

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 318.2—2018

血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 blood —

Part 2: 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 318《血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 318的第2部分。

本部分按照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、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。

本标准主要起草人：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。

血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 318的本部分规定了测定血中三甲基氯化锡气相色谱-质谱法。
本标准适用于职业接触人员血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 职业卫生生物监测方法 总则

3 原理

血中三甲基氯化锡用四乙基硼酸钠衍生成为三甲基乙基锡，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 肝素钠抗凝采血管，5mL。
- 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 乙腈，色谱纯。
- 5.9 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。
- 5.10 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。
- 5.11 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 样品采集、运输和保存

用肝素钠抗凝采血管采集接触三甲基氯化锡工人的血样5mL，于室温或冷藏运输，尽快置于4℃冰箱中存放，样品可保存15d。

7 分析步骤

- 7.1 样品处理：将血样从冰箱中取出，放置恢复到室温后，充分摇匀。准确吸取1.0mL血样于15mL具塞玻璃管中，加入2.0mL缓冲液，摇匀后加入7.0mL乙腈，密封后振荡1min以充分沉淀蛋白，再以3000r/min离心1min，将上层清液全部转移至另一15mL具塞玻璃管中，加入少量乙腈洗涤沉淀，合并洗涤液于15mL具塞玻璃管中，加入0.2mL衍生剂，混合后，准确加入1.0mL正己烷，密封后振荡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。
- 7.2 试剂空白处理：用1.0mL水代替血样，按样品同样处理，做试剂空白。

7.3 标准系列溶液的配制与测定：在 15mL 具塞玻璃管中加入 1.0mL 水，再加入标准溶液，配制成含量为 0.0 μ g~2.5 μ g 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 2.0mL 缓冲液，摇匀后加入 7.0mL 乙腈和 0.2mL 衍生剂，混合后准确加入 1.0mL 正己烷，密封后振荡 5min，静置或离心分层后取上层有机相 1.0 μ L 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 1.0 μ L 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（ μ g）绘制标准曲线或计算回归方程。

7.4 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（ μ g）。

8 计算

按式（1）计算血中三甲基氯化锡的浓度：

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

式中：

C ——血中三甲基氯化锡的浓度，单位为微克每升（ μ g/L）；

m ——血中三甲基氯化锡的含量（减去试剂空白），单位为微克（ μ g）；

V ——取血样的体积，单位为毫升（mL）；

D ——血中三甲基氯化锡的回收率，%。

9 说明

9.1 本法的检出限为 0.003 μ g，定量下限为 0.015 μ g，最低检出浓度为 3.0 μ g/L（以取血样 1.0mL 计），最低定量浓度为 15.0 μ g/L（以取血样 1.0mL 计）。测定范围为 0.003 μ g~2.500 μ g，相对标准偏差为 1.1%~4.9%。

9.2 本法平均回收率为 76.6%。

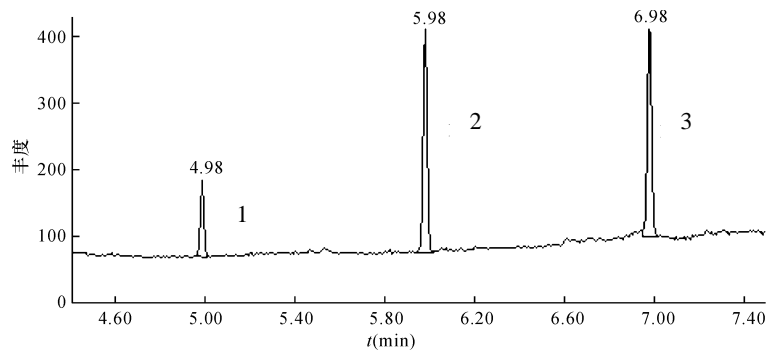
9.3 本法可采用性能类似的其他毛细管色谱柱。

9.4 血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 血样的采集没有时间限制，由于三甲基氯化锡主要分布在红细胞中，因此不能采用血浆进行检测，应采用全血样品检测。

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

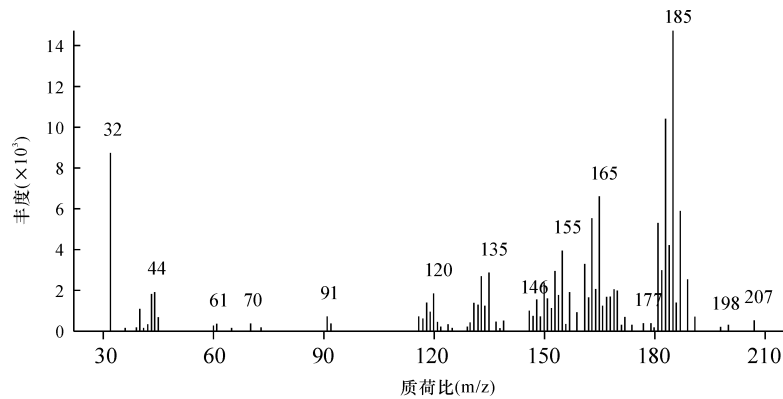


图2 三甲基氯化锡的质谱图

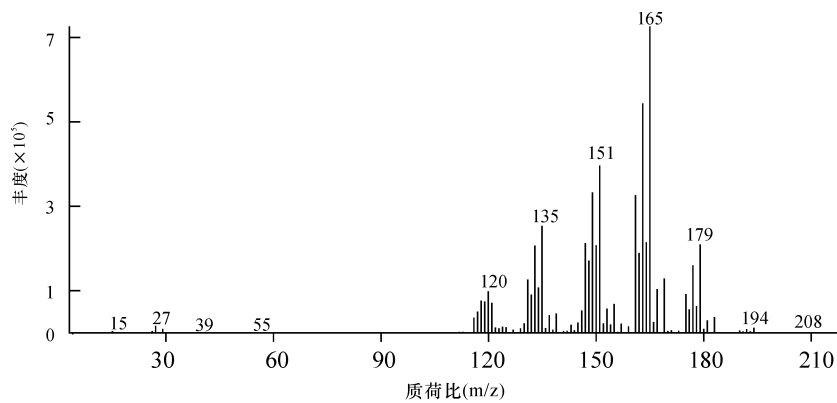


图3 三甲基氯化锡衍生物三甲基乙基锡的质谱图