

温控湿法消解 ICP-MS 测定全血中铅镉硒砷汞 5 种微量元素

张秀武^{1,2}, 李永华^{1*}, 杨林生¹, 李海蓉¹, 王五一¹

1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 采用温控 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 湿法消解, ICP-MS 测定全血中 Pb, Cd, Se, As, Hg 5 种微量元素的含量。在选定的测试条件下, 仪器系统稳定性良好, Pb 等 5 种元素的检出限范围 $2\sim 40\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 全过程中样品均重复测定 3 次, RSD 均在 3% 内。采用国家全血溶液标准物质 GBW(E)09034-09036 和人发标准物质 GBW09101b 中的相应元素进行质量控制, 检测结果和推荐值相吻合。同时, 应用本方法实测了湘西采矿区 34 名村民全血中的 5 种元素的含量, 结果表明: 矿区村民 Se 和 As 处于正常水平, 血 Pb、血 Cd、血 Hg 含量均偏高, 有较高的健康风险, 应当引起有关部门的重视。本方法快速、灵敏, 精密度及准确度均符合要求, 适于人体全血样中 Pb, Cd, Se, As, Hg 等微量元素的测定。

关键词 电感耦合等离子体质谱法; 微量元素; 重金属; 全血; 湿法消解

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)07-1972-03

引言

重金属元素一般以天然浓度广泛存在于自然界中, 由于大规模的矿山开采、冶炼和商业制造活动, 造成其活化释放进入周围大气、土壤、水体和作物中, 进一步污染食物并最终威胁人类健康。湘西是我国典型的低温矿床密集区之一, 是汞、砷、铅等重金属的重要成矿带, 开采历史可追溯至唐代。资料表明, 湘西农村矿区内土壤、地表水、大米、居民头发中重金属含量以及居民重金属 Hg、Pb 等元素的中毒症状普遍高于研究区内的对照区^[1-3]。

临床和流行病学研究表明, 人体内各种重金属元素含量过高均会引发相关疾病。血液中重金属水平往往能反映当前或近期机体通过饮食摄入或环境暴露的重金属状况。因此研究环境中重金属暴露风险与健康关系时, 常常把机体全血血样中重金属元素的含量水平作为重要的参考指标之一。本次实验采用 ICP-MS 湿法消解一次测定全血样品中的 Pb, Cd, Se, As, Hg 5 种微量元素的含量水平, 建立全血样品中微量元素测定方法, 揭示湘西农村矿区居民的当前或近期重金属的暴露风险。

1 实验部分

1.1 实验仪器和仪器参数

测试仪器为安捷伦 (Agilent) 公司 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)。用 5% HNO_3 和待测元素标准溶液对仪器整体性能进行调试, 仪器灵敏度能达到预期水平时, ICP-MS 的工作条件为: RF 功率 1 350 W, 载气流量 $1.12\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 辅助气流量 $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 冷却气流量 $15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 样品提升量 $0.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 采样深度 7 mm, 氧化物指标 0.45%, 双电荷指标 1.01%。

1.2 试剂和标准

实验用浓 HNO_3 为 MOS 级试剂 (北京试剂研究所), 30% H_2O_2 为优级纯, 实验用水为超纯水 (Barnstead Inc., 电阻率 $\geq 18.0\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。混合标准贮备液: Pb, Cd, Se, As ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 购自 Agilent 公司, Hg 标准溶液 (GBW08617 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 购于中国计量科学研究院, 上机前用 5% HNO_3 逐级稀释到所需浓度。内标溶液: Ge, Y, In, Bi 浓度为 $10\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 购自 Agilent 公司。

1.3 样品处理

将冷冻的血样放置至室温, 然后用旋涡混合器 (GC-88B) 震荡均匀。用移液管准确量取 0.5 mL 血样于 50 mL 高

收稿日期: 2009-08-12, 修订日期: 2009-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40571008) 和科技部国际科技合作项目 (2007DFC20180) 资助

