

中华人民共和国卫生行业标准

尿中砷的二乙基二硫代氨基甲酸银-
三乙醇胺分光光度测定方法

WS/T 28—1996

Urine—Determination of arsenic—Silver
diethyldithiocarbamate-triethanolamine
—Spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了尿中砷的分光光度测定方法。

本法最低检测浓度为 0.025 mg/L。

本标准适用于正常人和接触砷化物工人尿中砷含量的测定。

2 原理

尿样经硫酸-硝酸-高氯酸消化后,在碘化钾和酸性氯化亚锡存在下,使五价砷还原成三价砷,然后与新生态氢反应,生成砷化氢气体,该气体吸收于二乙基二硫代氨基甲酸银(DDC-Ag)-三乙醇胺的三氯甲烷溶液中,生成红色络合物,比色定量。

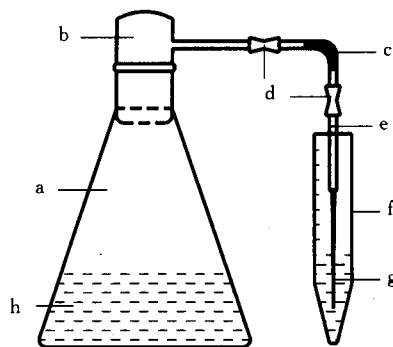
3 仪器

3.1 砷化氢发生装置,见下图。

3.2 分光光度计,10 mm 比色杯。

3.3 聚乙烯瓶或玻璃瓶,100 mL。

3.4 尿比重计。



砷化氢发生器

a—150 mL 三角烧瓶;b—磨口塞;c—乙酸铅脱脂棉;d—聚乙烯塑料管;

e—玻璃导管;f—刻度离心管;g—吸收液;h—样品

4 试剂

本标准所用试剂除另有说明者外,均为分析纯试剂。

- 4.1 实验用水:为蒸馏水。
- 4.2 硫酸, $\rho_{20}=1.84$ g/mL。
- 4.3 硝酸, $\rho_{20}=1.42$ g/mL。
- 4.4 高氯酸, $\rho_{20}=1.67$ g/mL。
- 4.5 硫酸溶液, 1+1。
- 4.6 三氯甲烷。
- 4.7 无砷锌粒, 10~20 目, 蜂窝状。
- 4.8 饱和草酸铵溶液。
- 4.9 碘化钾溶液, 150 g/L。
- 4.10 氯化亚锡溶液: 溶解 40 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于 40 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)中, 用水稀释至 100 mL。
- 4.11 乙酸铅棉花: 将脱脂棉浸入乙酸铅溶液(100 g/L)中, 沥干后烘干备用。
- 4.12 二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺三氯甲烷吸收液: 溶解 0.25 g 二乙基二硫代氨基甲酸银于约 20 mL 三氯甲烷中, 加 1 mL 三乙醇胺, 再用三氯甲烷稀释至 100 mL, 放置过夜, 过滤, 保存于棕色瓶中。
- 4.13 砷标准溶液: 溶解 1.320 0 g 三氧化二砷(As_2O_3 , 预先在 105℃ 烘干 2 h)于 5 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)中, 用水稀释至 1 000 mL, 此溶液 1 mL = 1 mg As^{3+} 。临用前, 将上述标准液稀释成 1 mL = 0.01 mg As^{3+} 的标准溶液。
- 4.14 质控样: 用加标的模拟尿、接触者混合尿或加标的正常人混合尿作质控样。

5 采样、运输和保存

用洁净的塑料瓶或玻璃瓶收取接触砷化物工人班末尿至少 100 mL, 测量比重, 在 4℃ 冰箱中可保存二周。

6 分析步骤

6.1 样品处理

取 25 mL 尿样(比重 1.010~1.030 之间)于三角烧瓶中, 加 2 mL 硫酸(4.2)和 3 mL 硝酸(4.3), 加热至液体出现棕黄色, 冷却后加 1 mL 硝酸(4.3)和 0.5 mL 高氯酸(4.4)加热至冒白烟, 溶液应无色透明, 否则补加硝酸, 继续加热处理。冷却后, 加 2 mL 水和 4 mL 饱和草酸铵溶液, 加热至冒白烟, 持续数分钟, 但不得蒸干。放冷。

6.2 标准曲线的绘制

6.2.1 取 6 个 150 mL 三角烧瓶, 按下表配制标准管。

砷标准管的配制

| 管 号 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 砷标准溶液(4.13), mL | 0 | 0.10 | 0.30 | 0.50 | 1.00 | 1.50 |
| 水, mL | 30 | 29.90 | 29.70 | 29.50 | 29.00 | 28.50 |
| As 的含量, μg | 0 | 1 | 3 | 5 | 10 | 15 |

6.2.2 加 2 mL 碘化钾溶液(4.9), 混匀, 放置 5 min, 再加 1 mL 氯化亚锡(4.10)溶液, 混匀后放置 15 min, 然后加 4 g 无砷锌粒(4.7), 立即塞上装有乙酸铅棉花的导气管, 使产生的砷化氢气体通入盛有

5 mL 吸收液(4.12)的离心管中,反应 45 min 后,取下离心管,用三氯甲烷补足至 5 mL。于 520 nm 处测其吸光度。以砷含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

6.3 样品测定

样品经消化处理后放冷,加 30 mL 水,3 mL 硫酸溶液(4.5),然后按 6.2.2 条操作,测定吸光度,在标准曲线上查出砷含量。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)。

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

7.2 按式(2)计算尿中砷的浓度。

$$X = \frac{m}{V} \cdot k \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: X —— 尿中砷的浓度,mg/L;

m —— 由标准曲线查得的砷含量, μg ;

V —— 分析时所取尿样体积,mL。

8 说明

8.1 本法检测限为 0.025 mg/L;测定范围 1~15 μg ;精密度:CV=1.8%~5.1%(1~5 μg , $n=6$),准确度:中毒病人尿样加标回收率=91.0%~94.4%(加标量为 1,5,7 μg , $n=6$)。

8.2 取样容器要经 1+9 硝酸溶液浸泡 12 h,以去除离子干扰及防止污染。

8.3 金属锌的表面积与砷的还原效果有很大关系,锌粒较锌片和锌粉为好,粒度 10~20 目时反应平稳。

8.4 反应适应的酸度范围较宽,含 H_2SO_4 0.75~1.6 mol/L 均可,但在 1.25 mol/L 时结果最佳。

8.5 铋对砷测定的干扰较明显,当铋的量高于 50 μg 时,结果明显增高; Cr^{6+} 高于 30 μg 时,会产生负干扰,但一般不会存在这么高的浓度。

8.6 尿样消化时,温度应保持无泡沫溢出或液体溅到瓶壁现象,并防止炭化。

8.7 质控样用标准尿样或加标模拟尿时可考察准确度和精密度。用接触者尿或加标正常尿时只能考察精密度,但人尿不易久存,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。

本标准由上海杨浦区中心医院职业病科负责起草。

本标准主要起草人曹通、鲁翼雯。

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。