

· 监测与检验 ·

微波消解 双道原子荧光光谱法同时测定血中的汞和砷

Simultaneous determination of mercury and arsenic in blood with microwave digestion dual channel atomic fluorescence spectrometry

杨福成, 裴雯

YANG Fu cheng PEI Wen

(重庆市职业病防治院, 重庆 400060)

摘要: 采用 一次性微波消解 氢化物发生原子荧光光谱法, 同时测定血中汞、砷。该方法具有取样品量少、操作简单、时间短、灵敏度高 等优点。

关键词: 微波消解 双道 原子荧光光谱法; 汞; 砷

中图分类号: O614.243 O613.63 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2008)03-0196-03

生物材料中汞含量测定为急性汞中毒诊断及鉴别诊断最可靠依据, 人体在摄入汞后血汞迅速升高, 可作为诊断的可靠指征。汞接触者, 血砷、尿砷增高可作为病因学诊断的参考指标。目前, 汞和砷常见的分析方法主要有比色法、分光光度法、原子吸收法等。这些方法均存在操作复杂, 分析时间长, 灵敏度低, 样品处理繁琐且待测元素易损失等缺点。微波消解是一种崭新的样品预处理技术, 已成功应用于多个领域的样品处理^[1,2]。本文采用一次性微波消解 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定血中汞、砷, 具有取样品量少、操作简单、时间短、试剂用量少、灵敏度和准确度高 等优点。

1 材料与 方法

1.1 仪器

AFS230E型双道原子荧光光度计 (北京海光仪器公司); 汞、砷编码空心阴极灯 (北京有色金属研究总院); MDS6型温压双控微波消解仪, ECH-1型电子控温加热板 (均为上海新仪微波化学科技有限公司)。

1.2 试剂

硝酸、盐酸, 均为优级纯。高氯酸、硼氢化钾、氢氧化钠、硫脲、抗坏血酸, 均为分析纯。试验用水为去离子水 (电阻为 18.24 MΩ), 实验所用器皿需经 1+1硝酸浸泡过夜后洗净待用。混合还原剂 (100 g/L硫脲和 100 g/L抗坏血酸): 10 g硫脲加约 80 mL冰, 加热溶解, 待冷却后加入 10 g抗坏血酸, 加水至 100 mL 储存在棕色瓶中, 可保存 1个月。20 g/L硼氢化钾溶液: 称取 2 g氢氧化钠溶解于水中, 加入 8 g硼氢化钾, 加水稀释至 400 mL 稀释液; 1+1盐酸。载流液: 5% (V/V) 盐酸。汞、砷标准储备液: 汞 1 000 μg/mL (GBW08617)、砷 1 000 μg/mL (GBW08611) 均为国家标准物

质中心提供。汞、砷标准应用液: 临用前将汞、砷标准储备液分别用 5+95盐酸逐级稀释, 最后稀释为含汞 100 μg/L、砷 500 μg/L的混合标准应用液。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的采集 依次用 3% (V/V) 硝酸溶液、去离子水、碘酒、75%乙醇清洗皮肤, 用通过检验的同一批号的一次性注射器抽取静脉血 0.5~1.5 mL 立即盛于通过检验的肝素抗凝瓶中混匀。

1.3.2 试样预处理 准确吸取 0.25~0.50 mL混匀样品于微波消解系统配备的聚四氟乙烯溶样杯中, 加入 3 mL硝酸、0.3 mL高氯酸、1.5 mL冰混匀, 密闭后置于微波消解炉中, 同时做 2个试剂空白。微波消解条件见表 1。消解完成后, 让消化罐于室温下自然冷却 卸压, 取出内杯置于电子控温加热板上, 130℃以下赶酸至近干。冷却后用适量水多次将消解液转移至 10 mL具塞比色管中, 加入 1+1盐酸 1.0 mL 混合还原剂 1.0 mL再用水定容至刻度 混匀。室温放置 30 min后测定。

