

尿铊的石墨炉原子吸收光谱法测定方法[▲]

覃利梅 朱定姬 李荣娟 宁攀良

(广西壮族自治区职业病防治研究院理化检测所, 南宁市 530021, 电子邮箱: toqlm@163.com)

【摘要】 目的 建立尿铊的石墨炉原子吸收光谱测定方法。方法 用0.1%曲拉通(Triton X-100)稀释尿样,硝酸钡作为基体改进剂消除基体干扰,石墨炉原子吸收光谱法直接测定尿中铊,评价该方法的主要技术指标。结果 本法的检出限为0.3 μg/L,定量下限为1.0 μg/L,最低检出浓度为1.5 μg/L(按尿样稀释5倍计),标准曲线的线性范围0.3~40.0 μg/L。相对标准偏差范围为0.8%~5.9%(n=6);尿样加标回收率范围为96.2%~103.0%。结论 该方法适用于职业接触人员及怀疑铊意外接触人员尿中铊浓度的测定。

【关键词】 尿铊;石墨炉原子吸收;方法研究

【中图分类号】 R 657.31 **【文献标识码】** B **【文章编号】** 0253-4304(2018)20-2462-03

DOI:10.11675/j.issn.0253-4304.2018.20.23

铊在工业上主要用于制造光电管、合金、低温温度计、颜料、染料、焰火,用铊制成的合金具有提高合金强度、改善合金硬度、增强合金抗腐蚀性能等多种特性,应用广泛。铊的毒性高于铅和汞,为强烈的神经毒物,对肝、肾有损害作用。研究表明,人体内的铊几乎全部从尿中排泄,尿液中铊含量的高低可说明铊的接触水平和中毒情况^[1]。《职业性铊中毒诊断标准》附件A^[2]中指出,尿铊是主要接触指标,也可作为诊断参考指标。目前测定尿中铊的前处理常有微波消解^[3]和聚氨酯泡塑吸附浓缩^[4]。石墨炉原子吸收光谱法可直接测定尿中铊,具有较低的检出限、干扰少、准确度和精密度高、分析速度快等优点,可应用于职业性铊中毒或突发应急铊中毒事件患者的诊断及疗效评估^[5]。《尿中铊的测定石墨炉原子吸收光谱法》的制定是2015年第五批广西地方标准(制定)修订项目任务,且通过广西壮族自治区卫生标准化技术委员会的评审。本文就该标准方法的研究背景和制定过程进行说明。

1 材料

1.1 仪器 SOLAAR M6型原子吸收分光光度计(美国

热电公司);VEKY-II型铊空心阴极灯(北京真空电子技术总公司);FS95/97型自动进样器(美国热电公司);热解涂层石墨管(PerKinElmer公司);Simplicity Aquelix艾威超纯水机(密理博公司)。

1.2 试剂 除另有说明外,在分析中所使用试剂均为优级纯,实验用纯水符合《GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法》^[6]中二级水的规定。铊标准储备液(1 ml:1 000 μg)由国家钢铁材料测试中心钢铁研究院提供,临用时用1%硝酸稀释成100.0 μg/L的铊标准应用液。基体改进剂:1 g/L硝酸钡溶液(PerKinElmer公司)。0.1%曲拉通(Triton X-100)溶液:1 ml曲拉通溶液加入至999 ml实验用纯水中。氩气:纯度不低于99.99%。

2 方法与结果

2.1 仪器工作及检测步骤 采用石墨炉原子吸收光谱法直接测定尿中铊。各实验室可根据仪器说明书选择最佳测定条件,参考的仪器测定条件见表1。

表1 仪器测定条件

仪器条件	石墨炉条件				
	步骤	温度(°C)	升温坡度(°C/s)	停留时间(s)	
光源	铊空心阴极灯	1、干燥	90	30	15
波长	276.8 nm		110	1	15
灯电流	10 mA		130	3	15
狭缝	0.5 nm	2、灰化	900	200	15
进样量	10 μl	3、原子化	1 500	0	3
背景校正	塞曼和氩灯	4、清洗	2 500	0	3

