

文章编号: 0254 - 5357(2008)05 - 0371 - 04

快速标准加入无火焰原子吸收光谱法测定 人血和动物血中铅和镉

马 龙, 陈新民

(新疆矿产实验研究所, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 用快速简便的标准加入无火焰原子吸收光谱法测定人血和动物血中有害元素铅和镉。与普通的标准加入法相比, 此法在样品前处理、标准曲线绘制及样品结果计算上都有了很大的简化。方法检出限为铅 $2.00 \mu\text{g/L}$, 镉 $0.30 \mu\text{g/L}$; 回收率为铅 $99.5\% \sim 101.2\%$, 镉 $99.7\% \sim 101.3\%$; 精密度为铅 0.95% , 镉 2.18% 。方法灵敏度高, 精密度好, 适用于特定人群血液中铅和镉含量的普查。

关键词: 标准加入法; 无火焰原子吸收光谱法; 铅; 镉; 人血; 动物血

中图分类号: O657.31; O614.433; O614.242

文献标识码: B

Determination of Lead and Cadmium in Human and Animal Blood Samples by Flameless Atomic Absorption Spectrometry with Rapid Standard Addition

MA Long, CHEN Xin-min

(Xinjiang Experimental Institute of Minerals, Urumqi 830000, China)

Abstract: A method for the determination of harmful elements of lead and cadmium in the human and animal blood samples by flameless atomic absorption spectrometry with rapid standard addition is reported in this paper. The detection limits of the method are $2.00 \mu\text{g/L}$ for Pb and $0.30 \mu\text{g/L}$ for Cd. The recovery of the method are $99.5\% \sim 101.2\%$ for Pb and $99.7\% \sim 101.3\%$ for Cd with the precision of 0.95% RSD for Pb and 2.18% RSD for Cd. The method provides the advantages of high sensitivity and precision, simple sample preparation, calibration and result calculation. The method is suitable for general survey of Pb and Cd in human blood.

Key words: standard addition method; flameless atomic absorption spectrometry; lead; cadmium; human blood; animal blood

铅和镉是工业上用途广泛的元素, 在生活中人们也会经常接触含铅、镉的制品, 它们是对人体健康危害极大的元素。铅可造成人体多系统损害, 尤其它还是一种亲神经的毒素, 其危害在一定范围内是不可逆转的。镉并非人体必需的微量元素, 它具有毒性和致癌性, 镉对肾、肺、肝、睾丸、脑、骨骼及血液系统均可致癌。因此, 在铅、镉接触调查和铅、镉中毒诊断时, 血铅和血镉均是特异检测指标^[1-3]。血铅和血镉浓度测定的方法较多, 有微分阳极溶出法^[4-8]、石墨炉原子吸收光谱法^[9-13]、原子荧光光谱法^[14-15]、极谱法等^[16]。关于上述几种测试方法的比较可参考

文献[17]。近年来, 无火焰原子吸收光谱法以其出色的检出限优势已经成为测定血液中铅和镉含量的首选方法^[18]; 但其分析速度远不及火焰原子吸收光谱法等技术。血液成分复杂, 在测定过程中基体干扰大的问题一直困扰着分析者, 选用标准加入法是克服复杂基体干扰的有效途径; 但标准加入法在保证分析数据准确度的同时也带来了分析速度的严重下降。为解决分析速度和分析质量的冲突问题, 本文使用了标准加入-校准曲线法进行快速分析, 在保证分析质量的前提下大大提高了分析速度。本法尤其适用于特定人群的血液中铅和镉含量的普查。

收稿日期: 2007-12-22; 修订日期: 2008-03-19

作者简介: 马龙(1974-), 河南灵宝市人, 工程师, 应用化学专业。E-mail: malongtom@tom.com。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

PE AA600 无火焰原子吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司);石墨管(美国 PerkinElmer 公司,横向加热,涂层);铅、镉空心阴极灯(北京有色金属研究总院);高纯氩气(纯度 $w \geq 99.9\%$)。仪器工作条件见表1。

