

模拟全血基体中铅及其同位素的富集与分离研究

吴晶^{1,4}, 欧阳荔^{1,3*}, 唐晓萍², 刘铁兵¹, 刘多见¹, 王京宇^{1,3}

1. 北京大学公共卫生学院, 北京 100191
2. 北京出入境检验检疫局, 北京 100026
3. 北京大学医药卫生分析中心, 北京 100191
4. 河北工业大学化工学院, 天津 300130

摘要 利用富集分离方法, 克服高浓度基体对铅浓度及铅同位素测定的影响。应用专利方法对模拟全血基体中的铅进行富集分离, 用 ICP-MS 测定富集分离前后的铅浓度、基体浓度及铅同位素比值。富集分离后的铅回收率均在 99% 以上, 对 Na 和 K 等主要离子的去除率约为 80%; 各个铅同位素的浓度值随着基体浓度的增大而减小 ($p < 0.001$), 但铅各同位素的比值则与基体浓度无关; 当基体浓度 $> 62.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 各个铅同位素强度会随着测定次数的增加而迅速衰减。富集分离专利方法对复杂基体中痕量铅的回收率高, 对杂质离子的去除率较好; 明显消除了高浓度基体对 ICP-MS 进样系统的堵塞现象, 操作简便、成本低、引入污染少, 可以提高各个铅同位素浓度测定的准确度和精密度, 且对铅同位素比值测定准确度无明显影响。

关键词 富集分离; 基体效应; 铅; 同位素比值

中图分类号: R313 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)03-0765-05

引言

利用铅及其同位素的“指纹”特征信息来追溯铅污染源是铅溯源研究的一项重要技术, 国内外已经做过一些相关研究^[1-4]。根据文献, 为了得到精密、可靠的铅同位素比值, 待测溶液中的铅浓度必须达到 $10 \sim 20 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 而在环境、生物、食品及进出口商品等样品中, 铅含量低而基体元素相对复杂且浓度高, 当铅浓度满足上述条件时, 基体中杂质元素浓度会严重超出 ICP-MS 的承受范围, 同时, 还会产生基体效应, 引起仪器基线漂移、信号衰减及进样口污染堵塞等问题^[5]。

为解决上述问题, 采用微流动注射系统在 ICP-MS 进样前进行在线预富集^[6,7], 但是测量精密度的大小受到流动注射系统稳定性的影响, 还需要对螯合剂浓度、淋洗及洗脱时间和流速等进行优化, 给测定工作带来很多额外的操作。因此, 若能简化富集分离方法, 使铅与复杂的基体高效率地分离开, 无疑将极大改善测定工作中的上述问题。目前, 常用的富集分离方法有巯基棉柱^[8]、有机-无机介孔材料^[9]、螯合树脂柱^[10]或巯基葡聚糖凝胶^[11]以及共沉淀法^[12]、准液膜

法^[13]等, 主要是针对 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 或 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 级浓度铅的富集, 近些年也出现了一些对于 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 或 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 级浓度铅的富集分离方法^[13-15], 但大多不能同时满足铅回收率高、操作简便、成本低以及引入污染少等条件。

由前期工作所建立的复杂基体中痕量铅的富集分离专利方法(简称“专利方法”)可较好地满足以上几个条件^[16]。本研究拟使用专利方法^[16]对人工配制的模拟全血基体中的痕量铅进行富集分离, 探索该专利方法应用于环境样品、生物样品、纺织品及进出口商品中痕量铅的富集分离及铅溯源研究的可行性。

1 实验部分

1.1 材料及试剂

国家标准物质研究中心 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 单标贮备液 (Ca, Mg, Rb, Si, Cu, Al, Ti, Pb, P, Zn), KNO_3 固体(汕头西陇化工股份有限公司, 分析纯), NaCl 固体(北京试剂厂, 分析纯), FeCl_3 固体(汕头西陇化工股份有限公司, 分析纯), 美国国家标准局 Pb 天然同位素标准物质 SRM981, BV-III 级超净高纯硝酸(苏州晶瑞化学有限公司), BV-III 级

收稿日期: 2011-12-06, 修订日期: 2012-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(30972434) 资助