▲基金项目:广西地方标准(制定)修订项目(2015-0523)

通信作者:覃利梅(1978~),女,研究生,副主任技师,研究方向:理化检验工作。

2.2 尿样的采集及处理 (1)尿样采集:用具塞聚乙烯塑料瓶收集待测尿样约 50 ml,混匀,尽快测量比重后,按体积分数 1%的比例加入硝酸。尿比重检测按照《职业人群生物监测方法》^[7]执行。(2)尿样处理:将采集的待测尿样放置室温后,摇匀,取尿样 0.20 ml 置于 1.5 ml 具塞聚乙烯塑料管,加入 0.80 ml 的 0.1% 曲拉通 (Triton X-100) 溶液充分混匀。试剂空白:取 0.20 ml 纯水代替尿样,按样品方法处理。

2.3 方法的线性范围及检出限

2.3.1 工作曲线的绘制:取 5 支 1.5 ml 具塞聚乙烯塑料管,分别加入 0.80 ml、0.70 ml、0.60 ml、0.50 ml、0.40 ml 的 1% Triton X-100 溶液,再分别加入 0 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.30 ml、0.40 ml 的 100.0 μg/L 铊元素标准应用液,各加 0.2 ml 的正常人尿样,配制成为 0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L 铊标准溶液系列。参照仪器操作参考条件,将原子吸收光谱仪调整到最佳测定状态,进样 10.0 μl,基体改进剂 2.0 μl,测定各管的吸光度,以各管吸光度为纵坐标,铊浓度为横坐标,绘制标准曲线。得到回归方

程 $y = 0.00568x + 0.0072$, 相关系数 r 为 0.9990, 线性范围为 0.3 ~ 40.0 μg/L, 标准曲线在此范围内符合朗伯比尔定律, 线性良好。

2.3.2 检出限的测定^[8]:取正常人尿样按上述方法处理,连续测定该尿样 10 次,方法检出限以 3 倍标准差计算为 0.3 μg/L,以 10 次空白平行测定的 10 倍标准差计算定量下限为 1.0 μg/L。以尿样稀释 5 倍计,最低检出浓度为 1.5 μg/L。

2.4 精密度试验 取正常人尿液加入 10.0 μg/L、30.0 μg/L、85.0 μg/L 3 种浓度铊标准溶液混匀后,进行精密度实验。在 1 d 内取 3 个浓度,每个浓度 6 个平行样品进行尿铊测定,作为方法批内精密度,结果见表 2。在 3 d 内每天取 3 个浓度,每个浓度 6 个平行样品进行尿铊测定,作为方法批间精密度,结果见表 3。相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 1.0% ~ 5.9%,提示尿铊 3 种浓度测定的结果重现性较好,符合《职业卫生标准制定指南 第 5 部分:生物材料中化学物质测定方法》^[8]的要求。

表 2 批内精密度试验结果 (n = 6)

样品名称	测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	RSD (%)
浓度 1	13.6	12.5	14.2	14.1	14.2	14.9	13.9	5.9
浓度 2	32.2	30.1	30.7	30.1	31.5	32.8	31.2	3.6
浓度 3	84.4	82.7	87.3	91.1	90.4	88.7	87.4	3.8

表 3 批间精密度试验结果 (n = 6)

样品名称	D1 平均值 (μg/L)	D2 平均值 (μg/L)	D3 平均值 (μg/L)	RSD (%)
浓度 1	13.9	13.7	13.4	2.1
浓度 2	31.2	32.2	31.4	1.6
浓度 3	87.4	86.1	87.8	1.0

注: D1、D2、D3 分别为第 1 天、第 2 天、第 3 天。

2.5 准确度试验 采用加标回收法进行准确度试验。取正常人尿液加入不同浓度铊标准溶液混匀,分别为混合尿、混合尿 + 10.0 μg/L、混合尿 + 20.0 μg/L、混合尿 + 30.0 μg/L,每浓度组 6 个样品。样品经处理后进行尿铊浓度测定,计算每个浓度的加标回收率,平均回收率范围为 99.0% ~ 103.0%。见表 4。

