

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 308—2018

尿中多种金属同时测定 电感耦合等离子体 质谱法

Simultaneous determination of a variety of metals in urine —

Inductively coupled plasma mass 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。

本标准起草单位：广东省职业病防治院、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、江苏省疾病预防控制中心、深圳市龙岗区疾病预防控制中心、深圳市罗湖区疾病预防控制中心、清远市疾病预防控制中心。

本标准起草人：董明、张爱华、吴邦华、阮小林、丁春光、刘德晔、朱醇、叶敏、何健飞、刘俩燕、崔凡、潘巧裕、孙毅、杨展鸿。

尿中多种金属同时测定 电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本标准规定了同时测定尿中钒、铬、钴、镉、铊、铅的电感耦合等离子体质谱法。
本标准适用于职业接触人员尿中钒、铬、钴、镉、铊、铅的测定。

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 职业卫生生物监测方法 总则

3 原理

尿液样品(以下称尿样)用硝酸溶液稀释后,直接进样测定。用电感耦合等离子体质谱仪测定钒(V)、铬(Cr)、钴(Co)、镉(Cd)、铊(Tl)、铅(Pb)的浓度。

4 仪器

- 4.1 电感耦合等离子体质谱仪,具有碰撞反应池。
- 4.2 超纯水制备仪。
- 4.3 具塞聚乙烯塑料瓶,100 mL。
- 4.4 聚乙烯塑料管,5 mL。
- 4.5 微量移液器,5000 μL 、1000 μL 、200 μL 、50 μL 。
- 4.6 玻璃仪器和塑料器皿均需20%的硝酸浸泡24 h以上,冲洗干净,晾干备用。

5 试剂

- 5.1 实验用水:去离子水或双蒸水。
- 5.2 硝酸(HNO_3), $\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$,优级纯或高纯。
- 5.3 硝酸溶液,1%(体积分数):量取1.0 mL HNO_3 加入到99.0 mL去离子水中。
- 5.4 标准溶液:钒、铬、钴、镉、铊、铅单元素标准溶液或混合标准溶液。
- 5.5 内标溶液:推荐应用钇(Y)、铟(In)、铊(Ho)单元素标准溶液或混合标准溶液。

5.6 调谐溶液：推荐选用锂（Li）、钇（Y）、铈（Ce）、铊（Tl）、钴（Co）单元素标准溶液或混合标准溶液。

5.7 标准贮备液和标准应用液：用硝酸溶液将钒、铬、钴、镉、铊、铅标准溶液配制成 10.0 µg/mL 混合标准贮备液，临用时用硝酸溶液将标准贮备液稀释为 1.0 µg/mL 混合标准应用液。

5.8 内标贮备液和应用液：用硝酸溶液将钇、铟、铥标准溶液配制成浓度为 10.0 µg/mL 内标贮备液，临用时用硝酸溶液将内标贮备液稀释为 10.0 µg/L 的内标应用液。

5.9 调谐贮备液和应用液：用硝酸溶液将锂、钇、铈、铊、钴标准溶液配制成浓度为 10.0 µg/mL 贮备液，临用时用硝酸溶液稀释为 10.0 µg/L 的调谐溶液。

6 样品的采集、运输和保存

依据 GBZ/T 295 进行尿样采集，用具塞聚乙烯塑料瓶收集接触者或中毒病人的尿样，混匀后，尽快测定尿肌酐或比重，按 100 mL 尿样中加入 1 mL 硝酸后，常温下尽快运输，2 °C~6 °C 下至少可保存 14 d。

7 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

射频功率 1450 W；冷却气流量 15 L/min，载气流量 0.85 L/min，辅助气流量 0.25 L/min；扫描模式：全定量；积分时间 0.1 s；采集次数为 3 次；钒、镉、铊、铅在标准模式下测定：反应池入口电压-30 V、反应池出口电压-28 V、四极杆聚焦透镜电压-3 V、八极杆偏转电压-6 V；钇、铬需在碰撞模式下测定：反应池入口电压-40 V、反应池出口电压-38 V、四极杆聚焦透镜电压-13 V、八极杆偏转电压-16 V。推荐选用钇、铟、铥分别为待测元素的内标元素，如表 1 所示：采用在线引入内标的方式进行测定。

