

· 监测与检验 ·

溶出伏安法与计算机差谱技术联合测定尿中铅、锌、铜、镉

Determination on lead, zinc, copper and cadmium in urine by joint application of stripping voltammetry and computer differential spectrum technique

梁 永¹, 贺宝芝²LIANG Yong¹, HE Bao-zhi²

(1. 青岛职工大学, 山东 青岛 266021; 2. 青岛市疾病预防控制中心, 山东 青岛 266033)

摘要: 介绍用阳极溶出伏安法测定尿中铅、锌、铜、镉时, 用计算机差谱技术-变时溶出示差功能消除背景电流对溶出信号的干扰。尿样不消化, 测定时不需除氧。

关键词: 溶出伏安法; 计算机差谱技术; 尿铅; 尿锌; 尿铜; 尿镉

中图分类号: R446.12 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X (2000) 05-0310-03

阳极溶出伏安法具有灵敏度高、分析速度快、可同时测定几种元素等优点, 已得到广泛应用。但因重现性和线性差, 一般分析人员很难掌握。本文应用计算机差谱技术-变时溶出示差功能, 抵消了背景电流对溶出信号的干扰, 使峰形、灵敏度和分辨率得到明显改善和提高。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

HY-1B 型多功能极谱仪 (青岛极谱仪器有限公司); 三电极: 工作电极为银基沾汞式悬汞电极, 参比电极为银-氯化银电极, 辅助电极为铂电极; 微量注射器: 5 μ l、50 μ l。

1.2 试剂

汞: 分析纯以上; 1+5 盐酸: 用等温扩散法提纯; 饱和氯化钠溶液; 铅、锌、铜、镉标准溶液: 100 μ g/ml。

2 方法

2.1 仪器参数 (见表1)

表1 仪器参数

清洗时间 (s)	富集时间 (s)	静止时间 (s)	起始电压 (V)	富集电压 (V)	终止电压 (V)	工作方式
15	20	15	-1.20	-1.60	-0.03	二阶导数

2.2 分析步骤

在电解池中加入 10ml 尿样, 用 1+5 盐酸溶液将尿样调至 pH 3~3.5, 加入饱和氯化钠溶液 5 滴, 插入三电极, 开始测量 (尿样不需消解)。富集灯亮时, 工作电极在 -1.60V 的富集电位下通过搅拌, 将尿中的铅、锌、铜、镉等金属离子富

集到汞中。静止灯亮时, 电压已由 -1.60V 自动调为 -1.20V, 由富集电压转为起始扫描电压。扫描灯亮时, 电极的电压由起始电压 -1.20V 扫至终止电压 -0.03V。汞滴中的铅、锌、铜、镉等重新溶于底液中 (锌出峰电位约在 -0.9V, 镉峰约在 -0.7V, 铅峰约在 -0.5V, 铜峰约在 -0.3V)。扫描后, 计算机自动采集数据、显示谱图、定域测量、自动显示峰值。根据峰电位定性, 峰高定量。清洗灯亮时, 工作电极电位控制在终止电位 -0.03V, 通过搅拌使汞滴中残留的少量金属进一步溶出。显示谱图后, 定域测量 Zn、Cd、Pb、Cu 的峰高 (可双向缩放) 见图 1。将该图转存在固定存图器中保存。再向尿样中加入 100 μ g/ml 的铅、镉、铜标准溶液各 10 μ l, 锌标准溶液 20 μ l, 待溶出曲线稳定后, 定域测量加标后的各峰高, 见图 2。

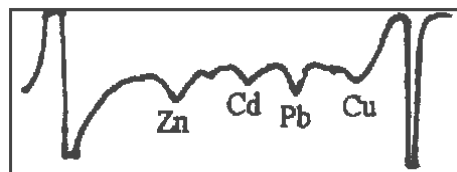


图1 尿样中锌、镉、铅、铜峰高

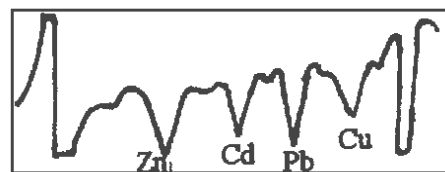


图2 加标后尿中锌、镉、铅、铜峰高

2.3 计算

$$C = \frac{h_1}{h_2 - h_1} \times \frac{C_{\text{标}} \times V_{\text{标}}}{V_{\text{样}}}$$

