

前 言

地方性氟中毒是在特定的地理环境中发生的一种生物地球化学性疾病,是我国分布广泛、严重的危害人民健康的地方病之一。尿氟含量是反映人体内部氟负荷的较好指标,同时也是衡量一个地区摄氟水平及诊断地方性和职业性氟中毒的重要依据。因此,尿氟测定在地方性、工业性氟中毒、防龋、环保等方面研究具有重要意义。本标准是针对地方性氟中毒及与氟有关的研究中人群尿氟水平调查而制定的测定方法。本标准是参考国内外的测定方法,结合我国情况经过实验室研究和现场验证后提出的。

本标准从 1997 年 9 月 1 日起实施。

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准起草单位:吉林省地方病第一防治研究所、中国地方病防治研究中心氟病所。

本标准主要起草人:万桂敏、刘忠杰、阙肖东、孙立珍、张文荣、应波。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国地方病防治研究中心负责解释。

中华人民共和国卫生行业标准

尿中氟化物的测定 离子选择电极法

WS/T 89—1996

Determination of fluoride in urine— Ion selective electrode method

1 范围

本标准规定了用离子选择电极法测定尿中无机氟化物含量的测定方法。

本标准适用于测定人群或动物尿中无机氟化物含量。

2 原理

氟化镧单晶对氟离子有选择性,由电极膜分开的两种不同浓度的氟溶液之间存在电位差即膜电位,其大小与溶液中氟离子活度有关。利用电动势与氟离子活度的线性关系,可直接求出水样中氟离子浓度。

3 试剂

本标准使用的化学试剂除氟化钠为优级纯(G. R.)外,其他试剂均用分析纯(A. R.),所用水为去离子水。

3.1 氟化物标准溶液

3.1.1 氟化物标准贮备液:称取 0.221 0g 经 105℃干燥 2 h,并冷却至室温的氟化钠,溶于水中移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀倒入聚乙烯瓶中备用。此标准溶液的浓度为每毫升含 1 000 μgF^- 。

3.1.2 氟化物标准工作液 A:精确吸取氟化物标准贮备液 1.00 mL、10.00 mL 分别于 2 个 100 mL 容量瓶中,用总离子强度缓冲液与假尿溶液(1+1)体积混合的溶液稀释至刻度,混匀,贮存于聚乙烯瓶中,此标准溶液浓度分别为 1.00 mL 含 10.0 μgF^- 和 100.0 μgF^- 。

3.1.3 氟化物标准工作液 B:精确量取氟化物标准贮备液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮于聚乙烯瓶,此标准液 1.00 mL 含 100.0 μgF^- 。

3.2 总离子强度调节缓冲液(TISAB)

3.2.1 总离子强度调节缓冲液:称取 58 g 氯化钠,4 g 柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 500 mL 水中,加入 57 mL 冰乙酸,用 5 mol/L 氢氧化钠调节 pH 为 5~5.5,用水稀释至 1 L。

3.2.2 含氟总离子强度调节缓冲液:配制同 3.2.1,在加水稀释前,加 2.0 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ 氟化钠标准工作液 B(3.1.3)。此液含氟 0.2 mg/L。

3.3 假尿溶液:称取氯化钠 11.6 g,磷酸氢二胺 2.0 g,溶于 800 mL 水中,加入 1 mL 浓硫酸,用水稀释至 1 L。

4 仪器

4.1 离子计或精密酸度计:精度 ± 0.1 mV。

中华人民共和国卫生部 1997-01-11 批准

1997-09-01 实施

- 4.2 氟离子选择电极和甘汞电极。
- 4.3 磁力搅拌器。

5 采样

采集晨尿或随机一次尿样 20~30 mL 于清洁干燥的聚乙烯瓶中。若不能及时分析,保存于冰箱两周内完成测定。

6 分析步骤

6.1 标准曲线法

6.1.1 标准曲线的绘制:取 9 个 50 mL 容量瓶,按表 1 配制标准系列。

表 1 氟化物标准系列

容量瓶号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10.0 μg/mL 标准溶液 A,mL	0.5	1.0	2.5	5.0					
100.0 μg/mL 标准溶液 A,mL					1.0	2.5	5.0	10.0	25.0
用 TISAB 与假尿溶液(1+1)体积混合溶液稀释至刻度									
氟含量,μg/mL	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0

分别吸取各浓度的氟标准溶液 10.0 mL 于 25 mL 烧杯中,放入一根磁力搅拌棒,由低浓度开始,用氟离子选择电极测定溶液的电位(mV)值,当电位稳定后(30 s 内变动小于 0.1 mV)读取电位(mV)值,记录测定时的温度,用半对数坐标纸,以等距离坐标表示电位(mV)值,对数坐标表示氟离子浓度,绘制标准曲线。

6.1.2 样品测定:准确量取尿样 5.0 mL 于 25 mL 烧杯中,再加入 5.0 mL 总离子强度调节缓冲液(如样品氟含量低于 0.2 mg/L,测定时加入含氟 TISAB)。按 6.1.1 测定方法测定电位,查曲线计算氟含量。

6.2 标准加入法

样品测定:准确量取 10.0 mL 尿样于 25 mL 烧杯中,再加入 10.0 mL 总离子强度调节缓冲液按 6.1.1 步骤测定电位值 E_1 ,再另加入小体积氟化物标准工作液 B(小于 0.4 mL)测定电位值 E_2 ,按 7.2 式(2)计算样品中氟含量。

7 结果计算

7.1 标准曲线法的计算

$$c_x = c \times 2 \dots\dots\dots (1)$$

$$c_x = (c - 0.1) \times 2 \dots\dots\dots (2)$$

式中: c_x ——尿液氟含量,mg/L;
 c ——查曲线得氟含量,mg/L。

(注:当尿样加含氟 TISAB 测定时,用式(2)计算氟浓度。)

7.2 标准加入法的计算

$$c_x = [(c_s \times V_s)/V_x]/(10^{\frac{\Delta E}{s}} - 1) \dots\dots\dots (3)$$

式中: c_x ——尿液中氟含量,mg/L;
 c_s ——加入的氟化物标准溶液浓度(应大于被测液浓度的 50~100 倍),μg/mL;
 V_s ——加入的氟化物标准溶液体积(不超过被测液体积的 1/50~1/100),mL;

V_x ——量取的尿样体积, mL;

s ——电极的实测斜率;

ΔE —— E_2 与 E_1 之差(ΔE 以 30~40 mV 为宜)。

8 精密度和准确度

8.1 精密度:同一实验室对含氟 0.53, 4.01, 7.00 mg/L 尿样, 8 次测定的相对标准偏差分别为 1.89%、2.7%、0.9%。

8.2 准确度:同一实验室对含氟 0.48, 1.51, 3.48 mg/L 尿样, 进行加标回收试验, 回收率范围为 93.4%~108.3%。四个实验室对含氟 0.62 ± 0.04 , 5.3 ± 0.4 mg/L 尿氟标准物, 测定值分别为 $0.63 \text{ mg/L} \pm 0.03 \text{ mg/L}$, $5.4 \text{ mg/L} \pm 0.21 \text{ mg/L}$, 相对误差分别为 1.61% 和 1.89%。

8.3 检测下限

检测下限为 0.05 mg/L。

8.4 测定范围

本方法可准确测定含氟量大于 0.05 mg/L 尿中无机氟化物含量。

8.5 干扰及排除

由 OH^- 及 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 产生的干扰可采用加入总离子强度调节缓冲液来消除。