表1 仪器工作条件^①

Table 1 Operating conditions of the instrument

元素	波长 λ/nm	灯电流 i/mA	狭缝 宽度/ nm	氩气流量 $v/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	积分 方式	干燥1		干燥2		灰化		原子化		除残	
						θ	t	θ	t	θ	t	θ	t	θ	t
Pb	283.3	10	0.7H	250	面积	110	35	130	30	850	50	2000	5	2400	2
Cd	228.8	8	0.7H	250	面积	110	35	130	30	500	50	1700	5	2400	2

① 温度 θ 的单位为 $^{\circ}\text{C}$;时间 t 的单位为 s 。

1.2 标准溶液与主要试剂

磷酸二氢铵溶液(基体改进剂):称取 2.0 g 磷酸二氢铵(优级纯),溶于 100 mL 水中。
Pb、Cd 标准溶液:分别用光谱纯金属铅、镉配制质量浓度为 1.000 mg/mL 的 Pb、Cd 标准溶液。
Pb、Cd 混合标准溶液:将分别配制的 Pb、Cd 标准溶液混合,使用前用 0.16 mol/L HNO_3 (优级纯)稀释成如表2所示的标准溶液系列。
Triton X-100(乙氧基苯酚辛酯):细胞破膜剂和细胞通透剂。实验中所用水均为去离子水。

表2 标准系列

Table 2 Standard series

标准溶液 编号	$\rho_{\text{B}}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		标准溶液 编号	$\rho_{\text{B}}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	
	Pb	Cd		Pb	Cd
标准1	0.00	0.00	标准5	20.00	2.00
标准2	5.00	0.50	标准6	25.00	2.50
标准3	10.00	1.00	标准7	30.00	3.00
标准4	15.00	1.50			

1.3 样品制备

收集 40 μL 耳垂血或者手指血注入已预置 0.32 mL 0.1% (体积分数,下同)的 Triton X-100 的离心管中,充分振荡,加入 40 μL 0.16 mol/L HNO_3 ,摇匀后直接上机测定。

1.4 校准曲线的制作

选用标准加入-校准曲线法,用一个样品和配制的标准系列一同测定,得出校准曲线。

1.5 样品测定

将 1.3 节制备的血液样品用标准加入-校准曲线法测定。具体步骤为:待无火焰原子吸收光谱仪预热至稳定后,将待测血液样品及标准溶液系列分别倒入自动进样器的小杯中,样品进样量 20 μL 、磷酸二氢铵 5 μL ,根据表1 仪器工作条件设定

测定程序,由计算机自动读取处理数据,得到血样中 Pb、Cd 的含量。

2 结果与讨论

2.1 实验方法的选择

PE AA600 无火焰原子吸收光谱仪的操作软件中提供了多种标准加入法^[19]供用户选择。

2.1.1 标准加入-样品截距法

当基体对不同样品的影响不同时,使用标准加入-样品截距法(Method of Standard Additions-Sample Intercept)。校准曲线穿过一个由未被测量的样品确定的点。这种样品截距添加法的计算等式为: $c = -ka$ 。其中 c 为加入等份样品中的标样浓度; a 为加入标准样品与未加标准样品的吸光度之差值。最终样品的浓度是由增长斜率($-k$)乘以样品的吸光度计算出来的。曲线见图1。

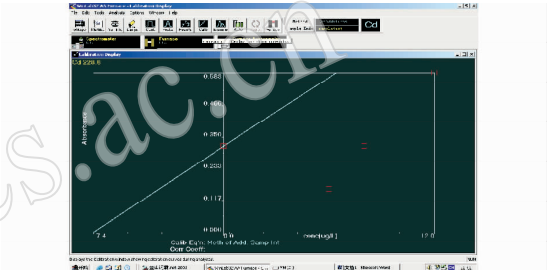


图1 标准加入-样品截距法
Fig.1 Method of standard additions-sample intercept

2.1.2 标准加入-计算截距法

当基体对不同样品的影响不同时,使用标准加入-计算截距法(Method of Standard Additions-Calculation Intercept)。校准曲线不穿过一个由未被测量的样品确定的点。吸光度轴的截距是被计算出来的。截距添加法截距 a 的计算等式为: $a = k_1 + k_2c$,没有添加标准样品仅被看作另外的一个用来测量系数 k_1 和 k_2 的点。曲线见图2。

