

2.3 精密度和解吸效率

取 18支活性炭管分为 3组, 每组 6支, 将标准系列中低、中、高 3种浓度混合标准溶液分别加入活性炭管中, 放置过夜, 加入标准溶液时体积应小于 $10\mu\text{L}$ 。分别用 1 mL 硫化碳解吸后测定, 计算解吸效率和精密度。解吸效率最好在 90%以上, 不得低于 75%, 6支管的变异系数在 7%以下。

2.4 精确度

可采用下列方法之一进行测试。

2.4.1 比对法 用 2种不同的色谱柱, 同时对线性范围内的高、中、低 3个浓度各进行 6次测定, 做 1次检验, 结果差异无统计学意义。

2.4.2 标准物质法 测定已知真值的国家级标准物质, 其测定值应在给定值 $\pm 3\%$ 或不确定度范围内。

3 质控样品的分析注意事项

在实验室内部质量控制取得满意的基础上, 方可对质控样品进行分析。通常质控样品为平行样, 一般采用第一次分析先解吸其中一支, 与标准曲线及加标炭管同步分析, 一般先测定盲样炭管, 再测定加标炭管, 以减少盲样炭管由于时间关系引起的溶剂挥发对检测结果产生影响。在制备盲样解吸与标准配制时尽可能保持操作条件及操作人员技术的一致性。将溶剂解吸炭管的前后段分别解吸, 切割炭管时, 下面

可垫上一张干净白纸, 将撒到白纸上的活性炭也一并收集到解吸管中, 各加入 1.0 mL 硫化碳, 拧紧瓶盖在超声清洗器中解吸 5 min, 然后静置 30 min 进样, 先分析后段, 再分析前段, 前后段结果相加为最终盲样结果, 如分析结果无异常情况, 再做第二支盲样的解吸, 如 2次盲样分析均无异常情况, 方可将 2次测定结果进行平均后上报均值。

严格按照上述注意事项及方法进行测定可以提高获得满意结果的概率, 对于不满意结果要认真分析查找原因, 改进检测过程中的不足, 不断自我完善, 使实验室的检测结果更加准确可靠。

参考文献:

- [1] 胡立军, 虞精明, 谢勤美, 等. 溶剂解吸-气相色谱法测定作业场所中苯、甲苯、二甲苯的能力验证 [J]. 上海预防医学杂志, 2007, 19 (12): 627-628
- [2] 陶雪, 宋景平. 毛细管柱气相色谱法快速测定工作场所空气中芳香烃类化合物 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19 (6): 1256-1258
- [3] 舒黎晔, 卢文明, 王新华. 毛细管气相色谱法同时测定工作场所空气中的 16种有毒物质 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19 (4): 780-795
- [4] GBZ/T 210.4-2008 职业卫生标准制定指南. 第 4部分: 工作场所空气中化学物质测定方法 [S].

异烟酸-吡唑酮法测定作业场所空气中的氯化氰

Detection of cyanogen chloride in air of working place with isonicotinic acid pyrazolone method

马冬, 范建辉, 段海霞, 边秀兰

MA Dong FAN Jian-hui DUAN Hai-xia BIAN Xiu-lan

(华北煤炭医学院预防医学系, 河北省煤炭职业卫生与安全重点实验室, 河北 唐山 063000)

摘要: 采用异烟酸-吡唑酮分光光度法, 对溶液的 pH值、样品稳定性、氰胺 T的加入量、显色反应时间、显色温度、最大吸收波长及采样效率等进行测定。该方法的线性范围为 $0 \sim 0.96\mu\text{g/mL}$, 相关系数为 0.999 3, 回归方程为 $Y = 2.567X + 0.023$, 检出限为 $0.002\mu\text{g/mL}$, 测定下限为 0.017 mg/m^3 , 相对标准偏差 1.43% ~ 3.08%, 回收率为 94.8% ~ 101.9%, 采样效率为 95.5% ~ 98.9%。该方法准确、灵敏、简便、快速, 满足《工作场所所有害因素职业接触限值》的要求。

