

^{203}Pb 放射性同位素稀释亚化学 计量法测定生物样品中微量铅

薛祉纶 包伯荣* 成源棣

(中国科学院上海原子核研究所)

铅是环境、生命科学中一个重要的有毒元素。目前对生物样品中微量铅的分析方法主要是原子吸收光谱及阳极溶出伏安法^[1]。Aruscavaga^[2]曾报道了 ^{210}Pb 同位素稀释亚化学计量法测定岩石中铅,但用该法测定生物样品中铅未见报道。此外, ^{210}Pb 是天然放射性同位素,不易获得,而且半衰期长达19.4年,本身还带有子体 ^{210}Bi 等,使用不便。而我们用回旋加速器制得的无载体放射性同位素 ^{203}Pb 有适中的半衰期(52小时),无放射性废物处置问题,其主要 γ 射线279keV便于检测,而且无载体 ^{203}Pb 的比活性比 ^{210}Pb 为高。这些优点无疑十分有利于同位素稀释亚化学计量法测定生物样品中微量铅。

实 验 部 分

1. 无载体 ^{203}Pb 示踪剂的制备^[3]

使用本所1.2米回旋加速器产生的15MeV氘束轰击氧化铊靶,通过 $^{203}\text{Te}(\text{d}, 2\text{n})^{203}\text{Pb}$ 反应以及辐照后的化学分离,制得无载体 ^{203}Pb 。示踪剂为比活性20—40 $\mu\text{Ci}^{203}\text{Pb}/\text{ml}$ 2NHC1的溶液。

2. 试剂

标准铅溶液(10 $\mu\text{g Pb}/\text{ml}$):称取光谱纯铅粉100.0mg溶于 $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 混合酸中,配制成100ml,铅浓度为1mg/ml,此溶液用去离子水稀释100倍,即为铅标准溶液。EDTA标准溶液(0.01M)是用经重结晶纯化的EDTA二钠盐溶于水制成,使用前稀释成 10^{-5}M EDTA溶液。理论上,0.25ml该溶液可络合0.5 μg 铅。双硫脲-二甲苯(0.01%)及双硫脲-四氯化碳(0.01%)溶液用分析纯试剂配制而成,使用前分别稀释为0.001%及0.0002%。柠檬酸三钠(50%)及氰化钾(10%)溶液使用前用双硫脲萃取法进行了除铅处理。其余试剂均为优级纯或分析纯。其中氨水用等温吸收法纯化。

3. 生物样品的灰化

所有生物样品经烘箱干燥后准确称取100—500mg,在日本柳本公司制造的等离子体灰化炉(Yanaco Plasma Asher Model LTA-154)中进行灰化。灰化时氧气流量为200ml/min,使用功率为125瓦,时间约50小时。

4. 分析步骤

分析主要包括如下几步:(1)灰化样品加入100 μl ^{203}Pb (约1—2 μCi),然后加浓

*通讯联系人。

HNO₃及数滴H₂O₂溶解,溶液蒸干,溶于2NHCl。(2)调节溶液pH为9,然后在柠檬酸三钠存在下,用0.001%双硫脲-二甲苯萃取,弃去水相。(3)有机相经pH=9去离子水洗涤后用10⁻³M HCl反萃,弃去有机相。(4)重复(2)及(3),但用氰化钾代替柠檬酸三钠。(5)加入亚化学计量EDTA(0.25ml 10⁻⁵M EDTA),在电炉上小心加热至沸,保持1—2分钟。(6)用0.0002%双硫脲-四氯化碳萃取水相中未被络合的铅,反复多次,直至除尽。(7)水相收集在小塑料瓶中,用Ge(Li)探测器测定放射性。

5. 校正曲线与结果计算

按照同位素稀释原理, $\frac{A}{m+m_b} = \frac{a}{m_c}$ 。

这里, A 是100μl ²⁰³Pb 示踪液的原始计数率; m与m_b分别是样品与试剂(包括²⁰³Pb示踪剂)中铅量; a 是最终水相计数率; m_c是被EDTA络合的铅量。从而m = m_c(A/a) - m_b, 用已知m的标准铅溶液加同样量²⁰³Pb示踪剂(其原始计数率亦为A), 然后经分析步骤, 最终测水相的放射性计数率 a, 以A/a对m作图, 得一标准曲线, 其斜率等于EDTA络合物中铅量, 截距等于试剂中铅本底值。这样任何未知样品只要求得A/a值, 即可计算出样品中铅含量。

结 果 和 讨 论

同位素稀释亚化学计量法的主要优点之一在于在分析步骤中铅的化学损失不影响测定, 除非损失太大, 以至加入的EDTA量不再是亚化学计量的^[4,5]。这样方法就简便多了。我们获得的铅化学回收率约为70—80%。

选择双硫脲萃取法是基于反应的选择性, 它保证了铅从大量基体物质中的有效分离。使用柠檬酸及氰化钾是因为它们是很强的水相掩蔽剂, 几乎可以络合一切金属而不影响铅的萃取。另外采用不同的稀释剂(二甲苯或四氯化碳)是为了便于萃取分离操作。

EDTA与铅的定量络合是分析步骤中关键的一步。在室温下, 二者难以达到反应完全, 因此我们采用电炉缓慢加热至沸, 保持1—2分钟, 证明效果很好, 可确保络合完全。

