

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 334—2024

代替 WS/T 63—1996

尿中亚硫基二乙酸测定标准 离子色谱法

Determination standard of thiodiglycolic acid in urine—

Ion chromatographic method

2024-05-09 发布

2024-11-01 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会 发布

前 言

本标准为你推荐性标准。

本标准代替WS/T 63—1996《尿中亚硫基二乙酸的气相色谱测定方法》，与WS/T 63—1996相比，主要技术变化如下：

- 删除了尿中亚硫基二乙酸的气相色谱法（见1996年版）；
- 增加了尿中亚硫基二乙酸离子色谱法（见第4章）。

本标准由国家卫生健康标准委员会职业健康标准专业委员会负责技术审查和技术咨询，由中国疾病预防控制中心负责协调性和格式审查，由国家卫生健康委职业健康司负责业务管理、法规司负责统筹管理。

本标准起草单位：北京市化工职业病防治院（北京市职业病防治研究院）、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、国家卫生健康委职业安全卫生研究中心、深圳市职业病防治院。

本标准主要起草人：潘兴富、刘晓东、牛东升、丁晓文、郭启芬、赵玮、崔师伟、郑玉桥、李添娣、负建培。

本标准及其所代替标准的历次版本发布情况为：

- 1996年首次发布为WS/T 63—1996；
- 本次为第一次修订。

尿中亚硫基二乙酸测定标准 离子色谱法

1 范围

本标准规定了尿中亚硫基二乙酸的离子色谱测定法。

本标准适用于职业接触氯乙烯人员尿中亚硫基二乙酸浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本标准必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本标准；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GBZ/T 210.5 职业卫生标准制定指南 第5部分：生物材料中化学物质测定方法

GBZ/T 224 职业卫生名词术语

GBZ/T 295 职业人群生物监测方法 总则

3 术语和定义

GBZ/T 224及GBZ/T 295界定的术语和定义适用于本标准。

4 原理

尿样用固相萃取小柱净化，经阴离子交换色谱柱分离，电导检测器检测，以保留时间定性，测定峰面积或峰高，采用外标标准曲线法定量。

5 仪器

5.1 纯水机。

5.2 离心机。

5.3 涡旋振荡器。

5.4 尼龙滤膜过滤头：0.22 μm 。

5.5 电子天平：感量 0.01 mg。

5.6 尿比重折射仪。

5.7 固相萃取小柱 ODS-C18 (200 mg, 3 mL)，或等效萃取柱。

5.8 离心管：50 mL、15 mL。

5.9 离子色谱仪：配备电导检测器和阴离子抑制器。

仪器操作参考条件：

a) 色谱柱：IonPac AS19阴离子交换色谱柱 (250 mm \times 4 mm)，或其他等效离子交换色谱柱；

b) 淋洗液：氢氧化钾溶液；

c) 梯度淋洗模式：0 min~10 min, 20.0 mmol/L；10 min~20 min, 20.0 mmol/L~30.0 mmol/L；
20 min~30 min, 30.0 mmol/L~60.0 mmol/L；30 min~36 min, 60.0 mmol/L。

d) 淋洗液流速：1.0 mL/min；

- e) 抑制器：抑制电流 150 mA；
- f) 进样体积：25 μL 。

6 试剂

- 6.1 亚硫酸二乙酸：纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- 6.2 甲醇：色谱纯。
- 6.3 去离子水：电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。
- 6.4 亚硫酸二乙酸标准溶液：准确称取亚硫酸二乙酸标准品 50.0 mg 于 50 mL 容量瓶中，用去离子水定容至刻度，所得浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的标准贮备液，于冰箱 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏，可保存 7 d。临用时用去离子水稀释成浓度为 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准应用液。

7 样品的采集、运输和保存

- 7.1 按照 GBZ/T 295 的要求进行尿样采集和运输。
- 7.2 样品采集：采集氯乙烯接触者班后 2 h~10 h 的尿，或下一个班前尿，采样时防止污染。尿样的采集应大于 20 mL。必要时采集双份样品，一份作为备份样品。
- 7.3 样品空白：在样品采集的过程中，同时制备 3 份样品空白。模拟采集去离子水，并与样品同时运输和储存。
- 7.4 样品采集后，2 h 内用尿比重折射仪测尿样比重。
- 7.5 样品运输：将采集后的样品和样品空白置于清洁容器中 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷链运输。
- 7.6 样品保存：样品在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下可保存 5 d；样品在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 下可保存 14 d。

8 分析步骤

8.1 标准系列的配制和测定

用标准应用液和去离子水配制成浓度分别为 0.00 $\mu\text{g/mL}$ 、0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.10 $\mu\text{g/mL}$ 、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、2.50 $\mu\text{g/mL}$ 、10.00 $\mu\text{g/mL}$ 、50.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液。按照仪器操作参考条件，将离子色谱仪调节至最佳测定状态，取 25 μL 进样，测定标准系列，以保留时间定性，峰面积或峰高值对亚硫酸二乙酸浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 计算线性回归方程。