关键词: 氯化氰; 异烟酸-吡唑酮; 分光光度法

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2010)06-0475-03

氯化氰 (CNC) 是一种剧毒气体, 沸点为 13.1°C , 易挥发, 皮肤接触或呼吸道吸入即可中毒。氯化氰有强催泪作用, 当浓度在 1.75 mg/m^3 时, 人就难以忍受, 出现眼、鼻和呼吸

道的刺激症状。人在 120 mg/m^3 的环境中 30 min 即可死亡。氯化氰进入体内有 30% 转化为氰化氢, 发生与氰化氢中毒相同的临床表现^[1]。我国作业场所中氯化氰的最高容许浓度为 0.75 mg/m^3 ^[2]。由于目前还没有测定氯化氰的标准检验方法, 致使作业场所中的氯化氰缺乏有效的监督, 严重威胁工人的身体健康。因此, 研制一种准确、可靠、简便、易于推广的氯化氰检验方法, 是急需解决的问题。

本研究拟采用异烟酸-吡唑酮分光光度法测定工作场所空气中的氯化氰浓度, 用大型气泡吸收管采集, 吸收液为 pH7.0 的磷酸盐缓冲液和异烟酸-吡唑酮溶液。测定原理系氯化氰与异烟酸-吡唑酮作用, 生成蓝色染料, 于 638 nm 波长处比色定量。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

723型分光光度计 (上海第三分析仪器厂), CD-1型大气采样器 (北京环保仪器厂), 恒温水浴箱, 分析天平 ($1/1000$ 和 $1/10000$ 上海精科天平)。大型气泡吸收管, 磷酸盐缓冲液: 称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾和 35.5 g 无水磷酸氢二钠, 溶于水中并稀释至 1000 mL , 0.1% 的氰胺 T 溶液

收稿日期: 2010-05-25 修回日期: 2010-07-22

基金项目: 国家十五科技攻关专项课题 (2002BA906A63)

作者简介: 马冬 (1983-), 男, 初级实验师, 研究方向: 劳动卫生与环境卫生检验。

(临用现配) 称取氯胺 T 1.0 g溶于 100 ml水中。异烟酸吡唑酮溶液的配制: 称取异烟酸 1.5 g溶于 24 ml 2%的 NaOH 溶液中加水稀释至 100 ml 称取 0.25 g吡唑酮溶于 20 ml N-二甲基甲酰胺中; 临用时合并 2 种溶液, 混匀。硝酸银标准溶液 (0.019 2 mol/L) 称取硝酸银 3.216 7 g溶于纯水中并定容在 1 000 ml 的容量瓶中, 此溶液 1.00 ml 相当于 1.00 mg 的氰化物 (以 CN⁻计)。氰化钾标准储备液: 称取氰化钾 0.125 g溶于 0.2% 20 ml 的氢氧化钠中, 定容至 500 ml 此溶液 1 ml 约含 CN⁻ 0.1 mg 其准确浓度在使用前用硝酸银标准溶液标定, 计算 CN⁻ 的准确含量。临用前用纯水稀释成 3.00 μg/ml KCN 的标准应用溶液。氰化钾标准液的标定方法: 取 10.0 ml 氰化钾标准储备液放入 100 ml 的锥形瓶中, 加入 1 ml 0.2% 的氢氧化钠溶液, 加入 0.1 ml 0.02% 的试银灵 (称取 0.02 g 试银灵溶于 100 ml 丙酮中), 用硝酸银溶液滴定溶液由黄色变为橙色为止。消耗硝酸银体积数 (ml) 即为每 10 ml 氰化钾标准储备液中 CN⁻ 的毫克数。

1.2 方法

1.2.1 样品的采集 在采样点, 串连 2 只各装有 10 ml 吸收液的大型气泡吸收管以 0.2 L/min 的流量采集空气样品 15 min 采样后, 封闭吸收管, 置于装有冰袋的清洁容器中低温保存运输。

