

全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)法测定人体指甲中 14 种元素

孙琦^{1,2} 林潇^{1,2} 丁亮^{1,2} 郑磊^{1,2} 朱英^{1,2} 杨艳伟^{1,2*}

(1. 中国疾病预防控制中心 环境与健康相关产品安全所, 北京 100021;
2. 中国疾病预防控制中心 环境与人群健康重点实验室, 北京 100021)

摘 要 为了实现充分且高效的消解目的,以石墨消解对样品前处理,用电感耦合等离子体质谱法测定指甲样本中铬、锰、钴、镍、锌、砷、硒、钼、镉、锡、锑、铊、铅、汞等 14 种元素的浓度。将人体指甲样本以浓硝酸和过氧化氢为消解液,经过石墨炉于 110 °C 高温充分消解后稀释 50 倍,在相应的标准系列下,根据不同元素的原子质量选择相近的内标元素,计算相应元素的浓度,对方法进行标准曲线线性、精密度、加标回收实验、质控物质的参照等方法学特性评估。人体指甲样本中 14 种元素的标准曲线线性良好($R^2 = 0.999$),总变异系数在 0.58%~6.7%,加标回收率在 80.8%~113%。检测与指甲构成成分相似的头发有证质控样品,检测结果全部在证书标准值范围内。方法对样本消解充分,安全性高,标准曲线相关性良好,线性范围广,检测金属元素多,具有良好的精密度和准确度等优点。

关键词 金属和类金属元素;人体指甲;石墨消解;电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O657.63 TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2022)03-0048-07

Determination of 14 Elements in Human Nails by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Graphite Digestion

SUN Qi^{1,2}, LIN Xiao^{1,2}, DING Liang^{1,2}, ZHENG Lei^{1,2}, ZHU Ying^{1,2}, YANG Yanwei^{1,2*}

(1. National Institute of Environmental Health, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100021, China;

2. Key Laboratory of Environment and Population Health, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100021, China)

Abstract To achieve the purpose of sufficient and efficient digestion, 14 elements in fingernails samples were detected by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with wet digestion method using graphite-digestion device. The human fingernails were digested with concentrated nitric acid and perhydrol using graphite furnace under the temperature 110 °C, and then diluted 50 times. Under the corresponding standard series, similar internal standard elements were selected according to the atomic mass of different elements, and the concentration of the corresponding elements was calculated. The methodological characteristics of this method, such as linearity of standard curve, precision, standard recovery experiment,

收稿日期: 2021-08-16 修回日期: 2022-02-10

基金项目: 中央财政经费资助项目 (131031108000150003)

作者简介: 孙琦, 女, 助理研究员, 主要从事环境卫生相关研究。E-mail: sunqi@nieh.chinacdc.cn

* 通信作者: 杨艳伟, 女, 主任技师, 主要从事环境卫生相关研究。E-mail: yangyanwei@nieh.chinacdc.cn

引用格式: 孙琦, 林潇, 丁亮, 等. 全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定人体指甲中 14 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 48-54.

SUN Qi, LIN Xiao, DING Liang, et al. Determination of 14 Elements in Human Nails by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Graphite Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 48-54.

reference of quality control substance, etc were evaluated. Good linearity of standard curves of 14 elements in human fingernail samples were obtained. The total CV range was 0.58%—6.7%. The recoveries of 14 element in samples were in the range of 80.8%—113%. This established method was used to detect hair reference substance and the test results were all within the standard value range of the certificate. The method has the advantages of sufficient sample digestion, high safety, good correlation of standard curve, wide linear range, multielement detection, and good precision and accuracy.

