

# 基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性微粒分离富集的 ICP-MS 检测血清中铅的方法研究

杨 茹<sup>1</sup>, 赵珍阳<sup>2</sup>, 龚子珊<sup>1</sup>, 汪 曠<sup>1</sup>, 傅 霜<sup>1</sup>,  
韩文念<sup>3</sup>, 张 勇<sup>2</sup>, 王世功<sup>2</sup>, 孙传强<sup>1\*</sup>

(1. 天津大学 精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072; 2. 山东东仪光电仪器有限公司, 山东 烟台 264000; 3. 天津国科医工科技发展有限公司, 天津 300399)

**摘要:** 以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料一步合成了粒径为 400 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性微粒, 并用于人血清中  $\text{Pb}^{2+}$  的检测。用 Zeta 电位仪和单颗粒电感耦合等离子体质谱(SP-ICP-MS)对所合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性微粒进行表征。通过微波消解法对血清样品进行预处理, 经  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性微粒分离富集后, 采用 ICP-MS 法检测。优化了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性微粒分离富集  $\text{Pb}^{2+}$  的实验条件, 并在 pH 5.0, 吸附剂用量 400  $\mu\text{L}$ , 吸附 30 min 的条件下, 成功实现了血清中  $\text{Pb}^{2+}$  的定量检测, 富集因子为 10。  $\text{Pb}^{2+}$  的检出限为 7 ng/L, 定量下限为 23.1 ng/L。

**关键词:** 磁性微粒分离富集; 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);  $\text{Pb}^{2+}$ ; 血清

中图分类号: O657.6; O614.43 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)11-1364-05

## Determination of Lead in Serum by ICP-MS Based on Magnetic Particle Enrichment

YANG Ru<sup>1</sup>, ZHAO Zhen-yang<sup>2</sup>, GONG Zi-shan<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>1</sup>, FU Shuang<sup>1</sup>,  
HAN Wen-nian<sup>3</sup>, ZHANG Yong<sup>2</sup>, WANG Shi-gong<sup>2</sup>, SUN Chuan-qiang<sup>1\*</sup>

(1. School of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;  
2. Shandong Dongyi Photoelectric Instrument Company Limited, Yantai 264000, China; 3. Tianjin Guoke  
Medical Engineering and Technology Development Company Limited, Tianjin 300399, China)

**Abstract:** Magnetic particles with a particle size of 400 nm were synthesized in one step by hydrothermal method for the detection of  $\text{Pb}^{2+}$  in human serum. They were characterized by Zeta potentiometry and single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS). The serum samples were pretreated by microwave digestion method, then separated and enriched with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic particles, and finally detected by ICP-MS. Experimental conditions for the separation and enrichment of  $\text{Pb}^{2+}$  using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic particles were optimized. The quantitative detection of  $\text{Pb}^{2+}$  in serum was successfully achieved at pH 5.0, using a 400  $\mu\text{L}$  of adsorbent adsorbing for 30 min, and the enrichment factor was 10. The limit of detection (LOD) and the limit of quantitation (LOQ) were 7 ng/L and 23.1 ng/L, respectively.

**Key words:** separation and enrichment of magnetic particles; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS);  $\text{Pb}^{2+}$ ; human serum

随着工业化的快速发展,越来越多的重金属正通过各种方式扩散到环境中。这些扩散到环境中的重金属可能造成一种或多种微量元素在人体中的含量失调,给人体健康带来不良影响。目前,用于人体必需微量元素或毒性检测的常规样品有头发、血、血浆、血清、尿,甚至指甲和唾液<sup>[1]</sup>等。微波辅助消化是头发和指甲样品的常用处理方法。血清样品的常用前处理方法有直接稀释法<sup>[2-3]</sup>和微波消解法<sup>[4-5]</sup>,但两者均需对样品进行较大倍数的稀释,稀释倍数高时,可能导致测量结果不准确,需富集后方能检测;稀释倍数低则可能出现进样口污染、堵塞等问题<sup>[6-7]</sup>。

铅是毒性最大的重金属元素之一,极低浓度的铅即可危害人体健康,因此对人体中铅元素的准确

定量具有重大意义。目前铅离子的检测方法有电化学法、火焰原子吸收光谱法、表面增强拉曼光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电热原子吸收光谱法。然而, 这些方法存在灵敏度不足、选择性差、有基质干扰、需要相对大量的有毒有机溶剂<sup>[8-9]</sup>等缺点。而电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)由于灵敏度高、线性范围宽、易于操作等特点, 已广泛用于微量元素的检测。但对于基体复杂的样品, 使用 ICP-MS 分析时仍然存在检测结果不准确的情况。