作者简介: 张秀武, 1979 年生, 中国科学院研究生院博士研究生 e-mail: zwxw1216@126.com

* 通讯联系人 e-mail: yhli@igsr.ac.cn

脚烧杯,用少许 5% HNO₃ 冲洗移液管内壁,冲洗液一并移入烧杯中。加入 2 mL 浓 HNO₃ 和 1 mL 30% H₂O₂, 盖上表面皿,放置于控温电热板上,逐渐升温至 120 °C。消解至消解液澄清、透明且无悬浮物,剩余溶液体积≤0.5 mL,取下冷却至室温,用 5% HNO₃ 定容到 15 mL 的比色管中,待测。同时,同样方法处理空白样品 2 份,标准物质 2~6 份。全血 Pb 和 Cd 标准物质(GBW(E)09034-09036)处理过程同全血血样。鉴于实验期间无法购买到 Se, As, Hg 全血国家标准物质,以人发标准物质(GBW09101b)作为参考,用于上述 3 种元素的质量控制。人发标准物质每次取样量为 0.010 g 左右,消解方法同血样,用 5% HNO₃ 定容到 100 mL 容量瓶中,待测。

1.4 样品测试

仪器系统调试稳定后,系统设定每次测试自动进样 3 次,3 次样品测定值相对标准偏差(RSD)均在 3% 以内,否则重新进样测试。根据内标与待测元素的质量数、电离电位相近的原则,测试过程中用 Ge 标定 As, Y 标定 Se, In 标定 Cd, Bi 标定 Pb 和 Hg 以校正基体干扰和信号漂移。

2 结果与讨论

2.1 实验的检出限

仪器调试稳定后,连续读取 5% HNO₃ 10 次,以产生 3 倍空白响应的信号所对应的浓度表示检出限。Pb, Cd, Se, As, Hg 等 5 种待测元素的检出限分别为: Pb 5 ng · L⁻¹, Cd 15 ng · L⁻¹, Se 34 ng · L⁻¹, As 40 ng · L⁻¹ 和 Hg 2 ng · L⁻¹。

2.2 实验的准确性和精确性

应用本方法对国家全血标准物质 GBW(E)09034-09036 和人发标准物质 GBW09101b 的相应的微量元素进行分析,结果见表 1 和表 2。可见,实验过程中各分析元素的精密度及准确度基本符合要求,结果满意,可以作为全血血样分析测试方法。

2.3 全血样品测试结果

应用本测试方法,对湖南湘西汞矿区 34 名居民采集的全血样品进行测试,结果见表 3。

Table 1 Analytical result of whole blood national reference samples

	GBW(E)09034		GBW(E)09035		GBW(E)09036	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
标准值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	104±19	4.02±0.43	203±20	6.02±0.46	298±27	8.07±0.59
平行样本 1/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	107.784	4.336	185.013	6.380	310.548	8.180
平行样本 2/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	96.811	3.993	211.352	5.723	273.360	8.092

Table 2 Analytical result of human hair national reference samples

	GBW09101b				
	Pb	Cd	Se	As	Hg
标准值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	3.83±0.39	0.072±0.010	0.59±0.04	0.198±0.023	1.06±0.28
测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	3.70±0.23	0.073±0.006	0.65±0.04	0.193±0.016	1.05±0.08
平行样本数 <i>N</i>	6	6	6	6	6
RSD%	6.19	8.15	6.23	8.14	7.82

Table 3 Five trace elements concentration of human whole blood in 34 habitants from mercury mining area, western Hunan province

元素	Pb	Cd	Se	As	Hg
本法测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	110.55±105.14	8.05±6.21	162.06±70.26	15.47±14.87	5.48±2.86

2.4 结果和讨论

本实验方法可以一次性测定全血中 Pb, Cd, Se, As, Hg 等多种微量元素,并且同其他检测仪器相比较有最低的检出限,最宽的动态检测范围,分析干扰少,精密度高和分析速度快等优点。同时,本方法采用控制温度湿法消解克服了 As 和 Hg 消解过程中易挥发的特性,保证了实验结果的准确性和精确性。ICP-MS 测试样品中的 Hg 时,常常采用加入一定浓度的 Au 溶液可以与 Hg 形成复合物,增加其稳定性,降低仪器对 Hg 的记忆效应^[4]。本实验结果表明,不用额外添加 Au 溶液情况下,样品测试中 Hg 的测试响应的信号值<1 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 情况下, Hg 的记忆效应可以忽略,能保证

