

## 现代仪器在泌尿系结石元素分析中的运用

欧阳健明

暨南大学生物矿化与结石病防治研究所, 广东广州 510632

**摘要** 对泌尿系结石所含元素进行准确的分析可为治疗尿石症和预防其复发提供重要的参考, 文章综述了现代仪器分析技术在泌尿系结石元素分析中的运用及其研究进展, 这些技术包括: X射线光电子能谱(XPS)、质子激发X射线发射光谱(PIXE)、能量分散X射线分析(EDX)、电子束探针微区分析(EPMA)、原子发射光谱(AES)、原子吸收光谱(AAS)、电感耦合高频等离子体发射光谱(ICP)、X射线荧光光谱(XRF)及离子选择性电极等。

**主题词** 仪器分析; 泌尿系结石; 元素分析

**中图分类号:** O657, R3   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1000-0593(2006)02-0365-07

泌尿系结石的病因比较复杂, 80%以上的尿石患者病因不清, 对其预防目前也没有十分有效的方法<sup>[1]</sup>。尿石症与地域差别、周围环境、社会生活条件、饮食习惯、全身性代谢紊乱及泌尿系统本身的疾患等有关<sup>[2]</sup>。当前对尿石较为有效治疗手段是体外震波碎石(ESWL)法, 但碎石后的高复发率还很难控制。对尿石所含元素, 特别是尿石核心与外层的元素差异进行分析, 然后追溯尿石的成因, 可为治疗尿石和预防其复发提供重要的依据。

近年来, 许多现代仪器在尿石分析中得到了广泛的运用, 我们曾专题报道了FTIR光谱在尿石定性和定量分析中的应用<sup>[2]</sup>, 本文重点综述X射线光电子能谱(XPS)、质子激发X射线发射光谱(PIXE)、能量分散X射线分析(EDX)、电子束探针微区分析(EPMA)、原子发射光谱(AES)、原子吸收光谱(AAS)、电感耦合高频等离子体发射光谱(ICP)、X射线荧光光谱(XRF)和离子选择性电极等现代仪器分析技术在尿石所含元素分析方面的应用。

### 1 X射线光电子能谱

应用XPS不仅可以直接了解尿石中各原子的电子状态, 而且, 可以一次性同时定性和定量地检测尿石中几乎所有的元素, 且方法简单, 快速<sup>[3, 4]</sup>。

我们<sup>[3, 4]</sup>采用XPS和XRD联合分析研究了广东省东江流域尿石症患者的尿石成分。图1~图3分别为草酸钙结石、尿酸结石和草酸钙-磷酸钙混合型结石的XPS谱及其主要元素的二次扫描谱。在草酸钙结石的XPS谱[图1(a)]中, 只出

现了元素C, Ca和O的特征峰; 在尿酸结石的XPS谱[图2(a)]中, 只存在C, N和O的特征峰外, 没有Ca出现; 而在草酸钙-磷酸钙混合型结石的XPS谱[图3(a)]中, 除出现元

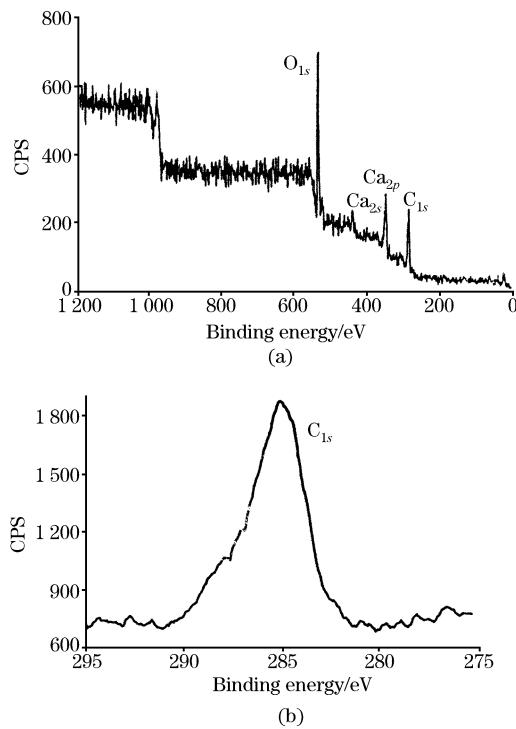


Fig. 1 XPS survey scan for CaOxa stone (a) and the narrow scan of C<sub>1s</sub> (b)<sup>[3, 4]</sup>

收稿日期: 2004-09-23, 修订日期: 2005-02-20

基金项目: 广州市重点科技项目(2001-Z-123-01)、国家自然科学基金(20471024)和广东省“千百十工程”优秀人才培养基金(Q02060)资助  
作者简介: 欧阳健明, 1963年生, 暨南大学生物矿化与结石病防治研究所教授

