

电感耦合等离子体发射光谱仪测定尿中砷含量

马 健, 刘海军, 赵东庆*, 陈艳宏, 赵 亮

(甘肃省陇南市疾病预防控制中心, 陇南 746000)

摘要: **目的** 探讨和评估使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)来测定尿液样本中砷含量的可行性。**方法** 通过优化仪器条件、建立工作曲线、测定空白样品、测定标准质控样、定期对加标样测定, 确定了该方法的灵敏度、准确度、重复性和检测限等关键参数, 以期验证该方法在实际应用中的可靠性和有效性。**结果** 该方法的灵敏度为 156.44, 检出限为 0.0015 mg/L, 定量限为 0.0051 mg/L, 标准质控样的检测结果均在控制范围内, 加标回收率在 90.14%~115.10% 之间, 同一浓度样品的日内和日间 RSD 值均未超过 8%。**结论** 该方法能有效监测尿样中砷的微量水平, 为砷相关健康风险评估提供依据。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱仪; 砷; 尿液分析; 生物监测; 健康风险评估

0 引言

工业化和环境污染导致人类面临含砷污染风险增加^[1]。砷是一种有毒元素, 即使微量也可能引起严重健康问题^[2], 包括皮肤病变、神经系统损害和癌症^[3]。因此, 监测砷的内暴露变得至关重要。尿样是首选的生物标本, 因为它具备方便采样和非侵入性的特点, 且能反映近期的暴露情况。在监测砷时, 选择合适的测试技术至关重要。尽管传统的原子吸收光谱(AAS)、原子荧光光谱(AFS)^[4-5]和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[6]方法常用, 但存在成本高、设备复杂或样品前处理要求严格等问题。ICP-OES技术提供了一种新的快速检测方案, 但需要进一步研究和优化其重复性、准确性和稳定性, 特别是在样品前处理和检测参数方面。本研究针对 ICP-OES 技术在尿砷检测中的不足, 通过优化前处理和实验参数来提高灵敏度和选择性, 确保准确性与重复性。本研究不仅丰富了在尿砷检测的理论和方法, 也为环境健康监测提供了更可行的技术选择, 对环境健康监测、评估体系和公共健康保护实践具有重要指导价值, 有助于提升健康风险管理效率。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

本研究主要采用 ICP-OES 对尿液样本中的砷含量进行测定。所使用的仪器为铂金埃尔默生产, 型号为 PlasmaQuant PQ 9100

(ICP-OES), 其特点在于高精度和高稳定性。在实验操作过程中, 依照制造商提供的参数进行设置, 并根据实验要求进行适度调整。仪器的预热、基线校准以及性能验证等步骤均遵循标准操作程序, 以保证结果的精确性和可重复性。

1.2 质量控制

为确保测试数据的可靠性, 实验采用电阻率为 18.2 MΩ·cm 的超纯水作为溶剂^[7]。该超纯水通过摩尔超纯水器制备, 能够有效去除水中的微粒、有机物质、游离气体和微生物等杂质, 确保溶剂的纯净度。此外, 所有实验所用玻璃器具在使用前均经过严格的酸洗和超纯水冲洗, 以消除潜在的污染源。

实验所需的砷标准溶液是通过稀释购自国家标准物质研究中心的 1000 mg/L 砷标准溶液(As in HNO₃)制备而成。该标准溶液具有较高的纯度和稳定性, 能够为实验提供准确的校准曲线。稀释过程中使用的硝酸为优级纯, 来自知名化学试剂供应商, 确保了溶液的稳定性和实验的可重复性。

为确保尿液中砷含量测定的准确性, 使用空白样品、砷标准溶液和质控样品进行每批样品测试前后的校准和验证。空白样品用于评估实验系统的背景噪音, 而质控样品则用于监控整个分析过程的精密度和准确度。这些质量控制措施保证了实验数据的真实性和可靠性。

质控样品的制备方法是取 GDOHNYBZ025-1 和 GDOHNYBZ025-2 各 2 支, 加入 5 mL 实验用水。经过 2 h 后开始实验测定。将尿液样本摇匀后, 分别吸取 1 mL, 并用 1% 硝酸定容至 10.00 mL。

