

ICP-AES 法测定西藏大骨节病区及非病区饮用水中的微量元素

李顺江^{1,2}, 杨林生^{1*}, 王五一¹, 胡霞³, 李永华¹, 李海蓉¹, 王丽珍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 100039
- 3. 北京师范大学资源学院, 北京 100875

摘要 运用 ICP-AES 法准确测定了西藏地区大骨节病区和非病区中沟水、河水、泉水和溪水等四种饮用水中 Cu, Zn, Fe, Ca, Mg, Mn, Al, K, Ba, P, Sr, Cd, V, Cr, Ni, Pb 和 Co 等多种微量元素的含量。该方法的相对标准偏差在 0.80%~2.83% 之间, 标准物质的测定结果满意, 方法简单可靠。文章通过对测定结果的分析, 得出西藏不同地区、不同饮用水类型中微量元素的含量差异, 为改善西藏大骨节病区居民的生活饮用水提供了科学理论依据。

关键词 ICP-AES; 大骨节病; 饮用水; 微量元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)03-0585-04

引言

人体内几乎含有周期表中自然界存在的所有元素, 他们的含量差别很大, 按其所占体重的百分比分为常量元素和微量元素。占体重 0.01% 以上的为常量元素, 而小于 0.01% 的则为微量元素^[1, 2]。在这些生命元素当中, 有人体必需的元素, 如: Fe, K, Mg 和 Na 等; 非必需的甚至是有毒的元素, 如: Al, As, Cd, Pb 和 Hg 等元素^[2]。虽然人体内微量元素含量极低, 但是在生命过程中所起的作用极大^[1, 3]。研究表明, 温泉水对皮肤病、骨关节病、高血压及轻型冠状动脉等病情有有效的治疗效果, 与泉水中含有大量的阴离子和微量元素有着密切的关系^[1, 2]。但是微量元素对于人体的有益浓度仅在一个很窄的范围, 超出这个范围, 容易对人体健康造成危害; 例如, 克山病、大骨节病、氟骨症以及由地砷病引起的皮肤癌等地方性疾病都是因为微量元素在环境或者是人体内的含量异常所导致的^[4], 因此, 准确测定出环境中微量元素的含量对人类的健康有着积极的作用^[5]。有关水中微量元素的分析已有很多报道^[6-8], 但是对西藏大骨节病区及非

病区饮用水中微量元素含量的测定及报道较少。本文用 ICP-AES 法测定了西藏大骨节病病区与非病区饮用水中的微量元素: Cu, Zn, Fe, Ca, Mg, Mn, Al, K, Ba, P, Sr, Cd, V, Cr, Ni, Pb 和 Co 等的含量, ICP-AES 法是一种高精密度、低检测限、动态范围宽、多元素同时测定的先进技术, 方法的回收率在 88%~107% 之间, 精密度为 5% 左右^[9]。精确的测定结果, 为西藏大骨节病地区居民的健康饮用水的选择提供了理论依据。

1 试验部分

1.1 实验仪器与工作条件

美国 Baird 公司 ICP-2070 型时序式等离子体发射光谱仪; 真空光路, 功率 1 000 W, 频率 40.68 MHz, 低气流炬管; 载气气压为 0.1 MPa(16 psi), 冷却气 8.5 L·min⁻¹, 辅助气 0.8 L·min⁻¹; 进样量均为 1.2 mL·min⁻¹。Baird 高盐酸雾化器替代氢化物发生雾化器。

采用 ICP-AES 测定饮用水中元素含量, 选择相互无干扰或者干扰最小, 灵敏度最高的测定波长如表 1。

Table 1 Analytical Wavelength of the trace elements

元素	Ca	Mg	K	Al	P	Cu	Zn	Fe	Mn	Sr	Ba	V	Cr	Ni	Co	Cd	Pb
λ/nm	422.67	280.27	766.49	308.22	213.62	324.75	213.86	259.94	257.61	421.55	493.40	292.40	283.56	231.60	228.61	228.80	220.35

收稿日期: 2005-12-12, 修订日期: 2006-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(40271009), 中国科学院地理科学与资源研究所知识创新基金项目(CXI0G-A04-06)资助

作者简介: 李顺江, 1976 年生, 中国科学院地理科学与资源研究所博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: yangls@igsnr.ac.cn

1.2 试剂与标准液

硝酸(高纯);实验所用水为石英亚沸水;标准贮备液,由国家标准物质中心提供,光谱纯试剂配置标准储备液($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$),工作溶液逐级稀释而成。

