

- (4): 297-299.
- [31] 曾静, 王京宇, 刘雅琼, 等. ICP-MS 分析四城市血铅浓度及同位素指纹地区特征 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31 (11): 3101-3104.
- [32] 刘景秀, 王晓燕, 曾静, 等. 同体儿童血、发铅浓度及同位素比值研究 [J]. 卫生研究, 2009, 38 (3): 375-377.
- [33] Angle C R, Manton W I, Stanek K L, *et al.* Stable isotope identification of lead sources in preschool children—the Omaha study [J]. J Toxicol Clin Toxicol, 1995, 33 (6): 657-662.
- [34] Youssef Oulhote, Barbara Le Bot, Joel Poupon, *et al.* Identification of sources of lead exposure in French children by lead isotope analysis: a cross-sectional study [J]. Environ Health, 2011, 10: 75-84.

尿液基质效应对尿铅含量检测的影响

马婧¹, 李惠玲¹, 周博¹, 董芳¹, 张宏顺²

(1. 首都医科大学附属北京朝阳医院职业病与中毒医学科, 北京 100020; 2. 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所, 北京 100050)

摘要: 目的 探讨尿液不同基质对尿铅含量检测的影响。方法 将尿铅样品按浓度分成 3 个区间, 低浓度 ($< 100 \mu\text{g/L}$)、中浓度 ($100 \sim 1000 \mu\text{g/L}$) 和高浓度 ($\geq 1000 \mu\text{g/L}$), 采用不同稀释方法处理样品后, 用石墨炉原子吸收光谱法进行测定。结果 尿液样品稀释倍数大于 10 倍时, 尿液基质改变使得尿铅测定结果明显低于实际浓度; 不同稀释方法对尿铅检测结果影响很大, 加入正常人尿样稀释处理后, 尿铅检测回收率最好 ($95.5\% \sim 101.8\%$)。结论 加入正常人尿样对尿液样品进行稀释处理, 可最大程度地减少基质效应对尿铅检测的影响。

关键词: 尿铅; 石墨炉原子吸收光谱法; 样品稀释

中图分类号: R446.12 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2014)04-0247-03 DOI: 10.13631/j.cnki.zgggxyx.2014.04.003

Effect of urine matrix constituents on determination of urine lead

MA Jing*, LI Hui-ling, ZHOU Bo, DONG Fang, ZHANG Hong-shun

(* . Department of Occupational Disease and Toxication, Chaoyang Hospital Affiliated to Capital University of Medical Sciences, Beijing 100020, China)

Abstract: **Objective** To explore the effects of urine matrix constituents on the determination of urine lead. **Methods** According to the concentration of lead, urine samples were divided into three levels: low concentration ($< 100 \mu\text{g/L}$), medium concentration ($100 \sim 1000 \mu\text{g/L}$) and high concentration ($\geq 1000 \mu\text{g/L}$), treated with different dilution method, then measure lead contents in urine samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Results** The results showed that when the dilution time of urine samples was bigger than ten, the determination result of urine lead would be obviously lower than real level because of changes of urine matrix. Dilution method had obvious effect on determination result of urine lead, the best way was dilute the sample with normal human urine, the recovery rate of urine lead might reach $95.5\% \sim 101.8\%$. **Conclusion** Using normal human urine as diluting agent, could extremely decrease the effect of matrix constituents on the determination of urine lead.

Key words: urine lead; graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS); sample dilution

尿铅是诊断铅中毒和评价治疗效果最重要指标, 也是职业性接触铅的重要生物监测指标, 能够敏感反映近期人体铅接触的水平, 是观察驱铅效果的最可靠指标^[1-3]。在临床诊断性驱铅试验和用药治疗过程中发现, 铅中毒患者的尿铅浓度大多高于 $1000 \mu\text{g/L}$, 甚至高达 $10000 \mu\text{g/L}$ 以上。如果参照国家卫生标准《石墨炉原子吸收光谱法》(WS/T18—1996), 用 1% 硝酸稀释尿铅样品, 当稀释倍数在 10 倍以上, 基质会发

生明显变化, 出现测定结果远远低于实际浓度的情况, 有时反复改变稀释倍数, 都不能得到满意结果。本研究拟采用不同稀释方法对低、中、高 3 个浓度区间的尿铅样品进行处理, 寻找对尿铅检测影响最小的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器

