

· 监测与检验 ·

电感耦合等离子体质谱法测定尿中溴的含量

Detection of bromide ion in urine with inductive coupled plasma mass spectrometry

张爱华, 董明, 潘巧裕, 孙毅, 吴川, 杨展鸿, 宋向荣

(广东省职业病防治院, 广东 广州 510300)

摘要: 将尿样用 0.5% 的四甲基氢氧化铵溶液稀释后直接进样, 采用电感耦合等离子体质谱法进行尿中溴离子检测。在选定的范围内具有良好的线性关系, 相关系数大于 0.999, 方法检出限为 16.9 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 0.83%~1.85%。该法简便、快速、准确并且灵敏度高, 可用于尿中溴离子的定量检测, 可为 1-溴丙烷职业接触人员的生物标志物监测提供支持。

关键词: 溴; 电感耦合等离子体质谱; 1-溴丙烷

中图分类号: R446.12; O613.43 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2016)03-0224-02

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2016.03.024

1-溴丙烷 (propylbromide, 1-bromopropane) 作为一种高效环保清洗剂, 广泛用于各种油脂、助焊剂、五金电子、精密机械、服装干洗等行业的清洗过程。此外, 还作为化工原料, 用于农药、医药、染料等的生产以及黏粘胶、涂料的配制^[1]。但近年研究发现 1-溴丙烷具有神经毒性、生殖毒性、肝毒性, 并以神经毒性为最明显症状, 包括对中枢神经、周围神经和自主神经三方面的损伤。1-溴丙烷中毒后的常见症状为头晕头痛、视力模糊、记忆力减退、焦虑、步态不稳等, 部分患者出现腹泻、排尿困难。1-溴丙烷在体内的代谢包括以原型排出、脱溴、P450 氧化、谷胱甘肽结合等四种形式^[2], 其生物标志物分别为 1-溴丙烷、 Br^- 、1-溴-2-丙醇、AcPrCys。研究表明当 1-溴丙烷接触量在 0.5~1.0 ppm 时, Br^- 浓度是有效的生物标志物^[3]。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 具有灵敏度高、抗干扰能力强等特点。本研究利用 ICP-MS 建立了尿中溴的测定方法, 尿样用 0.5% 的四甲基氢氧化铵溶液稀释后直接进样分析。该方法具有简便、快速、准确、检出限低、灵敏度高优点, 可以为 1-Br 职业接触者的生物监测提供准确可靠的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

7500Ce 型电感耦合等离子体质谱仪, 美国 Agilent 公司, 配微流雾化器, 镍采样锥和截取锥; Milli-QA10 超纯水系统, 美国 Millipore 公司。硝酸 (65%, 优级纯), 德国 Merck 公司; Br 标准溶液 (100.0 mg/L), 中国计量科学研究院; 四甲基氢氧化铵 (分析纯), Sigma 公司; 调谐液, Li、Y、Ce、

Co、Tl ($c = 10 \mu\text{g/L}$), Agilent 公司; 内标溶液, ^6Li 、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi ($c = 10.0 \text{ mg/L}$), Agilent 公司, 使用前用 2.0% HNO_3 稀释为 1.0 mg/L; 实验用水为高纯水 $> 18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ 。尿质控样, 美国 BioRAD 公司产品。

1.2 仪器工作条件

射频功率为 1400 W, 等离子体气流量 15 L/min, 载气流量 0.80 ml/min, 辅助气流量 0.25 ml/min, 采样深度 8.0 mm, 样品提升速率 0.1 r/s, 积分时间 0.1 s, 测定次数 3 次, 脉冲积分模式。

1.3 实验方法

1.3.1 尿样的采集和保存 用具盖氯乙烯塑料瓶收集 50 ml 一次尿样, 充分混合, 然后置于 4℃ 冰箱中保存。

1.3.2 样品前处理 将尿样从冰箱中取出, 放至室温, 摇匀后取 0.5 ml, 加入 0.5% 的四甲基氢氧化铵溶液 4.5 ml, 充分混匀后直接进样分析。

1.3.3 标准曲线的配制 用含 0.5% 四甲基氢氧化铵溶液将标准贮备液逐级稀释为 0.0、0.1、0.2、0.5、0.7、1.0 mg/L 的标准系列。

1.3.4 测定 开机后仪器真空度达到要求时点火, 用调谐液调整仪器参数, 使仪器的各项参数达到测定要求。编辑方法, 选择测定元素和内标元素, 利用在线加入技术引入内标, 观测内标灵敏度和稳定性, 进行 P/A 调谐, 符合要求后, 将试剂空白、标准系列和样品溶液分别引入仪器。仪器自动绘制标准曲线, 根据回归方程计算出样品中相应元素的浓度。

2 结果

2.1 线性范围和检出限

ICP-MS 的动态线性范围很宽, 高达 9 个数量级。待测元素在实验选定的范围内, 均具有良好的线性关系, 相关系数均大于 0.999。连续测定 11 次试剂空白溶液, 以测定值标准差的 3 倍计算检出限, 溴的检出限为 1.69 $\mu\text{g/L}$, 以尿样稀释 10 倍计算方法的检出限为 16.9 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 加标回收率

取正常人混合尿样, 分别进行 1.0、2.0 和 5.0 mg/L 3 个水平的加标回收率试验, 每个浓度水平测定 6 个样品计算平均加标回收率。见表 1。

2.3 精密度

分别测定加标浓度为 1.0、2.0 和 5.0 mg/L 3 个水平的尿样, 每个浓度水平测定 6 个样品计算平均值和相对标准偏差 (RSD)。见表 2。

2.4 稳定性

取加标浓度为 2.0 mg/L 的尿样, 放置于 4℃ 冰箱中保存, 在

收稿日期: 2015-08-03; 修回日期: 2016-02-01

基金项目: 广东省医学科学技术研究基金项目 (A2015580)

