

# 中华人民共和国卫生行业标准

WS/T 474—2015

## 尿中砷的测定 氢化物发生原子荧光法

Determination of arsenic in urine by hydride generation atomic  
fluorescence spectrometry

2015-05-07 发布

2015-11-01 实施

中华人民共和国  
国家卫生和计划生育委员会 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准起草单位：中国医科大学公共卫生学院、中国疾病预防控制中心地方病控制中心地氟病防治研究所、内蒙古自治区地方病防治研究中心。

本标准主要起草人：孙贵范、姜泓、刘霁新、李冰、高彦辉、夏雅娟、纪晓红、王伟。

# 尿中砷的测定 氢化物发生原子荧光法

## 1 范围

本标准规定了地方性砷中毒病区人尿中砷含量的氢化物发生原子荧光测定方法。  
本标准适用于地方性砷中毒病区划分和防治效果判定。

## 2 原理

尿样用混合酸消化,以破坏有机物。在氢化物发生器中,尿样中的砷化物被硼氢化钾在酸性溶液(盐酸)中产生的新生态氢还原成气态的砷化氢,以氩气作载气,将砷化氢从母液中分离,并导入石英炉原子化器中原子化,以砷空心阴极灯作激发光源,使砷原子发出荧光,荧光强度与砷含量在一定范围内成正比,据此可测定尿中砷含量。

## 3 仪器

- 3.1 原子荧光光度计。
- 3.2 氢化物发生系统。
- 3.3 高性能砷空心阴极灯。
- 3.4 电热板,1 000 W。
- 3.5 分析天平:感量 0.01 g 和 0.000 1 g。
- 3.6 尿比重计。
- 3.7 锥形烧瓶,100 mL。
- 3.8 容量瓶,10 mL、25 mL、1 000 mL。
- 3.9 具塞刻度试管,20 mL。
- 3.10 聚乙烯塑料瓶,50 mL、500 mL。

## 4 试剂

注:除另有说明外,在分析中所使用试剂均为优级纯,实验用纯水符合 GB/T 6682 中二级水规格。

- 4.1 三氧化二砷( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $M=197.84$ ),为剧毒试剂。
- 4.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ), $\rho_{20}=1.42$  g/mL。
- 4.3 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), $\rho_{20}=1.84$  g/mL。
- 4.4 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ), $\rho_{20}=1.75$  g/mL。
- 4.5 盐酸( $\text{HCl}$ ), $\rho_{20}=1.19$  g/mL。
- 4.6 氢氧化钾( $\text{KOH}$ ,  $M=56.1$ )。
- 4.7 硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ ,  $M=53.9$ )。
- 4.8 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ,  $M=40.0$ )。
- 4.9 硫脲( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ,  $M=76.12$ )。
- 4.10 抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $M=176.13$ )。

## 5 溶液配制

- 5.1 混合酸:分别取硝酸、硫酸和高氯酸按 3 : 1 : 1 体积混合。
- 5.2 盐酸溶液:取 7 mL 盐酸,加纯水至 100 mL。
- 5.3 氢氧化钾溶液:称取 5 g 氢氧化钾溶解后,加纯水至 1 000 mL。
- 5.4 硼氢化钾溶液:称取 15 g 硼氢化钾,溶解于 1 000 mL 氢氧化钾溶液中。
- 5.5 氢氧化钠溶液:称取 40 g 氢氧化钠溶解后,加纯水至 1 000 mL。
- 5.6 硫脲-抗坏血酸溶液:称取 12.5 g 硫脲,溶于约 80 mL 纯水中,加热溶解,冷却后,加入 12.5 g 抗坏血酸,溶解后,加纯水至 100 mL;贮存于棕色瓶中,可保存一个月。
- 5.7 砷标准应用液:称取经 105 °C 干燥 2 h 的三氧化二砷 0.132 0 g,加入 10 mL 氢氧化钠溶液使之溶解,加 5 mL 盐酸,转入 1 000 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,混匀。此溶液为 100.0 μg/mL 砷标准储备液,置于冰箱内保存。临用前,将此溶液逐级稀释成浓度为 1.00 μg/mL 的砷标准应用液。或用国家认可的砷标准溶液配制。

