

中华人民共和国卫生行业标准

尿中甲醇的顶空气相色谱测定方法

WS/T 62—1996

Urine—Determination of methanol—Headspace-gas chromatographic method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了尿中甲醇的顶空气相色谱测定方法。本法最低检测浓度为 0.5 mg/L。
本标准适用于接触甲醇工人尿中甲醇含量的测定。

2 原理

在密闭的瓶内,甲醇分子从液相中逸出液面至气相中,在一定温度下,甲醇分子在气液两相之间达到动态平衡,此时甲醇在气相中的浓度和在液相中的浓度成正比,气相中的甲醇经 GDX-102 柱分离,氢火焰离子化检测器检测,保留时间定性,峰高(或峰面积)定量。

3 仪器

3.1 气相色谱仪,氢火焰离子化检测器。

3.2 顶空瓶,30 mL 玻璃瓶,带配套硅橡胶帽,见图 1。

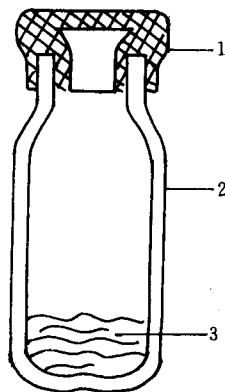


图 1 顶空瓶

1—硅橡胶瓶帽;2—30 mL 玻璃瓶;3—样品

3.3 恒温水浴箱,控温精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

3.4 具塞比色管或玻璃瓶,100 mL。

3.5 容量瓶,50 mL 和 25 mL。

3.6 微量注射器,1 μL 和 50 μL 。

3.7 注射器,1 mL 和 100 mL。

3.8 尿比重计。

4 试剂

- 4.1 试验用水,去离子水,比电阻大于 $500 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$;或用全玻璃蒸馏器重蒸所得的水。
- 4.2 担体,GDX-102(60~80目),使用前经 200°C 通氮气活化 1~2 天。
- 4.3 无水硫酸钠,分析纯。
- 4.4 甲醇,色谱纯。
- 4.5 甲醇标准溶液,于 50 mL 容量瓶中加入约 20mL 水,用微量注射器准确吸取 $50 \mu\text{L}$ 甲醇注入容量瓶中,加水至刻度。此溶液 1 mL 相当于 0.792 mg 甲醇。临用前用水稀释成五个不同浓度的标准应用液。其浓度为:40.0,120.0,200.0,280.0,400.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
- 4.6 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

用磨口玻璃比色管或磨口玻璃瓶(3.4)收集接触者班后尿样,尿样不少于 50 mL。混匀后,尽快测量比重,迅速送实验室,于 4°C 冰箱中可保存三天。

6 分析步骤

6.1 仪器操作条件

色谱柱:柱长 1.6 m,内径 4 mm,玻璃柱。

柱填料:GDX-102,60~80 目。

温度:柱温 130°C 。

载气:高纯氮,流速 $60 \text{ mL}/\text{min}$ 。

6.2 空白试验

取 2 mL 正常人混合尿与样品同时进行测定。

6.3 样品处理

尿样(5)充分摇匀后即可测定,不必再作处理。

6.4 标准曲线的绘制

6.4.1 取 6 个顶空玻璃瓶,分别加入 2 g 无水硫酸钠。

6.4.2 按下表配制标准管。

甲醇标准管的配制

| 管号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|
| 不同浓度的甲醇标准溶液(4.5),mL | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 正常人混合尿,mL | 2.0 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 |
| 甲醇浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ | 0 | 2.0 | 6.0 | 10.0 | 14.0 | 20.0 |

6.4.3 立即用配套的硅橡胶瓶帽封紧瓶口,混匀后,移入 65°C 水浴中恒温 60 min。在保温条件下用 1 mL 注射器从瓶塞处抽取瓶内上部空气各 0.5 mL 注入色谱仪,按 6.1 条操作条件,重复进样三次。

6.4.4 以甲醇浓度为横坐标,峰高(或峰面积)的平均值为纵坐标,绘制标准曲线。

6.5 样品测定

6.5.1 同 6.4.1 条操作。

6.5.2 取各管样品(6.3)及对照样(6.2)各 2 mL,分别置于顶空瓶内。

6.5.3 同 6.4.3 条操作。

6.5.4 用保留时间定性,根据峰高(或峰面积)在标准曲线上查出甲醇的浓度。甲醇色谱图见图2。在测定前后以及每测定10份样品后,测定一次质控样。

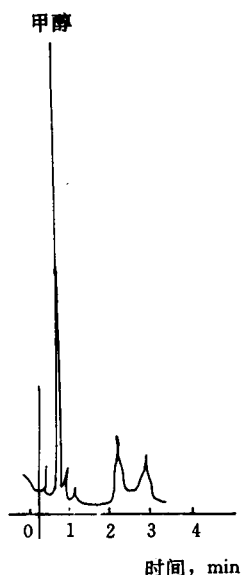


图2 尿中甲醇色谱图

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 按式(2)计算尿中甲醇的浓度

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

式中: X ——尿中甲醇的浓度,mg/L;
 c ——由标准曲线查得的甲醇浓度,mg/L。

8 说明

- 8.1 本法的检测限为0.5 mg/L,测量范围0~20 mg/L;当尿中甲醇浓度为1.0~20.0 mg/L时,变异系数为4.6%~9.3%;尿中甲醇浓度为1.0~20.0 mg/L时,加标回收率为88.6%~95.0%。
- 8.2 采集尿样时,工人要脱离生产场所,换下工作服,洗净手、臂及面部,以防甲醇污染。采样后应尽早送实验室。于4℃冰箱中可保存三天。
- 8.3 乙醇和尿中杂质能分离,不干扰测定。
- 8.4 尿中甲醇测定时加入无水硫酸钠可以减少蒸气压力,提高方法灵敏度。
- 8.5 甲醇分子易挥发,顶空瓶的气密性要良好,以防止水浴加温挥发损失。
- 8.6 质控样使用加标的模拟尿时可考察准确度和精密度。使用接触者尿和加标的正常尿时,可考察精密度。但人尿不易久存。模拟人尿只含人尿中大量成分。甲醇易挥发,要注意质控样本本身的稳定性。

附加说明：

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由广东省职业病防治院负责起草。

本标准主要起草人童映芳、陈利平。

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。