

中华人民共和国卫生行业标准

尿中铬的石墨炉原子吸收光谱测定方法

WS/T 37—1996

Urine—Determination of chromium—Graphite
furnace atomic absorption spectrometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了尿中铬的石墨炉原子吸收光谱测定方法。

本法最低检测浓度为 0.54 $\mu\text{g/L}$ 。

本标准适用于接触铬的工人尿中铬的测定。

2 原理

尿样直接注入石墨炉中,并经选择适宜的干燥、灰化、原子化电流(温度)消除尿基体的干扰,在 357.9 nm 波长下测定铬的浓度。标准加入法定量。

3 仪器

- 3.1 原子吸收分光光度计,具石墨炉。
- 3.2 热解石墨管。
- 3.3 铬空心阴极灯。
- 3.4 具塞刻度试管,5 mL。
- 3.5 微量移液管,20 μL 。
- 3.6 聚乙烯塑料瓶,500 mL。
- 3.7 尿比重计。
- 3.8 玻璃和塑料器皿均用 10%硝酸浸泡过夜,用去离子水冲洗干净,晾干后避尘保存备用。

4 试剂

- 4.1 实验用水:为去离子水或经全玻璃蒸馏器重蒸的水。
- 4.2 硝酸, $\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$,优级纯,必要时重蒸馏。
- 4.3 铬标准溶液:准确称取 2.828 8 g 的重铬酸钾(分析纯,预先在 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥过的),用水(4.1)溶解,配成 1 $\text{mgCr}^{6+}/\text{mL}$ 的储备液。临用前,用水(4.1)稀释成 1 $\mu\text{gCr}^{6+}/\text{mL}$ 的标准应用溶液。
- 4.4 质控样:用标准尿样、接触者混合尿样或加标的正常人混合尿样、加标的模拟尿作质控样。

5 采样、运输和贮存

用聚乙烯瓶(3.6)收集一次晨尿,尽快测量比重,按 9+1 的比例加入硝酸(4.2),混匀。可在常温下运输。于-8 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中至少可保存 14 天。

6 分析步骤

6.1 仪器操作条件

参照下列条件,将原子吸收分光光度计调节至最佳测定状态。

波 长	357.9 nm	干 燥	17 A	60 s(阶梯)
狭 缝	0.2 nm	灰 化	100A	40 s(阶梯)
铬灯电流	20 mA	原 子 化	230A	4 s(阶梯)
进 样 量	20 μL	清 洗	300A	
氩 气	1 L/min(原子化停气)			

6.2 空白试验

用水代替尿样按 9+1 的比例加入硝酸(4.2)。

6.3 样品处理

将尿样(5)由冰箱中取出,放至室温,彻底振荡混匀。

6.4 标准曲线(标准加入法)

取 4 支试管(3.4),按下表配制标准管。

铬标准管的制备

管 号	1	2	3	4
铬标准应用液(4.3),mL	0	0.01	0.02	0.03
水(4.1),mL	0.1	0.09	0.08	0.07
尿样(6.3),mL	1.0	1.0	1.0	1.0
铬含量,μg/L	0	10	20	30

按仪器操作条件(6.1)测定各管和空白管(6.2)的吸光值。各管的吸光值减掉空白管的吸光值,以吸光值为纵坐标,铬含量为横坐标绘制标准曲线。

6.5 测定

6.5.1 标准曲线(6.4)外延使与横坐标相交,对应于原点与交点的距离,即为原尿样中铬的浓度。按式(1)、(2)换算成标准比重时的浓度。

6.5.2 大批样品分析时,可采用标准加入计算法定量。即分取两份样品,置于 5 mL 试管中,每份 1 mL,一份加入一定量的铬标准溶液(加入铬产生的吸光值应接近原尿样吸光值的一半),另一份加入同体积水。按 6.1 条测定,同时做空白(6.2)。由两样品的吸光值减掉空白的吸光值,按式(1)、(3)计算出标准比重时尿铬的浓度。在测定前后以及每测定 10 个样品后,测定一次质控样。

