

表 3 最优方案尿铅检测的回收率

| 本底值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 加入量<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 稀释<br>倍数 | 测定值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 回收率<br>(%) |
|----------------------------|----------------------------|----------|----------------------------|------------|
| 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. 氯化钾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<sup>1</sup>, 周博<sup>1</sup>, 张宏顺<sup>2</sup>, 孟聪申<sup>2</sup>

(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。

铅及其化合物对人体各组织均有毒性,可由呼吸道吸入其蒸气或粉尘,呼吸道中吞噬细胞将其迅速带至血液;或经消化道吸收进入血循环而发生中毒。国内外对生物样品中铅浓度的检测方法较多,但对于尿铅同位素比值的检测方法较少。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)除具有极高的灵敏度和精密度外,还可以进行同位素比值分析,已经广泛地应用于多种元素的同时测定。近年来利用此项技术测定铅同位素指纹来获得环境铅污染源的信息<sup>[1]</sup>,铅同位素比值法可用来探寻体内铅污染源,国内外对此均有报道<sup>[2-4]</sup>,其中大多数亦以全血作为生物材料。血液样品的采集属于有创采集,不容易被检测者接受,尿液样品与其相比则有无创、采样量大等优点<sup>[5,6]</sup>,故我们针对尿液中铅同位素比值进行研究。

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器和试剂

Elan DRC-II 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Pekin-Elmer 公司),智能控温电加热器(上海屹尧分析仪器有限公司),纯水器(法国 MILLIPORE 公司),BV-III 级硝酸、30% 过氧化氢(北京化学试剂研究所),铅同位素标准物质 GBW04426(核工业北京地质研究院),铅同位素标准物质 NISTSRM981(美国国家标准局),电阻率 18.2 MΩ·cm 超纯水。

### 1.2 样品处理

分别准确加入 10.0 ml 尿样和 4.0 ml 硝酸、2.0 ml 30% 过氧化氢于聚四氟乙烯消解罐中混匀,放入微波消解仪中充分消解后,直接放置智能控温电加热器赶酸至体积约 1.0 ml,放冷后用 1% 硝酸准确定容至 5.0 ml 充分震荡摇匀后测定。

### 1.3 进样系统

单道蠕动泵进样系统,进样管直径为 0.76 mm。

### 1.4 同位素测定

将 GBW04426 和 NISTSRM981 分别用 1% 硝酸稀释到与待测尿中铅的浓度相近,与样品一同测定。将铅同位素标准物质 GBW04426 的测定值与证书值比较,计算校正因子。将样品的检测数据导出到 Excel 中,用<sup>208</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb、<sup>204</sup>Pb 的 cps 值分别除以<sup>206</sup>Pb 的 cps 值计算得<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>204</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 同位素比值,乘以校正因子后得到 4 种铅同位素比值。

### 1.5 仪器参数的优化

采用石英同心雾化器,旋流雾化室以及三通道蠕动泵构成的进样系统,在线内标加入进行稀释和校正,采用专利技术 PlasmaLock 消除二次放电。应用美国 Pekin-Elmer 公司提供的调谐液(含 Mg、Al、Cr、Mn、Cu、Rh、Cd、In、Ce、Pb、Th、U 各 1 μg/L, Ba 10 μg/L)优化离子透镜的电压及其他参数,优化的原则是改善信噪比,使仪器的灵敏度满足 Mg > 5000 cps/(μg·L), In > 25000 cps/(μg·L), U > 20000 cps/(μg·L),背景 220 < 20 cps,双电荷 Ba<sup>++</sup>/Ba < 3%, CeO/Ce < 3%,仪器参数见表 1。采用同位素检测模式对铅的 4 个同位素进行逐一扫描,以计数(cps)比计算铅同位素比值。

表 1 Elan DRC-II 仪器操作条件

| 参数            | 等离子体条件     | 参数         | 等离子体条件 |
|---------------|------------|------------|--------|
| 雾化器流量         | 1.15 L/min | 检测器脉冲阶电压   | 1450 V |
| 等离子体炬辅助气流量    | 1.2 L/min  | 扫描时间       | 50 ms  |
| 等离子体炬冷却气流量    | 17 L/min   | 自动透镜       | On     |
| 离子透镜电压        | 7.2 V      | 驻留时间       | 150 ms |
| 电感耦合等离子体发射器功率 | 1200 W     | 反应池四极杆交流电压 | 0.25   |
| 检测器模拟阶电压      | -2000 V    |            |        |