作者简介: 吴晶, 女, 1979 年生, 河北工业大学化工学院讲师

e-mail: wujingj@126.com

* 通讯联系人 e-mail: oyl1016@bjmu.edu.cn

超净高纯氨水(北京化学试剂研究所), 优级纯高氯酸(天津市化学试剂一厂), 18 M Ω ·cm 超纯水(北京双峰众邦科技发展有限公司 GN-RO-100 型水机制得)。

1.2 仪器和装置

Elan DRC II 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(美国 Perkin Elmer 公司), BS110S 电子天平(德国赛得利斯公司), EG20B 电热板(Lab Tech 公司), GL-88B 旋涡混合器(江苏海门麒麟医用仪器厂), B160A 型医用低速离心机(白洋离心机厂)。

1.3 模拟全血基体母液的配制

根据文献, K, Na, Fe, P, Ca, Mg, Zn, Rb, Si, Cu, Al, Ti 等 12 种元素平均浓度的加和约占正常人血液中 57 种元素总浓度的 99.98%^[6]。本研究参照文献方法配制模拟全血基体, 元素的配制浓度和试剂如表 1 所示。

按照上述方法配制的模拟全血基体母液的总阳离子浓度约为 5 mg·mL⁻¹。

Table 1 Element composition in blood matrix

元素	目标浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	试剂来源
K	1 917	分析纯 KNO ₃
Na	1 830	分析纯 NaCl
Fe	560	分析纯 FeCl ₃
P	324	1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 单标
Ca	66	1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 单标
Mg	35	1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 单标
Zn	7	1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 单标
Rb	3	1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 单标
Si	2	1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 单标
Cu	0.72	1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 单标
Al	0.76	1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 单标
Ti	0.49	1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 单标

Note: Lead element will be precisely added quantitatively as follow

1.4 富集分离专利方法^[17]

配制 Pb 离子浓度分别为 10, 50 及 100 ng·mL⁻¹ 的模拟全血基体母液, 分别向上述母液中滴加浓 NH₃·H₂O, 边加边摇匀, 直至溶液 pH 7~9, 溶液中出现胶体状沉淀; 对所述溶液进行离心分离后弃去上清液; 用 1% HNO₃ 溶解沉淀, 定容, 得到“富集分离液”, 然后对其中的痕量铅进行定量及同位素比值分析。

1.5 不同浓度血液基体的配制

为了考察基体浓度对铅浓度及同位素测定的影响, 用 1% HNO₃ 将模拟全血基体母液分别稀释 20, 40, 80 倍, 得到基体离子浓度分别为 250, 125, 62.5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的待测溶液, 并保持各待测溶液中 Pb 离子浓度均为 10 ng·mL⁻¹。

1.6 测定与分析

采用 ICP-MS 分别测定复杂基体富集分离前后铅浓度, 以及不同基体浓度中的铅浓度及同位素比值。测定前对仪器参数及测定参数进行优化, 保证灵敏度较高, 检出限较低。

仪器测定参数: 射频功率 1050 W, 雾化气流量 0.90

L·min⁻¹, 等离子气体流量 15 L·min⁻¹, 辅助气流量 1.80 L·min⁻¹, 分析室真空 1.18 $\times 10^{-4}$ Pa, 检测器脉冲电压 900 V, 样品提升量 1 mL·min⁻¹, 跳峰扫描模式, 驻留时间 30 ms, 测量点峰 1, 扫描点数 150·(reading)⁻¹, 重复次数 9。

所得数据统计学分析采用 SPSS 13.0 软件。

1.7 质量控制

实验中使用的仪器、工具均经过检定和校准, 所用器皿均经 50% HNO₃ 溶液浸泡过夜, 超纯水水冲洗 20 次晾干备用, 以保证数据的准确可靠。

采用 GBW09133 考察铅浓度测定的准确度, 用 SRM 981 标准铅试剂校正质量歧视效应和仪器漂移。

2 结果与讨论

2.1 模拟全血基体中铅的富集分离效果

由表 2 所示, 富集分离前模拟全血基体母液中 K 和 Na 约占杂质离子总量的 80%, 由表 2—表 4 可见, 利用专利方法富集分离后, 其中主要杂质 Na 和 K 离子的去除率均在 80% 以上; 富集分离前 Pb 离子浓度在母液中分别 10, 50 及 100 ng·mL⁻¹, 富集分离后在相应溶液中 Pb 的回收率分别为 99.33%, 99.85% 和 99.92%。上述结果表明, 专利方法能够有效地分离 Na 和 K 等杂质离子, 富集铅离子。

