

DOI: 10.16369/j.oh.er.issn.1007-1326.2021.06.022

· 实验技术 ·

新型胶体钯基体改进剂测定尿铍的方法研究

Determination of urinary beryllium with a new colloidal palladium matrix modifier

李娟¹, 陈松根¹, 张爱华², 董明², 谢迎庆¹, 赵颖莹¹, 陈冠林¹LI Juan¹, CHEN Songgen¹, ZHANG Aihua², DONG Ming², XIE Yingqing¹, ZHAO Yingying¹, CHEN Guanlin¹

1. 佛山市职业病防治所, 广东 佛山 528000; 2. 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 510300

摘要:目的 以胶体钯作为基体改进剂, 建立尿铍的石墨炉原子吸收光谱测定方法。方法 尿样经体积分数 0.2% 硝酸 + 0.1% Triton X-100 溶液稀释后, 以胶体钯作为基体改进剂, 采用石墨炉原子吸收光谱法测定其中铍的含量。结果 该方法测定尿铍的胶体钯用量为 5 μL , 最佳灰化和原子化温度分别为 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 2 400 $^{\circ}\text{C}$, 铍质量浓度在 0.10 ~ 5.0 $\mu\text{g/L}$ 范围时线性关系良好, 最低检出浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$, 相关系数 r 大于 0.999 0, 平均加标回收率在 96.0% ~ 106.7% 之间, 相对标准偏差为 0.92% ~ 1.23%。结论 以胶体钯作为基体改进剂测定尿铍时, 检测方法的精密度、准确度和灵敏度均能满足检测要求, 且基体改进剂用量少、操作简单, 可应用于职业卫生日常生物样品监测和应急中毒检测中铍中毒的快速检测。

关键词: 胶体钯; 铍; 尿; 基体改进剂; 石墨炉原子吸收光谱法; 生物样品; 中毒检测

中图分类号: O657.31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-1326(2021)06-0713-04

引用: 李娟, 陈松根, 张爱华, 等. 新型胶体钯基体改进剂测定尿铍的方法研究[J]. 职业卫生与应急救援, 2021, 39(6): 713-716.

铍是最轻的碱土金属元素, 具有超强的 X 线透射能力, 有“金属玻璃”之称, 其合金是航空、航天、军工、电子、核能等领域不可替代的战略金属材料。铍及其化合物的广泛应用会引起人群铍暴露和铍中毒机会增加, 其主要通过呼吸、食物和饮水等途径进入人体^[1-2], 可沉积在肺脏、肝脏和骨骼等处。职业性接触铍及其化合物可导致以肺部损害为主的职业性铍病, 在 2017 年世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单中, 铍及其化合物被归为 I 类致癌物^[3-4]。人体吸入或食入的铍主要通过肾脏排出, 因此尿铍常作为一个铍暴露的监测指标^[3]。目前尿铍的主要检测方法有电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[5]和石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)^[6]。ICP-MS 仪器昂贵, 实验室配备率较低, 方法较难推广; 而石墨炉原子吸收光谱法中使用的基体改进剂较为复杂, 配制不便。国内学者针对尿铍的检测方法开展了相关研究, 如王立等^[7]用体积分数 0.2% 的硝酸溶液稀释尿样, 质量分数 1% 的硝酸镁溶液作为基体改进剂直接测定尿铍; 王辉、周岩等^[8-9]选择用体积分数 1% 的硝酸溶液稀释尿样, 硝

酸镧作为基体改进剂测定尿铍, 但这些盐类基体改进剂消除基体干扰的效果受其自身纯度、稳定性或者溶解度的影响很大。

胶体钯是一种纳米级活性钯粒子, 具有纯度高和性能优良等优点, 近年来开始被用作基体改进剂进行各种金属元素的测定。有研究^[10-13]以胶体钯作为基体改进剂, 采用石墨炉原子吸收光谱法测定全血中铅、镉等金属元素, 取得了很好的检测效果, 但目前少有报道使用胶体钯作为基体改进剂测定尿中铍。本研究拟采用 Colpd™ 胶体钯作为基体改进剂, 建立尿铍的石墨炉原子吸收光谱测定方法, 现将结果报告如下。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 240Z 石墨炉原子吸收光谱仪(配自动进样器和塞曼扣背景装置); 铍空心阴极灯(美国 Agilent 公司); Milli-Q Reference 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