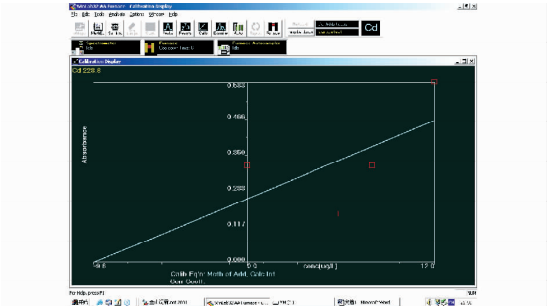


图2 标准加入-计算截距法
Fig.2 Method of standard additions-calculation intercept

2.1.3 标准加入 - 校准曲线法

标准加入 - 校准曲线法 (Method of Standard Additions-Calibration Curve)则是将标准加入法的分析技术应用于第 1 个样品,后面的样品测量用由第 1 个样品所产生的校准曲线来测量。当基体引起的干扰在所有的样品都表现相同时这种方法是可行的。这种校准曲线穿过一个由未被测量的样品确定的点。曲线见图 3。

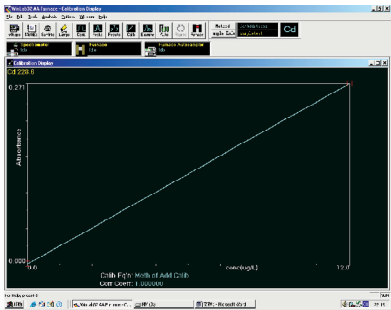


图 3 标准加入 - 校准曲线法

Fig.3 Method of standard additions-calibration curve

2.1.4 三种方法的比较

以上方法中第 1 种和第 2 种方法比较相似,因为同是假定每个样品的基体干扰都差异很大,所以每测定一个样品都要进行校准曲线的测定;相对于第 3 种方法,前两种方法比较适合基体差异大的单个样品的分析,结果准确。应用第 3 种方法的前提是基于各个样品的基体干扰相近,所以只对第 1 个样品进行标准加入法的测定;而其他样品采用第 1 个样品的曲线进行测定,这种方法相对于前两种方法程序简化了很多,对于批量的经过处理的血液样品,可以近似地认为它们的基体干扰是接近的,用这种程序可以快速分析,节约成本。在以下分析测试中应用的是第 3 种方法。

2.2 灰化温度的选择

灰化是石墨炉原子吸收光谱分析升温程序的关键步骤^[20],它的作用是尽可能地把样品中共存物质全部或大部分除去,并保证待分析元素没有损失。选择原则是在不会引起待分析元素损失的前提下,尽可能选用较高的灰化温度。

图 4 为 Pb 在灰化温度 800℃、900℃、1000℃、1500℃时出峰的峰形。可以看出,灰化温度为 800℃时,峰形很好;灰化温度为 900℃时,峰形开始发生变化,因为这种变化是没有规律的,所以可能造成在采用面积积分时精密度的损失;灰化温度为 1000℃时,峰已经变形,虽然吸光度值较大但不稳定,这是因为灰化温度过高或时间过长,而导致在原子化前出峰;灰化温度为 1500℃时,读出信号

已经明显地减弱,吸光度值从灰化温度为 800℃时的 0.369 降低至 0.050,信号损失很大,说明在灰化温度为 1500℃时信号大部分已经在灰化阶段损失,这样到原子化读数阶段已经剩余很少了。因此,本文 Pb 的灰化温度选择 850℃。

