

表2表明劳动强度不大。

3.3 体检结果与接触铅的剂量-效应关系分析

本次共体检30例铅作业者,临床上均无明显铅中毒的症状与体征。但按诊断标准,有20例为铅吸收。各工种工人各自的血铅($\mu\text{mol/L}$)、尿铅($\mu\text{mol/L}$)、尿 δ -ALA(mg/L)3项指标的均数与3种采样方法所测浓度而估算出的个人接触剂

量均数列表3。进行相关分析,结果见表4。发现尿铅、尿 δ -ALA与3种采样方法估算出的个体接触剂量之间,均无显著相关。唯血铅与两种个体采样估算的接触铅剂量之间有显著相关,特别是半面罩呼吸个体采样法估算之接触剂量间有高度相关。

表3 血铅、尿铅、尿 δ -ALA与3种采样方法个体接触剂量

工种	例数	血 铅 $\bar{x} \pm s$	尿 铅 $\bar{x} \pm s$	δ -ALA $\bar{x} \pm s$	定点采样 $\bar{x} \pm s$	个体采样 $\bar{x} \pm s$	呼吸采样 $\bar{x} \pm s$
熔铅铸板	20	1.203 ± 0.891	0.613 ± 0.490	8.44 ± 6.30	556.48 ± 329.69	227.00 ± 138.62	453.95 ± 277.27
刮铅隔板	6	2.256 ± 1.229	0.639 ± 0.465	13.76 ± 5.22	178.28 ± 51.44	427.01 ± 152.16	936.23 ± 265.21
焊铅极板	4	1.189 ± 1.320	1.430 ± 0.956	11.94 ± 10.47	55.25 ± 52.35	796.78 ± 748.31	685.29 ± 643.60
合 计	30	1.549 ± 0.450	0.894 ± 0.379	11.38 ± 2.21	263.50 ± 213.12	483.60 ± 336.03	691.82 ± 196.94

表4 相关分析结果

因变量 (y)	自变量 (x)	相关系数 (r)	截距 (a)	回归系数 (b)	P 值
呼吸个体采样	血铅	0.541	0.5298	0.0015	< 0.01
血铅	个体采样	0.397	0.9905	1.2284	< 0.05
	定点采样	0.033			> 0.05

4 讨论

本研究提供的一种半面罩呼吸采样仪,是利用自身呼吸作动力,采集尘毒以供测定空气中的浓度,同时也同步计量了被测者的吸气量,因而也就在采样的同时,可以同步测定工人的劳动强度。因此,目前是一种比个体采样仪更为符合劳动者实际接触尘毒情况的测定仪器。

从剂量-效应关系角度来验证不同的采样方法的优劣,无疑是科学的和合理的。我们对蓄电池生产的3个工种,同时运用3种采样仪器按各自要求测试方法,同步采样所获

空气中铅浓度估算的30例个人接触剂量,与各自的血铅、尿铅、尿 δ -ALA化验指标分别进行相关分析,唯血铅与个体采样铅浓度估算的接触剂量-效应关系显著,尤以半面罩呼吸个体采样仪最佳。故而证明了个体采样方法所得的浓度代表性,因而更具有实际意义。此外,半面罩呼吸个体采样仪能有效的克服采样方位、高度、距尘毒源的距离、分散度、恒定的机械采样动力等影响因素,并与人体呼吸机能通气量等保持一致关系^[1],因而是目前比较理想的一种采样仪器。

此次结果再次证明了血铅的测定与作业环境空气中铅浓度高低的相关性,因而在防治铅中毒工作中具有重要的实际意义。尿铅、尿 δ -ALA的剂量-效应关系则不明显。

(承蒙刘敬东、陈继岳、戴弹蓉等主任医师协助、指导,致谢。)

参考文献:

[1] 成子奇,等. 作业场所粉尘采样的新进展及其评价[J]. 卫生研究, 1989, 18(4): 48.

氢化物发生-原子吸收光谱法测定尿铅

Determination of urine lead level with hydrogenide generation atomic absorption spectrophotometry

宋为丽, 艾中元, 段奇翠

SONG Wei-li, AI Zhong-yuan, DUAN Qi-cui

(武汉市劳动卫生职业病防治院, 湖北 武汉 430071)

摘要: 以生物材料分析方法研究准则为依据,进行了氢化物发生-原子吸收光谱法测定尿中铅的研究。该法标准系列的相关系数为0.9992,低、中、高浓度的相对标准偏差分别为7.9%、6.6%、3.4%,检出限为0.008 $\mu\text{g/ml}$,标准样品的测定结果在给定值的不确定度范围内。

关键词: 尿铅; 氢化物发生-原子吸收光谱

中图分类号: R135.1⁺1; O657.3 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(1999)05-0309-02

目前,我国测定尿铅的方法较多,有双硫脲比色法、原子吸收光谱法、阳极溶出伏安法、微电位溶出法和示波极谱法等。这些方法各有优缺点,我们根据自己实验室的具体情况,按照生物材料分析方法研究准则^[2],进行了氢化物发生-原子吸收光谱法测定尿中铅的研究。

1 实验方法

1.1 原理

收稿日期: 1998-12-29; 修回日期: 1999-03-26

作者简介: 宋为丽(1964-),女,湖北人,主管技师。

尿铅经混合酸消化后, 在酸性条件下, 在过氧化氢及重铬酸钾的存在下, 硼氢化钠将铅还原成 PbH_4 气体, 由载气输送到火焰加热的原子吸收管中原子化, 在 283.3nm 的波长下测定铅的浓度。