铍标准溶液(质量浓度 100 $\mu\text{g/mL}$, 国家钢铁研究院); 硝酸(HNO_3 , 质量分数 65%, 优级纯, 德国 Merck 公司); 氯化钯(PdCl_2 , 分析纯, 天津科密欧有

基金项目: 佛山市医学科技研究计划项目(20170155)

作者简介: 李娟(1988—), 女, 硕士, 主管技师

限公司);胶体钼(成都微检生物科技有限公司);Triton X-100(美国 Sigma 公司);去离子水(电阻率 $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$);铍标准贮备液(质量浓度 10.0 mg/L 和 1.0 mg/L);临用前用体积分数 5%硝酸溶液稀释配制;尿样稀释液:体积分数 0.2%硝酸 + 0.1% Triton X-100 溶液;氯化钼基体改进剂:体积分数 0.02% PdCl_2 + 1.0% HNO_3 + 0.10% Triton X-100 溶液。

1.2 标准曲线绘制和样品测定

1.2.1 仪器工作条件

仪器工作条件设定:波长为 234.9 nm ,灯电流为 5 mA ,狭缝宽度为 1.0 nm ,峰面积定量,塞曼扣背景方式,程序升温条件见表 1。

表 1 石墨炉程序升温条件

步骤	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/ s	流量/ (L/min)
1 干燥 1	85	5	0.3
2 干燥 2	95	40	0.3
3 干燥 3	120	10	0.3
4 灰化 1	1 200	5	0.3
5 灰化 2	1 200	5	0.3
6 灰化 3	1 200	2	0.0
7 原子化 1	2 400	0.8	0.0
8 原子化 2	2 400	2.0	0.0
9 清除	2 600	2.0	0.3

1.2.2 工作曲线标准系列配制和测定

采用铍标准贮备液(质量浓度 1.0 mg/L)和 5% HNO_3 配制浓度依次为 0、0.012 5、0.025 0、0.037 5、0.050 0、0.100 0、0.150 0、0.200 0、0.250 0 mg/L 的铍标准系列。用移液枪移取 0.2 mL 尿样到事先加入 0.78 mL 稀释液和 $20 \mu\text{L}$ 标准系列的进样杯中混匀,配制成浓度依次为 0、0.25、0.50、0.75、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 $\mu\text{g/L}$ 的铍工作曲线。

1.2.3 样品前处理和测定

将尿样恢复至室温后混匀,用移液枪移取 0.2 mL 到预先加入 0.8 mL 稀释液的进样杯中,混匀后供测定。同时以水代替尿样配制试剂空白后混匀待测;尿铍质控样按照样品前处理方法处理。样品和胶体钼加入量分别为 $10 \mu\text{L}$ 和 $5 \mu\text{L}$ 。按照 1.2.1 中的仪器条件对加标尿样、试剂空白和尿质控样进行测定,测得样品吸光度值减去试剂空白吸光度值后,由标准曲线获得待测元素的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

2 结果与分析

2.1 尿样稀释液浓度的选择

因为尿样中所含有机物较多,本身具有较大的

表面张力,因此在稀释液中加入一定浓度的表面活性剂 Triton X-100 保证进样体积的准确性和稳定性;同时分别加入体积分数 0.2%、0.5%、1.0% 的硝酸溶液以比较不同浓度的稀释液对检测灵敏度的影响。配制 3 份加标浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 的尿样,分别用以上 3 种不同浓度稀释液处理后上机进行测定,每份尿样测定 3 次。结果显示 3 种稀释液下尿样吸光度的差异不大,均在 0.21 ~ 0.22 之间,相对标准偏差(RSD)均小于 3%。由于酸度越大,对石墨管损耗就越大,为了延长石墨管的使用寿命,我们选择 0.2% HNO_3 + 0.1% Triton X-100 溶液作为尿样稀释液。

2.2 胶体钼加入量的选择

采用空白尿样配制加标浓度为 $3.0 \mu\text{g/L}$ 样品,在胶体钼用量分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、8.0 μL 时测定吸光度值以考察其用量对灵敏度的影响。结果显示,随着胶体钼用量增加,吸光度先呈平稳升高趋势,在 $3.0 \mu\text{L}$ 处出现平台期,但在 4.0、5.0、6.0 μL 时检测结果的相对标准偏差小,检测结果更稳定。见图 1。故本实验选择加入 $5.0 \mu\text{L}$ 胶体钼。

