

中华人民共和国卫生行业标准

WS/T 89—2015
代替 WS/T 89—1996

尿中氟化物测定 离子选择电极法

Determination of fluoride in urine—Ion selective electrode method

2015-05-07 发布

2015-11-01 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 WS/T 89—1996《尿中氟化物的测定 离子选择电极法》。

本标准与 WS/T 89—1996 相比,主要技术变化如下:

- 修改了方法所用去离子水质量符合 GB/T 6682 中二级水规格;
- 删除了原标准中含氟总离子强度调节缓冲液;
- 修改了原标准中使用假尿溶液制作标准曲线的方法,采用总离子强度调节缓冲液直接制作标准曲线,测定尿氟含量;
- 修改了尿样测定取样量,减少了总离子强度缓冲液使用体积量;
- 删除了原标准的标准加入法。

本标准起草单位:中国疾病预防控制中心地方病控制中心、山东省地方病防治研究所、山西省地方病防治研究所、四川省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人:于光前、边建朝、王伟、程晓天、朱岚、杨小静、纪晓红。

本标准所代替标准历次版本发布情况为:

- WS/T 89—1996。

尿中氟化物测定 离子选择电极法

1 范围

本标准规定了用离子选择电极测定尿中无机氟化物含量的方法。

本标准适用于测定人或动物尿样中无机氟化物含量。

2 原理

氟化镧单晶对氟离子有选择性,在氟电极的氟化镧单晶膜两侧的不同浓度氟化物溶液之间存在电位差,通常称为膜电位。膜电位的大小与溶液中氟离子活度有关,在一定活度范围内,氟电极与甘汞电极组成的一对电化学电池的电动势与氟离子活度的对数呈线性关系,可测定尿中氟离子浓度。

3 试剂

3.1 试剂使用要求

本标准使用的化学试剂除氟化钠需用优级纯外,其他试剂均用分析纯,所用水为去离子水(符合 GB/T 6682 中二级水规格)。

3.2 冰乙酸(冰醋酸)

$\rho_{20} = 1.06 \text{ g/mL}$ 。

3.3 氢氧化钠溶液(10 mol/L)

称取 40 g 氢氧化钠(NaOH),溶于水中,稀释至 100 mL。

3.4 总离子强度调节缓冲液

称取 58 g 氯化钠,2.94 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 600 mL 水中,加入 57 mL 冰乙酸(冰醋酸),用氢氧化钠溶液(3.3)调节 pH 至 5.0~5.5,加水定容至 1 000 mL。

3.5 氟化物标准溶液制备

3.5.1 氟化物标准储备液 [$\rho_{\text{F}^-} = 1.00 \text{ mg/mL}$]

准确称取烘至恒重(105 °C~120 °C 烘干 2 h)的氟化钠 0.221 0 g 于烧杯中,加水溶解,用水将氟化钠溶液全部洗入 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀,转移至聚乙烯塑料瓶中,置于冰箱内冷藏。

3.5.2 氟化物标准使用溶液 A [$\rho_{\text{F}^-} = 100 \text{ }\mu\text{g/mL}$]

吸取 10.00 mL 氟化物标准储备液(3.5.1)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释、定容至刻度,摇匀,转贮于聚乙烯塑料瓶中,置于冰箱内冷藏。亦可使用国家标准样品,制得氟化物标准使用溶液 A。

3.5.3 氟化物标准使用溶液 B [$\rho_{\text{F}^-} = 10 \text{ }\mu\text{g/mL}$]

吸取 10.00 mL 氟化物标准使用溶液 A(3.5.2)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释、定容至刻度,摇匀,

贮于聚乙烯塑料瓶中,置于冰箱内冷藏。

4 仪器

- 4.1 离子计或精密酸度计:分辨率 0.1 mV。
- 4.2 氟离子选择电极。
- 4.3 饱和甘汞电极。
- 4.4 电磁力搅拌器。

5 采样

采集晨尿或随机一次尿样 20 mL~30 mL 于清洁干燥的聚乙烯瓶中,若不能及时分析,冷藏保存于冰箱中,两周内完成测定。

6 分析步骤

6.1 标准曲线制备

6.1.1 配制标准系列

分别准确量取氟化物标准使用溶液 B(3.5.3)0.25 mL、0.50 mL、1.25 mL、2.50 mL 及氟化物标准使用溶液 A(3.5.2)0.50 mL、1.25 mL、2.50 mL 于 25 mL 容量瓶内,加水定容。此标准系列的氟化物浓度分别为 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L。

6.1.2 测定平衡电位值

分别取 6.1.1 配制的氟化物标准系列溶液 5.0 mL 于 25 mL 烧杯中,分别加入 5.0 mL 总离子强度调节缓冲液,放入磁芯搅拌棒,置于电磁力搅拌器上,插入氟电极和饱和甘汞电极,搅拌。当电位值变化 ≤ 0.5 mV/min 时,在搅拌下读取平衡电位。由低浓度到高浓度依次测定各溶液的平衡电位值。

6.1.3 计算标准曲线回归方程

用计算器或计算机求得电位值 E (mV) 与标准系列浓度 c (mg/L),按照式(1)计算回归方程,得到标准曲线。同时计算回归方程的相关系数(r),要求相关系数大于 0.999。

$$E = a + b \times \lg c \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

E ——电位值,单位为毫伏(mV);

a ——标准曲线回归方程的截距;

b ——标准曲线回归方程的斜率;

c ——标准溶液中氟化物的质量浓度(F^-),单位为毫克每升(mg/L)。

6.2 样品测定

取 5.0 mL 摇匀后的尿样于 25 mL 烧杯中,加 5.0 mL 总离子强度调节缓冲液。按 6.1.2 步骤,测得平衡电位值,由标准曲线求得样品氟含量。测定样品时,要将电极洗到要求的空白电位值,再进行测定。

7 结果计算

7.1 用标准曲线计算样品测定溶液中氟化物浓度

用标准曲线计算样品测定溶液中氟化物浓度,按照式(2)进行计算:

$$c = 10^{\frac{E-a}{b}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

E —— 电位值,单位为毫伏(mV);

a —— 标准曲线回归方程的截距;

b —— 标准曲线回归方程的斜率;

c —— 用标准曲线计算得到的样品溶液中的氟化物质量浓度(F^-),单位为毫克每升(mg/L)。

7.2 计算尿中氯化物的浓度

尿中氯化物的浓度,按照式(3)进行计算:

$$c_x = n \times c \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c_x —— 尿中氟化物(以 F^- 计)质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

n —— 尿样稀释倍数;

c —— 用标准曲线计算得到的样品溶液中的氟化物质量浓度(F^-),单位为毫克每升(mg/L)。

8 说明

8.1 精密度

17 个实验室,每个实验室 6 次平行测定含氟量为 0.36 mg/L 的尿样,实验室内相对标准偏差在 0.6%~5.9% 之间,实验室间相对标准偏差为 6.4%;测定含氟量为 3.81 mg/L 的尿样,实验室内相对标准偏差在 0.4%~4.1% 之间,实验室间相对标准偏差为 5.4%。

8.2 准确度

同一实验室对含氟 0.36 mg/L 尿样进行加标回收实验,4 次平行测定的回收率平均值为 97.3%,范围为 96.5%~98.0%;含氟 3.81 mg/L 尿样加标回收实验,4 次平行测定的回收率平均值为 99.7%,范围为 98.9%~100.5%。

8.3 检测下限

定量检测下限为 0.1 mg/L。