基金项目: 电感耦合等离子体-质谱法测定尿中砷检测方法的研究 2023-S.SZ-68

第一作者: 马健, 副主任检验技师, 主要研究方向为理化检验。

*** 通信作者:** 赵东庆, 主管检验师, 主要研究方向为卫生检验。E-mail: 627994901@qq.com

所有处理后的质控样需在两周内完成检测。直接进样进行测定。

空白尿样的制备：选择 20 份经氢化物发生原子荧光法测定结果为空白的尿液样本，各吸取 2.50 mL 尿液混合备用。

1.3 样品的收集与预处理

为准确测定尿液中砷的含量，必须确保采集、保存及预处理方法的科学性，并且有效地排除或最小化干扰因素。实验使用聚乙烯塑料瓶来收集尿液样本，并在混匀后迅速测定其相对密度。取 25 mL 尿液置于 50 mL 的聚乙烯塑料瓶中^[8]，随后在 4℃ 的条件下保存于冰盒中，并尽快进行运输；长期保存时，则应置于 -18℃ 的环境中以防止样本变化^[9]。样品的采集与运输过程遵循无污染的操作规程，避免了外来砷污染。在分析前，将尿样解冻并彻底摇匀，测定尿液比重，选择比重在 1.003~1.030 的尿液进行测定。测定时，取 10 mL 尿样置于 15 mL 的离心管中，通过离心处理以去除悬浮物质和细胞成分，离心后，将上清液转移至清洁容器中，而底部的沉淀物则应丢弃。此步骤确保了样品中无固体颗粒，从而避免对后续的 ICP-OES 分析造成干扰。

随后，采用硝酸对尿液样品进行酸化处理，将 pH 值调节至约 2.0，以溶解尿液中的有机物质并稳定砷。硝酸的用量及保存条件经过严格测试，以确保其对砷测定的影响降至最低。酸化后的样品在室温下静置一段时间，以完成有机物的分解和砷的稳定化。测定时，取尿液 1.00 mL 定容到 10.00 mL，以满足 ICP-OES 测定的要求。为校准仪器并验证方法的准确性，应使用已知浓度的砷标准溶液进行校准，并引入质量控制样品以监控分析过程的稳定性和重复性。

1.4 ICP-OES 测定的操作流程

本研究应用了等离子体焰炬技术，其温度范围可达到 6000~8000 K。在这一极端高温条件下，样本内的有机物质迅速分解，其构成元素经原子化、电离和激发等过程，最终以光的

形式释放能量。检测流程遵循以下步骤：首先，启动仪器并进行预热和稳定性校验。接着，针对砷元素的检测，对仪器的功率、气体流量、雾化器等关键参数进行细致调整。之后，选择 193.696 nm 波长的谱线进行检测，因其具备较高的检测灵敏度和较低的基质干扰。随后，将处理后的尿液样本通过自动进样器引入雾化器，并使用氩气作为载气，将样本导入电感耦合等离子体焰炬^[10]中进行检测。在检测过程中，需持续监控仪器状态。为确保数据的重复性，每个样本至少需进行 6 次测量。仪器内置软件将自动计算并输出每个样本的光强值，并依据标准曲线推导出砷的浓度值。此外，对检测数据进行统计分析，包括计算平均值和标准偏差，仪器按表 1 所示的检测和优化条件进行设置。

表 1 仪器检测和优化条件参数

仪器检测条件和优化参数	值
仪器功率(W)	1200
等离子气体(L/min)	15.00
雾化器(L/min)	0.50
辅助器(L/min)	0.50
泵速(mL/min)	1.00
检测波长(nm)	193.696

1.5 校准曲线的构建

为了减少不同基质效应对分析结果的影响，通常采用构建校准曲线或应用内标法来提升分析的精确性和准确性。鉴于尿液样本成分的差异性，寻找合适的内标物存在困难，因此本研究采用了构建校准曲线的方法，有限度地降低基质效应的影响。校准曲线是通过分析一系列已知浓度的标准溶液建立的，可用于测定未知样本中砷的浓度，该校准曲线溶液的浓度范围覆盖了正常参考值 0.032 mg/L^[11]。校准曲线按表 2 构建和测定。

