

水中微量氟的测定及北京地区水氟调查

仲利华 陈维杰

(北京师范大学化学系)

摘 要

本文采用氟离子选择电极法测定水中微量氟。对几种总离子强度缓冲液 (TISAB) 的检出限进行了测定和比较, 鉴于在测定过程中电极斜率漂移的情况, 选用二次标准加入法, 借助于SHARP-PC-1500计算机处理实验数据; 对北京地区饮用水中的微量氟进行了分析测定, 较全面地调查了北京地区水氟状况并予以评价。

北京地区范围较广, 水氟含量会有很大的差异。这就要求提供快速、简便、可靠的测定方法。为满足上述要求, 本文水氟调查采用了氟离子选择电极法。

实 验 部 分

仪器与试剂

PHS-3型酸度计(上海雷磁仪器厂); 氟离子选择电极(江苏泰县无线电厂); 232型甘汞电极(上海电光器件厂); 氯化钾(优级纯); 乙酸钾(化学纯); 冰乙酸(分析纯); 柠檬酸钾(分析纯); 1mg/ml 的氟离子贮备液; 临用时, 用二次水稀释成浓度不等的氟标准溶液。

总离子强度缓冲液(TISAB)的选择

配制四种TISAB, 见表1。

在100ml 小烧杯中, 加入 20ml TISAB, 置于电磁搅拌器上; 用多次标准加入的方式由低浓到高浓测得各浓度的平衡电位值。以氟离子的浓度对数为横座标, 平衡电位值为纵座标, 绘制四条曲线, 见图1。

根据IUPAC检出限的定义, 可以推知检测限所在的点位于电极电位偏离直线响应的 $18/E_i$ mV处 (E_i 为离子价数)。因此, 可以得到这四种总离子强度缓冲液的测氟检出限, 图1中 I、II、III、IV, 分别为0.008, 0.026, 0.006, 0.028ppm。I与III的检出限较低且差别不大。由于在成份复杂的体系当中, 六次甲基四胺会与某些物质发生作用, 影响氟值测定, 且III的配制又较I繁锁, 再者饮用水中氟含量一般不小于0.1ppm, 所以, 选用TISAB(I)就可以很好地满足各项要求。

直接电位法中测定方法的选择

在本工作的测定过程中, 发现一天内的电极斜率不稳定且电极电位有漂移。电极斜

表 1 四种TISAB的配方
Table 1 The Composition of four kinds of TISAB

编 号	试 剂		称 重 (g)	定 容 (ml)	pH 值
	名 称	分 子 式			
I	氯化钾	KCl	37.0	500	5—6
	乙酸钾	CH ₃ COOK	38.8		
	柠檬酸钾	K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·H ₂ O	20.0		
	冰乙酸	CH ₃ COOH	7.6		
II	氯化钠	NaCl	28.8	500	5—6
	乙酸钠	CH ₃ COONa	51.0		
	柠檬酸钠	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	17.6		
	冰乙酸	CH ₃ COOH	7.6		
III [1]	硝酸钾	KNO ₃	50.6	500	5—6*
	六次甲基四胺	(CH ₂) ₆ N ₄	28.0		
	EDTA	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₆ Na ₂ ·2HO	1.9		
IV [1]	硝酸钾	KNO ₃	50.6	500	5—6**
	柠檬酸	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·H ₂ O	35.7		

