

中国成年男子肺及肾脏中的 Hg、I、Mo 等 25 种 微量元素的 ICP-MS 测定研究

王小燕¹, 诸洪达², 欧阳荔¹, 王耐芬¹, 刘虎生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)

摘要:在我国四个不同膳食类型地区,采集 16 例急死正常成年男子尸体的肺和肾脏样品。采用 HNO₃ + H₂O₂ 为消解液,微波消解样品,用 ICP-MS 法直接测定样品中 Hg、I、Mo 等 25 种微量元素,内标元素 Re 可补偿机体效应。对猪肝标准物质(GBW08551)及人发标准物质(GBW09101)测定,测得值与标准值吻合。方法简便,快速,灵敏,准确。

关键词:人体;肺及肾脏;ICP-MS;微量元素

中图分类号:O657.63 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2007)04-237-05

Determination of 25 Micro-Quantity Elements in Lung and Kidney for Chinese Adult Man by ICP-MS

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

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

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

Abstract: Human lung and kidney samples 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 HNO₃ + H₂O₂ dissolution system. The solution was directly analyzed by ICP-MS for 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. Reference materials of pig liver GBW08551 and human hair GBW09101 were analyzed by the described method. The analytical values of two standard reference material show closed agreement and accurate.

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

微量元素在生物体的代谢过程和生长发育过程中起着重要作用,因此,定量测定生物样品

中微量元素对生物学、医药学、营养学及环境学研究有着重要意义。

由呼吸道进入体内的微量元素主要沉积在呼吸道和肺部,而经消化道进入体内的微量元素则进入肝脏,然后再由肝脏进入肾脏等其他组织器官^[1]。

根据国家自然科学基金资助项目要求,在我国四个不同膳食类型地区,采集 16 例急死正常尸体肺和肾脏样品。采用微波消解,ICP-MS 对人肺及肾脏中 Hg、I、Mo 等 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和肾脏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、钛镊切成小块后,低温冰冻干燥,钛棒碾碎成干粉样。样品集中在洁净实验室超净台制备,制备前、后称重,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污染和损失。

1.2 仪器与试剂

Elan DRCII 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 Berghot 公司产品;硝酸(70%)、过氧化氢(30%);均为 BV-III 超净高纯试剂,北京化学试剂研究所产品;水:18 MΩcm 超纯水;分析标准参考物质:猪肝(GBW08551)和人发(GBW09101);所有标准溶液均由国家有色金属及电子材料测试中心和国家标物中心提供。

GSB04-1767-2004 多元素(镉、钴、铬、铜、锰、镍、铅、锑、铝、砷、硼、铋、铈、钽、钒、铁)标准溶液 100 mg · L⁻¹;GSB04-1724-2004 铯标准溶液 1 000 mg · L⁻¹;GSB04-1729-2004 汞标准溶液 1 000 mg · L⁻¹;GSB04-1731-2004 铟标准溶液 1 000 mg · L⁻¹;GSB04-1751-2004 硒标准溶液 1 000 mg · L⁻¹;GSB04-1737-2004 钼标准溶液 1 000 mg · L⁻¹;GSB04-1789-2004 铷标准溶液 1 000 mg · L⁻¹;GSB04-1790-2004 碘标准溶液 1 000 mg · L⁻¹;GSB04-1745-2004 铷标准溶液 1 000 mg · L⁻¹;GBW(E)080173 铀标准溶液 100 mg · L⁻¹;GBW(E)080174 钍标准溶液 100 mg · L⁻¹。

1.3 标准溶液的配制

25 种元素的标准溶液分为 3 组:(1) Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Rb、Sr、Th、U;(2) Al、As、B、Hg、I、In、Sb、Se、Tl;(3) Ti、V、Zr。各组元素由 1 000 g · L⁻¹ 或 100 g · L⁻¹ 储备液逐级稀释成 10 g · L⁻¹ 中间标准,用前稀释成所需的标准系列浓度。内标元素 Re 浓度为 10 mg · L⁻¹。