8.2 活化小柱

在固相萃取小柱中依次加入 2 mL 甲醇和 2 mL 去离子水，自然淋洗以活化固相萃取小柱，并用吸耳球吹掉柱内残液。

8.3 样品处理

尿样放至室温，取 10 mL 加入 15 mL 离心管中，3 000 r/min 常温离心 10 min；取上层尿样 2.5 mL 于 10 mL 容量瓶中，用去离子水定容至刻度，涡旋振荡 1 min；准确量取 2.0 mL 稀释后的尿样通过活化后的固相萃取小柱，用 1.0 mL 去离子水淋洗小柱并用吸耳球吹出柱内残液，收集全部流出液，涡旋振荡 1 min；用 0.22 μm 尼龙滤膜过滤头过滤后转移到进样小瓶待测。或使用自动固相萃取装置处理。

8.4 样品测定

用测定标准系列的仪器操作条件测定处理后的样品及样品空白溶液的峰面积或峰高,由回归方程得亚硫基二乙酸的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)。当样品空白检验结果大于方法检出限时,应对方法空白、采样容器空白、容器空白、试剂空白和仪器空白等进行检验,以确定样品空白结果的来源。样品浓度超过测定范围,可用去离子水稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

8.5 质量控制

检测过程质量控制应按照 GBZ/T 295 的要求进行。

9 计算

9.1 按式(1)计算尿样中亚硫基二乙酸的浓度:

$$\rho = \rho_0 \times 6 \times k \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ ——尿样中亚硫基二乙酸质量浓度,单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);
- ρ_0 ——由回归方程计算的亚硫基二乙酸质量浓度,单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);
- 6——稀释系数;
- k ——尿样换算成标准比重(1.020)下的浓度校正系数。

9.2 按照 GBZ/T 295 中的方法测定尿比重,对检测结果进行比重校正。

10 说明

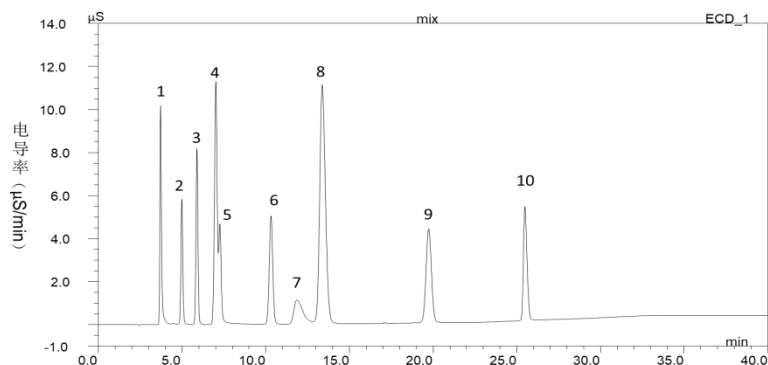
10.1 本标准按照 GBZ/T 210.5 的方法和要求进行研制。

10.2 本方法检出限为 $0.1 \mu\text{g/mL}$,定量下限为 $0.3 \mu\text{g/mL}$;方法测定范围为 $0.3 \mu\text{g/mL} \sim 300.0 \mu\text{g/mL}$;批内精密度范围为 $0.7\% \sim 5.0\%$;批间精密度范围为 $0.5\% \sim 8.8\%$;加标回收率为 $80.1\% \sim 104.2\%$ 。

10.3 尿样应在冷冻前测定比重,剔除尿比重低于 1.010 g/mL 和大于 1.030 g/mL 的尿样。

10.4 经实验,氟离子 (F^-)、氯乙酸根离子 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$)、氯离子 (Cl^-)、二氯乙酸根离子 ($\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2^-$)、亚硝酸根离子 (NO_2^-)、硝酸根离子 (NO_3^-)、碳酸根离子 (CO_3^{2-})、硫酸根离子 (SO_4^{2-}) + 三氯乙酸根离子 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2^-$)、磷酸根离子 (PO_4^{3-}) 等均不存在干扰。

10.5 色谱分离图见图 1。



注:

- 1——氟离子 (F^-);
- 2——氯乙酸根离子 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$);
- 3——氯离子 (Cl^-);

- 4——二氯乙酸根离子 ($C_2HCl_2O_2^-$) ;
5——亚硝酸根离子 (NO_2^-) ;
6——硝酸根离子 (NO_3^-) ;
7——碳酸根离子 (CO_3^{2-}) ;
8——硫酸根离子 (SO_4^{2-}) + 三氯乙酸根离子 ($C_2Cl_3O_2^-$) ;
9——亚硫基二乙酸根离子 (TDGA) ;
10——磷酸根离子 (PO_4^{3-}) 。

图 1 色谱分离图
