

文章编号:1001-5914(2008)12-1104-02

钡中毒事件相关样品中钡的检测

郭瑞娣, 吉钟山, 朱醇

关键词:分光光度法, 原子吸收; 钡; 中毒 中图分类号:O657.3 文献标识码:C

金属钡(barium, Ba)用于制造各种合金,常因误服而引起急性中毒,人为投毒及污水倒流可污染饮用水。各种钡化合物在水中的溶解度相差很大,溶解度越高,毒性越大。故钡盐中氯化钡、硝酸钡、氯酸钡、醋酸钡、过氧化钡、氧化钡、氢氧化钡、碳酸钡、硫化钡及草酸钡等可溶性钡盐毒性较强。口服氯化钡 0.2~0.3 g 即可中毒,0.8~1.0 g 时致死。目前对于饮用水、所食物品中钡含量定量分析方法首选有石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)或电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[1]。GFAAS 法线性范围窄(0~80 $\mu\text{g/L}$),检测速度慢,只能适合常规工作。笔者接受了某地送检的疑似钡中毒事件的多种样本(包括血样、水样、米饭、白菜汤、韭菜、食盐、呕吐物等)。患者在医院等待检测结果的同时接受针对性治疗,有少数病人生命垂危。考虑生命垂危者中毒量一定比较大,火焰原子吸收法(FAAS)的灵敏度虽然低,但准确度高,可以首选,进行筛选测定;较低钡含量样本采用 ICP-MS 测定法,因为线性范围(0~1 000 $\mu\text{g/L}$)比 GFAAS 法宽,速度快,具有优越性。经方法学研究及实际事件结果对照,说明该方法准确、快速,对尽快确定污染来源及救治起了重要作用。

1 材料与方

1.1 主要仪器与试剂

Spectr AA-220 型双光束原子吸收分光光度计(Varian technologies 公司),钡空心阴极灯;钡标准液[1 000 $\mu\text{g/ml}$, GBW (E)080243]。美国 Thermo 电感耦合等离子体质谱仪(X7, 镍锥);美国 Milli-Q(A10)纯水机;钡内标溶液(2 $\mu\text{g/L}$);质谱最佳化调试液(10 $\mu\text{g/L}$, 美国 Thermo 公司);硝酸、高氯酸均为优级纯;超纯水:电导率(25 $^{\circ}\text{C}$) $\leq 1.0 \mu\text{S/cm}$;实验所用器皿均用 30% 硝酸浸泡 24 h,超纯水冲洗干净,并晾干。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 水样:在 1 L 水样中加入 1.5 ml 硝酸摇匀后直接测定。食盐:称取 20.0 g 食盐用纯水溶解并定容至 100 ml,摇匀待测。白菜汤:将白菜汤样品离心沉淀,取上清液,按比例(体积比为 1 000:1.5)加硝酸,摇匀待测。血样:取 1.0 ml 血样置于 50 ml 锥形瓶中,加入硝酸-高氯酸混合酸(体积比为 9:1)6 ml;韭菜、呕吐物:将样品粉碎打匀后,称取 1.0~2.0 g 置于 50 ml 锥形瓶中,加入硝酸-高氯酸混合酸(体积比为 9:1)6 ml;米饭:称取 100 g 样品,加入 100 ml 纯水,粉碎打匀后,称取 1.0~2.0 g 置于 50 ml 锥形瓶中,加入硝酸-高氯酸混合酸(体积比为 9:1)6 ml;置电热板上加热消化,至消化液淡黄色或白色透明冒白烟(如消化过程颜色变深,则稍冷,补加少量硝酸,继续消化),冷却后将消化液转入比色管中,加水定容至 10 ml,中毒者所食用的米饭定容至 100 ml,同时做试剂空白试验。

作者单位:江苏省疾病预防控制中心理化室(南京 江苏 210009)

作者简介:郭瑞娣(1953-),女,副主任技师,从事卫生理化检验工作。

1.2.2 标准系列溶液的制备 吸取钡标准使用液(1 mg/ml)用 1%硝酸配制成 0.5、10、30、50、70、100 mg/L 的标准系列(用于 FAAS);0.10、5.0、10.0、50.0、100.0、1 000 $\mu\text{g/L}$ (用于 ICP-MS)。