表 4 加标回收率测定结果

样品名称	测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	回收率 (%)
混合尿	6.7	6.0	6.2	6.5	5.9	5.9	6.2	/
混合尿 + 10.0 μg/L	16.0	16.3	17.2	17.0	15.9	16.6	16.5	103.0
混合尿 + 20.0 μg/L	25.9	27.3	24.8	24.8	25.2	26.2	25.7	97.5
混合尿 + 30.0 μg/L	37.0	35.4	36.6	35.2	35.2	35.8	35.9	99.0

2.6 干扰试验 进行多种元素对本测定方法的干扰试验,在 20.0 μg/L 铊标准溶液中加入 20.0 μg/ml 的 Pb²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺ 的混合标准液后测定尿铊浓度,发现对结果均不产生干扰。

3 讨论

由广西壮族自治区分析测试研究中心和南宁市疾病预防控制中心对本标准进行了方法验证。方法的主要技术指标线性范围、检出限、精密度、准确度、干扰试

验等技术参数均符合《职业卫生标准制定指南 第 5 部分:生物材料中化学物质测定方法》^[8]的要求,综合起草单位和验证单位试验结果,得出标准方法的各项技术参数。

3.1 检出限 广西壮族自治区职业病防治研究院检出限为 0.3 μg/L,广西壮族自治区分析测试研究中心、南宁市疾病预防控制中心检出限分别为 0.3 μg/L、0.2 μg/L。综合起草单位和验证单位试验结果,得出标准方法检出限为 0.3 μg/L,定量下限为 1.0 μg/L,最低检出浓度为 1.5 μg/L (按稀释 5 倍计)。

3.2 方法的标准曲线测定范围 起草单位和验证单位的

曲线测定范围实验结果一致。曲线浓度在 0.3 ~ 40.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内符合朗伯比尔定律,线性良好。

3.3 精密度 广西壮族自治区职业病防治研究院 RSD 为 1.0% ~ 5.9% ($n = 6$); 广西壮族自治区分析测试研究中心、南宁市疾病预防控制中心 RSD 分别为 1.9% ~ 4.4% ($n = 6$)、0.8% ~ 1.4% ($n = 6$)。综合起草单位和验证单位试验结果,得出标准方法 RSD 为 0.8% ~ 5.9% ($n = 6$)。

3.4 回收率试验 广西壮族自治区职业病防治研究院加标回收率范围为 99.0% ~ 103.0%, 广西壮族自治区分析测试研究中心、南宁市疾病预防控制中心加标回收率范围分别为 96.2% ~ 98.8%、97.6% ~ 99.4%。综合起草单位和验证单位试验结果,得出标准方法加标回收率范围为 96.2% ~ 103.0%。

3.5 干扰试验 起草单位和验证单位的干扰实验结果一致,进行多种元素对本测定方法的干扰试验对铊的测定均不产生干扰。

综上所述,《尿中铊的测定石墨炉原子吸收光谱法》标准方法的各项技术参数均符合职业卫生标准制定指南第 5 部分:生物材料中化学物质测定方法的要求,能满足职业接触人员及怀疑铊意外接触人员尿中铊浓度的测定。

参 考 文 献

[1] 李汉帆,朱建如,付洁,等. 铊的毒性及对人体的危害

(上接第 2461 页)

