

中国成年男子肺肾中 25 种微量元素的 ICP-MS 测定研究

刘虎生¹, 诸洪达², 欧阳荔¹, 王小燕¹, 王耐芬¹, 王京宇¹

(1.北京大学公共卫生学院 , 北京 100083 ; 2.中国医学科学院放射医学研究所 , 天津 300192)

Determination of 25 Microelements in Lung and Kidney for Chinese Adult Man by ICP-MS

LIU Hu-sheng¹, ZHU Hong-da², OUYANG Li¹, WANG Xiao-yan¹,
WANG Nai-fen¹, WANG Jing-yu¹

(1. Public Health College, Peking University, Beijing 100083, China;

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

Abstract: Lung and kidney samples for Chinese adult man were obtained in autopsy from 16 subjects died suddenly, who were healthy, normal before death and lived in 4 different areas with different dietary types in China. The samples were digested by closed-vessel microwave system using HNO₃ and H₂O₂. The solution was directly analyzed by ICP-MS for the determination of Al, As, B, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, I, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Th, Ti, Tl, U, V and Zr with rhenium internal calibration. Certified reference material of human hair GBW09101 was analyzed by the described method. The analytical values of the certified reference material showed closed agreement with the reference values.

Key words: human lung and kidney; ICP-MS; micro-quantity elements

中图分类号 : O657.63

文献标识码 : A

文章编号 : 1004-2997 (2007) 增刊-49-02

当前 , 随着元素医学和医学元素学的兴起和发展 , 微量元素与健康的研究掀起了一个世界性高潮 , 这主要是由于人体内很多重要物质 , 例如酶、激素、维生素、细胞核内的酶等要发挥它们的作用 , 都离不开生物微量元素 , 尤其是金属元素的参与^[1]。

由呼吸道进入体内的微量元素主要沉积在呼吸道和肺部 ; 经消化道进入体内的微量元素则先进入肝 , 再由肝进入肾脏等其他组织器官^[2]。根据国家自然科学基金资助项目要求 , 在我国 4 个不同膳食类型地区采集 16 例急死正常尸体肺肾样品 , 采用微波消解 , ICP-MS 对人肺和肾脏中 25 种微量元素的含量进行分析 , 其测定结果为确定中国成年男子肺肾的元素浓度背景值提供代表性依据。

1 实验部分

1.1 样品采集及预处理

在我国四个不同膳食类型地区 (北京、江苏、山西、四川) 采集 16 例急死正常成年男子 (20~50 岁) 尸体的肺及肾脏样品 , 先用超纯水漂洗几次 , 用纱布拭干水分 , 再用钛刀、钛镊切成小块 , 低温冰冻干燥后 , 钛棒碾碎成干粉样。样品集中在洁净实验室的超净台制备 , 制备后样品分装 , 密封于 50 mL 洁净聚乙烯塑料瓶中 , 备用。整个过程严防待测元素被污染和损失。

基金项目 : 国家自然科学基金资助(39970234)

作者简介 : 刘虎生(1940-) , 男(汉族) , 宜兴人 , 教授 , 从事 ICP-MS 应用研究。 E-mail:lus-4023@163.com

1.2 仪器与试剂

Elan DRC 型电感耦合等离子体质谱仪：美国 Pekin-Elmer Sciex 公司产品；MWS-2 型微波消解仪：德国 Berghof 公司产品；硝酸：北京化学试剂研究所产品，BV- 超净高纯；实验用水：18 MΩ 超纯水；国家一级标准物质人发 GBW09101。

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS 参数的最佳化

根据试验优化获得的最佳参数如下：入射功率 1.2 kW，载气流量 $0.90 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，辅助气流量 $1.80 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，冷却气流量 $14.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，采样深度 10 mm，停留时间 50 ms，样品提升量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 微波消解程序

称取 0.100 0 g 肺或肾脏样品置于 10 mL 石英管中，加入 1 mL HNO_3 和 1 mL H_2O_2 。微波消解步骤：(1) 100 ，10 min，40% 功率；(2) 150 ，15 min，50% 功率；(3) 200 ，20 min，70% 功率。密封微波消解可使 As，Hg，I 和 Se 等易汽化元素较好地保留在消解液中。

2.3 方法准确性

为了考察方法的准确性，用本法对国家一级标准物质人发 GBW09101 进行了分析，其测定结果列于表 1。As、Hg、I、Mo、Pb、Sb 和 Se 等 15 种微量元素的测定值与标准值吻合。

表 1 人发 GBW09101 中微量元素的分析结果 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 1 Analysis results of micro-quantity elements in human hair GBW09101($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	测得值	标准值	元素	测得值	标准值
Al	12.8	13.3 ± 2.3	Mo	0.61	0.58
As	0.56	0.59 ± 0.07	Ni	3.32	3.17 ± 0.40
Co	0.15	0.135 ± 0.008	Pb	6.82	7.2 ± 0.7
Cr	4.67	4.77 ± 0.38	Sb	0.19	0.21
Cu	22.5	23.0 ± 1.4	Se	0.56	0.58 ± 0.05
Hg	2.21	2.16 ± 0.21	Sr	4.24	4.19 ± 0.14
I	0.81	0.875	V	0.09	0.089
Mn	2.75	2.94 ± 0.20			