1.2 仪器

原子吸收分光光度计 (1F2B2 型), 氢化物发生器 (VA-90 型), 高型烧杯 (70ml), 电热温控消化器。所用器皿均用 1+1 硝酸溶液浸泡过夜, 冲洗干净, 晾干备用。实验用水为全玻重蒸水。

1.3 试剂

1:5 高氯酸-硝酸溶液 (优级纯); 2% 盐酸溶液 (优级纯); 过氧化氢 (优级纯); 6g/L 重铬酸钾溶液 (优级纯); 15g/L 碱性硼氢化钠溶液, 称取 1.5g 硼氢化钠、0.5g 氢氧化钠用水溶解定容至 100ml; 铅标准溶液, 采用 GBW (E) 80154 水中铅成分分析标准物质, 临用前用 1% HNO_3 稀释成 $1\mu g/ml$ 铅标准溶液。

1.4 采样

用广口聚乙烯塑料瓶收集 1 次尿样至少 50ml, 带回实验室尽快测量相对密度, 如不能立即分析, 按每 100ml 尿样加 1ml 硝酸防腐, 在 4℃ 冰箱中可存放 2 周^[1]。

1.5 分析步骤

- 1.5.1 仪器操作条件: 波长 283.3nm, 光谱通带 0.4nm, 灯电流 4.0mA, 氮气流量 0.8L/min, 火焰为空气/乙炔贫焰。
- 1.5.2 样品处理: 分别取尿样 4ml 于高型烧杯中, 加 1ml 消化液, 于温控消化炉上, (170±5)℃ 消化, 至近干取下冷却, 用盐酸溶液洗涤并转移至 25ml 比色管中, 加入 0.5ml 过氧化氢, 再用盐酸溶液定容。

1.5.3 工作曲线的制备: 取 6 只高型烧杯, 分别加入铅标准溶液 0.0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5ml, 加水至 4ml, 再各加入 1ml 消化液, 同样品处理, 标准系列浓度以 4ml 计, 分别为 0.0, 0.0625, 0.125, 0.25, 0.375 $\mu g/ml$ 。

1.5.4 测定: 将仪器调至最佳工作状态, 取 3.0ml 标液或样品于反应瓶中, 加 1ml 重铬酸钾溶液, 盖严瓶塞, 注入 2ml 硼氢化钠溶液, 以 0.8L/min 流量通入载气, 测量峰高。

2 结果与讨论

2.1 最佳测定条件的选择

本文采用正交试验选用 $L_{16}(4^5)$ 正交表, 以峰高的变化情况来观察结果, 找出最佳测定条件^[3]。

从实验结果分析, 盐酸和硼氢化钠是影响实验结果的主要因素, 盐酸浓度在 2% 时峰值最高; 硼氢化钠从 5~15g/L 时, 峰值逐渐升高达最大值, 到 20g/L 时, 呈缓慢下降; 重铬酸钾的浓度从 1~6g/L 峰高不断升高; 而载气流量对峰高影响不大, 经方差分析结合实验情况, 本文选用的最佳实验条件为盐酸 2%, 硼氢化钠 15g/L; 重铬酸钾 6g/L; 载气流量 0.8L/min。

2.2 方法的线性及检出限

将制备好的 0.0~0.06 $\mu g/ml$ 标准系列每个浓度重复测定 3 次, 其相关系数为 0.9992, 将空白溶液反复测定 11 次吸收值, 计算检出限为 0.0386 $\mu mol/L$ 。

2.3 精密度

以 0.0625, 0.125, 0.375 $\mu g/ml$ 3 个浓度的标准溶液分别进行 6 次测定, 结果列入表 1, 其相对标准偏差分别为 7.9%、6.6%、3.4%。

表 1 相对标准偏差

标准浓度 $\mu g/ml$	测 定 结 果						平均值 \bar{x}	相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6		
0.0625	0.083	0.084	0.096	0.094	0.099	0.115	0.092	7.9
0.125	0.136	0.134	0.139	0.158	0.146	0.152	0.144	6.6
0.375	0.188	0.189	0.199	0.199	0.194	0.183	0.192	3.4

2.4 准确度

采用中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所制作的 GBW09104 尿铅标准物质作为质控样, 按样品处理操作, 稀释 5 倍后进行测定, 2 份标准物质测定结果尿铅含量分别为 0.0209mg/L、0.0202mg/L, 在标准物质给定值不确定度范围内。

2.5 临床验证

采用本方法测定了某幼儿园 60 例儿童的尿样, 其中 30 例为实验组服用排铅奶粉, 30 例为对照组服用普通奶粉。在测定过程中尿铅浓度低至 0.0017 $\mu g/ml$, 高的为 0.0999 $\mu g/ml$, 测定结果与实际情况基本相符, 这对于基层没有石墨炉装备, 而化学分析尿铅灵敏度过低达不到检测要求的单位, 只需在原有的原子吸收分光光度计上配备一台价格约 4000 元左右的氢化物发生装置, 就可测定与石墨炉同一数量级浓度的尿铅。

3 小结

以上实验研究证实了该方法灵敏、准确, 可迅速测定人体中尿铅的含量。本方法采用国产氢化物发生装置, 价格便宜, 能与国内外多种型号的原子吸收分光光度计联用, 易于基层单位推广普及。但在分析过程中, 每个样品之间要反复冲洗反应瓶 3 次, 延长了分析时间。

参考文献:

- [1] 线引林. 生物材料中有毒物质分析方法手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1994. 1~5, 84~88.
- [2] 线引林, 等. 生物样品中有毒物质或其代谢物测定方法研制准则 (尿样及血样) [J]. 工业卫生与职业病杂志, 1990, 16 (6): 356~358.
- [3] 徐吉民. 正交法在医药科研中的应用 [M]. 中国医药科技出版社, 1986.