



中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 302—2018

尿中锑的测定 原子荧光光谱法

Determination of antimony in urine

— atomic fluorescence spectrometry method

2018 - 08 - 16 发布

2019 - 01 - 01 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会 发布

前 言

根据《中华人民共和国职业病防治法》制定本标准。

本标准按照GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准主要起草单位：华中科技大学同济医学院公共卫生学院，武汉市职业病防治院，广西壮族自治区职业病防治院。

本标准主要起草人：张裕曾，郑丹，宋为丽，李荣娟，宁攀良，黄忠科，陈卫红，覃利梅，江金凤，陈志亮。

尿中铈的测定 原子荧光光谱法

1 范围

本标准规定了测定尿中铈的原子荧光光谱法。
本标准适用于职业接触人员尿中铈的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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。

GBZ/T 295 职业人群生物监测方法 总则

3 原理

尿液样品（以下称尿样）经双氧水-硝酸-硝酸镍溶液消化处理后，在酸性条件下，L-半胱氨酸将五价铈还原为三价铈，加入硼氢化钾还原生成铈化氢，由氩气载入石英原子化器中分解为原子态铈，在波长217.6 nm下铈空心阴极灯激发产生原子荧光，测定原子荧光强度，所产生荧光强度与溶液中铈含量成正比，与标准曲线比较定量。

4 仪器

- 4.1 具塞聚乙烯塑料瓶，100 mL。
- 4.2 尿比重计。
- 4.3 锥形瓶，100 mL。
- 4.4 比色管，10 mL。
- 4.5 移液管，1.0 mL、5.0 mL、10.0 mL。
- 4.6 微量移液器，100 μ L、200 μ L、1000 μ L。
- 4.7 温控电热板。
- 4.8 恒温水浴箱。
- 4.9 原子荧光光谱仪，铈空心阴极灯。

5 试剂

- 5.1 实验用水为去离子水，用酸为优级纯。

- 5.2 硝酸, $\rho = 1.42 \text{ g/cm}^3$ 。
- 5.3 盐酸, $\rho = 1.179 \text{ g/cm}^3$ 。
- 5.4 双氧水 (30%), 分析纯。
- 5.5 盐酸溶液: 5% (体积分数)。
- 5.6 硝酸镍溶液: 12.5 g/L, 取 20 g 硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 分析纯, 用水溶解并稀释至 1000 mL 备用。
- 5.7 氢氧化钾溶液: 1 g/L, 取 0.1 g 氢氧化钾 (优级纯), 用水溶解并稀释至 100 mL, 临用前配制。
- 5.8 硼氢化钾溶液: 10 g/L, 取 1 g 硼氢化钾 (分析纯), 用 1 g/L 的氢氧化钾溶液溶解并稀释至 100 mL, 临用前配制。
- 5.9 L-半胱氨酸溶液: 10.0 g/L, 取 1 g L-半胱氨酸 (生化试剂) 于 100 mL 烧杯中, 用水溶解并稀释至 100 mL, 临用前配制。
- 5.10 铈标准溶液: 采用国家认可的铈标准溶液。
- 5.11 标准应用液: 精确吸取铈标准溶液 (100.0 $\mu\text{g/mL}$) 2.5 mL 置于 25 mL 容量瓶, 用水定容至刻度, 此为标准贮备液, 浓度为 10.0 $\mu\text{g/mL}$, 临用时用水将标准贮备液稀释成 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准应用液。

6 样品的采集、运输和保存

- 6.1 依据 GBZ/T 295 进行尿样采集, 用具塞聚乙烯塑料瓶收集班末尿样 $\geq 50 \text{ mL}$, 及时测定尿比重。
- 6.2 样品空白: 随机抽取与样品采集同批号的采尿用品 2 份, 作为样品空白。
- 6.3 样品运输: 将采集后的样品和样品空白置于清洁容器中冷藏运输。
- 6.4 样品保存: 室温下可以保存 3 d, 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下可以保存 7 d, 置于 -8 $^{\circ}\text{C}$ 以下可保存 14 d。

