

石墨炉原子吸收光谱法测定职业接触人群血锑

Determination of blood antimony in occupational exposed population by graphite furnace atomic absorption spectrometry

张子群, 董明, 张爱华, 罗晓婷, 杨展鸿, 孙毅

(广东省职业病防治院/广东省职业病防治重点实验室, 广东 广州 510310)

摘要: 采用 0.10% TritonX-100+0.25% 硝酸 (v/v) 将血样稀释 10 倍, 加入胶体钡作为基体改进剂, 用石墨炉原子吸收光谱法快速测定职业接触人群血锑。结果显示, 该方法在 0~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 相关系数为 0.999; 检出限为 2.5 $\mu\text{g/L}$, 最低检测浓度为 25 $\mu\text{g/L}$; 不同浓度的加标回收率为 93.5%~103.2%; 相对标准偏差 (RSD) 为 2.08%~8.00%; 样品在 4℃ 冰箱中可保存 14 d。本法灵敏度高, 干扰少, 精密度高, 操作简单、快捷, 可应用于职业接触者血锑的快速测定。

关键词: 锑; 原子吸收光谱法; 胶体钡

中图分类号: R446.11 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2018)02-0141-02

DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2018.02.026

锑是一种有毒金属元素, 锑及其化合物作为阻燃剂和稳定剂广泛应用于搪瓷、塑料等产品生产中, 职业接触人群广泛。锑及其化合物可引起锑性皮炎、锑尘肺, 肝脏及心肌损害^[1]。研究表明^[2], 血锑在反映机体接触锑及其化合物方面具有特异性, 是目前推荐作为职业接触锑及其化合物的生物监测指标之一。目前血锑的测定方法有电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)、AFS 等^[3-5]。ICP-MS 法是金属检测分析中最先进的方法, 可以同时测定多种元素, 检出限低, 但其价格昂贵, 难于普及。AFS 法采用湿式电热板消解血样, 操作繁琐, 耗时较长。本研究主要建立以胶体钡作为基体改进剂, 用 0.10% TritonX-100+0.25% 硝酸 (v/v) 稀释血样, 石墨炉原子吸收光谱快速测定血锑方法, 并根据测定方法研制要求, 对各项技术指标进行报告。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

石墨炉原子吸收光谱仪 (Perkin Elmer900T), 带纵向交流塞曼扣背景装置的横向加热一体化平台石墨管, 锑空心阴极灯 (北京有色金属研究总院)。锑标准溶液 (500 $\mu\text{g/ml}$, 北京钢铁研究总院), 使用前用体积分数为 0.5% 硝酸稀释成 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 标准应用液; 单质胶体钡 (粒径 5 nm, 成都微检生物科技有限公司); TritonX-100 (优级纯, 美国 Sigma 公司); 硝酸 (优级纯, 德国 Merk 公司); 超纯水 (电阻率 18.2 M $\Omega \cdot \text{cm}$,

美国 Mill-Q 纯水系统)。血样稀释剂配制: 准确量取 0.10 ml TritonX-100 溶于 0.25% 硝酸 (v/v) 中, 定容至 100.00 ml, 配制成 0.10% TritonX-10+0.25% 硝酸 (v/v) 的血样稀释剂。

1.2 样品采集与保存

将 2 ml 血样置于加有肝素钠抗凝剂的微量元素真空采血管, 混匀。在常温下运输, 于 4℃ 冰箱中保存。测定前从冰箱取出, 恢复至室温, 充分摇匀。

1.3 仪器条件

空心阴极灯的狭缝、灯电流、石墨炉程序升温的温度和时间等是影响仪器响应值的重要参数, 对这些参数的优化可以直接影响仪器灵敏度。本实验研究以加入 4.0 μl 胶体钡为基体改进剂, 通过一系列试验, 优化后得出仪器最佳工作条件。见表 1。

表 1 石墨炉程序升温参数

工作参数	步骤	升温时间 (s)	温度 (℃)	停留时间 (s)	氩气 (ml/min)
波长 (217.6nm)	干燥 1	5	110	20	250
狭缝 (0.7 nm)	干燥 2	15	130	20	250
灯电流 (15 mA)	灰化	20	1 300	25	250
进样量 (10.0 μl)	原子化	0	2 000	3	0
积分模式 (峰面积)	除残	1	2 400	4	250

