

WS

中华人民共和国卫生行业标准

WS/T 30—1996

尿中氟的离子选择电极 测定方法

Urine—Determination of fluoride—Ion
specific electrode method

1996-10-14 发布

1997-05-01 实施



中华人民共和国卫生部 发布

中华人民共和国卫生行业标准

尿中氟的离子选择电极 测定方法

WS/T 30—1996

Urine—Determination of fluoride—Ion
specific electrode method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了尿中氟的离子选择电极测定方法。
本法最低检测浓度为 0.1 mg/L。
本标准适用于正常人和接触无机氟工人尿中氟的测定。

2 原理

氟离子选择电极和饱和甘汞电极在含有氟离子的待测液中组成化学电池,该电池电动势可用下式表示:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \lg a_{F^-}$$

鉴于在恒定的离子强度下,电池的电动势与溶液中氟离子浓度的对数呈线性关系,由测得的电动势用标准曲线法或用标准加入法求得尿中氟的含量。

3 仪器

- 3.1 离子计或酸度计(输入阻抗大于 $5 \times 10^{11} \Omega$,分辨力为 0.1 mV)。
- 3.2 氟离子选择电极。
- 3.3 饱和甘汞电极。
- 3.4 测量池,聚乙烯杯(或玻璃烧杯),25 mL。
- 3.5 绝缘搅拌子。
- 3.6 磁搅拌器。
- 3.7 聚乙烯塑料瓶,100,250,500,1 000 mL。
- 3.8 尿比重计。

4 试剂

本标准所用试剂,除另有说明者外,均为分析纯级。

- 4.1 实验用水:为去离子水。
- 4.2 氢氧化钠溶液,5 mol/L。
- 4.3 总离子强度缓冲溶液(TISAB):称取 58.0 g 氯化钠和 0.3 g 二水合柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶解在预先加有 57 mL 冰乙酸的 500 mL 水中,再用氢氧化钠溶液(4.2)调节溶液的 pH 至 5.25,最后加水至 1 L,贮于聚乙烯瓶中。

4.4 模拟尿液:溶解 11.6 g 氯化钠,2.0 g 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 于适量的水中,加 1 mL 浓硫酸,再用水稀释至 1 L。

4.5 氟标准溶液:氟化钠在 120℃ 下干燥 2 h,称取 0.2211 g 用少量的水溶解。将溶液定量转移至 1 000 mL 容量瓶内,用水稀释至刻度,即成 1 mL=0.1 mgF⁻ 的标准溶液甲。取 10.0 mL 甲液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,即成 1 mL=0.01 mgF⁻ 的标准溶液乙。

4.6 尿氟标准系列应用液:取 7 个 50 mL 容量瓶,其中 4 个分别加入 0.5,1.0,2.5,5.0 mL 氟标准溶液乙,其他 3 个分别加入 1.0,2.5,5.0 mL 氟标准溶液甲,然后加 25.0 mL TISAB(4.3),用模拟尿液稀释至刻度,该尿氟标准系列应用液中 F⁻ 的浓度分别为 0.1,0.2,0.5,1.0,2.0,5.0,10.0 mg/L。

4.7 质控样:用标准尿样、加标的模拟尿(4.4)、正常人混合尿、接触者混合尿作质控样。

5 采样、运输和保存

用聚乙烯瓶一次收集尿样约大于 50 mL,尽快测定比重,4℃ 下可存放两周。

6 分析步骤

6.1 标准曲线的绘制

6.1.1 接通仪器电源,连接好两支电极,调整仪器的零点和满刻度的读数。取 7 个 25 mL 烧杯,分别加入约 10 mL 尿氟标准系列应用液。

6.1.2 各放入一根绝缘搅拌子,由稀到浓按顺序置于电磁搅拌器上,插入氟电极和饱和甘汞电极,开动搅拌器,当电位稳定时,静态读取毫伏数,并记录测定时的室内温度。

6.1.3 纵坐标为 $E_{(mV)}$,横坐标(对数坐标)为氟离子浓度,在半对数纸上绘制标准曲线。

6.2 测定

6.2.1 标准曲线法

6.2.1.1 于 25 mL 烧杯中加入 5.0 mL 尿样和 5.0 mL TISAB,按 6.1.2 条操作,读取毫伏数。

6.2.1.2 在标准曲线上查得氟的相应浓度,按式(1)和(2)计算尿中氟的浓度。

6.2.2 标准加入法

6.2.2.1 按 6.2.1.1 操作。

6.2.2.2 随后于被测液中加 ≤0.2 mL 的氟标准溶液甲或乙,再搅拌至电位达到稳定,静态读取毫伏数。按式(1)和(3)计算尿中氟的浓度。

7 计算

7.1 按式(1)计算尿样换算成标准比重(1.020)下的浓度校正系数(k)。

$$k = \frac{1.020 - 1.000}{\text{实测比重} - 1.000} \dots\dots\dots(1)$$

7.2 按式(2)计算尿中氟的浓度(标准曲线法)。

$$X = c \times 2 \cdot k \dots\dots\dots(2)$$

式中: X ——尿中氟的浓度,mg/L;

c ——由标准曲线上查出的氟浓度,mg/L;

2——尿样稀释倍数。

7.3 按式(3)计算尿中氟的浓度(标准加入法)。

$$X = \frac{x}{\text{anti lg}(\Delta E/S) - 1} \div 5 \times K \dots\dots\dots(3)$$

式中: X ——尿中氟的浓度,mg/L;

x ——加入氟的量,μg;

ΔE ——两次毫伏数之差；

S ——氟电极的实测斜率(与温度有关)。

8 说明

8.1 本法检测限为 0.1 mg/L, 测定范围 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ mol/L F^{-} 。精密度: 变异系数为 0.5%~3.7% (尿氟浓度为 10.00~0.10 mg/L, $n=6$)。准确度为 96.5%~102.5% (尿样加标回收率)。

8.2 总离子强度缓冲溶液(TISAB)既控制了测试液的离子强度, 又调节测试液的 pH 最佳范围, 并有效地消除了 H^{+} 、 OH^{-} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等的干扰。

8.3 质控样如使用标准尿样或加标的模拟尿时可考察准确度和精密度。如使用接触者尿时可考察精密度。但人尿不易久存。模拟尿只含人尿中的大量成分。

附加说明:

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由上海市劳动卫生职业病防治研究所负责起草。

本标准主要起草人张美秀。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所负责解释。