1.4 样品溶液的制备

精确称取 0.250 0 g 冷冻的、干燥均匀的肺脏或肾脏粉末样品于 50 mL 聚四氟乙烯杯中,加入 3.0 mL HNO₃ 和 1.0 mL H₂O₂ 密闭微波消解。

消解程序为 150 °C 下消解 15 min,功率 500 W;200 °C 下消解 20 min,功率 800 W;100 °C 下消解 10 min,功率 400 W。

冷却后,样品溶液定量转移至 10 mL 容量瓶,定容待测。

质控盲样猪肝粉(GBW08551)和人发(GBW09101)分别在 80 °C 和 90 °C 干燥 4 h 后称重 0.250 0 g,与空白管和样品同步操作,待测。

2 结果和讨论

2.1 ICP-MS 参数的选择

根据实验获得的最佳参数如下:入射功率 1 100 W,载气流量 0.9 L · min⁻¹,辅助气流量 1.8 L · min⁻¹,冷却气流量 15.0 L · min⁻¹,采样深度 10 nm,停留时间 50 ms,样品提升量 1.0 mL · min⁻¹。在此条件下,单电荷离子强度最大,而氧化物、氢氧化物离子的产生率最低。

2.2 测定同位素的选择及元素的检出限

同位素的选择原则:在避开同质异序元素和高丰度同位素可能生成的与待测元素同质量的氧化物前提下,尽可能选用高丰度同位素。

表 1 列出了元素的检出限(即 1% HNO₃ 空白溶液 15 次测定结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值)。

2.3 准确度

为了考察测定结果与真值的接近程度和方法的准确性,本方法对质控盲样国家标准物质猪肝 GBW08551 和人发 GBW09101 进行六次平行样的独立分析,测定结果列于表 2 和表 3。

表 2、表 3 中元素的测定值与两种标准物质

的标准值基本相符,验证了该方法是可靠的。

中 25 种微量元素的含量进行 ICP-MS 测定,结果列于表 4,采用中位数作为浓度代表值。

2.4 样品分析结果

采用微波消解法对 16 例人体肺及肾脏样品

表 1 元素的检出限

Table 1 Detection limits of elements

元素 Elements	质量 Mass	丰度 Abundance /%	检出限 Detection limits (3δ) /(μg · L ⁻¹)	元素 Elements	质量 Mass	丰度 Abundance /%	检出限 Detection limits (3δ) /(μg · L ⁻¹)
Al	27	100	0.009	Ni	60	26.22	0.015
As	75	100	0.041	Pb	208	52.4	0.012
B	11	80.22	0.222	Rb	85	72.165	0.001
Cd	111	12.8	0.005	Sb	121	57.36	0.003
Co	59	100	0.000 5	Se	82	8.73	0.041
Cr	53	83.76	0.054	Sr	88	82.58	0.009
Cs	133	100	0.000 2	Tb	232	100	0.000 4
Cu	63	69.17	0.009	Ti	49	5.5	0.009
Hg	202	29.86	0.006 6	Tl	205	70.476	0.000 3
I	127	100	0.004 2	U	238	99.274	0.000 2
In	115	95.7	0.000 3	V	51	99.76	0.03
Mn	55	100	0.006	Zr	90	51.45	0.001
Mo	95	9.25	0.002				

表 2 猪肝 GBW08551 中微量元素的测定结果 (n=6 μg · g⁻¹)

Table 2 Analysis results of micro-quantity elements in pig liver GBW08551 (n=6 μg · g⁻¹)