表 2 校准曲线构建表

管号	砷含量为 1.00 μg/mL 标准使用液体积(mL)	空白尿液体积(mL)	定容体积(mL)	砷含量(μg/L)	强度
1	0.25	5.00	50.00	5.00	190
2	0.50	5.00	50.00	10.00	228
3	1.00	5.00	50.00	20.00	300
4	1.50	5.00	50.00	30.00	380
5	2.00	5.00	50.00	40.00	456
6	2.50	5.00	50.00	50.00	545

注：回归曲线 $\hat{Y}=156.44x+147.77$ ， $r^2=0.999$ 。

2 结果与分析

2.1 测定方法的检出限和定量限

此次实验按照 ISO 指导方案，评估了检测限(LOD)和定

量限(LOQ)^[12]。检测限是能区分样品基线噪声的最低浓度，定量限是能定量分析的最低浓度。空白尿液加硝酸处理后进样测定。根据 ISO 方案可计算出检测限为 0.0015 mg/L，定量限为 0.0051 mg/L，表明该方法对检测尿液中微量砷很敏感，尿砷安

全指导值是定量限的 6.3 倍^[5]。检测限低于 0.1 倍江西省职业病防治研究院提出的 0.4 mg/L^[13]。这些结果表明此方法能用于健康人群和职业接触群的尿砷检测,见表 3。

GDOHNYBZ025-2 进行了测定,检测结果均在控制范围内。通过深入分析这些测定结果,确保了后续实验数据的准确性和可重复性。具体情况见表 4。

2.2 质控样测定结果分析

为确保每次测定结果的可靠性,广东省职业病防治院(广东省职业卫生检测中心)对质控样品 GDOHNYBZ025-1 和

2.3 测定方法的准确性与重复性分析

为了评估方法的准确性,本研究进行了加标回收实验。同时,通过连续测定同一样品评估了方法的重复性。具体情况如表 5。

表 3 样品空白检测结果统计及检测限表							
空白样品编号	强度	最小值	最大值	均值	标准偏差	检测限 LOD(mg/L)	定量限 LOQ(mg/L)
空白 1	173						
空白 2	185						
空白 3	179						
空白 4	171						
空白 5	177						
空白 6	191	171	197	180.64	7.941	0.0015	0.0051
空白 7	173						
空白 8	179						
空白 9	179						
空白 10	197						
空白 11	183						

表 4 质控样测定结果汇总表				
检测时间	质控样名称	批号	测定值(μg/L)	质控样参考值范围 (μg/L)
第一天	GDOHNYBZ025-1	20230323	114.20	115.69±12.62
	GDOHNYBZ025-2	20230323	209.18	201.38±12.62
第二天	GDOHNYBZ025-1	20230323	116.08	115.69±12.62
	GDOHNYBZ025-2	20230323	205.66	201.38±12.62
第三天	GDOHNYBZ025-1	20230323	115.76	115.69±12.62
	GDOHNYBZ025-2	20230323	204.72	201.38±12.62

表 5 加标回收结果统计表					
检测时间	加标量 (μg/L)	平均值回收率	最小值回收率	最大值回收率	相对标准偏差
第一天	5	101.80%	95.18%	107.30%	0.92%
	20	103.57%	95.91%	113.36%	0.26%
	40	97.48%	93.48%	105.46%	0.10%
第二天	5	101.73%	93.84%	109.08%	1.17%
	20	104.63%	95.20%	111.80%	0.32%
	40	102.73%	94.90%	110.25%	0.13%
第三天	5	101.28%	90.14%	115.10%	1.95%
	20	97.78%	92.70%	105.20%	0.23%
	40	101.31%	95.97%	102.48%	0.06%