Keywords metals and metalloid; human fingernail; graphite digestion; ICP-MS

自然界发现的元素中金属、类金属占比较大,且大部分具有重要的经济价值,是各行业不可或缺的材料。随着现代工业的发展,由金属特别是重金属及其化合物造成的环境污染对人群健康的影响已引起人们的持续关注^[1]。人体生物样本中金属、类金属元素含量测定及形态分析可在一定程度上反映其暴露水平,对评估环境暴露与人群健康之间的关系具有重要意义。近年来,除血液、尿液的普遍应用外,指甲、头发等生物样本的分析也不断增加^[2]。指甲是皮肤的附属物,富含角蛋白,对某些元素如砷、汞等具有较强的吸附能力,有报道指出有毒金属元素在指甲中的浓度较体液或其他组织高出一个数量级。一般而言,血液尿液反映了环境污染物在较短或有限时间内的暴露,指甲、头发则反映了几周或数月较长时间的暴露。此外,指甲易于取样、运输和保存,特别是脚趾甲受外部污染的可能性小,可用于职业场所金属的暴露监测,如钱秀荣等^[3]对蓄电池厂作业工人的血铅、尿铅和指甲铅进行检测,指甲铅与血铅有较好的相关性,可作为职业性慢性铅中毒诊断辅助指标。

自 20 世纪 70 年代以来,指甲样本中金属、类金属元素测定常用的检测方法有原子荧光光谱法、原子吸收光谱法、中子活化法等,近年来电感耦合等离子体质谱法因检出限低、准确度高、可同时测定多种元素等优点,在生物样品分析中应用广泛^[4-5]。指甲样本前处理方法多采用微波消解^[6]、水浴消解^[7],对大批量样本而言,石墨消解仪的环绕加热方式可以使样品受热均匀,独立消解罐密闭性好^[8],主箱和控制器为分体式,微机控制部可置于通风柜外有效提升安全性,可同时处理 60 个以上的样本,易于实现消解、赶酸等过程的自动化^[9],因此在大样本分析过程中备受研究人员青睐^[10]。本文建立了指甲中 14 种元素的石墨消解-电感耦合等离子体质谱测定法,可用于快速评估人体对金属、类金属的环境暴露情况。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞科技有限公司),Vulcan 石墨消解仪(加拿大 Questron 有限公司),TOLEDO ME-T 分析天平(瑞士 METTLER 有限公司),Milli-Q IX7003 纯水机(德国默克有限公司),鼓风干燥箱。

铬、锰、钴、镍、砷、硒、钼、镉、锡、锑、铊、铅多元素混合标准溶液(100 μg/mL,美国 Accustandard 公司),锌标准溶液(1 000 μg/mL,美国 Accustandard 公司),汞标准溶液(10 μg/mL,美国 Accustandard 公司),钪、锆、铋、镭、铈内标溶液(100 μg/mL,美国 Accustandard 公司),硝酸(MOS 级,日本多摩公司),过氧化氢(25%,优级纯,国药集团),L-半胱氨酸(优级纯,德国 Sigma 公司),头发质控样(GBW07601a,国家质量监督检验检疫总局)。

1.2 仪器工作参数

iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪经过调谐后的工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数
Table 1 Working parameters of ICP-MS

工作参数	数值	工作参数	数值
射频功率/W	1 550	采样深度/mm	5
辅助气流速/(L·min ⁻¹)	1.4	雾化室温度/℃	2.70
雾化器流速/(L·min ⁻¹)	1.02	双电荷比/%	0.027 3
辅助气体流速/(L·min ⁻¹)	0.88	氧化物比/%	0.016 6
扫描次数/次	20	样品分析模式	KED

1.3 标准溶液及内标溶液的配制

13 种金属、类金属标准系列:用 2%的硝酸溶液将多元素混合标准溶液、锌元素的标准溶液稀释为中间标准溶液,其中锌元素浓度为 2 000 μg/L,其他 12 种元素浓度为 100 μg/L。使用上述中间标准液配制混合标准系列,其中锌元素浓度为 0、2.0、10、20、60、100、200、400、1 000、2 000 μg/L,其余 12 种元素浓度为 0、0.1、0.5、1.0、3.0、5.0、10.0、20.0、

50.0、100 $\mu\text{g/L}$ 。

汞元素标准曲线:用含有 L-半胱氨酸(1%)-硝酸(2%)的溶液作为汞元素的稀释液。将 10 $\mu\text{g/mL}$ 汞元素标准溶液稀释为 10 $\mu\text{g/L}$ 的中间标准液,采用逐级稀释法配制汞元素浓度为 0、0.100、0.500、1.00、2.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列工作溶液。

