

催化极谱法测定血清中总铬量

刘训健 赵 阳 朱 琳 屠一锋 朱 樱 虞 虹

(苏州大学化学系, 苏州 215006)

提 要

pH = 9.3 时, 铬(VI) 在邻二氮菲——亚硝酸钠体系中, 有一灵敏的极谱催化波, 检测下限为 0.05ppb, 在 0.05—2.5ppb 之间有良好的线性关系。可准确用于定量。Cr(III) 氧化为 Cr(VI) 后, 可测得总铬量。

关键词 催化极谱, 测定, 血清, 总铬

铬是人体中必需的微量元素, 用催化极谱法测铬, 已有很多报道^[1-5], 关于血清中铬的测定, 亦有很多报道, Meret 等用原子发射光谱法^[6], Wolf 等用气液色谱法^[7], Kasperek 等用中子活化法^[8]。本文用邻二氮菲——亚硝酸钠体系极谱催化波测定血清中总铬量, 具有简便、灵敏、准确的特点。

材 料 与 方 法

一、仪器

1. JP-2 型示波极谱仪(成都仪器厂), 三电极系统, 工作电极为滴汞电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极。

2. 自控电热消化器(核工业部北京第五研究所)。

3. 微量注射器。

其它均为一般玻璃仪器。

二、试剂

1. 铬(VI) 标准液: 称取 0.2829g 分析纯 $K_2Cr_2O_7$, 溶于水后, 定容至 100.0ml, 此溶液含 Cr(VI) 1.0mg/ml, 操作液依次稀释至所需浓度。

2. 1.5×10^{-2} mol/L 邻二氮菲溶液: 称取 0.7433g 邻二氮菲, 溶于水后, 定容至 250.0ml。用时再逐次稀释至 1.5×10^{-4} mol/L。

3. pH = 9.3 的 NH_3-NH_4Cl 缓冲液: 称取用亚沸水重结晶的 NH_4Cl 17g, 加用 $FeCl_3$ 共

沉淀过的浓氨水 22.5mol, 加水稀释至 500 ml。

4. 3mol/L $NaNO_2$ 溶液: 称取用亚沸水重晶的分析纯 $NaNO_2$ 51.75g, 溶于 250ml 水中。

5. 无硒硫酸的制备: 100ml 分析纯硫酸加 15ml 氢溴酸, 在电炉上加热, 使硫酸冒白烟 30 min, 冷却后装在玻璃瓶中备用。

6 混合酸消化液: 无硒硫酸: 高氯酸 = 3:4(体积比)。

7. 5% $(NH_4)_2M_2O_8$ 溶液。

8. 0.1% $KMnO_4$ 溶液。

9. 0.5% Na_2SO_3 溶液。

所有试剂均为分析纯以上, 用水为石英亚沸蒸馏水。

三、工作曲线的绘制

在一个标准系列中, 准确加入一定量的 Cr(VI) 标准液, 加 2.0ml 1.5×10^{-4} mol/L 邻二氮菲溶液, 加 4.0ml NH_3-NH_4Cl 缓冲液, 加 1.0ml 3mol/L $NaNO_2$ 溶液, 用亚沸水定容至 25.00ml, 即可进行测定。

在 JP-2 型示波极谱仪上, 使用阴极化导数档, 调节扫描电压范围为 -1.1V 到 -1.6V, 于是在 -1.41V(Vs. SCE) 处产生一灵敏的催化极谱波。工作曲线见表 1。

四、血清样品的测定

1. 血清样品的制备 抽血前应将针筒及试管烘干, 使不带水, 以防止溶血。抽出血液后,

表1 铬(VI)标准曲线

一阶导数	C _{Cr} (ppb)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	峰高(格)	0.2	0.5	0.9	1.3	1.7

电流倍率=1, 相关系数=0.9986

放置1至2小时后离心分离。

2. 血清样品的消化 用移液管或滴管吸取血清样品1ml(或少于1ml), 加入3.5ml混合酸, 100 μ l 5% (NH₄)₂M₂O₄ 溶液, 在自控电热消化器上(消化温度为213℃), 消化至黄色, 取出冷却, 定容至25.00ml。消化全过程约15min。

3. 血清样品的测定

(1) Cr(VI)的测定 吸取一定量样品溶液, 调pH至7, 加2.0ml 1.5×10^{-4} mol/L 邻二氮菲, 加4.0ml NH₃-NH₄Cl 缓冲液, 加1.0ml 3mol/L NaNO₂ 溶液, 定容至25.00ml, 即可进行测定。

(2) 总铬的测定 平行吸取两份试样溶液, 一份测Cr(VI), 另一份加1滴0.1% KMnO₄ 溶液, 加热煮沸, 若红色褪去, 再补加KMnO₄, 一边加热一边滴加0.1 mol/L NaOH至pH为8后, 继续加热煮沸2min, 加0.5%

Na₂SO₃ 溶液, 使红色恰好褪去, 此时三价铬全部转化为六价铬, 冷却后, 以下步骤同工作曲线。测得总铬量后, 减去Cr(VI)的含量, 即为Cr(III)的含量。