AA-6800 原子吸收分光光度计、铅空心阴极灯 (日本岛津), 纯水器 (法国 Millipore)。

1.2 试剂

去离子水 (电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$); $1000 \mu\text{g/ml}$ 铅元素标准溶液 (GBW08619, 国家标准物质中心); 氯化钡溶液: 称取 0.33 g 氯化钡粉末 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 加微热溶于 10 ml 硝酸, 用水稀释至 500 ml (放置过夜后使用); 硝酸 (BV-III 级, 北京化学试剂研究所); 模拟尿:

收稿日期: 2014-05-22

基金项目: 环保公益性行业科研专项 (重金属环境健康风险重点防控区划分及分级技术研究, 编号 2010467046); 环保公益性行业科研专项 (涉铅企业周边儿童血铅污染的环境暴露来源解析及防控对策研究, 编号 201109064)

作者简介: 马婧 (1980—), 女, 主管技师, 研究方向: 毒化检测。

通讯作者: 张宏顺, 副主任医师, E-mail: lswlpd@yeah.net。

溶解 2.3 g 氯化钠 (分析纯) 和 0.4 g 磷酸氢二铵 (分析纯), 加水至 1 L 混匀^[4]。

1.3 样品采集及处理

尿样收集于广口瓶中 (注意防止采样过程的污染), 取少量尿液测定比重后弃去, 剩余的尿液按 100 ml 加 1 ml 硝酸, 4 ℃ 低温保存, 2 周内分析完毕。

1.4 仪器工作条件

仪器工作条件经优化后为检测波长 283.3 nm, 灯电流 10 mA, 狭缝宽度 0.5 nm, 背景校正 BGC-D₂, 进样量 10 μl。石墨炉升温程序: 干燥温度 80 ~ 100 ℃, 保持 30 s; 100 ~ 200 ℃, 保持 10 s; 灰化温度 850 ~ 950 ℃, 保持 30 s; 原子化温度 2500 ℃, 保持 4 s; 清除温度 2700 ℃, 保持 2 s。

1.5 工作曲线的绘制

取铅单元素标准溶液 1000 mg/L 用 1% 硝酸稀释成 500 μg/L 铅标准应用液。用氯化钡溶液稀释铅标准应用液配制 0、5、10、20、40、80、100 μg/L 铅标准系列。取铅标准系列各溶液 0.5 ml, 分别加入 0.5 ml 正常人尿样混匀。各管吸光度值减去 0 管的吸光度值后, 与对应浓度绘制工作曲线。

1.6 样品最佳稀释倍数的选择

分光光度法校准曲线中段, 被测物质的含量与其相应吸光度之间的线性关系最佳, 测定误差最小^[5]。因此当尿铅浓度超出曲线线性范围, 即样品浓度 > 100 μg/L 时, 本方法以稀释后达到尿铅浓度至校准曲线中值浓度点附近时为最佳稀释倍数。

1.7 样品稀释后回收率的测定

样品浓度 < 100 μg/L, 在方法线性范围内无需稀释直接加入氯化钡溶液测定。样品浓度 ≥ 100 μg/L 时, 超出方法线性范围需要稀释。取正常人尿样分别加入 300、900、1000 和 5000 μg/L 4 个浓度铅标准溶液, 采用 WS/T18—1996 方法, 用 1% 硝酸稀释样品, 分别取稀释后溶液 0.5 ml 加入 0.5 ml 氯化钡溶液, 混匀后进行样品回收率试验。

1.8 最优稀释方案的选择

将铅中毒患者尿铅样品按浓度分成低 (< 100 μg/L)、中 (100 ~ 1000 μg/L)、高 (≥ 1000 μg/L) 3 个区间。低浓度样品: 取样品 0.5 ml 加入 0.5 ml 氯化钡溶液, 混匀, 以氯化钡溶液为空白; 中浓度样品: 用 1% 硝酸稀释样品, 取稀释后溶液 0.5 ml 加入 0.5 ml 氯化钡溶液, 混匀, 以 0.5 ml 氯化钡溶液加入 1% 硝酸 0.5 ml 为空白; 高浓度样品: 用 1% 硝酸稀释样品, 取稀释后溶液 0.25 ml, 加入 0.25 ml 正常人尿样和 0.5 ml 氯化钡溶液, 混匀, 以 0.5 ml 氯化钡溶液加入 1% 硝酸 0.25 ml 正常人尿样为空白。按仪器工作条件测定。