表 1 微波消解条件

步骤	压力 (MPa)	时间 (min)	功率 (W)
1	0.3	2	400
2	0.6	2	600
3	1.0	4	600
4	1.4	5	600

1.3.3 汞、砷标准系列的配制 取 1只 100 mL和 5只 25 mL的容量瓶, 分别加入汞、砷混合标准应用液 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50 mL 再分别向 5只 25 mL容量瓶中加入 1+1盐酸 2.5 mL 混合还原剂 2.5 mL 100 mL的容量瓶中加入 10 mL 1+1盐酸、10 mL混合还原剂, 最后用水定容混匀, 室温放置 30 min后测定。定容后汞 (砷) 标准系列分别为 0.00 (0.00)、0.40 (2.0)、0.80 (4.0)、2.0 (10.0)、4.0 (20.0)、6.0 (30.0) μg/L

1.3.4 仪器工作参数见表 2

2 结果与 讨论

2.1 仪器参数的选择

光电倍增管负高压和灯电流的增大均能增加荧光强度, 但过高的负高压会产生较大的噪声, 影响测定重现性。灯电流越大, 灵敏度越高, 但灯电流大会降低灯的使用寿命。通过实验本文选择负高压为 270 V, 灯电流汞为 30 mA 砷为

收稿日期: 2007-04-10 修回日期: 2007-09-17

作者简介: 杨福成 (1965-), 男, 副主任技师, 主要从事卫生理化检验工作。

表 2 仪器工作参数

项目	仪器参数	项目	仪器参数
负高压 (V)	270	载气流量 (m l/min)	400
原子化器温度 (℃)	200	屏蔽气流量 (m l/min)	1 000
原子化器高度 (nm)	8	读数时间 (S)	10
汞灯电流 (mA)	30	延迟时间 (S)	1
砷灯电流 (mA)	60	重复次数	1
读取方式	Peak Area	采样及注入泵速 (r/min)	100
测量方式	Std Curve		

60 mA时, 可以得到很好的线性及灵敏度。载气流量过大会稀释原子浓度, 降低灵敏度; 过小难以将气体混合物迅速带出。本文选用 400 ml/min载气流速, 1 000 ml/min屏气流速。

2.2 样品消解条件的选择

由于血液样品成分复杂, 有机物含量多, 常压下用酸不易被消解完全, 特别是汞元素易损失。微波消解是近年来新出现的样品消解手段, 其特点是时间短, 试剂用量少, 无污染, 元素不易损失。由于过氧化氢与血液样品产生大量泡沫, 因此采用硝酸-高氯酸混酸消解。经试验, 本文方法消解 0.25~0.50 ml血液样品, 最后消解液呈无色透明。电热板赶酸时, 温度不能过高 (以 130℃左右为宜), 以防汞损失, 同时应将样品消化后的余酸赶尽, 以防硝酸氧化以后加入的硫脲和抗坏血酸。

2.3 盐酸浓度的选择

氢化物反应要有一定的酸度, 当盐酸浓度在 2%~20%

时, 汞、砷的荧光强度变化不大, 但盐酸浓度低于 2%时, 荧光强度显著降低。在 5%盐酸介质中测定汞、砷混标系列线性良好。

2.4 硼氢化钾浓度的选择

实验发现, 硼氢化钾浓度低于 10 g/L时, 汞测定荧光强度高, 而砷荧光强度较低, 这主要由于汞只需要还原为气态, 不需生成氢化物, 而砷需生成气态氢化物才能被载气带入原子化器, 而过高的硼氢化钾产生大量氢气, 稀释了汞蒸气和氢化物浓度而使灵敏度下降。本文选择 20 g/L的浓度时, 汞和砷均可达到满意结果。

2.5 方法的线性范围及检出限

本实验条件下线性范围: 汞 0.0~6.0 μg/L, 回归方程 $Y=54.0\ 2X-15.96$ 相关系数 $r=0.999\ 2$ 砷 0.0~30.0 μg/L, 回归方程 $Y=146.6X-21.74$ 相关系数 $r=0.999\ 8$ 检出限: 对试剂空白连续进行 11次荧光强度测定, 其检测限按 $DL=3SD/K$ 计算出汞、砷的检出限分别为 0.009 6、0.042 μg/L, 以 0.50 ml样品消解定容至 10 ml, 样品最低检出浓度为汞 0.19 μg/L, 砷 0.84 μg/L。

