

# 微波溶样 ICP - MS 法测定鼠肝中超痕量镧

刘虎生 王小燕 欧阳荔 王耐芬  
(北京大学公共卫生学院 北京 100083)

**[摘要]**采用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HClO}_4$  混合酸微波解样品,电感耦合等离子体质谱 (ICP - MS) 直接测定鼠肝中超痕量镧。对等离子体质谱测定条件进行了最佳化选择。选用铑 (Rh) 无素作为内标,可补偿基体影响和仪器漂移。方法检出限为 0.007 ng/mL,样品加标回收试验的回收为 96% ~ 103%,相对标准偏差 (RSO) 为 1.8% ~ 2.7%。

**关键词:**鼠肝 微波溶样 ICP - MS 超痕量镧

随着稀土在工业、农牧业以及日常生活中应用,稀土元素通过环境接触和食物链进入动物和人体,因此带来的与生物环境和非生物环境密切相关的残留、积累等问题越来越引起人们的关注<sup>[1]</sup>。王耐芬等<sup>[2]</sup>曾用 ICP - MS 法测定人发标样 GBW09101a 和小麦粉标样 GBW08503 中稀土元素,能检测到质量分数  $10^{-9}$  量级的单一稀土元素。本工作为配合国家自然科学基金资助项目“稀土毒理效应研究”,对鼠肝中超痕量镧的 ICP - MS 测试方法进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

北京美诚科贸集团生产的 WR - 1 型微波炉,输出功率 800 W,额定工作压力 1.2 MPa,计算机程序控制。Elan5000 型 ICP 质谱仪(美国 Perkin - Elmer Sciex 公司)。所用试剂均为高纯,水为 18M 高纯水。

### 1.2 标准溶液的配制

移取一定量的 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  La 标准贮备液(国家标准的物质研究中心提供),用体积分数为 1%  $\text{HNO}_3$  稀释,配制成 0 ng/mL La + 10 ng/mL Rh 混合标准溶液。

### 1.3 鼠肝样品溶液的制备

由北京大学医学部毒理系选择了 3 级 Wistar 大鼠作为实验鼠,分为低 (2 mg/kg)、中 (20 mg/kg) 和高 (200 mg/kg) 3 个染毒剂量组,每组 8 只;阴性对照组(溶剂 18M 高纯水) 8 只。经口染毒含  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  食料 6 个月后,按规定方法取样,选择不同剂量组实验鼠的肝脏,用 18M 高纯水在尼龙筛上淋洗,并吸去附着的水分,置于预先清洗干净的玻璃皿中。称取鼠肝样品约 0.5 g (精确至 0.0001g),置入微波消解内罐内,加入 1.5 mL  $\text{HNO}_3$  和

0.2 mL HClO<sub>4</sub>, 把内罐放入外罐中, 加盖密封后, 置入微波炉内, 计算机程序控制 4 工步微波消解 10 min, 冷却后, 把消解液定量转入 5 mL 容量瓶中, 加入 250 μL Rh 内标液 (200 ng/mL Rh), 用高纯水定容至 5 mL, 供 ICP-MS 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ICP 质谱参数的选择

对 ICP 的 RF 功率、载气流量、采样深度、离子透镜参数、停留时间等进行了最佳化选择。在此条件下, La 的单电荷离子强度最大, 而氧化物、氢氧化物离子的产离最低, 而且灵敏度高、检出限好, 基本消除基体效应和其它干扰, 使测定结果准确可靠。表 1 给出的 ICP 质谱操作条件是根据实验获得的最佳参数。

表 1 ICP-MS 操作条件  
Tab1. ICP-MS Operating Conditions

ICP 参数	MS 参数	接口参数	测量参数
RF 功率 100 W	分析室真空 $1.1 \times 10^{-3}$ Pa	采样深度 9 mm	分辨率 0.8 u
冷却气 15 L/min	CEM 电位 - 3.2 KV	采样锥孔径 1.0 mm	停留时间 30 ms
辅助气 0.8 L/min	离子透镜 B50	载取锥孔径 0.9 mm	重复次数 3
载气 0.75 L/min	P48		测量/峰 3
	E <sub>1</sub> 38		
样品提升量 1.0 mL/min	S <sub>20</sub>		La139