7 计算

7.1 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)。

$$k = \frac{1.020 - 1.000}{\text{实测比重} - 1.000} \dots\dots\dots(1)$$

7.2 标准加入法按式(2)计算标准比重下尿中铬的浓度。

$$X = c \cdot k \dots\dots\dots(2)$$

式中: X——尿中铬的浓度,μg/L;

c——由标准曲线查得的铬的浓度,μg/L。

7.3 标准加入计算法按式(3)计算尿中铬的浓度。

$$X = \frac{A_x}{A_0 - A_x} \cdot c \cdot k \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中： A_0 ——样品加标的吸光值减去空白的吸光值；

A_x ——样品加水的吸光值减去空白的吸光值；

c ——样品加标后铬的浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

8 说明

8.1 本法最低检测浓度为 $0.54 \mu\text{g/L}$ (空白值 3 倍标准差)；标准曲线线性范围 $0 \sim 120 \mu\text{g/L}$ ；精密度： $CV = 3.0\% \sim 5.8\%$ (尿铬浓度 $9 \sim 90 \mu\text{g/L}$, $n = 6$)；加标回收率 $95.5\% \sim 103.6\%$ (尿铬浓度 $7.2 \sim 32.2 \mu\text{g/L}$, 加标量 $9 \sim 90 \mu\text{g/L}$, $n = 6$)。

8.2 用硝酸酸化尿样可提高稳定性,改进基体,防止氯化铬(沸点低)挥发损失。市售的硝酸常含相当量的铬,使用前应按样品测定条件检查,必要时蒸馏后再用。

8.3 最好采晨尿测定,若采班前或班后尿时,工人要脱离生产现场,换下工作服,洗净手,然后再排尿,以防止外来污染。

8.4 本法的特点是样品不经前处理,直接进样分析,不使用任何背景校正器,依靠仔细地选择样品灰化电流(温度)消除尿基体的干扰。测定基体复杂的尿样时,也可配合氘灯背景校正器扣除可能残余的背景吸收。方法适用于早期进口仪器和国产仪器。由于仪器型号不同,性能各异,本方法提供的仪器操作条件仅供参考。

使用带有先进的背景校正器(塞曼效应,卤钨灯等)和多功能程序石墨炉的仪器分析时,可参考美国农业部 Beltsville 人类营养研究中心 Calude Veillon 等推荐的方法,该法经四个实验室用不同型号的仪器验证,被认为是可靠的。该法仪器操作条件如下:原子吸收分光光度计(P-E 5 000/500 体系);铬灯电流 25 mA ;狭缝小于 0.7 nm ;干燥, 100°C 斜坡 15 s ,保持 20 s , 130°C 斜坡 10 s ,保持 20 s ;灰化, 1200°C 斜坡 15 s ,保持 60 s ;原子化: 2700°C , 4 s (内部气体 Ar 50 mL/min);干燥、灰化阶段内部气体 Ar 300 mL/min ;背景校正器:卤钨灯;进样 $25 \mu\text{L}$;热解石墨管。使用其他型号仪器时,可根据仪器的操作手册和自己的实验设定仪器操作条件。

8.5 尿铬的挥发温度略高于基体的挥发温度,因此在选择挥发温度时,应控制到基体基本除掉,而铬无明显损失的程度。

8.6 石墨管易老化,使测试的灵敏度逐渐降低,因此,标准曲线必须与样品分析同时制备,并使用同一支石墨管。

8.7 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 V^{5+} 、 Mo^{6+} 、 Ti^{4+} $0.05 \mu\text{g/L}$, Ni^{2+} $150 \mu\text{g/L}$ 不干扰测定。

8.8 质控样如使用标准尿样或加标的模拟尿时,可考察准确度和精密度。如使用接触者尿或加标的正常尿时,可考察精密度。但人尿不宜久存。模拟尿只含人尿的大量成分。

附加说明:

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由辽宁省劳动卫生研究所负责起草。

本标准主要起草人李金泰。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所负责解释。