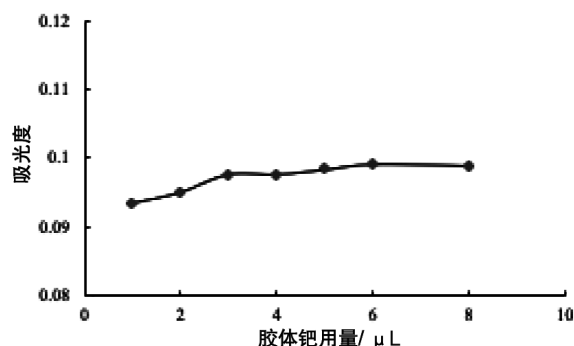


图 1 胶体钼最佳用量实验结果

2.3 胶体钼和氯化钼基体改进剂的性能效果比较

2.3.1 灰化和原子化温度的优化

为了选择最佳的灰化和原子化温度,用胶体钼作为基体改进剂对加标质量浓度为 $3.0 \mu\text{g/L}$ 的尿样进行测定。从 $1 100^{\circ}\text{C}$ 开始以 50°C 递增至 $1 500^{\circ}\text{C}$ 进行灰化温度优化,从 $2 100^{\circ}\text{C}$ 开始以 100°C 递增至 $2 700^{\circ}\text{C}$ 进行原子化温度优化,以吸光度值为纵坐标,温度为横坐标,得到灰化温度和原子化温度-吸光度曲线,同时用氯化钼作为基体改进剂对同一尿样在相同条件下进行升温程序优化。结果显示,与氯化钼法相比,胶体钼法在 $1 100 \sim 1 300^{\circ}\text{C}$ 内的吸光度值均较氯化钼法高, $1 200^{\circ}\text{C}$ 时吸光度值达到最高;同时发现原子化温度在 $2 100 \sim 2 700^{\circ}\text{C}$ 时,胶体钼法的吸光度值均较氯化钼法高,在 $2 200 \sim 2 400^{\circ}\text{C}$ 时保持相对平稳的趋势。见图 2。本实验分

别选择 1 200 ℃和 2 400 ℃作为最佳灰化温度和原子化温度。

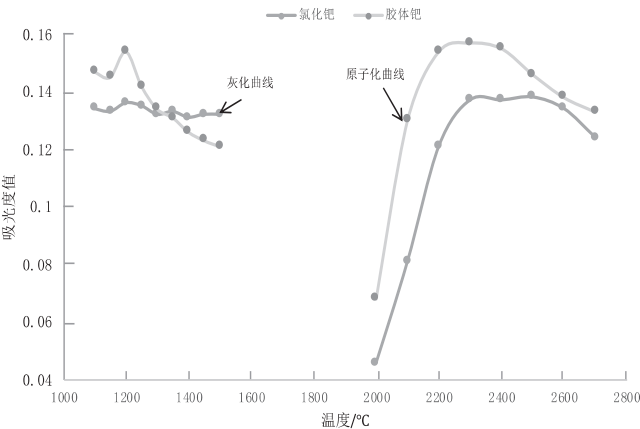


图 2 胶体钡法和氯化钡法下尿铍的灰化和原子化曲线

2.3.2 胶体钡法的线性范围、相关系数和方法检出限
尿铍在质量浓度为 0.10 ~ 5.0 μg/L 时呈良好线性关系，线性回归方程为 $Y = 0.044\ 10\ X + 0.007\ 54$ ，相关系数 r 为 0.999 3，方法检出限为 0.03 μg/L。

2.3.3 精密度实验

应用空白尿样配制低、中、高 3 种不同加标浓度的尿样，加标浓度分别为 0.5、1.5、3.0 μg/L，每组

稀释 6 个样品进行测定，计算同组别 6 个样品检测结果的 RSD，通过不同组别加标样品检测结果的 RSD 值大小对胶体钡法的精密度进行评价。结果显示：3 组加标尿样测定结果的 RSD 为 0.92% ~ 1.23%，精密度良好。见表 2。