磁性微粒材料是催化、分离、磁共振成像、磁流体热疗、生物医学、环境卫生、食品卫生检测等领域的理想工具<sup>[10-11]</sup>。该类材料多为纳米级, 比表面积大, 表面具有可与金属离子结合的多个活性位点<sup>[12]</sup>。磁性微粒一般都具有超顺磁性和大的饱和磁强度值, 并且容易被外部磁场分离。若能使用磁性微粒预富集的方法, 使微量元素与复杂基质高效率分离, 将极大改善测定中的基质效应等问题。Rajput 和 Sarkar 等采用所合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子成功实现了废水中 Pb<sup>2+</sup> 的去除<sup>[13-14]</sup>。

血清样品经微波消解, 用 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微粒进行预富集后, 即可对其中的 Pb<sup>2+</sup> 进行检测。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微粒表面的羟基与血清样品中的 Pb<sup>2+</sup> 通过静电作用实现吸附, 再利用 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微粒的超顺磁性在外部使用磁铁即可实现磁球与溶质的分离。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

NexION 300D 电感耦合等离子体质谱仪(Perkin Elmer, USA), 配有四极杆碰撞/反应池(拥有标准模式(STD)、碰撞模式(KED)、反应模式(DRC) 3种工作模式)。MARS 6 型微波消解仪(美国 CEM 公司)。BSAI24S 电子天平(Sedolis, Germany)。

超纯水由 Milli-Q Advanced A10 系统(Millipore, USA) 制备得到; 混合元素标准储备液(Ag、Al、As、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mg、Mn、Ni、Pb、Rb、Se、Tl、U、V 和 Zn, 10 μg/mL) 购自美国安捷伦公司; K、Ca、Mg、Fe、Rh 单元素标准溶液(1 000 μg/mL) 购自国家钢铁研究总院; 调谐液(Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb 和 U, 1% HNO<sub>3</sub> 介质, 1 μg/L) 由铂金埃尔默公司提供。FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(分析纯, 99%) 购自上海阿拉丁科技股份有限公司, 无水乙酸钠(色谱纯) 和聚乙二醇 2000(化学纯) 购自天津市科密欧试剂有限公司, 乙二醇(分析纯) 和无水乙醇(分析纯) 购自天津市康科德科技有限公司, 柠檬酸一水化合物(≥99.999 8%) 和乙二胺四乙酸(EDTA, ≥99.995%) 购自 Sigma-Aldrich 公司, 二乙烯三胺五乙酸(DTPA, ≥99%) 购自上海笛柏生物科技有限公司。

将混合标准储备液用稀释剂稀释 100 倍, 得到质量浓度为 100 μg/L 的母液, 使用时逐级稀释为一系标准溶液。每次进样分析前均对仪器进行调谐校准, 校准通过后方可进行实验。

### 1.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备

参考文献<sup>[15]</sup>进行 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微粒合成: 称取 1.35 g 的 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 溶解在 40 mL 乙二醇中, 搅拌均匀, 形成澄清的溶液, 随后加入 3.6 g 无水醋酸钠和 1.0 g 的聚乙二醇, 混合搅拌 30 min, 转移至 50 mL 密封的高压釜中, 加热到 200 °C, 保持 8 h, 待冷却至室温, 将得到的黑色产品用乙醇和水交替洗涤 6 次以上, 最后超声分散在 100 mL 超纯水中并通氮气保护, 储存备用。

### 1.3 吸附实验

配制 10 mL 1 μg/L 的铅标准溶液 7 份, 分别调至 pH 2.0~8.0, 加入一定量磁性微粒溶液进行吸附实验, 磁分离后取上清溶液进行 ICP-MS 检测。

### 1.4 洗脱实验

将经过吸附实验的溶液经外部磁铁去除上清溶液后, 加入洗脱溶液对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微球进行洗脱。

