

尿中铅的微分电位溶出法

WS / T 19-1996

1 原理 尿样在电解池中酸化并稀释后,插入三电极系统直接进行电位溶出测定。选定适当的还原电位,将 Pb^{2+} 电沉积在预镀有汞膜的玻碳电极上,然后断开恒电位电路,靠溶液中的溶解氧使沉积在工作电极上的铅汞齐中的铅重新氧化溶脱下来,根据溶出峰电位定性,溶出峰高定量。电积反应: $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb(Hg)$,溶出反应: $Pb(Hg) - 2e \rightarrow Pb^{2+}$

2 仪器

2.1 聚乙烯塑料瓶, 100ml。

2.2 电解池, 50ml烧杯。

2.3 微分电位溶出仪, 配备旋转玻碳电极, 饱和甘汞电极和铂电极。

仪器操作条件	镀汞	测定
电解电位(V)	-1.0	-1.1
电解时间(s)	100	100
搅拌时间(s)	60	60
上限电位(v)	-0.8	-0.8
下限电位(v)	-0.2	-0.2
电极转速(r / min)	2000	2000

玻碳电极预镀汞膜: 将1+1乙醇滴在滤纸上,在旋转下擦洗电极,用水冲净。按表设定仪器条件。取镀汞液约20ml于50ml烧杯中,插入电极,镀汞-溶出反复进行4次。镀汞结束后,经检查汞膜均匀完整即可应用。

3 试剂 实验用水为去离子水。

3.1 硝酸, 优级纯。

3.2 乙醇溶液, 1+1。

3.3 硝酸钾溶液, 1mol / L。

3.4 镀汞液I用硝酸汞配成含汞40mg / L的1% (V/V) 硝酸溶液。

3.5 铅标准溶液: 称取0.1598g硝酸铅 $[Pb(NO_3)_2]$ (优级纯, 事先在105℃下干燥2h), 用少量水溶解, 定量转移至100ml容量瓶内, 加入1ml硝酸, 用水稀释至刻度。此溶液为1.0mg / ml铅标准贮备液。临用前, 用硝酸溶液(1+99)稀释成10 μg/ml铅的标准溶液。

4 样品的采集、运输和保存 用聚乙烯塑料瓶收集一次尿样约100ml, 尽快测定比重后, 按每100ml尿样加入1ml硝酸。冷藏运输, 于4℃冰箱中可保存2周。

5 分析步骤

5.1 样品处理: 于50ml烧杯中先加入数ml水, 然后加入0.1~5.0ml尿样(视尿铅浓度而定), 使总体积为17.5 ml。再加0.5ml 1+1硝酸溶液, 2.0ml硝酸钾溶液, 供测定。同时以水代替尿样, 同样处理, 作为试剂空白。

5.2 标准曲线的绘制: 于50ml烧杯中, 加入17.5 ml水, 0.5ml 1+1硝酸溶液, 2ml硝酸钾溶液。按上述设定仪器操作条件, 并将微分电位溶出仪调至最佳灵敏度及增益。先测定空白峰高值, 然后加入5 μl铅标准溶液, 测定峰高值。测毕,

再加5 μ l测定，直至加标总体积为25 μ l，此为低浓度标准曲线，范围为0~0.25 μ g。同法每次加25 μ l标准溶液，则为高浓度标准曲线，范围为0~1.25 μ g。每次加标重复读数4次，取后3次读数，求峰高的平均值。以峰高的均值为纵坐标，铅含量为横坐标，绘制标准曲线。

5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和试剂空白溶液；然后加入与尿样浓度相近的铅标准溶液，再测其峰高值。铅的溶出电位-0.48V。

6 计算 按式(1)计算尿中铅的校正浓度：

$$C = \frac{h_1 - h_2}{h_3 - h_1} \times \frac{m}{V} \times k \quad (1)$$

式中：C—尿中铅的校正浓度，μ g / L；h₁—样品峰高，示波器格数；h₂—空白峰高，示波器格数；h₃—样品加标后峰高，示波器格数；m—加标量，ng；V—分析时所取尿样体积，ml；k—尿样换算成标准比重(1.02)下的浓度校正系数。

7 说明

7.1 本法的最低检测浓度为2 μ g / L(按取5ml尿样分析计)；灵敏度为0.01 μ g(2格示波器峰高)；测定范围：0.01~1.25 μ g (20ml电解液)；相对标准偏差为2.8%~5.6%(尿铅浓度41.5, 102.5, 438.6 μ g / L, n=6)。尿样加标回收率：93.8%~105.6%。

7.2 本法的特点是，允许试样中含有大量有机物质及电活性物质存在，尿样不经消化即可测定，络合态铅在酸性下能完全解离。

7.3 玻碳电极的镀汞条件必须控制一致，当溶出过快呈一直线时，可用1mol / L硝酸钾溶液于+2V电解200s，再于-1V电解100s，然后镀汞。电极附着小气泡影响峰高读数，应用水冲洗之。电极一般使用4h镀汞一次。如溶出峰不正常，应重新镀汞。电极沾污时，可用氧化铈粉浆抛光。

7.4 每次测定时，须使前次测定的溶出电位降至同一数值后再开始电解，使每次测定的起始条件保持一致。

7.5 本法由中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所线引林等同志研制。