由我们的试验可知, 低浓度(0.0002%)双硫脲萃取未被EDTA络合的铅是可行的, 它不会破坏Pb-EDTA络合物。

表1 各种生物样品中铅的含量的分析结果

| 样 品 | 分析样品 数目 | 分 析 结 果 (μg/a) | 标 准 值 (μg/g) | 其他方法 分析结果 (μg/g) |
|---------------------------|---------|-------------------|-----------------|------------------------------------|
| NBS-1571 果叶标样 | 6 | 46.6 ± 2.4 | 45 ± 3 | |
| NBS-1573 西红柿叶标样 | 6 | 6.8 ± 0.4 | 6.3 ± 0.3 | |
| 日本NIES No. 6 Muscel 标样 | 2 | 0.94 | 0.91 ± 0.04 | |
| 国内猪肝标样 | 2 | 0.97 | 0.99 ± 0.08 | |
| 猪肝样品 | 5 | 0.39 ± 0.03 | | 0.433 ± 0.042 (a) |
| 大米粉样品 | 6 | 0.77 ± 0.07 | | 0.8(b) 0.73(c) |
| 人发粉末样品 | 6 | 36.6 ± 0.8 | | 35.82 ± 2.04(d) 36.37 ± 1.81(e) |

(a) 原子吸收法(商业部商品检测科学研究所), (b) 原子吸收法(北京环境监测中心), (c) 阳极溶出伏安法(上海冶金所), (d) 原子吸收法(安徽省化工研究所), (e) 同位素源激发X荧光分析(浙江省卫生防疫站)。

对多种生物样品的分析结果见表1。由表可见,对于国内外标准样品,我们的数据与标准值很好地相一致;对于其他样品,我们的数据也与其他方法的测定相一致。方法的标准偏差小于10%。说明我们方法的准确度与精密度均很好。测定极限约为 $0.1\mu\text{g}$ 铅。理论上可测低于 $0.1\mu\text{g}$ 的铅,但是试剂中铅的本底是很难克服的问题。

结 论

使用回旋加速器生产的 ^{203}Pb 放射性示踪剂,用 ^{203}Pb 同位素稀释亚化学计量法测定了多种生物样品中微量铅。方法的准确度与精密度均好,绝对灵敏度可达 $0.1\mu\text{g}$ 铅。

参 考 文 献

- [1] Elemental Analysis of Biological Materials Technical Reports Series, No. 197, IAEA, p. 351, 1980.
- [2] P. Aruscavage, *Anal. Chim. Acta*, 82, 343 (1976).
- [3] 薛祉纶, 包伯荣, 回旋加速器制备无载体 ^{203}Pb 的研究, *核化学与放射化学*, 4, 217 (1985).
- [4] J. Ruzicka, and J. Stary, *Substoichiometry in Radiochemical Analysis*, Pergamon Press, Oxford, 1968.
- [5] L. P. Greenland et al., *Anal. Chim. Acta*, 60, 159 (1972).

(收稿日期: 1986年2月4日)

DETERMINATION OF LEAD IN BIOLOGICAL SAMPLES BY ^{203}Pb RADIOISOTOPE DILUTION SUBSTOICHIOMETRIC METHOD

Xue Zhilun, Bao Borong and Cheng Yuandi
(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

A procedure was presented for determination of Pb in biological samples by ^{203}Pb isotope dilution substoichiometric method. Several biological standard samples were determined. The data were in good agreement with standard values. The standard deviation of the method is less than 10%. Detection limit is about $0.1\mu\text{g}$.

氨基酸及其衍生物的测定

周集体 李宗石
(大连工学院化工学院)

氨基酸是构成蛋白质的基本单元,氨基酸的分析是研究蛋白质结构的有效手段,因此,人们十分关注氨基酸的分析方法,纸层析、板层析及液相色谱法都被广泛采用。我们从具体情况出发,摸索了一套灵活简便的氨基酸及其衍生物的定量分析法。

实验部分

1. 仪器: 岛津 CS-910 双波长薄层扫描仪。

2. 药品: 氨基酸(中科院上海生化试剂厂)。DNP-氨基酸(自制)。硅胶G(青岛海洋化工厂)。普通色层纸(杭州产)。

3. 展开条件:

展开剂: 正丁醇:醋酸:水 = 12:3:5 (V/V) (上行展开)。

层析板: 0.25mm硅胶板, 110°C烘焙1小时。

显色剂: 水合茚满三酮的1%乙醇溶液。

4. 测定方法: 为了在同一色层纸(或板)上加一个标准样来测定多个未知物,采用校正因子法。

结果与讨论

利用已知氨基酸标样测定各种氨基酸的摩尔数(n)/反射面积(s)比值,从而求出校正因子,结果见表1所示。

表1 氨基酸校正因子的测定

| 氨基酸 | 项目 | 标样浓度 M/L × 10 ¹³ | 相关系数 R | 截距 K ₀ | n/s | 校正因子 以L-丙氨酸为1 |
|-----------------|----|--------------------------------|-----------|----------------------|--------|------------------|
| L-丙氨酸 (L-Ala) | | 95.97 | 0.996 | -0.107 | 0.0528 | 1.000 |
| L-亮氨酸 (L-Leu) | | 94.53 | 0.991 | -0.0119 | 0.0405 | 0.767 |
| L-赖氨酸 (L-Lys) | | 100.21 | 0.998 | -0.0511 | 0.0856 | 1.621 |
| L-丝氨酸 (L-Ser) | | 99.82 | 0.991 | 0.0065 | 0.0598 | 1.133 |
| DL-苏氨酸 (DL-Thr) | | 153.79 | 0.995 | -0.0954 | 0.0454 | 0.860 |
| L-色氨酸 (L-Try) | | 102.34 | 0.996 | -0.0761 | 0.0707 | 1.339 |
| DL-酪氨酸 (DL-Tyr) | | 100.34 | 0.983 | -0.0599 | 0.0537 | 1.017 |
| L-酪氨酸 (L-Tyr) | | 102.32 | 0.998 | -0.0555 | 0.0495 | 0.938 |