## 2 结果

### 2.1 质量控制

采用铅同位素标准物质 GBW04426 校正质量歧视效应和仪器漂移。将铅同位素标准物质 GBW04426 和 NIST SRM 981 分别用 1% 硝酸配制成浓度约为 20 μg/L 的溶液,由于标准溶液中的同位素比值固定不变,浓度大小影响仪器对于铅同位素的计数,所以选择的铅标准溶液的浓度与待测定尿铅浓度接近。本文采用美国国家标准局 NIST SRM981 进行同位素比值的质控。见表 2。

表 2 NIST SRM981 测定值与证书中标示值比较

| 铅同位素                                 | GBW04426<br>校正因子 | NISTSRM981<br>证书值     | NISTSRM981<br>测定值    |
|--------------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|
| <sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | 0.976 063        | 0.059 042 ± 0.000 037 | 0.060 28 ± 0.000 966 |
| <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | 1.014 083        | 0.914 64 ± 0.000 33   | 0.915 24 ± 0.008 23  |
| <sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | 1.008 640        | 2.168 1 ± 0.000 8     | 2.160 30 ± 0.015 144 |

### 2.2 酸度的选择

尿样经过消解后消除了有机物的干扰,铅溶解在稀酸的溶液中,为防止容器及管路吸附,选择 1% 的硝酸作为稀释剂。

### 2.3 同位素测定

利用 GBW04426 作为标准计算校正系数, NIST SRM981 作为质控物,其测定值与证书中标示值比较见表 2。将 NIST981 溶液重复测定 10 次,主要铅同位素比值(<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb)精密度 RSD < 1%。见表 3。

表 3 NIST SRM981 精密度测定

| 测定次数   | <sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb | <sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb |
|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1      | 0.912                                | 2.146                                | 0.061                                |
| 2      | 0.930                                | 2.175                                | 0.060                                |
| 3      | 0.908                                | 2.150                                | 0.059                                |
| 4      | 0.912                                | 2.166                                | 0.060                                |
| 5      | 0.927                                | 2.183                                | 0.061                                |
| 6      | 0.918                                | 2.143                                | 0.060                                |
| 7      | 0.911                                | 2.178                                | 0.061                                |
| 8      | 0.914                                | 2.159                                | 0.059                                |
| 9      | 0.903                                | 2.141                                | 0.061                                |
| 10     | 0.917                                | 2.162                                | 0.062                                |
| 均数     | 0.915 2                              | 2.160 3                              | 0.060 4                              |
| SD     | 0.008 23                             | 0.015 144                            | 0.000 966                            |
| RSD(%) | 0.899 3                              | 0.701                                | 1.599 5                              |

## 3 应用

分别测定某地区同一铅污染源 22 名儿童血、尿铅同位素比值。由表 4 可见同一地区血铅和尿铅同位素的比值存在差

异,这与前期研究<sup>[7,8]</sup>血铅和尿铅的同位素比值不同的结论类似,说明正常人同体血、尿、发铅的同位素比值均存在显著性差异,即由于不同组织器官对铅同位素的选择性蓄积或者生物富集作用,使得出现了同体血、尿、发铅指纹差异现象。

表 4 某省儿童血、尿铅同位素比值

| 检测<br>样品 | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 血液       | $0.055\ 373\ 3 \pm 0.000\ 633\ 1$ | $0.851\ 166\ 2 \pm 0.004\ 166\ 3$ | $2.054\ 394\ 8 \pm 0.019\ 357\ 7$ |
| 尿液       | $0.058\ 228\ 6 \pm 0.001\ 368\ 1$ | $0.835\ 828\ 1 \pm 0.066\ 048\ 3$ | $2.068\ 729\ 5 \pm 0.022\ 261\ 9$ |