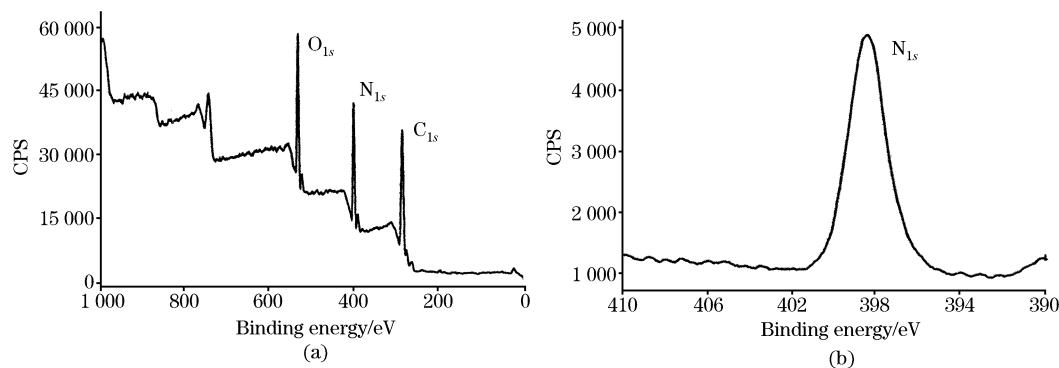


Fig. 2 XPS survey scan for uric acid stone (a) and the narrow scan of N<sub>1s</sub> (b)<sup>[3, 4]</sup>

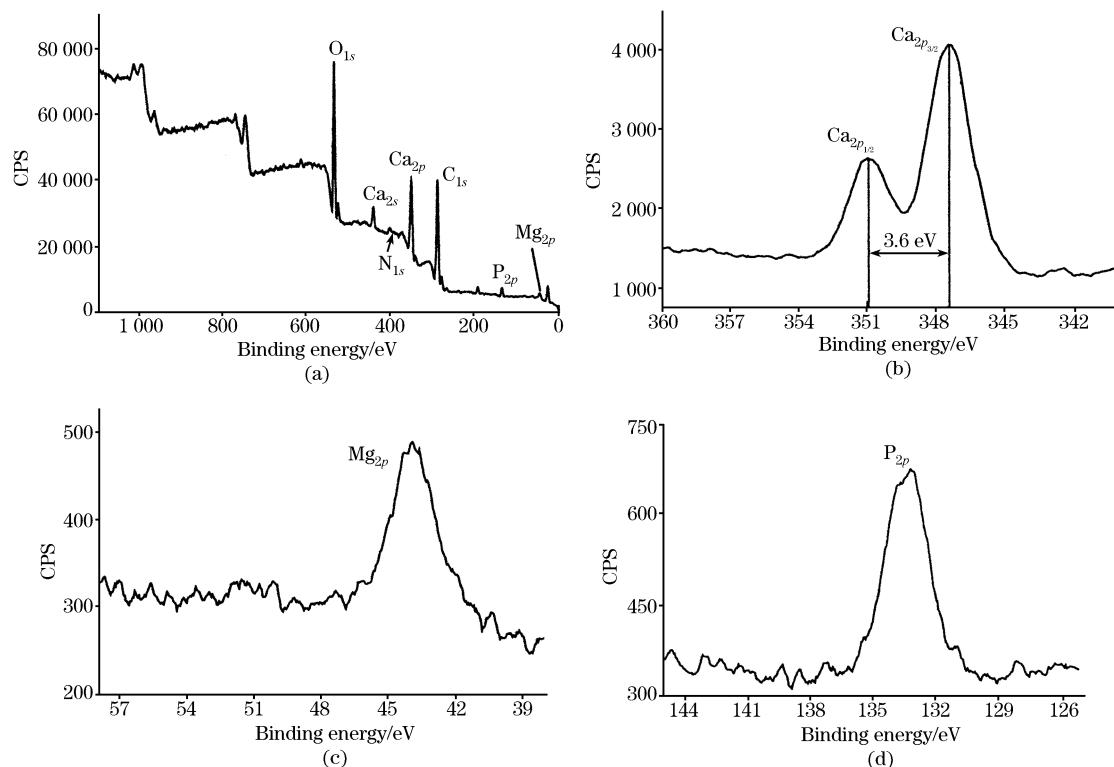


Fig. 3 XPS spectra of mixed urinary stone based on calcium oxalate and calcium phosphates (a) and the narrow scans of Ca<sub>2p</sub> (b), Mg<sub>2p</sub> (c), and P<sub>2p</sub> (d)<sup>[3, 4]</sup>

素 C, Ca 和 O 的特征峰外, 还出现了较弱的元素 P, Mg 和 N 的特征峰, 表明此类尿石样品中可能含有少量磷酸铵镁或尿酸。

在以 C<sub>1s</sub> = 285.00 作荷移校正后, Ca<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 特征峰出现在 347.0~347.9 eV[图 3(b)], 其中 Ca<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 和 Ca<sub>2p<sub>1/2</sub></sub> 相差约 3.6 eV, O<sub>1s</sub> 的电子结合能为 531.8~532.1 eV, 尿酸结石中的 N<sub>1s</sub> 的结合能为 398.4~398.7 eV[图 2(b)], 磷酸盐结石中 Mg<sub>2p</sub> 的结合能为 44.0~44.3 eV[图 3(c)], P<sub>2p</sub> 的结合能为 133.0~133.6 eV[图 3(d)], 可知 Ca, O, Mg, P 的价态分别为 +2, -2, +2 和 +5 价, N 为有机 N。