### 1.5 血清样品前处理

取 300 μL 血清, 经微波消解(样品微波消解仪工作程序如表 1 所示)后赶酸, 并定容至 5 mL, 用氨水调至 pH 5.0, 加入 400 μL Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁球悬浮液(0.7 mg/mL) 振荡超声吸附 30 min, 用外部磁铁分离吸附有 Pb<sup>2+</sup> 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子与溶质后, 取出上清溶液, 再加入 0.5 mL 1 mol/L 的硝酸和 0.5% 的 EDTA 溶液进行洗脱, 富集因子为 10。

表 1 样品微波消解程序  
Table 1 Microwave digestion process of sample

Starting temperature/°C	Heating time/min	End temperature/°C	Hold time/min
25	5	120	2
120	5	160	2
160	5	185	20

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的表征

**2.1.1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 Zeta 电位测试** Zeta 电位是胶体颗粒相互排斥或吸引力的度量,是胶体稳定性的重要指标<sup>[16]</sup>,也代表了磁性微粒表面的电荷大小及正负。Zeta 电位较高时,相互之间的排斥力大于吸引力,胶体体系相对较稳定。相反地,Zeta 电位较低时,胶体颗粒相互之间的排斥力小于吸引力,颗粒之间出现团聚<sup>[17]</sup>。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性微球的 Zeta 电位测试结果如图 1 所示。pH 3.0~5.0 时,Zeta 电位急剧升高,此时磁性微粒表面的负电荷数量急剧增大;当 pH > 5.0 时,Zeta 电位值趋于 -30,此时磁性微粒表面的电荷数量处于相对稳定状态。由图 1 可知,所合成的磁微粒的 Zeta 电位均为负值,说明其表面在 pH 3.0~9.0 范围内都带有能与  $\text{Pb}^{2+}$  产生静电作用的羟基。但 pH < 5.0 时,磁性微粒表面所带的羟基数量较少,可能达不到完全吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的效果。实验结果也证明了 pH < 5.0 时对  $\text{Pb}^{2+}$  无法达到完全吸附(见“2.2.1”)。

**2.1.2 ICP-MS 测量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径及浓度** ICP-MS 中的单颗粒检测模块 SP-ICP-MS (Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry) 作为一种新型的粒径分布检测工具,得到了广泛应用<sup>[18]</sup>。为保证单颗粒进样,本文将所合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性微球悬浮液稀释  $5 \times 10^6$  倍,用已知浓度和粒径的金纳米粒子标准溶液计算样品传输效率,通过 SP-ICP-MS 检测,得到所制备的磁性微粒的平均粒径为 400 nm(图 2)。由图 2 可知所合成的磁性微球的粒径大致符合高斯分布,粒径均一。经 ICP-MS 检测得知,所合成的磁性微粒悬浮液质量浓度为 0.7 mg/mL。

### 2.2 吸附效果

**2.2.1 吸附溶液 pH 值的优化** pH 值是进行磁性微粒吸附的一个重要条件,磁性微粒上官能团的性质和溶液中金属离子的存在形式均与 pH 值相关<sup>[19]</sup>。本文研究了不同 pH 值条件下磁性微粒对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附行为,结果如图 3 所示。在含水体系中,铁氧化物表面被 FeOH 基团覆盖,增加 pH

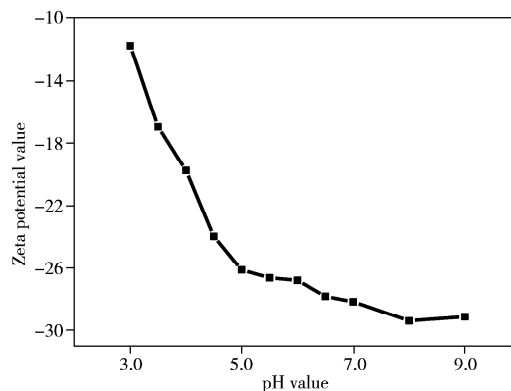


图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性微球在不同 pH 值条件下的 Zeta 电位值  
Fig. 1 Zeta potential values under different pH conditions

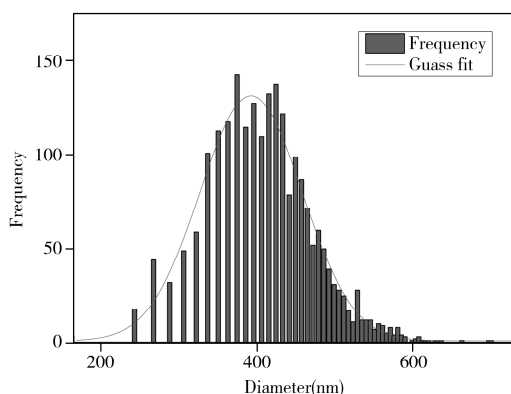


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的粒径分布图  
Fig. 2 Particle size distribution of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles

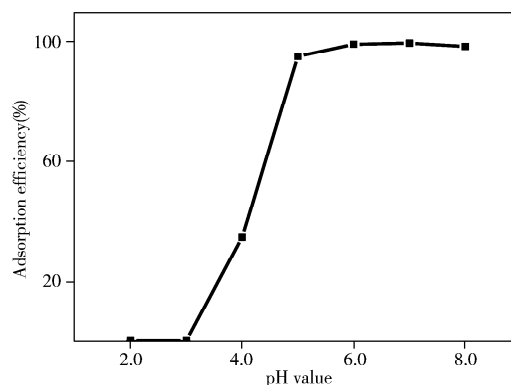


图 3 不同 pH 值条件下的吸附效率值  
Fig. 3 Adsorption efficiency values under different pH conditions  
adsorption dose: 400  $\mu\text{L}$ , adsorption time: 30 min

值将导致 FeOH 表面基团的去质子化增强, 使得 FeO<sup>-</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 之间的静电吸引力变得更强。因此, 当溶液 pH 值从 3.0 升至 5.0 时, Pb<sup>2+</sup> 的吸附效率急剧增加。pH > 5.0 时, 随着 pH 值的升高, Pb<sup>2+</sup> 的吸附效率保持恒定。当溶液 pH 值进一步增加到 6.0 以上时, 开始有氢氧化铅沉淀生成, 可能会造成铅的浓度损失, 并导致吸附效率保持在一个较高的水平。因此最终选择吸附溶液的 pH 值为 5.0。

**2.2.2 吸附剂用量优化** 吸附剂的用量决定吸附的效果, 为了使 Pb<sup>2+</sup> 能够尽可能多地被吸附, 对吸附剂的用量进行了优化。由图 4 可知, Pb<sup>2+</sup> 的质量浓度为 10 μg/L 时, 其吸附效率随磁性纳米微粒用量的增加而增加, 这是因为用量增加会提供更多的活性位点与金属离子结合。在 pH 5.0 条件下, 向吸附溶液中分别加入 25 ~ 800 μL 的磁性纳米粒子溶液, 考察吸附剂用量的影响。结果显示, 磁性微粒的投入量为 400 μL 时, 吸附效率接近 100%, 继续增大磁性微粒的投入量, 吸附效率无明显改变, 因此选择最优吸附剂用量为 400 μL。

**2.2.3 吸附时间优化** 为了保证 Pb<sup>2+</sup> 尽可能吸附, 研究了吸附时间对 Pb<sup>2+</sup> 吸附效率的影响。在 pH 5.0 条件下, 向 1 μg/L 的 Pb 标准溶液中加入 400 μL 吸附剂, 分别吸附 30 s ~ 2 h。结果显示, 30 min 即可达到饱和吸附, 因此选择最佳吸附时间为 30 min。

**2.3 洗脱条件优化**

实验发现, 在 pH < 3.0 时, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子对 Pb<sup>2+</sup> 基本无吸附效果, 因此选择 pH < 3.0 的酸性溶液进行洗脱。考察了 0.5、1.0、2.0 mol/L 硝酸、1.0 mol/L 的硝酸 + 0.5% 柠檬酸、1.0 mol/L 的硝酸 + 0.5% EDTA 和 1.0 mol/L 的硝酸 + 0.5% DTPA 6 种洗脱剂对 Pb<sup>2+</sup> 的洗脱效果(图 5)。结果显示, 1 mol/L 的硝酸 + 0.5% EDTA 作为洗脱溶液时, 洗脱效果最佳。考虑到富集倍数及进样需求, 选择 0.5 mL 此种洗脱剂进行洗脱。

**2.4 共存离子的影响**

考察了样品中存在的其他离子对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微粒吸附 Pb<sup>2+</sup> 的影响。在 10 μg/L 的 Pb<sup>2+</sup> 溶液中加入表 2 所示浓度的 Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等干扰离子后调至 pH 5.0, 按照文中方法进行实验。对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微粒吸附后的上清溶液的检测结果显示, Pb<sup>2+</sup> 的回收率可达 92% 以上, 表明这些元素的存在对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微粒吸附 Pb<sup>2+</sup> 的过程基本无干扰。