内标溶液:移取浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的内标溶液适量,用硝酸溶液(2%)逐级稀释为浓度为 6 $\mu\text{g/L}$ 的内标使用溶液。

1.4 样品前处理

将指甲样品置于 5 mL 玻璃离心管中,加入丙酮浸没样品,浸泡清洗 1 h 后弃去丙酮浸泡液,加入超纯水浸没样品,超声清洗 30 min,如此反复清洗 3 次,至样品表面无油污、泥渍。将清洗后的指甲样品于鼓风干燥箱中 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,至样品干燥后取出待用。

准确称取干燥后的指甲样品 0.1 g(精确至 0.000 1 g)于特氟龙消解罐中,加入 2 mL 浓硝酸、2 mL 过氧化氢于石墨消解仪中。将消解罐置入消解架,启动程序升温,30 min 内从室温升至 110 $^{\circ}\text{C}$,消解 1 h 至消解液透明或呈淡黄色。移除消解罐密封盖,于 110 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸,待消解液剩余约 0.5 mL 时,将消解罐置于通风橱冷却至室温。将消解罐内样品转移至 50 mL 离心管内,超纯水清洗并定容至 50 mL,摇匀待用。样品空白与质控样品同步处理。

1.5 样品测定及数据分析

使用在线内标,在设定条件下测定样品,测定序

列为空白样品、标准溶液系列、质控样品和样品。以被测元素响应计数值(CPS)与内标物响应计数值的比值为横坐标,标准系列质量浓度为纵坐标,绘制标准曲线,计算被测溶液的浓度值。应用 Microsoft Excel 2016 对 288 份样品浓度的数据进行处理和分析。

2 结果与讨论

2.1 消解液的配比对测定的影响

在处理大量样品时为了提高前处理效率,缩短消解总时间,需增加消解液的氧化性。考察 1 mL 硝酸+3 mL 过氧化氢、1.5 mL 硝酸+2.5 mL 过氧化氢、2 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢、3 mL 硝酸+1 mL 过氧化氢的比例配制消解液,并对与指甲成分类似的头发质控样品(GBW07601a)进行消解。样品在 1 mL 硝酸+3 mL 过氧化氢的配比下因酸度过低无法完全消解,通过目测消解效果后发现仍留有大量未消解的头发样品,1.5 mL 硝酸+2.5 mL 过氧化氢可完全消解样品,但对消解液上机测定后发现仅有部分元素可达到参考值范围,推测酸度仍然较低无法实现全部元素的完全消解,3 mL 硝酸+1 mL 过氧化氢的配比方式酸度过高导致样品与消解液反应剧烈迅速消耗全部消解液,故未能进行上机测定,综合考察后确定了以 2 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢的比例配制消解液,在此配比条件下既可实现样品的充分消解又满足样品测定值在标准物质范围内,结果见表 2。

表 2 消解液的配比对测定的影响

Table 2 Effect of the proportion of the digestion liquid on the determination

$/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

元素	参考值范围	1mL 硝酸+3 mL 过氧化氢	1.5mL 硝酸+2.5 mL 过氧化氢	2mL 硝酸+2 mL 过氧化氢	3 mL 硝酸+1 mL 过氧化氢
铬	0.41 ± 0.12		0.37	0.41	
锰	2.0 ± 0.3	0.24	1.45	1.89	
钴	0.045 ± 0.009		0.03	0.04	
镍	0.43 ± 0.12		0.21	0.38	
锌	137 ± 9	51	110	138	
砷	0.28 ± 0.05		0.14	0.30	
硒	0.58 ± 0.12	0.11	0.51	0.53	
钼	0.17 ± 0.03		0.16	0.18	
镉	0.07 ± 0.01		0.05	0.07	
锡	0.2	0.13	0.17	0.20	
锑	0.065			0.064	
铊	0.0077 ± 0.0011			0.008	
铅	5.7 ± 0.5	0.58	4.99	5.68	
汞	0.67 ± 0.1		0.47	0.63	

