

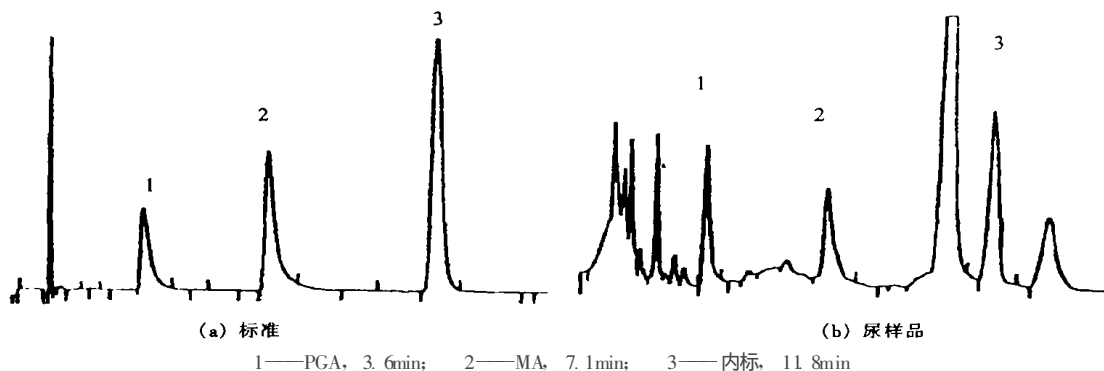


图 1 PGA 和 MA 色谱图

为 92.5%、86.8%、95.5%。

2.3 标准曲线线性及检出限

PGA 的标准曲线线性范围为 0.04~0.4 mg/ml, 线性相关系数 $r=0.9999$; 检出限 (3 倍噪声) 为 5.7 ng。MA 的标准曲线线性范围为 0.1~1.0 mg/ml, 线性相关系数 $r=0.9992$; 检出限 (3 倍噪声) 为 8.6 ng。ACGIH 规定 MA 及 PGA 的生物接触限值分别为 1 g/L 及 250 mg/L, 因此本方法灵敏度可以满足样品测定的要求。

2.4 精密度实验

空白尿样加标, 配制高、低 2 个浓度的样品。在第 1 天每种浓度各测定 6 份平行样, 计算批内精密度; 在接下来的 5 天里每天测定这 2 个浓度的尿样, 计算批间精密度。结果显示, PGA 在 0.4 mg/ml 和 0.04 mg/ml 2 个浓度下的批内精密度 ($n=6$, RSD) 分别为 4.5%、7.1%; 批间精密度为 4.6% 及 8.9%。MA 在 1.0 mg/ml 和 0.1 mg/ml 2 个浓度下的批内精密度 ($n=6$, RSD) 分别为 3.1%、5.3%, 批间精密度

为 5.5% 及 9.5%。

3 小结

本文研究的方法简便、快捷, 具有良好的灵敏度、精密度和准确度, 可用于尿中 PGA 和 MA 的测定。

参考文献:

- [1] 夏元洵. 化学物质毒性全书 [M]. 上海: 上海科技文献出版社, 1991. 340.
- [2] 倪莉珍, 陈楚良, 金锡鹏 等. 反相高效液相色谱法测定苯乙醛酸和苯乙醇酸 [J]. 工业卫生与职业病, 1990, 16 (5): 298.
- [3] Ogata M, Taguchi T. Simultaneous determination of urinary creatinine and metabolites of toluene, xylene, styrene, ethylbenzene and phenol by automated high performance liquid chromatography [J]. Int Arch Occup Environ Health, 1988, 61: 131-140.
- [4] Ogata M, Sugihara R. High performance liquid chromatographic procedure for quantitative determination of urinary phenylglyoxylic, mandelic and hippuric acids as indices of styrene exposure [J]. Int Arch Occup Environ Health, 1978, 42: 11-19.

