

WS

中 华 人 民 共 和 国 卫 生 行 业 标 准

WS/T 10035—2025

尿中砷形态测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法

Determination of arsenic speciation in urine — liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry

2025-10-31发布

2026-03-01实施

国家疾病预防控制局 发 布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由国家疾病预防控制标准委员会地方病标准专业委员会提出，国家疾病预防控制局归口。

本文件起草单位：北京市疾病预防控制中心、安徽省疾病预防控制中心、中国疾病预防控制中心地方病控制中心。

本文件主要起草人：刘丽萍、陈绍占、刘洋、李卫东、纪晓红、徐署东、王一鸣、赵丽军、巢静波、刘静晶、杨丽君、张飞、汤鋈。

尿中砷形态测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法

1 范围

本文件规定了测定尿中砷甜菜碱（AsB）、二甲基砷（DMA）、三价砷[As（III）]、砷胆碱（AsC）、一甲基砷（MMA）和五价砷[As（V）]的液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法。

本文件适用于尿中砷甜菜碱（AsB）、二甲基砷（DMA）、三价砷[As（III）]、砷胆碱（AsC）、一甲基砷（MMA）和五价砷[As（V）]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。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

尿样经稀硝酸稀释后，以液相色谱进行分离，分离后的目标化合物经过雾化由载气送入电感耦合等离子体炬焰中，经过蒸发、解离、原子化、电离等过程，转化为带正电荷的离子，经离子采集系统进入质谱仪，采用碰撞池技术消除质谱干扰，根据质荷比进行分离测定。以保留时间和质荷比定性，外标法定量。

5 仪器

5.1 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪。

5.2 pH计：精度为 0.01。

5.3 电子天平：感量为 0.1 mg。

5.4 超声波清洗器。

5.5 纯水制备仪。

5.6 水系滤膜：滤膜孔径 0.45 μm 。

6 试剂

6.1 水：实验用水符合 GB/T 6682 规定的一级水。

6.2 碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ ：优级纯。

6.3 甲醇（ CH_3OH ）：优级纯。

6.4 硝酸（ HNO_3 ）： $\rho_{25^\circ\text{C}}=1.39\text{ g/mL}$ ，优级纯。

6.5 氨水（ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）： $\rho_{20^\circ\text{C}}=0.903\text{ g/mL}$ ，优级纯。

6.6 标准物质：三价砷（亚砷酸根） $[\text{AsO}_3^{3-}, \text{As}(\text{III})]$ ，五价砷（砷酸根） $[\text{AsO}_4^{3-}, \text{As}(\text{V})]$ ，一甲基砷（ $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ ，MMA），二甲基砷（ $\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$ ，DMA），砷胆碱（ $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{AsBrO}$ ，AsC）和砷甜菜碱（ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AsO}_2$ ，AsB）均为经国家认证并授予标准物质证书的溶液标准物质。

7 试剂配制

7.1 氨水溶液（1+1）：量取 25 mL 氨水，用水稀释至 50 mL，临用现配。

7.2 硝酸溶液（1.5 mmol/L）：吸取 0.5 mL 硝酸，加水稀释至 50 mL，配制成 0.15 mol/L 的硝酸溶液。再吸取 1.0 mL 浓度为 0.15 mol/L 的硝酸溶液，加水稀释至 100 mL。

7.3 流动相（35 mmol/L 碳酸铵溶液+1%甲醇，pH=9.8）：称取 3.36 g 碳酸铵，用 500 mL 水溶解，加入 10 mL 甲醇，用水稀释至 1000 mL，摇匀，用氨水溶液（1+1）调节流动相 pH 值至 9.8，超声脱气 30 min，备用，临用现配。

7.4 砷形态标准溶液配制

7.4.1 三价砷标准储备溶液 $[\rho(\text{As})=10.0 \text{ mg/L}]$ ：准确称取适量三价砷（亚砷酸根）溶液标准物质，用水稀释配制成含砷浓度为 10.0 mg/L 的三价砷（亚砷酸根）单标标准储备溶液，存储于聚丙烯塑料瓶中加盖密封。于 2℃~8℃冰箱保存，有效期 6 个月。

7.4.2 五价砷标准储备溶液 $[\rho(\text{As})=10.0 \text{ mg/L}]$ ：准确称取适量五价砷（砷酸根）溶液标准物质，用水稀释配制成含砷浓度为 10.0 mg/L 的五价砷（砷酸根）单标标准储备溶液，存储于聚丙烯塑料瓶中加盖密封。于 2℃~8℃冰箱保存，有效期 6 个月。

7.4.3 一甲基砷标准储备溶液 $[\rho(\text{As})=10.0 \text{ mg/L}]$ ：准确称取适量一甲基砷溶液标准物质，用水稀释配制成含砷浓度为 10.0 mg/L 的一甲基砷单标标准储备溶液，存储于聚丙烯塑料瓶中加盖密封。于 2℃~8℃冰箱保存，有效期 6 个月。

