

中华人民共和国卫生行业标准

尿中三氯乙酸 顶空气相色谱测定方法

WS/T 96—1996

Urine—Determination of trichloroacetic acid
—Headspace gas chromatographic method

1 范围

本标准规定了顶空气相色谱法测定尿中三氯乙酸浓度的方法。
本标准适用于接触三氯乙烯的工人尿中三氯乙酸浓度的测定。

2 原理

三氯乙酸加热脱羧生成三氯甲烷,在密闭的顶空瓶内,在一定温度下,三氯甲烷分子在气液两相之间的分配达到动态平衡,此时三氯甲烷在气相中的浓度和在液相中的浓度成正比,也即和液相中三氯乙酸的浓度成正比。气相中的三氯甲烷经聚乙二醇 6 000 柱分离,氢焰离子化检测器检测,保留时间定性,以正丁醇作内标物,峰高比(或峰面积比)定量。

3 仪器

- 3.1 聚乙烯塑料瓶,100 mL。
- 3.2 恒温水浴箱,35~100℃,控温精度±1℃。
- 3.3 顶空瓶,25 mL 玻璃瓶,带配套硅橡胶帽。
- 3.4 微量注射器,5 μL。
- 3.5 注射器,1 mL。
- 3.6 气相色谱仪,氢焰离子化检测器。

4 试剂

- 4.1 正丁醇。
- 4.2 三氯甲烷。
- 4.3 聚乙二醇 6000,色谱固定液。
- 4.4 6201 红色担体,40~60 目。
- 4.5 三氯乙酸标准溶液:称量 2 g 三氯乙酸,溶于 100 mL 蒸馏水中,配制成约 20 mg/mL 贮备液,以氢氧化钠标准溶液标定,得到准确浓度后放于 4℃ 冰箱内保存;临用前配制成 100 μg/mL 的标准溶液。

5 采样

用聚乙烯塑料瓶收集接触者班后尿样,尿样不少于 50 mL。混匀后,尽快测量尿比重,迅速送至实验室。放入 4℃ 冰箱中保存,10 天之内分析测定。

WS/T 96—1996

6 分析步骤

6.1 仪器操作条件:

色谱柱:柱长 2 m,内径 4 mm,不锈钢柱;

柱填料:聚乙二醇 6000:6201 担体=10:100;

柱温:120℃;

检测器温度:150℃;

载气:氮气,流量:40 mL/min。

6.2 标准曲线绘制:取 7 支顶空玻璃瓶,按表 1 配制标准管。

表 1 三氯乙酸标准管配制

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液, mL	0	0.10	0.20	0.40	1.00	2.00	4.00
蒸馏水, mL	5.00	4.90	4.80	4.60	4.00	3.00	1.00
三氯乙酸的浓度, $\mu\text{g/mL}$	0.0	2.0	4.0	8.0	20.0	40.0	80.0

于上述标准管中,用微量注射器各加入 2 μL 的正丁醇,立即用硅橡胶帽封紧瓶口,混匀后,移入 90℃ 恒温水浴上恒温 90 min,然后把小瓶转移到 45℃ 恒温水浴上,平衡 20 min。将仪器按测定条件调节到最佳状态,用 1 mL 加热的注射器从瓶塞处抽取瓶内上部空气各 1 mL,注入色谱柱。以三氯甲烷与正丁醇的峰高比(或峰面积比)减去 0 号管即空白管的峰高比(或峰面积比)为纵坐标,三氯乙酸的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,绘制标准曲线。

6.3 测定

将样品从冰箱中取出,使恢复到室温,充分混合,取 5 mL 进行测定,并取 5 mL 蒸馏水做为试剂空白,其余步骤同标准曲线绘制。在标准曲线测定的同样条件下,测定样品和试剂空白的三氯甲烷与正丁醇的峰高比;以测得的样品的峰高比减去试剂空白的峰高比后,由标准曲线查得三氯乙酸的浓度($\mu\text{g/mL}$)。

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。

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

式中: k ——浓度校正系数;

d ——尿样实测比重。

7.2 按式(2)计算尿中三氯乙酸的浓度。

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

式中: C ——尿中三氯乙酸的浓度, mg/L;

c ——由标准曲线上查得的三氯乙酸的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

k ——浓度校正系数。

8 说明

8.1 本法的最低检出浓度为 0.2 mg/L(取尿样 5 mL);线性范围 0~80 mg/L;相对标准偏差 $RSD=4.7\% \sim 9.6\%$;加标回收率为 78.0%~105%。

8.2 三氯乙酸热脱羧的温度需 90℃, 90 min;若温度降至 80℃,则需要 120 min,分析时间加长。

8.3 热脱羧生成的三氯甲烷易挥发,顶空瓶的气密性要良好,以防止挥发损失。