2.2 消解时间对测定的影响

为了考察不同的消解时间(45、60、75 min)对样品消解实际情况的影响,以有参考值的头发质控样品(GBW07601a)作为参考物质在三个时间下充分消解后上机检测,在 45 min 的消解时间内样品中的部分元素如钴、镍、砷、钼、汞无法充分消解,测定值小于标准物质范围值。而在 75 min 的消解时间内样品中钴、砷、硒、锡、锑、铊、汞元素因消解时间过长易和硝酸发生反应后生成硝酸化合物,故测定值均小于参考范围。多次评估后样品在 60 min 的时间下消解后上机测定所有元素均可达到参考值范围的要求,故选择 60 min 为消解样品时间,结果见表 3。

表 3 消解时间对测定的影响

Table 3 Effect of the digestion time on the assay /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				
元素	参考值范围	45 min	60 min	75 min
铬	0.41 ± 0.12	0.50	0.40	0.36
锰	2.0 ± 0.3	2.45	1.92	1.98
钴	0.045 ± 0.009	-	0.04	0.06
镍	0.43 ± 0.12	0.30	0.40	0.33
锌	137 ± 9	133	135	139
砷	0.28 ± 0.05	0.22	0.30	0.16
硒	0.58 ± 0.12	0.48	0.53	0.29
钼	0.17 ± 0.03	0.14	0.19	0.18
镉	0.07 ± 0.01	0.08	0.07	0.06
锡	0.2	0.20	0.20	0.18
锑	0.065	-	0.064	0.055
铊	0.0077 ± 0.0011	-	0.008	-
铅	5.7 ± 0.5	5.92	5.65	5.67
汞	0.67 ± 0.1	0.42	0.64	0.59

2.3 赶酸温度对测定的影响

选择 4 个重点考察温度(100、110、120、130 $^{\circ}\text{C}$),使用有参考值的头发质控样品(GBW07601a)作为参考物质,样品充分消解后,在 4 个温度下进行赶酸。样品 100 $^{\circ}\text{C}$ 的赶酸温度下上机测定后部分元素如钴、砷、镉、锡、锑、铊、铅无法达到参考值范围,推

测可能消解温度较低,赶酸效果不理想,导致消解液酸度过高,消解液基质效应过强等因素影响了测定值,而样品在 120 和 130 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下因赶酸温度较高,消解液过度挥发导致部分元素损失,样品上机后呈现小于参考值的趋势,多次试验和评估后样品在 110 $^{\circ}\text{C}$ 的赶酸条件下所有待测元素均可满足证书参考值要求,故选择 110 $^{\circ}\text{C}$ 为前处理方法的赶酸温度,结果见表 4。

表 4 赶酸温度对测定的影响

Table 4 Effect of the acid drive temperature on the determination /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)					
元素	参考值范围	测定值			
		100 $^{\circ}\text{C}$	110 $^{\circ}\text{C}$	120 $^{\circ}\text{C}$	130 $^{\circ}\text{C}$
铬	0.41 ± 0.12	0.47	0.40	0.65	0.57
锰	2.0 ± 0.3	2.11	1.94	2.03	1.44
钴	0.045 ± 0.009	-	0.04	0.05	-
镍	0.43 ± 0.12	0.32	0.40	0.42	0.35
锌	137 ± 9	132	135	133	127
砷	0.28 ± 0.05	0.20	0.29	0.27	0.21
硒	0.58 ± 0.12	0.40	0.53	0.55	0.54
钼	0.17 ± 0.03	0.15	0.19	0.21	0.24
镉	0.07 ± 0.01	-	0.07	0.05	-
锡	0.2	0.14	0.20	0.18	0.18
锑	0.065	-	0.064	0.055	-
铊	0.0077 ± 0.0011	-	0.008	-	-
铅	5.7 ± 0.5	4.11	5.65	5.12	4.31
汞	0.67 ± 0.1	0.59	0.64	1.0	1.2