#### 4 结论

目前污染导致铅中毒事件频发,明确铅污染来源对于环境的治理及事件责任的划分起到关键性的作用。由于不同物质中铅同位素的组成不同,因此可利用铅同位素的这种地球化学指纹特征来示踪环境及人体铅的来源。本研究采用微波消解法消除尿样中的干扰物质,赶酸后浓缩尿样从而增大样品中铅同位素的计数,提高检测的稳定性。采用电感耦合等离子体质谱仪对尿样中铅同位素比值进行测定,进而建立了 ICP-MS 检测尿铅同位素比值的方法。本研究所建立的方法可对人体尿中铅的各个同位素计数进行测定,计算出尿中铅各同位素计数的比值,其结果可与环境等样品的铅同位素比值进行统计学分析,在综合数据的基础上为铅污染地区人体内

铅的溯源提供依据。

#### 参考文献:

- [1] Takagi M, Yoshinaga J, Tanaka A, *et al.* Isotope ratio analysis of lead in blood and environmental samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. ANAL SCI, 2011, 27: 29-35.
- [2] 李惠玲,周博,张宏顺,等. 血铅浓度和同位素比值同时测定的电感耦合等离子体质谱法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2013, 31 (12): 971-973.
- [3] Angle C R, Manton W I, Stanek K L. Stable isotope identification of lead sources in preschool children: the Omaha study [J]. Toxicol Clin Toxicol, 1995, 33 (6): 657-662.
- [4] Naeher L P, Rubin C S, Hernandez A M, *et al.* Use of isotope ratios to identify sources contributing to pediatric lead poisoning in Peru [J]. Arch Environ Health, 2003, 58 (9): 579-589.
- [5] 王小燕,李玉峰,李柏,等. 稀释法快速测定人体血液和尿液中多种重金属元素 [J]. 分析实验室, 2010, 29 (6): 41-45.
- [6] 李惠玲,马婧,郝凤桐. 尿中铈的快速检测 [J]. 中国工业医学杂志, 2009, 22 (1): 65-66.
- [7] 刘景秀,曾静,王晓燕. 成人血铅和尿铅同位素比值的分析及地域影响研究 [J]. 中国食品卫生杂志, 2007, 19 (4): 297-299.
- [8] 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.

## 我国儿童血铅影响因素及其评价方法的研究进展

孟聪申, 张宏顺, 孙承业

(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:** 随着我国工业化和城市化步伐的加快, 环境铅污染日趋严重。儿童由于代谢和发育的特点, 对铅特别敏感, 同等环境中, 铅对儿童的毒性作用更明显。本文对我国儿童血铅的影响因素及其评价方法进行了总结。

**关键词:** 儿童; 血铅; 影响因素; 评价方法

**中图分类号:** R179 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-221X(2014)04-0251-05 **DOI:** 10.13631/j.cnki.zggyyx.2014.04.005

### Study progress on influence factor of children's blood lead and its evaluation in China

MENG Cong-shen, ZHANG Hong-shun, SUN Cheng-ye

(National Institute of Occupational Health and Poison Control, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100050, China)

**Abstract:** Along with the rapid development of industrialization and urbanization in China, environmental lead pollution is also getting worse. Due to the metabolic and developmental characteristics, children are particularly sensitive to lead even though at same environment. In this paper, the progress on influence factor of children's blood lead level and its evaluation methods in China were reviewed.

**Key words:** children; blood lead; influence factor; evaluation methods

建国后大规模工业化建设使得金属铅这个基本原材料广

泛用于多个工业部门,在其采选、冶炼、应用及遗弃回收过程中增加了环境铅负荷量,改革开放带来的社会经济快速发展也是伴随着铅的开采、使用量的急剧增加,现我国已经是铅生产和使用第一大国。儿童由于代谢和发育的特点,对铅危害特别敏感,同等环境中,铅对儿童的毒性作用更明显<sup>[1]</sup>。近20年国内有关儿童血铅研究结果显示,我国儿童血铅平均水平在40~140 μg/L<sup>[2,3]</sup>这个较大的波动区间。采用系统综述的方法,王舜钦<sup>[4]</sup>等2004年的研究结果显示,我国儿童血铅

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); 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)

作者简介: 孟聪申(1981—),男,助理研究员,研究方向: 中毒控制。

通讯作者: 孙承业,研究员, E-mail: pccsun@gmail.com。