在草酸钙-磷酸钙混合型结石的 XPS 谱中, N<sub>1s</sub> 为 399.7~400.4 eV, 明显大于尿酸结石中 N<sub>1s</sub> 的结合能(一般小于 399 eV)。这是因为阳离子铵盐(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)中的 N 质子化, 其电

子云密度比有机 N 的电子云密度小, 因而 N<sub>1s</sub> 结合能增加; 而在尿酸中, N 原子未质子化, 并与相邻的 C=C 形成大 II 键, 因此 N<sub>1s</sub> 的结合能相对较小。这表明, 根据 N<sub>1s</sub> 的大小, 可以作为判断含氮尿石是磷酸铵镁还是尿酸的重要依据之一。

根据各元素 XPS 特征峰面积的相对大小, 可以定量地计算出尿石中 C, Ca, P, Mg, N, O 等元素的相对含量, 其计算公式为

$$Y_1/Y_2 = (I_1 \times S_2)/(I_2 \times S_1)$$

其中, Y<sub>i</sub> 为原子比, I<sub>i</sub> 为第 i 个元素的峰面积, S<sub>i</sub> 为第 i 个元素的灵敏因子, S<sub>C<sub>1s</sub></sub> = 0.31, S<sub>Ca<sub>2p</sub></sub> = 1.88, S<sub>P<sub>2p</sub></sub> = 0.51, S<sub>Mg<sub>2p</sub></sub> = 0.16, S<sub>N<sub>1s</sub></sub> = 0.49, S<sub>O<sub>1s</sub></sub> = 0.72。

从 6 例草酸钙-磷酸钙混合型尿石中 Ca : C 的比例接近

草酸钙( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ )中的 $\text{Ca} : \text{C}$ 比 $1/2$ , 说明这些尿石成分均以草酸钙为主, 但还有少量其他盐存在<sup>[4]</sup>。

## 2 质子激发 X 射线发射光谱

质子激发 X 射线发射光谱(PIXE)是利用加速质子去撞击所测试样, 诱发试样发射出 X 射线, 然后分析这种 X 射线光谱, 即可鉴定此试样的化学成分。PIXE 是鉴定痕量元素存在的一种强有效手段, 可以直接在试样上进行。

图 4 为 1 例肾结石的 PIXE 谱<sup>[5]</sup>, 表明其含有 Ca, Fe, Cu 和 Pb 四种金属元素。图 5 为采用 PIXE 方法沿尿石剖面从核心到表层逐层分析得到的元素 Ca, Mg 和 P 的含量结果<sup>[6]</sup>, 由于尿石中 Ca 以羟磷灰石、鸟粪石或草酸钙形式存在时, 其 Ca/P 比值不同(见表 1), 因此, 从图 5 分析可以得出: 在尿石中心部位( $0\sim 1$  mm)主要为鸟粪石, 而最外层( $8\sim 8.5$  mm)则主要为羟磷灰石。PIXE 技术能够使我们详尽地了解尿石不同部位所含元素及其相对含量的差异, 这可以弥补尿石常规分析方法如 XRD, FTIR 等只能得到统计学数据而不能精确地分辨出尿石不同部位成分的缺陷<sup>[2-4]</sup>。

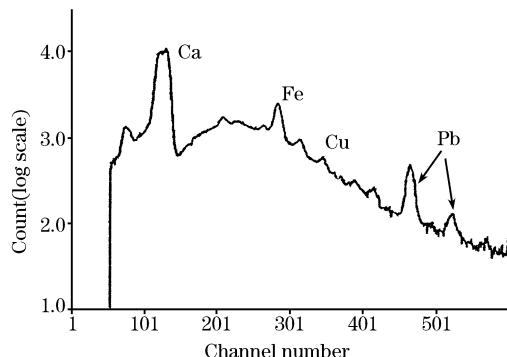


Fig. 4 PIXE spectrum of a renal stone<sup>[5]</sup>

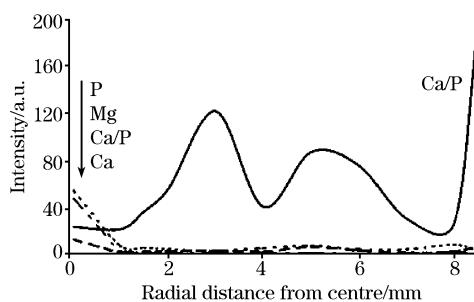


Fig. 5 The PIXE data for calcium, magnesium and phosphorus along the radius of the urolith segment. The calcium/phosphorous ratio is shown as a percentage<sup>[6]</sup>

Table 1 Summary of the percentage by mass of the three elements of interest<sup>[6]</sup>

矿物名称	化学计量分子式	Ca/%	Mg/%	P/%	Ca/P
鸟粪石	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0	9.8	12.7	0
羟磷灰石	$\text{Ca}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	39.8	0	18.5	2.15

## 3 电子探针显微分析

电子探针显微分析(EPMA)是利用经过加速和聚焦的极细的电子束(直径约 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ )作为探针, 去激发试样中某一微小区域, 使其发出特征 X 射线, 测定该 X 射线的波长和强度, 即可对该区域所含的元素作定性或定量分析。EPMA 可分析体积只有几个立方微米的样品, 除 H, He, Li, Be 等几个较轻元素外, 其他元素几乎都可用 EPMA 进行定性定量分析。

