· 专题研究 ·

石墨炉原子吸收光谱法测定尿中锑

张　涛　顾向荣

锑及其氧化物常用于防火织物、防火涂料和工程塑料中。长期吸入高浓度锑,可引起溶血性贫血急性肾功能衰竭[1]、尘肺和金属烟热;皮肤接触高浓度的锑可致皮肤损害,引起发痒、发红、水泡等,三氧化二锑可引起皮肤干燥和皲裂,亦可出现皮炎式湿疹[2]。

尿中锑的测定方法有比色法[3]、氢化物原子吸收法[4]和石墨炉原子吸收光谱法[5]等,这些方法都需繁杂的前处理。陈淑怡等用平台石墨炉原子吸收光谱法直接测定尿中锑[6]。本文用石墨炉原子吸收光谱法,样品经酸化后加入镍基体改进剂直接进样。用塞曼效应扣除背景,以克服尿基体的干扰,用标准曲线法直接测定。

1　实验方法

1. 1　仪器

1. 1. 1　日立 180-80型塞曼效应原子吸收分光光度计、HCL-I型锑空心阴极灯、热解涂层石墨管、微量取样器。

1. 2　试剂

1. 2. 1　锑标准储备液　1ml= 100μg,国家标准物质研究中心提供。临用时用亚沸水稀释成 1ml= 1.0μg 锑的标准溶液。

1. 2. 2　基体改进剂　称取 4.94g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,加少许 1% 硝酸溶液溶解并定溶至 100ml 此液 1ml= 10mg Ni。

1. 2. 3　硝酸　GR, 北京化工厂。

1. 2. 4　氩气　99.99%,北京普莱克斯气体有限公司。

1. 3　本试验所用水为亚沸水。

1. 4　实验中所用的聚乙烯瓶和各种玻璃器皿在使用前,均用 20% 硝酸浸泡过夜,用水冲净后凉干备用。

1. 5　尿样的采集

用聚乙烯瓶采集尿样约 100ml,摇匀后测量比重,加硝酸使其酸的浓度为 1% (V/V),保存在 4℃冰箱中。

1. 6　标准曲线的制备

取正常人尿液 3~5份混合加硝酸酸化备用,按表 1制备标准系列。

表 1　标准工作曲线制备

编　　号	0	1	2	3	4
锑标准液 (1.0μg/ml) (ml)	0.00	0.08	0.16	0.24	0.32
镍基体改进剂 (ml)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
水 (ml)	0.80	0.72	0.64	0.56	0.48
混合尿 (ml)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
锑浓度 (μg/L)	0.00	40.00	80.00	120.00	160.00

将各管充分混匀,按表 2所列仪器条件进行测定,各管的吸光度减去"0"管的吸光度后,绘制尿锑标准曲线。

表 2　仪器工作条件

	石墨炉加温程序	温度 (℃)	时间 (s)
波　长: 217.6nm	干　燥	80~120	30
狭　健: 0.4nm	灰　化	300~1 100	10
灯电流: 7.5mA	灰　化	1 100~1 100	20
Ar流量: 220ml/min	原子化	2 600	4
原子化时停气	清　理	2 700	2
背景校正: 塞曼效应			
进样量: 10μl			

1. 7　尿样的测定

尿样充分混匀,吸取 1.0ml于具塞离心管中,加镍基体改进剂 0.2ml, 加水 0.8ml, 充分混匀。同时制备

作者单位: 100093　北京市化工职业病防治院 (张涛),北京市劳动卫生职业病防治研究所 (顾向荣)

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

试剂空白管。按制备标准曲线的条件,取稀释尿样 10μl 注入石墨管中,测定吸光度,样品的吸光度减去试剂空白管吸光度后,在标准曲线上求得锑的浓度。

2　结果与讨论

2.1　原子化温度选择

原子化温度曲线见图 1,锑浓度为 100μg/L,可见原子化温度在大于 2 600℃后趋于稳定,本法取原子化温度为 2 600℃.

