

按样品处理方法, 于 60℃时微波萃取 5 10 15min 结果表明, 在上述 3种时间里, 峰面积基本一致, 在 5 min 时峰形更好, 因此本法采用微波萃取 5 min

2.3 洗脱溶剂的选择及洗脱效率

环己烷是 3,4-苯并芘的常用洗脱剂, 但它是非极性溶剂, 不能被微波加热, 不适合作微波萃取溶剂。微波萃取常用溶剂有乙醇、丙酮、二氯甲烷、乙腈等。综合考虑, 我们选择乙醇-环己烷混合溶剂作为 3,4-苯并芘的微波萃取溶剂。

取 3组玻璃纤维滤膜, 每组 6张, 分别涂渍 100 μg/m² 的 3,4-苯并芘标准液 10 20 50 μL, 即每组滤膜加入量为 1.0 2.0 5.0 μg。自然晾干, 放置过夜, 然后按样品处理步骤操作, 进样测定, 记录峰面积, 并与对应量的标准溶液峰面积相比较, 计算出洗脱效率和相对标准偏差 (RSD)。由表 1 可知低、中、高含量的洗脱效率均 > 95%。

表 1 不同 3,4-苯并芘含量的洗脱效率

加入量 (μg)	含量 (μg)						平均洗脱 效率 (%)	RSD (%)
1.0	0.98	1.00	0.94	0.96	1.01	0.90	96.5	4.0
2.0	1.87	2.04	1.97	1.90	1.84	1.82	95.4	4.4
5.0	4.72	4.87	4.79	4.80	4.73	4.76	95.6	1.2

2.4 样品稳定性实验

取 24张玻璃纤维滤膜分为 4组, 每组 6张, 涂渍 100 μg/L 的 3,4-苯并芘标准液 20 μL 后保存于 4℃冰箱中, 分别于第 1 3 5 7天取一组按本方法测定。根据保存天与第 1天测定值

之比值确定下降率和保存天数。结果表明第 7天下降率为 2.1%, 因此 4℃冷藏至少可保存 7 d

2.5 标准曲线线性、检出限和最低检出浓度

按照 1.5.5制作标准系列, 每个点重复测定 3次, 观察线性范围, 计算检出限。结果线性范围为 0~4.0 μg/mL 标准曲线方程 $Y = bX + a = 703344.7X - 2892.1$, 相关系数为 0.9999 检出限为 0.01 μg/mL 最低检出浓度为 2.8×10^{-5} mg/m³ (以采集 375L 空气计)。

2.6 应用实例

我们运用本法采集某铝业公司电解铝厂电解铝岗位和电极制作车间工作场所空气中的 90份样品进行测定, 结果电解铝岗位未检出 3,4-苯并芘, 电极制作车间工作场所低于 1.0×10^{-3} mg/m³, 与现场情况相符。

3 结论

实验结果表明, 采用微波萃取洗脱, 吹氮浓缩高效液相色谱法测定空气中 3,4-苯并芘, 洗脱效率高, 溶剂用量少, 操作时间短, 方法的线性范围、精密性、检出限等各项指标均能满足《工作场所空气中毒物检测方法的研究规范》的要求, 适合作为工作场所空气中 3,4-苯并芘的测定方法。

参考文献:

- [1] GBZ/T160.44-2004 工作场所空气中多环芳烃化合物测定方法 [9].
- [2] WS/T73-1996 工作场所空气中毒物检测方法研制规范 [9].

尿中铊的快速检测

Quick determination of thallium in urine

李惠玲, 马婧, 郝凤桐

LI Hui ling MA Jing HAO Feng tong

(首都医科大学附属北京朝阳医院职业病与中毒医学科, 北京 100020)

摘要: 用微波将尿样充分消解后, 利用原子吸收光谱仪测定尿中铊的含量。结果方法的测定下限为 1.38 μg/L, 样品加标回收率在 91.9%~99.0%之间。本方法能快速检测尿中铊的含量, 并节约试剂, 操作简单, 完全满足生物材料分析方法的研制准则 (尿样及血样) (WS/T68-1996) 的要求, 可作为尿铊的检测方法。

关键词: 微波消解; 尿铊; 石墨炉; 原子吸收

中图分类号: R446.12 Q614.373 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2009)01-0065-03

由于铊化合物无色无味, 近年来, 铊盐投毒案件频频发生, 且隐匿性强, 误诊率高, 引起了医疗行业及社会的广泛关注。因此, 快速进行铊中毒筛查, 有利于快速诊断和治疗,