- [46] Kandath C, McLellan MD, Vandin F, et al. Mutational landscape and significance across 12 major cancer types [J]. *Nature*, 2013, 502(7471): 333 - 339.
- [47] Yang SY, Aisimutula D, Maimaitiming AA, et al. Analysis of breast carcinoma 1 and breast carcinoma 2 mutations in kazakh breast cancer patients in the Xinjiang area [J]. *J Biomater Tissue Eng*, 2015, 5(10): 796 - 801.
- [48] Khoo US, Chan KY, Cheung AN, et al. Recurrent BRCA1 and BRCA2 germline mutations in ovarian cancer: A founder mutation of BRCA1 identified in the Chinese population [J]. *Hum Mutat*, 2002, 19(3): 307 - 308.
- [49] Kang PC, Phuah SY, Sivanandan K, et al. Recurrent mutation testing of BRCA1 and BRCA2 in Asian breast cancer patients identify carriers in those with presumed low risk by family history [J]. *Breast Cancer Res Treat*, 2014, 144(3): 635 - 642.
- [50] Manchanda R, Loggenberg K, Sanderson S, et al. Population testing for cancer predisposing BRCA1/BRCA2 mutations in the Ashkenazi-Jewish community: a randomized controlled trial [J]. *J Natl Cancer Inst*, 2015, 107(1): 379.
- [51] Torres-Mejía G, Royer R, Llacuachaqui M, et al. Recurrent

[J]. *中国公共卫生管理*, 2007, 23(1): 77 - 79.

- [2] 中华人民共和国卫生部. 职业性铊中毒诊断标准: GBZ 226 - 2010 [S/OL]. (2010-03-10) [2018-03-01]. http://www.nhfp.c.gov.cn/z_huz/pyl/20_1005/472_04/files/53ca006_af00c4f_cc9831c_547a02e_2fd4.pdf.
- [3] 李惠玲,马婧,郝凤桐,等. 尿中铊的快速检测 [J]. *中国工业医学杂志*, 2009, 22(1): 65 - 66, 79.
- [4] 孟亚军,张克荣,郑波,等. 快速石墨炉原子吸收光谱法测定尿铊 [J]. *理化检验 - 化学分册*, 2007, 43(5): 364 - 366.
- [5] 覃利梅,韦国铭,满延峰,等. 尿中铊的石墨炉原子吸收光谱直接测定法 [J]. *职业与健康*, 2013, 29(15): 1906 - 1908.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 分析实验室用水规格和试验方法: GB/T 6682 - 2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1 - 4.
- [7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 职业人群生物监测方法总则: GBZ/T 295 - 2017 [S/OL]. (2017-09-30) [2018-03-01]. <http://www.nhfp.c.gov.cn/ewebeditor/uploadfile/2017/10/20171026153717238.pdf>.
- [8] 中华人民共和国卫生部. 职业卫生标准制定指南 第 5 部分: 生物材料中化学物质测定方法: GBZ/T 210.5 - 2008 [S/OL]. (2008-08-07) [2018-03-01]. http://www.nhfp.c.gov.cn/ewebeditor/uploadfile/2014/11/2014111715410_1446.pdf.

(收稿日期: 2018 - 05 - 19 修回日期: 2018 - 08 - 20)

BRCA1 and BRCA2 mutations in Mexican women with breast cancer [J]. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, 2015, 24(3): 498 - 505.

- [52] Antoniou AC, Pharoah PD, Narod S, et al. Breast and ovarian cancer risks to carriers of the BRCA1 5382insC and 185delAG and BRCA2 6174delT mutations: a combined analysis of 22 population based studies [J]. *J Med Genet*, 2016, 42(7): 602 - 603.
- [53] Zeegers MP, van Poppel F, Vlietinck R, et al. Founder mutations among the Dutch [J]. *Eur J Hum Genet*, 2004, 12(7): 591 - 600.
- [54] Ghadirian P, Robidoux A, Nassif E, et al. Screening for BRCA1 and BRCA2 mutations among French-Canadian breast cancer cases attending an outpatient clinic in Montreal [J]. *Clin Genet*, 2014, 85(1, SI): 31 - 35.
- [55] Jefferies M. Inherited breast and ovarian cancer: a review of the available genetic counselling and testing services in Johannesburg [D]. Johannesburg: University of the Witwatersrand, 2013.
- [56] Kwong A, Shin VY, Ho JC, et al. Comprehensive spectrum of BRCA1 and BRCA2 deleterious mutations in breast cancer in Asian countries [J]. *J Med Genet*, 2016, 53(1): 15 - 23.
- (收稿日期: 2018 - 05 - 22 修回日期: 2018 - 08 - 27)