

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 332—2024

代替 WS/T 39—1996

尿中硫氰酸根测定标准 离子色谱法

Determination standard of thiocyanate in urine—

Ion chromatography method

2024-05-09 发布

2024-11-01 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会 发布

前 言

本标准为您推荐性标准。

本标准代替WS/T 39—1996《尿中硫氰酸盐的吡啶-巴比妥酸分光光度测定方法》，与WS/T 39—1996相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 删除了尿中硫氰酸盐的吡啶-巴比妥酸分光光度测定方法（见1996年版）；
- 增加了尿中硫氰酸根的离子色谱测定方法（见第4章）。

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：中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、包钢（集团）公司预防保健中心、北京市化工职业病防治院（北京市职业病防治研究院）、国家卫生健康委职业安全卫生研究中心、北京铁路疾病预防医学研究中心、苏州市疾病预防控制中心。

本标准主要起草人：赵玮、王升、宋爽、闫慧芳、潘兴富、丁春光、刘晓东、郑玉桥、高美佳、张付刚。

本标准及其所代替标准的历次版本发布情况为：

- 1996年首次发布为WS/T 39—1996；
- 本次为第一次修订。

尿中硫氰酸根测定标准 离子色谱法

1 范围

本标准规定了测定尿中硫氰酸根的离子色谱法。
本标准适用于职业接触氰化物人员尿中硫氰酸根浓度的测定。

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标准必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本标准；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

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

WS/T 97 尿中肌酐分光光度测定方法

WS/T 98 尿中肌酐的反相高效液相色谱测定方法

3 术语和定义

GBZ/T 224和GBZ/T 295界定的术语和定义适用于本标准。

4 原理

尿样用水稀释并经固相萃取柱过滤后，硫氰酸根由离子色谱柱分离，电导检测器检测，以保留时间定性，用外标标准曲线法定量。

5 仪器

5.1 电子天平：感量 0.1 mg。

5.2 离心机：4000 r/min。

5.3 涡旋混匀器。

5.4 固相萃取柱：C18，200 mg/3 mL。

5.5 离心管：15 mL。

5.6 具盖聚乙烯瓶或螺口离心管：50 mL~100 mL。

5.7 容量瓶：10 mL，100 mL。

5.8 样品瓶：2 mL~10 mL。

5.9 离子色谱仪：配电导检测器。

仪器操作参考条件：

- a) 色谱柱：亲水性较强的高容量阴离子交换柱，分离柱(250 mm×4 mm)，保护柱(50 mm×4 mm)；
- b) 淋洗液：氢氧化钾淋洗液，或其他氢氧根体系淋洗液；

- c) 淋洗液浓度: 35 mmol/L;
- d) 流速: 1.0 mL/min;
- e) 抑制器: 阴离子抑制器 (4 mm), 电流: 87 mA;
- f) 进样体积: 25 μ L;
- g) 柱温: 30 $^{\circ}$ C;
- h) 电导池温度: 35 $^{\circ}$ C。

6 试剂

- 6.1 实验用水: 去离子水, 电阻率大于 18.2 M Ω ·cm, 离子色谱鉴定无干扰峰。
- 6.2 甲醇 (CH₃OH): 色谱纯。
- 6.3 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。
- 6.4 硫氰酸钾 (KSCN) 或硫氰酸钠 (NaSCN): 纯度 \geq 99.5%。
- 6.5 硫氰酸根 (SCN⁻) 标准溶液: 将硫氰酸钾 (或硫氰酸钠) 于 80 $^{\circ}$ C 烘箱内烘干 2 h, 准确称取 0.1673 g 干燥后的硫氰酸钾 (或 0.1397 g 干燥后的硫氰酸钠), 溶于少量去离子水中, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容至刻度并混匀, 此溶液为 1.00 mg/mL 的硫氰酸根 (SCN⁻) 标准贮备液, 于 4 $^{\circ}$ C 条件下可保存 1 个月。临用前, 用去离子水稀释成 10.0 μ g/mL 的硫氰酸根 (SCN⁻) 标准应用液。

