

## 电感耦合等离子体质谱法测定中国食品中钍和铀

刘雅琼<sup>1</sup>, 王小燕<sup>1</sup>, 王京宇<sup>1,\*</sup>, 王耐芬<sup>1</sup>, 刘虎生<sup>1</sup>,  
诸洪达<sup>2</sup>, 王继先<sup>2</sup>, 陆梅<sup>2</sup>, 刘国栋<sup>2</sup>

(1 北京大学公共卫生学院, 北京 100083;

2 中国医科院放射医学研究所, 天津 300192)

**摘要:** 采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 对中国 10 类食品中痕量 Th 和 U 进行了研究。选择了最佳仪器测定参数, 选用铼 (Re) 为内标元素补偿基体效应和仪器灵敏度漂移。用 HNO<sub>3</sub> 与 HClO<sub>4</sub> 混合酸消解样品, 无须分离富集, 用 ICP-MS 可直接测定中国 10 类食品中 Th 和 U。方法检出限为 5.7 ng/L (<sup>232</sup>Th), 10.4 ng/L (<sup>238</sup>U) ( $3\sigma, n=6$ )。同时对 NIST SRM 1548 标准参考物质进行分析, 测得值与标准参考值相吻合。

**关键词:** 质谱学; Th 和 U 测定; 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS); 食品

**中图分类号:** O 657.63; O 614.42; O 614.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2003)04-491-03

众所周知, 铀广泛分布于自然界, 是核工业生产重要核燃料; 钍也广泛分布于地壳表面, 钍及其化合物在工业上的用途颇广。近年来, <sup>232</sup>Th 作为次生核燃料而受到各国的重视。钍和铀在辐射防护领域中属于与人体健康密切相关的重要元素<sup>[1]</sup>。

国际原子能机构 (IAEA) 为了推动亚洲各国膳食及人体内钍和铀含量的检测研究, 于 1995 年提出了研究协调计划 (IAEA-CRP), 该计划的第二阶段工作主要是开展辐射防护领域内重要微量元素 (如 Th、U 等) 的摄入量和器官组织内含量的研究<sup>[2]</sup>, 亚洲地区有 9 个国家参与了此项目。

20 世纪 90 年代兴起的电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 技术具有检出限低、动态范围宽、基体效应小、准确度和精密度高, 可同时多元素分析等优点, 适合于 Th 和 U 超痕量分析。本工作拟总结应用 ICP-MS 直接测定中国 10 类食品中钍和铀的研究结果。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器

Sciex Elan 5000 型电感耦合等离子体质谱仪; 美国 Perkin-Elmer 公司产品。

#### 1.2 主要试剂与标准

HNO<sub>3</sub>: BV-1 级超净高纯; HClO<sub>4</sub>: 优级纯; 水: 18 MΩ·cm, 25℃; 钍和铀标准贮备液 (10 mg/L): 由 SXTC-B IAEA 提供; 内标铼 (Re) 贮备液 (1 000 mg/L): 由 Perkin-Elmer 公司提供; 标准参考物质: IAEA 项目统一发放的美国国家标准和技术研究院 (NIST) 所研制的 NIST SRM 1548 总膳食标准物质。

#### 1.3 标准工作液的配制

移取一定量的 10 mg/L Th 和 U 标准贮备液, 用 1% (体积比) HNO<sub>3</sub> 稀释, 配制成 10 ng/mL Th、U 与 10 ng/mL Re 混合标准工作液作为低标; 10 ng/mL Th、U 与 10 ng/mL Re 混合标准工作液作为高标。

#### 1.4 样品溶液的制备

1.4.1 采样和制样 由中国医学科学院放射医

收稿日期: 2003-01-20; 修回日期: 2003-09-26

作者简介: 刘雅琼 (1972~), 女 (汉族), 湖南长沙人, 主管技师, 从事卫生环境分析研究

\* 通讯作者: 王京宇, 教授, 电话: 010-62091549, E-mail: wjy@bjnu.edu.cn

学研究所按消费量及经济状况居中原则选定河北、陕西、上海和湖北 4 省、市的各 3 个调查点(两个在农村、一个在城市)采集食品样品,按当地膳食组成和习惯烹调后匀浆成 10 类食物样品,在洁净实验室将各类食物分别制成匀浆,冷冻干燥并在 450 °C 以下干式灰化样。在采样至分析过程中强调严防样品中待测元素损失和外污染。

**1.4.2 样液制备** 准确迅速称取 0.200 0 g 样品于 50 mL 硬质玻璃烧杯中,准确加入一定量的  $\text{HNO}_3$  与  $\text{HClO}_4$  混合酸,冷消化过夜,第二天置温控电热板上加热消解,至冒白色烟雾,即为消化终点,并用高纯水赶酸两次,用 1% (体积比)  $\text{HNO}_3$  定量转移至 5 mL 容量瓶中,准确加入内标溶液并定容摇匀待测。空白、标准参考物质作为内控样与上述方法同步操作。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ICP 质谱仪参数的最佳化选择

对 RF 功率、载气流量、采样深度、离子透镜等参数进行了优化。所获得的最佳参数为: RF 功率 1.050 W, 载气流量 0.8 L/min, 采样深度 10 mm, 离子透镜参数 B 65, P 56, E1 54, S2 28, CEM 电位 -3.4 kV, 停留时间 30 ms。在此条件下, Th 和 U 的单电荷离子强度最大,而氧化物、氢氧化物离子的产率最低, Th 和 U 分析的灵敏度高,检出限低。

