

## 中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 313.2—2018

---

### 尿中三甲基氯化锡的测定 第2部分：气相色谱-质谱法

Determination of trimethyltin chloride (TMT) in urine——

Part2:Gas chromatographic - mass 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。

GBZ/T 312《尿中三甲基氯化锡的测定》分为两个部分：

——第1部分：气相色谱法；

——第2部分：气相色谱-质谱法。

本部分为GBZ/T 313的第2部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分起草单位：广东省职业病防治院、深圳市职业病防治院、深圳市罗湖区疾病预防控制中心、深圳市龙岗区疾病预防控制中心。

本部分主要起草人：吴邦华、戎伟丰、易娟、赖少阳、刘丽、何嘉恒、吴川、蔡金敏、谢玉璇、刘奋、何俊涛、赖璟琦、张英、蔡志斌、刘渠、张文、林怡然、负建培、张英。

# 尿中三甲基氯化锡的测定 第2部分：气相色谱-质谱法

## 1 范围

GBZ/T 313的本部分规定了测定尿中三甲基氯化锡的气相色谱-质谱法。  
本部分适用于职业接触人员尿中三甲基氯化锡的测定。

## 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

WS/T 97 尿中肌酐分光光度测定方法

WS/T 98 尿中肌酐的反相高效液相色谱测定方法

## 3 原理

尿中三甲基氯化锡用四乙基硼酸钠衍生成三甲基乙基锡，经正己烷萃取，气相色谱-质谱检测，以保留时间和特征离子的丰度比值进行定性，用特征离子 165m/z 的离子丰度值（峰面积）定量。

## 4 仪器

- 4.1 具塞聚乙烯塑料瓶，50mL。
- 4.2 离心机，0 r/min~3000r/min。
- 4.3 微量注射器，1 μL、10 μL、50 μL、100 μL。
- 4.4 具塞玻璃管：15mL，配有聚四氟乙烯密封盖。
- 4.5 旋涡振荡器。
- 4.6 气相色谱-质谱仪。

仪器操作参考条件：

a) 色谱条件：

——色谱柱：60 m×0.32 mm×1.0 μm 二苯基-95%二甲基硅氧烷共聚物（HP-5MS）；

——柱温：初温50℃，以20℃/min升到200℃，保持1.0min；

——汽化室温度：250℃；

——柱流量：2.0 mL/min；

——分流比：5:1。

b) 质谱条件：

——离子源：电子轰击离子源（EI）；

- 离子化能量：70eV；
- 离子源温度：230℃；
- 接口温度：260℃；
- 扫描模式：选择离子扫描模式，选择165 m/z为定量离子，151m/z、165m/z、179m/z和194 m/z为鉴定离子；
- 溶剂延迟时间：4.0min。

## 5 试剂

- 5.1 实验用水为去离子水。
- 5.2 三甲基氯化锡，优级纯（>99.8%）。
- 5.3 四乙基硼酸钠，优级纯。
- 5.4 四氢呋喃，分析纯。
- 5.5 乙酸钠，分析纯。
- 5.6 冰醋酸，分析纯。
- 5.7 正己烷，色谱纯。
- 5.8 衍生剂：称取0.1 g四乙基硼酸钠，加入10mL四氢呋喃溶解，配成1%四乙基硼酸钠-四氢呋喃溶液，该溶液置于4℃冰箱中避光保存，可稳定1个月。
- 5.9 缓冲液（pH 4.0±0.2）：在120mL水中加入0.6g乙酸钠，再加1.4 mL的冰醋酸。
- 5.10 标准溶液：于10mL容量瓶中，加入少量水，准确称量后，加入一定量的三甲基氯化锡，再准确称量，加水至刻度；由2次称量之差计算此溶液的浓度，为标准贮备液（浓度约为5mg/mL），此液在4℃冰箱内可储存6个月。临用前，用水稀释成50.0μg/mL三甲基氯化锡标准溶液。或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液物质。

## 6 样品的采集、运输和保存

用具塞聚乙烯塑料瓶收集接触三甲基氯化锡工人的随机尿样50mL，于室温或冷藏运输，尽快置4℃冰箱中存放，样品可保存15d。

## 7 分析步骤

- 7.1 按WS/T 97或WS/T 98测定尿中肌酐浓度。
- 7.2 样品处理：将尿样摇匀，吸取5.0mL尿样到15mL具塞玻璃管中，分别加入5.0mL缓冲液、0.2mL衍生剂和1.0 mL正己烷，于旋涡振荡器中振荡5min，静置或离心分层后取上层有机相1.0μL分析。若样品中三甲基氯化锡浓度超过测定范围，可用正己烷稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。
- 7.3 试剂空白处理：用5.0mL水代替尿样，按样品同样处理，做试剂空白。

7.4 标准系列溶液的配制与测定：在 15mL 的具塞玻璃管中加入 5.0mL 水，再加入标准溶液，配制成含量为 0.0μg~2.5μg 的三甲基氯化锡标准系列溶液，每个标准系列溶液中再加入 5.0mL 缓冲液、0.2mL 衍生剂和 1.0mL 正己烷，于旋涡振荡器中振荡 5min，静置或离心分层后取上层有机相 1.0μL 分析。参照仪器操作条件，将气相色谱-质谱仪调节至最佳测定状态，分别进样 1.0μL 的正己烷萃取液，测定各标准系列溶液。以测得的 165m/z 特征离子的离子丰度值（峰面积）对相应的三甲基氯化锡含量（μg）绘制标准曲线或计算回归方程。

