

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T XXX—XXXX
代替 WS/T 96—1996

尿中三氯乙酸的测定标准 顶空气相色谱法

Standard for determination of trichloroacetic acid in urine
—Headspace gas chromatography method

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会 发布

前 言

本标准代替WS/T 96—1996《尿中三氯乙酸顶空气相色谱测定方法》，与WS/T 96—1996相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了定量方法，采用外标法定量（见第3章，1996版的第2章）；
- 更改了仪器操作条件（见4.6，1996版的6.1）
- 更改了标准贮备液的配制，采用三氯乙酸钠配制标准溶液（见5.3，1996版的4.5）；
- 增加了方法定量下限（见9.2）。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

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：深圳市职业病防治院、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、深圳市宝安区疾病预防控制中心、深圳市盐田区疾病预防控制中心。

本标准主要起草人：李添娣、李双凤、刘奋、林怡然、赵玮、张文、易娟、尹江伟、徐小作、曹小云。

本标准及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1996年首次发布为WS/T 96—1996；
- 本次为第二次修订。

尿中三氯乙酸的测定标准 顶空气相色谱法

1 范围

本标准规定了测定尿中三氯乙酸的顶空气相色谱法。
本标准适用于职业接触三氯乙烯人群尿中三氯乙酸的测定。

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文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 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界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

在密闭的顶空瓶内，尿中三氯乙酸在90 °C加热脱羧生成三氯甲烷，在一定温度下，三氯甲烷在气液两相之间达到动态平衡，气相中的三氯甲烷经毛细管柱分离，氢火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，测定峰面积或峰高，由外标标准曲线法进行定量。

5 仪器

5.1 顶空瓶：20 mL。

5.2 具盖聚乙烯塑料瓶：100 mL。

5.3 电子分析天平，感量 0.1 mg。

5.4 顶空进样器。

5.5 气相色谱仪，配氢火焰离子化检测器。

仪器操作参考条件：

a) 顶空进样器条件如下：

- 1) 炉温：90 °C；
- 2) 平衡时间：150 min；
- 3) 取样针温度：100 °C；
- 4) 传送线温度：110 °C；
- 5) 加压时间：1.0 min；
- 6) 拔针时间：0.50 min；
- 7) 进样时间：0.04 min。

b) 色谱条件如下:

- 1) 色谱柱: 30.0 m×0.32 mm×0.25 μm, 聚乙二醇毛细管色谱柱(WAX);
- 2) 柱温: 初温 50 °C, 保持 1min, 10 °C/min 升至 80 °C, 20 °C/min 升至 200 °C, 保持 1min;
- 3) 汽化室温度: 200 °C;
- 4) 检测器温度: 250 °C;
- 5) 载气流量(N₂): 1.0 mL/min;
- 6) 空气流量: 300 mL/min;
- 7) 氢气流量: 30 mL/min;
- 8) 尾吹流量(N₂): 30 mL/min;
- 9) 分流比: 30:1。

6 试剂

6.1 实验用水为纯水, 色谱鉴定无干扰杂峰。

6.2 三氯乙酸钠(C₂Cl₃NaO₂), 标准品或色谱纯试剂。

6.3 三氯乙酸标准贮备液: 准确称取 2.2700 g 三氯乙酸钠, 溶于水, 定量转移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。此溶液为 20.0 mg/mL 三氯乙酸标准贮备液(三氯乙酸钠换算为三氯乙酸的系数为 0.8813), 置冰箱中冷藏保存, 可稳定 6 个月。或直接购买有证标准物质进行, 必要时进行纯度校正。

7 样品的采集、运输和保存

7.1 依据 GBZ/T 295 的要求进行样品采集和运输。

7.2 用具盖聚乙烯瓶采集接触三氯乙烯人员的工作周末的班末尿, 在低于 4 °C 条件下冷藏运输, 并尽快送达实验室。尿样在 4 °C 条件下可稳定保存 14 d。

7.3 样品空白: 在样品采集过程中, 同时加去离子水于 3 个尿样采集容器中作为样品空白, 并与样品同时运输和储存。

8 分析步骤

8.1 标准曲线标准系列配制和测定: 取 6 只容量瓶, 用水稀释标准贮备液成 0.3 mg/L~100.0 mg/L 标准系列溶液。各取 5.0 mL 标准系列溶液置于顶空瓶中, 参照仪器操作参考条件, 将气相色谱仪调节至最佳测定状态, 分别测定各标准系列溶液。以保留时间定性, 三氯甲烷的峰面积或峰高对相应的三氯乙酸浓度(mg/L) 计算回归方程。