1.2.3 仪器工作条件 火焰原子吸收:钡的分析波长为 533.6 nm,狭缝宽为 0.5 nm,灯电流为 8 mA;乙炔流量为 1.5 L/min,压力为 88.2 kPa;空气流量为 8.0 L/min,压力为 343.2 kPa。ICP-MS:RF 功率为 1 250 W,炬管冷却气流量为 13.0 L/min,辅助气流量为 0.70 L/min,雾化气流量为 0.86 L/min,采样深度为 105 step,脉冲计数模式,蠕动泵转速 30 r/min。

1.2.4 样品测定 将空白、标准、样品溶液依次进样,首先用火焰原子吸收测定筛选,低含量用 ICP-MS 测定,根据计算机绘制的标准曲线及所测样品的吸光度,计算出样品中钡元素浓度。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的优化

FAAS 根据仪器条件调制最佳状态;ICP-MS 仪器条件,0.85~0.95 L/min 范围内对雾化气流量以及在 20~110 step 范围内对采样深度进行质谱条件优化调试,结果在雾化气流量为 0.86 L/min 和采样深度为 105 step 的条件下测定灵敏度最高,稳定性最好,达到质谱条件最佳化。

2.2 线性范围

ICP-MS 标准曲线在 1.0~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数为 0.999 9。FAAS 标准曲线在 5~1 00 mg/L 范围内线性关系良好,相关系数为 0.999。

2.3 方法检出质量浓度

用标准系列的最低浓度测定 12 次,所得标准偏差的 10 倍为方法最低检出质量浓度,FAAS 法为 5 mg/L,ICP-MS 法为 0.001 mg/L。

2.4 同一份食用盐样品钡含量的不同测定方法的结果

称取食盐 20.0 g 用纯水溶解并定容至 100 ml,摇匀待测。用 GB/T 5009.42—2003 比浊法测定^[2,3],结果低于 15 mg/kg;FAAS 测定结果为 59~60 mg/kg,超过国家允许的上限(15 mg/kg);用 ICP-MS 测定结果低于 0.005 mg/kg。通过比较可见 FAAS 法测定食盐中的钡是不合适的,有严重的正干扰^[4]。

2.5 米饭样品的消化定容液中的白色沉淀对钡含量测定的干扰

按 1.2.1 样品前处理,用卫生质量达标的米饭作对照,同时称样 4~5 g 消化处理,对照米饭样品消化定容后没有白色沉淀,中毒者食用的米饭消化后有白色沉淀,平行样测定结果不平行,而且不稳定,结果明显偏低。所以减小取样量,消化定容体积适当加大,平行样取得良好的平行结果,而且很稳定。结果说明消化液中有白色沉淀影响钡的测定结果。

2.6 水样、中毒者所食物品钡测定结果的比较

水样、工人杯中水、白菜汤、韭菜、呕吐物、电加热器中的水、

米饭等钡含量高的样品分别用 FAAS 与 ICP-MS 两种不同仪器进行测定并比较。样品测定结果的比较见表 1。从表 1 的结果可以看出,钡含量高的样品,两种仪器测定结果无显著性差异。

钡含量低的水样、血样只能用 ICP-MS 测定,所以无比较结果,样品测定结果为电加热器水样 3 的钡含量为 4.175 mg/L,对照米饭样品钡含量为<0.005 mg/kg,2 个洗碗水样钡含量分别为 0.571、0.944 mg/L,3 个血样钡含量分别为 1.27、2.73、3.71 mg/L,2 个食盐样品钡含量均为<0.005 mg/kg,7 个水样钡含量分别为 0.175、0.199、0.586、0.799、0.915、0.986、1.055 mg/L。

可见,不同水样钡含量差异很大,有污染或投毒的可能性。根据 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》钡的最高允许量