作者简介: 张爱华 (1977—), 女, 硕士, 副主任技师, 主要从事职业卫生检测工作。

配制当天、第 3 天、第 7 天以当天测定结果为基准，计算样品浓度下降率，下降率小于 10%，表明尿样至少可稳定 7 d。

表 1 加标回收率

本底尿样 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均加标 回收率 (%)
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	
1.086	1.0	2.152	2.216	2.187	2.196	2.177	2.221	111.0
	2.0	3.225	3.294	3.282	3.248	3.252	3.282	109.0
	5.0	6.491	6.563	6.588	6.426	6.502	6.619	109.0

表 2 精密度

加标浓度 (mg/L)	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	RSD (%)
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6		
1.0	2.209	2.246	2.222	2.198	2.209	2.252	2.223	0.98
2.0	3.350	3.273	3.366	3.338	3.222	3.241	3.298	1.85
5.0	6.723	6.683	6.787	6.734	6.810	6.669	6.734	0.83

2.5 应用

采集 15 名正常人一次性尿样，采用本方法测定尿中溴的含量为 73.1~853.4 μg/L，均值为 173.6 μg/L。收集 1-BP 染毒剂量分别为对照组（0 mg/m³）、低（1 250 mg/m³）、中（2 500 mg/m³）、高剂量组（5 000 mg/m³）的大鼠尿样，每组 6 只，共 24 只，尿样以 0.5% 的四甲基氢氧化铵溶液进行 20 倍、400 倍、1 000 倍、2 500 倍稀释后测定，结果见表 3。

表 3 大鼠尿样测定结果 mg/L

组别	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
对照组	10.10	10.18	10.95	11.59	10.49	10.57
低剂量染毒组	1442.8	1403.2	1823.6	1893.0	1760.0	1037.3
中剂量染毒组	3637.0	2363.2	2437.0	3063.0	2184.0	2665.2
高剂量染毒组	6350.0	6770.0	9702.5	7305.0	5142.5	6967.8

3 讨论

目前溴的测定方法主要有离子色谱法、电感耦合等离子体质谱法^[4-6]。电感耦合等离子体质谱法是目前公认的最强有力的元素测定方法之一，具有灵敏度高、准确性好、快速等优点，可以为尿中溴的检测提供技术支持。尿样中无机元素的分析通常采用的前处理方法有湿法消解和微波消解。湿法消解操作繁琐，需要大量的酸，对环境和人体都造成很大的伤害；微波消解虽然速度快，需酸少，但是需要在电热板上赶酸后才能上机，不适合大批量样品的分析；此外消解过程也容易引入污染。ICP-MS 测定尿液主要采用 1% 左右的硝酸来稀释和保存样品。硝酸虽然能稳定待测离子和防止待测离子吸附，但在酸性介质中 Br⁻ 会产生记忆效应。考虑到 Br⁻ 在碱性环境下可提高测定灵敏度和降低记忆效应，本实验采用 0.5% 的四甲基氢氧化铵溶液将尿样稀释 10 倍后直接进样分析，减少前处理步骤从而降低污染，可以满足大批量尿样的分析测定。

ICP-MS 中的干扰主要有两类，质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰主要由同质异位素、多原子离子和双电荷离子引起。本试验通过优化试验参数选择最佳仪器实验参数，使氧化物和双电荷的指标分别小于 1.0% 和 3.0%，从而减少氧化物和双电荷的质谱干扰。非质谱干扰主要是由基体效应产生，内标校正法在一定程度上可以改善测定的精密度和补偿基体效应对测定造成的干扰。利用仪器在线加入内标功能监测信号波动情况，采用内标校正法定量，可有效地克服仪器的漂移，保证测定的准确性。选择合适的内标很重要，内标元素的选择原则是质量数接近（差别小于 50 amu），电离能和沸点相近，所选的内标元素在所检测的样品中的含量可以忽略不计。本实验利用¹⁰³Rh 作为内标元素，利用仪器在线内标加入功能，将 10.0 μg/L 的内标溶液引入系统，降低基体干扰，采用在线导入，既节省内标物，又克服了手动配制加入内标所带来的误差，测定结果满意。

参考文献：

[1] 王海兰. 溴丙烷的职业危害与防护 [J]. 现代职业安全, 2013, 13 (2): 101-103.

[2] 徐甫, 常秀丽, 周志俊, 1-溴丙烷暴露生物标志研究进展 [J]. 职业卫生与应急救援, 2012, 30 (4): 194-201.

[3] Hanley K W, Petersen M R. Bromide and *N*-acetyl-S-(*n*-propyl)-*L*-cysteine in urine from workers exposed to 1-bromopropane solvents from vapor degreasing or adhesive manufacturing [J]. Int Arch Occup Environ Health, 2010, 83 (5): 571-584.

[4] 赵志飞, 储臻, 方金东. 电感耦合等离子体质谱法测定湖泊水中痕量溴、碘 [J]. 资源环境与工程, 2009, 23 (3): 324-326.

[5] 苏宇亮, 吴杰, 方黎. IC-ICP-MS 法测定水中 BrO₃⁻ 和 Br⁻ [J]. 中国给水排水, 2008, 24 (10): 82-84.

[6] 杨林, 于珊. 碰撞反应电感耦合等离子体质谱法直接测定卤水中的溴碘 [J]. 岩矿测试, 2013, 32 (3): 502-505.