* 先用HNO₃调pH为5—6；**先用KOH调pH为5—6。

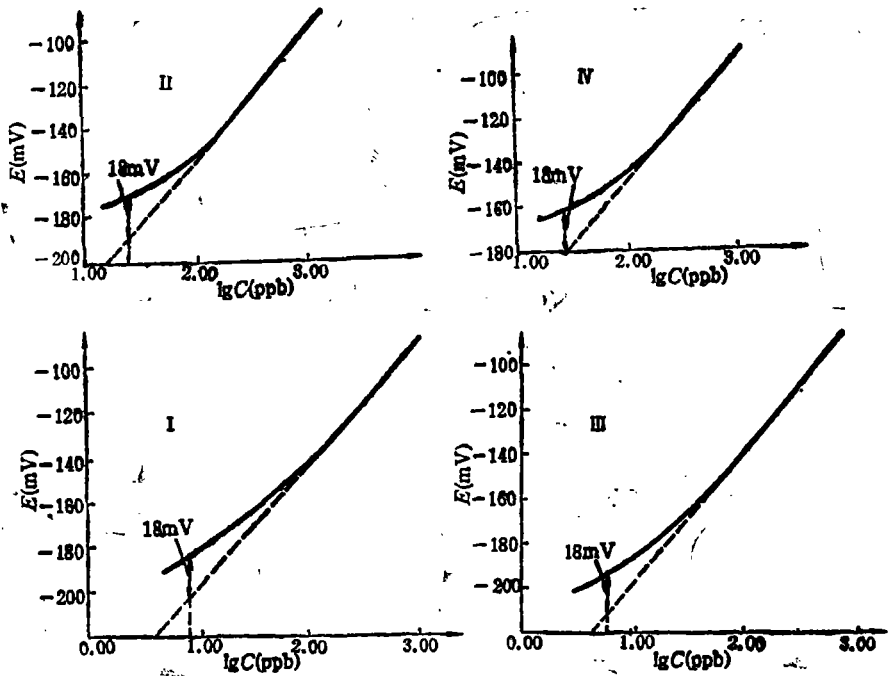


图 1 离子选择电极测氟的检出限

Fig.1 Detection limit of fluoride determination by ISE

率为 $S = 2.303RT/nF$ ，其中温度是电极斜率的主要影响因素。但要在整个测定过程中保持温度恒定一般是不太可能的。因此，为适应电极斜率为任意实测值的情况，本文采用

二次标准加入法,在SHARP-PC-1500计算机上,用BASIC语言编制此迭代法程序,每输入一组实验数据,可在一分钟之内打印出全部计算结果。

北京地区水氟调查

测定方法

为避免由于标准溶液的加入所引起的样品溶液离子强度的变化,二次加入的标准溶液可浓度不同,以使得加入的体积尽量小。以TISAB I为总离子强度缓冲液,10ppm和50ppm或100ppm氟溶液为标准液,用二次标准加入法进行测定。为获得良好的准确度,第一次标准加入总量应为样品溶液含氟量的1—2倍,第二次为8—10倍。采水时间从1987年3月中旬至1987年4月底,时值一个半月;水样来源范围较广,调查结果见表2。

调查结果

从表2可看到,本次调查中北京地区饮用水氟含量在0.09—2.80ppm范围内。小汤山温泉水氟值高达6.62ppm,改井后的饮用水仅有0.24ppm,此值远远低于改井前的水氟均值6.66ppm。据有关资料报导,目前北京地区水含氟量最高值是10.3ppm,在怀柔县内*。可见,北京地区的水氟含量差异有高度的显著性。

讨论与评价

1. 居民饮用水一般可分为天然水(如井水、河水)和经处理过的水(如自来水厂出厂水)。由本次调查结果可见,天然水含氟量差别很大:门头沟区的井水、河水含氟量较低,为0.09—0.92ppm,均值0.39ppm;而大兴、顺义县各采水样点的井水含氟量较高,分别为0.74—2.80ppm和0.27—1.78ppm,均值分别为1.54和0.82ppm;颐和园附近的村子,田村的水氟含量分别0.91和0.39ppm;东南部通县的水氟含量为0.91ppm。经处理的水,由于北京市自来水公司是按照卫生部门制定的有关标准来控制水氟含量的,因此,各水厂的出厂水含氟量基本一致,约0.3—0.4ppm,多年来北京市城区饮用水氟含量也一直维持在这个水平。

对于小汤山高氟温泉水,自然含氟量很高。据北京市卫生防疫站提供,在改井以前,14个采样点的水样含氟均值为6.66ppm,最高值达8.80ppm。有关部门根据小汤山地区岩层地质特征,采用改浅井为深井的方法,以降低饮用水中的含氟量,取得很有效的成果,改井后的水氟值仅0.24ppm。

2. 本次整调采水样点分布较广,各地域内的水氟含量差异不是很显著的,但地域之间的差别是较大的。如北京南部的大兴县村庄井水含氟量都较高,均值1.54ppm;东北部的顺义县水氟均值为0.82ppm;门头沟的较低,均值仅0.39ppm。这些显著的差异主要在于各地域的环境含氟量悬殊极大,当然,北京市城区供应的自来水是受人工控制的,水氟值无甚差异。

3. 由本次调查结果来讨论北京地区水是否适合于人的需求,从预防医学角度考虑,水氟的浓度以能防止氟斑牙发生并预防龋齿有益为宜,还应考虑到社会上控制水

* 由北京市卫生防疫站提供

表 2 北京地区水氟含量 (ppm)

Table 2 Water fluoride Contents in Beijing District (ppm)