Ohnishi 等<sup>[7]</sup>用 EPMA 对不同性别大鼠体内尿石中元素分布进行了分析, 发现在尿石剖面的中央部位, S 和 K 的含量较高; 而 P 和 Ca 主要分布在尿石的外表层。

图 6 为以尿石剖面的外表层为起点, 向尿石核心逐层分析测得的 S, K, P 和 Ca 四种元素的浓度变化曲线<sup>[7]</sup>, 图 6(a)中实线和虚线分别为 S 和 P 的浓度变化曲线, 图 6(b)中实线和虚线分别为 K 和 Ca 的浓度变化曲线, 可见, 在尿石中央部位 S 和 K 的含量较高, 而在尿石外表, P 和 Ca 含量较高。

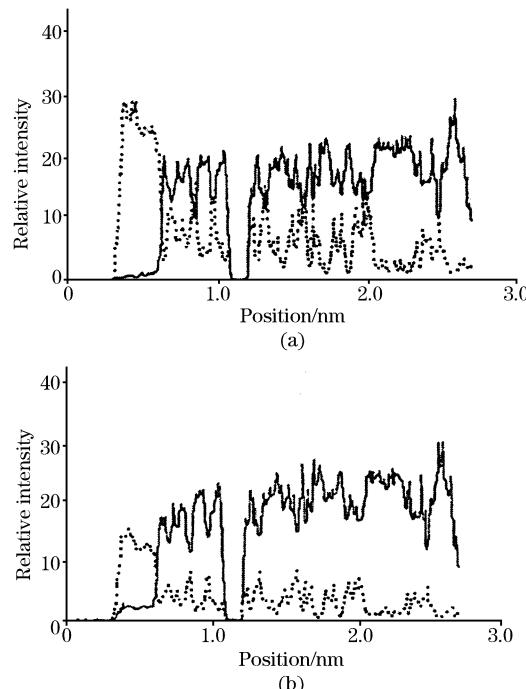


Fig. 6 Relative intensities of the elements as a function of the position which from the surface layer to core

(a), Solid line: sulfur; dotted line: phosphorus;

(b), Solid line: potassium; dotted line: calcium<sup>[7]</sup>

## 4 能量分散 X 射线分析

在能量分散 X 射线分析(EDX)中, 探测器所接收的是由试样中所有元素的发射光谱线组成的未色散的二次线束。探测器把所接收的 X 射线光子变成幅度与光子能量成正比的电流脉冲, 脉冲高度及其强度可作为定性和定量分析的依

据。

EDX 用于尿石分析时, 常与其他方法联用。Escalar 等<sup>[8]</sup>用 EDX 与扫描电子显微镜(SEM)联合分析了人和狗的胱氨酸结石。胱氨酸尿石的主要成分为胱氨酸晶体, 还含有部分的磷灰石及鸟粪石。六边形棱柱状的胱氨酸结石主要显示为硫(S)的衍射峰; 小圆球状的磷灰石仅有磷(P)和钙(Ca)的衍射峰; 鸟粪石仅有 P 和镁(Mg)的衍射峰; 此外, 少量的胱氨酸尿石中还含有透钙磷石及草酸钙。

磷酸盐、硫酸盐和硅酸盐虽然不是尿石中最主要的成分, 但却常常出现在不同类型尿石中。由于这些盐的 FTIR 谱易与碳酸钙吸收带重叠, 因此, 用 FTIR 很难在原样品上把它们鉴定出来, 但采用 EDX 和 FTIR 联合分析法, 通过测定煅烧后的尿石残渣, Diaz-Espíneira 等<sup>[9]</sup>很好地鉴定和区分了六例尿石中的上述几种盐。

## 5 原子发射光谱

原子发射光谱(AES)是根据受激发的物质所发射出的光谱来判断物质的组成。当处于基态( $E_0$ )的原子受到外能作用时, 核外电子跃迁至较高的能级( $E_n$ ), 即处于激发态。激发态原子不稳定, 以辐射的形式释放出能量后跃迁至低能级或基态。由于不同元素的原子结构不同, 受激发后所能辐射出的特定波长不同, 根据这一特征可用于元素的定性分析<sup>[10]</sup>。

AES 用于定量分析时, 谱线的强度( $I$ )与被测元素浓度( $c$ )存在如下关系:  $I = ac^b$ , 式中,  $a$  与  $b$  为常数,  $a$  为与试样组成、试样蒸发和激发过程等有关的参数,  $b$  是自吸系数<sup>[10]</sup>。

Palusziewicz 等<sup>[5]</sup>用 AES 定量分析了尿石中的痕量元素铅, 并分析了铅浓度与周围环境间的关系, 结果表明, 不同类型尿石中均含有不等量的 Pb(见表 2), 且铅的含量与尿石类型有关。钙盐类尿石中铅含量较其他类型尿石中的高, 这可能是由于  $Pb^{2+}$  与  $Ca^{2+}$  都是二价离子, 且  $Pb^{2+}$  (0.12 nm) 与  $Ca^{2+}$  (0.099 nm) 离子的半径差别也不大, 因而尿石中的  $Ca^{2+}$  可被  $Pb^{2+}$  取代所致。