2.3.4 准确度实验

应用空白尿样配制低、中、高 3 种不同加标浓度的尿样（步骤同 2.3.3），加标浓度分别为 0.5、1.5、3.0 μg/L，每组稀释 6 个样品进行测定，计算同组别 6 个样品检测结果的均值，继而进行各个组别加标回收率计算（步骤同 2.3.3）。选择挪威 Sero 公司的尿质控样 L-2 作为质控样品进行测定，通过加标样品和质控样品的测定结果对检测方法的准确度进行评价。结果显示：3 组加标尿样的加标回收率为 96.0% ~ 106.7%，质控样的测定结果为 4.83 μg/L，结果在参考值范围 4.1 ~ 6.2 μg/L 内。见表 2。

2.3.5 方法的应用

采用本研究建立的方法对某次中毒竞赛尿样进行铍的定量检测，6 次检测结果分别为 42.12、42.28、41.76、42.72、41.80、41.52 μg/L，均值为 42.03 μg/L，参考值范围为 (36.0 ~ 44.0) μg/L，结果满意。

表 2 精密度实验和准确度实验结果

组别	加标浓度/ (μg/L)	本底值/ (μg/L)	测定值/(μg/L)						均值/ (μg/L)	RSD/%	回收率/%	质控结果/ (μg/L)	参考值范 围/(μg/L)
			1	2	3	4	5	6					
低	0.5	0	0.481	0.485	0.472	0.482	0.476	0.481	0.48	0.98	96.0	4.83	4.1 ~ 6.2
中	1.5	0	1.583	1.590	1.617	1.591	1.594	1.617	1.60	0.92	106.7		
高	3.0	0	3.082	3.137	3.172	3.161	3.196	3.151	3.15	1.23	105.0		

3 讨论

本研究建立的方法使用的基体改进剂是一种成核粒径 5 nm 左右的纳米级活性胶体钡，它从干燥阶段开始就通过“嵌套效应”以及高比表面积所产生的捕集效应有效保护待测元素在升温过程中不逸失，显著提升待测元素的灰化温度，最大限度消除基质干扰。另外纳米级的超微粒径还可以增加钡在石墨管壁的涂镀效应，从而延长普通石墨管的寿命，降低分析成本，优势更为明显。

胶体钡加入量会影响检测方法的灵敏度和稳定性，加入量过少可能无法很好地消除基体的背景干扰。通过实验优化发现，胶体钡加入量达到 3.0 μL 后，检测结果的灵敏度基本保持稳定，但在 4.0、5.0、6.0 μL 时检测结果的稳定性更好，综合考虑灵敏度和稳定性的要求选择 5.0 μL 作为合适的加入量。灰化温度和原子化温度的选择需要考虑方法的

精密度、准确度和灵敏度，同时兼顾对石墨管的影响，本实验优化后发现胶体钡可将灰化温度提高至 1 500 ℃，在 1 200 ℃时吸光度值达到最佳，吸光度值在原子化温度为 2 200 ℃出现平台期，在 2 200 ℃ ~ 2 400 ℃范围内保持相对平稳的趋势，之后吸光度值开始下降，本实验选择灰化温度 1 200 ℃，原子化温度 2 400 ℃进行检测，在此温度下进行检测能有效消除基体干扰，检测方法的精密度、准确度和灵敏度均能满足检测的要求。另外，本方法选择的胶体钡基体改进剂用量少，且无需配制，直接使用，免去了配制过程中可能带来的污染和危险。