C——样品中 Pb 或 Zn、Cu、Cd 浓度 (mg/L);

h_1 ——样品中 Pb 或 Zn、Cu、Cd 峰高值;

h_2 ——加标后样品中 Pb 或 Zn、Cu、Cd 峰高值;

$C_{\text{标}}$ ——标准溶液浓度 (μ g/ml 或 mg/L);

$V_{\text{标}}$ ——加入标准溶液体积 (μ l 或 ml);

$V_{\text{样}}$ ——样品体积 (ml)。

3 结果与讨论

3.1 尿样消化与不消化对比试验

接触无机铅工人尿中铅呈离子状态, 而注射 EDTA 络合剂

收稿日期: 2000-02-28; 修回日期: 2000-05-22

作者简介: 梁永 (1966—), 女, 山东青岛人, 讲师, 从事模拟电路与数字电路、计算机应用等教学工作。

进行排铅时，尿中铅的形式除 Pb^{2+} 外，同时存在络合状态铅。为了解离子状态、络合状态铅，不经消解按照本方法在电解液中加酸能否彻底解离，取某化工厂接铅工人 30 名和正在驱

铅治疗病人 20 名尿样，进行消化与不消化对照实验，结果见表 2。

表 2 尿样消化与不消化对照实验铅测定结果

组别	人数	消化后测定结果		不消化测定结果		P 值
		范围	$\bar{x}$	范围	$\bar{x}$	
接铅工人	30	0.049~1.739	0.821	0.048~1.884	0.773	>0.05
驱铅治疗者	20	0.386~4.685	3.19	0.386~4.589	3.043	>0.05

由表 2 可知含离子状态或络合状态的铅的尿样，消化与不消化测定结果经统计学处理，差异无显著性，因此本方法取尿样直接测定。

3.2 计算机差谱技术是计算机通过一定的数据处理程序对存储的谱图进行数据处理。由于计算机软件对差谱前的谱图采用累加平均数据处理技术，对计算机差谱后所得的差谱图采用平滑处理和纵坐标扩展，因而得到的差谱图是十分清晰的光谱图。变时溶出示差分析应用了计算机差谱技术，在操作中设置两套清洗、富集和静止时间。将富集时间改为一长一短，长富集时间 30s 见图 3，短富集时间 5s 见图 4，然后差图相减即得图 5。由图 5 可见铜峰得到明显改善。变时溶出示差功能可以减去不随富集时间增加的组分，可以抵消氢波、氧波和汞产生的背景电流对溶出信号的干扰，使峰形明显改善，并可提高灵敏度和分辨率。见图 3~6。

