铊中毒及其检验方法

王继芬! 李文君! 刘克林2

(1. 中国人民公安大学刑事科学技术系,北京 100038; 2. 公安部物证鉴定中心,北京 100038)

摘 要 铊中毒发病缓慢,有较长的潜伏期,特征症状出现滞后,初诊易误诊。采取原子吸收光 谱分析技术测定生物样品中铊元素的含量,具有简便、快速、灵敏准确等优点。实验结果表明,国产 原子吸收光谱仪与进口高档电感耦合等离子体质谱仪对生物样品中铊元素的检测结果基本相似。 关键词 铊中毒;生物样品;AAS;ICP/MS 中图分类号 D919.1

0 引言

铊(Thallium)是一种很分散的稀有金属,铊 及其化合物都有毒。铊对神经的毒性极大、并可引 起严重的肝、肾损害[1]。铊的可溶性化合物可经 消化道、呼吸道、皮肤吸收致病或致死。铊中毒多 见于意外,如误饮含铊的杀虫剂、治疗过量或发生 于工业生产过程中。近些年来,用铊投毒杀人的案 件呈上升趋势。铊中毒发病缓慢, 有较长的潜伏 期,特征症状出现滞后,发病后受害者和医生通常 都想不到发病原因是因为毒物中毒,初诊易误诊, 贻误了治疗时机,同时也增加了侦破此类案件的难 度。因此,了解铊中毒的知识是非常有意义的。

1 铊的毒性

1.1 性质与用途

铊(TI) 是略带蓝色的银白色金属, 呈四角结 晶,原子量为 204.4,密度 11.9g/cm3,熔点 577K。常见的铊化合物有氯化铊、碘化铊、硫酸 铊、乙酸铊、碳酸铊、硝酸铊、氧化铊和氢氧化铊 等。铊单质主要用于电池、灯泡、电子、半导体、 闪烁计算器生产等。铊化合物则用于生产红外线光 谱计、有色玻璃等工业。硫酸铊可用作杀鼠剂和杀 虫剂,醋酸铊可治疗头癣或用作脱毛剂。

1.2 毒性

铊及其化合物都有毒, 铊属高毒类, 三价铊的 毒性大于一价铊。铊对人的致死量约为 15 mg/kg

作者简介 王继芬(1964—), 女, 副教授。

体重^[2]。小鼠口服铊化合物的半数致死量 LD50, Tl₂ (SO₄)₃ 为 23.5 mg/kg; Tl₂ (CO₃)₃ 为 21.0 mg/ kg; TlCl, 为23.7mg/kg。

1.3 毒理作用

铊为强烈的神经毒物,毒性与砷相似,急性中 毒主要为消化系统及神经系统损害。铊盐除局部刺 激作用外, 可抑制细胞酶活性, 使组织代谢发生障 碍。铊也可损害内分泌系统、骨髓等,干扰毛发的 生长和引起脱发。铊经消化道、呼吸道或皮肤吸收 后,在肾、肝、脑中分布浓度较高,皮肤、毛发内 可蓄积。铊进入细胞中与钾离子发生竞争作用;与 巯基酶结合而抑制其活性;干扰核黄素的代谢。铊 具有明显的细胞毒性,抑制细胞的有丝分裂,而干 扰 DNA 合成、诱发染色体畸形、是一种致突变物。 铊排泄速度较慢,主要经尿排泄,可持续数月。

1.4 中毒症状

铊中毒的主要症状是初期表现为胃肠道症状, 在铊进入人体内8~24 小时出现阵发性绞痛,伴有 恶心、呕吐、腹泻,严重者便血。中毒后3~5日出现 神经系统症状,下肢疼痛及麻木,由足部向上发展, 足底及脚趾部皮肤痛觉过敏,轻微触碰即可引起剧 烈疼痛,重者出现中毒性脑病,部分有精神症状,或 颅神经受损和植物神经功能紊乱。中毒后 10 天左 右出现脱发。脱发是铊中毒的独特表现[3-5]。

2 铊中毒的抢救与治疗

口服中毒者立即催吐,并给予1%碘化钾或碘

化钠 200~500ml 口服, 使毒物变成不溶性碘盐, 减少胃肠吸收, 随后选用 3% 硫代硫酸钠溶液或清水洗胃, 用硫酸钠或硫酸镁 30g 或蓖麻油导泻, 可口服活性炭 0.5g/kg, 并给予牛奶、蛋清等内服。吸入中毒者应尽快脱离中毒现场, 皮肤吸收者用清水清洗污染的皮肤。大量静脉补液, 促进毒物排泄并维持体液平衡。

