

WS

中华人民共和国卫生行业标准

WS/T 10022—2024
代替 WS/T 212—2001

血清中氟化物的测定 离子选择电极法

Determination of fluoride in serum —Ion selective electrode method

2024-10-11发布

2025-03-01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。

本文件代替 WS/T 212—2001《血清中氟化物的测定 离子选择电极法》，与 WS/T 212—2001 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了溶液配制及氢氧化钠溶液的配制方法（见第7章）；
- b) 更改了氟化物标准贮备液及氟化物标准工作液的配制方法（见7.2.1、7.2.2、7.2.3、7.2.4，2001年版的4.1.1、4.1.2、4.1.3、4.1.6）；
- c) 更改了含氟总离子强度调节缓冲液的配制（见7.4，2001年版的4.2.2）；
- d) 更改了样本采集与保存（见第8章，2001年版的第6章）；
- e) 删除了标准加入法分析步骤、结果计算及相关说明（见2001年版的7.1.1.3、7.1.2、8.1、9.3、9.4、9.5、9.6、9.7）；
- f) 更改了标准曲线绘制方法（见9.1.3，2001年版的7.2.1.2）；
- g) 更改了样品测定中需加入含氟总离子强度调节缓冲液时，对样品含氟量的要求（见9.2，2001年版的7.2.2）；
- h) 更改了标准曲线法的结果计算方法（见第10章，2001年版的8.2）；
- i) 更改了测定范围（见11.1，2001年版的9.1）；
- j) 增加了质量保证及质量控制建议（见第12章）。

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：哈尔滨医科大学附属第一医院、中国疾病预防控制中心地方病控制中心地氟病研究所、中国医科大学公共卫生学院、黑龙江省疾病预防控制中心。

本文件主要起草人：海鑫、王伟、郭晓英、邢智锋、郭美华、刘亮、纪晓红。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2001年首次发布为 WS/T 212—2001；
- 本次为第一次修订。

血清中氟化物的测定 离子选择电极法

1 范围

本文件规定了测定血清中氟化物（F⁻）的离子选择电极法。
本文件适用于血清中氟化物（F⁻）含量的测定。

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

氟离子选择电极的氟化镧单晶膜（电极膜）对氟离子有选择性，在电极膜两侧的不同浓度的氟化物溶液之间存在电位差（膜电位），其大小与溶液中氟离子活度有关，当氟离子的活度系数保持不变时，电位差与氟离子浓度成线性关系。在一定浓度范围内，利用氟电极与饱和甘汞电极组成的一对电化学电池的电动势（电位响应）与氟离子浓度的对数呈线性关系，可计算出血清中氟离子浓度。

5 仪器设备

- 5.1 离子活度计或精密酸度计：分辨率为 0.1 mV。
- 5.2 氟离子选择电极和饱和甘汞电极，或两种电极的复合电极。
- 5.3 磁力搅拌器。
- 5.4 塑料微容池，聚乙烯包裹的搅拌子。

6 试剂

- 6.1 本文件使用的试剂纯度除氟化钠为优级纯外，其他试剂均为分析纯。实验用水为符合 GB/T 6682 中规定的二级水。全部试剂储存于无氟聚乙烯瓶中。
- 6.2 氯化钠（NaCl）。
- 6.3 柠檬酸钠（枸橼酸钠、柠檬酸三钠）（C₆H₅Na₃O₇•2H₂O）。
- 6.4 冰乙酸（冰醋酸）（CH₃COOH）。
- 6.5 氢氧化钠（NaOH）。
- 6.6 氟化钠（NaF）。

7 溶液配制

7.1 氢氧化钠溶液[c（NaOH）=5 mol/L]

称取20.0 g氢氧化钠（6.5）溶解于水中，混匀并用水稀释至100 mL。

7.2 氟化物标准溶液

7.2.1 氟化物标准贮备液[$\rho(\text{F}^-)=1000\ \mu\text{g/mL}$]

准确称取干燥至恒重（105℃~120℃，2 h）的氟化钠0.2210 g，加水溶解后定量移入100 mL容量瓶中，用水定容至刻度，混匀，转入无氟聚乙烯瓶中，冷藏备用（2℃~8℃）。亦可使用国家认证并授予标准物质证书的氟标准溶液配制。

7.2.2 氟化物标准工作液 I [$\rho(\text{F}^-)=100.0\ \mu\text{g/mL}$]

准确吸取氟化物标准贮备液（7.2.1）10.00 mL于100 mL容量瓶中，用水定容至刻度，混匀，转储于无氟聚乙烯塑料瓶中，冷藏备用（2℃~8℃）。

7.2.3 氟化物标准工作液 II [$\rho(\text{F}^-)=10.0\ \mu\text{g/mL}$]

准确吸取氟化物标准工作液I（7.2.2）10.00 mL于100 mL容量瓶中，用水定容至刻度，混匀，转入无氟聚乙烯塑料瓶中，冷藏备用（2℃~8℃）。

7.2.4 氟化物标准工作液 III [$\rho(\text{F}^-)=1.0\ \mu\text{g/mL}$]

准确吸取氟化物标准工作液II（7.2.3）10.00 mL于100 mL容量瓶中，用水定容至刻度，混匀。临用时现配。

7.3 总离子强度调节缓冲液

称取58.0 g氯化钠、0.4 g柠檬酸钠（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）溶于约500 mL水中，加入57.0 mL冰乙酸，用氢氧化钠溶液（7.1）调pH为5.0~5.2，加水稀释至1000 mL，混匀，转入无氟聚乙烯塑料瓶中，冷藏备用（2℃~8℃）。