Table 2 Concentration of the major ions before and after enrichment and separation in the blood matrix containing 10 ng Pb per mL

种类	浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	残留浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	残留百分比/%
K	1 899.383	330.983	17.43
Na	1 837.933	310.333	16.88
Pb	0.012 35	0.012 27	99.33

Table 3 Concentration of the major ions before and after enrichment and separation in the blood matrix containing 50 ng Pb per mL

种类	浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	残留浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	残留百分比/%
K	1 800.458	253.458 3	14.08
Na	1 748.217	233.883 3	13.38
Pb	0.052 34	0.052 36	99.85

Table 4 Concentration of major ions before and after enrichment and separation in the blood matrix containing 100 ng Pb per mL

种类	浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	残留浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	残留百分比/%
K	1 708.508	243.675	14.26
Na	1 665.967	224.800	13.49
Pb	0.107 68	0.107 59	99.92

2.2 基体浓度对铅各同位素测定强度的影响

图 1—图 4 显示, 基体离子浓度越大, Pb 测定强度越小; 基体总离子浓度为 125 和 250 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, Pb 的测定

强度随着测定次数增加而降低。结果说明，基体浓度很高时，会产生铅同位素测定强度衰减，乃至进样口阻塞等现象。

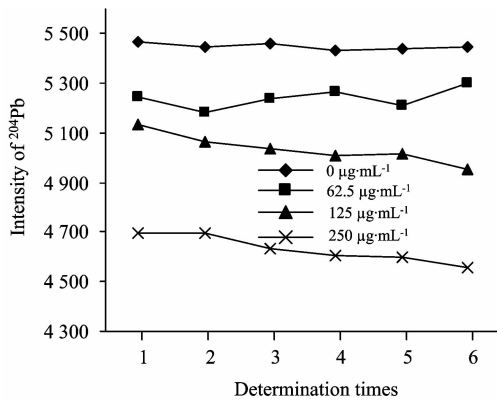


Fig. 1 Variations in ²⁰⁴Pb intensity in blood matrix with different ion concentration in six parallel determinations

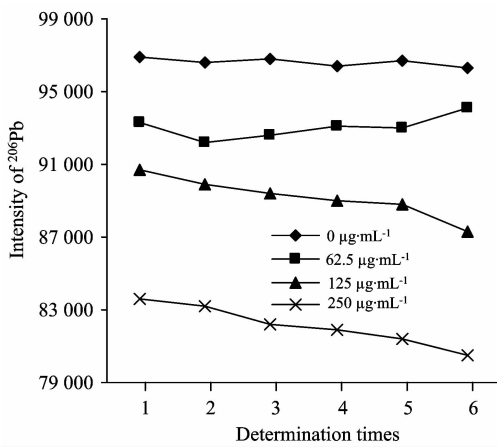


Fig. 2 Variations in ²⁰⁶Pb intensity in blood matrix with different ion concentration in six parallel determinations

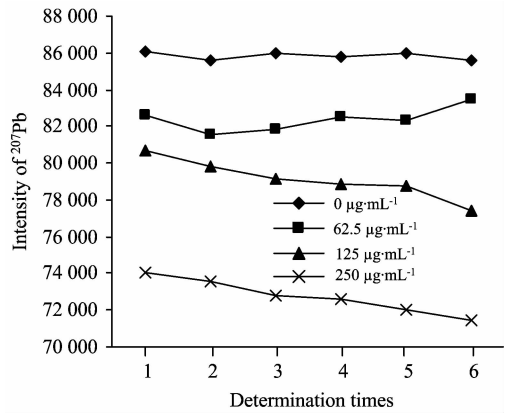


Fig. 3 Variations in ²⁰⁷Pb intensity in blood matrix with different ion concentration in six parallel determinations

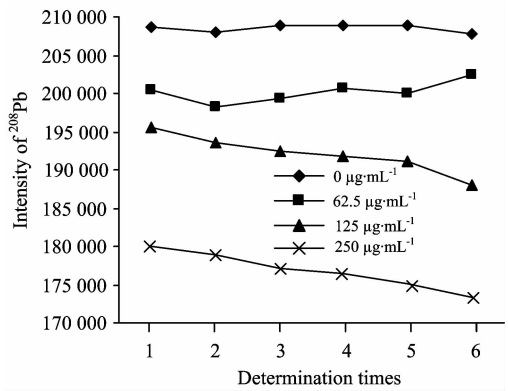


Fig. 4 Variations in ²⁰⁸Pb intensity in blood matrix with different ion concentration in six parallel determinations