降低死亡率。铊的主要检测方法有有机溶剂萃光度法和电位溶出法^[1]、原子吸收光谱法^[2,3]、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[4,5]。但 ICP-MS 成本较高, 普及较困难, 近年来原子吸收光谱仪已为许多单位利用。由于铊在尿中受到的干扰因素较多, 传统尿液的前处理方法多采用湿消解法。本文采用微波消解法将尿中的干扰物质消除, 用石墨炉原子吸收法检测尿中铊含量。该方法简便、快速、结果满意, 适合职业接触人群的筛查及急性中毒患者的筛查, 为临床相关病例的确诊提供依据。

1 材料和方法

1.1 原理

原子吸收光谱法是基于从光源发出的被测元素特征辐射通过原子蒸气时被其基态原子吸收, 由辐射的减弱程度测量元素含量的一种现代仪器分析方法。由于铊元素在波长 276.8 nm 下产生最大吸收, 本文将尿样进行消解后, 在 276.8 nm 波长下, 采用氘灯校正背景方式, 直接用石墨炉原子吸收光谱法测定铊含量。

收稿日期: 2008-04-01 修回日期: 2008-09-22

作者简介: 李惠玲 (1973-), 女, 主管检验师, 主要从事职业病与化学中毒的检验及研究工作。

1.2 仪器和试剂

岛津 AA-6800原子吸收光谱仪, 具石墨炉、氘灯校正背景装置, 光源为铊空心阴极灯。美国 CEM MARXSPRESS微波消解仪。DKQ-4型智能控温电加热器。实验用水为去离子水, 17~18.2MΩ·cm。硝酸, MOS纯。硝酸溶液, 1% (V/V)。铊标准溶液, 国家标准物质研究中心 (BW3154)。

1.3 样品采集、运输及保存

用聚乙烯塑料瓶收集尿液至少 50 ml 尽快测定相对密度后, 按 100:1加入适量硝酸, 常温下尽快运输。置于 4℃冰箱内可保存 2周以上。

1.4 分析步骤

1.4.1 样品预处理 取样 5.0 ml 加入 2 ml 硝酸, 用微波消解仪消化后, 放置在智能控温电加热器上赶酸至体积接近 1 ml, 取下放冷后用 1%硝酸溶液顶容至 10 ml 混匀后测定。

1.4.2 标准溶液的制备 将铊标准储备液 (1 000 μg/ml) 用 1%硝酸溶液逐级按比例稀释配制 1 μg/ml 工作溶液。按表 1所列步骤配制标准曲线。

表 1 铊标准曲线配制

标准编号	1	2	3	4	5	6
标准应用溶液加入量 (ml)	0	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6
正常人混合尿样 (ml)	5	5	5	5	5	5
标准溶液浓度 (μg/L)	0	5	10	20	40	60

混匀均按样品相同处理, 消化后用 1%硝酸溶液定容至 10ml

1.4.3 仪器操作条件 干燥: 60℃ 20s; 100℃ 15s; 灰化: 200℃ 20s; 400℃ 10s; 原子化: 1200℃ 4s; 停气; 清洗: 2 000℃ 3s

1.4.4 样品的测定 在最佳仪器操作条件下, 测定标准曲线, 由标准曲线查得待测尿铊的浓度。同时, 计算加标回收率进行质量控制。

2 结果

2.1 方法检出限、测定精密度、质控样分析结果 (见表 2、3、4)

表 2 方法检出限测定

编号	1	2	3	4	5	6	7	SD	检出限 (3σ)
ABS	0.003 2	0.002 8	0.003 3	0.002 7	0.002 8	0.002 9	0.002 5	0.000 275	1.38 μg/L

表 3 分析实际样品精密度

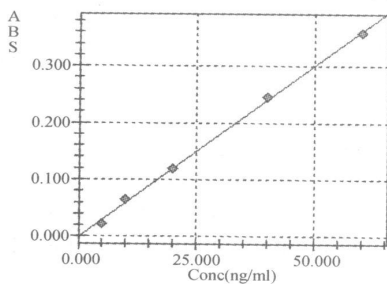
浓度 (μg/L)	吸光度						RSD
10	0.066 7	0.065 0	0.066 4	0.067 2	0.064 9	0.066 4	1.4%
50	0.317 7	0.342 7	0.339 7	0.326 6	0.321 3	0.315 8	3.5%
90	0.521 8	0.527 7	0.522 2	0.535 4	0.521 5	0.521 1	1.0%