人体组织内存在一些痕量元素, 并在组织器官的正常运作中扮演着重要角色。Hofbauer 等<sup>[11]</sup>认为, 痕量元素可能通过其在酶催化反应过程中的特殊作用而影响尿石的形成。但目前就尿石中存在的这些痕量元素是否是从尿液中简单沉积而来及这些元素是否影响肾小管细胞内钙的代谢过程仍不清楚。此外, 由于环境污染或不同元素间的化学作用, 人体

Table 2 Lead concentration in different categories of renal stones<sup>[5]</sup>

尿石主要组分	占尿石总数百分比/%	Pb 浓度/ $10^{-6}$
磷酸钙	6	$42.5 \pm 10.5^*$
草酸钙和 磷酸钙混合物	40	$37.9 \pm 4.6$
一水草酸钙和 二水草酸钙混合物	23	$17.2 \pm 2.5$
鸟粪石	10	$7.3 \pm 0.9$
草酸钙和尿酸混合物	7	$7.0 \pm 1.2$
尿酸	14	$2.2 \pm 0.6$

\* Mean  $\pm$  SD

内常会存在一些有毒元素, 通过定性定量分析尿石中所含的痕量元素, 能在临幊上帮助诊断和评定尿石的成因。

## 6 原子吸收光谱

原子吸收光谱(AAS)是基于从光源发出的待测元素的特征辐射通过样品蒸气时, 被待测元素基态原子所吸收, 根据辐射的减弱程度计算样品中被测元素的含量<sup>[10]</sup>。原子吸收光谱法灵敏度很高, 火焰原子吸收法的灵敏度是  $10^{-6}$  到  $10^{-9}$  g, 石墨炉原子吸收法绝对灵敏度可达  $10^{-12} \sim 10^{-14}$  g, 因此 AAS 可用于尿石中痕量元素的定性和定量分析。

Durak 等<sup>[12]</sup>用 AAS 分析了 29 例泌尿系结石中所含的 Mg 及其他痕量元素 Zn, Cu, Fe, Cd 和 Pb 的含量, 并与健康人头发中所含的这些元素含量进行了比较, 如表 3 所示。在第一组草酸钙结石和第二组草酸钙-尿酸混合结石中, Zn 的平均浓度要比头发中的浓度低, 但 Mg 的含量明显比头发中高, 结石和头发中 Cu, Pd, Cd 和 Fe 的浓度没有明显差异; 在第三组草酸钙-磷酸钙混合结石中, Zn, Mg, Cu, Cd 及 Fe 的浓度均要比头发中的高, 但 Pb 的浓度差别不大; 第四组磷酸铵镁结石中, Zn 和 Mg 的浓度要比头发中的高, 但 Pb 和 Fe 的浓度要低于头发中的浓度, Cu 和 Cd 的浓度差别不大; 第五组胱氨酸结石中, Zn, Cu, Pd, Cd 及 Fe 的浓度要比头发中的低, Mg 浓度无明显差异。从上述结果可以看出, 除胱氨酸结石外, 其他几组结石所含有的 Mg 的浓度都比头发中的高, 这可能暗示着 Mg 在结石形成过程中扮演着重要的角色。不同地域, 由于生活环境和生活方式的差异, 体内微量元素的含量差异较大, 尿石的发病概率可能与之有关系<sup>[13]</sup>。

Table 3 The content of Mg, Zn, Cu, Fe, Cd and Pb in different type urinary calculi<sup>[12,14]</sup>

尿石组分	第一组( $n=9$ )	第二组( $n=5$ )	第三组( $n=5$ )	第四组( $n=5$ )	第五组( $n=5$ )	头发中 <sup>[13]</sup>
	草酸钙结石	草酸钙-尿酸混合结石	草酸钙-磷酸钙混合结石	磷酸铵镁结石	胱氨酸结石	
Zn	$82.7 \pm 17.3^*$	$58.0 \pm 7.1$	$475 \pm 140$	$239 \pm 22$	$12.4 \pm 2.2$	$226.6 \pm 102.8$
Mg	$602.9 \pm 30.0$	$510.0 \pm 27.9$	$1557 \pm 104$	$5317 \pm 529$	$155.1 \pm 15.3$	$173 \pm 54.5$
Cu	$17.0 \pm 1.6$	$15.3 \pm 1.8$	$37.8 \pm 5.1$	$16.1 \pm 2.5$	$7.0 \pm 1.2$	$11.9 \pm 3.0$
Fe	$82.0 \pm 12.8$	$73.3 \pm 8.6$	$161.4 \pm 16.4$	$40.9 \pm 5.2$	$28.4 \pm 3.1$	$78.8 \pm 12.9$
Cd	$2.0 \pm 0.3$	$1.8 \pm 0.2$	$3.1 \pm 0.5$	$1.5 \pm 0.4$	$1.0 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.0$
Pb	$58.9 \pm 8.9$	$31.1 \pm 1.3$	$35.9 \pm 4.1$	$18.0 \pm 2.2$	$3.2 \pm 0.8$	$44.7 \pm 0.30$