1.3 水样的采集和处理

水样采自西藏大骨节病区与非病区,水样分别有沟水、河水、泉水和溪水;储存于 $\leq 4^\circ\text{C}$ 的冰箱内。

准确吸取水样 10 mL 于 25 mL 的刻度试管中,加入高

纯硝酸 1.25 mL ,定容至 25 mL ,待测液酸度为 5% ,与标准液的酸度相同,摇匀后待测。

2 结果

2.1 方法检测限

对 5% 的硝酸空白溶液重复测定 11 次,以 2σ 计算各元素的检出限,结果见表 2。

Table 2 Detection limits of the trace elements ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

元素	Ca	Mg	K	Al	P	Cu	Zn	Fe	Mn	Sr	Ba	V	Cr	Ni	Co	Cd	Pb
λ/nm	0.005	0.002	0.900	0.050	0.050	0.001	0.003	0.004	0.004	0.000 5	0.001	0.005	0.003	0.003	0.005	0.001	0.017

2.2 标准水样的测定

Table 3 Analytical result of reference sample

元素	本方法测定值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	标准值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	RSD/ $\%$ ($n=5$)
Cd	0.106 ± 0.003	50.102 ± 0.002	2.83
Pb	0.99 ± 0.01	1.02 ± 0.02	1.01
Cu	0.992 ± 0.011	0.102 ± 0.002	1.10
Cr	0.501 ± 0.004	0.512 ± 0.010	0.80
Zn	5.02 ± 0.04	5.13 ± 0.05	0.80
Ni	0.502 ± 0.00	0.515 ± 0.006	1.00

应用相同的前处理方法对国家水样标准物质(GBW08607)中的 Cd, Pb, Cu, Cr, Zn 和 Ni 六种元素进行 5 次重复测定,结果表明本方法测定值与标准物质样品的标准值有良好的—致性。Cd 和 Cu 等六种元素的相对标准偏差在 $0.80\% \sim 2.83\%$ 之间。分析结果令人满意。如表 3 所示。

2.3 西藏地区不同类型饮用水中微量元素的分析

将西藏水样按采样点不同分为沟水、河水、泉水和溪水四种类型,用 ICP-AES 法分别测定四种不同类型的饮用水中微量元素的含量,结果见表 4。

Table 4 Analytical results of different kinds of drinking water in Tibet

元素 名称	平均含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$			
	沟水(7)* 平均值 \pm 标准差	河水(15) 平均值 \pm 标准差	泉水(4) 平均值 \pm 标准差	溪水(10) 平均值 \pm 标准差
K	$3.073 \pm 1.1.979$	2.499 ± 1.630	2.218 ± 1.864	3.050 ± 1.991
Ca	23.591 ± 21.233	30.891 ± 29.584	40.773 ± 32.801	50.969 ± 66.925
Mg	12.067 ± 16.836	8.452 ± 7.120	20.218 ± 25.736	20.376 ± 23.240
P	0.158 ± 0.110	0.235 ± 0.184	0.258 ± 0.208	0.243 ± 0.151
Fe	0.546 ± 0.622	0.366 ± 0.292	0.094 ± 0.078	0.365 ± 0.437
Zn	0.046 ± 0.009	0.048 ± 0.017	0.514 ± 0.719	0.072 ± 0.068
Cu	0.018 ± 0.007	0.019 ± 0.018	0.017 ± 0.009	0.011 ± 0.011
Cr	0.028 ± 0.009	0.025 ± 0.017	0.022 ± 0.019	0.018 ± 0.008
Co	0.011 ± 0.004	0.013 ± 0.007	0.007	0.013 ± 0.005
Mn	0.034 ± 0.035	0.022 ± 0.020	0.007 ± 0.006	0.024 ± 0.036
Ba	0.032 ± 0.033	0.022 ± 0.025	0.013 ± 0.007	0.041 ± 0.49
Sr	0.134 ± 0.088	0.259 ± 0.376	0.178 ± 0.121	0.899 ± 2.171
V	0.018 ± 0.011	0.022 ± 0.011	0.029 ± 0.009	0.018 ± 0.010
Ni	0.024 ± 0.008	0.022 ± 0.016	0.022 ± 0.014	0.020 ± 0.012
Al	0.307 ± 0.185	0.253 ± 0.108	0.100 ± 0.020	0.162 ± 0.097
Cd	0.002 ± 0.001	0.001 ± 0.001	0.002 ± 0.000	0.002 ± 0.001
Pb	0.065 ± 0.071	0.049 ± 0.025	0.711 ± 0.157	0.062 ± 0.058