7 分析步骤

- 7.1 仪器操作参考条件: 灯电流为 80 mA, 负高压为 270 V, 原子化器温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 原子化器高度为 8 mm, 载气为氩气, 载气流量为 400 mL/min, 屏蔽气流量为 800 mL/min, 测量方式为峰面积, 载流: 5% 盐酸溶液, 还原剂: 10 g/L 硼氢化钾溶液。
- 7.2 标准曲线的绘制: 取 6 个比色管, 分别加入 0.0 μL 、20.0 μL 、50.0 μL 、100.0 μL 、150.0 μL 、200.0 μL 标准应用液, 依次分别加入 0.5 mL 盐酸, 2.0 mL L-半胱氨酸溶液, 用水定容至 10 mL, 制备成 0.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、15.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 铈标准系列。参照仪器操作条件, 将原子荧光光度计调节至最佳测定状态。首先进入空白值测定状态, 连续用第 1 管进样以获得稳定的空白值, 并执行自动扣底后, 再依次测定各标准管。以测得的荧光强度值与相应的铈浓度 ($\mu\text{g/L}$) 绘制标准曲线 (或由仪器自动稀释配制标准系列绘制标准曲线)。
- 7.3 样品的配制和预处理: 充分摇匀样品, 取 1.0 mL 尿样于锥形瓶中, 依次加入 2 mL 硝酸镍溶液, 3 mL 双氧水以及 5 mL 硝酸, 摇匀, 静置 15 min, 于温控电热板 270 $^{\circ}\text{C}$ 消化至近干, 冷却至室温后依次加

入 0.5 mL 盐酸, 2 mL L-半胱氨酸溶液, 转移至 10 mL 比色管中, 用水清洗锥形瓶, 洗液移入比色管中并定容至 10 mL, 65℃水浴 15 min, 混匀供测定。

7.4 样品空白的配制和预处理: 依据 GBZ/T 173 制作样品空白, 向作为空白的采尿容器中加入与样品采集量相当的水, 取 1.0 mL 于锥形瓶中, 其余处理步骤同 7.3。

7.5 样品和样品空白的测定: 用测定标准管的操作条件测定样品及样品空白溶液, 空白测定结果应小于检出限。当检测结果大于检出限时, 表明样品在采集、运输和存储过程中受到污染, 批量样品应作废。通过测得的荧光强度值使用标准曲线计算铈的浓度 ($\mu\text{g/L}$)。

8 计算

8.1 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):

$$k = \frac{1.020 - 1}{SG - 1} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

k ——换算成标准比重下的浓度校正系数;

SG ——为实测比重。

8.2 按式 (2) 计算尿中铈的浓度

$$C = C_0 \times F \times k \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C ——尿中铈的浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

C_0 ——由标准曲线得铈浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

F ——样品稀释倍数;

k ——换算成标准比重下的浓度校正系数。

9 说明

9.1 方法检出限为 0.06 $\mu\text{g/L}$, 方法定量下限为 0.20 $\mu\text{g/L}$; 方法测定范围为 0.20 $\mu\text{g/L}$ ~20.00 $\mu\text{g/L}$ (按取 1 mL 尿样计)。方法批内精密度相对标准偏差为 0.51 %~3.84 %, 批间精密度相对标准偏差为 1.55%~4.58%, 加标回收率为 98.60%~102.80%。如果样品铈浓度超出测定范围, 将样品稀释后测定。

9.2 L-半胱氨酸溶液为金属掩蔽剂和预还原剂, 以消除共存离子干扰和价态干扰。对多种元素的干扰进行实验, 结果发现, 100 $\mu\text{g/mL}$ 的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} ; 10 $\mu\text{g/mL}$ 的 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 、 Se^{2+} ; 5 $\mu\text{g/mL}$ 的 As^{3+} ; 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的 Sn^{2+} ; 0.8 $\mu\text{g/mL}$ 的 Bi^{2+} ; 12.5 g/L 的 Ni^{2+} 对测定均不产生干扰。L-半胱氨酸亦能够消除铈元素的价态干扰。

9.3 采集接触者工作班末尿样, 采集尿样应脱离现场环境, 换下工作服, 洗净手, 以防止污染。

9.4 所用玻璃仪器及塑料胶管均先用 50%盐酸溶液浸泡 24 h, 再用 10%硝酸溶液浸泡 24 h, 最后用水冲洗、晾干备用。