

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 μg/L, 精密度在 3.25% ~ 6.78%, 消化回收率在 94.5% ~ 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); 高纯氦气。

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 μg/L 标准应用液; 硝酸 (HNO₃), 优级纯; 高氯酸 (HClO₄), 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 μl; 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 2~8 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 2~8 h 空气样品。

表 1 石墨炉工作程序

步骤	阶段	开始温度 (°C)	结束温度 (°C)	斜坡时间 (s)	保持时间 (s)	氦气流速 (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、0.1、0.15、2.0、3.0 ml 于 25 ml 容量瓶中, 用 1% HNO₃ 定容至刻度, 摇匀, 分别配制成 0.05、0.1、0.15、2.0、3.0 μg/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 μl, 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/m³); C——标准曲线上查出的处理液浓度 (μg/L); V₀——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 μg/L 的镉标准应用溶液 1.0 ml, 平均分为两组, 分别加入 5.0 ml HNO₃ + HClO₄ (9+1) 混合酸^[3]和 5.0 ml HNO₃, 比较两种消化液的消解处理方法。前者消化回收率在 90% ~ 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 μg/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。

2.3 基体改进剂的选择

为了消除基体干扰,笔者采用不加基体改进剂,加磷酸二氢铵溶液(优级纯,20 g/L)^[2]和磷酸二氢铵(优级纯,20 g/L)与硝酸镁(优级纯,50 g/L)等体积混合液^[3]作为基体改进剂,对微孔滤膜做加标回收实验,结果发现用磷酸二氢铵溶液作为基体改进剂时,加标回收率在94.5%~98.6%为最佳。且同浓度标准曲线系列吸光度值最大。因此,本方法采用先进样、后加磷酸二氢铵溶液基体改进剂于石墨管中进行测定。

2.4 石墨炉工作程序选择

将原来干燥阶段1个步骤的由开始温度80℃到结束温度140℃的斜坡时间40 s改为干燥阶段分为2个步骤,所得样品峰形为标准对称单峰,无杂峰和拖尾现象。因此,达到样品完全干燥无飞溅损失效果。

2.5 方法的线性范围及检出限

用1.0%硝酸配制0.05、1.0、1.5、2.0、3.0 μg/L镉标准溶液,绘制标准曲线,回归方程: $y = 0.0288 + 0.1515x$ 相关系数 $r = 0.9996$ 按照最佳测定条件,重复测定(10次)空白微孔滤膜测定值3倍标准差所相应的待测物浓度确定为检出限。经计算,该方法的检出限为0.13 μg/L,最低检出浓度为 1.7×10^{-4} mg/m³ (以采集75 L空气样品计算)^[1]。

2.6 精密度实验

分别取0.5、1.0、2.0 μg/L镉标准溶液,每天每种浓度测定2次,重复测定6 d 3个浓度组的相对标准偏差分别为6.78%、3.25%、4.59%^[1]。

2.7 消解效率的测定

取18份空白微孔滤膜,分为3组,每组6份,分别加入

镉标准溶液0.05、0.1、0.2 μg 放置过夜,按照样品预处理的的操作过程进行操作,最后定容至100.0 mL,同时,做试剂空白和滤膜空白,计算前减去空白值,计算消解效率。消解效率在93.4%~95.6%之间,相对标准偏差在0.92%~2.68%之间。

2.8 干扰实验

在生产现场和使用现场中可能共存的Al³⁺、Fe³⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Sr²⁺等元素,在该测定条件下,均不产生干扰。

2.9 本法与国标法比较实验

我们按国家CDC职业卫生中毒所下发编号20060150职业卫生检测实验室质量控制盲样考核微孔滤膜分别进行本法与国标法比较实验,本法结果为13.34 μg/张,与国标法(12.88 μg/张)比较差异无统计学意义,考核结果均合格。

3 小结

实验结果表明,该法用微孔滤膜对工作场所空气中的镉及其化合物的测定方法的最低检出浓度为 1.7×10^{-4} mg/m³ (以采集75 L空气样品计算)。溶液浓度在0.0~3.0 μg/L之间线性关系良好,灵敏度高,回收率高,精密度高,各项技术指标符合方法学要求,完全适用于工作场所空气中镉及其化合物的测定。

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: 39-41.
- [2] GB/T5009.1~5009.100-2003 食品卫生检验方法·理化部分(一). 镉的石墨炉原子吸收光谱法 [S].
- [3] GB/T5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法·金属指标: 镉的无火焰原子吸收分光光度法 [S].

汞中毒伴脱发 1例报告

A case of mercury poisoning with alopecia

张海东, 温秀云

(沈阳市第九人民医院, 辽宁 沈阳 110024)

1 病例介绍

患者,女,39岁,无业,因服用含汞“秘方”一个半月,头发全秃入院。该患间断皮肤瘙痒,偶伴红丘疹两月余,经人介绍服用治牛皮癣“秘方”,一个月后头发成束脱落伴低热、头痛、恶心、腹泻、口腔溃疡,再服半月头发全秃,停药。医疗纠纷2个月经法律部门检验“秘方”为汞制剂(何种汞与量不详),不含砷,经介绍来我院治疗。患者既往健康,期间无服用其他药物史。

入院体检: T36.6 P72次/min R16次/min BP120/80 mmHg 发育正常,意识清,活动自如。皮肤黏膜未见出血点及皮疹,皮肤不干燥,头发完全脱落,眉毛无脱落。口腔黏膜无溃疡,表浅淋巴结不肿大,双肺呼吸音清,心音纯整,腹部、肾区无触、叩痛。睑颤(+),舌颤(±),指颤(±)。生理反射正常,病理反射未引出。

实验室检查:血、尿、便常规及肝、肾功能检查和胸部X线、心电图、肾彩超检查均无异常。尿汞0.54 μmol/L(正常值0.25 μmol/L),诊断为亚急性汞中毒。

治疗与转归:予二巯丙磺钠0.25 g 2次/d 肌内注射,第1天驱汞后尿汞为0.96 μmol/L,连续3 d后间隔4 d验尿汞为0.27 μmol/L,第二疗程(3 d)药量减半,间歇尿汞0.1 μmol/L,驱汞同时予对症治疗,住院20 d自觉症状消失,头发稀少,绒毛再生出院。出院1个月后随访,见头发已全部再生为棕黄色,较细,长约1.5~2 cm。

2 讨论

汞中毒引起脱发乃至全秃,实属罕见。本病例诊断为汞中毒的主要依据如下:(1)患者39岁,既往健康,因皮肤瘙痒服用汞制剂一个半月引起脱发等临床表现;(2)患者入院尿汞超过正常2倍多,不是很高,此时患者已脱发2个月,期间已经尿自然排出一定量汞,症状、体征也会逐渐减轻;(3)经住院驱汞治疗,患者症状消失,头发再生;(4)因医疗纠纷,经可靠检验“秘方”含汞不含砷。综上,认为该患脱发为汞中毒所致。

近年采用“偏方”、“秘方”治疗各种病症引起中毒已不少见,除向病人宣传、教育不要轻信外,建议相关部门对无证行医及某些“偏方”、“秘方”要严查严管。