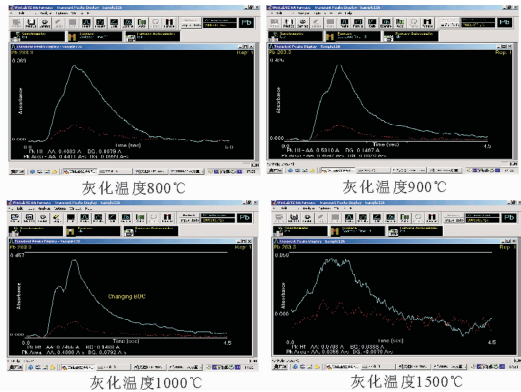


图 4 铅在不同灰化温度下的峰形

Fig.4 Peak shape of Pb signals at the different cineration temperature

2.3 读取时间的选择

读取时间包括总读峰时间和延迟时间两部分^[19],通过对这两个时间的合理选择,可以节约分析时间、消除部分干扰和延长石墨管寿命。

如图 5(a)所示,没有设定前读峰时间为 5 s,延迟时间为 0 s。从图中可以看出,在整个读峰过程中,0.5 s 之前和 4 s 之后这两段时间内没有峰出现,整个出峰过程发生在 0.5~4 s。为节约分析时间,消除部分干扰和延长石墨管寿命,故延迟时间选择 0.5 s;在 4 s 以后已出峰完毕,故读峰时间选择 4.5 s。图 5(b)为改变读峰时间后的峰形。

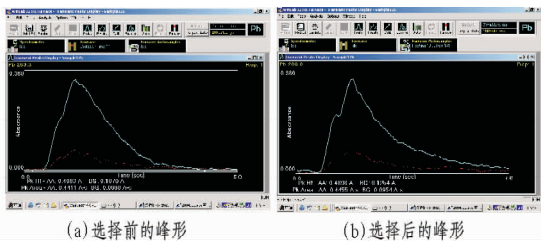


图 5 选择前后的峰形

Fig.5 The peak shapes at different peak-reading periods

2.4 方法检出限

取空白样品 12 份进行测定,以 3 倍标准偏差计算得到检出限结果 Pb 为 2.00 μg/L,Cd 为 0.30 μg/L。

2.5 方法精密度和回收率

按 1.3 节制备血液样品,取 15 份进行测定,由表 3 结果可见,方法精密度 (RSD) 为 Pb 0.95%,Cd

2. 18%,表明用本法测定血液中 Pb 和 Cd 时,结果有较好的稳定性,可满足测定低含量 Pb 和 Cd 的要求。

表 3 精密度试验
Table 3 Precision test of the method

元素	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$					RSD/%	
	本法分次测定值					平均值	
Pb	5.60	5.50	5.61	5.56	5.57	5.54	0.95
	5.45	5.48	5.54	5.62	5.58		
	5.55	5.52	5.49	5.53	5.47		
Cd	1.26	1.22	1.29	1.29	1.27	1.26	2.18
	1.24	1.27	1.25	1.24	1.26		
	1.28	1.30	1.21	1.26	1.22		

取已制备好的血样,分别加 Pb 标准系列中浓度为 10.00、15.00、20.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液各 1 mL 进行 Pb 回收率试验;另取血样,分别加 Cd 标准系列中浓度为 1.00、2.00、3.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液各 1 mL 进行 Cd 回收率试验。表 4 结果表明,本方法 Pb 回收率为 99.5%~101.2%,Cd 回收率为 99.7%~101.3%。

表 4 回收率试验
Table 4 Recovery test of the method

元素	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			回收率 $R/\%$
	样品原含量	标准加入量	测定值减原含量	
Pb	5.65	10.00	9.95	99.5
		15.00	15.18	101.2
		20.00	20.08	100.4
Cd	0.73	1.00	1.01	101.3
		2.00	1.99	99.7
		3.00	3.01	100.3