**2.5 血清样本检测**

根据 IUPAC 规定, 以 11 次空白溶液信号强度的标准偏差乘以 3 并反演浓度求得方法检出限为 7 ng/L, 以 10 倍标准偏差为定量下限, 其值为 23.1 ng/L。

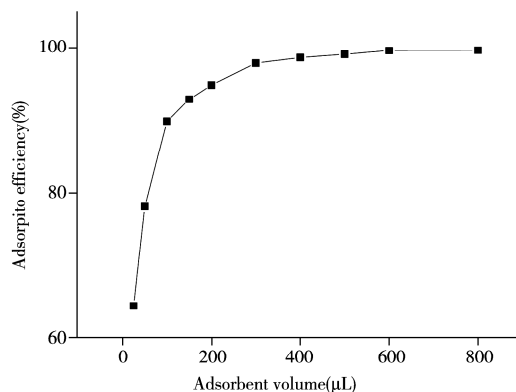


图 4 不同剂量的磁性微粒溶液对铅的吸附效果  
Fig. 4 Adsorption of lead by different volumes of magnetic solution  
pH 5.0, adsorption time: 30 min, c<sub>Pb2+</sub> = 10 μg/L

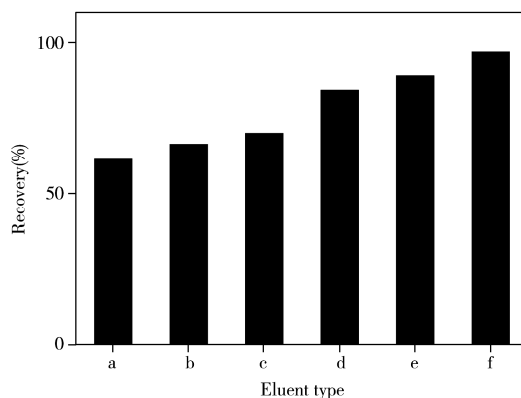


图 5 洗脱剂的种类和浓度对回收率的影响  
Fig. 5 Effect of the type and concentration of eluent on recovery  
a. 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub>; b. 2.0 mol/L HNO<sub>3</sub>; c. 1.0 mol/L HNO<sub>3</sub>; d. 1.0 mol/L HNO<sub>3</sub> + 0.5% citric acid; e. 1.0 mol/L HNO<sub>3</sub> + 0.5% DTPA; f. 1.0 mol/L HNO<sub>3</sub> + 0.5% EDTA; pH 5.0, adsorption time: 30 min, adsorption dose: 400 μL

表 2 共存离子的影响  
Table 2 Effect of coexisting ions

Coexisting ions	Added (mg/L)	Recovery/%
Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	10 000	109
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 000	99.0
K <sup>+</sup>	100	92.5
Ca <sup>2+</sup>	20	101
Mg <sup>2+</sup>	20	106
Fe <sup>2+</sup>	5	102
Zn <sup>2+</sup>	20	96.9

实验通过对同一样品添加 3 种不同浓度的标准物质, 经过前处理后上机检测, 计算得出  $Pb^{2+}$  的平均回收率为 98.2% ~ 103%, 相对标准偏差(RSD)为 1.1% ~ 4.8% (表 3)。说明可使用本方法进行血清中微量元素  $Pb^{2+}$  的检测。

### 3 结 论

使用  $Fe_3O_4$  磁性微粒实现了人血清中  $Pb^{2+}$  的富集, 大大减少了消解后血清中无机盐的干扰, 降低了待测样本中  $Pb^{2+}$  的稀释倍数, 增加了信号强度, 提高了检测稳定性。该法样品需求量少, 适用于临床微量元素检测, 还可扩展到其他复杂基质中  $Pb^{2+}$  的检测。