* : 括号内数字是样本个数

调查表明,西藏地区居民的主要饮用水为沟水,其次为河水,而对其他两种水源饮用相对较少。分别对以上四种饮

用水中的微量元素的平均含量进行 t 检验,结果见表 5。

Table 5 *t*-test for the analytical result of different drinking water in Tibet

元素	沟水与河水	沟水与泉水	沟水与溪水	河水与泉水	河水与溪水	泉水与溪水
Cu	$t=-0.073$ $p=0.007$	$t=0.249$ $p=0.007$	$t=1.805$ $p=0.010$	$t=0.182$ $p=0.017$	$t=1.303$ $p=0.018$	$t=1.055$ $p=0.009$
Zn	$t=-0.331$ $p=0.009$	$t=-1.796$ $p=0.009$	$t=-0.993$ $p=0.009$	$t=-2.733$ $p=0.016$	$t=-1.303$ $p=0.017$	
Mn	$t=0.959$ $p=0.035$	$t=1.471$ $p=0.035$	$t=0.536$ $p=0.035$	$t=1.536$ $p=0.019$	$t=-0.163$ $p=0.020$	$t=-0.954$ $p=0.006$
Al	—	$t=2.931$ $p=0.020$	—	$t=5.165$ $p=0.020$	—	$t=-1.241$ $p=0.020$
Ba	$t=0.783$ $p=0.033$	$t=1.443$ $p=0.007$	$t=-0.439$ $p=0.033$	$t=0.671$ $p=0.025$	$t=-1.302$ $p=0.025$	$t=-1.116$ $p=0.007$
Cd	$t=1.640$ $p<0.001$	$t=0.722$ $p<0.001$	$t=0.828$ $p<0.001$	$t=-0.623$ $p<0.001$	$t=-0.569$ $p<0.001$	$t=0.112$ $p<0.001$
V	$t=-0.786$ $p=0.010$	$t=-1.676$ $p=0.010$	$t=-0.017$ $p=0.011$	$t=-1.143$ $p=0.010$	$t=0.885$ $p=0.011$	$t=1.830$ $p=0.008$
Cr	$t=0.548$ $p=0.009$	$t=0.816$ $p=0.009$	$t=2.333$ $p=0.009$	$t=0.315$ $p=0.016$	$t=1.265$ $p=0.008$	$t=0.476$ $p=0.018$
Ni	$t=0.322$ $p=0.008$	$t=0.218$ $p=0.008$	$t=0.793$ $p=0.008$	$t=-0.069$ $p=0.015$	$t=0.345$ $p=0.015$	$t=0.359$ $p=0.014$
Pb	$t=0.379$ $p=0.025$	—	—	$t=-1.185$ $p=0.025$	$t=-0.423$ $p=0.025$	

注： $p<0.05$ 的为差异显著； $p<0.01$ 的为差异极显著；—为检验无显著性差异

Table 6 Analytical result of drinking water in KBD-affected areas and non-affected areas in Tibet

元素	平均含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	
	病区(16)*	非病区(20)
K	2.504±1.751	2.729±1.658
Ca	25.835±119.684	56.020±55.375
Mg	12.582±17.338	13.331±112.531
P	0.202±0.152	0.210±0.165
Fe	0.371±0.422	0.363±0.284
Zn	0.076±0.083	0.170±0.382
Cu	0.019±0.013	0.017±0.019
Cr	0.026±0.013	0.023±0.018
Co	0.011±0.005	0.013±0.006
Mn	0.023±0.028	0.026±0.027
Ba	0.021±0.021	0.037±0.044
Sr	0.206±0.321	0.759±1.716
V	0.021±0.011	0.026±0.011
Ni	0.023±0.013	0.024±0.016
Al	0.223±0.131	0.231±0.148
Cd	0.002±0.001	0.002±0.001
Pb	0.125±0.0200	0.328±0.758

*：括号内数字是水样个数

表 5 的结果表明，Fe、Ca、Mg、K 和 P 等元素在四种饮用水中并无显著性差异；Al 和 Pb 元素在沟水与河水中明显偏高，沟水与河水中的含量与其他水源比较达到显著水平 ($p<0.05$)，沟水中 Zn 元素的含量显著低于其他三种水源 ($p<0.05$)。长期饮用微量元素含量异常的水源将会严重影响人体健康，应该科学、正确的选择饮用水水源。

大骨节病病区与非病区的水样中微量元素含量结果见表 6。

从表 6 中可以看出，大多数微量元素的含量在非病区要高于病区，对病区与非病区水源中微量元素的含量进行 t 检验，结果见表 7。结果表明，Cu 和 Mn 等 8 种元素在病区与非病区的含量有显著差异。

3 讨论

本法 17 种元素的测定方法简便可靠，且具有良好的精密度和准确度，相对标准偏差在 0.08%~2.83% 之间。本方法测定值与标准值基本相符，分析结果令人满意，证明该方法能够快速准确的测定出西藏大骨节病区与非病区饮用水中多种微量元素的含量。