1.2.2 标准曲线的绘制和样品测定 取 25 ml 比色管 7 支, 分别加入 0.0, 0.06, 0.12, 0.24, 0.48, 0.72, 0.96 μg/ml 氰化钾标准应用液。然后, 分别向各管加入 2 ml 磷酸盐缓冲液、0.25 ml 氯胺 T 混匀。加入 2 ml 异烟酸吡唑酮溶液。加纯水至 25 ml 刻度, 混匀。将前吸收管样品溶液转入具塞比色管中, 用后吸收管的吸收液洗前吸收管 3 次合并吸收液, 取 10 ml 至 25 ml 具塞比色管中, 然后用水定容至 25 ml 将标准管和样品管置于 40℃水浴 35 min 取出冷至室温, 于 638 nm 波长下比色, 以纯水作参比, 测定吸光度, 绘制标准曲线。从曲线中查出样品管中氯化氰的含量。按公式 (1) 计算空气中氯化氰的浓度。

空气中氯化氰的浓度 (mg/m³, 以 CN⁻计): $C = 2m/V_0$
式中: m 为样品管氯化氰含量 (μg), V₀ 为标准采样体积 (L)。

2 结果

2.1 最大吸收波长

在不同波长下测定同一样品的吸光度, 选择最佳吸收波长为 638 nm 见表 1。

2.2 pH 值的影响

pH 是保证显色反应正常进行的重要条件。实验证明, 在加氯胺 T 前溶液的 pH 值在 7.0~7.2 之间为宜。

2.3 显色时间和温度的影响

在不同显色时间和显色温度下测定同一批样品的吸光度值, 选择最大吸光度所用时间和温度作为最佳条件。结果表明, 显色温度为 40℃, 时间 30 min 为宜, 结果见表 2。

2.4 氯胺 T 加入量对吸光度的影响

在同一批样品中加入不同量的氯胺 T 选择吸光度最大

的氯胺 T 加入量为 0.25 ml 结果见表 3 另外, 加入氯胺 T 后, 要迅速闭塞混匀, 否则会有氯化氰气体溢出, 或反应不完全, 影响实验结果。氯胺 T 的有效氯含量对本法的影响也较大, 已经分解失效的氯胺 T 不能使用。

表 1 最大吸收波长 (nm) 与吸光度值的关系

波长 (nm)	A 值	波长 (nm)	A 值
625	0.110	637	0.125
630	0.118	638	0.125
634	0.123	639	0.125
635	0.124	640	0.124
636	0.124	642	0.120

表 2 显色温度和显色时间实验 (n=3)

温度 (°C)	20 min	30 min	40 min	50 min
25	0.103	0.144	0.165	0.168
30	0.135	0.162	0.183	0.185
40	0.164	0.183	0.183	0.183
50	0.095	0.124	0.145	0.143

表 3 氯胺 T 加入量与吸光度值的关系 (n=3)

氯胺 T (ml)	A 值
0.10	0.189
0.25	0.202
0.50	0.178
0.75	0.173
1.00	0.165

2.5 干扰实验

取空气中常见离子作干扰实验。结果 Cl⁻、CN⁻、NO₃⁻、Hg⁺ 没有干扰, 而 SO₃⁻ 有负干扰, Pb⁺ 有正干扰。见表 4。

表 4 不同干扰离子对吸光度的影响

离子	吸光度 (A 值)							
(μg/ml)	0.2	0.4	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	本底
Cl ⁻	0.121	0.124	0.123	0.126	0.125	0.123	0.125	0.124
CN ⁻	0.123	0.126	0.130	0.127	0.128	0.129	0.133	0.126
SO ₃ ⁻	0.118	0.106	0.098	0.087	0.076	0.057	0.043	0.125
NO ₃ ⁻	0.123	0.126	0.130	0.128	0.129	0.126	0.132	0.126
Pb ⁺	0.125	0.127	0.129	0.142	0.146	0.153	0.162	0.127
Hg ⁺	0.129	0.127	0.129	0.134	0.132	0.129	0.133	0.128

