

微波消解 ICP-MS 测定人体血浆中 30 种痕量元素

张霖琳¹, 邢小茹², 吴国平³, 魏复盛^{3*}

1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083

2. 环境保护部标准样品研究所, 北京 100029

3. 中国环境监测总站, 北京 100012

摘要 建立了微波消解-ICP-MS 测定人体血浆中 30 种痕量元素的方法。血浆样品经过微波消解, 在优化 ICP-MS 仪器工作参数后, 以双内标铑(Rh)和铼(Re)进行校正。测定的结果表明, 30 种痕量元素的检出限为 $0.01 \sim 0.68 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 回收率为 $85\% \sim 119\%$, 相对标准偏差(RSD)为 $1.7\% \sim 10.2\%$ 。用该方法对国家标准物质牛血清成分(GBW 09131)进行测定, 其元素浓度均在标准值范围内。因此微波消解-ICP-MS 方法快速、简便、准确, 适于人血浆等生物样品中多种痕量元素的测定。

关键词 微波消解; ICP-MS; 血浆; 痕量元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-1115-04

引言

随着环境科学和生命科学的迅速发展, 对环境和生物体中某些元素浓度水平进行监测, 有助于开展环境污染和职业暴露与人体健康风险的评价^[1], 同时也为临床上某些疾病的早期诊断提供了科学参考依据^[2]。在生物体中, 许多公认的元素含量虽然很低, 但在生命体中起着极其重要的作用, 因此如何快速、准确、简便地检测人体内多种痕量元素的含量是亟待解决的问题。

不合理的样品制备方法, 会导致消解过程中的试剂污染和易挥发元素的挥发损失^[3]。有关研究表明^[4]生物样品基体比较复杂, 直接稀释法不能够完全消除基体干扰。恒温水浴加热或电热板加热酸解法试剂用量大, 容易造成污染和易挥发组分的损失, 且一次处理的样品量少、用时长^[5]。而本文采用微波消解技术^[6,7], 不仅可以在高温高压下迅速破坏其中的有机物, 节约时间, 处理样品量大, 减少试剂消耗量降低污染, 而且系统密闭不易引入杂质, 还可以有效防止易挥发组分如 As, B, Hg, Se 等的挥发损失。

在测定方法的选择上, 经典的比色法、原子吸收分光光度法和电化学法等在不同程度上存在单元素测定和不够灵敏等局限性, 本文选用 ICP-MS 法^[8]对血浆样品进行多元素同时测定。在方法的优化上, 针对常用的消解试剂 H_2SO_4 ,

HCl 和 HClO_4 等严重干扰 ICP-MS 测定^[9,10], 而采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 微波消解即可克服此类干扰。在 ICP-MS 分析中, 以往研究多采用 In 单元素内标法^[11]用于补偿样品基体效应和信号漂移, 而本研究以双内标铑(Rh)和铼(Re)进行校正, 提高了分析结果的精密度和准确度。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

美国 Agilent 公司 Agilent 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪, 美国 CES 公司 MARS-X 微波消解系统, 美国 Millipore 公司超纯水机 Milli-Q。

亚沸蒸馏的纯化 HNO_3 (中国地质科学院), 30% H_2O_2 (优级纯, 国药集团化学试剂有限公司), 多元素混合标准溶液、铑(Rh)和铼(Re)内标储备液(中国地质科学院), 调谐液(Agilent, USA), 牛血清成份分析标准物质 GBW 09131(中国预防医学科学院环境卫生监测所), 所有标准溶液和样品制备全部用 Milli-Q 超纯水, 即去离子水再经 Milli-Q 装置纯化($>18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$)。

1.2 样品收集

由医院专人负责收集体检者静脉血, 将其置于已有抗凝物质的 10 mL 真空采血管中, 静置 30 min 后放入离心机中, 在 $3200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下离心 10 min, 使用灭菌的移液管

收稿日期: 2008-01-18, 修订日期: 2008-04-22

基金项目: 中美科技合作项目国家环保总局项目(2005-2-01)资助

作者简介: 张霖琳, 女, 1980 年生, 北京科技大学博士研究生 e-mail: zhanglinlin921@sina.com

*通讯联系人 e-mail: weifsh@cae.cn

取上清液,放入 - 20 °C 冰箱内保存备用。

1.3 实验方法

将血浆样品从冰箱中取出,解冻后充分摇匀,取 0.5 mL 血浆于消解管中,加入 0.5 mL 纯化 HNO_3 和 1 mL H_2O_2 (30%),用超纯水稀释到 7 mL,放入微波消解系统进行消解,仪器工作程序经优化后,按照表 1 中程序 1 和程序 2 依次运行。消解完毕待样品冷却后取出,用超纯水定容至 10 mL,静置 24 h 后上机分析。