表 2 人肺及肾脏中微量元素的测定结果 ($n=16$ ，中位数， $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 2 Content of micro-quantity elements in human lung and kidney ($n=16$, medium, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	肺	肾脏	元素	肺	肾脏	元素	肺	肾脏
Al*	80.9	3.42	I	441.0	546.2	Sr	618.5	521.7
As	135.0	124.9	In	3.56	0.41	Th	27.3	0.74
B	302.5	245.8	Mn*	0.97	4.38	Ti*	6.58	2.44
Cd*	1.38	75.6	Mo*	0.54	1.24	Tl	3.27	8.90
Co	54.5	41.8	Ni	420.9	329.1	U	8.10	3.83
Cr*	1.00	0.40	Pb*	0.62	0.47	V	309.4	32.2
Cs	53.0	50.5	Rb*	12.2	17.2	Zr	181.9	38.5
Cu*	3.75	11.0	Sb	53.0	86.6			
Hg	36.7	97.3	Se*	1.11	4.97			

注：*为 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

(下转第 61 页)

2.2.2 分析方法的性能评价 考察了 2 个浓度 ^{226}Ra 的测量稳定性。结果表明，对 ^{226}Ra 浓度为 $7.4 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $4.4 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的样品溶液，其稳定性 (RSD) 分别为 3.1% 和 2.2%。经标准物质考察，全流程样品处理 ^{226}Ra 的回收率在 98.5% ~ 101.7% 之间。

由于本方法采用 Na_2O_2 分解样品，取样量可以从 0.1 ~ 2 g 间改变，样品的最终定容体积可以在 2.0 ~ 100.0 mL 改变，因此，本方法的测量范围很宽。如果选择取样量为 2 g，最终定容体积可以在 2.0 mL(满足 ICP-MS 常规进样要求)，则依据 BEC 估算本方法的测量下限为 $2.47 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2.3 样品分析结果 按照实验方法分析岩石样品，结果列于表 3。结果表明，本方法与传统的射气法测量结果吻合良好。

表 3 样品中 ^{226}Ra 含量分析结果比较

Table 3 Analysis results for samples of ^{226}Ra

样品号	射气法 / $\times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$	本方法 / $\times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$
样品 1	2.40±0.24	2.59±0.16
样品 2	6.41±0.20	7.04±0.28
样品 3	23.6±2.3	23.5±0.93

参考文献：

- [1] 国家技术监督局. GB/T 13073-1991 岩石样品中 ^{226}Ra 的分析方法射气法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB/T 11743-1989 土壤中放射性核素的 γ 核素分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [3] VOLPE A M, OLIVARES J A, MURRELL M T. Determination of radium isotope ratios and abundances in geologic samples by thermal ionization mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1991, 63: 913-916.
- [4] 毛家骏. 离子交换法分离镭-226. 原子能科学技术[J]. 1963 (8): 635-637.
- [5] ANDREWS A H, COALE K H, NOWICKI J L, et al. Application of an ion-exchange separation technique and thermal ionization mass spectrometry to ^{226}Ra determination in otoliths for radiometric age determination of long-lived fishes[J]. Can J Fish Aquat Sci, 1999, 56: 1329-1338.
- [6] 郭冬发, 武朝晖. 电感耦合等离子体质谱法测定矿化水中的六个痕量元素[J]. 钨矿地质, 1999, 15 (2): 109-112.

(上接第 50 页)

2.4 样品分析结果

采用密闭微波消解样品，对 16 例人体肺及肾脏中 25 种微量元素的含量进行了 ICP-MS 测定，结果列于表 2，采用中位数作为浓度代表值。由表 2 可知：(1) 人肺中元素含量高于肾脏的有：Al、As、B、Co、Cr、Cs、In、Ni、Pb、Sr、Th、Ti、U、V 和 Zr，其中 Th 高 36.9 倍，Al 高 23.7 倍，V 高 9.6 倍，In 高 8.7 倍；(2) 肾脏中元素含量高于肺的有：Cd、Cu、Hg、I、Mn、Mo、Rb、Sb、Se 和 Tl，其中 Cd 高 54.8 倍，Mn 和 Se 高 4.5 倍，Cu 高 2.9 倍，Hg 和 Tl 高 2.7 倍，Mo 高 2.3 倍。

参考文献：

- [1] 傅永怀. 微量元素与临床[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1997.
- [2] 王夔. 生物链中的循环过程, 生命科学中的微量元素[M]. 2 版. 北京: 中国计量出版社, 1996: 407-473.