#### 参考文献:

- [1] Zhang Y Z, Sun C Q, Gong Z S, Yang Y, Zhao X H, Wang Y. *Chin. J. Anal. Lab.* (张杨赞, 孙传强, 龚子珊, 杨雨, 赵学珏, 汪曦. 分析试验室), **2017**, 36(11): 1356 - 1364.
- [2] Sun C Q, Gong Z S, Guo G H, Tian Y P, Zhao X H, Wang Y. *J. Instrum. Anal.* (孙传强, 龚子珊, 郭广宏, 田亚平, 赵学珏, 汪曦. 分析测试学报), **2018**, 37(3): 346 - 349.
- [3] Cai B, Wang Y, Zhao X H, Gong Z S. *Anal. Lett.*, **2017**, 50(3): 554 - 566.
- [4] Zhang L L, Xing X R, Wu G P, Wei F S. *Spectrosc. Spectral Anal.* (张霖琳, 邢小茹, 吴国平, 魏复盛. 光谱学与光谱分析), **2009**, 29(4): 1115 - 1118.
- [5] Harrington J M, Young D J, Essader A S, Sumner S J, Levine K E. *Biol. Trace Elem. Res.*, **2014**, 160(1): 132 - 142.
- [6] Wu J, Liu D J, Tang X P, Liu Y Q, Wang J Y. *Chin. Med. Equip. J.* (吴晶, 刘多见, 唐晓萍, 刘雅琼, 王京宇. 医疗卫生装备), **2014**, 35(2): 76 - 78.
- [7] Zeng J, Wang X Y, Liu H S, Gong Z, Zhai L, Wang J Y. *Spectrosc. Spectral Anal.* (曾静, 王晓燕, 刘虎生, 郭哲, 翟蕾, 王京宇. 光谱学与光谱分析), **2007**, 27(2): 374 - 377.
- [8] Cooper J, Bolbot J A, Saini S, Setford S J. *Water Air Soil Pollut.*, **2007**, 79(1/4): 183 - 195.
- [9] Duran C, Gundogdu A, Bulut V N, Soylak M, Elci L, Sentürk H B, Tüfekci M. *J. Hazard Mater.*, **2007**, 146(1/2): 347 - 355.
- [10] Xu M, Chai Y H, Yao L. *Chem. Bull.* (许敏, 柴亚红, 姚立. 化学通报), **2018**, 81(10): 867 - 879.
- [11] Zhao Q, Pang X F. *J. Atom. Mol. Phys.* (赵强, 庞小峰. 原子与分子物理学报), **2005**, 22(2): 222 - 225.
- [12] Su S W. *Preparation of Novel Nano Magnetic Materials and Their Applications in Trace Elements and Speciation Analysis*. Wuhan: Wuhan University (苏少伟. 新型纳米磁性材料的制备及其在痕量元素与形态分析中的应用. 武汉: 武汉大学), **2013**.
- [13] Rajput S, Jr C, Mohan D. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**, 468: 334 - 346.
- [14] Sarkar Z, Sarkar F. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2013**, 9(2): 109 - 114.
- [15] Deng H, Li X L, Peng Q, Wang X, Chen J P, Li Y D. *Angew Chem.*, **2005**, 117(18): 2842 - 2845.
- [16] Guo X Y, Du B, Wei Q, Yang J, Hu L, Yan L, Xu W. *J. Hazard Mater.*, **2014**, 278: 211 - 220.
- [17] Cui M T. *Preparation of Amino-modified Nano- $Fe_3O_4$  Adsorbent and Its Adsorption of Cr(IV) and Pb(II) in Aqueous Solution*. Tianjin: Tianjin University (崔明通. 氨基改性纳米  $Fe_3O_4$  吸附剂的制备及其对水溶液中 Cr(IV) 和 Pb(II) 的吸附. 天津: 天津大学), **2016**.
- [18] Sun C Q, Gong Z S, Wang X J, Yang R, Jiang X H, Wang Y. *Spectrosc. Spectral Anal.* (孙传强, 龚子珊, 王晓俊, 杨茹, 蒋学慧, 汪曦. 光谱学与光谱分析), **2018**, 38(7): 2267 - 2273.
- [19] Saeed A, Akhter M, Iqbal M. *Sep. Purif. Technol.*, **2005**, 45(1): 25 - 31.

(责任编辑: 盛文彦)

表 3 血清样本中铅的回收率及相对标准偏差( $n=3$ )  
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of lead in serum samples ( $n=3$ )

Added( $\mu\text{g/L}$ )	Found( $\mu\text{g/L}$ )	Recovery(%)	RSD(%)
0	1.95	-	1.1
1	2.935	98.2	3.3
10	12.23	103	2.0
50	51.362	98.8	4.8