

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 306—2018

代替 WS/T 37—1996

尿中铬的测定 石墨炉原子吸收光谱法

Determination of chromium in urine—

Graphite furnace atomic absorption spectrometric 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。

本标准代替WS/T 37—1996《尿中铬的石墨炉原子吸收光谱测定方法》。

与WS/T 37—1996相比，主要修改如下：

- 仪器操作条件改为仪器操作参考条件；
- 对标准配制及样品处理方法进行了改进；
- 增加了基体改进剂的使用。

本标准起草单位：江苏省疾病预防控制中心、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、广东省职业病防治院、无锡市疾病预防控制中心、南京市职业病防治院。

本标准主要起草人：仲立新、朱宝立、张恒东、姜冬、闫慧芳、张敬、张爱华、董明、刘文卫、孟元华、邢艳、周同舟。

本标准所代替标准的历次版本发布情况：

- WS/T 37—1996。

尿中铬的测定 石墨炉原子吸收光谱法

1 范围

本标准规定了测定尿中的铬石墨炉原子吸收光谱法。

本标准适用于职业接触人员尿中铬的测定。

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

3 原理

尿液样品（以下称尿样）用硝酸镁和硝酸混合溶液进行稀释后，在 357.9 nm 波长下，用石墨炉原子吸收光谱法测定。

4 仪器

4.1 具盖塑料瓶，100 mL。

4.2 容量瓶，10 mL、100 mL、500 mL、1000 mL。

4.3 移液器，50 μ L、200 μ L、1000 μ L。

4.4 具盖塑料离心管，1.5 mL。

4.5 天平，感量为 0.1 mg。

4.6 原子吸收光谱仪，配石墨炉原子化器、塞曼校正装置，附铬空心阴极灯。

5 试剂

5.1 实验用水，去离子水或石英玻璃亚沸蒸馏水。

5.2 硝酸，高纯。

5.3 六水合硝酸镁，优级纯。

5.4 保存液：称取 0.865 g 六水合硝酸镁溶于适量水中，加入 50.0 mL 硝酸，定容至 100 mL。

5.5 基体改进剂：称取 0.865 g 六水合硝酸镁溶于适量水中，加入 50.0 mL 硝酸，定容至 1000 mL。

5.6 铬标准储备液：准确称取基准物质重铬酸钾（110 °C，烘 2 h）1.4315 g（精确至 0.0001 g），用少量水溶解后全量转移到 500 mL 容量瓶中，加 5.0 mL 硝酸，用水定容至刻度，混匀。此溶液每毫升含 1.0 mg 铬。或购置经国家认证并授予标准物质证书的铬单元素标准储备液。

5.7 铬标准中间液 [$\rho(\text{Cr}) = 5.0 \mu\text{g/mL}$]：用保存液将铬单元素标准储备液稀释成浓度为 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准中间液。

5.8 铬标准系列溶液：分别吸取铬标准中间液（5.0 $\mu\text{g/mL}$ ）0.0 μL 、30.0 μL 、50.0 μL 、100.0 μL 、200.0 μL 、400.0 μL 、800.0 μL 于 10mL 容量瓶中，用保存液稀释至刻度，混匀。各容量瓶中每升分别含铬 0.0 μg 、15.0 μg 、25.0 μg 、50.0 μg 、100.0 μg 、200.0 μg 、400.0 μg 。临用现配。

6 样品的采集、运输和保存

采集铬接触工人工作周末的班末尿样 50 mL 以上，尽快测量肌酐后，取 9.0 mL 尿样于 10 mL 具塞塑料管中，加 1.0 mL 保存液，混匀，冷藏运输。样品 4 °C 条件下可保存两周，-20 °C 条件下可保存两个月。

7 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

参照下列仪器条件，将具塞曼校正装置的原子吸收光谱仪调试至最佳状态。

- a) 波长：357.9 nm；
- b) 狭缝：0.7 nm；
- c) 进样体积：10.0 μL ；
- d) 石墨炉条件：
 - 干燥：室温~110 °C，20 s；110~130 °C，30 s；
 - 灰化：1300 °C，20 s；
 - 原子化：2300 °C，5 s（停气）；
 - 清除：2500 °C，5 s。