2.6 检测范围、检出限和最低检测浓度

标准溶液中浓度为 0~0.96 μg/ml 时呈线性相关, 相关系数为 0.999 3 其回归方程为 $y = 2.567x + 0.023$ 检出限为 0.002 μg/ml 最低检测浓度 0.017 mg/m³ (以采集 3 L 空气样品计)。

2.7 精密度实验

在 0.15, 0.30, 0.60 3 个浓度点重复测定, 每天 6 批, 连续测定 6 d 计算各个浓度的相对标准偏差 (RSD) 为 1.43%~3.08%。结果见表 5。

表 5 批内、批间平均相对标准偏差 (n=6) %

含量 (μg/ml)	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d
0.15	2.03	1.86	1.43	2.27	1.62	2.80
0.30	2.93	2.51	2.18	1.48	2.13	2.53
0.60	2.88	2.83	2.91	2.34	3.08	2.30

2.8 加标回收率实验

将 0.15, 0.30, 0.60 μg/ml 的标准应用液加入样品中,

计算加标回收率, 样品回收率为 94.8% ~ 101.9%。见表 6

表 6 回收率实验 (n=6) %

加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2	3	4	5	6
0.15	97.1	96.4	99.0	94.8	101.3	97.1
0.30	97.0	100.6	99.6	101.0	101.9	100.6
0.60	94.9	98.2	96.8	95.6	97.0	98.0

2.9 采样效率实验

取氰化钾标准应用液 5~30 ml 于 250 ml 气体反应瓶中, 加 100 ml 冰, 再加入 1% 氯胺 T 1 ml, 立即盖塞, 在气体出口处串联 3 个吸收管和大气采样器。用下列公式计算采样效率。

$$\text{采样效率 } K = (m_1 + m_2) / (m_1 + m_2 + m_3)$$

式中 m_1 、 m_2 、 m_3 分别为 1~3 吸收管测得待测物的量。

表 7 采样效率实验 %

样品	1管	2管	3管	K
1	0.103	0.034	0.002	98.56
2	0.106	0.042	0.008	94.87
3	0.212	0.053	0.012	95.66
4	0.357	0.102	0.023	95.22

实验结果表明, 串联 2 个吸收管的采样效率可达 95% ~

98%, 满足空气采样的要求。

2.10 样品保存时间

将样品放置在不同的条件下一段时间后测定其吸光度值的变化, 寻找最佳样品保存条件。阳光直射时, 样品可以保存 30 min; 室内常温散射光照可以保存 2 h; 常温避光可以保存 4 h; 冷藏避光可以保存 12 h。因此, 采样时最好用棕色吸收管, 冰袋保存运输, 尽快测定。

3 小结

用异烟酸-吡唑酮法测定工作场所空气中的氯化氰, 具有操作简单、快速、准确、稳定, 无需昂贵的仪器, 易于推广应用等优点。氯化氰的职业接触限值为最高容许浓度, 本法既可以缩短采样时间, 也能够满足检测的要求。

参考文献:

- [1] 江泉观, 纪云晶, 常元勋. 环境化学毒物防治手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 929-931.
- [2] 梁友信. 职业卫生与职业医学 [M]. 5版. 北京: 人民卫生出版社, 2004: 618.

芪苈强心胶囊治疗慢性心衰临床观察

李彤, 李卓

(辽宁省人民医院, 辽宁 沈阳 110016)

慢性心力衰竭 (CHF) 是各种心脏病终末期心功能失代偿的一组临床综合征。本文通过对芪苈强心胶囊治疗 CHF 的临床观察, 探讨该药的药理作用。

1 资料与方法

1.1 一般资料 选择 2006 年 12 月至 2009 年 12 月在我院住院的 CHF 患者 44 例, NYHA II ~ IV 级, 左室射血分数 (LVEF) < 50%, 男 25 例、女 19 例, 年龄 24~72 (56±14) 岁, 病史 10~50 个月, 其中冠心病 20 例, 高血压性心脏病 18 例, 扩心病 6 例, 诊断均符合 Carlson-Beson 诊断标准^[1], 随机分为观察组和对照组, 其中观察组 25 例、对照组 19 例, 两组在病程、年龄、性别、心力衰竭程度、病种等方面差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。排除急性心肌梗死、不稳定心绞痛、肝肾功能不全、肺脑功能障碍、心律失常、洋地黄中毒、肿瘤、严重感染及甲亢性心脏病等。

1.2 治疗方法 对照组给予 ACE 类或血管紧张素 II 受体阻断剂、 α 利尿剂、 β 受体阻滞剂 (心功能 IV 级者心衰控制后才开始服用)、地高辛 (0.25 mg/d) 等常规治疗; 观察组在常规治疗的基础上加服芪苈强心胶囊, 每次 4 粒, tid, 4 周后对比疗效。

1.3 疗效判断 (1) 心功能 (NYHA 分级) 疗效, 参照《中药新药临床研究指导原则》显效: 心功能达到 I 级或心功能提高 2 级以上者; 有效: 心功能提高 1 级但不及 2 级者; 无效: 心功能分级无变化或恶化。(2) 血浆 BNP 浓度测定。(3) 心肌收缩功能改善情况。

1.4 统计分析 采用 SPSS19.0 软件进行分析, 计量资料采用成组或配对 t 检验, 计数资料采用卡方检验或确切概率法, 等级资料采用 Wilcoxon 秩和检验。

2 结果

2.1 心功能改善情况 两组显效率分别为 48% 和 42.1%,

总有效率为 80% 和 68.4%。观察组高于对照组, 但差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。

2.2 血浆 BNP 浓度 治疗前两组病例血浆 BNP 均处于较高水平, 治疗后血浆 BNP 浓度均显著下降, 两组治疗前后血浆 BNP 浓度比较, 差异均有统计学意义 ($P < 0.01$)。观察组治疗后血浆 BNP 浓度与对照组比较下降更为明显 ($P < 0.05$)。见表 1。

2.3 心肌收缩功能改善情况 两组治疗前后 LVEF 比较, 差异均有统计学意义 ($P < 0.01$), 观察组治疗后 LVEF 与对照组比较差异有统计学意义 ($P < 0.01$)。见表 1。

表 1 两组治疗前后血浆 BNP 浓度、心肌收缩功能变化

组别	例数	血浆 BNP (ng/ml)		LVEF		
		治疗前	治疗后	治疗前	治疗后	提高率 (%)
观察组	25	789.6 ± 201.3	201.4 ± 103.8*#	30 ± 9	39 ± 10***#	27 ± 4
对照组	19	772.1 ± 135.5	286.9 ± 189.2*	30 ± 9	34 ± 10#	13 ± 4

注: 治疗后观察组与对照组比较, * $P < 0.05$ ** $P < 0.01$ *** $P < 0.001$ 与治疗前比较, # $P < 0.01$

2.4 安全性观察 观察期间对观察组进行一般情况检查以及血、尿、便常规, 肝功能和心电图等实验室检查, 均未发现明显的不良反应。提示芪苈强心胶囊具有较好的安全性。

3 讨论

中医络病理论认为, 心气虚乏是慢性心力衰竭的病理机制, 瘀血阻络是其中枢环节, 津液不循脉运行渗出脉外而为水湿之邪引发水肿, 瘀血水饮阻滞络脉, 日久结聚成形导致心络络息成积是其发展加重的结果。芪苈强心胶囊全方以益气温阳药为治络强心之本, 辅以活血通络药, 使气旺血行络通, 阻断血瘀络阻的病理中心环节, 兼用利水消肿药以治其标。该药既能增加心肌收缩力, 增加心输出量, 增加肾血流量, 利尿消肿, 改善血流动力学, 缓解心力衰竭症状; 又能明显抑制肾素-血管紧张素-醛固酮系统, 明显抑制室壁厚度, 增加心脏指数及减少心室重塑, 从而改善心力衰竭的生物基础。全方标本兼治, 从多途径、多环节、多靶点治疗心力衰竭, 体现了中西医结合在治疗心力衰竭方面的综合优势。

参考文献:

- [1] 贝政平. 内科疾病诊断标准 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 19