结果与讨论

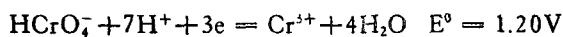
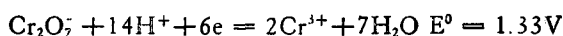
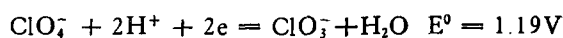
一、样品测定的精密度 见表2。

二、样品测定的准确度 见表3、表4。

三、测定结果 见表5。

四、讨论

1. 样品消化用 H₂SO₄-HClO₄ 混合酸, 根据电极电位:



可以看出, 样品中的Cr(0)、Cr(II)可被氧化为Cr(III), 而Cr(III)和Cr(VI)均能保持原来的价态不变。用KMnO₄ 溶液氧化全部Cr(III)为Cr(VI), 所以测得的是总铬量。

2. 从表2可以看出, 样品测定的精密度小于10%。从表3、表4可以看出, 六价铬和总铬的平均回收率分别为109%和104%。二者均符合痕量分析的要求。

表2 测定精密度

编号	价态	平行测定 ($\mu\text{g/ml}$)				$\bar{X}(\mu\text{g/ml})$	$S/\bar{X}(\%)$
1	Cr(VI)	0	0	0	0	0	2.4
	总铬	0.559	0.587	0.587	0.587	0.580	
	Cr(III)					0.580	
2	Cr(VI)	0	0	0	0	0	5.3
	总铬	0.504	0.504	0.559	0.504	0.518	
	Cr(III)					0.518	
3	Cr(VI)	0	0	0	0	0	5.0
	总铬	0.504	0.504	0.532	0.559	0.525	
	Cr(III)					0.525	
4	Cr(VI)	0	0	0	0	0	5.3
	总铬	0.450	0.504	0.504	0.477	0.484	
	Cr(III)					0.484	
5	Cr(VI)	0	0	0	0	0	5.5
	总铬	0.504	0.450	0.477	0.450	0.470	
	Cr(III)					0.470	

表3 六价铬回收率

试样含量 ($\mu\text{g/ml}$)	加标量 ($\mu\text{g/ml}$)	总量 ($\mu\text{g/ml}$)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
0.0	0.20	0.21	105	109
		0.21	105	
		0.23	116	

表4 总铬回收率

试样含量 ($\mu\text{g/ml}$)	加标量 ($\mu\text{g/ml}$)	总量 ($\mu\text{g/ml}$)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
0.671	0.20	0.901	115	104
		0.901	115	
		0.835	82	

表5 样品测定结果 ($\mu\text{g/ml}$)

样品数	价态	含量范围	$\bar{X}$	S.D.	占总铬量百分数 (%)
37	Cr(VI)	0.105—0.504	0.221	0.08	36.2
	总铬	0.340—1.08	0.611	0.18	100
	Cr(III)	0.109—0.905	0.390	0.19	63.8
57	Cr(VI)		0.0		
	总铬	0.175—0.998	0.519	0.18	100
	Cr(III)		0.519	0.18	
94	总铬	0.175—0.998	0.555	0.19	

3. 在本实验条件下, Cr(III) 与邻二氮菲没有络合, 这点与施清照^[3]的报道是一致的。因 Cr(III) 形成内轨型络合物, 它的水合离子很稳定, 邻二氮菲较难取代 Cr(III) 水合离子中的水分子, 若加入 Cr(VI) (以 CrO_4^{2-} 的形式存在), CrO_4^{2-} 直接在电极表面产生非水合的 Cr(III), 随即与邻二氮菲生成具有催化活性的 Cr(III)-邻二氮菲络合物而产生催化波。为了准确测定总铬, 应将试样中的铬都转化为 Cr(VI) 再进行催化波的测定。

4. 从表 5 中可以看出, 94 例血清样品中, 仅有 37 例含 Cr(VI), 就平均值而言, Cr(VI) 占总铬量的 36.2%, 其中一例最低, 占总铬量的 15%, 一例最高, 占总铬量的 78%。57 例血清样

品中全部不含 Cr(VI), 仅含 Cr(III)。

参 考 文 献

- 1 Tanaka N, Kano T, Ogino H *et al.* *Bull Chem Soc (Japan)*. 1974;47:3064
- 2 李南强, 高小霞. 北京大学学报(自然科学版), 1980;(1): 49
- 3 施清照, 吕荣山, 郑自强. 化学学报, 1985;43: 226
- 4 郑克勤, 刘树敏. 分析化学, 1987;15(4): 340
- 5 徐先宏, 李润平, 王桂梅. 中南矿冶学院学报, 1983;(3): 63
- 6 Meret S, Henkin RJ. *Clin Chem*. 1971;17:369
- 7 Wolt W.R, Taylor ML, Hughes BM *et al.* *Anal Chem*. 1972;44:616
- 8 Kasperek K, Schicha H, Siller V *et al.* *Strahlentherapie* 1973;143:468

[本文于 1989 年 11 月 1 日收到]

(Continued from page 459)

ins could be seen clearly on these cell surfaces. The silver grains represent the lectin receptor sites on cell surfaces. We found that the grains on liver cells were more than those on cells from other tissues. This result is consistent with the result which has been performed by the experiment of the specificity of chicken lactose lectin. Therefore, it is suggested that the chicken embryo liver lectin has certain specificity.

Key words lectin, affinity labeling, autoradiography, scanning electron microscope