7.4.4 二甲基砷标准储备溶液 $[\rho(\text{As})=10.0 \text{ mg/L}]$ ：准确称取适量二甲基砷溶液标准物质，用水稀释配制成含砷浓度为 10.0 mg/L 的二甲基砷单标标准储备溶液，存储于聚丙烯塑料瓶中加盖密封。于 2℃~8℃冰箱保存，有效期 6 个月。

7.4.5 砷甜菜碱标准储备溶液 $[\rho(\text{As})=10.0 \text{ mg/L}]$ ：准确称取适量砷甜菜碱溶液标准物质，用水稀释配制成含砷浓度为 10.0 mg/L 的砷甜菜碱单标标准储备溶液，存储于聚丙烯塑料瓶中加盖密封。于 2℃~8℃冰箱保存，有效期 6 个月。

7.4.6 砷胆碱标准储备溶液 $[\rho(\text{As})=10.0 \text{ mg/L}]$ ：准确称取适量砷胆碱溶液标准物质，用水稀释配制成含砷浓度为 10.0 mg/L 的砷胆碱单标标准储备溶液，存储于聚丙烯塑料瓶中加盖密封。于 2℃~8℃冰箱保存，有效期 6 个月。

7.4.7 砷形态混合标准溶液 $[\rho(\text{As})=1.0 \text{ mg/L}]$ ：分别准确吸取 1.00 mL 浓度为 10.0 mg/L 的三价砷、五价砷、一甲基砷、二甲基砷、砷甜菜碱和砷胆碱六种砷形态单标标准储备溶液于 10 mL 容量瓶中，用水稀释定容至刻度，临用现配。

7.4.8 砷形态混合标准系列溶液：分别准确移取一定量的浓度为 1.0 mg/L 砷形态混合标准溶液，用硝酸溶液（1.5 mmol/L）逐级稀释成 0.0 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、30.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L 六种砷形态混合标准系列溶液，临用现配。

8 样品收集、运输、保存

收集不少于 30 mL 尿液，置于洁净的聚丙烯塑料瓶中加盖密封。现场收集尿样后，冷藏保存运输；建议样品尽快测定，如无法立即测定，可于 2℃~8℃条件下保存 21 d。

9 分析步骤

9.1 试样前处理

尿样取出置于室温下复温，摇匀，准确吸取1.0 mL尿样，加入2.0 mL硝酸溶液（1.5 mmol/L）稀释，过0.45 μm水系滤膜为试样溶液，上机测定。同时制备试剂空白作为空白溶液。

注：若尿样中砷形态浓度超过标准曲线上限，将尿样按一定比例稀释后测定。

9.2 液相色谱参考条件

色谱柱：阴离子交换色谱柱（柱长 250 mm，内径 4.0 mm，粒径 10 μm），或等效色谱柱；阴离子交换色谱保护柱（柱长 50 mm，内径 4.0 mm，粒径 10 μm），或等效保护柱。

流动相：35 mmol/L 碳酸铵溶液+1%甲醇（pH=9.8）；进样体积为 25 μL；梯度洗脱程序见附录 A。

9.3 电感耦合等离子体质谱检测参考条件

电感耦合等离子体质谱检测参考条件如下：

- 射频功率：1200 W~1550 W；
- 采样深度：8.0 mm；
- 载气流速（氩气）：0.65 L/min；
- 补偿气流速（氩气）：0.45 L/min；
- 碰撞气流速（氦气）：4.5 mL/min；
- 泵速：0.3 r/s；
- 积分时间：0.5 s；
- 检测质荷比（m/z）：⁷⁵As和³⁵Cl。

9.4 标准曲线的测定

将六种砷形态的混合标准系列溶液由低到高依次注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪进行测定，以保留时间和质荷比定性，标准曲线法定量。以标准系列溶液中砷形态的浓度为横坐标，以色谱峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，计算线性回归方程。标准溶液色谱图见附录B中图B.1。

9.5 试样溶液的测定

依次将空白溶液和试样溶液注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪进行分析，以保留时间和质荷比定性，标准曲线定量。根据标准曲线得到试样溶液中砷形态的浓度。试样溶液色谱图见附录 B 中图 B.2。

10 分析结果的计算

尿样中砷形态[AsB、DMA、As（III）、AsC、MMA、As（V）]的含量（以砷计）按式（1）计算：

$$X_i = (C_i - C_0) \cdot K \quad (1)$$

式中：

- X_i ——尿样中各砷形态的含量（以砷计），单位为微克每升（μg/L）；
- C_i ——试样溶液中各砷形态的浓度（以砷计），单位为微克每升（μg/L）；
- C_0 ——空白溶液中各砷形态的浓度（以砷计），单位为微克每升（μg/L）；
- K ——尿样稀释倍数。

计算结果保留至小数点后1位。

11 方法特性

11.1 检出限和定量限

当取样量为 1 mL，稀释 3 倍时，砷甜菜碱、二甲基砷、三价砷的方法检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ ，方法定量限为 2.0 $\mu\text{g/L}$ ；砷胆碱、一甲基砷的方法检出限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 、方法定量限为 2.5 $\mu\text{g/L}$ ；五价砷的方法检出限为 0.9 $\mu\text{g/L}$ ，方法定量限为 3.0 $\mu\text{g/L}$ 。