实验过程的精密度和准确度。本方法快速灵敏,精密度及准确度均符合要求,结果满意,可以推广作为临床和流行病学研究职业或非职业重金属暴露人群的暴露水平和临床上相关疾病的诊断依据。

Pb, Cd, Se, As, Hg 5 种微量元素在人体全血中的正常含量水平为 Pb(儿童<100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[5], Cd(<1.5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[6, 7], Se(100~340 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[8], As(<52 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[8, 9] 和 Hg(<5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[10]。对湘西农村汞矿区 34 名居民全血中 5 种微量元素的分析结果表明:矿区居民血 Se、血 As 含量处于正常水平,但血 Pb、血 Cd 和血 Hg 的含量超过了正常全血含量水平,有较高的健康风险,应当引起有关部门的重视。

参 考 文 献

- [1] LI Yong-hua, YANG Lin-sheng, WANG Li-zhen, et al(李永华, 杨林生, 王丽珍, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(9): 1834.
- [2] LI Yong-hua, JI Yan-fang, YANG Lin-sheng, et al(李永华, 姬艳芳, 杨林生, 等). Journal of Agro-Environment Science(农业环境科学学报), 2007, 26(1): 103.
- [3] JI Yan-fang, LI Yong-hua, SUN Hong-fei, et al(姬艳芳, 李永华, 孙宏飞, 等). Journal of Agro-Environment Science(农业环境科学学报), 2008, 27(6): 196.
- [4] EPA Method 200.8 EMMC Version, Revision 5.4. EMSL Cincinnati OH45268-May 1994.
- [5] Centers for Disease Control. Preventing Lead Poisoning in Young Children. Atlanta, GA: Centers for Disease Control, 1991.
- [6] CDC. Third National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. Atlanta, GA: Centers for Disease Control and Prevention; 2005a.
- [7] GUO Rui-di, JIANG Xi-fu(郭瑞娣, 江夕夫). Journal of Hygiene Research(卫生研究), 2000, 29(1): 32.
- [8] WANG Kui(王 夔). Trace Elements of Life Sciences(生命科学中的微量元素). Beijing: China Measurement Press(北京: 中国计量出版社), 1992.
- [9] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000b. Medical Management Guidelines for Acute Chemical Exposures. Vol. III. Atlanta: US Department of Health and Human Services.
- [10] Hightower J, Moore D. Environmental Health Perspectives, 2003, 111(4): 604.

Determination of Five Trace Elements(Pb, Cd, Se, As and Hg) in Human Whole Blood by Temperature-Controllable Wet Digestion and ICP-MS Technique

ZHANG Xi-wu^{1,2}, LI Yong-hua^{1*}, YANG Lin-sheng¹, LI Hai-rong¹, WANG Wu-yi¹

1. Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract A method for the determination of five trace elements, including Pb, Cd, Se, As and Hg concentrations in human whole blood by HNO₃-H₂O₂ digestion under temperature-controllable condition and ICP-MS was described. Under the optimum experimental conditions and instrumental operation parameters, the limit of detection for the five elements were 2-40 ng · L⁻¹. The system had a good stability with RSDs of the determination of value repeated 3 times less than 3%. The accuracy of the method was evaluated by the results of determination of the Chinese national standard references GBW(E)09034-09036 and GBW09101b, and the analytical results well agreed with the certified values. Using this method, the concentration of the five elements in whole blood of 34 habitants from mercury mining area in western Human province was studied. The result showed that the blood Se and blood As level was at security scope, however, blood Pb, Cd and Hg level was too high and beyond the safety thresholds which should be concerned about. The analytical method mentioned above can be used for determination of trace elements in human blood to achieve a convenient and rapid operation and accurate result.

Keywords ICP-MS; Trace elements; Heavy metals; Whole blood; Wet digestion

(Received Aug. 12, 2009; accepted Nov. 16, 2009)

* Corresponding author