2 结果与讨论

2.1 元素质量数的选择及检出限

ICP-MS 测定同位素质量数的选择,是在避开同质异位

素和氧化物等多原子离子干扰的前提下,尽可能选择高丰度的同位素。检出限的测定是通过连续 10 次测量空白溶液,以 3 倍空白溶液的标准偏差除以线性相关系数(标准曲线的斜率)作为仪器的检出限。表 2 中列出了 30 种元素的质量数、线性相关系数及检出限,所有元素检出限在 0.01~0.68 ng $\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

Table 1 Optimal procedure of digesting plasma samples by microwave

程序	功率/W	温度/°C	升温时间/min	保持时间/min
1	1 200	室温~160	10	10
2	1 200	160~180	10	30

Table 2 Detection limits and recovery rates of 30 trace elements

元素	质量数	线性相关系数(r)	检出限 / (ng $\cdot\text{mL}^{-1}$)	加标量 / ng	回收率 / %	元素	质量数	线性相关系数(r)	检出限 / (ng $\cdot\text{mL}^{-1}$)	加标量 / ng	回收率 / %
Li	7	1.000 0	0.01	20	99.5	Rb	85	0.999 9	0.01	25	109
B	11	0.999 1	0.25	67	103	Sr	88	0.997 8	0.02	5	106
Al	27	0.999 9	0.67	36	105	Zr	90	1.000 0	0.02	2.5	110
Ti	47	0.999 9	0.22	5	108	Nb	93	1.000 0	0.01	2.5	114
V	51	1.000 0	0.01	5	101	Mo	95	0.999 8	0.03	2.5	115
Cr	53	1.000 0	0.02	5	102	Sn	118	1.000 0	0.02	5	98.7
Mn	55	0.999 7	0.03	5	110	Sb	121	0.999 9	0.16	5	91.3
Fe	57	0.999 8	0.68	55	119	Cs	133	0.999 6	0.02	2.5	102
Ni	60	0.999 9	0.08	20	105	Ba	137	0.998 9	0.02	20	119
Cu	63	1.000 0	0.02	50	99.4	Hf	178	1.000 0	0.08	2.5	97.8
Zn	66	0.999 6	0.64	97	85.7	W	182	1.000 0	0.02	2.5	106
Ga	69	1.000 0	0.01	5	105	Tl	205	0.999 9	0.01	5	91.0
Ge	72	1.000 0	0.02	5	100	Pb	208	0.999 2	0.12	95	92.4
As	75	1.000 0	0.08	5	99.7	Th	232	0.999 9	0.01	2.5	96.8
Se	82	1.000 0	0.12	10	96.8	U	238	0.999 9	0.02	2.5	98.5

2.2 元素加标回收率

为了评价方法的准确度,对血浆进行了原样加标回收试验,做 3 次平行试验,取其回收率平均值。将每个样品平均分成 2 份,1 份样品的制备同前所述,另 1 份在此基础上按照加标实验的要求加入含有被测元素的混合标样,两份样品在同等条件下处理并测定。由表 2 可以看出,30 种元素回收率介于 85%~119%,说明此方法对于血浆中这 30 种痕量元素的测定准确可靠。

Table 3 Analytical results of national standard material GBW 09131

元素	单位	标准值	测量值
Cu	mg $\cdot\text{L}^{-1}$	0.66 $\pm$ 0.08	0.67 $\pm$ 0.05
Fe	mg $\cdot\text{L}^{-1}$	1.57 $\pm$ 0.22	1.50 $\pm$ 0.11
Zn	mg $\cdot\text{L}^{-1}$	0.71 $\pm$ 0.10	0.67 $\pm$ 0.05
Se	$\mu\text{g} \cdot\text{L}^{-1}$	38.9 $\pm$ 2.3	39.5 $\pm$ 0.5