2.4 回归方程、线性范围和检出限

铬、锰、钴、镍、砷、硒、钼、镉、锡、锑、铊、铅等 12 种元素在 0.1~100 $\mu\text{g/L}$ 、锌在 2.0~2 000 $\mu\text{g/L}$ 、汞在 0.1~2.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, $r > 0.999$,连续测定样品空白 11 次,以 3 倍和 10 倍标准差对应的浓度值计算方法检出限和定量限。经质量换算 14 种元素方法检出限和方法定量限分别在 0.002~0.24 $\mu\text{g/g}$ 和 0.01~0.81 $\mu\text{g/g}$,实验结果见表 5。

表 5 14 种元素的回归方程、线性范围和检出限

Table 5 Regression equations, linear range, and detection limits of the 14 elements					
元素	线性范围/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回归方程	相关系数	方法检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	方法定量限/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
铬	0.10~100	$y=1.0251x+0.2081$	1.000 0	0.07	0.23
锰	0.10~100	$y=1.0128x+0.1938$	0.999 7	0.09	0.29
钴	0.10~100	$y=0.9702x+0.3613$	0.999 0	0.01	0.05
镍	0.10~100	$y=0.9892x+0.0890$	1.000 0	0.08	0.25
锌	2.0~2 000	$y=1.9939x+0.4206$	1.000 0	0.24	0.81
砷	0.10~100	$y=1.0005x-0.0324$	0.999 8	0.02	0.05
硒	0.10~100	$y=1.0001x-0.0059$	1.000 0	0.01	0.03
钼	0.10~100	$y=1.0001x-0.0054$	1.000 0	0.03	0.10
镉	0.10~100	$y=1.0001x-0.0058$	1.000 0	0.05	0.15
锡	0.10~100	$y=1.0281x-0.0910$	0.999 9	0.23	0.78
锑	0.10~100	$y=1.0110x-0.0136$	1.000 0	0.01	0.04
铊	0.10~100	$y=1.0005x+0.0054$	0.999 8	0.002	0.01
铅	0.10~100	$y=0.9405x+0.2219$	0.999 9	0.02	0.05
汞	0.10~2.00	$y=0.9670x+0.0482$	0.999 8	0.004	0.01

2.5 方法准确度实验

收集志愿者指甲样本,清洗干燥后研磨混匀,经多次测定出稳定值,作为模拟质控样品。取适量各测定 3 批,每批平行测定 4 次,分别加入高浓度(锌元素 1 500 $\mu\text{g/L}$ 、汞元素 1.25 $\mu\text{g/L}$ 、其他元素 75 $\mu\text{g/L}$)、

中浓度(锌元素 500 $\mu\text{g/L}$ 、汞元素 0.75 $\mu\text{g/L}$ 、其他元素 25 $\mu\text{g/L}$)、低浓度(锌元素 25.0 $\mu\text{g/L}$ 、汞元素 0.125 $\mu\text{g/L}$ 、其他元素 1.25 $\mu\text{g/L}$)的标准溶液,指甲样本中 14 种元素高、中、低三个浓度水平的加标回收率在 80.8%~113%。实验结果比较见表 6。

表 6 14 种元素加标回收实验

Table 6 Recoveries test with 14 elements

元素	本底值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	低浓度			中浓度			高浓度		
		测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均加标 回收率/%	加标回收率 范围/%	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均加标 回收率/%	加标回收率 范围/%	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均加标 回收率/%	加标回收率 范围/%
铬	0.72	1.94	97.6	94.6~99.9	25.7	99.9	96.0~104	77.5	102	99.2~105
锰	3.24	4.38	91.2	88.6~92.4	26.1	91.0	88.9~92.1	77.8	99.4	96.3~103
钴	0.07	1.13	84.8	82.4~86.7	23.5	93.7	89.8~95.2	68.1	90.7	88.5~93.1
镍	2.14	3.35	96.8	93.2~101	23.9	87.0	85.2~88.6	72.2	93.4	90.1~97.5
锌	87.1	113	102	97.5~105	571	96.9	92.4~98.9	1 570	98.9	96.3~103
砷	0.11	1.34	98.4	94.6~103	25.2	99.6	94.2~102	72.7	96.8	93.2~100
硒	0.33	1.36	82.4	80.8~87.7	26.4	104	100~108	82.6	110	105~112
钼	0.18	1.29	88.8	84.7~91.6	25.1	99.7	92.7~106	77.5	102	100~103
镉	0.21	1.44	98.4	94.2~103	24.0	95.2	92.1~97.2	73.1	97.2	94.2~99.5
锡	1.65	2.91	101	98.3~105	21.7	88.2	84.0~90.4	66.6	86.6	84.1~89.7
锑	0.04	1.24	96.0	92.6~99.4	23.0	91.8	87.5~93.6	70.1	93.4	90.1~96.4
铊	N.D	1.15	91.2	88.2~93.4	25.1	100	97.2~102	76.8	102	99.7~105
铅	0.72	1.87	92.0	88.4~93.1	23.9	92.7	90.5~95.1	72.4	95.6	92.4~100
汞	0.18	0.29	88.0	86.5~90.4	0.98	107	103~111	1.58	112	110~113