表 4 质控样分析结果

加标浓度	测定浓度 (μg/L)	回收率 (%)
20	18.4	91.9
30	29.7	99.0
40	37.2	93.0
50	47.0	94.0

2.2 标准曲线及相关系数

曲线的相关性和仪器的灵敏度均能满足检测要求, 见图 1



$Y=0.00567X+0.00284 \quad r=0.9994$

图 1 铊标准曲线及相关系数

2.3 微波消解与湿法消解的比较 (见表 5)

表 5 两种消解方法时间、回收率、试剂用量比较表

	微波消解法	湿法消解
时间	1 h	2~3 h
回收率	91.9%~99%	75%~85%
试剂用量	2 ml 硝酸	3~4 ml 硝酸

3 应用实例

2007年 1月, 黄某在食用了购买的野猪肚后相继出现下肢不能动、全身毛发脱落等症状, 后取随机尿送我实验室检测尿铊。采用本法测定尿铊结果为 1.0893 mg/L, 确诊为铊中毒。于上海治疗, 效果不详。2007年 4~6月我院门诊收治 4名不明原因中毒的患者, 进行重金属筛查后尿铊严重超标。进行血液透析和血液灌流后尿铊明显降低, 临床症状明显好转。实验室快速准确的实验报告为临床诊断和治疗提供了有利的依据。

4 讨论

重金属铊 (Tl) 具有强烈的神经毒性, 对肝、肾、心肌也有明显毒性。铊及其化合物可经呼吸道、消化道和皮肤吸收, 吸收量与其水溶性有直接关系。人体吸收的铊在血清中不与蛋白质结合, 故可迅速分解至全身各组织器官, 并可透过血脑屏障和胎盘, 以肝、肾、肌肉、头发中含量最高, 且有蓄积性。铊主要经由尿液排出, 其次为粪便、乳汁、汗液等, 排出速率甚慢, 中毒后数月, 尿中仍可检出铊^[6]。尿铊可作为铊中毒的诊断指标。国内曾有铊中毒病案报道。近年铊中毒病例不断增多。尿铊检测有用湿法消解的文献报道^[2], 但该方法所需时间较长。本方法利用微波消解法消除尿中的干扰因素, 较传统方法快速、节约试剂, 回收率高且无需加基体改进剂, 仪器操作简单, 适合职业接触人群的筛查及临床相关病例的快速检测。

(下转第 79页)

也未做上岗前及在岗期间职业健康检查,当骨坏死病变已累及关节面出现临床症状和体征时,由于责任不清致使用人单位不愿承担治疗、赔偿责任。潜水员则选择放弃职业病诊断而不追究用人单位的责任。在职业健康检查中常碰到一些潜水员当被检查患有减压性骨坏死,被告知不能再从事潜水作业时,他们自认为自身无异常感觉,而不相信已经患了减压性骨坏死。I~II期减压性骨坏死常无临床症状和体征,所以不易引起潜水员的重视。有些已经患了减压病不宜从事潜水的潜水员为了能继续从事潜水作业而采取不理智、对自身健康不负责任的做法,体检时找人冒名顶替、弄虚作假,严重的干扰了职业健康检查工作。

3 职业性减压病的诊断与管理

职业病诊断工作是一项政策性很强,责任性很大,技术性要求很高,而且诊断程序必须按照国家职业病诊断标准进行的具有法律效应的工作。也是一项保护职业劳动者合法权益,使劳动者在患病后能够得到及时诊断、治疗和康复的有效措施。《中华人民共和国职业病防治法》第四十八条规定:“职业病诊断、鉴定需要用人单位提供有关职业卫生和健康监护等资料时,用人单位应当如实提供,劳动者和有关机构也应当提供与职业病诊断、鉴定有关的资料。”近些年,水产养殖捕捞业职业性减压病的患病人数呈上升趋势,且患病时年龄偏小,工龄偏短,而病情较重。我们职业病诊断机构在需要用人单位提供作业者的职业史证明材料和对其作业现场进行职业卫生调查时,常遇到少数用人单位因未与作业者签定劳动合同和未参加工伤保险,为了逃避责任,而不提供职业史证明材料、不配合现场调查等来妨碍职业病正常诊断工作。在这种情况下,我们只能在当地卫生监督部门和安全生产管理部门的协助下索取相关资料和现场调查。大连市职业病防治院物理因素诊断组在2001年至2007年间依据《职业性减压病诊断标准》(GB8782-1988 GBZ4-2006)共诊断水产养殖业职业性减压病病人47名(轻装便携式25名、轻装管供式4名、重装式18名),其中,慢性减压性骨坏死23名、急性脊髓型减压病24名。在这些诊断的病人中患病时年龄最小的只有22岁,工龄不足1年。慢性减压性骨坏死病人中II~III期11名,占48%。急性脊髓型减压病人均表现为胸段脊髓损伤的截瘫症状和体征,相当一部分病人丧失了劳动能力和生活能力。目前,职业性减压病已成为本地区的高发性职业病。《职业病防治法》第五十条规定:“职业病人依法享受国家规定的职业病待遇。用人单位应当按照国家有关规定,