7 样品的采集、运输和保存

- 7.1 样品的采集: 按 GBZ/T 295 要求用具盖聚乙烯瓶或螺口离心管采集班后尿, 混匀后尽快测定尿肌酐或比重。
- 7.2 样品空白的采集: 在样品采集过程中, 同时制备 3 份样品空白。随机抽取 3 份尿样采集容器, 加入与尿样等体积的去离子水, 并与样品同时运输和储存。
- 7.3 将采集后的样品和样品空白置于清洁容器中冷藏运输, 尿样置于 4 $^{\circ}$ C 条件下可保存 7 d; 置于 -20 $^{\circ}$ C 条件下可保存 14 d。

8 分析步骤

8.1 标准系列溶液的配制与测定

取 10 mL 容量瓶, 分别吸取不同体积标准应用液, 用去离子水定容至刻度, 配制成 0.0 μ g/mL~10.0 μ g/mL 的硫氰酸根离子标准系列溶液。参照仪器操作参考条件, 分别测定标准系列溶液。以测得的峰面积与对应硫氰酸根浓度 (μ g/mL) 计算回归方程。

8.2 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。准确吸取 1.00 mL 尿样, 用去离子水稀释并定容至 10.0 mL, 充分混匀, 以 4000 r/min 离心 10 min。吸取离心后上清尿样备用。同时做试剂空白, 用去离子水代替尿样, 处理方法同样品。

8.3 样品净化

向 C18 固相萃取柱中依次加入 2.0 mL 甲醇和 2.0 mL 去离子水进行活化, 自然淋洗通过柱体并弃去滤液, 静置 5 min。取上述上清尿样 3.0 mL 加入活化好的固相萃取柱用以平衡萃取柱, 使样品因重力作用自然通过柱体, 弃去滤液, 静置 3 min~5 min; 再次取上清尿样 3.0 mL 加入固相萃取柱, 收集滤液于样品瓶中待测。样品空白与样品按同样方法处理。

8.4 样品测定

用测定标准系列溶液的仪器操作条件测定样品、样品空白和试剂空白，以保留时间定性，测得峰面积后由回归方程计算尿液样品中硫氰酸根的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。若尿液样品中硫氰酸根的浓度超出测定范围，可以增加尿液样品的稀释倍数，计算时乘以稀释倍数。

8.5 质量控制

检测过程质量控制应按照 GBZ/T 295 的要求进行。样品空白和试剂空白测定结果应小于方法检出限。

9 计算

9.1 按式（1）计算样品中硫氰酸根的浓度：

$$\rho = f \times \rho_0 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ —— 样品中硫氰酸根的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

f —— 稀释倍数；

ρ_0 —— 由标准曲线回归方程得到的样品溶液中硫氰酸根的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

9.2 根据生物接触限值的要求，对检测结果进行比重或肌酐校正。尿比重按 GBZ/T 295 方法测定；尿肌酐按 WS/T 97 或 WS/T 98 方法测定。

10 说明

10.1 本法按照 GBZ/T 210.5 的方法和要求进行研制。

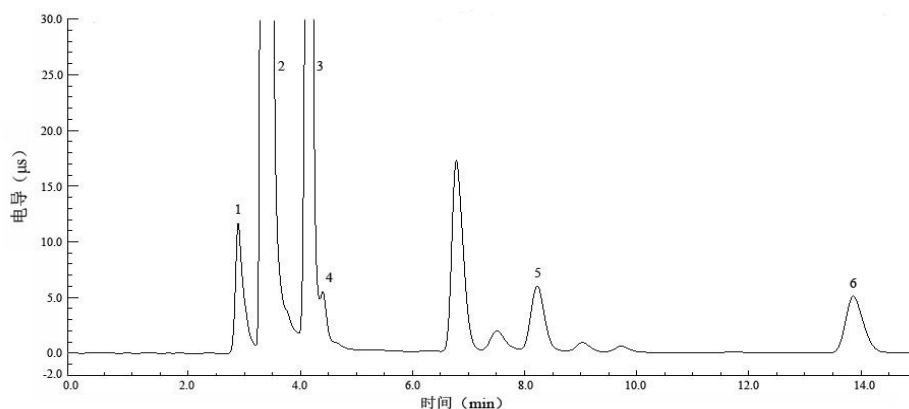
10.2 本法的检出限为 $0.5 \mu\text{g/mL}$ （以尿样稀释 10 倍计），定量下限为 $1.7 \mu\text{g/mL}$ （以尿样稀释 10 倍计）；方法测定范围为 $1.7 \mu\text{g/mL} \sim 100 \mu\text{g/mL}$ ；批内精密度范围为 $2.0\% \sim 3.7\%$ ，批间精密度范围为 $2.1\% \sim 5.1\%$ ，加标回收率范围为 $96.6\% \sim 101.9\%$ （尿样加标浓度范围为 $5.0 \mu\text{g/mL} \sim 40.0 \mu\text{g/mL}$ ， $n = 6$ ）。