表 1 推荐采用的待测元素质量数和内标元素

待测元素	质量数	内标元素	质量数
钒（V）	51	钇（Y）	89
铬（Cr）	53	钇（Y）	89
钴（Co）	59	钇（Y）	89
镉（Cd）	111	铟（In）	115
铊（Tl）	205	铥（Ho）	165
铅（Pb）	208	铥（Ho）	165

7.2 仪器调谐

开机点燃等离子体，仪器预热 30 min 后，用调谐液进行质量校正和分辨率校验，使调谐液所含元素的灵敏度、精密度、质量轴和峰宽满足仪器使用要求；同时使氧化物干扰小于 1.5%，双电荷干扰小于 3.0%。

7.3 样品处理

将尿样摇匀，吸取尿样0.25 mL置聚乙烯塑料管中，加入4.75 mL硝酸溶液，充分混匀，待测；同时用0.25 mL去离子水代替尿样，按样品同样处理，作为试剂空白。若尿中待测金属含量超过本法的测定范围，可加大稀释倍数后测定。

7.4 标准曲线的绘制

取6只100 mL容量瓶，用硝酸溶液稀释标准应用液配制成浓度为0 μg/L~10 μg/L的标准曲线系列。参照仪器操作条件，测定待测元素和内标元素，以待测元素信号值与内标元素信号值的比值为纵坐标，待测元素浓度为横坐标，绘制标准曲线。

7.5 样品测定

用测定标准系列的操作条件测定样品和试剂空白溶液，测得的样品信号值减去试剂空白信号值后，由标准曲线得出待测元素的浓度(μg/L)。

8 计算

8.1 按式(1)计算尿中待测元素的浓度：

$$C = C_0 \times F \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——尿中待测元素的浓度，单位为微克每升(μg/L)；

C_0 ——由标准曲线查得的待测元素浓度，单位为微克每升(μg/L)；

F ——尿样稀释倍数。

8.2 根据限值要求应用肌酐或比重校正方法对样品结果进行校正。

9 说明

9.1 本方法结合待测元素的本底值和生物限值确定测定范围，各元素在测定范围内线性关系良好，方法的检出限、定量下限、回收率、精密度见表2。

表2 方法的性能指标

元素名称	元素符号	质量数	检出限 μg/L	定量下限 μg/L	批内精密度 %	批间精密度 %	回收率 %
钒	V	51	0.36	1.19	0.46~4.46	0.72~5.12	92.5~102.1
铬	Cr	53	0.57	1.91	0.80~5.72	1.70~7.19	87.3~102.1
钴	Co	59	0.09	0.29	0.62~4.72	0.89~6.20	92.3~105.8
镉	Cd	111	0.06	0.19	0.99~5.92	0.49~5.68	88.2~94.1
铊	Tl	205	0.32	1.08	0.53~5.22	0.50~7.16	86.2~104.5
铅	Pb	208	1.67	5.57	0.68~6.10	0.75~6.07	89.8~109.2

9.2 本法中的内标元素和内标溶液浓度均为推荐应用，在实际工作中，可选择尿中未检出且与待测元素质量数相近的其他元素作为内标元素，内标溶液的浓度应与待测元素浓度相匹配；内标引入方式可采用在线引入或直接加入到样品中。

9.3 本法应用的硝酸为优级纯硝酸，若硝酸中待测元素本底较高，则需蒸馏后使用。

9.4 若尿样放置后有沉渣，必须摇匀后测定；对于未知浓度的中毒样品，应加大稀释倍数。

9.5 尿样中其他常见元素不干扰测定。
