

WS

中华人民共和国卫生行业标准

WS/T 10034—2025

尿中氟化物测定 全自动电位法

Determination of fluoride in urine—Automatic potentiometer

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。

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：安徽省疾病预防控制中心、中国疾病预防控制中心地方病控制中心、浙江省疾病预防控制中心、江苏省疾病预防控制中心、山东省疾病预防控制中心、四川省疾病预防控制中心。

本文件主要起草人：徐署东、纪晓红、李卫东、丁刚、谢继安、李雪青、仲立新、郭瑞娟、王晓峰、刘海杰、雍莉。

尿中氟化物测定 全自动电位法

1 范围

本文件规定了测定尿中无机氟化物的全自动电位方法。
本文件适用于人群尿样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

氟化铟单晶对氟离子有选择性，由该膜制备的氟离子选择电极会因膜两侧不同浓度的氟化物溶液产生电位差，电位差与溶液中氟离子活度有关。在一定氟离子活度范围内，以氟离子选择电极为指示电极，银/氯化银电极为参比电极，测定的电位值与标准溶液中氟离子活度的对数呈线性关系，拟合标准曲线，将待测样品溶液的电位值代入标准曲线方程，即可计算出尿中氟化物的浓度。

5 仪器

- 5.1 全自动电位滴定仪：电位分辨率 0.1 mV。
- 5.2 氟离子复合电极：氟离子选择电极与银/氯化银电极复合。
- 5.3 自动进样盘。
- 5.4 电动试剂加液泵。
- 5.5 电动排废泵。
- 5.6 聚乙烯塑料测量杯：60 mL~100 mL。
- 5.7 聚乙烯塑料电动浆式搅拌器或磁力搅拌器。
- 5.8 纯水制备仪。
- 5.9 天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。

6 试剂

- 6.1 实验用水：去离子水，符合 GB/T 6682 规定的二级水要求。
- 6.2 氟化钠（NaF）：优级纯。
- 6.3 冰乙酸（冰醋酸， CH_3COOH ）： $\rho_{20^\circ\text{C}} = 1.05 \sim 1.06 \text{ g/mL}$ ，分析纯。
- 6.4 氯化钠（NaCl）：分析纯。
- 6.5 二水合柠檬酸三钠（ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）：分析纯。

6.6 氢氧化钠 (NaOH)：分析纯。

7 溶液配制

7.1 总离子强度调节缓冲溶液

称取 58 g 氯化钠 (6.4)，2.94 g 二水合柠檬酸三钠 (6.5)，33 g 氢氧化钠 (6.6)，溶于 800 mL 水中，混匀待溶液恢复至室温后加入 57 mL 冰乙酸 (6.3)，混匀待溶液恢复至室温后加水定容至 1000 mL 容量瓶，然后转移至试剂瓶中待用，密封后可避光冷藏 (0 °C~4 °C) 保存 1 个月，临用前取适量需恢复室温后使用。

7.2 氟化物标准储备液 ($\rho_{F^-} = 1.00 \text{ mg/mL}$)

准确称取烘干恒重 (105 °C~120 °C 烘干 2 h，并于干燥器中冷却至室温) 的氟化钠 (6.2) 0.221 0 g 于烧杯中，加水溶解，将氟化钠溶液全部洗入 100 mL 容量瓶中，加水定容至刻度，摇匀，转移至聚乙烯塑料试剂瓶中，密封后可避光冷藏 (0 °C~4 °C) 保存 1 个月。亦可使用经国家认证并授予标准物质证书的氟化物标准溶液。

7.3 氟化物标准中间溶液 A ($\rho_{F^-} = 100 \text{ } \mu\text{g/mL}$)

吸取 10.00 mL 氟化物标准储备液 (7.2) 于 100 mL 容量瓶中，加水定容至刻度，摇匀，转移至聚乙烯塑料瓶中，密封后可避光冷藏 (0 °C~4 °C) 保存 2 周。

7.4 氟化物标准中间溶液 B ($\rho_{F^-} = 10 \text{ } \mu\text{g/mL}$)

吸取 10.00 mL 氟化物标准中间溶液 A (7.3) 于 100 mL 容量瓶中，加水定容至刻度，摇匀，转移至聚乙烯塑料瓶中，密封后可避光冷藏 (0 °C~4 °C) 保存 2 周。

7.5 氟化物标准使用系列溶液 ($\rho_{F^-} = 0.1 \text{ mg/L} \sim 10.0 \text{ mg/L}$)

分别吸取氟化物标准中间溶液 B (7.4) 1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 及氟化物标准中间溶液 A (7.3) 1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加水定容至刻度。此标准使用系列溶液氟化物浓度分别为 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。本氟化物标准使用系列溶液宜现配现用。