2.6 精密度实验

分别对含汞 0.4、2.0 μg/L, 含砷 2.0、10.0 μg/L的混合标准溶液按本方法连续 11次进样, 进行精密度实验, 结果见表 3。由表 3可知汞、砷的相对标准偏差分别为 1.58%~2.03%、0.51%~0.92%。

表 3 精密度实验

元素	浓度 (μ g/L)	荧光强度											RSD (%)	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		均值
Hg	0.4	172.4	176.7	177.6	173.5	179.9	174.7	177.9	180.3	179.2	175.3	180.3	177.1	1.58
	2.0	1 044.2	1 015.6	1 028.3	1 054.2	1 064.1	1 027.9	1 064.9	1 023.7	1 076.1	1 064.7	1 069.2	1 048.4	2.03
As	2.0	269.6	268.5	270.3	267.1	270.5	265.7	264.8	263.5	264.6	267.8	269.2	267.4	0.92
	10.0	1 462.7	1 449.5	1 457.3	1 447.6	1 469.1	1 445.9	1 452.3	1 453.7	1 461.5	1 459.2	1 463.7	1 456.6	0.51

2.7 回收率实验

应用本法对样品进行加标回收实验, 在线性范围内, 对同一样品加入低、中、高 3种浓度的汞、砷标准溶液, 结果见表 4。

表 4 样品加标回收实验

元素	本底值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	测得值 (μg/L)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
Hg	1.12	0.40	1.53	102.5	105.2
		2.0	3.27	107.5	
		4.0	5.34	105.5	
As	6.54	2.0	8.51	98.5	98.3
		10.0	16.50	99.6	
		20.0	25.90	96.8	

2.8 样品的稳定性实验

取汞、砷接触者的混合血样, 分成 4组, 每组 6份, 当天测定 1组, 其余在 4℃冰箱中保存, 分别于第 3、7、14天各测定 1组, 计算各组均值与当天测定均值的比较, 结果见表 5。各相对偏差均在 10%以内, 说明样品于 4℃冰箱中可保存 14 d。

表 5 样品的稳定性实验

保存时间	样本数	汞		砷	
		测定均值 (μg/L)	相对偏差 (%)	测定均值 (μg/L)	相对偏差 (%)
当天	6	32.6	—	56.3	—
第 3天	6	32.1	1.53	55.7	1.07
第 7天	6	31.7	2.76	54.8	2.66
第 14天	6	30.3	7.06	52.6	6.57

2.9 方法的应用

采用本方法测定了汞、砷接触者血样各 15例, 正常人群血样 17例, 结果见表 6。测定结果与实际样品相符合。

表 6 方法的应用

样品类别	例数	汞		砷	
		测定范围 (μg/L)	测定均值 (μg/L)	测定范围 (μg/L)	测定均值 (μg/L)
接触者	15	4.35~48.36	33.72	23.56~87.48	47.23
正常人群	17	0.36~2.82	1.29	1.56~6.34	2.76

3 小结

微波消解 氢化物发生原子荧光光谱法同时测定血液中汞和砷, 具有操作简便、快速、灵敏、准确度和精密度高、易挥发元素损失少、污染小、消化完全等优点, 值得推广应用。

参考文献:

- [1] 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: 341-342.
[2] 李淑花, 王保成. 连续测定化妆品中微量汞、砷、铅的方法研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16 (4): 448-449.

石墨炉原子吸收法测定工作场所空气中的镉

Determination of cadmium in workplace air with graphite electrode atomic absorption spectrometry

张金环

ZHANG Jin-huan

(青海省疾病预防控制中心, 青海 西宁 810007)

摘要: 以微孔滤膜浓缩采集工作场所空气中的镉, 用酸消解后, 进样于石墨炉, 测定镉的含量。该方法的检出限为 $0.13 \mu\text{g/L}$, 精密度在 $3.25\% \sim 6.78\%$, 消化回收率在 $94.5\% \sim 98.6\%$ 之间。

关键词: 石墨炉; 原子吸收; 工作场所; 镉

中图分类号: R122.1 O614.242 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2008)03-0198-02

目前, 对于作业场所空气中镉及其化合物的测定, 国家标准检验方法是火焰原子吸收法^[1]。笔者采用了石墨炉原子吸收法测定工作场所空气中的镉, 取得了较好的结果, 现报告如下。