### 2.2 检出限

在仪器最佳操作条件下, 用体积分数 1% 的 HNO<sub>3</sub> 空白液连续测定 20 次, 其结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值, 即为检出限。本法的检出限为 0.007 ng/mL, 灵敏度为 5090 CPS/1 ppb。

### 2.3 鼠肝样品的分析结果

把 0 ng/mL La + 10 ng/mL Rh 混合标准溶液作为低标, 10 ng/mL La + 10 ng/mL Rh 混合标准溶液作为高标, 进行两点标准化。把制备好的鼠肝样品溶液和空白液分别引入 ICP 离子源, 用四极杆质谱进行测定, 其分析结果见表 2。由表 2 可见鼠肝中 La 的蓄积量随染毒剂量增加而增高, 而且, 雌鼠肝中 La 的蓄积量大于雄鼠肝中 La 的蓄积量。

表 2 鼠肝中 La 的分析结果  
Tab2. Analytical results of La in rats liver

剂量组 (mg/kg)	雌鼠肝脏 (ng/g)	雄鼠肝脏 (ng/g)
对照组	2.53	1.05
2	80.2	5.49
20	302.4	28.0
200	909.1	486.3

#### 2.4 鼠肝样品中 La 的加标回收试验

为了验证方法的可靠性,对鼠肝样品中 La 进行了加标回收试验。试验结果见表 3。

表 3 鼠肝中 La 的加标回收试验(n = 6)

原含量 (ng/g)	加入量 (ng/g)	测得值 (ng/g)	回收率 (%)	RSD (%)
1.05	1.0	2.01	96	2.7
28.0	30.0	58.5	102	2.4
302.4	300.0	611.4	103	1.9
909.1	900.0	1818.1	101	1.8

由表 3 可见,加标回收率在 96% ~ 103% 之间,相对标准偏差(RSD)为 1.8% ~ 2.7%,说明本法符合分析要求。

#### 2.5 质控样 GBW09101a 标样的分析结果

为了考核本法的准确性,选用 GBW09101a 人发标样进行了验证试验。实验结果表明,La 的测得值( $13.3 \pm 0.5$  ng/g)与标准值( $13.4 \pm 1.8$  ng/g)很好地吻合,说明本法准确可靠。

### 3 小结

ICP-MS 是一种特别适合于生物样品中起痕量稀土元素测定的分析方法。由于生物样品中稀土元素含量极低,分析过程中空白值的控制尤为重要。选用内标 Rh 元素可有效地补偿样品中的基体效应和仪器灵敏度漂移。方法简便快速,适于推广应用。

### 参 考 文 献

- 1 刘书娟,王立军,章申.应用生态学报,1997,8(1):55
- 2 王耐芬,刘虎生,卢国程.现代仪器,2000,2:10

## Determination of Ultra - trace Lanthanum in Rats Liver by Microwave Digestion ICP - MS

Liu Husheng ,Wang Xiaoyan ,Quyang Li ,Wang Naifen  
(School of Public Health ,Peking University ,Beijing 100083 ,China)

Received 2001 - 12 - 20

### Abstracts

A microwave digestion ICP - MS method for direct determination of ultra - trace Lanthanum in rats liver was developed. Rapid and Complete dissolution of the rats liver was achieved with a mixture of nitric acid and perchloric acid by microwave digestion. The detection limit of Lanthanum is 0.007 ng/ mL ,the recoveries for spiking Samples are 96 % to 103 % ,RSD are 1.8 % to 2.7 % ,respectively.

Keywords :Rat liver ;Microwave digestion ;ICP - MS ;Ultra - trace ;Lanthanum