1.9 计算

$$C = c \times k$$

其中: C —尿铅浓度, μg/L;

c —由工作曲线测得铅的浓度, μg/L;

k —样品稀释倍数。

2 结果

2.1 线性范围及检出限

线性范围为 0 ~ 100 μg/L, 线性回归方程为 $Y = 0.263X - 0.0005$, 相关系数 $r = 0.9999$, 在此范围内具有良好的线性相关。以 11 次空白吸光度的 3 倍标准偏差作为检出限, 检出限为 0.8 μg/L。

2.2 样品稀释后的回收率

尿液样品需要稀释的倍数小于 10 倍时, 基质改变不影响测定结果, 回收率 97.5% ~ 107.6%。尿液样品铅浓度 ≥ 1000 μg/L, 需要稀释的倍数大于 10 倍时, 回收率 17.5% ~ 57.5%, 测定结果明显低于实际浓度 (表 1)。

表 1 尿铅检测的回收率

本底值 (μg/L)	加入量 (μg/L)	稀释 倍数	测定值 (μg/L)	回收率 (%)
2.2	300	3	312.2	103.3
2.2	300	5	294.7	97.5
2.2	300	10	324.9	107.6
2.2	900	10	911.6	101.0
2.2	900	20	519.5	57.5
2.2	1000	20	470.7	46.9
2.2	5000	50	877.3	17.5

2.3 最优稀释方案的选择

样品浓度 ≥ 1000 μg/L, 需要稀释的倍数 > 10 倍, 考虑到尿样成分复杂, 特别是存在干扰成分, 稀释后样品基质也被稀释, 甚至接近稀释剂溶液, 本文采用 4 种稀释方法并进行比较。A 法: W/T18 方法, 用 1% 硝酸稀释样品, 分别取稀释后溶液 0.5 ml 加入 0.5 ml 氯化钡溶液, 混匀; B 法: 用 1% 硝酸稀释样品, 取稀释后溶液 0.25 ml, 加入 0.25 ml 正常人尿样和 0.5 ml 氯化钡溶液, 混匀; C 法: 用氯化钡溶液稀释样品, 取稀释后溶液 0.5 ml 加入 0.5 ml 正常人尿样; D 法: 用氯化钡溶液稀释样品, 取稀释后溶液 0.5 ml 加入 0.5 ml 模拟尿, 混匀测定。取正常人尿样分别加入 1000 μg/L 和 5000 μg/L 两个浓度铅标准溶液, 分别采用上述方法处理, 进行回收率试验。由表 2 可见 A、D 方法回收率 11.2% ~ 65.9% 不能满足测定需要, B、C 方法回收率较好 (95.5% ~ 101.8%), 均能满足测定需要。C 方法操作简便, 但考虑到 1% 硝酸溶液容易得到, 且氯化钡溶液成本较高, 最优方案选择 B 方法, 处理尿铅浓度 ≥ 1000 μg/L 的样品。

表 2 不同稀释方法尿铅检测回收率的比较

稀释 方法	本底值 (μg/L)	加入量 (μg/L)	稀释 倍数	测定值 (μg/L)	回收率 (%)
A	4.3	1000	20	359.5	35.5
A	4.3	5000	50	566.1	11.2
B	4.3	1000	20	1021.9	101.8
B	4.3	5000	50	4781.7	95.5
C	4.3	1000	20	997.1	99.3
C	4.3	5000	50	4883.9	97.6
D	4.3	1000	20	663.6	65.9
D	4.3	5000	50	3036.6	60.6

2.4 最优稀释方案的验证

取正常人尿样分别加入 70 μg/L、500 μg/L、900 μg/L、1000 μg/L、5000 μg/L 和 10000 μg/L 浓度铅标准溶液, 按 B 方法稀释测定, 回收率结果见表 3。

表 3 最优方案尿铅检测的回收率

本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加入量 ($\mu\text{g/L}$)	稀释 倍数	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
2.2	70	0	71.5	99.0
2.2	500	10	516.8	102.9
2.2	900	10	926.3	102.7
2.2	1000	10	984.6	98.2
2.2	1000	20	1015.4	101.3
2.2	5000	100	4793.1	95.8
2.2	5000	200	4561.3	91.2
2.2	10000	100	9602.0	96.0
2.2	10000	200	10243.1	102.4

3 应用实例

患者王某, 2013 年 12 月服用藏药偏方后, 出现头晕、贫血、腹痛等症状, 到我院就诊, 采用本方法测定该患者随机尿和使用依地酸钙钠 ($\text{Ca-Na}_2\text{-EDTA}$) 驱排一疗程 3 天尿铅值分别为 $211.3 \mu\text{g/L}$ 、 $6029.6 \mu\text{g/L}$ 、 $1797.5 \mu\text{g/L}$ 和 $616.9 \mu\text{g/L}$, 为铅中毒的诊断与驱铅治疗提供可靠依据。