元素 Elements	测得值 Determined Values	\bar{X}	不确定度 Uncertainty	标准值 Certified values	元素 Elements	测得值 Determined Values	\bar{X}	不确定度 Uncertainty	标准值 Certified values
As	0.038 0.040	0.041	±0.004	0.044±0.008	Mn	8.59 8.43	8.52	±0.14	8.32±0.38
	0.044 0.042					8.63 8.50			
	0.039 0.043					8.54 8.48			
Cd	0.063 0.065	0.065	±0.003	0.067±0.004	Mo	3.88 3.66	3.75	±0.26	3.8±0.8
	0.064 0.066					3.61 3.86			
	0.065 0.067					3.66 3.87			
Co	0.100 0.097	0.097		0.100	Pb	0.52 0.56	0.53	±0.036	0.54±0.04
	0.097					0.51 0.54			
	0.096					0.53 0.54			
Cu	16.3 16.5	16.5	±0.34	17.2±1.0	Se	0.88 0.90	0.88	±0.038	0.94±0.06
	16.6 16.8					0.88 0.85			
	16.4 16.4					0.87 0.90			

表 3 人发 GBW09101 中微量元素的测定结果 ($n=6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)Table 3 Analysis results of micro-quantity elements in human hair GBW09101 ($n=6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素 Elements	测得值 Determined Values		\bar{X}	不确定度 Uncertainty	标准值 Certified values	元素 Elements	测得值 Determined Values		\bar{X}	不确定度 Uncertainty	标准值 Certified values
Al	12.2	11.5	12.8	± 1.72	13.3 \pm 2.3	Mo	0.59	0.63	0.61		0.58
	12.7	13.0					0.58	0.62			
	13.6	13.8									
As	0.48	0.52	0.50	± 0.034	0.59 \pm 0.07	Ni	3.23	3.31	3.32	± 0.124	3.17 \pm 0.40
	0.49	0.52					3.33	3.28			
	0.49	0.50					3.36	3.41			
Co	0.13	0.14	0.15	± 0.028	0.135 \pm 0.008	Pb	6.74	6.90	6.80	± 0.32	7.20 \pm 0.7
	0.14	0.155					7.00	6.64			
	0.15	0.165					6.66	7.00			
Cr	4.49	4.85	4.67	± 0.32	4.77 \pm 0.38	Sb	0.20	0.19	0.19		0.21
	4.81	4.53					0.21	0.18			
	4.57	4.77									
Cu	21.76	22.6	22.5	± 1.1	23.0 \pm 1.4	Se	0.53	0.54	0.56	± 0.044	0.58 \pm 0.05
	22.96	23.14					0.57	0.54			
	21.94	22.70					0.58	0.58			
Hg	2.18	2.20	2.21	± 0.112	2.16 \pm 0.21	Sr	4.18	4.21	4.24	± 0.11	4.19 \pm 0.14
	2.16	2.28					4.30	4.29			
	2.15	2.27					4.19	4.27			
I	0.81	0.80	0.81		0.875	V	0.091	0.089	0.09		0.089
	0.82	0.81					0.088	0.090			
Mn	2.80	2.74	2.75	± 0.096	2.94 \pm 0.2						
	2.72	2.82									
	2.69	2.75									

表 4 人肺及肾脏组织中微量元素的测定结果 ($n=16$, 中位数, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)Table 4 Results of micro-quantity elements in human lung and kidney ($n=16$, median, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素 Elements	波动范围 Range		中位数 Median		元素 Elements	波动范围 Range		中位数 Median	
	肺	肾	肺	肾		肺	肾	肺	肾
Al*	21.1~404.2	1.7~122.5	80.9	3.42	Ni	199.1~1487.2	148.5~519.4	420.9	329.1
As	90.3~264	69.5~449.6	135.0	124.9	Pb*	0.35~2.69	0.25~1.16	0.62	0.47
B	178.6~507.4	151.4~652.1	302.5	245.8	Rb*	6.34~24.8	8.05~34.0	12.2	17.2
Cd*	0.27~6.94	19.8~1257	1.38	75.6	Sb	12.1~107.6	47.8~255.4	53.0	86.6
Co	11.9~66.5	19.4~74.7	54.5	41.8	Se*	0.7~1.74	3.23~6.07	1.10	4.97
Cr*	0.78~5.67	0.23~2.53	1.00	0.40	Sr	367.9~1364.2	285.1~865.6	618.5	521.7
Cs	4.2~165	27.2~88.0	53.0	50.5	Th	3.13~107.3	0.37~1.47	27.3	0.74
Cu*	3.13~5.92	7.4~13.5	3.75	11.0	Ti*	2.85~21.2	1.45~10.2	6.58	2.44
Hg	7.5~5826.4	16.8~492	36.7	97.3	Tl	1.20~10.3	2.34~14.5	3.27	8.90
I	313~1088	405.8~1040	441.0	546.2	U	2.89~38.4	2.4~15.4	8.10	3.83
In	0.62~7.05	0.19~0.77	3.56	0.41	V	161.9~845.6	11.0~126.0	309.4	32.2
Mn*	0.38~5.90	2.46~6.68	0.97	4.38	Zr	53.6~625.3	7.4~96.9	181.9	38.5
Mo*	0.014~0.167	0.86~1.72	0.054	1.24					