2.6 方法精密度实验

选择不同浓度的指甲样品,编号为 1 号、2 号,按同样的前处理方式进行消解得待测液,各测定 3 批,每批次测定 3 个平行样,每个平行样品重复测定 4 次,分别计算均值($\bar{x}$)以及批内和批间的总变异数(CV),考察方法精密度(表 7)。实验结果表明,两种不同浓度指甲样品待测液中 14 种元素的批内、批间和总变异系数分别在 0.32%~5.3%、0.55%~

6.3%和 0.58%~6.7%,方法稳定性良好。

2.7 样品的测定

应用此方法对 288 份人体指甲样品进行测定,14 种元素在指甲样本中普遍存在,其中 90%以上的样品中可检测出铬、锰、镍、锌、硒、锡、铅、汞 8 种元素,75%以上的样品中可检测出钴、砷、钼、镉、锑 3 种元素,铊元素含量较低仅有 4.21%的样品中可检测出,具体见表 8。

表 7 14 种元素精密度结果

Table 7 14 elements precision results

元素	1 号样品				2 号样品			
	均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	精密度/%			均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	精密度/%		
		批内 CV	批间 CV	总 CV		批内 CV	批间 CV	总 CV
铬	3.46	2.5	2.6	3.7	20.9	0.32	0.55	0.58
锰	6.77	2.1	2.8	4.0	14.0	2.3	2.7	2.9
钴	0.24	3.6	4.4	5.6	0.38	2.5	2.8	3.3
镍	5.43	2.9	3.3	3.6	10.9	3.2	4.4	4.6
锌	121	2.4	3.0	3.2	170	2.4	2.6	2.8
砷	0.19	4.7	5.2	6.4	0.41	4.0	4.3	5.5
硒	0.40	2.3	2.7	4.8	0.51	1.7	2.0	2.0
钼	0.40	2.5	3.0	4.1	0.71	2.5	2.8	4.0
镉	1.09	3.3	3.9	4.0	2.01	2.3	2.6	2.9
锡	1.24	2.8	3.0	3.2	1.88	1.8	1.9	2.1
锑	0.03	1.5	1.9	2.0	0.10	2.6	0.62	1.1
铊	0.004	1.2	2.4	3.7	0.005	1.0	1.4	2.0
铅	3.42	1.8	2.4	3.8	4.79	0.85	1.0	1.3
汞	0.07	3.2	5.0	6.3	0.18	5.3	6.3	6.7

表 8 指甲样品中 14 种元素的暴露水平
Table 8 Exposure level of 14 elements in the nail sample

元素	288 份样品中元素的检出率/%	均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
铬	99.7	1.86
锰	99.3	5.39
钴	79.9	0.10
镍	100	5.44
锌	99.3	100
砷	86.8	0.17
硒	99.7	0.47
钼	82.6	0.20
镉	82.3	0.71
锡	95.1	2.79
铈	79.2	0.06
铊	4.21	0.01
铅	100	1.07
汞	99.7	0.08

2.8 质量控制

大样本分析过程中,实验空白、稳定性、准确性的控制是保证数据质量的关键。本实验从环境、水、试剂、材料等多方面对空白进行控制,并同批次制备样品空白,样品分析过程中各批次实验空白均小于检出限。为保证数据的准确性和稳定性,实验对基质类似的国家标准物质进行了测定。目前市面无人群指甲类质控样品,实验选择与指甲组成成分类似的人体头发质控样品作为参考,每批次样本同步处理两个头发质控样品,测定结果基本符合证书给定范围,平行样相对标准偏差在实验室控制范围内,具体数据见表 9。上述质控措施较好地保证了数据的分析质量。

