

· 监测与检验 ·

石墨炉原子吸收光谱法测定尿中铬的方法改进

Improvement of chromium determination in human urine by GFAAS

宋为丽, 王敏, 艾中元, 王瑛

SONG Wei-li WANG Min AI Zhong-yuan WANG Ying

(武汉市职业病防治院, 湖北 武汉 430083)

摘要: 采用标准曲线法测定尿铬, 并与标准加入法比较, 按照规范要求对工作曲线线性、精密度、检出限、加标回收率等进行实验研究。结果显示两种方法差异无统计学意义。尿铬的标准曲线法灵敏、简便、准确、可靠, 尤其适合大批样品分析。

关键词: 尿铬; 石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: O612.6 R446.12 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2008)05-0328-02

体内吸收的铬主要经肾脏随尿排出约 80%, 尿铬是反映近期是否接触可溶性铬化合物最好的生物监测指标^[1]。尿铬石墨炉原子吸收光谱法中采用的是标准加入法^[2], 在实际工作中分析大批样品不适用, 样品的配制麻烦、分析次数多且尿样为原液, 基体干扰大, 酸度大, 对石墨管寿命有很大影响。我们采用标准曲线法进行尿铬的测定, 在灵敏度满足的情况下适当稀释尿样降低了样品酸度和基体的干扰。通过对两种方法的线性、精密度、检出限、加标回收率的比较, 确定标准曲线法简便、快速、灵敏、准确。

1 实验方法

1.1 原理

尿样经酸化后直接注入石墨炉中, 将仪器调至最佳状态, 经塞曼扣背景消除基体干扰, 分别用标准加入法和标准曲线法测定尿铬浓度。

1.2 仪器

具塞比色管, 10 mL 原子吸收光谱仪, 美国热电 M6 具有石墨炉及自动进样器。

1.3 试剂

实验用水: 全玻重蒸水。所用器皿均用 1:1 硝酸浸泡过夜, 冲洗干净晾干。硝酸: 优级纯 (需蒸馏后使用)。空白溶液: 取正常人混合尿样按 10% 的比例加入硝酸, 用重蒸水稀释 2.5 倍。稀释液: 同空白溶液。铬标准溶液 1: 10.0 $\mu\text{g/L}$ 取 1.000 $\mu\text{g/mL}$ 铬标准溶液 [国家标准物质 GBW(E)080313] 用重蒸水逐级稀释成 100 $\mu\text{g/L}$ 的铬标准溶液, 取 100 $\mu\text{g/L}$ 铬标准溶液 1 mL 于 10 mL 容量瓶用空白溶液定容至刻度。4% 硝酸溶液: 取 4 mL 硝酸用重蒸水定容至 100 mL 铬标准溶液 2: 10.0 $\mu\text{g/L}$ 取 100 $\mu\text{g/L}$ 铬标准溶液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用 4% 硝酸溶液定容至刻度。

1.4 样品的采集与保存

用聚乙烯塑料瓶收集一次尿样, 常温下带回实验室, 测量相对密度。按 10% 的比例加入硝酸, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。

1.5 样品的处理

取已酸化的样品, 放至室温, 用重蒸水稀释 2.5 倍, 充分振摇混合。

1.6 仪器工作条件 (见表 1)

表 1 仪器工作条件

阶段	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (s)	斜坡 ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	气体流量 (L/min)
1	100	200	10	0.2
2	130	20	10	0.2
3	1200	30	150	0.2
4	2600	5.0	0	关
5	2700	3.0	0	0.3

1.7 测定

1.7.1 标准曲线法 将原子吸收光谱仪参照仪器操作条件调至最佳工作状态, 将铬标准溶液 1、空白溶液及稀释液分别放于主标液、空白溶液及稀释液位置上, 由自动进样器自动逐级稀释成 0、1.0、2.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的铬标准系列。每个浓度测定 3 次, 将各标准管吸光度减去空白吸光度后, 以吸光度均值对应铬浓度绘制工作曲线, 将处理好的样品及试剂空白 (4% 硝酸溶液) 放在自动进样器样品盘上同时测定, 样品吸光度减去试剂空白吸光度值查曲线得铬浓度。

1.7.2 标准加入法 将原子吸收光谱仪参照仪器操作条件调至最佳工作状态, 将铬标准溶液 2、4% 硝酸溶液、4% 硝酸溶液分别放于主标液、空白溶液及稀释液位置上, 样品放在样品盘上, 由自动进样器自动加标使浓度分别为 1.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 将曲线外延使与横坐标相交, 对应原点与交点的距离, 即为尿样中铬的浓度。

2 结果与讨论

2.1 酸度对样品的影响

由于样品酸度大会影响石墨管的寿命, 为此进行了样品酸度对结果影响的比较。将 6 份样品每份分为两组, 一组按 10%、另一组按 25% 加入硝酸酸化, 再用重蒸水稀释 2.5 倍, 即一组酸度为 4%, 另一组酸度为 10%。分别按两组酸度配制两套工作曲线, 结果两组样品差异无统计学意义。

2.2 工作曲线线性

将原子吸收光谱仪调至最佳工作状态, 将铬标准溶液 1、空白溶液、稀释液分别放于自动进样器的相对应位置上, 由

收稿日期: 2007-09-28 修回日期: 2008-04-21

作者简介: 宋为丽 (1964-), 女, 副主任技师

自动进样器自动逐级稀释成 0.1、0.2、0.5、1.0 $\mu\text{g/L}$ 的各标准系列,反复测定。尿铬工作曲线在 0~10.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内,相关系数 $r=0.9997$ 回归方程 $y=0.0035+0.0583x$ 。