\* mean  $\pm$  SD

董峻岭等<sup>[15, 16]</sup>用 AAS 分别测定了吉林省尿路结石患者尿石、患者发样及患者居住地区土壤中的部分相关元素的含量(见表 4), 讨论了三者之间的关系。尿石中 Pb, Cd 这两种有害元素的含量明显高于患者发样及患者居住地区土壤中相关元素的含量, 表明 Pb, Cd 可能促进尿石的形成; 随机剪取 20 例尿路结石病人和 20 例正常人的发样, 发现病人发样中 Ca, Na, Mg, Zn, Fe 含量均低于正常人(见表 4), 但差距如此之大( $P < 0.01$ ), 本文认为尚需进一步的商讨。尿石患者头发中钙含量与尿石中的钙含量呈负相关, 提示患者体内

存在 Ca 的代谢异常, 从外界摄入的 Ca 不能被很好地吸收, 钙贮存减少, 尿钙排出增加而大量存在于尿液中, 加速结石的形成。结石高发地区土壤含钙高, Zn, Fe, Mg 等微量元素含量低, 故而推测生长的农作物元素含量也存在类似的变化, 结石病人饮食、饮水中元素比例失调, 肠道  $\text{Ca}^{2+}$  吸收增加, 导致血清  $\text{Ca}^{2+}$  升高, 出现高尿钙, 引发尿路结石, 其他元素同时参与或诱发结石的形成。因此对于居住在此地区的人群, 适当限制钙的摄入, 调整体内微量元素的含量, 对结石病的预防可能有实际意义。

Table 4 The content of related elements in urinary stones, patient with urolith and control as well as carbonate soil in Jinlin province, respectively, ( $w_B/10^{-6}$ )<sup>[15, 16]</sup>

元素	不同成分结石					正常人发样*	结石患者发样*	土壤(碳酸盐黑钙土)
	六水磷酸铵镁	一水草酸钙	尿酸铵	二水草酸钙 +碳酸磷灰石	胱氨酸			
Ca	178	299	824	299	627	700±100	71.1±12.8	4.5
Na	274	171	200	196	182	360±40	7.69±1.10	1.2
Mg	538	0.9	1.0	0.9	0.5	135±20	1.37±0.21	0.34
Zn	46.2	12.8	17.2	26.5	53.8	130±20	2.04±0.24	31.9
Fe	10.5	3.6	2.5	5.7	2.5	40±10	0.59±0.18	1.67
Cd	34	20	8.3	48.9	19.2	<0.1	15.1±1.23	0.092
△Pb	187	4.5	89.7	184	6.1	<10	18.4±5.9	10.8

△Pb,  $w_B/10^{-9}$ ; \* mean±SD

## 7 电感耦合高频等离子体发射光谱

电感耦合高频等离子体发射光谱(ICP)是将试样在等离子体光源中激发, 使待测元素发射出特征波长的辐射, 然后测量其强度而进行定量分析的方法。

Ohnishi 等<sup>[7]</sup>用 ICP 技术对比分析了不同性别大鼠体内尿石的部分元素的含量(见表 5), 结果表明, K, S, Ca 和 P 等是组成结石的主要元素, Mg 和 Na 次之。其中 K 含量较高是因为大鼠的食物中含有联苯, 其在大鼠体内代谢产物为 4-羟基联苯-*o*-硫酸钾所致。

Table 5 Content of inorganic elements in urinary calculi in male and female rats determined by ICP<sup>[7]</sup>

元素	含量/%	
	雄性(n=3)	雌性(n=2)
钾(K)	9.74±0.25*	9.19, 10.40
硫(S)	8.04±0.35	7.70, 8.78
钙(Ca)	5.17±0.89	8.60, 4.31
磷(P)	4.01±0.94	5.05, 3.02
镁(Mg)	1.40±0.41	0.72, 0.83
钠(Na)	0.14±0.02	0.46, 0.14
合计	28.50	31.72, 27.48

\* Mean±SD

对苯二甲酸(TPA)可诱导大鼠产生膀胱结石, 并由结石机械刺激引起膀胱癌等疾病。漆少廷等<sup>[16]</sup>利用 ICP 等方法分析了 TPA 诱导的大鼠尿石的组分, 大鼠膀胱结石和肾结

石的常量元素 Ca( $161\sim175 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  结石)、P( $561\sim453 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  结石)组成基本一致, 微量元素组成略有不同。结合元素分析和红外光谱的分析结果, 表明结石主要由 C, H, N, Ca, P 等元素构成, 两种结石中均含有对位取代的苯环化合物、亚硝基化合物以及铵盐、碳酸盐等, 但没有发现 TPA 原形存在, 表明 TPA 在体内经过了代谢, 不完全以原形排出体外。

## 8 X 射线荧光光谱

利用能量足够高的 X 射线(或电子)照射样品, 激发出来的光叫 X 射线荧光。利用 X 射线荧光光谱(XRF)分析技术可鉴定尿石中所含的元素, 测定时不需破坏尿石样品的原有状态, 且用量很少; 除最轻的几个元素外都能分析, 且不受元素价态的限制; 此外, XRF 谱线数目少, 波长和原子序数关系简单, 与化学分析法相较, 它更简便快速。