4 讨论

铅中毒患者尿铅浓度水平差异较大, 特别是在临床诊断性驱铅试验和用药治疗过程中, 尿样往往需要稀释的倍数很

大, 考虑到尿样成分复杂, 稀释后样品基质改变, 甚至接近水溶液, 常常出现测定结果远远低于实际浓度的情况。本研究在稀释之后加入正常人尿样, 改善稀释后样品的基质, 使其与工作曲线基质接近, 经试验得到满意结果。

本方法覆盖尿铅低 ($< 100 \mu\text{g/L}$)、中 ($100 \sim 1000 \mu\text{g/L}$)、高 ($\geq 1000 \mu\text{g/L}$) 3 个浓度区间, 采用不同稀释方法处理后测定, 减少由样品稀释所产生的误差, 操作简便快速、准确度高、结果可靠, 适用于铅中毒患者尿铅样品测定。

参考文献:

- [1] 陈进国, 曾垂焕. 动态三磁场塞曼背景校正石墨炉原子吸收光谱法测定尿中铅的研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23 (7): 1677-1679.
- [2] 杨保民, 宋寅生. 石墨炉原子吸收光谱法直接测定尿中铅的研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18 (12): 2532-2534.
- [3] 荀晔. 氯化钡作改进剂石墨炉原子吸收法测定尿中铅 [J]. 检验医学与临床, 2012, 9 (1): 84-85.
- [4] WS/T30—1996, 尿中氟的离子选择电极法 [S].
- [5] 邓勃. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 22-24.

电感耦合等离子体质谱检测尿铅同位素比值

李惠玲¹, 周博¹, 张宏顺², 孟聪申²

(1. 首都医科大学附属北京朝阳医院职业病与中毒医学科, 北京 100020; 2. 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所, 北京 100050)

摘要: 目的 建立电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 检测尿铅同位素比值的测定方法。方法 取 10 ml 尿样用浓硝酸及 30% 过氧化氢消解赶酸后用 1% 硝酸定容至 5 ml 测定; 利用铅同位素标准物质 (GBW04426) 测定铅同位素比值校正系数, 将铅同位素标准参考物 NIST SRM981 同样品一起经 ICP-MS 检测。结果 优化检测方法后进行尿铅同位素检测, NIST SRM981 同位素测定精密度 $\text{RSD}({}^{204}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}) < 2\%$ 、 $\text{RSD}({}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}) < 1\%$ 、 $\text{RSD}({}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}) < 1\%$, NIST SRM981 检测结果与证书值接近。结论 该方法方便简捷、数据可靠, 可满足尿铅同位素的测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 同位素比值; 铅; 尿液

中图分类号: R446.12 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2014)04-0249-03 DOI: 10.13631/j.cnki.zggyx.2014.04.004

Determination of lead and its isotope ratios in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry

LI Hui-ling*, ZHOU Bo, ZHANG Hong-shun, MENG Cong-shen

(* . Department of Occupational Disease and Toxication, Chaoyang Hospital Affiliated to Capital University of Medical Sciences, Beijing 100020, China)

Abstract: **Objective** To establish a method for determination of lead and its isotopes ratios in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The urine samples was digested by nitric acid and 30% peroxide, lead isotope standard substances (GBW04426) was used for determining the correction factor of isotope ratio, lead isotope standard reference material NIST SRM981 was also detected by ICP-MS with samples at same time. **Results** After optimization, the method was used for the detection of lead isotopes, NIST SRM981 isotope determination precision test showed that the precisions of isotopes determination were ${}^{204}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}\text{-RSD} < 2\%$, ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}\text{-RSD} < 1\%$, ${}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}\text{-RSD} < 1\%$, the NIST SRM981 test results was closed to certificate value. **Conclusion** The results suggested that the method is convenient and reliable, which can meet the demand for the detection of lead isotopes in urine.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); isotope ratios; lead; urine

收稿日期: 2014-05-22

基金项目: 环保公益性行业科研专项 (涉铅企业周边儿童血铅污染的环境暴露来源解析及防控对策研究, 编号 201109064)

作者简介: 李惠玲 (1973—), 女, 副主任技师, 研究方向: 毒化检测。

通讯作者: 张宏顺, 副主任医师, E-mail: lswlpd@yeah.net。