2.6 方法可靠性

用本法对全血铅、镉成分分析标准物质 GBW 09132 测定 3 次,结果平均值 Pb 为 109.56 $\mu\text{g/L}$,与标准值(112±15) $\mu\text{g/L}$ 相符;Cd 为 1.10 $\mu\text{g/L}$,与标准值(1.05±0.17) $\mu\text{g/L}$ 相符。

3 结语

建立的方法具有以下特点:① 采用了标准加入法进行测定,消除了血液中复杂基体的干扰,保证了测量数据的准确性;② 直接用标准物质配制的标准系列进行血液样品的测定,不用在标准系列中加入血液的空白基体,使得血液标准系列的制备变得简单易行,且标准系列在长时间内保持稳定;③ 选用快速标准加入法进行分析大大提高了检测速度。该法应用于群体调查,优点突出,结果准确,快速,节约成本。

4 参考文献

[1] 颜崇淮,沈晓明,薛敏波,余晓刚,金星明,张燕萍,Markowitz M. 儿童铅中毒 102 例临床分析[J]. 临床儿科杂志,2003,21(4):235-238.

[2] 叶涛,赵志成,李义民. 天津市部分学前儿童血铅水平调查与干预评价[J]. 中国公共卫生,2003,19(1):68-69.

[3] 李月华,吴汝英,刘晓梅. 儿童铅中毒的现状[J]. 医学信息,2005,18(17):801-803.

[4] 张德超,万永平. 微分电位溶出法测定铅作业工人血中铅浓度[J]. 中国交通医学杂志,2004,18(1):115-116.

[5] 王文军,刘璇. 微分电位溶出法检测微量全血中铅含量的方法研究[J]. 济宁医学院学报,2005,38(3):63-64.

[6] 金米聪,王立,陈晓红. 微分电位溶出法快速测定全血中的铅[J]. 理化检验:化学分册,2002,38(6):293-294.

[7] 杨翠英,霍建勋,张晓燕. 微分电位溶出法测定血中铅[J]. 微量元素与健康研究,2004,21(4):49-50.

[8] 侯志强. 动态微分电位溶出法直接测定微量全血中铅的研究[J]. 广东微量元素科学,2001,8(9):58-62.

[9] 夏卫文,包青峰. 石墨炉原子吸收光谱法测全血中铅的方法改进[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(7):881-882.

[10] 任以发,田培进,郭乃洋. 石墨炉原子吸收光谱法测定血液中微量铅[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(6):720-721.

[11] 易海艳,高寿泉,陈淑怡. 石墨炉原子吸收光谱法测定血中铅的不确定度分析[J]. 实用预防医学,2005,12(6):1445.

[12] 王俊,刘焕珍,李永新,钟远波,张爱华. 复合基体改进剂在血镉原子吸收分析中的应用[J]. 中国职业医学,2007,34(2):137-138.

[13] 冯尚彩. 血清中微量镉的石墨炉原子吸收法测定研究[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(2):245-247.

[14] 叶涛,赵志成,吕莉. 氢化物发生原子荧光法测定全血铅含量[J]. 中华检验医学杂志,2003,26(11):677-679.

[15] 任志刚,程海明,申沁光. 原子荧光光谱仪在全血铅含量测定中的应用[J]. 山西职工医学院学报,2005,15(1):8-9.

[16] 黄坚,龚竹青,晏超. 极谱法测定高纯氧化铋中微量铅的方法研究[J]. 分析试验室,2005,24(10):34-36.

[17] 尹亦清. 几种血铅测定方法的比较[J]. 金华职业技术学院学报,2006,6(6):45-47.

[18] WS/T 20—1996,血中铅的石墨炉原子吸收光谱测定方法[S].

[19] PerkinElmer Inc. The THGA graphite furnace techniques recommended conditions[M]. USA,1999:29-34.

[20] 邓勃,何华焜. 原子吸收光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2004:235-240.