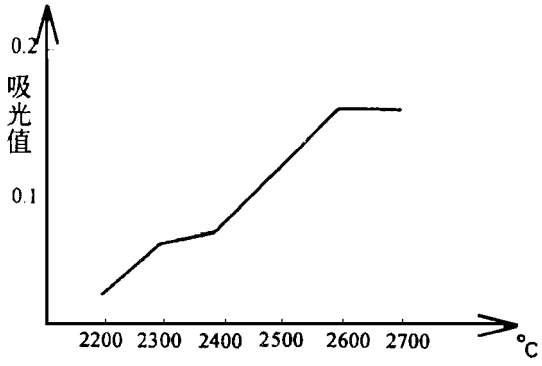

图 1　原子化温度

2.2　灰化温度选择

灰化阶段是样品在原子化前,消除干扰因素的重要过程,由图 2可见灰化温度在 1 100℃时吸光度最高,1 200℃开始下降,故灰化温度采用 1 100℃。

2.3　镍基体改进剂浓度选择

尿液的成分非常复杂,且不稳定,一些离子对锑的测定有干扰,用镍作为基体改进剂可克服干扰,其原因在于锑与镍生成了热稳定的合金,通过实验证明在含有 100μg/L锑的尿样中,镍的含量在 500~2 000mg/L时吸光度趋于稳定,见图 3 考虑到尿液的复杂性,本文的测试样品中镍浓度采用 1 000mg/L.

2.4　方法的线性范围

检出限用混合尿液加镍基体改进剂所制备的标准曲线表明,测试样中锑的浓度为 0.0~160.0μg/L,回归方程为: $\hat{Y} = -0.00194 + 0.000828X$, $r = 0.9989$

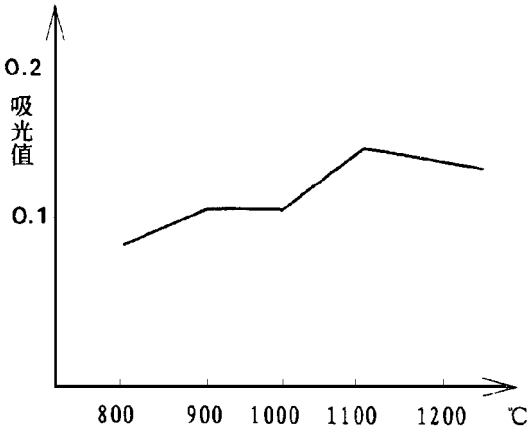

图 2　灰化温度曲线

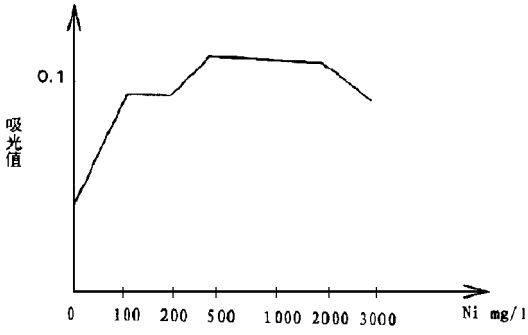

图 3　镍浓度选择曲线

检出限为 1.48ng/ml.

2.5　共存离子的影响

根据锑作业现场情况及尿中所含的主要微量元素的情况,做共存元素的干扰实验,其结果是当 Na^+ 浓度为 5 000mg/L, K^+ 浓度为 2 000mg/L, Ca^{++} 浓度为 1 000mg/L, Mg^{++} 浓度为 1 000mg/L, Fe^{++} 的浓度为 2 000mg/L时对本测定无干扰。

2.6　精密度实验

用正常健康人的混合尿样,并加入一定量锑标液,分高中低三种浓度,每天测定 3次,求出均值连续测定 5天,结果见表 3

表 3　精密度测试结果

加锑量 (μg/L)	吸光度					平均值	CV (%)
400	0.0924	0.0847	0.0903	0.0894	0.0847	0.0883	3.9
100	0.0394	0.0386	0.0421	0.0406	0.0401	0.0402	3.3
50	0.0215	0.0206	0.0252	0.0234	0.0218	0.0225	8.1