Cesareo 等<sup>[17]</sup>用光电子激发 XRF 对草酸钙、磷酸钙、尿酸及胱氨酸等四种不同类型的尿石所含的痕量元素 Fe, Zn, Pb, Cr 和 Mn 进行了定性和定量分析。结果表明, 在所检测的 5 例草酸钙结石和 7 例磷酸钙结石中都检测到了 Zn, 其平均浓度分别为 35 和  $20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 大多数草酸钙结石和磷酸钙结石中都有 Pb 存在; 胱氨酸和尿酸结石中的痕量元素要略少于在草酸钙和磷酸钙结石中。

Singh 等<sup>[18]</sup>用 XRF 对印度新德里地区收治的肾结石进行了元素分析, 表明其中含有 Mg, Ca, P, S, K, Al 和 Si 等元素(见图 7)。

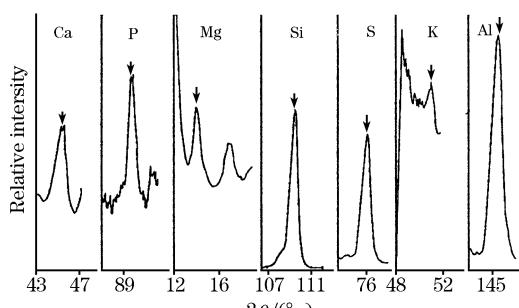


Fig. 7 XRF pattern of a renal calculi<sup>[18]</sup>

## 9 离子选择性电极法

邹翠英等<sup>[19, 20]</sup>用氟离子选择性电极法测定了尿石中存在的微量氟, 其方法是用  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HClO}_4$  溶液溶解尿石样品, 使氟游离出来。26 例尿石样品中氟的含量为  $65 \sim 7940 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。高氟饮水地区尿石发病率较高, 推测氟可能对尿石形成具有促进作用, 是尿石的诱发因素之一。尿石的核、基体、表层的含氟量基本相同, 表明氟在尿路结石形成

的三个阶段(成核、聚集、生长)中起同等重要的作用。人体不同部位尿石的含氟量的统计分析结果表明: (1)肾盂结石的含氟量远远比肾脏结石、输尿管和膀胱结石高, 差异显著 ( $0.01 < P < 0.05$ ); (2)肾脏结石的含氟量与输尿管、膀胱结石间无显著性差异 ( $P > 0.05$ ); (3)输尿管结石与膀胱结石间无显著性差异 ( $P > 0.05$ )。此外, 不同颜色尿石的含氟量差异很大, 大部分颜色浅的含氟量高, 颜色深的含氟量低<sup>[20]</sup>。

尿石中的羟磷灰石 [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] 中的  $\text{OH}^-$  可被  $\text{F}^-$  取代而形成氟磷灰石 [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ]。由于  $\text{F}^-$  的离子半径 (0.136 nm) 小于  $\text{OH}^-$  的离子半径 (0.157 nm), 使生成的氟磷灰石比羟磷灰石更稳定, 故可推测, 在尿路结石形成过程中, 羟磷灰石的  $\text{OH}^-$  能被  $\text{F}^-$  取代, 形成更稳定的  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  存在于尿石中。此外, 肾脏是身体的主要排氟器官, 当体内氟含量增加时, 尿中的  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{F}^-$  易形成很难溶的  $\text{CaF}_2$  晶体。根据晶体共沉淀原理, 即一种盐类的晶体沉淀可引起另一种盐类的共沉淀, 可推测  $\text{CaF}_2$  有利于其他晶体(如羟磷灰石、尿酸盐、草酸钙和磷酸钙等)沉淀, 加快尿路结石的形成, 这与高氟地区尿路结石发病率也高的流行病调查结果完全一致<sup>[20]</sup>。