2.3 各个铅同位素浓度与基体浓度之间的关系

表 5 显示，经统计学检验得出，基体浓度的变化会导致各个铅同位素浓度的变化，其差异均具有统计学意义 ($p < 0.001$)。各个铅同位素浓度随着基体浓度的增大而减小，说明铅同位素测定会受到基体效应的干扰^[6]。

Table 5 Concentration of lead isotopes in different concentration of blood matrix (Mean \pm S. D.)

基体离子浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	²⁰⁴ Pb/ $(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	²⁰⁶ Pb/ $(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	²⁰⁷ Pb/ $(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	²⁰⁸ Pb/ $(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$
0	9.950 0 \pm 0.024 84 *	9.983 5 \pm 0.024 69 *	9.961 4 \pm 0.024 30 *	9.986 7 \pm 0.026 05 *
62.5	9.570 1 \pm 0.075 12 *	9.611 3 \pm 0.065 81 *	9.561 7 \pm 0.077 88 *	9.588 4 \pm 0.067 93 *
125	9.196 2 \pm 0.109 20 *	9.212 7 \pm 0.119 94 *	9.179 6 \pm 0.125 23 *	9.198 6 \pm 0.122 99 *
250	8.457 0 \pm 0.100 03 *	8.482 8 \pm 0.118 16 *	8.442 6 \pm 0.110 55 *	8.468 3 \pm 0.114 03 *

* means $p < 0.001$

Table 6 Influence of matrix concentration on precision of lead isotope concentration (shown with R. S. D., $n=6$)

浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	²⁰⁴ Pb/%	²⁰⁶ Pb/%	²⁰⁷ Pb/%	²⁰⁸ Pb/%
0	0.25	0.25	0.24	0.26
62.5	0.78	0.68	0.81	0.71
125	1.19	1.30	1.36	1.34
250	1.18	1.39	1.31	1.35

由表 6 可得，各个铅同位素浓度的 R. S. D. 会随着基体浓度的增大而增大；而当基体阳离子浓度小于 $62.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时，各个铅同位素浓度的 R. S. D. 则相对较小 ($< 1\%$)。上述结果说明富集分离专利方法对于铅同位素浓度测定精密度的提高有一定效果。

2.4 铅同位素比值与基体浓度间的关系

经统计学检验，各个铅同位素比值在不同浓度血液基体

间的差异均无统计学意义,这可能是由于基体效应对各个铅同位素分量强度影响程度相似,通过强度比计算所得的同位

素比值受基体影响在一定程度上被抵消了(见表 7),曾静等^[6]的研究也得出过类似的结论。

Table 7 Lead isotope ratio in different concentrations of blood matrix (Mean \pm S. D.)

基体阳离子浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
0	0.056 37 \pm 0.000 1	0.888 16 \pm 0.001 28	2.157 62 \pm 0.005 6
62.5	0.056 35 \pm 0.000 24	0.886 36 \pm 0.001 47	2.154 28 \pm 0.002 78
125	0.056 46 \pm 0.000 18	0.886 93 \pm 0.001 47	2.153 62 \pm 0.001 56
250	0.056 39 \pm 0.000 17	0.885 92 \pm 0.001 28	2.153 22 \pm 0.001 91

3 结 论

建立的富集分离专利方法可以有效去除杂质离子,保证铅离

子的高回收率,并提高各个铅同位素浓度测定的准确度和精密密度,进而有效地消除由基体效应导致的信号衰减现象以及由于基体浓度太大而导致的仪器进样口阻塞及清洗时间延长等问题,在一定程度上延长 ICP-MS 检测器的使用寿命。