## 6 尿样的采集、运输和保存

用聚乙烯塑料瓶收集尿液,混匀后,尽快测定相对密度。取 25 mL 尿液,放入 50 mL 聚乙烯塑料瓶中,可在室温下(或放于 4 °C 冰盒中保存)尽快运输,于 -18 °C 下保存。分析前需将尿样复融后彻底摇匀。

## 7 分析步骤

### 7.1 样品处理

取 5 mL 尿样置于锥形烧瓶中,加入 15 mL 混合酸,置电热板上,在较低温度下加热消化至冒白烟,溶液无色透明为止,不得蒸干。冷却后,用纯水定量转移至 25 mL 容量瓶中,加纯水至刻度,混匀。取出 10 mL 置于另一具塞刻度试管中,加入 2.0 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,混匀,供测定。若样品溶液砷含量超过测定范围,可用纯水稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

### 7.2 标准曲线的制备

取 6 个锥形烧瓶,按表 1 配制标准管。

表 1 尿砷标准管的配制

管号	0	1	2	3	4	5
砷标准应用液/mL	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40
正常人混合尿/mL	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
砷的含量/μg	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40

参照附录 A 仪器操作条件,将原子荧光光度计调节至最佳测定条件,分别测定标准系列,每个浓度重复进样测定 3 次,以加入标准的砷含量为横坐标,测得的峰高值减去零号管的峰高值后作为纵坐标,绘制标准曲线。

### 7.3 样品测定

用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照溶液。测得的样品荧光强度减去空白对照荧光强度值后,由标准曲线回归方程法计算砷含量。在测定前后,以及每测定 10 个样品后,测定一次质控样品。

## 8 计算

8.1 按式(1)计算尿样在标准相对密度(1.020)下的浓度校正系数( $k$ )。

$$k = \frac{1.020 - 1.000}{\rho - 1.000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$\rho$ ——实测相对密度。

8.2 按式(2)计算尿中砷含量。

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

式中:

$X$ ——尿中砷的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$m$ ——由标准曲线回归方程法计算出砷含量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$V$ ——分析时所取尿样体积,单位为毫升(mL); $V = \frac{10}{25} \times 5 \text{ mL} = 2 \text{ mL}$ ;

$k$ ——浓度校正系数(8.1)。

## 9 说明

9.1 本法最低检测质量为 0.50 ng,若进样 1 mL 测定,则最低检测浓度为 0.50  $\mu\text{g/L}$ ;测定范围为 0  $\mu\text{g}$ ~0.40  $\mu\text{g}$ ;精密度为 2.5%~4.9%( $n=6$ ),正常人混合尿样加标回收率为 95.6%~110.0%(加标浓度为 0.010 mg/L, 0.025 mg/L, 0.060 mg/L, $n=6$ )。

9.2 盐酸溶液和硼氢化钾溶液的浓度对氢化物反应的影响很大,同一批样品测定时,影响测定的因素应严格控制一致。

9.3 尿样含砷量超出测定范围,可将样品增加稀释倍数测定,计算砷含量时再乘以稀释倍数。

9.4 尿样消化时,温度应保持无泡沫溢出或避免液体溅到瓶壁,并防止碳化。

9.5 玻璃和聚乙烯塑料器皿在使用前均用 15%(体积分数)硝酸溶液浸泡 24 h 以上,纯水冲洗干净后晾干。

附 录 A  
(资料性附录)  
仪器操作条件

参考表 A.1 仪器操作条件或仪器说明书,将仪器工作条件调整至最佳状态。

表 A.1 仪器操作条件

名称	参数	名称	参数
硼氢化钾(KBH <sub>4</sub> )溶液	1.5%	盐酸(HCl)溶液	7%
原子化器温度	1 000 °C	原子化器高度	7 mm
负高压	270 V	灯电流	50 mA
载气流量	300 mL/min	屏蔽气流量	600 mL/min
进样体积	1.0 mL		