

• 监测与检验 •

电感耦合等离子体质谱法测定工人全血中铅含量

Direct determination of lead in whole blood by inductively coupled plasma mass spectrometry

赵琳琳¹, 李盖², 周婉笛³, 白玉萍³, 王茜³, 刘楠³

(1. 河北联合大学药学院; 2. 河北联合大学附属医院; 3. 河北联合大学公共卫生学院, 河北 唐山 063000)

摘要: 采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定铅作业工人血铅含量为 $(352.31 \pm 128.93) \mu\text{g/L}$ 。本方法检出限 $< 0.25 \mu\text{g/L}$, 精密度 $> 2.90\%$, 加标回收率为 $101.11\% \sim 104.50\%$, 具有快速、准确、简便的特点, 可满足血铅快速检测的要求。

关键词: ICP-MS; 全血; 铅

中图分类号: R135.11 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2014)06-0441-02

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2014.06.018

近年来电感耦合等离子体质谱法 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 开始迅速普及。该方法基体效应小、干扰少、线性范围宽、检测速度快、检出限低, 具有其他技术不可比拟的优点。本研究拟采用 ICP-MS 法测定铅作业工人血铅含量, 并对实验条件进行优化, 以探讨血铅的快速检测方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS 7500a, 美国 Agilent 公司); 万分之一电子天平 (德国 METTLER TOLEDO 公司); MilliQ G 型超纯水机 (美国 Millipor 公司); 雾化器: Babington 高盐雾化器; 雾化室: 石英双通道; Piltier 半导体控温于 $(2 \pm 0.1)^\circ\text{C}$; 炬管: 石英一体化, 2.5 mm 中心通道; 样品锥: Ni 锥。

超纯水 (电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$); 硝酸 (Sigma 优级纯); 铅标准贮备液 (10 mg/L , Agilent); 质谱调谐液 (Agilent): 10 ng/ml 锂、钴、钇、铈、铈混合标准溶液 (2% 硝酸介质); 内标溶液 (Agilent): $10 \mu\text{g/ml}$ 钪、锆、铈、铈、铈混合标准溶液, 稀释为 $1 \mu\text{g/ml}$, 介质为 5% 硝酸; ICP-MS 用气为

优级氩 (99.999%)。

1.2 血样的采集

选取某蓄电池厂铅作业工人 101 名为铅作业组, 另选取该厂 70 名未接触铅作业的员工作为对照。取受检者清晨空腹静脉血 2 ml 于含有肝素抗凝剂的试管中, 充分混匀, -20°C 保存, 测定前取出样品, 室温下解冻后使用。

1.3 血样的处理

取 1 ml 全血样品, 加入 4 ml 5% HNO_3 , 充分震荡混匀, 2500 r/min 离心 10 min, 取 1 ml 上清液, 加入 9 ml 1% HNO_3 , 混匀后 10 000 r/min 离心 5 min, 待测。同时做空白和样品加标实验, 加入的酸量、处理步骤、定容量与样品相同。

1.4 标准曲线的配制

精密吸取 1.25 ml 10 mg/L 铅标准储备液, 5% HNO_3 定容至 100 ml 容量瓶中, 配制成 $125 \mu\text{g/L}$ 铅标准应用液, 按表 1 次序加入各溶液, 每加一步摇匀, 配制标准溶液, 2500 r/min 离心 10 min, 取 1 ml 上清液, 加入 9 ml 1% HNO_3 , 混匀后 10 000 r/min 离心 5 min。在优化的实验条件下, 采集空白及标准溶液系列, 仪器自动绘制标准曲线。

表 1 标准加入法各试剂加入量

试剂	1	2	3	4	5	6
正常人血 (ml)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
5% HNO_3 (ml)	2.0	1.8	1.6	1.0	0.4	0
铅标准应用液 (ml)	0	0.2	0.4	1.0	1.6	2.0
铅含量 ($\mu\text{g/L}$)	0	50	100	250	400	500