水 样	说 明	含氟均值	水 样	说 明	含氟均值
一厂	北京市自来水公司	0.29	大占煤矿	井水190m	0.33
二厂	北京市自来水公司	0.33	北京人民轴承厂	井水40m	0.65*
三厂	北京市自来水公司	0.31	王平村煤矿	河水	0.84
五厂	北京市自来水公司	0.39	第五〇六厂	河水, 井水40m	0.47*
七厂	北京市自来水公司	0.38	二六八医院	井水200m	0.52*
八厂	北京市自来水公司	0.41	杨坨煤矿	河水	0.49*
223	二厂第23号井位	0.33	潭柘寺公园	井水130m	0.088*
301	三厂第01号井位	0.34	潭柘寺公园	地 面 水	0.084*
501	五厂第01号井位	0.46	戒台寺公园	井水140m	0.11*
771	七厂第11号井位	0.34	矿务局培训中心	井水70m	0.096*
北方交通大学		0.36	矿务局结核病院	井水80m	1.08
通县		0.91	门头沟煤矿	井水350m	0.14*
城子	地面水	0.91	北京矿务局	井水250m	0.40*
田村	地面水	0.39	宝泉食品厂	井水120m	0.12*
小汤山温泉水		6.62	铁二局四处	井水55m	0.61*
小汤山饮用水	改井后 (门头沟区)	0.24	城子煤矿	井水200m	6.14*
木城涧矿	河 水	0.79	山西营	大 兴 县	1.46
包头营	大兴县	1.94	利市营	大 兴 县	1.55
东路州	大兴县	1.36	阎家营	顺义县	0.78
小皮营	大兴县	1.93	河津营	顺义县	0.62
庙营	大兴县	1.12	高丽营乡二村	顺义县	1.13
沙窝营	大兴县	0.74	高丽营乡四村	顺义县	1.78
延营	大兴县	2.44	高丽营乡五村	顺义县	1.28
铜佛营	大兴县	0.97	高丽营乡六村	顺义县	1.02
蔡辛庄	大兴县	1.42	高丽营乡于庄大队	顺义县	0.66
杨堤	大兴县	1.34	高丽营乡西王路大队	顺义县	1.33
潘铁营	大兴县	2.80	高丽营乡唐自头大队	顺义县	0.55
凤河营	大兴县	1.94	前桑园	顺义县	0.34
朱营	大兴县	1.32	积水营	顺义县	0.56
采育	大兴县	0.91	夏县营	顺义县	0.51
康营	大兴县	1.01	羊房	顺义县	0.98
大同营	大兴县	1.56	南郎中	顺义县	0.64
韩营	大兴县	0.84	东水泉	顺义县	0.78
后桑园	顺义县	0.27	前栗河	顺义县	0.79
西水泉	顺义县	0.91	北郎中	顺义县	0.55
			西小营	顺义县	0.96

* 由于采样量有限, 仅做了HMDSA-GC测定

氟的实用性和可行性。我国在1980年和1982年召开的有关会议上将水氟浓度分别定为不大于0.8ppm和0.6ppm^[2]。北京城区的水氟值为0.3—0.4ppm, 看似低于上述标准, 但由于北京市各种食品种类繁多, 成分极其复杂, 某些人群有嗜饮某些饮料的习惯, 如茶、咖啡、啤酒、各种红白酒等等, 不能忽略这种食物源性氟在人体总摄氟量中所占有的重要地位。按照具体地区类型和食物构成类型具体分析来看, 北京城区水氟含量是足以满足人体需要的,

北京地处华北平原。是干旱地带的富氟区，小汤山则是高氟的温泉区，正如调查结果所示，北京郊区的水氟含量是较高的。据有关调查指出^[3]，根据北方气候干燥，夏天多炎热，饮水量大等情况，认为北方地区水氟含量最好控制在 2.5—0.7mg/l。由此可以着到，郊区村庄井水基本上都不符合要求。郊区的氟病一般以环境中的水体氟为致病因子。其防治关键就在于排除环境中过量的氟，依据各地域的地理特征，改井降氟。如挖井的深浅，利用沉淀、过滤、煮沸、投药、离子交换等降至标准水平。另外，还应断绝氟进入人体的食物链，适当调配食物成份，加强营养，限入促排，有效地预防氟病流行。

参 考 文 献

- [1] 华惠珍等，1986，分析化学，14 (8) : 602
- [2] 刘鸿德，1985，国外医学地理分册，(1) : 6
- [3] 北京市延庆县氟牙症龋齿调研协作组，1986，中华预防医学杂志，20 (2) : 83

1987年11月2日收到。

DETERMINATION OF TRACE FLUORIDE IN WATER AND A SURVEY OF DRINKING WATER FLUORIDE IN BEIJING DISTRICT

Zhong Lihua Chen Weijie

(Chemistry Department of Beijing Normal University)

ABSTRACT

Quantative determination of trace amount of fluoride by using fluoride-ion selective electrode was reported. The detection limit of some kinds of TISAB solutions were determined and compared. Because of the electrode slopes during the determination process were unstable, secondary standard addition was adopted. The experimental data was treated by using a pocket computer PC-1500 program. The fluoride contents in drinking water in Beijing district were surveyed rather throughly and were assessed.