安排职业病人进行治疗、康复和定期检查。”在这些已诊断的47名减压病人中,只有少数病人诊断后在我院建立病志进行治疗,大多数病人因各种原因只能在当地条件较差的村、镇或个体医疗点治疗,致使这部分病人的后续治疗、康复和定期检查得不到保障。

4 建立健全潜水作业的管理体制,强化预防为主的原则

潜水作业是一种高风险性职业,其特殊的作业环境常可导致潜水事故或疾病的发生。目前,急性脊髓型减压病和减压性骨坏死仍然是较为难治疗的疾病,对潜水员的健康危害极大。因此,职业健康监护和安全生产管理至关重要。

4.1 认真抓好潜水人员的职业卫生管理和职业健康检查工作。由于潜水捕捞人员是一个比较特殊的作业群体,大部分潜水人员又位居海岛生活和作业,交通不便,信息不畅,再加上潜水人员流动性大,用人单位用工不规范,给职业卫生管理和职业健康检查工作带来诸多不便。我们认为,要加强潜水人员的职业卫生管理,提高他们的职业健康防护意识,规范潜水作业操作规则,保障他们的正当权益,就必须各相关职能部门(专业技术培训、安全生产管理、职业卫生监督、职业健康防护)相互配合,协同工作。加强各部门之间的信息沟通和交流,及时反馈各部门的意见和建议,及时掌握潜水人员职业健康检查情况(上岗前、在岗期间、离岗时)及流动去向,准确掌握用人单位的用工情况。

4.2 加强对用人单位的监督管理,强化安全生产责任制。各级相关职能部门依据《劳动法》、《安全生产法》和《职业病防治法》加大对用人单位的用工方式、潜水员人数、职业健康检查制度、潜水操作规则、劳动合同和工伤保险的监管力度。督促用人单位建立和健全安全生产规章制度,设置安全保障专职或兼职人员并能得到定期培训和指导,督促用人单位定期安排潜水人员进行加压锻炼和职业健康检查,督促用人单位如实提供已患职业病人的职业史证明材料和其它相关资料。

4.3 完善和规范职业病人的治疗及管理。职业病人有依法享受国家规定进行治疗、康复和定期检查的权利。目前,仍有一部分减压病病人诊断后不能保证继续进行正规、系统的治疗,也使相关医疗机构无法掌握和判断病情变化。我们建议在潜水员相对集中的区域内建立加压舱,保证潜水员患病后在最短的时间内得到及时、有效的治疗。对潜水人员要采取强制性工伤保险,使患病后的治疗、康复得到保障。医疗卫生主管部门要加大对职业病防治机构的扶持,提高职业病人的治疗和康复的能力。

(上接第66页)

参考文献:

- [1] 沈文英,张荣坤. 阳极溶出伏安法测定尿中痕量铊[J]. 厦门大学学报自然科学版, 1984, 33: 365
- [2] 刘若曼,孟娟. 职业性铊中毒患者尿铊和血铊的动力学观察[J]. 卫生毒理学杂志, 2004, 18: 60
- [3] Kreislin E, Hodel CM, Schugast H. Progress in diagnosis of chronic toxic metal poisoning by hair analysis [J]. Toxicology Letters, 1996, (88): 84

- [4] 王耐芬. ICP-MS检测铊中毒事件中的痕量铊[J]. 质谱学报, 2002, 22: 3
- [5] Sabbioni E, Minoja C, Rancchi A, et al. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European Union. VII. Thallium in the Italian population [J]. Science of the Total Environment, 1994, 158 (1-3): 227-230
- [6] 夏元润. 化学物质毒性全书[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1991: 122-123