

硼氢化钾还原-冷原子吸收光谱法测定尿汞

Determination of urinary mercury using potassium borane reduction-cold atomic absorption spectrometry

袁鹏¹, 赵杰², 孙设宗²YUAN Peng¹, ZHAO Jie², SUN She-zong²

(1. 鄱阳医学院附属东风公司总医院检验科, 湖北 十堰 442000; 2. 鄱阳医学院基础医学院, 湖北 十堰 442000)

摘要: 采用强还原剂硼氢化钾代替氯化亚锡的冷原子吸收光谱法测定尿汞, 效果比较满意。

关键词: 尿汞; 冷原子吸收光谱法

中图分类号: O614.234 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2006)03-0189-02

尿汞作为汞接触者的监测指标, 测定方法主要有冷原子吸收光谱法和双硫脲分光光度法。冷原子吸收光谱法准确、灵敏、特异性强, 是测定尿汞的理想方法, 一直使用氯化亚锡(SnCl_2)作为还原剂^[1,2]。本文采用强还原剂硼氢化钾(KBH_4)代替氯化亚锡测定汞, 灵敏度高, 并与氯化亚锡法进行比较, 结果满意, 现报告如下。

1 实验方法

1.1 原理

尿样在 50℃条件下, 用高锰酸钾和硫酸进行消化, 使结合态汞转变为汞离子, 用硼氢化钾还原为元素汞, 在 257.3 nm 波长下, 用测汞仪测定汞的浓度。

1.2 仪器

F732 测汞仪(上海新光仪器厂), 恒温水浴箱, 汞蒸气发生瓶, 10 ml 具塞比色管, 临床折射仪。

1.3 试剂

浓硫酸(GR); 盐酸羟胺溶液(200 g/L); 酸性氯化亚锡溶液(200 g/L, 临用前用 1% 的硫酸溶液配制); 高锰酸钾溶液(50 g/L); 汞保存液: 称取 0.1 g 重铬酸钾溶于 1 L 5% (V/V) 硝酸溶液中; 汞标准溶液: 取 GBW(E) 100 $\mu\text{g/ml}$ 的汞标准储备液用汞保存液稀释成 0.2 $\mu\text{g/ml}$ 的汞标准应用液; 硼氢化钾溶液(0.5 g/L): 取 0.05 g 硼氢化钾用 1% 的氢氧化钾溶解并稀释至 100 ml。

1.4 样品的采集

用具盖的聚乙烯塑料瓶收集一次尿样, 尽快用折射仪测定相对密度, 置于装有冰袋的泡沫盒内带回实验室。

1.5 分析步骤

尿样混匀后, 取 2.5 ml 于汞蒸气发生瓶中, 同时取 2.5 ml 水作空白管。

取 6 只汞蒸气发生瓶, 分别加入 0、0.25、0.75、1.25、1.75、2.25 ml 的汞标准溶液, 各加水至 2.5 ml。向各管中分别

加入 2 ml 高锰酸钾溶液和 1 ml 硫酸, 放置 5 min, 混匀。于 45~50℃水浴中保温 2 h。加盐酸羟胺溶液至褪色, 敞口放置 20 min。按仪器说明书操作, 加入 1 ml 硼氢化钾溶液, 迅速塞紧瓶塞, 待指针至最大读数, 记录吸光度值。待仪器回零后, 再进行下一管的测定。

1.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \times K$$

C ——尿中汞的浓度, mg/L; M ——测得样品管中汞的含量, μg ; V ——分析时所取尿样体积, ml; K ——尿样换算成标准比重下的浓度校正系数。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的线性范围及精密度

根据生物材料分析方法的研制准则(WS/T 68—1996)^[1], 作 6 批标准曲线, 本方法在含汞量 20~180 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.999 7, 回归方程: $y = 261.3x - 10.89$, 批间变异系数在 1.25%~3.21%之间。见表 1。

表 1 标准曲线批间精密度 ($n=6$)

汞浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均吸光度	变异系数
20	0.112	1.36
60	0.281	2.22
100	0.424	3.21
140	0.575	1.25
180	0.730	1.57