11.2 精密度

6 个实验室分别对砷形态含量为 9.0 $\mu\text{g/L}$ ~210 $\mu\text{g/L}$ 的尿样进行 6 次重复测定，其相对标准偏差均小于 5.0%。

11.3 准确度

采用加标回收试验或人尿中砷形态成分标准物质考察方法准确性，6 个实验室在砷形态加标水平为 9.0 $\mu\text{g/L}$ ~210 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内的加标回收率为 86.1%~119.6%，人尿中砷形态成分标准物质测定结果符合要求。

12 质量保证和质量控制要点

12.1 实验环境、器皿、试剂、采样及运输过程应避免砷污染。

12.2 玻璃器皿均需以硝酸溶液（1+4）浸泡 24 h，用水反复冲洗后，备用。

12.3 六种砷形态的分离度（ R ）应不小于 0.8。

12.4 每次样品测定时应均配制和测定标准系列，标准曲线回归方程的相关系数应不小于 0.999。

12.5 推荐采用平行、加标回收试验或人尿中砷形态成分标准物质进行质量控制。

附 录 A
(资料性)
仪器参考条件

A. 1 流动相梯度洗脱程序见表 A. 1

表A. 1 流动相梯度洗脱程序

步骤	时间 (min)	流速 (mL/min)
1	0~2.99	0.8
2	3.0~10.0	1.3

附录 B
(资料性)
砷形态标准溶液及试样溶液色谱图

B.1 标准溶液中砷形态色谱图

砷甜菜碱 (AsB)，二甲基砷 (DMA)，三价砷[As (III)]，砷胆碱 (AsC)，一甲基砷 (MMA)，五价砷[As (V)]标准溶液 (10 μg/L) 色谱图见图B.1。

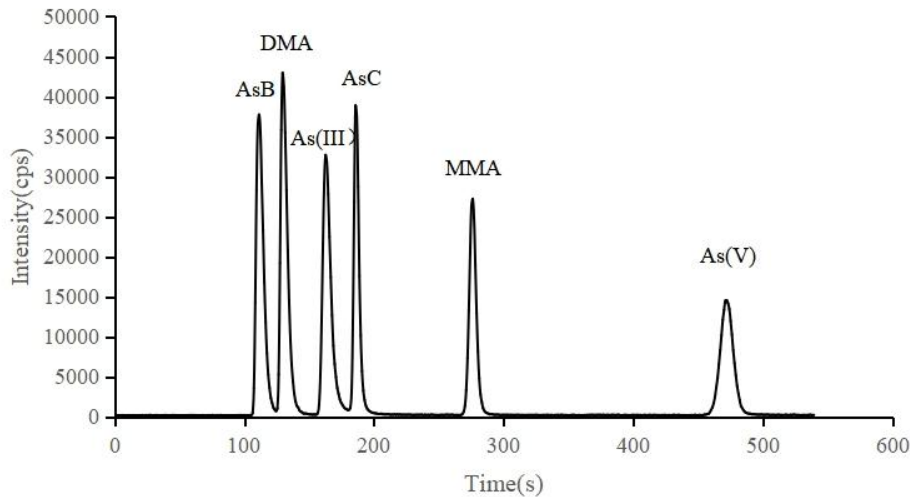


图 B.1 标准溶液中砷形态 (10 μg/L) 色谱图

B.2 试样溶液中砷形态色谱图

试样溶液中砷形态色谱图见图 B.2。

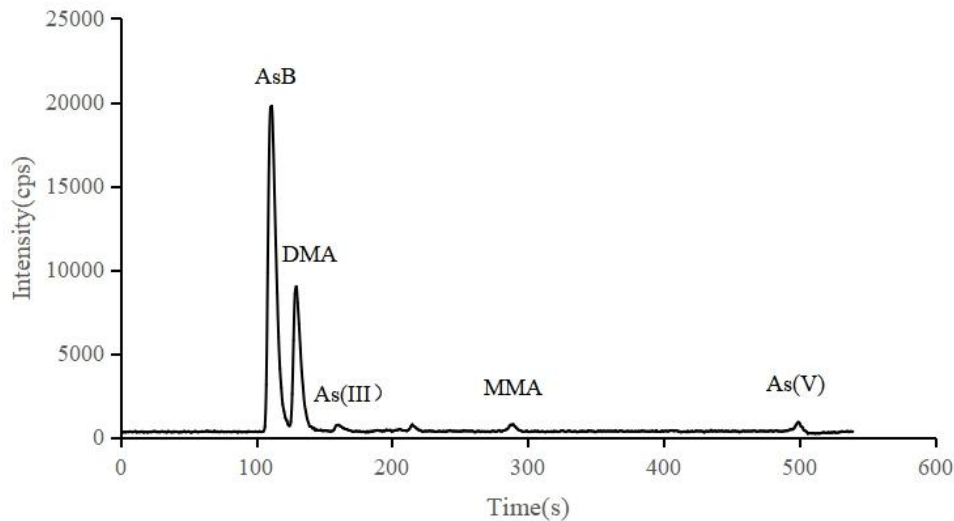


图 B.2 试样溶液中砷形态色谱图