1.4 分析步骤

1.4.1 标准曲线绘制 分别吸取新配制的浓度为 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 含锑的标准应用液 0、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0、100.0 μl 置于 2 ml 样品杯中, 加入 0.10 ml 空白血样, 用血样稀释剂稀释至 1 ml, 配制成质量浓度为 0.0、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列, 每个浓度点测定 3 次, 以测得的光密度 (D 值) 和对应的标准浓度绘制工作曲线。

1.4.2 样品处理 将血样从冰箱取出放至室温, 摇匀后取 0.10 ml, 置于具塞聚乙烯塑料管中, 加入 0.90 ml 的血样稀释剂, 充分摇匀, 待测; 同时, 用超纯水代替样品, 按同样处理作为试剂空白。

1.4.3 样品测定 按 1.3 设置仪器参数和进样程序, 样品加入 4.0 μl 胶体钡, 用测定标准系列的工作条件检测样品和试剂空白, 以测得的样品光密度-试剂空白光密度, 由标准曲线获得待测元素的含量 ($\mu\text{g/L}$)。

1.5 数据处理

采用 SPSS19.0 软件进行统计学分析, 计量资料经正态性检验符合正态分布时以 $\bar{x} \pm s$ 描述, 采用一元线性回归方程分析

收稿日期: 2017-06-12; 修回日期: 2017-12-19

基金项目: 广东省医学科研基金 (A2014073)

作者简介: 张子群 (1976—), 女, 公共卫生硕士, 理化检验副主任技师, 主要从事职业卫生检测工作。

拟合标准曲线回归方程，计算两个变量之间的直线相关系数(r)。检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 基体改进剂的选择及最佳用量实验

根据文献[6]，胶体钡与普通的钡盐和其它基体改进剂相比，具有本底值低、背景吸收小、样品出峰时间偏移小、峰型好等优点，故本研究选取胶体钡作为基体改进剂。取 1 份新鲜血样，加入一定量钡标准溶液配制成已知质量浓度的血样，用血样稀释剂处理后，按仪器最佳的工作条件测定锑含量，分别加入 2.0、4.0、5.0、6.0、8.0 和 10.0 μL 的胶体钡，考察不同剂量的胶体钡对锑元素灵敏度的影响。结果显示，随着胶体钡使用剂量的增加，锑的光密度(D 值)升高；当剂量 $>4.0 \mu\text{L}$ 时， D 值出现平台，因此判定胶体钡的最佳用量为 4.0 μL 。

2.2 石墨炉原子吸收仪条件的选择

将加入一定量钡标准溶液的已知质量浓度的血样，用稀释剂处理后，加入 4.0 μL 胶体钡基体改进剂，在其它条件不变情况下，分别固定原子化温度和灰化温度，在 1 150 ~ 2 100 $^{\circ}\text{C}$ 范围内以 50 $^{\circ}\text{C}$ 为变化幅度测定同一个样品，考察灰化温度和原子化温度对测定的影响。实验结果表明，随着灰化温度和原子化温度的升高， D 值增大，到一定温度后又呈现下降趋势，当灰化温度为 1 300 $^{\circ}\text{C}$ ，原子化温度为 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 时， D 值最大，因此本研究选定灰化温度为 1 300 $^{\circ}\text{C}$ ，原子化温度为 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳实验条件。

2.3 方法的线性范围及检出限

实验结果证明，全血锑的质量浓度在 0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好的线性关系，线性回归方程为 $\hat{y}=0.000\ 48\ x-0.124$ ， $r=0.999$ ，空白溶液连续测定 11 次，以 3 倍空白溶液光密度的标准差所对应的浓度，计算出血锑的检出限为 2.5 $\mu\text{g/L}$ ；最低检测浓度以血样稀释 10 倍后测定计，为 25 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 方法加标回收和精密度试验

将新鲜血样混合后分成 3 组，分别加入不同浓度的钡标准液，按本方法测定条件，每浓度 6 份样品，重复测定 6 次，计算加标回收率和相对标准差(RSD)。见表 2。