表 9 有证标准物质头发质控样中 14 种元素的测定结果
Table 9 Test termination of 14 elements in the hair quality control sample

元素	测定结果均值	标准值
铬	0.46	0.41 ± 0.12
锰	1.93	2.0 ± 0.3
钴	0.04	0.045 ± 0.009
镍	0.30	0.43 ± 0.12
锌	126	137 ± 9
砷	0.21	0.28 ± 0.05
硒	0.57	0.58 ± 0.12
钼	0.15	0.17 ± 0.03
镉	0.06	0.07 ± 0.01
锡	0.19	0.2
铈	0.08	0.065
铊	0.008	0.0077 ± 0.0011
铅	5.19	5.7 ± 0.5
汞	0.61	0.67 ± 0.1

2.9 讨论

指甲样品可在不伤害志愿者的情况下获得,样

品稳定适合长期存储,与血液和尿液样本相比,指甲样本中残留的金属浓度也更高。其直接接触和长期积累金属的能力,反映了被测者至少一年的暴露时间^[11]。而清洗是指甲样本分析测试的必要程序,以去除其表面的外源性元素而不改变内源性元素含量。文献调研表明有机溶剂、无机酸、洗洁精及水可用于指甲的清洗。金属元素易与指甲角蛋白中的二巯基结合,研究表明,使用洗洁精清洗内源性元素含量变化不大,而使用酸性溶液清洗则存在内源性元素损失的风险。指甲样本具有个体差异性,实验中大部分样本可经丙酮、水清洗干净,对于少量难清洗的样本可使用添加少量表面活性剂的洗洁精或其他清洁剂进行清洗已达到清洁的目的。

因目前市面缺失有关指甲中多元素检测的标准物质,也无相关标准方法供参考,在前期搭建方法和对前处理条件的评估中采用的是与指甲成分相同^[12]的头发质控样品(GBW07601a),同时也收集了志愿者的指甲混匀后检测,后因为无法确保指甲样品的均匀性和稳定性,在评估前处理方法时参考数据还是选择依据头发质控样品。

汞元素有较强的吸附性,易于吸附在容量瓶、样品管、进样系统上,形成记忆效应从而影响测量结果的准确性,特别是低浓度时对实验结果的影响更不容忽视。文献资料表明 L-半胱氨酸可与汞形成络合物^[13-14],从而有效降低或消除这一影响。实验在标准系列配制和样品分析阶段均加入 L-半胱氨酸溶液,分别用 1%的 L-半胱氨酸水溶液配制汞标准系列溶液和清洗液参与进样过程。此外,汞元素的检测对器皿清洁度要求较高,在实验条件允许的情况下应做到配制汞标准系列的器皿为独立使用,避免接触其他元素,检测及尽可能在较短时间内完成,也可在某种程度上减少记忆效应对测量结果的影响。

3 结论

建立的指甲中 14 种元素的石墨消解-电感耦合等离子质谱测定法,石墨消解法处理指甲、头发等难以消解的样品,其控温精度良好,升温迅速、易于实现自动化,大批量样品处理过程安全可靠。14 种元素的标准曲线相关系数均大于 0.999,方法灵敏度高,数据准确可靠,对于人体指甲等生物样本的快速检测和评估人体重金属暴露情况有着重要的参考意义。