(0.7 mg/L)^[5],可见有 4 个水样符合标准要求,其他水样均超过了国家标准。工人水杯中水、白菜汤中钡含量与水中钡含量的标准限值比较,超过了 1 000 倍以上。

2.7 回收率试验

应用 FAAS 法进行加标回收率试验,结果见表 2。应用 ICP-MS 法进行加标回收率试验,结果见表 3。

从表 2 结果可以看出,回收率范围在 95.1%~103.2%之间,平均回收率在 96.8%~100.3%之间,RSD 均小于 5%。方法有良好的回收率,在实践中是适用的。从表 3 结果可以看出,回收率范围在 95.5%~104.1%之间,平均回收率在 97.6%~100.7%之间,RSD 均小于 5%。比 FAAS 法更具有优越性。

表 1 FAAS 与 ICP-MS 法测定不同样品钡含量结果的比较

方法	白菜汤(mg/L)	电加热器水 1(mg/L)	电加热器水 2(mg/L)	米饭 1(mg/kg)	米饭 2(mg/kg)	杯中水(mg/kg)	熟韭菜(mg/kg)	呕吐物(mg/kg)
FAAS	1 022	46	29	875	154	730	8	153
ICP-MS	1 024.5	45.6	28.5	873.5	154.4	731.8	7.6	154.3

表 2 样品中钡含量的 FAAS 测定法的加标回收率 (n=6)

样品	本底值(mg/L)	加标值(mg/L)	测定值(mg/L)	回收率(%)		RSD(%)
				范围	均值	
米饭 1	8.7	10.0	17.8~19.3	95.1~103.2	96.8	3.95
白菜汤稀释液	10.3	20.0	29.3~30.9	96.8~102.1	98.9	2.85
米饭 2	15.5	30.0	44.8~46.1	98.5~101.3	99.6	3.11
杯中水稀释液	7.3	50.0	56.9~58.3	99.3~101.8	100.3	2.02

表 3 样品中钡含量的 ICP-MS 测定法的加标回收率 (n=6)

样品	本底值(μg/L)	加标值(μg/L)	测定值(μg/L)	回收率(%)		RSD(%)
				范围	均值	
水样 1 稀释液	10	50	57.30~62.46	95.5~104.1	97.6	3.11
水样 7	199	100	288.24~304.38	96.4~101.8	98.9	3.02
水样 5	586	200	763.21~795.43	97.1~101.2	99.8	2.95
水样 6 稀释液	17	500	512.37~531.48	99.1~102.8	100.7	2.85

3 小结

本法在某疑似钡中毒事件中发挥了重要作用。在遇到中毒事件病人生命垂危时,首先应该采用准确、快速的方法筛选、定性,为抢救生命赢得时间。其次,对重症病人主要食用的物品、集体发病的主要因素进行分析确定。中毒样品应选易处理的,病人普遍接触的应先测定。例如本次中毒事件中的水样、汤等。仪器使用也应考虑准确、快速,然后考虑其他因素。目前实验室工作条件中,仪器设备有火焰原子吸收、石墨炉原子吸收、等离子体质谱仪等大型仪器。设备配置比较全面。但对突发应急事件处理,方法选择一定要准确,仪器使用适当,才能以最短的时间、最

快的速度出具准确的检验报告。本法的测定结果对诊断钡中毒事件提供了科学依据。

参考文献:

[1] GB/T 5750.6—2006 生活饮用水标准检验方法,金属指标[S].

[2] GB 5461—2000 食用盐国家标准[S].

[3] GB 5461—2000 食盐卫生标准的分析方法[S].

[4] 周聪,范云,高丽花,等.食盐中矿物元素的分析干扰及校正[J].光谱学与光谱分析,1999,19(5): 729.

[5] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].

(收稿日期:2008-05-13 修回日期:2008-09-10)

(本文编辑:杜宇欣)

本刊关于投稿时提供联系电话或电子邮箱的启事

为了方便编辑部与作者之间的联系,减少文稿的刊发时滞,请投稿时提供第一作者(或通讯作者)的联系电话或电子邮箱。凡不能公开的电话和邮箱,请在来稿时声明。

本刊编辑部