微量元素的研究是当今国际上非常活跃的科学领域之一，随着现代化学分析技术的逐步提高，微量元素与人体健康的关系研究逐渐的兴起，越来越受到人们的重视。微量元素是人体腺体系统、酶系统的关键成分，对人体内的各种生理生化过程都起着重要的作用，是人类正常新陈代谢的十大要素之一。例如，体内缺 Zn 和 Cu 时，可导致青少年生长发育停滞，造成侏儒症，Zn 的缺乏亦可导致人体免疫力下降；Ca 和 P 的作用是强化骨骼和牙齿，K 有调节心跳的作用，Fe 参与了造血功能等^[10]。人体缺乏矿物质和微量元素，会引起各种疾病，严重影响人体健康。

微量元素在人体内含量很低，其对人体的有效性只有一个很窄的范围，缺乏会导致各种疾病，同样过量会导致中毒。微量元素在人体内不能合成，只能靠外界摄取；而与人类生存关系密切的饮食和饮水就成了人体摄取微量元素的重要途径。本文通过 ICP-AES 法准确的测定出西藏地区四种不同水源及大骨节病区与非病区饮用水中多种微量元素的含量，通

通过对结果的统计分析,得出各种微量元素在西藏不同地区、地区居民的饮用水状况提供有效的科学理论依据。不同饮用水类型中含量的差异,精确的测量结果为改善西藏

Table 7 *t* test for trace elements concentrations of drinking water in KBD-affected and non-affected areas in Tibet

	Cu	Mn	Ba	Sr	Cd	V	Cr	Ni
KBD 病区与非病区 <i>t</i> 检验结果	$t = -0.947$ $p = 0.005$	$t = 1.061$ $p = 0.033$	$t = 2.869$ $p = 0.010$	$t = 2.986$ $p = 0.034$	$t = 1.216$ $p < 0.001$	$t = 1.758$ $p = 0.011$	$t = -0.419$ $p = 0.015$	$t = 1.555$ $p = 0.013$

参 考 文 献

- [1] CHEN Qing, LU Guo-cheng(陈清, 卢国程). Trace Element and Health(微量元素与健康). Beijing: Peking University Press(北京大学出版社), 1989. 1.
- [2] WANG Li-jin, LIU Zhi-yan(汪立今, 刘智艳). Geology Geochemistry(地质地球化学), 2000, 28(3): 93.
- [3] WANG Ying, XIN Shi-gang(王莹, 辛士刚). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 226.
- [4] YANG Rui-ying, QIAN Qin-fang, SU Rui-min, et al(杨瑞瑛, 钱琴芳, 苏瑞敏, 等). Atomic Energy Science and Technology(原子能科学技术), 2000, 34(suppl): 61.
- [5] HAN Li-xin, LI Ran(韩立新, 李冉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 304.
- [6] QIAO Sheng-ying, ZHONG Ran, DONG Yan-hui(乔胜英, 钟然, 董彦辉). Geology and Prospecting(地质与勘探), 2003, 39(6): 39.
- [7] CUI Guo-quan, ZHU Zhen-gang, FU Wei-zhong(崔国权, 朱振岗, 富威忠). Chinese Journal of Endemiology(中国地方病学杂志), 1992, 11(3): 137.
- [8] WANG Li-zhen(王丽珍). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1989, 17(9): 847.
- [9] LIU Jing-min(刘景民). Chinese Journal of the Practical Chinese with Modern Medicine(实用中西医结合杂志), 1996, 9(9): 569.
- [10] LI Hai-long, WANG Li-zhen, WANG Wu-yi(李海龙, 王丽珍, 王五一). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1344.

Determination of Trace Elements in Drinking Water of Kashin-Beck Disease (KBD) Affected and Non-Affected Areas in Tibet by ICP-AES

LI Shun-jiang^{1,2}, YANG Lin-sheng^{1*}, WANG Wu-yi¹, HU Xia³, LI Yong-hua¹, LI Hai-rong¹, WANG Li-zhen¹

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

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

3. College of Resources Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract Trace elements (Cu, Zn, Fe, Ca, Mg, Mn, Al, K, Ba, P, Sr, Cd, V, Cr, Ni, Pb and Co) concentrations in the drinking water of KBD-affected and non-affected areas were measured using ICP-AES. The RSD of this method was between 0.80% and 2.83%, and the analytical results of the reference samples were consistent with the certified values. The method was simple and accurate. The results indicated that there is an obvious difference in trace elements concentrations between KBD-affected areas and non-affected areas. The results provided a scientific theoretical basis to improve the conditions of drinking water in KBD-affected areas in Tibet.

Keywords ICP-AES; Kashin-Beck disease (KBD); Drinking water; Trace elements

(Received Dec. 12, 2005; accepted Mar. 26, 2006)

* Corresponding author