在评估准确性时,加标回收率是一个关键指标,它反映了分析方法在整个测定过程中的准确程度。本研究对不同浓度的

砷标准溶液加标到尿液样品中,浓度范围覆盖了预期尿样中砷的可能浓度。通过 ICP-OES 测定加标前后样品的砷含量,计算

得到的加标回收率在 90.14%~115.10% 之间,这表明该方法具有较好的准确性。

在重复性分析中,选取代表性尿液样品进行 6 次测量,对同一浓度样品不同时间测量所得数据进行统计,5.00 μg/L 样品的

RSD 为 5.88%、20.00 μg/L 样品的 RSD 为 4.91%、40.00 μg/L 样品的 RSD 为 3.72%;对同日内不同浓度的样品测定值进行统计,测得日内 RSD 结果,见表 6。值均未超过 8%,进一步证明了方法的稳定性和可靠性。

表 6 重复性统计表

检测日期	加标浓度 (μg/L)	测定结果平均值 (μg/L)	最小值 (μg/L)	最大值 (μg/L)	标准偏差	日内 RSD
第一天	5.00	5.09	4.76	5.37	0.2307845	4.53%
	20.00	20.39	19.18	21.08	0.6635887	3.25%
	40.00	39.26	38.05	42.18	1.5677978	3.99%
第二天	5.00	5.097	4.69	5.45	0.2935723	5.77%
	20.00	20.93	19.04	22.36	1.2920488	6.17%
	40.00	40.597	37.96	43.50	1.8331657	4.52%
第三天	5.00	5.000	4.51	5.56	0.393405	7.87%
	20.00	19.81	19.00	21.04	0.7400113	3.74%
	40.00	40.88	40.56	40.99	0.1636358	0.40%

3 讨论与结论

本研究通过 ICP-OES 技术,建立了一套用于尿中砷含量测定的分析方法,该方法准确、稳定、重复性好,对生物监测和健康风险评估具有重要意义。经过优化预处理和确定检测参数,该方法能有效监测尿样中砷的微量水平,为砷相关健康风险评估提供依据。

本研究也存在局限性,如未能涵盖尿样中痕量水平的砷及砷的形态分析。未来研究需关注砷的形态分布特征和转化机制,以揭示其对人体健康的影响。增加样本量和拓展样本种类,有助于验证方法的适用性和灵敏度。鉴于生物样本的复杂性,需研发更多高敏感、高通量的分析技术,以适应广泛的生物标本检测,为公共卫生安全提供更全面的技术支撑。

参考文献

[1] 包稚群,丘克强.关于我国砷污染现状与治理砷建议[J].云南冶金,2019,48(03):60-64.
[2] 谢作文,吴思逸,谭雪松,等.食品中重金属砷的危害及其检测方法[J].中国食品,2022,(24):94-96.
[3] 樊会锋,周青,徐向华,等.中国地下水砷浓度时空分布特征及其健康风险评估[J].环境生态学,2024,6(08):1-14.
[4] 梁嘉斌,郭嘉明,郭尧平,等.原子荧光法测定尿中砷的方法优

化及分析[J].环境与职业医学,2021,38(03):303-307.
[5] 李娟,陈松根,谭强,等.氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定尿中砷和碲的方法研究[J].广东化工,2021,48(14):250-252.
[6] 梁嘉斌,郭嘉明,郭尧平,等.电感耦合等离子体质谱法测定尿中砷的方法研究[J].职业卫生与应急救援,2022,40(04):482-485.
[7] 叶国杰.钴镍双金属有机框架高效催化臭氧去除难生物降解污染物[D].广州:华南理工大学,2020.
[8] 殷忠.ICP-MS法测定尿中砷的含量[J].微量元素与健康研究,2023,40(02):73-74.
[9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.尿中砷的测定氢化物发生原子荧光法:WS/T 474—2015[S].北京:中国标准出版社,2015.
[10] 朱惟琛.Fe-N-C非均相类芬顿催化剂的制备及其降解水中四环素性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2022.
[11] 职业卫生标准制定指南 第 5 部分 生物材料中化学物质的测定方法:GBZ/T 210.5—2008[S].北京:中华人民共和国卫生部,2008.
[12] 张陆兵,赖云,田月,等.江西省职业接触砷生物限值研制[J].职业与健康,2014,30(01):43-45.
[13] 徐菁.滇鸡血藤基原植物内南五味子及其近缘物种化学成分和活性的比较研究[D].北京:北京协和医学院,2022.