7.2 标准曲线的配制和测定

取 7 只 1.5 mL 具盖塑料离心管，分别吸取 0.1 mL 0.0 $\mu\text{g/L}$ ~400.0 $\mu\text{g/L}$ 标准系列溶液、0.9 mL 纯水于离心管中，混匀，参照仪器操作参考条件进样测定。具体操作见表 1。根据各管吸光度值与铬浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）计算回归方程。

表 1 尿铬标准曲线标准系列溶液配制

试管编号	0	1	2	3	4	5	6
铬标准系列溶液/mL	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
去离子水/mL	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
铬浓度/ $(\mu\text{g/L})$	0.0	1.5	2.5	5.0	10.0	20.0	40.0

7.3 样品处理和测定

将尿样放至室温，混匀。用测定标准系列溶液的操作条件测定样品空白和样品溶液，吸光度值减去标准系列0管的吸光度值后，由回归方程计算样品中铬的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）。当样品吸光度超过线性范围时，重新取已加入保存液的尿样，用基体改进剂适当稀释后上机测定。

8 计算

8.1 按式（1）计算尿样中铬的浓度：

$$c = \frac{10}{9} \times F \times c_1 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- c —— 尿样中铬的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- $10/9$ —— 经保存液处理尿样的稀释倍数；
- F —— 样品吸光度超过线性范围时，基体改进剂稀释尿样的倍数；未用基体改进剂稀释时为1；
- c_1 —— 由回归方程计算所得尿样中铬的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）。

8.2 为了校正尿液的稀释作用，将尿样中铬的浓度用尿样中肌酐浓度进行校正。校正公式见式（2）：

$$c_2 = \frac{c}{Cr} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- c_2 —— 肌酐校正后尿样中铬的浓度，单位为微克每克肌酐（ $\mu\text{g/g}$ 肌酐）；
- c —— 尿样中铬的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- Cr —— 尿样中肌酐浓度，单位为克每升（ g/L ）。

9 说明

9.1 本法检出限为 $0.21 \mu\text{g/L}$ ；定量下限为 $0.71 \mu\text{g/L}$ ；方法测定范围为 $0.71 \mu\text{g/L} \sim 44.44 \mu\text{g/L}$ ，在此范围内相关系数 >0.9990 ；方法批内精密度范围为 $0.8\% \sim 5.1\%$ （尿铬浓度为 $1.7 \mu\text{g/L} \sim 36.6 \mu\text{g/L}$ ， $n=6$ ）；方法批间精密度范围为 $1.1\% \sim 8.3\%$ （尿铬浓度为 $1.7 \mu\text{g/L} \sim 36.3 \mu\text{g/L}$ ， $n=6$ ）；尿样加标回收率为 $91.9\% \sim 104.8\%$ （尿铬本底浓度为 $0.0 \mu\text{g/L} \sim 18.2 \mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 $2.0 \mu\text{g/L} \sim 30.0 \mu\text{g/L}$ ， $n=6$ ）。

9.2 本法用于尿铬测定，尿样最小取样量为 $100.0 \mu\text{L}$ 。

9.3 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。

9.4 实验所用器皿均需以硝酸溶液浸泡过夜，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗干净。

9.5 本法用于尿铬测定时，不应使用氘灯校正装置的石墨炉原子吸收光谱仪进行分析，否则准确度较差。

9.6 $1000.0 \mu\text{g/mL}$ 的 Na^+ 、 K^+ ， $500.0 \mu\text{g/mL}$ 的 Mg^{2+} ， $100.0 \mu\text{g/mL}$ 的 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} ， $50.0 \mu\text{g/mL}$ 的 Fe^{3+} 及 $10.0 \mu\text{g/mL}$ Co^{2+} 、 Li^+ 、 Si^+ 、 Ba^{2+} 、 Be^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 不干扰测定。

9.7 整个检测过程的质量保证应按照 GBZ/T 295 的要求进行。