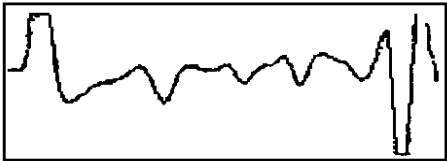


图 3 长富集 30s 谱图

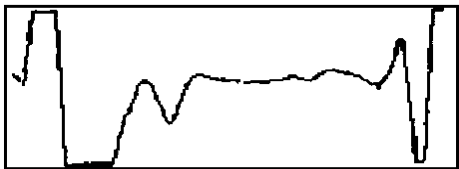


图 4 短富集 5s 谱图

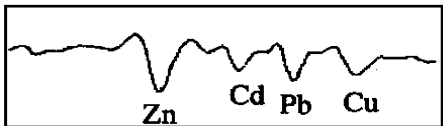


图 5 差图相减（图 3 减图 4 后所得谱图）

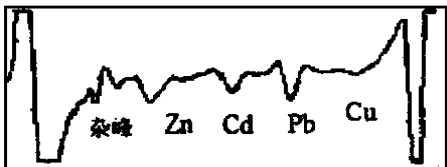


图 6 未进行变时溶出谱图（有杂峰，铜峰不明显）

3.3 应用曲线补偿功能对极谱信号作曲线补偿，在相当大的范围内基本上将 H^+ 、 Hg 及 O_2 的部分干扰电流加以抵消，使谱图基线的平坦区间明显展宽，从而提高了方法的灵敏度。如灵敏度 10 档的谱图（图 7），灵敏度增大、基线变斜（图 8），应用曲线补偿（斜度补偿钮右旋数圈）同时降低灵敏度仪器零点后的谱图（图 9）。

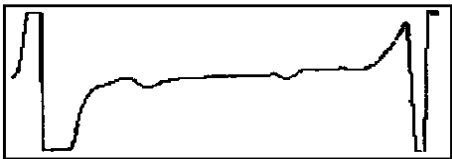


图 7 灵敏度 10 档的谱图



图 8 灵敏度改变 100 档的谱图

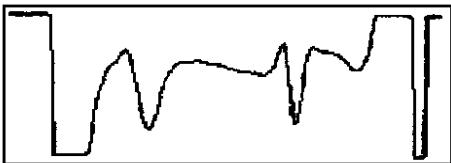


图 9 增大斜度补偿的谱图

3.4 尿样分析的精密度和最低检出浓度

在正常人尿样中加入 Pb 、 Cu 、 Zn 、 Cd 标准溶液使成如下浓度，采用阳极溶出伏安法，仪器条件和溶液体系不变，对以下浓度的 Pb 、 Zn 、 Cu 、 Cd 溶液分别连续测定 6 次，计算变异系数。

表 3 分析方法的精密度

	Pb	Cd	Zn	Cu
	50 μ g/L	50 μ g/L	250 μ g/L	100 μ g/L
测得峰值	150	255	880	321
	146	250	872	322
	147	248	881	335
	151	253	865	338
	149	257	858	320
	153	246	852	319
$\bar{x}$	149.3	251.5	868	325.8
s	2.582	4.231	11.78	8.376
CV%	1.73	1.68	1.36	2.57

采用银基沾汞电极, 富集 200s, 可定量检出 0.1 μ g/L 的镉、0.1 μ g/L 的铅, 0.5 μ g/L 的锌, 0.5 μ g/L 的铜。

3.5 标准曲线的线性范围

在 10ml 溶液中每次加 0.5 μ g 铅标准溶液, 制作 0.0~2.0 μ g 铅的标准曲线, 同天测定 6 次, 得回归方程 $y=0.9+15.18x$, $r=0.9999$

制作 0.0~2.0 μ g 的镉标准曲线, 得回归方程

$$y=1+22.5x, r=0.9954$$

制作 0.0~5.0 μ g 的铜标准曲线, 得回归方程

$$y=3.1+9.1x, r=0.9955$$

制作 0.0~10.0 的锌标准曲线, 得回归方程

$$y=0.1+38.1x, r=0.9987$$

3.6 共存离子的干扰

试验证明 Zn 和 Cu 在汞滴中可以生成比较稳定的金属互化物, 使锌峰明显降低。在 10ml 正常人尿液中:

加 Zn 1 μ g, Cu 的峰值降低 2.7%;

加 Zn 4 μ g, Cu 的峰值降低 5.1%;

加 Zn 6 μ g, Cu 的峰值降低 10.8%。

在正常人 10ml 尿液中:

加 Cu 1 μ g, Zn 的峰值降低 5.9%;

加 Cu 2 μ g, Zn 的峰值降低 9.1%;

加 Cu 4 μ g, Zn 的峰值降低 21.5%。

消除这类干扰的办法通常有两种: (1) 加入能与干扰元素生成更稳定的金属化合物的离子, 消除干扰。例如 Cu 对 Zn 的干扰, 通常加入镓离子, 使生成更稳定的 CuGa 金属化合物, 释放出锌而消除 Cu 对 Zn 的干扰。(2) 控制还原电位: 控制富集电位比 -0.95V 更正的电位, Zn^{2+} 不被还原, 消除了 Zn 对铜的干扰。

