

尿中氟的离子选择电极法

WS / T 30-1996

1 **原理** 在恒定的离子强度下,由氟离子选择电极与含有氟离子的待测液和甘汞电极组成化学电池,其电动势与溶液中氟离子浓度的对数呈线性关系。从测得的电动势用标准曲线法或标准加入法求得尿中氟含量。

2 仪器

- 2.1 具盖聚乙烯塑料瓶,500ml。
- 2.2 尿比重计。
- 2.3 氟离子选择电极。
- 2.4 电磁搅拌器,带搅拌子。
- 2.5 聚乙烯塑料烧杯或玻璃烧杯,25ml。
- 2.6 容量瓶,50ml。
- 2.7 离子计或酸度计,最小刻度0.1mV。具甘汞电极。

3 **试剂** 实验用水为电导率小于 $0.3\mu\text{s}\cdot\mu\text{Q}^{-1}$ 的水。

3.1 总离子强度缓冲溶液(TISAB):称取58.0g氯化钠,0.3g柠檬酸钠,溶解在预先加有57ml冰乙酸的500ml水中,再用5mol/L氢氧化钠溶液(约150ml)调节溶液pH至5.25,最后加水至1L。贮存于聚乙烯塑料瓶中。

3.2 模拟尿:溶解11.6g氯化钠和2.0g磷酸氢二铵于适量水中,加1ml浓硫酸,加水至1L,混匀。

3.3 氟化钠标准溶液:称取0.2211g氟化钠(预先在120℃干燥2h),溶于水中,定量转移入1000ml容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液为 $100\mu\text{g}/\text{ml}$ 氟标准贮备液。贮于聚乙烯塑料瓶中。用水稀释成 $10\mu\text{g}/\text{ml}$ 氟标准溶液。贮于聚乙烯塑料瓶中。

4 **样品的采集、运输和保存** 用具盖聚乙烯塑料瓶收集一次尿样,摇匀,尽快测量比重。置于4℃下可保存2周。

5 分析步骤

5.1 样品处理:于烧杯中加入5.0ml尿样和5.0ml TISAB溶液,供测定。

5.2 标准曲线的绘制:取7个50ml容量瓶,分别加入0.50、1.00、2.50、5.00ml标准溶液和1.00、2.50、5.00ml标准贮备液,各加25.0ml TISAB溶液,配制成0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0mg/L氟标准系列。将各标准管用模拟尿稀释至刻度,摇匀。分别取出约10ml,置于烧杯中。参照仪器操作条件,将仪器调节至最佳测定状态,依次测定各标准系列。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,插入氟电极和甘汞电极,开动搅拌器。10min后,静态读取mV数,并记录测定时的室内温度。以E(mV)为正坐标(横),氟离子浓度(mg/L)为对数坐标(纵),在半对数坐标纸上绘制标准曲线。

5.3 样品测定

5.3.1 标准曲线法:用测定标准系列的条件测定样品溶液。由标准曲线得氟离子浓度(mg/L)。

5.3.2 标准加入法:向测定过的样品溶液中,加入0.20ml以下的氟标准贮备液或标准溶液,再搅拌5min,静态读取mV数。按公式(1)计算尿中氟的浓度。

6 计算

6.1 标准曲线法:按式(1)计算尿中氟的浓度:

$$C = 2 \times c \times k \quad (1)$$

式中：C——尿中氟的浓度，mg/L；r由标准曲线得氟浓度，mg/L；k——尿样换算成标准比重下浓度的校正系数。

6.2 标准加入法：按式(2)计算尿中氟的浓度：

$$C = \frac{m}{\text{Anti } \lg(\Delta E/S) - 1} \times k \quad (2)$$

式中：C——尿中氟的浓度，mg/L；m——加入氟的量， μg ； ΔE ——加标前后的mV数之差；S——氟电极的实测斜率(与温度有关)；k——尿样换算成标准比重下浓度的校正系数。

7 说明

7.1 本法最低检测浓度为0.1mg/L(按取5.0ml尿样计)；相对标准偏差为0.5%~3.7%(尿氟浓度为0.1~10.0mg/L, n=6)；尿样加标回收率为96.5%~102.5%。

7.2 理论上，能与 F^- 形成络合物的阳离子，如： Ti^{4+} 、 Be^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等会干扰测定；但在本实验条件下，TISAB中的柠檬酸钠可掩蔽这些离子。用TISAB控制被测液的pH在5~5.5范围内，可有效地消除过酸或过碱带来的干扰。氟电极对结合态氟不响应，只对 F^- 有响应。在酸度较高时， F^- 与 H^+ 形成HF，故溶液的pH值不能太低。当pH太高时，电极膜会释出少量 F^- ，同样影响测定。

7.3 由能斯特方程式可以看出，电极电位受温度的影响，因此要保持标准和样品测定时的温度一致。

7.4 不同尿液离子强度是有差异的，故测定前在尿液中加入等体积的TISAB，使不同尿液离子强度接近一致。氟标准液是纯水配制，所以标准液中除了加TISAB外，还加模拟尿，以达到样品和标准的溶液离子强度基本一致的目的。

7.5 本法由上海市劳动卫生职业病防治研究所张美秀等同志研制。