

尿中砷的原子荧光光谱法

1 **原理** 尿样经微波消解后，在酸性条件下，加入硫脲使五价砷还原成三价砷，再加入硼氢化钠或硼氢化钾使还原生成砷化氢，由氩气带入石英原子化器中分解为原子态砷，在砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光，其荧光强度在固定条件下与被测液中的砷浓度成正比，与标准系列比较定量。

2 仪器

- 2.1 具盖聚乙烯塑料瓶，500ml。
- 2.2 尿比重计。
- 2.3 具盖聚乙烯塑料离心管，15ml。
- 2.4 电热板。
- 2.5 微波消解器，带样品消解罐。
- 2.6 断续流动自动进样系统。
- 2.7 原子荧光光度计，具砷空心阴极灯。仪器操作条件：

波长	193.7nm	延迟时间	0.5s
原子化器温度	200℃	读数时间	13s
光电倍增管负高压	300V	进样体积	1ml
原子化器高度	8mm	进样方式	断续流动
载气(Ar)流量	300ml/min	测量方式	标准曲线法
屏蔽气(Ar)流量	900ml/min	读数方法	峰面积
输阴极电流	35mA	灯电流	70mA

3 **试剂** 实验用水为双蒸水或去离子水。

- 3.1 硝酸，优级纯。
- 3.2 盐酸，优级纯。
- 3.3 过氧化氢，优级纯。
- 3.4 氢氧化钠溶液，5g/L。
- 3.5 硼氢化钾或硼氢化钠溶液，20g/L。
- 3.6 硫脲-抗坏血酸混合液，100g/L：称取10g硫脲加约80ml水，加热溶解，待冷却后加入10g抗坏血酸，加水稀释到100ml，储存在棕色瓶中，可保存1个月。
- 3.7 盐酸溶液，5+95。
- 3.8 砷标准溶液：溶解0.1320g三氧化二砷(预先在105℃烘干2h)于0.5ml氢氧化钠溶液(200g/L)中，用水稀释至100ml。此溶液1.0mg/ml砷标准贮备液。临用前，用水稀释成1.0μg/ml砷标准溶液。或用国家认可的砷标准溶液配制。

4 **样品的采集、运输和储存** 用具塞聚乙烯塑料瓶收集一次班后尿，混匀后，尽快测定比重。取10ml尿，加入具塞聚氯乙烯塑料离心管中，在室温下尽快运输，置于4℃冰箱中可保存两周。

5 分析步骤

5.1 样品处理：将尿样从冰箱中取出，放置恢复到室温后，充分摇匀。取5.0ml尿样于样品消解罐中，加入3ml硝酸，于恒温电热板125℃加热预处理30min后，加入3mlH₂O₂；在125℃继续加热处理30min，放入密闭微波炉中硝化5min，卸压后取出样品消解罐于105℃赶酸1h，冷却后定量转移到25ml比色管中，同时加入1.25ml盐酸(优级纯)和2.5ml抗坏血酸-硫脲混合液，并定容至25ml。室温反应30min，混匀供测定。同时取5.0ml水代替尿样，按样品同样处理测定，作

为空白对照。

5.2 标准曲线的绘制：取6个样品消解罐，分别加入0、50、100、200、400、800 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液，各加5.0ml正常人混合尿，制备成0.0、2.0、4.0、8.0、16.0、32.0 $\mu\text{g/L}$ 砷标准系列。按样品处理进行消解，定容至25ml。参照仪器操作条件，将原子荧光光度计调节至最佳测定状态。首先进入空白值测量状态，连续用第1管进样以获得稳定的空白值，并执行自动扣底后，再依次测定各标准管（此时第1管需要再测一次）。以测得的荧光强度值减去第1管的荧光强度值后与相应的砷浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）绘制标准曲线。

5.3 样品测定：用测定标准管的操作条件测定样品和空白对照。在测定样品前，需要再进入空白值测量状态，先用标准第1管测试使读数复原并稳定后，再测定两次空白对照，让仪器取其均值作为扣底空白值，随后依次测定样品。由标准曲线得砷浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）。

6 计算 按下式计算尿中砷的浓度：

$$C = \frac{c \times k \times V}{V_0}$$

式中：C——尿中砷的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；c——由标准曲线得砷浓度， $\mu\text{g/L}$ ；V——测定液定容体积，ml； V_0 ——尿取样体积，ml；k——尿样换算成标准比重下浓度的校正系数。

7 说明

7.1 本法的最低检测浓度为0.38 $\mu\text{g/L}$ （按取5ml尿样计）；测定范围为0~100 $\mu\text{g/L}$ ；相对标准偏差为0.87%~1.75%（n=6）；尿样加标回收率为95%~105%（加标浓度2.0—16.0 $\mu\text{g/L}$ ）。

7.2 氢化物发生的条件和原子荧光的测定条件，应根据使用的仪器调节至最佳测定状态。盐酸溶液和还原剂的浓度对氢化反应的影响很大。氢化物发生反应要求有适宜的酸度，当盐酸浓度在2%~20%（V/V）范围内，砷的荧光强度变化不大；当盐酸浓度低于2%（V/V）时，荧光强度显著降低。硼氢化钾的浓度对测定结果有较大的影响，本法采用20g/L。硼氢化钾溶液的稳定性较差，必须加入一定量的氢氧化钠以提高其稳定性。

7.3 5倍以下Sb，20倍以下Pb，25倍以下Sn不干扰测定，K和Na对测定无干扰。

7.4 本法由中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所张敬和闫慧芳同志研制。