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

2. 7 回收率

取含一定浓度锑的尿样，分别加入不同量的锑标准液，然后进行测定，回收率在 99.9% ~ 103.6%，见表 4

表 4　尿样加标回收率

尿锑本底 (μg/L)	样本数	锑加入量 (μg/L)	锑测得量 (μg/L)	平均回收率 (%)
	6	20.00	20.72	103.6
45.34	6	80.00	81.44	101.8
	6	160.00	159.70	99.8

2. 8 方法准确度试验

用国家一级标准物质 GBW 0901人发，测定其锑的含量。测定结果为 0.209μg/g，与给定值 0.21μg/g相符。

2. 9 尿样的保存

用聚乙烯瓶采集尿样后立即测定其比重，然后加硝酸使其酸化，酸浓度为 1%。将样品分为三组于 4℃保存，观察锑含量的稳定性，结果见表 5

由此可见，上述酸化尿样贮于 4℃冰箱中至少可保存二周。

表 5　样品的稳定性实验结果

	第一组			第二组			第三组		
	第 1天	第 4天	第 14天	第 1天	第 4天	第 14天	第 1天	第 4天	第 14天
尿锑均值 (μg/L)	5.22	5.40	5.17	16.60	16.20	15.70	20.44	19.54	18.64
相对误差 (%)	—	3.4	1.0	—	2.4	5.4	—	4.4	8.8

2. 10 方法现场应用

本方法应用于某工程塑料厂母粒料生产中接触三氧化二锑的工人尿锑测定，锑浓度为 15.1~ 94.2μg/L，同时测定了非接触人员 30人尿中锑的含量 (0.18 ~ 9.0μg/L)，均值为 3.82μg/L。接触组尿锑浓度明显高于非接触人员。

本方法所采用的石墨管很关键，我们的体会是用热解涂层石墨管为好，否则会影响重现性。

3 参考文献

1 王世俊，主编. 工业卫生与职业病学. 北京: 化工出版社，1990, 279

2 夏元洵，主编. 化学物质毒物全书. 上海: 上海科学技术文献出版社，1991, 108

3 周恒铎，主编. 职业中毒检验. 北京: 人民卫生出版社，1976, 191

4 线引林，主编. 空气采样与分析方法. 北京: 人民卫生出版社，1982, 641

5 Sergio Costautini, el al. The Analyst, 1985, 110 (11): 1355

6 陈书怡，等. 光谱学与光谱分析. 1992, 12 (4): 63

(收稿: 1996-01-30 修回: 1996-06-30)

氯作业工人职业危害调查

包头医学院卫生系　高　梅
海局矿务局总医院　高　彤

本文对化工厂及自来水厂 218名氯作业工人进行了健康调查，现将结果报告如下。

化工厂采用隔膜法制碱，主要原料为食盐，工序为化盐、电解、蒸发、干燥、氯气处理和固碱合成。氯作业工人年龄 18~ 45岁，平均年龄 31.5岁，工龄 1~ 28年，平均工龄 8.13年，其中男 108人，女 110人。另选不接触氯而条件相近的 220人为对照组，年龄性别构成同接触组。

化工厂及自来水厂环境中氯测定均值均未超过标准，仅个别情况下超标 1.42~ 4.84倍。结果表明长期在这种较低浓度氯环境下工作可使工人发生程度不同的神衰综合症 (41.3%，对照组 5%)，呼吸系统症状 (45%，对照组 8.2%)，消化系统症状 (23.4%，对照组 3.2%)，皮肤粗糙、痤疮，牙齿过敏、牙齿酸蚀症、心电图及 X线胸部检查异常与对照组相比差异也有显著意义。

(收稿: 1995-06-20 修回 1996-03-11)

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk