

流动注射标准加入法测定尿铬方法的研究

李和平 郑泽根

(基础科学系)

摘要 研究了用 Cr(VI)—二苯碳酰二肼体系测定尿液中微量铬的流动注射标准加入法,处理后的含铬试样作载流,Cr(VI)标准液从进样阀加入载流中。工作曲线和样品测定条件完全一致,消除了未知基体的干扰。分析结果的变异系数为 1.73%~3.66%,加标回收率为 97.2%~106.0%。

关键词 流动注射标准加入法,尿铬,二苯碳酰二肼,环境保护

中图分类号 X838

人发、血液和尿液中微量元素的测定越来越受到人们的重视。尿铬虽然不能作为铬中毒的一项重要诊断指标,但在毒理学研究和卫生学评价方面仍具有一定的意义。利用二苯碳酰二肼(简称 DPC,下同)—Cr(VI)体系的流动注射标准加入法测定尿铬,尚未见报道。本文将尿液用 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$ 消解,然后用适量 $\text{HNO}_3\text{—H}_3\text{PO}_4$ 稀释,再用 KMnO_4 氧化叠氮化钠还原。处理好的含铬试样作载流,从进样阀加入系列浓度的 Cr(VI)标准溶液,与显色剂在汇合点合并后显色。与手工标准加入法相比,既减少了试样的前处理时间,又消除了未知基体的干扰,使样品测定与工作曲线条件完全一致,提高了分析结果的准确度。分析结果的变异系数 1.73%~3.66%,加标回收 97.2%~106.0%,已成功地测定了不同人员尿液中的微量铬。

1 实验部分

1.1 仪器

UV-260 自记分光光度计(日本岛津);721 型分光光度计(四川仪表九厂);FI-12 流注仪(中科院信通公司)。

1.2 主要试剂

Cr(VI) 标准贮备液和工作液^[1];显色剂为含 10% 无水乙醇、0.25 mol/L、 HNO_3 、0.10% DPC 的混合溶液。

1.3 Cr(VI)的流动注射标准加入法条件

用单因素试验法优选的分析流路及基本参数(图1)。

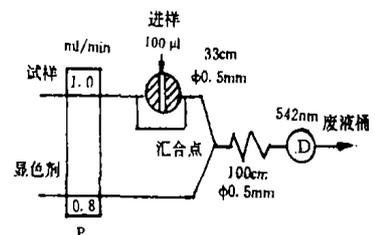


图1 Cr(VI)的流动注射标准加入法分析流路及条件

* 收稿日期:1993-02-13.

李和平,男,1953年出生,讲师,重庆建筑大学基础科学系(630045).

采样5~7 s,进样10 s时转换开关至采样位置。流通池光路长10 mm,直径1.0 mm。

1.4 实际样品测定步骤

1.4.1 尿样的消解和氧化

吸取100 ml尿样于250 ml烧杯中,在调温电热板上低温蒸发至三分之一体积处,取下冷却;加入15 ml浓HNO₃、1 ml浓HSO₄、10 ml30% H₂O₂,混匀;在电热板上缓缓消化至冒白烟并出现白色固体时停止消解,取下冷却。在已冷却的试样杯内加2 ml0.10 mol/l HNO₃、0.20 ml 1+1 H₃PO₄,搅拌均匀,加热微沸5~6 mins,如紫色退去,补加KMnO₄至紫色不退。逐滴加入0.2%叠氮化钠至红色消失,煮沸2分钟分解剩余叠氮化钠。将处理好的溶液转移并定容至10.0 ml。待测。

1.4.2 制作工作曲线

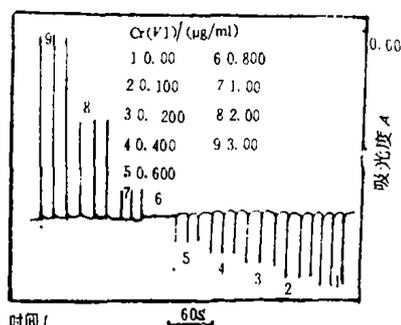


图2 Cr(VI)的流动注射标准
加入法浓度—时间扫描曲线

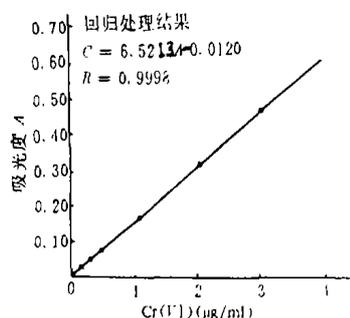


图3 Cr(VI)的吸光度
—浓度关系曲线

配制Cr(VI)系列浓度标准溶液,使其酸度与处理后的含铬试样的酸度基本一致。以处理后的含铬试样作载流,当进样阀不进样时,试样载流中Cr(VI)与显色剂显色后到达检测器记录得一条直线,其吸光度为试样中Cr(VI)显色后的吸光度。当进样阀加入系列浓度Cr(VI)标准溶液时,得到一系列记录曲线(图2),根据其吸光度与Cr(VI)的浓度关系作图(图3),或者进行线性回归处理得到回归方程,将试样的吸光度代入回归方程计算得到相当于标准液中Cr(VI)的量或浓度。

1.4.3 尿铬计算公式

$$M_x = \frac{M_s}{V_s} \times 1000$$

式中: M_x —尿铬, $\mu\text{g/L}$; M_s —相当于标准Cr(VI), μg ; V_s —尿液体积, ml

2 结果和讨论

2.1 流动注射标准加入法测定尿铬的原理和优点

DPC比色法是测定尿铬的常用方法,但由于尿铬含量很低,常需要将尿样浓缩,尿样中所含其它微量元素也同样被浓缩,使测定结果的准确度和精密度不很理想。文献^[2]作了一些改进,但标准曲线的绘制仍需要在六份尿样中加入不同浓度的Cr(VI)标准溶液,然后消

解、氧化,尿样的前处理仍显繁琐。不同相对密度的尿样回收率不同,需对测定结果进行校正。对不同相对密度的尿样作不同的工作曲线^[3],操作较繁。本文方法是将已处理好的含铬尿样作载流,系列浓度的 Cr(VI)标准溶液作“试样”加入到含铬试样载流中,加入的 Cr(VI)与试样载流中的 Cr(VI)在前进、混合过程中作相对扩散运动。不进样时,试样载流中 Cr(VI)浓度不发生变化,显色后记录吸光度是一条直线。如果加入的 Cr(VI)浓度低于试样载流中 Cr(VI)浓度时,显色后记录得到一向下尖峰。如果加入的 Cr(VI)浓度高于载流中 Cr(VI)浓度时,显色后记录得到一向上尖峰(图2)。加入的 Cr(VI)浓度为零时,记录曲线最低,计算标准溶液和试样的吸光度时减去这一读数值,不影响分析结果的准确性。处理一个试样就可得到分析结果,分析速度比手工法快六倍。

2.2 Cr(VI)的流动注射标准加入法参数选择

流量、进样量、反应管道长度对 Cr(VI)的流动注射分析法灵敏度的影响,文献^[4]已作详细论述。本文以试样代替水,流量1.0 ml/min,标样代替试样进样,进样量100 μ l,经过33 cm长、 Φ 0.5 mm的管道混合;显色剂流量0.8 ml/min。二者在汇合点合并,再经过 Φ 0.5 mm,100 cm长的反应管道反应,到达检测器,分散度 $D=2.7$,分析灵敏度较高。

2.3 试样中铬的氧化

表1 测定结果的精密度

编号	测定值 (μ g/L)							平均值 (μ g/L)	变异系数 (%)
1	57.0	56.8	54.2	54.6	57.4	55.8	56.2	56.0	1.73
2	14.6	14.8	14.4	15.7	15.2	15.0	15.5	15.0	2.45
3	22.8	23.5	23.2	23.0	22.5	23.4	23.5	22.9	1.93
4	5.36	5.48	5.21	5.74	5.69	5.72	5.30	5.51	3.66

试样消解至出现白色固体时停止消解,用适量 HNO_3 — H_3PO_4 溶解后再用适量 KMnO_4 氧化,叠氮化钠还原法处理。与传统的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化法相比,氧化时间短,残余氧化剂易消除。虽然有微量 Mn^{2+} 的干扰,但可借“补偿法”消除。

2.4 线性关系、检出限、精密度和回收率

Cr(VI)浓度为0.00~5.00 μ g/ml时,线性关系见图3,回归分析 $R=0.9998 > R_{(0.01,9)}=0.798$,线性关系良好。以三倍空白信号标准偏差表示,Cr(VI)的检出限0.008 μ g/ml。不同人员尿样重复七次测定,分析结果的变异系数1.73%~3.66%(表1)。不同浓度 Cr(VI)的标准溶液加标回收试验,回收率97.2%~106.0%(表2)。

2.5 方法应用

应用本文方法对不同职业人员和饮用不同水源的居民进行尿铬测定,分析结果见表3。饮用高铬含量水源的人员尿铬明显高于饮用正常水源的人员尿铬含量;接触铬化合物的人员尿铬含量明显高于普通人员的尿铬含量。经 T 检验表明, $t=5.04, P < 0.01$,两者测定结果存在显著性差异。接触铬化合物人员的尿铬为什么高于正常人员的尿铬,有待进一步研究。

表2 加标回收实验结果

尿铬含量(μg)	加入 Cr(VI)量(μg)	测定值($n=7$)(μg)	回收 Cr 量(μg)	回收率(%)
0.528	1.00	1.50	0.972	97.2
	2.00	2.64	2.11	105.5
	3.00	3.51	2.98	99.3
0.867	1.00	1.91	1.04	104.0
	2.00	2.85	1.98	99.0
	3.00	3.92	3.05	101.7
0.369	1.00	1.43	1.06	106.5
	2.00	2.35	1.99	99.0
	3.00	3.35	2.98	99.3

表3 不同人员的尿铬测定结果

采样对象	饮用正常自来水人员		饮用高铬水人员		鞣革车间工人	CrCl ₃ 制备工人
	(男35岁)	(女28岁)	(男37岁)	(女34岁)	(男39岁)	(男35岁)
单次取样量 (ml)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	10.0
单次测定值 ($\mu\text{g/L}$)	6.38	5.82	22.1	20.1	26.8	83.4
	6.02	5.67	22.8	19.5	26.2	80.9
	6.17	5.50	23.0	18.7	25.8	81.5
平均值(\bar{x}) ($\mu\text{g/L}$)	6.19	5.66	22.6	19.4	26.3	81.9
标准偏差(s) ($\mu\text{g/L}$)	0.181	0.160	0.473	0.702	0.503	1.30
变异系数(%)	2.92	2.83	2.09	3.62	1.91	1.59
$\alpha=95\%$ 时平均 值的置信区间 ($\mu\text{g/L}$)	6.19 ± 0.44	5.66 ± 0.39	22.6 ± 1.17	19.4 ± 1.74	26.3 ± 1.24	81.9 ± 3.24

3 结 论

流动注射标准加入法测定尿液中微量铬,方法简便、快速、准确性高,有一定实用价值,可用于基层防疫和环保部门的临床检验和监测工作。

参 考 文 献

- 1 王立军,章申. 环境科学. 1981,2(2):41
- 2 张帆. 工业卫生与职业病. 1987,13(1):41
- 3 朱光辉. 中华预防医学杂志. 1984,18(3):173
- 4 郑泽根,李和平. 重庆环境科学,1990,12(3):18

(编辑:姚国安)

STUDY ON THE METHOD OF DETERMINATION OF
CHROMIUM IN THE URINE BY FLOWINJECTION
STANDARD ADDITION METHOD

Li Heping

Zheng Zegen

(Dept. of Natural Science)

ABSTRACT This paper presents a method of determination of chromium in the urine with flowinjection standard addition method for the reaction between Cr(VI) and 1,5-diphenylcarbazide is studied. The treated sample is used as stream. The standard solution of Cr(VI) is injected from the sample valve. The relative standard deviation is 1.73%~3.66% and the recovery rate of chromium is 97.2%~106.0%. The current system has a simple, rapid, accurate feature and numerous potential applications for quantitative studies of trace analysis of chromium in the environmental sample.

KEY WORDS flowinjection standard addition method, chromium in the urine, 1,5-diphenylcarbazide, environmental protection