2.2 加标回收率

取几位接触汞作业者的混合尿样, 测定本底汞的浓度分成数份, 每份 2.5 ml, 加标后进行测定, 回收率在 98.5%~103.0%之间, 平均回收率为 100.2%。见表 2。

表 2 尿样的加标回收率

混合尿样汞浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测得浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
8.4	40	49.6	103.0
8.4	80	87.2	98.5
8.4	120	127.2	99.0

2.3 检出限

测定 10 份非接触汞作业尿样, 计算吸光度标准差为 0.014 5, 将 3 倍的标准差代入回归方程, 计算检出限为 0.001 04 μg 。按 2.5 ml 尿样测定, 其最低检出浓度为 0.42 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 KBH_4 还原法与 SnCl_2 还原法比较

取 10 份接触汞作业尿样用 KBH_4 还原法与 SnCl_2 还原法同时测定, 其结果见表 3。

收稿日期: 2004-12-17; 修回日期: 2005-06-29

作者简介: 袁鹏(1966—), 男, 主管技师。

表 3 KBH₄ 还原法与 SnCl₂ 还原法结果比较

样品号	KBH ₄ 法		SnCl ₂ 法	
	平均吸光度	Hg 含量($\mu\text{g/L}$)	平均吸光度	Hg 含量($\mu\text{g/L}$)
1	0.073	8.4	0.049	7.6
2	0.594	144.4	0.298	142.8
3	0.282	62.8	0.153	64.0
4	0.245	53.2	0.135	54.0
5	0.411	96.4	0.211	95.2
6	0.127	22.4	0.075	21.2
7	0.068	6.8	0.049	7.2
8	0.101	15.6	0.066	16.4
9	0.175	34.8	0.101	35.6
10	0.244	52.8	0.131	52.0

经配对 t 检验, KBH₄ 还原法与 SnCl₂ 还原法吸光度比较: $t=3.805$, $P=0.004185$; 测定结果汞含量的比较: $t=0.4804$, $P=0.6424$

2.5 KBH₄ 稳定性

KBH₄ 为二级遇水易燃品, 在水溶液中不稳定, 缓慢分解放出氢气。在 0.5%~1% 氢氧化钾 (或氢氧化钠) 溶液中能有效防止其分解, 放入冰箱冷藏保存可稳定一周以上。

2.6 尿样的稳定性

尿样采集后, 带回实验室立即测定与尿样不加任何保存剂, 在 4℃ 的冰箱中存放一周, 尿样加 5% 的氢氧化钠溶液在 4℃ 的冰箱中存放两周, 尿汞的测定结果差异无显著性。

2.7 干扰实验

在尿样中加入 100 mg/L 的铜、镉、铬、铁、锰、锌等金属离子, 对测定结果无明显的影响; 苯、丙酮、汽油等有机溶剂对 253.7 nm 波长有吸收, 干扰测定。因此, 实验室中应无干扰测定的有机性蒸气, 如橡胶管对汞有吸附作用, 可用聚氯乙烯管或聚乙烯管作连接管。在测定前, 于汞蒸气发生器中加入适量水和 1 ml 硼氢化钾溶液, 抽气 5 min, 净化气路, 使测汞仪的气路处于还原状态。

2.8 现场应用

在某三甲医院口腔科 21 名医护人员的尿汞检测中, 用 KBH₄ 还原法测得尿汞值在 8.4~104.4 $\mu\text{g/L}$, 符合不同医护人员汞接触的实际情况。

3 小结

本文用 KBH₄ 作为还原剂代替 SnCl₂ 测定汞, 其检出限、精密程度、准确度均符合 WS/T68—1996 的要求。两种方法对 10 份样品的测定, 经统计学检验, 吸光度之间差异有极显著意义, KBH₄ 还原法吸光度大于 SnCl₂ 还原法, 说明 KBH₄ 还原法灵敏度大于 SnCl₂ 还原法。KBH₄ 还原法与传统的 SnCl₂ 还原法测定结果差异无显著意义。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. 120-123.
- [2] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003. 330-331, 406-408.