2.3 标准物质分析

用本法对国家标准物质牛血清成份 GBW 09131 进行分

Table 4 Relative standard deviation(RSD) of the method

元素	RSD / %	$\bar{X} \pm \text{SD}$ / (ng $\cdot\text{mL}^{-1}$)	元素	RSD / %	$\bar{X} \pm \text{SD}$ / (ng $\cdot\text{mL}^{-1}$)
Li	9.3	0.76 $\pm$ 0.01	Rb	7.5	329.40 $\pm$ 1.25
B	9.6	72.20 $\pm$ 0.35	Sr	8.1	23.36 $\pm$ 0.14
Al	9.7	127.70 $\pm$ 3.56	Zr	8.1	6.04 $\pm$ 0.04
Ti	2.3	25.96 $\pm$ 0.16	Nb	6.6	0.16 $\pm$ 0.01
V	4.3	5.32 $\pm$ 0.01	Mo	9.8	0.56 $\pm$ 0.05
Cr	4.0	56.20 $\pm$ 0.14	Sn	1.7	9.88 $\pm$ 0.05
Mn	6.7	7.80 $\pm$ 0.10	Sb	3.6	5.20 $\pm$ 0.52
Fe	6.5	1 235.20 $\pm$ 7.30	Cs	10.1	1.20 $\pm$ 0.01
Ni	9.0	3.68 $\pm$ 0.14	Ba	4.8	5.40 $\pm$ 0.07
Cu	2.8	1 083.44 $\pm$ 1.56	Hf	7.7	0.32 $\pm$ 0.01
Zn	8.5	838.58 $\pm$ 4.09	W	4.7	0.40 $\pm$ 0.01
Ga	9.6	6.36 $\pm$ 0.04	Tl	5.9	2.00 $\pm$ 0.01
Ge	6.3	3.20 $\pm$ 0.01	Pb	1.8	10.69 $\pm$ 0.16
As	10.2	2.52 $\pm$ 0.02	Th	7.1	0.60 $\pm$ 0.01
Se	9.4	100.28 $\pm$ 0.48	U	5.7	0.36 $\pm$ 0.01

析测定,通过 3 次平行试验,对测得的四种元素浓度取平均

值和标准偏差,并与标准值进行比较。由表 3 可以看出, Cu, Fe, Zn, Se 元素均在标准值规定的范围内,进一步说明了方法的准确性。

2.4 方法精密度

为了验证方法的稳定性,将同一血浆样品分成等量的 5 份,进行平行实验,考察分析方法的精密度。将 5 次测得的结果进行统计分析,计算出各个元素的均值($\bar{x}$)、标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)。相对标准偏差是以 5 次测得的标准偏差除以算术平均值,反映了该方法检测同一样品的重现性。表 4 中的数据显示,各个元素的 RSD 介于 1.7%~10.2%,方法精密度良好。

2.5 样品测定

用本方法对 16 名体检者的血浆进行了 30 种痕量元素的分析测定,并与文献中报道的元素浓度进行了比较,结果见表 5。

由表 5 中的数据可以看出,大多数元素的浓度水平与文献报道基本一致,但是由于测定方法选择的不同,仪器灵敏度差异较大,尤其是样品中痕量元素很容易受到污染,因此各家报道血液中元素的浓度值也存在一定差异。目前,多数元素的浓度范围值尚无明确参考标准,而血浆中如 Ti, V, Ga, Zr, Nb 等元素浓度尚未见报道,因此本文的结果可为今后有关研究工作的开展提供参考。

Table 5 Analytical results of 16 plasma samples

元素	范围值/(ng · mL ⁻¹)	平均值/(ng · mL ⁻¹)	中位值/(ng · mL ⁻¹)	文献报道值/(ng · mL ⁻¹)
Li	0.20~0.80	0.48	0.40	0.2~0.8 ^[12]
B	24.40~98.20	56.53	55.30	15~45 ^[12]
Al	105.00~333.20	212.96	206.40	15.00~735.00 ^[13]
Ti	14.20~32.20	26.59	15.10	
V	4.40~5.80	5.07	5.20	
Cr	43.80~76.40	60.91	59.20	50.8~93.4 ^[14]
Mn	5.20~8.40	6.60	6.60	3.25~13.4 ^[14]
Fe	919.40~1458.00	1168.83	1162.00	1207~3307 ^[14]
Ni	1.00~9.20	4.96	2.20	0.82~4.39 ^[14]
Cu	715.60~1743.60	1115.14	1053.40	718~1387 ^[14]
Zn	628.80~1748.00	1028.79	954.80	667~1240 ^[14]
Ga	0.08~0.18	0.11	0.10	
Ge	2.40~3.60	2.98	3.20	2.73 ^[15]
As	0.40~5.40	2.05	2.10	4.98~18.0 ^[14]
Se	40.20~99.80	70.98	67.90	77~120 ^[12]
Rb	298.60~555.00	409.98	399.00	100~300 ^[12]
Sr	28.00~77.00	42.53	39.80	44.60 ^[15]
Zr	1.20~6.20	3.23	2.60	
Nb	0.20~1.00	0.46	0.40	
Mo	0.40~1.60	0.94	0.80	0.31~1.83 ^[14]
Sn	12.40~29.20	17.85	19.20	
Sb	5.40~12.60	10.17	10.20	n. d. ~4.79 ^[14]
Cs	0.40~1.80	1.14	1.10	
Ba	3.20~7.40	5.39	5.70	4.21~17.6 ^[14]
Hf	0.20~0.40	0.28	0.20	
W	0.20~0.80	0.53	0.50	
Tl	0.20~0.40	0.29	0.20	0.02~0.34 ^[12]
Pb	1.00~10.80	2.60	4.40	0.43~5.28 ^[14]
Th	0.20~0.80	0.35	0.20	n. d. ~0.31 ^[14]
U	0.20~1.00	0.25	0.20	n. d. ~0.016 ^[14]