8.2 样品的处理和测定: 将尿样从冰箱中取出, 放置恢复到室温后, 充分摇匀。准确吸取 5.0 mL 尿样, 置于 20 mL 顶空瓶中。用 5.0 mL 水代替尿样, 按样品同样方法处理, 作为试剂空白。样品空白与样品同样方法处理。用测定标准系列溶液的仪器操作条件测定试剂空白、样品空白和样品的峰面积或峰高, 由回归方程得三氯乙酸的浓度(mg/L)。若尿液中三氯乙酸的浓度超过测定范围, 可重新取尿样用水稀释, 按照样品处理方式进行处理后测定, 计算时乘以稀释倍数。

8.3 样品测定质量控制: 实验应在洁净区域进行, 避免外界环境引入污染; 采样容器和检测器皿、实验试剂、样品空白、检测过程质量控制等应按 GBZ/T 295 的要求进行。

9 计算

9.1 按式(1) 计算尿中三氯乙酸的浓度:

$$\rho_1 = \rho_0 \times f \text{ ----- (1)}$$

式中：

ρ_1 ——尿液样品中三氯乙酸的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——测得尿液样品中三氯乙酸的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

f ——稀释系数。

9.2 根据生物接触限值的要求，按 GBZ/T 295 的方法用肌酐或比重对检测结果进行校正。

10 说明

10.1 本法按照 GBZ/T 210.5 的方法和要求进行研制。检测和采样的质量控制遵守 GBZ/T 295 的要求。

10.2 本法的最低检出浓度为 0.08 mg/L；定量下限为 0.3 mg/L（按取 5.0 mL 尿样计）；测定范围为 0.3 mg/L~100.0 mg/L；相对标准偏差为 0.7%~5.8%（尿中三氯乙酸浓度为 1.1 mg/L~82.6 mg/L）；加标回收率为 93.8%~104.3%（尿中三氯乙酸加标浓度为 1.0 mg/L~80.0 mg/L）。

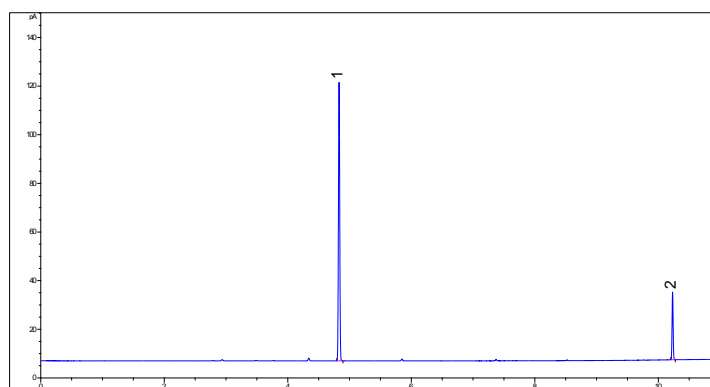
10.3 本法可采用其它规格顶空瓶，保持气液相比为 3：1。

10.4 采用多个加热位的自动顶空进样器时，三氯乙酸加热脱羧反应可在顶空炉内进行，90℃平衡 150 min 后直接进样；采用单个加热位的顶空进样器或手动顶空进样方式时，三氯乙酸加热脱羧反应可在恒温水浴箱中进行（90℃保持 150 min），反应完成放至室温后，经 45℃平衡 20 min 进样测定。

10.5 本法也可直接采用三氯乙酸标准品或色谱纯试剂配制标准溶液，由于三氯乙酸固体容易发生潮解，配制的三氯乙酸标准溶液须经氢氧化钠溶液标定后方可使用。

10.6 本法也可采用等效的其他气相色谱柱测定。

10.7 在本方法条件下，三氯乙烯其他代谢产物氯乙酸不出峰，三氯乙醇不干扰三氯乙酸的测定。色谱分离图参见图 1。



说明：

1 ——三氯甲烷；

2 ——三氯乙醇。

图1 尿样中三氯乙酸测定的色谱分离图