

中华人民共和国卫生行业标准

尿中铅的示波极谱测定方法

WS/T 91—1996

Urine—Determination of lead—
Oscillo-polarographic method

1 范围

本标准规定了用示波极谱测定尿中铅浓度的方法。

本标准适用于正常人、接触铅作业的工人和铅吸收或铅中毒治疗病人尿中铅浓度的测定。

2 原理

尿样经硝酸—高氯酸—盐酸破坏有机物质后,铅以离子形式存在。在底液中 Pb^{2+} 与 I^- 形成 PbI_4^{2-} 络离子被吸附在滴汞电极上还原,产生吸附催化峰电流,峰电流的大小与溶液中铅离子的浓度成正比,以此测定尿中铅的浓度。

3 仪器

3.1 聚乙烯塑料瓶,500 mL。

3.2 锥形瓶,100 mL。

3.3 移液管,20 mL。

3.4 尿比重计。

3.5 塑料瓶及玻璃仪器均用 5% (V/V) 硝酸浸泡过夜,用自来水及蒸馏水冲洗干净,晾干后备用。

3.6 示波极谱仪,滴汞电极、饱和甘汞电极、铂电极。

4 试剂

本标准所用试剂除另有说明者外,均为分析纯级。实验用水,为去离子水再经全玻璃蒸馏器重蒸馏一次所得的水。

4.1 硝酸, $\rho_{20} = 1.42 \text{ g/mL}$, 优级纯。

4.2 高氯酸, $\rho_{20} = 1.67 \text{ g/mL}$, 优级纯。

4.3 盐酸, $\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$, 优级纯。

4.4 混合酸:硝酸+高氯酸=5+2。

4.5 模拟尿:称取 11.6 g 氯化钠,2.0 g 磷酸氢二铵溶于适量水中,加 1 mL 硫酸,用水稀释至 1 L。

4.6 底液:称取 15 g 柠檬酸,10 g 碘化铵,2 g 抗坏血酸溶于适量水中,加 50 mL 盐酸(4.3),用水稀释至 1 L。

4.7 铅标准溶液:硝酸铅于 105℃ 干燥 2 h,称取 0.159 8 g,用少量 1 mol/L 盐酸溶解,将溶液定量转入 1 000 mL 容量瓶中,用 1 mol/L 盐酸稀释至刻度,配制成 0.1 mg/mL 铅储备液;临用前,用水稀释成 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液。

4.8 质控样:接触者混合尿或正常人混合尿加标或尿标样。

WS/T 91—1996

5 采样

用聚乙烯塑料瓶收集一次晨尿,于当天送至实验室。测定比重后,按每 100 mL 尿加 1 mL 硝酸防腐。存放于普通冰箱中,尿样可保存两周。

6 分析步骤

6.1 仪器操作条件

三电极系统:以饱和甘汞电极为参考电极,滴汞电极为工作电极,铂电极为辅助电极。原点电位 -0.35 V ,峰电位 -0.50 V 左右。电流倍率适当,电解开关在“电解”位置,测量开关在“阴极化”位置,补偿开关、电容补偿、斜度补偿均在任意位置,二阶导数扫描测定峰高。

6.2 样品处理

取充分混匀的尿样 20 mL 于锥形瓶中,同时取 20 mL 水作试剂空白。加入 7 mL 混合酸和 2 mL 盐酸,于电热板上消化至瓶口无白烟,残渣白色(若为黄色,可再加适量硝酸)为止。取下冷却,加 5 mL 底液溶解残渣,摇匀后倒入电解池中,待测。

6.3 工作曲线的绘制

6.3.1 取 7 个锥形瓶,按表 1 配制标准管。

表 1 标准管的配制

管号	0	1	2	3	4	5	6
铅标准溶液, mL	0	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
模拟尿, mL	20	20	20	20	20	20	20
铅的浓度, $\mu\text{g/mL}$	0	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80

6.3.2 向各瓶中加入 7 mL 混合酸和 2 mL 盐酸,以下按 6.2 条操作。

6.3.3 按 6.1 条的仪器条件进行测定,记录峰高,以峰电流(μA)为纵坐标,铅的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,绘制工作曲线。

6.4 样品测定

按照 6.1 条的仪器条件,测定样品和试剂空白的峰高值(μA);以测得样品的峰高值减去实际空白的峰高值后,由工作曲线查得铅的浓度($\mu\text{g/mL}$)。

7 计算

7.1 按式(1)计算尿样换算成标准比重(1.020)下的浓度校正系数。

$$K = \frac{1.020 - 1.000}{d - 1.000} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: K ——浓度校正系数;

d ——尿样实测比重。

7.2 按式(2)计算尿中铅的浓度。

$$c = \frac{c_s \times v_1}{v_2} \cdot K \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: c ——尿中铅的浓度, mg/L ;

c_s ——由标准曲线上查得的铅的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

v_1 ——样品处理后所得样品溶液的体积, mL ;

v_2 ——取样体积, mL 。

8 说明

8.1 本法的检出限为 $0.1 \mu\text{g}/5\text{mL}$, 最低检出浓度为 $5 \mu\text{g}/\text{L}$ (取尿样 20 mL)。线性范围为 $5 \sim 160 \mu\text{g}/\text{L}$; 尿铅浓度为 $10.24 \sim 150.6 \mu\text{g}/\text{L}$ 时, 相对标准偏差为 $2.2\% \sim 8.6\%$, $n=6$; 准确度: 两种不同浓度的尿样加标回收率为 $85.4\% \sim 91.8\%$ (加标量为 $20 \mu\text{g}/\text{L} \sim 80 \mu\text{g}/\text{L}$, $n=6$)。

8.2 采集一次晨尿于 500 mL 聚乙烯塑料瓶中。采样时必须避免污染。样品于当天送至实验室, 测定比重后, 按每 100 mL 尿加 1 mL 硝酸, 于普通冰箱保存, 尿样至少可保存两周。

8.3 共存物的干扰及排除

主要干扰物是 Cu^{2+} 和 Sn^{2+} , 它们的峰电位分别在铅的峰电位之前 -0.10 V 和 -0.04 V 影响铅峰的测量。采用改变铅峰在荧光屏上的位置消除 Cu^{2+} 的干扰。因此, 铅峰在荧光屏上的位置应在 0.15 V 处为宜。排除 Sn^{2+} 的干扰是采用消化样品时加入盐酸, 使之氧化成为 Sn^{4+} 与 Cl^- 形成 SnCl_4 ($\text{bp} = 113^\circ\text{C}$) 除去。所以, 样品消化时以瓶口无白烟, 瓶内无酸液, 残渣白色为宜。否则影响测定结果。

8.4 在极谱分析中, 由于底液的粘度对极谱峰高有影响, 要求标准液的粘度和样品液的粘度基本一致。所以, 工作曲线要加入 20 mL 模拟尿来代替人尿, 并按样品的操作进行消化。这样, 经消化的工作曲线与不加模拟尿的标准曲线的斜率才一致。