1.5 仪器工作条件的优化

使用质谱调谐液对仪器条件进行优化, 使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求, 具体参数如表 2 所示。

表 2 7500 a 型电感耦合等离子体质谱工作参数

操作参数	工作条件	操作参数	工作条件	操作参数	工作条件
载气流速	1.10 L/min	采样模式	Spectrum 全定量	蠕动泵提升速度	0.3 r/min
采样深度	6.4 mm	扫描方式	跳峰	提升时间	30 s
射频功率	1260 W	氧化物	$\text{CeO}^+ / \text{Ce}^+ < 0.5\%$	蠕动泵平衡速度	0.1 r/min
内标加入方式	在线内标	双电荷	$\text{Ce}^{2+} / \text{Ce}^+ < 3\%$	平衡时间	30 s
雾化温度	2°C	质量分辨率	$0.65 \sim 0.8 \text{ amu}$	积分时间	0.3 s

2 结果

2.1 标准曲线、检出限与仪器精密度实验

收稿日期: 2014-03-05

作者简介: 赵琳琳 (1981—), 女, 讲师。

通讯作者: 刘楠, 助理研究员, 从事劳动卫生与职业病研究。

ICP-MS 具有极宽的线性范围 (9 个数量级), 本实验中铅的相关系数为 0.9999, 表明铅在 $0 \sim 500 \mu\text{g/L}$ 内呈良好的线性关系。取空白溶液测定 11 次, 按照 IUPAC 规定, 以 3 倍标准偏差对应的浓度值作为检出限, 由标准曲线经计算得到 LOD 为 $0.25 \mu\text{g/L}$ 。取铅标准液 ($50 \mu\text{g/L}$), 重复测得 7 次, $RSD = 2.90\%$, 表明仪器精密度良好。

2.2 回收率测定

用本底值接近于零的血样分别进行 5.00、10.00 和 100.0 $\mu\text{g/L}$ 铅元素加标回收测定, 结果见表 3。不同浓度的加标回收率均在 101.11% ~ 104.50% 之间, 完全满足实验的要求。

表 3 ICP-MS 法测定血样中铅的加标回收率 ($n=6$)

本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	回收率 (%)
4.16	5.00	9.32	3.02	103.20
4.48	10.00	14.93	2.73	104.50
4.68	100.00	105.79	2.39	101.11

2.3 长期稳定性实验

因临床样品中含有大量的盐和有机基质, 易在接口、透镜处沉积, 造成长时间测定时仪器的信号漂移, 并可能对待测元素产生一定程度的信号抑制或增敏作用。因此, 实验中采用铋作为铅的内标, 用以校正上述基体效应。本次实验共采集 171 份血样, 因血铅检测结果从 1 ~ 500 $\mu\text{g/L}$ 不等, 仅对低、中、高 3 份血样进行稳定性实验。该份血样采集后, 于采样当天进行一次测定, 并将血样放置于低温冰箱中, 分别于 5 d、10 d 及 15 d 取出血样静置于室温, 取样、消解后测定, 以观察样品的稳定性。由表 4 可见, 血样于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温冰箱中至少能保存 15 d, 铅含量的检测结果误差 $<5\%$ 。

2.4 血铅含量测定

测得铅作业工人血铅含量 $[(352.31 \pm 128.93) \mu\text{g/L}]$ 明显高于对照人群 $[(40.23 \pm 16.92) \mu\text{g/L}]$, 差异有统计学意义 ($P < 0.05$)。

3 讨论

3.1 质谱测定的干扰校正

表 4 血液样品在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温冰箱中的稳定性 ($n=3$)

测定 时间	最小值		中间值		最大值	
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
当天	4.16	2.71	210.60	2.20	676.20	1.91
5 d	4.04	2.92	215.13	1.87	685.04	1.49
10 d	4.37	2.07	213.79	1.58	680.30	2.39
15 d	4.29	0.99	204.82	2.02	674.66	1.88