7.5 样品测定：用测定标准系列溶液的操作条件测定样品和试剂空白的 165m/z 的离子丰度值（峰面积），由标准曲线或回归方程得三甲基氯化锡的含量（μg）。

## 8 计算

按式（1）计算尿中三甲基氯化锡的浓度：

$$C = \frac{m \times 1000}{V \times D \times k} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

*C*——尿中三甲基氯化锡的浓度，单位为微克每克肌酐（μg/g肌酐）；

*m*——尿中三甲基氯化锡的含量（减去试剂空白），单位为微克（μg）；

*V*——取尿样的体积，单位为毫升（mL）；

*D*——尿中三甲基氯化锡的回收率，%；

*K*——尿肌酐浓度，单位为克每升（g/L）。

## 9 说明

9.1 本法的检出限为 0.0025μg，定量下限为 0.0125μg，最低检出浓度为 0.5μg/L（以取尿样 5.0mL 计），最低定量浓度为 2.5μg/L（以取尿样 5.0mL 计）。测定范围为 0.0025μg~2.5000μg，相对标准偏差为 0.6%~4.4%。

9.2 本法平均回收率为 95.2%。

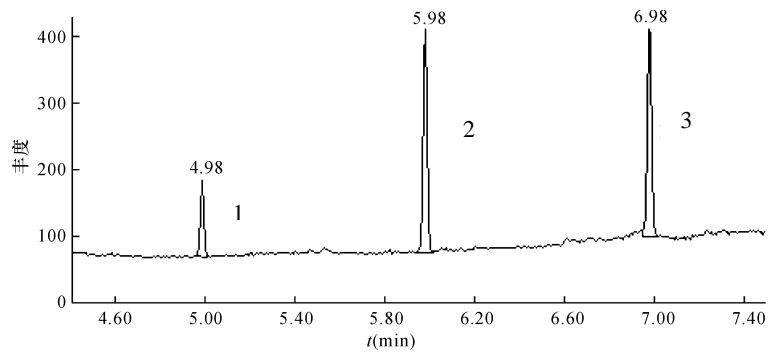
9.3 本法可采用性能类似的其他毛细管色谱柱。

9.4 尿中与三甲基氯化锡共存的二甲基二氯化锡、甲基三氯化锡对测定不干扰。

9.5 尿样采集没有时间限制，三甲基氯化锡经尿液排泄较缓慢和恒定，可以采集接触工人的随机尿进行检测。

9.6 检测的质量保证遵守 GBZ/T 295。

9.7 色谱图、质谱图见图 1~图 3。



注:

- 1——三甲基乙基锡 (4.98 min);
- 2——二甲基二乙基锡 (5.98 min);
- 3——三乙基甲基锡 (6.98 min)。

图1 三甲基氯化锡衍生物、二甲基二氯化锡衍生物和甲基三氯化锡衍生物的分离图

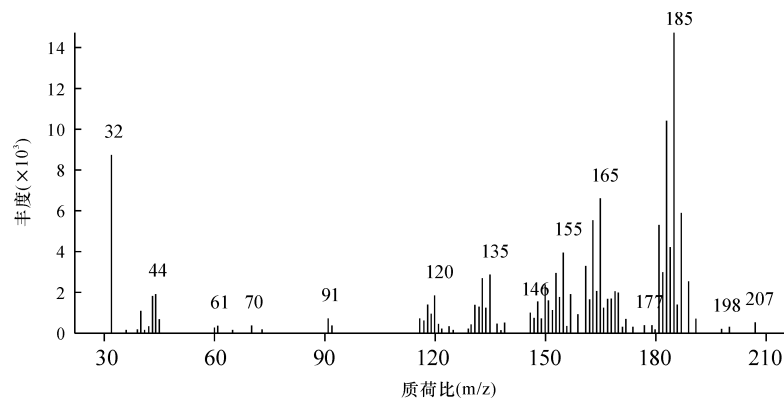


图2 三甲基氯化锡的质谱图

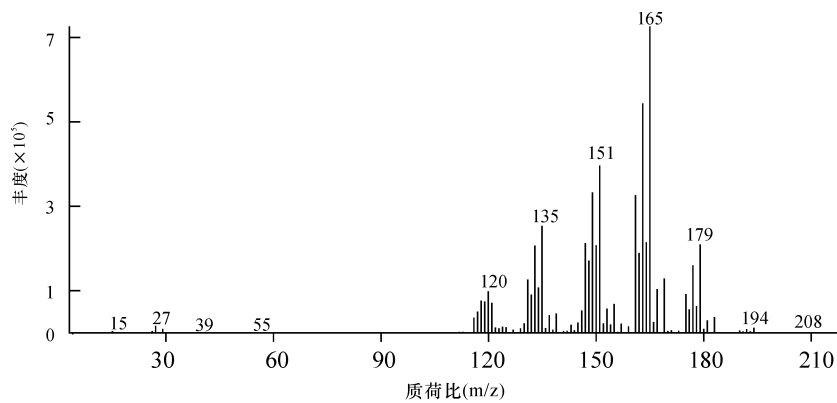


图3 三甲基氯化锡衍生物三甲基乙基锡的质谱图