### 2.2 钍和铀的同位素选择及检出限

钍和铀同位素的选择原则为在避免同量异位素和高丰度同位素可能生成待测元素同质量的氧化物多原子离子的前提下,尽可能选用高丰度同位素,由于 Th 和 U 在测量中没有干扰,本工作选择高丰度同位素,测得  $^{232}\text{Th}$  的检出限为 5.7 ng/L,  $^{238}\text{U}$  为 10.4 ng/L。灵敏度为 2.933 cps/(ng · mL<sup>-1</sup>) (Th) 和 3.129 cps/(ng · mL<sup>-1</sup>) (U)。

### 2.3 使用内标元素 Re 补偿基体效应和灵敏度漂移

由于高浓度的基体元素在 ICP 中的电离,增强或抑制了被测元素的电离,从而使不同元素的灵敏度产生不同程度的漂移。实验表明,使用内标元素 Re,无论对 Th 和 U 测定精度的改善还是灵敏度漂移的补偿都有明显的效果。

### 2.4 分析方法的准确度

为了评价本方法的准确度,对 IAEA 协作研究统一发放的美国 NIST SRM 1584 总膳食标准物质进行了分析,结果列入表 1。由表 1 可以看出,测得值与标准参考值相吻合,说明本方法是准确可靠的。

表 1 NIST SRM 1548 分析结果 (n=6)

Table 1 Analytical results for NIST SRM 1548 (n=6)

元素(Element)	$\rho(\text{NIST SRM 1548})/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	
	测量值(Found)	确认值(Certified)
Th	1.55 ± 0.25	1.6 ± 0.3
U	1.88 ± 0.21	2.0 ± 0.3

### 2.5 中国人 10 类食品的分析结果

采用上述的分析方法,测定了中国 10 类食品中 Th 和 U 的含量,结果列于表 2。由表 2 结果表明,中国 10 类食品中 Th 和 U 的含量不同,其中豆类和谷类中 Th 及 U 含量远高于其它类食品。

表 2 中国 10 类食品中 Th 和 U 的含量 (n=6)

Table 2 Concentrations of Th and U in 10 kinds of Chinese foods (n=6)

食品(Food)	$\rho/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	
	Th	U
谷类(Grain)	197.8	583.1
豆类(Bean)	176.2	224.7
薯类(Potato)	90.5	54.8
肉类(Meat)	8.88	23.1
蛋类(Egg)	9.08	21.5
水产类(Aquatic product)	45.0	47.5
奶类(Milk)	14.2	78.8
蔬菜类(Vegetable)	56.9	25.4
水果类(Fruit)	35.8	23.5
糖类(Sugar)	0.60	0.55

## 3 结论

应用 ICP-MS 测定中国食品中的 Th 和 U 含量,所获结果灵敏度高、谱图简单、干扰少。实验结果表明,内标元素 Re 可有效地补偿基体效应和接口效应引起的灵敏度漂移。

## 参考文献:

- [1] 诸洪达, 高俊全, 尹协瑜, 等. 中国人膳食组成及食入元素和放射性核素摄入量研究[J]. 辐射防护通讯, 1996, 16(1): 24
- [2] IAEA/RCA-95-03. CRP on Ingestion and Organ

Content of Trace Elements of Importance in Radiological Protection [R]. Project Formulation Meeting for Phase II of the Reference Asian Man Project Hitachinake City, Japan, 27 February~ 3 March, 1995

## Detem niation of Thorium and Uranium in Chinese Foods by Induced Coupled Plasma Mass Spectrometry

LIU Ya-qiong<sup>1</sup>, WANG Xiao-yan<sup>1</sup>, WANG Jing-yu<sup>1</sup>, WANG Na-ifen<sup>1</sup>, LIU Hu-sheng<sup>1</sup>,  
ZHU Hong-da<sup>2</sup>, WANG Ji-xian<sup>2</sup>, LIU Mei<sup>2</sup>, LIU Guo-dong<sup>2</sup>  
(1. Public Health College, Peking University, Beijing 100083, China;

2. Institute of Radiation Medicine, Chinese Academy of Medical Science, Tianjin 300192, China)

**Abstract** The trace Th and U in 10 kinds of Chinese foods are determined by induced coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The optimum instrument parameters have been selected. Re is used as an internal standard element to compensate for non-spectrum interferences arising from matrix elements in the solution and sensitivity drift. Detection limits are 5.7 ng/L for Th and 10.4 ng/L for U ( $3\sigma$ ,  $n=6$ ). The accuracy of this method is corrected using standard sample NIST SRM 1548 as total diet. The analytical results are in good agreement with certified values. On the basis of strict quality control, grain, bean, potato, meat, egg, aquatic product, milk, vegetable, fruit and sugar samples are digested by mixed nitric acid and perchloric acid and determination of U and Th in sample solution by ICP-MS directly without separation and enrichment procedure.

**Key words:** mass spectrometry; determination of thorium and uranium; induced coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); Chinese foods

(上接 466 页)

## Detection of Hydroxyethyl Starch in Human Urine by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHANG Yirong, LIU Xin, WU Mou-tian, ZHANG Chang-jiu

(National Institute of Sports Medicine, Beijing 100029, China)

**Abstract** The metabolism of hydroxyethyl starch in human urine was analyzed by gas chromatography mass spectrometry (GC/MS). 2-hydroxyethyl glucose, 3-hydroxyethyl glucose and 6-hydroxyethyl glucose derivatives were identified using the retention times and characteristic ions of three metabolites. This detection method was established in national institute of sports medicine.

**Key words:** mass spectrometry; detection of hydroxyethyl starch; gas chromatography mass spectrometry (GC/MS); doping; masking agents; metabolite