## 参 考 文 献

- [1] Goldfarb D S. Kidney Int., 2003, 63: 1951.
- [2] TAN Yan-hua, OUYANG Jian-ming, MA Jie, FENG Hai-hua, HUANG Feng(谭燕华, 欧阳健明, 马洁, 冯海华, 黄峰). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 700.
- [3] OUYANG J M. Spectroscopy Letters, 2004, 37(12), in press.
- [4] OUYANG Jian-ming(欧阳健明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 391.
- [5] Palusziewicz C, Galka M, Kwiatek W, et al. Biospectroscopy, 1997, 3: 403.
- [6] Sperrin M, Rogers K, Lane D, et al. Mater. Sci.: Mater. Med., 2002, 13: 7.
- [7] Ohnishi M, Yajima H, Yamamoto S, et al. Chem. Res. Toxicol., 2000, 13(8): 727.
- [8] Escolar E, Bellanato J. Biospectroscopy, 1999, 5(4): 237.
- [9] Diaz-Espinera M, Escolar E, Bellanato J, et al. Res. Vet. Sci., 1997, 63(1): 93.
- [10] ZHANG Jian-rong, QI Ling, FANG Hui-qun(张剑荣, 戚苓, 方惠群). The Experiment of Instrumental Analysis(仪器分析实验). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社). 1999. 16, 39.
- [11] Hofbauer J, Steffan I, Hobarth K, et al. J. Urol., 1991, 145: 93.
- [12] Durak I, Kilic Z, Perk H, et al. Eur. Urol., 1990, 17(3): 243.
- [13] Sreenivasa Rao K, Balaji T, Prasada Rao T, et al. Spectrochimica Acta, Part B, 2002, 57: 1333.
- [14] Sorenson J R, Melby E G, Nord P J, et al. Arch. Environ. Health, 1973, 27: 36.
- [15] DONG Jun-ling, ZHANG Pei-ping, LIU Li-hua, et al(董峻岭, 张培萍, 刘丽华, 等). J. Changchun Univ. Sci. Tech.(长春科技大学学报), 2000, 30(1): 94.
- [16] QI Shao-ting, WANG Xin-ru, XU Xi-kun, et al(漆少廷, 王心如, 徐锡坤, 等). J. Hyg. Res.(卫生研究), 2002, 3(2): 76.
- [17] Cesareo R, Bisceglie V, Pedraza L J, et al. Br. J. Urol., 1986, 58(3): 253.
- [18] Singh S, Singh V R, Dhawan U. J. Mater. Sci. Lett., 1999, 18: 2001.
- [19] ZOU Cui-ying, LI Ji-xue, LUO Wang-mei, et al(邹翠英, 李吉学, 骆望美, 等). J. Nanjing Military Med. Coll.(南京军医学院学报), 1995, 17(4): 259.
- [20] LI Ji-xue, ZOU Cui-ying, LUO Wang-mei, et al(李吉学, 邹翠英, 骆望美, 等). Clin. J. Med. Officer(临床军医杂志), 1996, 24(4): 16.

# Application and Research Progress of Element Analysis of Urinary Calculi Using Modern Instruments

OUYANG Jian-ming

Institute of Biomineralization and Lithiasis Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China

**Abstract** The analysis of elements of urinary stones can provide significant reference for the treatment and prevention of recurrence of urolithiasis. In the present paper, the application and research progress of element analysis of urinary stones by means of modern instruments were summarized. These techniques include X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), proton induced X-ray emission(PIXE), energy dispersive X-ray analysis (EDX), electron microprobe analysis(EMPA), atomic emission spectroscopy(AES), atomic absorption spectroscopy(AAS), inductively coupled plasma spectroscopy(ICP), X-ray fluorescence(XRF), and ion selective electrode, etc.

**Keywords** Instrumental analysis; Urinary stone; Element analysis

(Received Sep. 23, 2004; accepted Feb. 20, 2005)

## 第十四届全国分子光谱学学术会议(第一论通知)

### 会议简介

“第十四届全国分子光谱学学术会议”由中国化学会物理化学委员会和中国光学会光谱委员会联合主办、吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室承办,定于2006年7月8~11日在长春召开。届时,会议将就分子光谱基础研究和应用技术等进行广泛的学术交流,同时将邀请国内外知名学者对有关学术领域的热点问题做报告,会议将组织各类专题讨论和学术交流。

本次会议是我国分子光谱界的又一次聚会和高水平、高信息容量的学术交流。竭诚欢迎全国高等院校、科研机构和产业部门从事分子光谱研究和应用开发的同事和朋友们来吉林大学参加会议,交流最新研究成果,推进分子光谱基础研究和应用技术在国民经济和高新技术开发中的广泛应用和技术转化。我们真诚期待着国内外同行在2006年7月相聚在美丽的北方城市——长春。

### 征文范围

分子光谱理论研究、激光光谱测量、红外、拉曼、振动、紫外、可见、发射、吸收、X射线荧光光谱等在冶金、地质、机械、环保、国防、医药、农林、化工、商检及其他各领域的最新研究成果、学科发展前沿和进展。论文内容未在期刊杂志上发表过或其他全国或国际会议宣读过。具体涵盖下述各方面:

1. 理论研究(振动分析, 分子动力学/量子化学计算和结构, 光谱线型和强度)
2. 超快现象、时间分辨、非线性效应
3. 二维相关光谱
4. 近红外光谱
5. 表面等离子共振(SPR)技术
6. 表面增强光谱(红外、拉曼、荧光光谱)
7. 红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱、磷光光谱、紫外-可见吸收光谱、激光光谱、光谱成像技术等在催化及表面/界面科学、分析化学、生物科学、医学、药学、新材料、矿物、地学、工业过程、环境和其他领域的应用。

### 征文要求

提交论文扩展摘要一份,纸张大小用A4纸版式(用Office word软件排版,页边距为2cm,单倍行距)。扩展摘要按以下顺序排版:文题(三号黑体居中);作者(四号仿宋居中);单位(小四号宋体居中,含所在省市、邮政编码、电子邮址(如有);论文的创新性,研究意义与结果(五号宋体);主题词和主要参考文献(自版芯左起,五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片,图题、图注和表题、表注一律用英文表述。具体投稿要求可参看模板及《光谱学与光谱分析》征稿简则。届时请您登陆我们的网站,将您要提交的论文通过网页上传给我们。也可以通过信件方式投稿。稿件一经录用,将由《光谱学与光谱分析》以增刊形式全文发表。

(下转第383页)