表 2 加标回收和精密度试验结果 ($n=6$)

组别	本底值($\mu\text{g/L}$)	加标浓度($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)	RSD (%)
低质量浓度	<2.5	20	19.72	98.6	8.00
中质量浓度	<2.5	40	41.29	103.2	2.08
高质量浓度	<2.5	80	74.78	93.5	4.57

2.5 干扰试验

血液成分复杂，测定了人体含量较高的金属元素和可能

与锑共存的金属元素对本测定方法的干扰。结果表明，当血锑浓度为 40 $\mu\text{g/L}$ 时，500 $\mu\text{g/L}$ 的 As、Se、Cd、Cr、Cu、Mg、Mn、Ni、Pb、Zn、Ca、Fe、K、Na 对锑测定无干扰。

2.6 样品稳定性试验

将新鲜血样混合后加入一定浓度的钡标准贮备液，配制成加标血样。当天测定 6 份样品，其余样品于普通冰箱(4 $^{\circ}\text{C}$)保存。分别在第 1、3、5、7、14 天各测定 6 份样品，以当天测定结果为基准，计算存放不同时间样品锑含量的下降率。结果样品保存至第 14 天时，锑含量下降率为 2.34%，表明血样在普通冰箱(4 $^{\circ}\text{C}$)可保存 2 周。

表 3 样品稳定性试验结果 ($n=6$)

测定时间	平均测定值 ($\mu\text{g/L}$)	下降率 (%)
1 d	49.90	—
3 d	49.78	0.24
5 d	47.89	4.03
7 d	48.97	1.86
14 d	48.73	2.34

3 讨论

由于血样基体复杂，背景干扰严重，应用石墨炉原子吸收光谱法测定血锑时加入基体改进剂，可以降低和消除干扰，因此，选择合适的基体改进剂尤为重要。本方法研究采用了胶体钡作为基体改进剂，因粒径小，易与其他金属离子发生静电结合或嵌套效应，可避免待测元素在升温过程逸失损耗，使血锑金属元素在较宽的灰化温度范围内均能保持较高响应值，提高灵敏度，改善精密度。本研究方法样品前处理简单、方便、快捷，方法检出限低，适合职业卫生方面的实际应用，方法的各项性能指标均能满足《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/T210.5—2008)的相关要求，适用于职业中毒血锑的快速测定。

参考文献：

- [1] 戈兆凤, 韦朝阳. 锑环境健康效应的研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2011, 28 (7): 649-653.
- [2] 黄忠科, 宋为丽. 职业接触锑及其化合物生物监测指标的研究 [J]. 工业卫生与职业病, 2016, (3): 236-238.
- [3] 丁春光, 朱醇, 刘德晔, 等. 电感耦合等离子体质谱方法检测全血中 30 种金属及类金属元素 [J]. 中华预防医学杂志, 2012, 46 (8): 745-749.
- [4] 石杰, 郭玮, 秦文华, 等. 血液锑的原子荧光法测定法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2007, 25 (2): 113-114.
- [5] 朱晓超. 微波消解样品-氢化物发生-原子荧光光谱法测定血液锑量 [J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48 (6): 720-721.
- [6] 董明, 张爱华, 孙毅, 等. 胶体钡在原子吸收光谱法测定全血中铅、镉、锰应用研究 [J]. 中国职业医学, 2016, 43 (3): 341-344.

(上接第 125 页)

- [19] 许丹丹, 徐运, 傅晓钦, 等. 便携式质谱仪连续监测环境空气中丙烯腈方法的探讨 [J]. 中国环境监测, 2010, 26 (1): 21-22.
- [20] 谭国斌, 麦泽彬, 喻佳俊, 等. 便携式飞行时间质谱仪在汽车尾气在线检测中的应用 [J]. 质谱学报, 2016, 37 (3):

193-200.

- [21] 刘晔, 陈滢尘, 王古月. 便携式气相色谱-质谱仪在应急监测中的应用 [J]. 环境监控与预警, 2010, 2 (3): 14-17.
- [22] 黄泽建, 熊行创, 江游, 等. 便携式质谱仪在室内空气污染检测中的应用 [J]. 计量学报, 2010, 31 (5A): 1-3.