新生儿有机磷中毒误诊为肺炎 1 例

A case of neonate organophosphorus poisoning misdiagnosed as pneumonia report

李凤君¹, 张淑香²

(1. 朝阳市中心医院, 辽宁 朝阳 122000 2. 朝阳发电厂职工医院, 辽宁 朝阳 122000)

1 病例介绍

患儿, 女, 日龄 3 d, 体重 3 kg, 2003 年 5 月 29 日入院。患儿足月顺产, 产后无窒息, 吃奶好。12 h 前突然哭闹不安, 拒乳, 继之喉间出现痰鸣声。在当地医院肌肉注射安痛定、地塞米松各 1/3 支, 无好转; 痰鸣声加重, 病后 7 h 开始喘憋, 呼吸困难, 口吐白沫。查体: T 36.5℃, P 120 次/min, R 60 次/min, 对刺激反应差, 双侧瞳孔等大正圆, 直径约 3 mm, 对光反应灵敏, 口周发绀, 口吐白沫, 口腔无蒜臭味, 双肺多量干鸣音及中量大中水泡音, 神经系统检查无异常。WBC $12.6 \times 10^9/L$, N 81.4%, L 14.3%。诊断: 新生儿肺炎。经吸氧、抗感染等治疗 8 h, 病情继续进展, 患儿呼吸节律不整, 呈抽泣样呼吸, 前囟饱满紧张, 双侧瞳孔缩小约 1 mm, 口鼻冒沫。患儿短时间内出现脑水肿、肺水肿及呼吸衰竭, 故对原诊断产生怀疑。经反复追问病史得知患儿穿的上衣 1 个月前被有机磷农药乐果污染, 急查血清胆碱酯酶活力为 15%, 立即脱去上衣, 用肥皂水彻底清洗皮肤和头发, 应用 20% 甘露醇降颅内压治疗, 在清除毒物及对症治疗同时, 应用阿托品首次 0.15 mg

静脉注射, 其后 0.1 mg 间隔 30 min 静脉注射 1 次, 解磷定 50 mg 溶于 10% 葡萄糖液 20 ml 中静脉滴注。经抢救治疗 2 h, 患儿喘憋减轻, 呼吸节律转规律。阿托品用至瞳孔散大, 肺部啰音消退, 逐渐延长用药间隔时间及减少药量。解磷定间隔 4 h 静脉滴注 2 次后, 随着病情的好转, 延长用药时间至停药。治疗 1 周痊愈出院。阿托品总用量 5.85 mg。

2 讨论

2.1 误诊原因分析 病史缺如, 患儿家长对有机磷农药经皮肤接触而中毒的途径不了解, 患儿穿着被有机磷农药污染的上衣却毫不介意, 故就诊时未问出毒物接触史。中毒症状不典型, 本病例在发病早期表现哭闹, 喘憋, 无瞳孔缩小、肌束震颤等典型的中毒表现, 以致误认为是呼吸系统疾病。对患儿临床表现缺乏全面分析, 仅抓住喘憋、口吐白沫、呼吸困难、双肺干痰鸣音及大中水泡音, 在病史缺如的情况下就盲目作出新生儿肺炎的诊断。一般接触有机磷农药引起中毒多发生在夏秋季节, 加之新生儿有机磷中毒少见, 故缺乏高度警惕性。

2.2 减少误诊的措施 提高对新生儿有机磷中毒的警惕性, 特别对急诊病例, 表现为神经、呼吸系统症状或有急性肺水肿者, 一定要在抢救的同时, 询问有机磷接触史; 提高识别典型中毒表现的能力, 中毒所致的毒蕈碱样作用表现喘憋, 支气管痉挛和分泌物增加, 严重者出现肺水肿。本病例发病短时间内喉间出现痰鸣音, 且迅速加重, 口吐白沫量多, 与新生儿肺炎的临床表现对比有所区别, 需认真分辨; 对可疑病例, 急检血清胆碱酯酶的活力, 是确定诊断、判断中毒程度、观察疗效及预后的重要指标。