由于血液样品和标准样在黏度、传输效率、电离平衡等方面存在一定程度的差别, 需采用内标元素进行校正。本实验选取的内标铋对基体效应有良好的补偿作用, 而且进样采用双泵管引入体系, 将样品与内标各由一条独立蠕动泵管导入, 用“Y”型塑胶管交汇混合, 同时进入雾化器雾化, 避免了常规方法在样品、空白、标准溶液中加入内标元素的大量配制工作, 既省时又节约金属铋的用量。

3.2 样品前处理方法的选择与优化

无机元素的分析通常采用干、湿法或微波消解。这些前处理方法需要较大的样品量及稀释倍数。而生物样品量通常较少, 且稀释倍数过大易影响结果的准确性。此外, 繁琐的消解过程也易污染样品。本实验采用直接稀释进样, 尽量减少样品前处理的步骤, 可以最大程度地降低空白本底值。

本实验对血样进行直接稀释后, 以 ICP-MS 法作为分析手段, 优化实验条件, 测定血铅灵敏度高, 线性范围达 4 个数级, 干扰少, 精密度实验的 RSD 均小于 2.90%, 平均回收率为 101.11% ~ 104.50%。该方法的优点是在工作量大、样品多的情况下绘制好标准曲线后, 可连续不间断地分析样品, 具有准确、快速等特点, 是一种较为理想的血铅测定方法。

安装电源保护器对减少车载 X 光机故障的作用

王成霞

(淄博市职业病防治院, 山东 淄博 255000)

体检车可作为小型流动体检中心, 为企事业单位上门提供体检服务。但车载 X 光机的故障率较高, 影响体检工作的顺利进行。我们通过安装电源保护器, 使车载 X 光机及其他设备的故障率明显降低, 同时降低了设备维修成本。

1 车载 X 光机常见故障

- 1.1 电气故障 电路的保险、继电器、电容容易损坏。因为多数企业没有为 X 光机准备专用线路, X 光机多与空调、车内设备共用一条线路; 另外, 外接电源接线固定不好、接触不良, 或接错零线与火线, 都会导致电压不稳定, 损坏设备。
- 1.2 车辆颠簸导致的故障 中心线偏移、缩光器故障、仪表损坏以及电流、电压、时间调节旋钮失灵等。
- 1.3 设备元件老化导致的故障 定位指示灯、曝光器损坏等, 因为体检工作量较大, 元件损耗不可避免。

2 电源保护器的工作原理及减少故障的作用

电源保护器又称“三相电源保护器”, 有 3 条导线连接输入的 3 条火线, 当火线接触不良或接到零线上缺相时, X 光机及车上的设备均不能通电。可以根据车载 X 光机等设备的容许电压范围, 设定电源保护器的最大和最小容许电压。如果 X 光机的供电电路上有较大功率的用电器, 外接电源的电压较低或较高, 超过预设值, 电源保护器会自动切断 X 光机及其它设备的总电源, 不会损坏 X 光机。如果外接电源功率不能满足设备需要, 应更换适宜的外接电源。

3 车载 X 光机的维修与保养

3.1 日常工作中的维修与保养 每天开机后检查中心线有无偏移, 调正中心线后拧紧螺丝, 固定球管。检查缩光器是否正常打开, 机器是否正常曝光, 仪表显示是否正常, 如有异常需在维修人员指导下查找故障原因, 及时排除。电子元件、仪表、曝光器、定位灯等损坏要及时更换, 线路故障应及时检查修复。维修后的设备先做曝光测试, 正常后方可受检者检查。工作完毕, 将球管和胸片架降到最低, 切断电源, 保持设备及车内的卫生整洁。

3.2 定期维护和保养 在设备运行正常的情况下, 每月保养一次, 拆下设备外壳, 用吹风机或干毛巾清理设备内的灰尘, 检查各种固定螺丝, 使球管、缩光器等固定牢固, 检查电路、电子元件是否连接牢固, 仪表显示是否正常, 电压、电流、曝光时间及控制旋钮是否准确, 如有异常及时维修。

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyxx.2014.06.019

收稿日期: 2014-06-26