注: n. d. 表示未检出(undetectable)

3 结 论

本文建立了微波消解-ICP-MS 测定血浆等生物样品中多种痕量元素的分析方法,该方法操作简便、快速准确、灵敏

度高,需要样品量和前处理所需试剂量均较少,能够降低污染和防止组分的挥发,一次进样可同时测定多种元素。采用 HNO₃-H₂O₂ 微波消解体系易于克服 ICP-MS 测定中元素的干扰,选用双内标元素可以更加有效地补偿基体效应和信号漂移。

参 考 文 献

- [1] Vesterberg O, Alessio L, Brune D. Scandinavian Journal Work Environment and Health, 1993, 19: 19(Suppl. 1).
- [2] White M A, Sabbioni E. The Science of the Total Environment, 1998, 216: 253.
- [3] LI Hong, ZHOU Li-ping, LI Zhong-xi (李虹, 周丽萍, 李中玺). Guangdong Trace Element Science (广东微量元素科学), 2004, 11(8): 9.
- [4] CHEN Hang-ting, CAO Shu-qin, ZENG Xian-jin, et al (陈杭亭, 曹淑琴, 曾宪津, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 339.
- [5] SONG Juan-e, YU Shui (宋娟娥, 于水). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society (质谱学报), 2006, 27(3): 184.
- [6] WANG Li-ping (王丽平). Journal of Anhui Institute of Education (安徽教育学院学报), 2005, 23(16): 83.
- [7] TANG Bo, JIANG Wei, XU Lu-gui, et al (唐波, 蒋伟, 许陆贵, 等). Modern Preventive Medicine (现代预防医学), 2004, 31(2): 273.
- [8] XIONG Yi-jie, OU YANG Li, LIU Ya-qiong, et al (熊依杰, 欧阳荔, 刘雅琼, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2120.
- [9] CHEN Hang-ting, CAO Shu-qin, ZENG Xian-jin (陈杭亭, 曹淑琴, 曾宪津). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2001, 29(5): 592.
- [10] LI Jie, ZHOU Lin-ping (李杰, 周林平). Studies of Trace Elements and Health (微量元素与健康研究), 2007, 24(3): 42.
- [11] Jarvis K E, Gray A L, Houk R S. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS 手册). Translated by YIN Ming, LI Bing (尹明, 李冰, 译). Beijing: Atomic Energy Press (北京: 原子能出版社), 1997. 113.
- [12] Iyengar G V. Radiat. Phys. Chem., 1998, 51, 545.
- [13] ZHANG Li-min (张丽敏). Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases (中华劳动卫生职业病杂志), 2006, 24(1): 51.
- [14] SONG Juan-e, LIANG Yue-qin, YU Shui (宋娟娥, 梁月琴, 于水). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2007, 35(3): 425.
- [15] XU Jun, WEN Hong-li, WEI Fu-sheng, et al (许军, 温宏利, 魏复盛, 等). Science of Guangdong Trace Element Science (广东微量元素科学), 2006, 13(4): 23.

Determination of Thirty Trace Elements in Human Plasma by Microwave Digestion- ICP-MS

ZHANG Lin-lin¹, XING Xiao-ru², WU Guo-ping³, WEI Fu-sheng^{3*}

1. The Civil and Environment Engineering School of University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China

3. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China

Abstract A method for determining 30 trace elements in human plasma was developed by using microwave digestion-ICP-MS. Under the optimized conditions the samples were analyzed by ICP-MS after microwave digestion. The double internal standard elements Rh and Re were used to compensate for matrix suppression effect and sensitivity drift. The analytical results showed that the detection limits of the 30 trace elements were in the range of 0.01-0.68 ng · mL⁻¹. The recovery rates of the studied elements were from 85 % to 119 %. The relative standard deviations (RSD) of the method were in the range of 1.7 % - 10.2 %. The national standard reference material GBW 09131 was analyzed by the described method and the measured element values accorded with the standard values. It is indicated that the method is rapid, simple and accurate for determining trace elements in human plasma.

Keywords Microwave digestion; ICP-MS; Plasma; Trace elements

(Received Jan. 18, 2008; accepted Apr. 22, 2008)

* Corresponding author