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

由表 4 可知,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、Zr,其中 Th 高 36.9 倍,Al 高 23.7 倍,V 高 9.6 倍,In 高 8.7 倍。

肾脏中元素含量高于肺的有: Cd、Cu、Hg、I、Mn、Mo、Rb、Sb、Se、Tl,其中 Cd 高 54.8 倍, Mn 和 Se 高 4.5 倍, Cu 高 2.5 倍, Hg 和 Tl 高 2.7 倍, Mo 高 2.3 倍。

元素构成人体的内环境,内环境的稳定与平衡也是维持人体健康的必需条件,因此,元素与健康及疾病的关系密不可分。本工作对我国四个不同膳食类型地区的正常成年男子的肺及肾脏 25 种元素的本底值的监测,为研究元素与健康及疾病的关系、研究元素平衡、代谢及其调节的元素医学提供一定的参考价值。

3 小 结

在人体健康研究中,ICP-MS 法灵敏度高、耗样少、检出限低,可同时测定多种微量元素,非常适合人体肺及肾脏等器官组织微量元素的分析研究。肺及肾脏中元素含量极低,为了得到正确的达到方法检出限的测定值,应尽量设法降低空白,严格控制分析条件,防止实验和操作过程中的污染和损失。

参考文献:

- [1] 王 夔. 生物链中的循环过程, 生命过程中的微量元素[M]. 2 版. 北京: 中国计量出版社, 1996. 407-473.

荟萃全球信息 评介世界仪器 欢迎订阅《现代科学仪器》双月刊

《现代科学仪器》是在有关领导人和著名科学家的指导和大力支持下诞生的。它是国内唯一以介绍和评论国内外科学仪器为主的综合性的科技期刊,是国内权威性的科学仪器论坛,也是一份具有参考价值的指南。

本刊宗旨:荟萃全球信息,评介世界仪器,发挥导向作用,为促进中国仪器事业的发展服务。

主要内容:对国内外仪器进行综述和评论;及时介绍现代仪器国际前沿的动态和成果;报道国内仪器研制成果,分析测试技术和方法;交流仪器升级改造、选购、使用和维护保养等方面的知识和经验;各种仪器的应用论文及仪器的介绍。

读者对象:各行各业实验室、试验室、研究室应用仪器的科技人员及购置仪器设备的管理人员;从事高技术及其产品研制开发的科技人员;各级有关管理决策人员;大专院校师生等。

本刊是中国科技核心期刊,为双月刊,每双月出版:12 元/期,72 元/年。国内外公开发行,国内统一刊号:CN11-2837/TH,国际刊号:ISSN1003-8892,国外发行代号:4536BM,国内邮发代号:82-65。读者可到全国各地邮局订阅,亦可直接到编辑部订阅,按以下地址将款邮寄至编辑部或通过银行汇款均可。

编辑部地址:北京市西三环北路 27 号理化实验楼 512 室;邮 编:100089

开户银行:交通银行北京万寿寺支行

户 名:北京华夏大成科学仪器技术有限公司

帐 号:110060871012015013955

联系人:赵老师

电 话:010-68410137;传 真:010-68410137

E-mail: gj@instrumentation.com.cn