10.3 本法可使用 AS16 型色谱柱和 AG16 型保护柱，或等效的其他离子色谱柱。也可使用等效的其他型号阴离子抑制器。

10.4 为保护离子色谱柱，测定杂质浓度较高的尿样时，可在硫氰酸根出峰后将淋洗液的浓度提高到 70 mmol/L 淋洗 $5 \text{ min} \sim 10 \text{ min}$ 以除去残留杂质。

10.5 尿样中可能共存的氯离子（ Cl^- ）、氟离子（ F^- ）、碳酸根（ CO_3^{2-} ）、硝酸根（ NO_3^- ）、硫酸根（ SO_4^{2-} ）、溴离子（ Br^- ）、碘离子（ I^- ）、乙酸根（ CH_3COO^- ）、氰根（ CN^- ）等对硫氰酸根（ SCN^- ）离子的测定均不产生干扰。

10.6 尿样中硫氰酸根与干扰离子的离子色谱图见图 1。



说明:

1— F^- 、 CH_3COO^- 、 CN^- ;

2— Cl^- 、 CO_3^{2-} ;

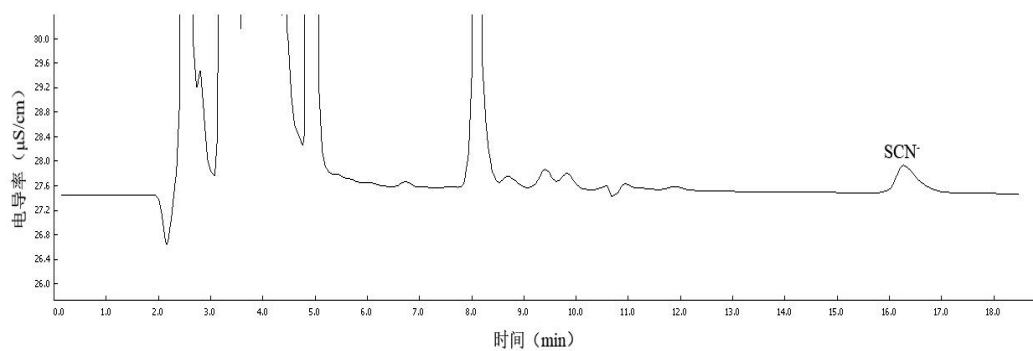
3, 4— NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- ;

5— I^- ;

6— SCN^- 。

图 1 尿样中硫氰酸根与干扰离子的离子色谱图

10.7 本法也可采用其他类型的淋洗液体系,如碳酸盐体系。碳酸盐体系淋洗液分离尿中硫氰酸根的色谱参考图谱见图 2。



注: 仪器操作参考条件: 色谱分离柱Supp5 (150 mm×4 mm), 保护柱Supp5 Guard (50 mm×4 mm); 淋洗液 20 mmol/L碳酸钠溶液+5%丙酮; 流速0.7 mL/min; 阴离子抑制器; 进样体积20 μL; 柱温30 ℃; 电导池温度40 ℃。

图 2 碳酸盐体系淋洗液分离尿中硫氰酸根离子色谱图