水溶解后，稀释至100 mL。

7.3 乙酸钠缓冲溶液

称取3.5 g乙酸钠，溶解于80 mL水中，加入7.5 mL冰乙酸，用冰乙酸或者氢氧化钠溶液（7.2）调节溶液pH至4.1，加水稀释至100 mL。

7.4 乙酸钠溶液（1 mol/L）

称取8.2 g乙酸钠，加水溶解后，稀释至100 mL。

7.5 硝酸镧溶液（0.05 mol/L）

称取2.215 g硝酸镧，滴加少量的盐酸溶液（7.1）使其完全溶解，用乙酸钠溶液（7.4）调节pH至4.1，加水稀释至100 mL。

7.6 氟试剂溶液

称取1.927 g茜素络合指示剂于100 mL烧杯中，加入5 mL水，再滴加少量的氢氧化钠溶液（7.2）使茜素络合指示剂完全溶解，待其溶解后加入0.625 g乙酸钠，用盐酸溶液（7.1）调节pH值至5.0，加水稀释至100 mL。0℃~4℃冷藏、避光保存。氟试剂溶液在使用前先摇匀，再用离心机10000 r/min离心10 min，取上清液使用。

7.7 氟化物标准储备液[$\rho(\text{F}^-)=1000\text{ mg/L}$]

称取经105℃干燥2 h的氟化钠0.2210 g，置于100 mL容量瓶中，加水溶解，定容至刻度，摇匀。0℃~4℃冷藏、避光保存，有效期3个月。亦可使用国家认证并授予标准物质证书的氟标准溶液配制。

7.8 氟化物标准使用液[$\rho(\text{F}^-)=2.00\text{ mg/L}$]

量取氟化物标准储备液（7.7）0.10 mL于50 mL容量瓶中，加水定容至刻度，摇匀。临用现配。

8 样本采集与保存

使用无氟具塞聚乙烯管采集水样5 mL。若不能及时分析，0℃~4℃冷藏、避光保存，14天内完成测定。

9 分析步骤

9.1 检测液的配制

量取7.0 mL丙酮、2.0 mL乙酰丙酮、2.0 mL氟试剂溶液（7.6）和2.0 mL乙酸钠缓冲溶液（7.3），混合均匀。然后加入2.0 mL硝酸镧溶液（7.5），混合均匀，静置30 min以上备用。

9.2 氟化物标准系列的配制

在96孔板中选择7个加样孔作为主孔，将这7个主孔分别标注为A、B、C、D、E、F、G。在G孔中加入0.20 mL氟化物标准使用液（7.8），在A~F孔各加入0.10 mL的水。从G孔中准确移取0.10 mL液体放入F孔中，充分混合。再从F孔中准确移取0.10 mL液体放入E孔中，充分混合。按照此方法依次操作，直至从B孔中准确移取0.10 mL液体并弃去。最终，各主孔中的液体体积均为0.10 mL。此系列氟离子浓

度分别为：A孔0 mg/L，B孔0.0625 mg/L，C孔0.125 mg/L，D孔0.250 mg/L，E孔0.500 mg/L，F孔1.00 mg/L，G孔2.00 mg/L。

9.3 加待检测水样

将96孔板中的剩余位置作为加样孔，分别加入0.10 mL待检测水样。

9.4 酶标仪检测

使用八通道微量移液器分别向各加样孔中加入0.15 mL制备好的检测液，轻微震荡混匀，5 min以后将96孔板放入酶标仪，10 min内在650 nm波长处完成吸光度检测。利用已知氟化物标准系列浓度和相对应的吸光度值绘制标准曲线，根据标准曲线计算水样中氟离子质量浓度。

10 结果计算

10.1 计算标准曲线回归方程

以氟化物标准系列溶液各个浓度为横坐标，以吸光度为纵坐标绘制标准曲线，并按式（1）计算标准曲线回归方程。

$$A = a + b \times \rho \cdots \cdots \cdots (1)$$

- 式中：
- A — 吸光度；
 - a — 标准曲线回归方程的截距；
 - b — 标准曲线回归方程的斜率；
 - ρ — 标准曲线系列溶液中氟（F⁻）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

10.2 计算样品中氟化物的浓度

用标准曲线计算样品中氟化物浓度，按式（2）进行计算。

$$\rho_x = (A - a) / b \cdots \cdots \cdots (2)$$

- 式中：
- A — 吸光度；
 - a — 标准曲线回归方程的截距；
 - b — 标准曲线回归方程的斜率；
 - ρ_x — 样品中氟（F⁻）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

11 方法特性

11.1 检出限和定量限

当取样量为0.10 mL时，检出限为0.015 mg/L，定量限为0.049 mg/L。

11.2 精密度

对氟离子浓度为0.19~1.96 mg/L的水样进行精密度测定，实验室内相对标准偏差在0.36%~5.1%之间。

11.3 准确度

对氟离子浓度为0.10~1.96 mg/L的水样进行加标回收率测定，加入氟标准浓度在0.0625~1.00 mg/L之间，回收率范围为97.3%~102.0%。

12 质量保证和质量控制

- 12.1 在配制氟化物标准系列溶液时，要确保每孔中溶液都经过充分吹打混匀后再移液到下一个孔。
- 12.2 标准曲线回归方程相关系数应大于或等于0.999。
- 12.3 宜采用平行样品、加标回收及标准物质测定作为质量控制手段。平行样品测定的相对标准偏差（RSD）应小于或等于10%；加标回收率应在90%~110%范围内；标准物质测定值应在给定值或参考值范围内。
- 12.4 水样中存在的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等金属离子能够干扰测定。此外，草酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐等有机酸盐及大量的氯化物、硫酸盐、过氯酸盐也干扰测定。因此，当水样中干扰物含量较高时，需采用蒸馏法对水样进行预处理。
-