综上所述，本研究建立的方法具有灵敏度高、检出限低、精密度高和步骤简单等优点，可应用于职业卫生日常生物监测和应急中毒检测中铍中毒的快速检测。

作者声明 本文无实际或潜在的利益冲突

参考文献

- [1] 陶雪,丁春光,潘亚娟,等.我国一般人群尿中铍、铈、铈、钽分布情况调查[J].中国职业医学,2015,42(4):392-395.
- [2] U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention(CDC). The fourth national report on human exposure to environmental chemicals [R]. Atlanta: Centers for Disease Control and Prevention, 2009: 193-194; 197-198; 205-207.
- [3] 金泰虞,王生,郭堂春,等.现代职业卫生与职业医学[M].北京:人民卫生出版社,2011:533-535.
- [4] HELDT G H, DEUBNER D C. The beryllium bronchoalveolar lavage lymphocyte proliferation test: indicator of beryllium sensitization, inflammation or both? [J]. Inhal Toxicol, 2015, 27(5): 262-271.
- [5] 张子群,潘巧裕,吴邦华,等.电感耦合等离子体质谱测定尿样中的铍、钽、钼、铈、铈[J].中国职业医学,2009,36(4):321-322.
- [6] 中华人民共和国卫生部.尿中铍的石墨炉原子吸收光谱测定方法:WS/T 46—1996[S].北京:中国标准出版社,1996.
- [7] 王立,范建中,姚浔平.塞曼效应石墨炉原子吸收光谱法直接测定尿中铍[J].中国卫生检验杂志,2012,21(7):1644-1645.
- [8] 王辉,欧阳云,雷达,等.石墨炉原子吸收光谱法测定全血、尿中的铍[J].中国卫生检验杂志,2014,24(19):2754-2756.
- [9] 周岩.职业性铍接触人员健康状况及其血尿生物指标分析[D].衡阳:南华大学,2018.
- [10] 董明,张爱华,孙毅,等.胶体钽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.
- [11] 葛森华,吴小琼,高薇薇,等.纳米胶体钽-石墨炉原子吸收光谱法快速测定血中铅、镉[J].中国卫生检验杂志,2015,25(21):3614-3616.
- [12] 张钦龙,高舸.胶体钽化学改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定血中铅[J].现代预防医学,2016,43(21):3986-3988.
- [13] 李娟,陈松根,赵颖莹,等.尿中铈测定的胶体钽基体改进剂-石墨炉原子吸收光谱法[J].中华劳动卫生职业病杂志,2020,38(3):219-221.

收稿日期:2021-05-31

(上接第 668 页)

- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.放射医务人员健康要求:GBZ 98—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.职业性外照射个人监测规范:GBZ 128—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.职业性外照射个人监测规范:GBZ 128—2019[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.职业性放射性白内障的诊断:GBZ 95—2014[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [8] 牛丽梅,刘刚,张荣,等.甘肃省 2016 年放射医务人员职业健康管理现状调查[J].中国辐射卫生,2018,27(5):442-445.
- [9] 张伟佳,张雨,师依婷,等.2016—2017 年介入治疗医务人员职业性外照射个人剂量水平调查分析[J].中国辐射卫生,2019,28(1):55-58.
- [10] 郑海英,周郁潮,梁智蓝.某市开展介入治疗学医疗机构放射医务人员个人剂量监测分析[J].职业卫生与应急救援,2020,38(4):388-390.
- [11] 白玉书,陈德清.人类辐射细胞遗传学[M].北京:人民卫生出版社,2006:182-183.
- [12] 刘涵笑,邓大平,李洁清,等.介入治疗医务人员血液指标调查分析[J].中国辐射卫生,2020,29(3):211-214.
- [13] 白玉书.白玉书专辑[M].北京:中国人事出版社,2000:316-323.
- [14] 郝建秀,姜立平,王彦,等.天津市 1 411 例放射医务人员淋巴细胞微核率分析[J].中华放射医学与防护杂志,2017,37(1):863-865.
- [15] 王喜爱,韩林,王平,等.761 名放射医务人员外周血淋巴细胞微核率分析[J].中华放射医学与防护杂志,2009,29(3):271-277.
- [16] 武英,陈原平.辐射引起晶状体浑浊的临床分析[J].山西医药杂志,2016,45(24):2889-2890.
- [17] 刘亚奇,于夕荣.介入治疗医务人员健康状况调查分析[J].中国辐射卫生,2020,29(3):218-220.
- [18] 邓凯军,刘淮柱.淮南市 306 名医疗机构放射医务人员眼晶体混浊状况分析[J].职业与健康,2015,31(7):964-965.
- [19] 李德鸿,赵金垣,李涛.中华职业医学[M].2 版.北京:人民卫生出版社,2019:45-46.
- [20] 张士成,田光,刘林修,等.小剂量 X 射线对放射医务人员健康影响的研究[J].中国辐射卫生,2008,17(2):163-165.
- [21] 李环.盘锦市放射医务人员健康检查结果分析[J].中国初级卫生保健,2011,25(11):74-75.
- [22] 陈正其,姚洪章,刘定理,等.低剂量电离辐射对放射医务人员健康影响的调查[J].中国辐射卫生,2005,14(2):124-126.
- [23] 蔡露,刘树铮.低剂量辐射诱发的细胞遗传学适应性反应[J].中华放射医学与防护杂志,1990,10(1):55-59.

收稿日期:2021-06-16