7.4 含氟总离子强度调节缓冲液

配制过程同7.3，在加水定容前，加入氟化物标准工作液II（7.2.3）4.00 mL或加入氟化物标准工作液 I（7.2.2）0.40 mL。此液含氟0.04 $\mu\text{g/mL}$ 。临用前现配。

8 样本

使用一次性真空采血管（不含添加剂）采集静脉血样至少1.5 mL，室温静置0.5h，于3000 r/min，离心10 min，分离出血清置于无氟具塞聚乙烯塑料管中，严密封口以防水分蒸发。若不能及时分析，冷藏保存（2℃~8℃），一周内完成测定。也可保存于-18℃~-20℃冰箱内，2周内完成测定。

9 分析步骤

9.1 标准曲线制备

9.1.1 标准曲线系列溶液的配制

按表1配制标准曲线系列溶液。分别准确量取氟化物标准工作液III（7.2.4）0.50 mL、1.25 mL、2.50 mL、5.00 mL及氟化物标准工作液II（7.2.3）1.25 mL、2.50 mL于6个25 mL容量瓶内，分别加入12.50 mL总离子强度调节缓冲液（7.3），加水定容至刻度，混匀。此标准曲线系列溶液的氟（ F^- ）浓度分别为0.02 $\mu\text{g/mL}$ 、0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.10 $\mu\text{g/mL}$ 、0.20 $\mu\text{g/mL}$ 、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

表1 氟化物标准曲线系列溶液的配制

容量瓶号	1	2	3	4	5	6
1.0 μg/mL 氟化物标准工作液III, mL	0.50	1.25	2.50	5.00	—	—
10.0 μg/mL 氟化物标准工作液II, mL	—	—	—	—	1.25	2.50
总离子强度调节缓冲液, mL	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50
	用水定容至刻度					
氟 (F ⁻) 浓度, μg/mL	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00

9.1.2 标准曲线系列溶液的测定

分别准确吸取上述各个浓度的氟标准液0.80 mL于微容池内, 放入一个搅拌子, 移至磁力搅拌器上搅拌混匀, 插入氟电极和饱和甘汞电极, 测定溶液的电位值, 从低浓度到高浓度逐个进行。待读数稳定后(即每分钟电极电位变化小于或等于0.5 mV), 读取电位值。

9.1.3 计算标准曲线回归方程

以氟化物标准系列溶液各个浓度的对数值($\lg\rho$)为横坐标, 以测得的对应的电位值(E)为纵坐标绘制标准曲线, 并按式(1)计算标准曲线回归方程。

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

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;

ρ —— 标准曲线系列溶液中氟 (F⁻) 的质量浓度, 单位为微克每毫升 (μg/mL)。

9.2 样品测定

准确吸取0.40 mL恢复室温的血清样品于微容池内, 再加入0.40 mL总离子强度调节缓冲液(7.3)[如样品含氟 (F⁻) 量低于0.04 μg/mL, 则改为加入0.40 mL含氟总离子强度调节缓冲液(7.4)], 放入一个搅拌子, 将微容池置于磁力搅拌器上搅拌混匀样液, 插入氟电极和饱和甘汞电极测定。

10 结果计算

读数稳定后, 读取电位值(E), 并按式(2)计算待测溶液中氟 (F⁻) 含量, 再按式(3)、式(4)计算血清样品中氟 (F⁻) 含量。

注: 当样品加入总离子强度调节缓冲液时, 按式(3)计算血清样品中氟 (F⁻) 含量, 当样品加入含氟总离子强度调节缓冲液时, 按式(4)计算血清样品中氟 (F⁻) 含量。

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

$$\rho_x = \rho \times 2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\rho_x = (\rho - 0.02) \times 2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

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;

ρ —— 根据标准曲线方程计算求得的待测样品中氟 (F⁻) 的质量浓度, 单位为微克每毫升 (μg/mL);

ρ_x ——血清样本中氟（F⁻）的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

11 方法特性

11.1 检出限和测定范围

本方法的检出限为0.012 $\mu\text{g/mL}$ 。

本方法可准确测定含氟（F⁻）量为0.04 $\mu\text{g/mL}$ ~2.00 $\mu\text{g/mL}$ 的血清样品，对于含氟（F⁻）量小于0.04 $\mu\text{g/mL}$ 的血清样品应加入含氟总离子强度调节缓冲液后测定（9.2），含氟（F⁻）量大于2.00 $\mu\text{g/mL}$ 的血清样品应用水稀释后测定。

11.2 精密度

3个实验室对含氟量0.061 $\mu\text{g/mL}$ ~1.935 $\mu\text{g/mL}$ 的不同浓度水平的血清样品进行了精密度考察，批内相对标准偏差为0.2%~4.7%，批间相对标准偏差为0.3%~5.6%。

11.3 准确度

3个实验室对含氟量0.058 $\mu\text{g/mL}$ ~1.714 $\mu\text{g/mL}$ 的不同浓度水平的血清样品进行了加标回收率考察，加入氟标准浓度为0.100 $\mu\text{g/mL}$ ~0.500 $\mu\text{g/mL}$ ，回收率范围为90.7%~108.1%。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批次样品测定应配制和测定标准系列溶液。每次测定样品或标准系列溶液后均应将电极用水清洗至空白电位。

12.2 应计算标准曲线回归方程的相关系数（ r ），要求 r 的绝对值大于或等于0.999。

12.3 宜采用测定平行样、加标回收样及质控标准物质作为质量控制手段。平行样测定的相对标准偏差应小于或等于10%；加标回收率应在90%~110%范围；质控标准物质测定值应在给定值范围内。