比色管消解测定发汞方法的改进

Improvement of hair-mercury analysis with colorimeter

张宜明, 朱圣陶

ZHANG Yi-ming, ZHU Sheng-tao

(苏州大学放射医学与公共卫生学院营养与食品卫生教研室, 江苏 苏州 215007)

摘要: 对比色管消解发样测定发汞的过程作了一些改进, 实验数据表明, 发样消解完全, 消解过程中发汞损失较少, 测定的精密度及准确度可以满足要求。

关键词: 发汞; 冷原子吸收法; 测定

中图分类号: O614.243; Q58 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2003)01-0047-02

汞是环境中有毒重金属元素之一, 人体毛发中总汞含量比血汞高, 其比值为 281:1, 因此毛发中总汞含量可以反映体

内的汞负荷^[1]。生物组织样品中的汞含量通常以冷原子吸收法测定, 其样品消解的方法有多种, 以比色管消解发样的方法较为简便 (以下称原方法)^[2]。本文所介绍的方法是对比色管消解头发测定发汞的过程作了部分改进, 实测结果表明, 实验的精密度及准确度均可满足要求, 而且操作过程较为简便, 现报告如下。

1 材料与方法

1.1 器材与试剂

CG-1C 型测汞仪, 自制有孔塑料板, 25 ml 比色管, 10 ml 离心管, 水浴锅, 硝酸, 硫酸, 高锰酸钾, 五氧化二钒, 20% 盐酸羟胺, 30% 氯化亚锡, 汞标准使用液 (0.1 μ g/ml,

收稿日期: 2002-06-11; 修回日期: 2002-10-18

作者简介: 张宜明 (1973-), 男, 安徽芜湖人, 在读营养与食品卫生学研究生

临用现配)。

所有玻璃器械均经硝酸(1+10)隔夜浸泡,实验用水为双蒸水。

1.2 实验方法

1.2.1 样品预处理 剪取约1 g人发,以5%的奥妙洗衣粉液浸泡1小时。大量水冲洗至无泡,蒸馏水、双蒸水依次冲洗2次。80℃烘干,以手术剪剪成3~5 mm的碎段,充分混匀(混匀不彻底会降低测定的精密度),装入纸袋贮于干燥器中待测。

1.2.2 实验步骤 现方法:精确称取0.05 g(4位小数)清洁干燥人发样品于25 ml比色管中,加4 ml硝酸,静置15 min,再加2 ml硫酸,0.02 g五氧化二钒,然后将10 ml的离心管插入比色管封口,离心管内加10 ml冷蒸馏水。将比色管置沸水浴2 h,取下离心管,以洗瓶稍冲洗底部,再水浴5 min,可见管内黄烟彻底散尽。取下比色管待冷,加2 ml 5%的高锰酸钾,振荡混匀静置过夜,次日每管加3~5滴20%盐酸羟胺,振荡彻底逸尽氯气,可见管内溶液澄清透明,呈蓝绿色。以双蒸水定容至刻度,盖上比色管塞,反复颠倒摇匀5次,待测。

原方法:称取0.05 g发样,加入0.5 ml 30%的双氧水静置30 min,加入5 ml浓硝酸沸水浴2 h,冷却后以双蒸水定容至20 ml,混匀待测。

1.2.3 测定 CG-1C型测汞仪,气流速度1.5 L/min,峰值I档,取10 ml消解液于汞发生瓶,另加2 ml 30%氯化亚锡溶液通气测定。分别吸0.0、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0 ml汞标准液与样品同样处理,每样重复测定2次取均值,绘制标准工作曲线。

1.2.4 计算发样汞含量 $A(\mu\text{g/g}) = c \times 25(\text{ml}) \times 0.001 \times M/m$; c 为直接从工作曲线上查出样品测定管的汞浓度($\mu\text{mol/L}$), M 为汞摩尔质量, m 为发样的质量(g)。