1 材料和方法

1.1 仪器

日立 Z2700型单体石墨炉原子吸收光谱仪 (日本); 7J0-8880型热解涂层石墨管 (日本); 镉空心阴极灯 (国产); 高纯氩气。

1.2 试剂

实验用水为去离子水; 镉标准溶液, 用光谱纯镉棒配制成为 1 mg/mL 镉标准储备液, 逐级稀释成 $25 \mu\text{g/L}$ 标准应用液; 硝酸 (HNO_3) 优级纯; 高氯酸 (HClO_4) 优级纯。

1.3 仪器工作条件

波长: 228.8 nm ; 灯电流: 4 mA ; 光谱通带: 1.3 nm ; 积分时间: 5 s ; 进样量: $20 \mu\text{L}$; 信号测量方式: 峰高, 交流纵向塞曼背景校正。石墨炉工作程序见表 1。

1.4 样品的采集

1.4.1 短时间采样 将装好微孔滤膜的铝合金采样夹, 以 5 L/min 的流量采集 15 min 空气样品。

1.4.2 长时间采样 将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹, 以 1 L/min 的流量采集 $2 \sim 8 \text{ h}$ 空气样品。

1.4.3 个体采样 将装好微孔滤膜的小型塑料采样夹佩戴在检测对象的前胸上部, 以 1 L/min 的流量采集 $2 \sim 8 \text{ h}$ 空气样品。

表 1 石墨炉工作程序

步骤	阶段	开始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	结束温度 ($^{\circ}\text{C}$)	斜坡时间 (s)	保持时间 (s)	氩气流速 (mL/min)
1	干燥	50	100	40	0	200
2	干燥	100	140	40	0	200
3	灰化	300	300	20	0	200
4	原子化	1500	1500	0	5	30
5	净化	1800	1800	0	4	200
6	冷却	0	0	0	10	200

1.5 分析步骤

1.5.1 样品预处理 将采过样的滤膜放入 100 mL 三角烧瓶中, 加入 5 mL 消化液 (硝酸 高氯酸 = $9:1$), 在电沙浴上加热消解, 保持温度在 200°C 左右, 待消化液基本澄清透明时, 取下冷却, 用纯水少量多次转移至 100 mL 容量瓶中, 并定容至 100 mL 摇匀, 供上机测定。

1.5.2 标准溶液的绘制 分别吸取镉标准应用溶液 0.05 、 0.10 、 1.5 、 2.0 、 3.0 mL 于 25 mL 容量瓶中, 用 1% HNO_3 定容至刻度, 摇匀, 分别配制成 0.05 、 0.10 、 1.5 、 2.0 、 $3.0 \mu\text{g/L}$ 的标准系列。选择仪器最佳测定条件, 自动进样石墨管, 进样量为 $20 \mu\text{L}$, 测定其吸光度。

1.5.3 样品测定 按仪器设置最佳条件测定样品及空白样品的吸光度, 将样品吸光度值减去空白样品吸光度值, 由标准曲线求得样品中镉的含量。

1.5.4 计算 $X = 100 C/V_0$

X ——空气中镉的浓度 (mg/m^3); C ——标准曲线上查出的处理液浓度 ($\mu\text{g/L}$); V_0 ——标准采样体积 (L)

2 结果与讨论

2.1 消化液的选择

取 10 张微孔滤膜, 分别加入 $25 \mu\text{g/L}$ 的镉标准应用溶液 1.0 mL 平均分为两组, 分别加入 $5.0 \text{ mL HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ($9+1$) 混合酸^[3]和 5.0 mL HNO_3 , 比较两种消化液的消解处理方法。前者消化回收率在 $90\% \sim 100\%$ 之间, 后者回收率在 80% 左右。因此, 选用混合酸消化液为佳。

2.2 原子化条件的选择

分别选用 1100 、 1300 、 1500 、 1800°C 为原子化温度, 对 $1.0 \mu\text{g/L}$ 的镉标准应用溶液进行测定。当原子化温度 1500°C 时, 可以得到比较好的峰形。

收稿日期: 2007-07-03 修回日期: 2007-09-01

作者简介: 张金环 (1965-), 女, 理化检验主管技师。