References

- [1] Judd C D, Swami K. *Isotopes Environ. Health Stud.*, 2010, 46(4): 484.
- [2] Oulhote Y, Bot B L, Poupon J, et al. *Environ. Health*, 2011, 10: 75.
- [3] Tsuji L J, Wainman B C, Martin I D, et al. *Sci. Total. Environ.*, 2008, 393(2-3): 291.
- [4] Patel M M, Adrienne H, Jones R, et al. *International Journal of Circumpolar Health*, 2008, 67(2-3): 261.
- [5] ZENG Jing(曾 静). *Methodology and Application Study of Lead Concentration and Isotopic Ratios Determined by ICP-MS(血铅浓度及同位素比值的 ICP-MS 方法学及应用研究)*. Beijing: Peking University Health Science Centre(北京:北京大学医学部), 2007.
- [6] HUANG Zhi-yong, YANG Miao-feng, ZHUANG Zhi-xia, et al(黄志勇, 杨妙峰, 庄峙厦, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2003, 31(9): 1036.
- [7] HUANG Zhi-yong, CHEN Fa-rong, ZHUANG Zhi-xia, et al(黄志勇, 陈发荣, 庄峙厦, 等). *Journal of Analytical Science(分析科学学报)*, 2003, 19(4): 301.
- [8] ZENG Ming(曾 铭). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 2007, 27(11): 44.
- [9] BAI Zu-hai, YU Ze-lin, ZHANG Yan(白祖海, 喻泽林, 张 艳). *Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis(理化检验·化学分册))*, 2010, 46(4): 348.
- [10] HE Jian, FENG Min, ZHU Zhen-yi, et al(何 健, 冯 民, 朱臻怡, 等). *Journal of Inspection and Quarantine(检验检疫学刊)*, 2011, 21(1): 36.
- [11] LI Hui-zhi, YANG Chun-xia, JIANG Run-tian, et al(李慧芝, 杨春霞, 姜润田, 等). *Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室)*, 2001, 20(1): 48.
- [12] TAN Gui-quan, HUANG Wei-hong, DIAO Chun-xia(谈桂权, 黄为红, 刁春霞). *Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究)*, 2003, 20(3): 37.
- [13] LIU Yan, LIANG Pei, GUO Li, et al(刘 艳, 梁 沛, 郭 丽, 等). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2005, 63(4): 312.
- [14] DING Zong-qing, LÜ Li-li, XU Hui(丁宗庆, 吕丽丽, 徐 晖). *The Administration and Technique of Environmental Monitoring(环境监测管理与技术)*, 2009, 21(2): 14.
- [15] LUAN Jie, ZHOU Fang-qin, LI Jing, et al(栾 杰, 周方钦, 李 晶, 等). *Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报)*, 2010, 29(5): 511.
- [16] WU Jing, WANG Jing-yu, YAN Lai-lai, et al(吴 晶, 王京宇, 闫赖赖, 等). *The Enrichment and Separation of Trace Lead in Complex Matrix(复杂基体中痕量铅的分离富集方法)*. CN(中国)201110001498. X, 2011-01-06.

Investigation of the Enrichment and Separation of Lead and Lead Isotopes in Simulated Blood Matrix

WU Jing^{1,4}, OUYANG Li^{1,3*}, TANG Xiao-ping², LIU Tie-bing¹, LIU Duo-jian¹, WANG Jing-yu^{1,3}

1. School of Public Health, Peking University, Beijing, 100191, China

2. Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Beijing 100026, China

3. Laboratory of Biometallomics Center of Medical & Health Analysis, Peking University, Beijing 100191, China

4. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

Abstract The enrichment and separation method was used in the present paper to overcome the influence of matrix effect on the determination of lead concentration and isotope ratios. The patented method was used to enrich and separate the lead in simulated blood matrix; the lead concentrations and isotope ratios were determined by ICP-MS before and after enrichment and separation. The recovery rate of Pb is more than 99% through this method while the removal rate of major impurity ions such as Na, K is about 80%. The concentrations of each lead isotope decrease with the matrix concentration increasing ($p < 0.001$), and lead isotope ratios show no significant differences in the matrix of different concentrations. When the matrix concentration is more than $62.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, the strength will decrease with the determination times increasing. It was concluded that the characteristics of this method are of high recovery rate ($>99\%$), fast, simple and convenient, and it can raise the accuracy and precision of the concentration determination of lead isotopes and has no significant influence on the accuracy of lead isotope ratios determination.

Keywords Enrichment and separation; Matrix effect; Lead; Isotope ratio

(Received Dec. 6, 2011; accepted Feb. 2, 2012)

* Corresponding author