2 结果与分析

以工作液汞浓度($\mu\text{mol/L}$)为 x 值,汞冷原子吸光度为 y 值,经SPSS统计两者相关系数 $r=0.999$,求出工作曲线方程为 $y=8524.6x+0.898$ 。

根据原子吸收有关公式计算得出,本法测定发汞的特征浓度 S 为 $1.025\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}/1\%$ 吸收,线性范围在 $0 \sim 0.05\mu\text{mol/L}$ (经计算当曲线浓度超出 $0.05\mu\text{mol/L}$ 时,相关系数下降至 0.998),检出限为 $5 \times 10^{-4}\mu\text{mol/L}$,与该测汞仪产品说明书标识的线性范围及检出限相符。

2.1 精密度实验

检测2份发样,每样平行测定6次,见表1。

2.2 加标回收实验

分别加入三级量的汞标液,回收率见表2。

2.3 两方法对照实验

采用发样1、2分别以原方法消解测定,所得结果为(单位 $\mu\text{g/g}$): $\bar{x}_1=0.3506$, $s_1=0.03324$, $CV=9.48\%$; $\bar{x}_2=0.3866$, $s_2=0.02693$, $CV=6.97\%$,与现方法测定值(见表1)经统计差异有显著性, $P<0.01$ 。

表1 发汞测定的精密度实验

	发样1	发样2
平行测定值 ($\mu\text{g/g}$)	0.814 0.777 0.816 0.875 0.846 0.833	1.005 0.932 0.963 0.889 0.107 0.106
平均值 ($\mu\text{g/g}$)	0.827	0.986
标准差	0.033	0.070
变异系数 (%)	4%	7%

表2 发汞的加标回收实验

本底值 (ng)	加入量 (ng)	测定值 (ng)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
41.2	100	146.2	105.1	93.5
44.9	100	139.1	94.2	
51.2	100	141.4	90.2	
53.7	100	145.5	91.8	
80.8	100	167.0	86.2	
49.6	50	100.4	101.6	98.4
45.3	50	99.2	107.8	
64.5	50	108.0	87.0	
53.7	50	103.9	100.4	
59.5	50	104.5	104.5	
63.2	25	86.5	93.2	91.4
65.9	25	90.3	97.6	
61.3	25	83.9	90.4	
62.6	25	84.5	87.6	
60.8	25	82.8	88.0	

3 讨论

发汞的测定过程中,消解步骤尤为关键。由于汞和头发中的角蛋白巯基紧密结合,因而如不消解完全将导致测定值偏低。原方法消解头发定容后消解液黄色不澄清,现方法消解发样定容后消解液澄清透明呈淡蓝绿色。又由于有离心管封口冷凝作用,消解时管内处于回流状态,同时因五氧化二钒的催化效果,使样品的消解较为完全。在比色管口插入盛有冷蒸馏水的离心管有效地防止了消解过程中汞的逸失;消解及定容的操作过程均在同一管内进行,又进一步避免了汞的损失。另外据有关生物样品中的汞测定文献报道^[3],消解液中残留的氮氧化物以及酸酐的存在均会影响测定结果,降低测定的准确度与精密度,因此有必要加入高锰酸钾破坏溶液中的氮氧化物和酸酐。由以上数据可以看出汞工作曲线线性良好,发样的平行测定结果及加标回收率均可满足要求。实验过程中将自制的多孔塑料板盖在水浴锅上防止比色管倒伏,同时便于取下离心管,另外水浴锅内要及时加水以防止烧干。

参考文献:

- [1] 徐厚恩. 中国污染物有毒危险性评价[M]. 北京: 北京医科大学、中国协和医科大学联合出版社, 1997. 15-17.
- [2] 方荣. 原子吸收光谱法在卫生检验中的应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991. 232.
- [3] 张炳坤, 李文, 尹明清. 测汞样品消解方法的改进[J]. 微量元素与健康研究, 1998, 15(1): 64-65.