参考文献

[1] TIAN Z Q,WANG Y J,ZHENG J Z. Assessment of

- exposure to toxic metals and measures to address deficiency of essential trace elements in young children in rural Hubei, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(2): 81-89.
- [2] SUKUMAR A, SUBRAMANIAN R. Relative element levels in the paired samples of scalp hair and fingernails of patients from New Delhi[J]. *The Science of the Total Environment*, 2007, 372(2): 474-479.
- [3] 钱秀荣, 陈林, 刘啸文, 等. 某蓄电池厂作业工人血铅、尿铅与指甲铅检测结果分析[J]. *职业卫生与应急救援*, 2017, 35(5): 409-411, 415.
- QIAN Xiurong, CHEN Lin, LIU Xiaowen, et al. Investigation on blood, urine and nail lead levels of workers in a battery plant[J]. *Occupational Health and Emergency Rescue*, 2017, 35(5): 409-411, 415.
- [4] 张宏亮, 梁少霞, 秦平, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定固体生物质燃料中重金属[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(6): 1-7.
- ZHANG Hongliang, LIANG Shaoxia, QIN Ping, et al. Determination of heavy metals in solid biomass fuel by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(6): 1-7.
- [5] 李林川, 吴建伟, 胡建西, 等. 固相萃取分离-电感耦合等离子体质谱法测定海产品中的无机砷[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(1): 20-25.
- LI Linchuan, WU Jianwei, HU Jianxi, et al. Determination of inorganic arsenic in seafood by solid phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(1): 20-25.
- [6] 张丹, 邹向宇, 徐健, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定头发和指甲中 10 种元素的方法研究[J]. *上海交通大学学报(医学版)*, 2008(10): 1347-1349.
- ZHANG Dan, ZOU Xiangyu, XU Jian, et al. Methods of microwave digestion-ICP-MS to measuring 10 elements in hair and nails[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Medical Science)*, 2008(10): 1347-1349.
- [7] 郑磊, 张淼, 丁亮. 指甲和头发中 13 种金属的湿法水浴消解-电感耦合等离子体质谱测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2020, 37(1): 66-69.
- ZHENG Lei, ZHANG Miao, DING Liang. Determination of 13 metal elements in nails and hairs by inductively coupled plasma mass spectrometry with wet digestion[J]. *Journal of Environment and Health*, 2020, 37(1): 66-69.
- [8] 张书敏, 万明轩, 蔡丹, 等. 石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定铜精矿中 4 种有害元素[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(6): 17-21.
- ZHANG Shumin, WAN Mingxuan, CAI Dan, et al. Determination of 4 harmful element in copper concentrate by inductively coupled Plasma Mass spectrometry with graphite digestion [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(6): 17-21.
- [9] 曹敏忆, 葛森华, 管健. 全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法快速测定人发中 16 种稀土元素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2020, 30(5): 543-546.
- CAO Minyi, GE Miaohua, GUAN Jian. Rapid determination of 16 rare earth elements in hair samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2020, 30(5): 543-546.
- [10] 宋志洲, 朱兆中, 桂婷婷, 等. 石墨消解-等离子体发射光谱法测定血液中的 15 种元素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(1): 28-31.
- SONG Zhizhou, ZHU Zhaozhong, GUI Tingting, et al. Determination of 15 elements in blood by graphite digestion-inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometry [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2016, 26(1): 28-31.
- [11] RASHED M N, HOSSAM F. Heavy metals in fingernails and scalp hair of children, adults and workers from environmentally exposed areas at Aswan, Egypt [J]. *Environmental Bioindicators*, 2007, 2(3): 131-145.
- [12] 张丹. 头发中无机元素分析方法及应用的研究进展[J]. *中国无机分析化学*, 2014, 4(3): 19-25.
- ZHANG Dan. Progress of method development for inorganic element analysis of human hair and their applications [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2014, 4(3): 19-25.
- [13] 袁媛, 周雨, 王涛. 电感耦合等离子体质谱法加 L-半胱氨酸及金测定汞[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(14): 2025-2026, 2029.
- YUAN Yuan, ZHOU Yu, WANG Tao. Determination of mercury by ICP-MS with L-cysteine and gold [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2016, 26(14): 2025-2026, 2029.
- [14] 张光建, 范茂林. 全自动石墨消解仪在原子荧光法测定饮水总硒中的应用[J]. *中国卫生检验杂志*, 2020, 30(24): 2964-2966.
- ZHANG Guangjian, FAN Maolin. Application of automatic graphite digestion instrument in determination of total selenium in drinking water by atomic fluorescence spectrometry [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2020, 30(24): 2964-2966.