2.3 方法精密度及检出限

将 1.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 三种浓度的铬标准溶液分别测定 6 次,结果见表 2。变异系数分别为 7.1%、3.1%、2.7%。检出限以空白测定 11 次结果,计算 3 倍的标准差所对应的浓度得检出限为 0.42 $\mu\text{g/L}$ 。

表 2 方法精密度

浓度 ($\mu\text{g/L}$)	吸光度						均值	CV (%)
	1	2	3	4	5	6		
1.0	0.0454	0.0499	0.0503	0.0533	0.0572	0.0578	0.0530	7.1
5.0	0.2325	0.2214	0.2340	0.2290	0.2404	0.2405	0.2330	3.1
10.0	0.4397	0.4531	0.4485	0.4497	0.4654	0.4728	0.4549	2.7

2.4 标准曲线法与标准加入法的比较

将 11 份样品同时用标准曲线法及标准加入法进行测定,结果见表 3。用 SPSS 统计软件进行统计处理 $F=0.002$ $P=$

0.961,说明样本来自同一个总体。用 T 检验进行统计,结果 $T=0.080$ $P=0.937$ 两种方法差异无统计学意义。

表 3 标准曲线法与标准加入法的比较

方法	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
曲线法	5.3	5.6	4.9	1.7	1.6	1.4	3.4	10.6	0.9	1.3	2.9
加入法	5.7	4.9	4.8	1.7	1.6	1.5	4.0	9.9	0.8	1.2	2.5

2.5 标准曲线法加标回收率

品回收率为 85.0%~110%,平均回收率为 99.5%。

随机选择了 8 份样品进行加标回收,结果见表 4。测定样

表 4 加标回收率

	1	2	3	4	5	6	7	8
样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	1.60	1.45	3.45	10.60	0.90	0.18	0.08	1.28
加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加标后浓度 ($\mu\text{g/L}$)	3.63	3.35	5.15	12.70	2.00	1.20	0.95	2.38
加标回收率 (%)	102	95	85	105	110	102	87	110

2.6 应用

用本法对几个厂的电镀工、电镀分析工、电镀交换工、电镀加料工、电镀维修工及电镀三废处理工共计 58 人进行了尿铬测定,测定结果尿铬浓度 3.9~15.1 $\mu\text{g/L}$,其中最高的为电镀三废处理工,较低的是电镀维修工。用本法对本单位的 10 名工作人员进行了尿铬测定,结果 0.6~3.2 $\mu\text{g/L}$ 。从测定结果看,基本上与实际情况相符合。

3 讨论

尿铬的石墨炉原子吸收光谱法中样品的测定采用的是标准加入法^[1],在实际工作中首先面临的是分析大批量的样品,标准加入法每个样品要加标 4 次,无形中就增加了很多工作量;其次,石墨管对铬的记忆效应很难消除,做完高浓度的铬测定后,下一个样品空白要反复做五六次以上才能恢复正常;为此我们做了标准曲线法的改进。通过以上实验研究说明尿铬的标准曲线法可靠、灵敏、准确,该方法在 0~10.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内 $r=0.9997$ 回归方程 $y=0.0035+0.0583x$ 。各项技术指标均符合规范要求。标准加入法和标准曲线法两种方法的比较经 SPSS 软件统计处理,用 T 检验进行统计, $T=0.080$ $P=0.937$ 说明两种方法差异无统计学意义。标准曲线法标准系列是用正常人的混合尿样进行配制的,其稀释倍数与样品相同(2.5 倍),这本身就抵消了样品基体的干扰,在计算过程中是将各标准管吸光度减去空白吸光度后,以吸

光度均值对应铬浓度绘制工作曲线,将样品吸光度减去试剂空白(4%硝酸溶液)吸光度值查曲线得铬浓度,这也避免了使样品中的铬含量扣除正常人的尿铬含量而降低。另外,铬的生物接触限值为 5.0 $\mu\text{g/L}$,本法检出限为 0.42 $\mu\text{g/L}$ 。由于原方法样品酸度为 10%,对石墨管的寿命有影响,根据《生物材料分析方法研制准则》^[2]检出限应小于 0.3 倍生物接触限值的要求,样品稀释 2.5 倍,用本法检出限 $0.42 \mu\text{g/L} \times 2.5 = 1.05 \mu\text{g/L}$ 满足研制准则的要求。使酸度降低为 4%,增加了石墨管的使用次数。尿铬的标准曲线法与标准加入法均可以进行尿铬的检测,但标准曲线法方法灵敏、简便、快速、准确,尤其适合大批样品分析,同时,抵消了样品基体的干扰,省时省力,尤其节省了石墨管的消耗和长时间分析所带来的水、电、气等成本的消耗。具体应用时应注意,市售的优级纯硝酸含铬杂质高,一定要蒸馏后使用,否则空白太高影响分析;分析铬的石墨管不要与分析其他元素的石墨管混用,否则空白也很难降下来,影响分析。

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. 152-154. 1-5.
- [2] 徐泊洪. 工作场所有害物质监测方法 [M]. 北京: 中国公安大学出版社, 2003. 313-314.