8 样品采集和保存

采集随机一次尿样 30 mL~50 mL 于干燥且清洁的聚乙烯塑料瓶中密封，冷藏保存于 0 °C~4 °C 冰箱中，两周内完成测定。

9 分析步骤

9.1 仪器设置主要参考条件

全自动电位滴定仪检测参考条件如下：

- 自动泵入总离子强度调节缓冲溶液量：10 mL；
- 预混合：时间 5 s，搅拌速度 1140 r/min；
- 测量模式：平衡控制模式或离子测量模式，搅拌速度 760 r/min；
- 电位平衡标准： $dE \leq 0.5 \text{ mV}$ ；
- 电位平衡时间： $dt = 60 \text{ s}$ ；
- 最小平衡时间：10 s；
- 最大平衡时间：500 s；
- 冲洗检测装置用水：10 mL；
- 浸洗测量装置：浸洗时间 10 s，搅拌速度 1520 r/min。

注：总离子强度调节缓冲溶液的加入量与标准使用系列溶液或尿样比一般按照 1:1，不同仪器规格不同，所需检测液总量略有差异，以复合电极能充分接触被测溶液为准。

9.2 标准系列溶液及尿氟样品的测定

分别吸取10.0 mL氟标准使用系列溶液（7.5）或尿样[取样前需摇匀，如果尿样的氟化物浓度超过标准曲线氟浓度范围，则用水稀释（记录稀释倍数 K ）后取样]置于聚乙烯塑料测量杯（5.6），仪器按程序设定自动泵入10.0 mL 总离子强度调节缓冲溶液（7.1），以设定的搅拌速度预混匀5 s后，进入测量模式，自动判断测量平衡状态并记录电位值，自动完成冲洗测量模块、浸洗电极并排空测量杯中废液，待批处理结束后，将测量的电位值结果导出至电子表格。

注：装置初次或久置后使用，需用水充分清洗电极和搅拌器等需伸入溶液的装置部件；总离子强度调节缓冲溶液的加入量与标准使用系列溶液或尿样比一般按照1:1，不同仪器规格不同，所需检测液总量略有差异，以复合电极能充分接触被测溶液为准。

10 计算标准曲线回归方程

将导出的电子表格中标准系列溶液电位值 E (mV) 与对应氟化物浓度 c (mg/L)，按照公式（1）拟合计算线性回归方程，得到标准曲线和相关系数（ r ）。

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

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（以F⁻计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

11 结果计算

11.1 应用标准曲线计算样品溶液中氟化物浓度

用标准曲线计算样品溶液中氟化物浓度，按照公式（2）进行计算。

$$c = 10^{(E-a)/b} \cdots \cdots (2)$$

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 ——用标准曲线方程计算出待测样品溶液中氟化物（以F⁻计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

11.2 计算尿中氟化物的浓度

尿中氟化物的质量浓度，按式（3）计算。

$$c_x = c \times K \cdots \cdots (3)$$

式中：

c_x ——尿中氟化物（以F⁻计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c ——用标准曲线方程计算出待测样品溶液中氟化物（以F⁻计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

K ——尿样稀释倍数。

12 方法特性

12.1 检出限和定量限

当取样量为10 mL，用总离子强度调节缓冲溶液按1:1稀释时，方法检出限为0.02 mg/L，定量限为0.08 mg/L。

12.2 精密度

7个实验室分别对氟化物含量为0.29 mg/L~9.52 mg/L的尿样进行6次重复测定，批内相对标准偏差小于4.08%；5个实验室分别对氟化物含量为0.26mg/L~9.75 mg/L的尿样每日平行双样测定，连续3日，批间相对标准偏差小于6.67 %。

12.3 准确度

采用加标回收试验或尿中氟化物成分分析标准物质考察方法准确性，7个实验室在氟化物加标水平为0.2 mg/L~8.0 mg/L浓度范围内的加标回收率为91.4 %~106.5 %，尿中氟化物成分分析标准物质测定结果符合要求。

13 质量保证和质量控制

13.1 每批次样品测定应配制和测定标准系列溶液，标准曲线回归方程的相关系数绝对值应 ≥ 0.999 。

13.2 宜采用平行样、加标回收及有证尿中氟化物标准物质作为质量控制手段。

13.3 总离子强度调节缓冲溶液可消减尿中常见内源性离子和物质的干扰（偏差绝对值 $< 10\%$ ），如： Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Na^{+} 、 Cl^{-} 、 HPO_4^{2-} 、 OH^{-} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、尿素、葡萄糖、维生素C等。