治疗采用普鲁士蓝每日 250mg/kg, 分 4 次口服,每次溶于 20% 甘露醇 50ml 中服用。铊可置换普鲁士蓝上的钾随粪便排除。驱排治疗采用双硫腙,因双硫腙可与铊形成无毒的络合物,从尿中排出,每日 10~20mg/kg,分 2 次口服,5 天为一疗程。需注意的是双硫腙在动物试验中有致糖尿病、甲状腺病变和眼损害的副作用,故临床应慎用。危重病人可考虑血液净化疗法。

3 生物样品中铊的检验方法

目前可以用原子吸收光谱法(AAS)^[6]、电感藕合等离子体质谱法(ICP/MS)^[7]、溶出伏安法^[8]等分析技术对生物样品中铊元素的含量进行测定。通过对多起铊中毒死亡者的检材进行分析,发现毛发、肝、肾、脑、下肢肌肉中铊的含量较高,因此,对于怀疑铊中毒致死案件的鉴定,可提取受害人的毛发、肝、肾、脑和肌肉等组织进行检验。

分别取检材(肝、肾等)1~2克,剪碎后放入三角烧瓶中,加浓硝酸浸没检材,放置加热板上加热消解,同时加适量双氧水帮助样品彻底消化水解。将消化液转入25ml容量瓶,用去离子水分多次洗涮三角烧瓶并转入容量瓶定容,供原子吸收光谱仪及ICP/MS定性、定量分析。几例铊中毒的检验结果见表1和表2。

表 1 送检生物样品 AAS 及 ICP/MS 分析结果(μg/g)

		尿	血	脑	心	胃	肝	肾	肌肉
伤者	AAS	14. 51	1. 41						
	ICP/MS		1. 30						
死者	AAS			8. 38	2. 42	2. 68	18. 06	14. 34	6. 38
	ICP/MS			7. 55	2. 50	2. 30	18. 30	12. 75	5. 85

表 2 送检开棺提取的死者尸体脏器 AAS 分析结果 (μg/g)

		头发	脑	肝_	肾	股骨	墓地周围泥土
死者」	AAS	1. 45	1. 07	0. 57	0. 65	0. 52	1. 27
死者2	AAS	7. 97	2. 26	0. 02	1. 95	0. 10	0. 28
死者3	AAS	4. 90	1. 46	2. 23	3. 70	0. 17	0. 03
死者4	AAS	3. 62	_	5. 17	3. 65	0. 76	0. 62

正常人体组织和体液中铊含量极微。上述检验结果证明伤者是深度铊中毒,而死者系因铊中毒死亡。为了比较国产原子吸收光谱仪与进口高档电感耦合等离子体质谱仪(ICP/MS)在检测生物样品中有毒金属元素时的差异,我们同时应用 AA -7001 型火焰/石墨炉原子吸收光谱仪和 Agilent 7500 ICP/MS 对所送样品进行了分析测定,结果见表 1。从表 1 所示检测结果可知,国产原子吸收光谱仪与进口高档电感耦合等离子体质谱仪对生物样品中铊元素的检测结果基本相似。应用原子吸收光谱分析技术测定生物样品中铊元素含量,经实际案件鉴定证明该方法具有可靠、准确、简便、快速、抗干扰性强等优点。

铊中毒初诊易误诊为急发性神经炎、多发性神经炎、多发性神经病或脑炎、脊髓炎等。本文检验的几起死亡案例都是早期未考虑到金属铊中毒,贻误了治疗时机。因此,临床医生了解毒物知识,对不明原因的急性发病拓宽诊断思路是非常重要的。

参考文献

- [1] 纪云晶. 实用毒理学. 北京: 中国环境科学出版社, 1993. 434~436.
- [2] Williams, G. Thallium Poisoning: diagnosis may be elusive butalopicia is the clue. Br Med J, 1993, 306: 1527
 ~ 1529.
- [3] 刘日兰,黎达平. 铊中毒的现状与研究进展. 职业医学, 1994, 21 (5): 43~45.
- [4] 黄觉斌, 魏镜, 李舜伟等, 铊中毒五例临床分析, 中华医学杂志, 1998, 78: 610~611.
- [5] 李学军, 赵金垣. 急性铊中毒 6 例临床分析. 职业医学, 2002, 29 (1): 20.
- [6] 孟亚军、张克荣、叶兵、聚氨酯泡塑吸附浓缩 平台石墨炉原子吸收法测定尿样中的痕量铊的研究. 中国卫生检验杂志,2004,14(4):424~426.
- [7] 王耐芬,解清,刘雅琼等.ICP-MS 检测铊中毒事件中的痕量铊.质谱学报,2001,22(3);43~46.
- [8] 李建平等. 生物材料中铊的溶出伏安法检验. 中华劳动卫生职业病杂志, 2000, 18 (5): 313.

(责任编辑 李记松)