3.7 底液的 pH 和电解质的选择: 试验证明测铅、镉、铜时 pH 1~3.5, 测 Zn 时 pH 3~6 为好, 可加入 pH=5 的 HAC-NaAC 缓冲液测定锌后, 再滴加 1+5 盐酸将 pH 调至 3~3.5 测定 Pb、Cd、Cu。加酸可防止各种金属离子在中性条件下发生吸附现象。电解质对样品峰分辨率影响较大, 底液中电解质很少, 则灵敏度降低。

参考文献:

[1] 胡鑫尧, 孙扬名, 王心枢. 计算机在分析化学中的应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1984. 153-179.

光离子化检测器气相色谱仪测定空气中胺类化合物

Determination of amines in the air with capillary gas chromatographic photo-ionization

陈彬, 焦红岩, 李淑香, 席亚清, 孟月, 卢春光

CHEN Bin, JIAO Hong-yan, LI Shu-xiang, XI Ya-qing, MENG Yue, LU Chun-guang

(吉林省劳动卫生职业病防治研究所, 吉林 长春 130061)

摘要: 介绍使用玻璃注射器采取空气样品, 用毛细色谱柱分离测定成分, 采用光离子化检测器 (PID 检测器) 检测, 以色谱峰的出峰时间定性, 峰高定量方法快速测定胺类化合物。

关键词: 光离子化检测器; 气相色谱; 胺类化合物

中图分类号: O623.731 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X (2000) 05-0312-02

作业场所空气中胺类化合物的分析有多种方法。苯胺曾采用盐酸萘乙二胺比色法测定^[1], 分析时其他芳香伯胺同时测定, 其测定结果为它们的总和, 且当样品中含有较高浓度的苯酚时, 干扰苯胺的测定; 溶剂解吸气相色谱法克服了比色法的缺点, 但采样时间长, 一个样品的采集需 50 分钟, 大量样品的快速测定有困难^[2]。空气中二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺的测定采用聚乙二醇 2000 及氢氧化钾色谱柱分离, 用氢焰离子化检测器检测^[1], 二甲胺的测定采用二甲氨基二硫代甲酸比色法测定^[1]。由于采用的采样和测定方法各不相同,

同时测定以上化合物有困难。本文采用空气直接进样光离子化检测器气相色谱法进行测定, 该方法 (GC-PID 法) 为美国环境保护局 (EPA)、美国职业安全卫生监督局 (OSHA) 及美国职业安全与卫生研究所 (NIOSH) 推荐的方法。它简化了胺类化合物检测的操作步骤, 使得空气中胺类化合物的现场快速测定成为可能。

1 仪器和设备

气相色谱仪: 美国 OI 公司 FM-2000 连续空气监测仪, 配有 586 微机、真空采样泵、微量注射器、100 毫升大玻璃注射器、采气袋。

2 试剂

苯胺: 分析纯, 如试剂存放过久, 呈黄色时, 应重蒸馏提纯。二甲胺: 色谱纯。二甲基甲酰胺: 分析纯。二甲基乙酰胺: 分析纯。

3 标准气配制

分别取二甲胺 1ml、二甲基甲酰胺 1ml、二甲基乙酰胺 1ml 和苯胺 1ml 配制成标准液, 用微量注射器取 1.0 μ l 此标准液, 注入 100ml 玻璃注射器中, 完全气化后, 用氮气或清洁空气稀释到 100ml, 制成含二甲胺 797.8mg/m³、二甲基甲酰胺 2290mg/m³、二甲基乙酰胺 2350mg/m³ 和苯胺 2554mg/m³ 的标准

收稿日期: 1999-07-13; 修回日期: 1999-08-27

作者简介: 陈彬 (1968—), 女, 广西玉林人, 学士, 主管技师, 吉林省预防医学会检验分会常务委员, 研究方向为劳动卫生检验。