· 实验技术及其应用 ·

电感耦合等离子体质谱法测定全血中 47 种元素

杨柳[1],耿琪[1],张玉丹[1],张晗林[1],余善法[2]

1. 河南省第三人民医院(河南省职业病医院)职业与环境卫生检测检验中心,河南省化学毒物检测医学重点实验室,河南 郑州 450052;

2. 河南医学高等专科学校

摘要:目的 建立全血中镍、锑、锂、铍、锰、钴、锗、镉、锡、碲、钨、铊、铋、镓、铯、钼、铬、铀、钒、钡、锶、砷、铝、钛、铅、铜、硒、铷、锌、铁、钙、镁 32 种元素及镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥 15 种稀土元素的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)同时测定方法。**方法** 采用 0.05% -曲拉通 X-100-0.5% HNO_3 对血样进行 20 倍稀释后,ICP-MS 测定。选取钪、铑、锇、铱为内标,部分元素采用氦气碰撞模式(KED)消除干扰。**结果** 47 种元素线性相关系数大于 0.999,方法检出限为 0.001~1.55 μg/L(Fe、Ca、Mg 检出限为 0.01~0.06 μg/mL),批内 RSD 均<10%,批间 RSD 均<15%,平均回收率范围为 75.6%~120.9%。全血标准物质 22 种元素的平均测定结果均在证书值的不确定度范围内。**结论** 本研究方法前处理简便快捷、灵敏度高、稳定性好、检出限低,适合于血液样品中 47 种元素含量的测定。

关键词:电感耦合等离子体质谱法;全血;元素

中图分类号:R446.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-8507(2025)22-4168-07

DOI:10.20043/j.cnki.MPM.202506313

Determination of 47 elements in whole blood by inductively coupled plasma mass spectrometry

YANG Liu*, GENG Qi, ZHANG Yu-dan, ZHANG Han-lin, YU Shan-fa

** The Third People's Hospital of Henan Province (Henan Hospital for Occupational Diseases) Occupational and Environmental Health Testing and Inspection Center, Henan Provincial Key Laboratory of Chemical Toxicology Detection, Zhengzhou, Henan* 450052, *China*

Abstract: Objective To establish a simultaneous determination method by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for 32 elements and 15 rare-earth elements in whole blood including Ni, Sb, Li, Be, Mn, Co, Ge, Cd, Sn, Te, W, Tl, Bi, Ga, Cs, Mo, Cr, U, V, Ba, Sr, As, Al, Ti, Pb, Cu, Se, Rb, Zn, Fe, Ca, Mg, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Y. **Methods** Blood samples were diluted 20-fold with a 0.05% Triton X-100-0.5% HNO_3 and then the analytes were determined by ICP-MS. Sc, Rh, Os, and Ir were selected as internal standards. The helium collision mode (KED) was used to eliminate interferences for some elements. **Results** The 47 elements showed good linearities with correlation coefficients greater than 0.999. The method detection limits were 0.001-1.55 μg/L (Fe, Ca, and Mg were 0.01-0.06 μg/mL). The within-batch RSDs were less than 10%, and the between-batch RSDs were less than 15%. The average recovery rates ranged from 75.6% to 120.9%. The average determination results of 22 elements in the whole-blood reference material were within the uncertainty range of the certified values. **Conclusion** This method is simple and fast, with high sensitivity, good stability, low detection limits, and it is suitable for the determination of 47 elements in blood samples.

Keywords: Inductively coupled plasma mass spectrometry; Whole blood; Elements

不同元素在体内的含量不同,多种元素参与细胞及人体各项生理过程,因而人体内多元素稳态极为重要[1-2]。从细胞层面到特定器官功能,再到整体人体健康,元素稳态失衡会引发一系列问题[3-5]。缺乏人体必需的元素(Fe、Ca、Mg、Se 等)或者体内有毒元素(Pb、Cd、As 等)蓄积过量都容易诱发机体出现各类疾病[6-7]。本研究选定了 47 种与人体相关的必需或者有害元素作为研究对象,其中镧系元素虽不属于人体内常见元素,但其在医疗领域(如含镧磷结合剂、含钆造影剂)及稀土金属工业(如永磁材料、催化剂制造)中的应用日益广泛,会通过多种途径进入人体后产生蓄积效应等健康影响。基于以上原因,目前亟需建立

基金项目:国家自然科学基金项目(82473609);河南省医学科技攻关计划(联合共建)项目(LHGJ20250247)

作者简介:杨柳(1993—),女,硕士,主管技师,研究方向:理化检验

通信作者:杨柳,E-mail:yangliu1857@163.com

一种简便快捷的多元素测定方法,在实现多种必需及有害元素精准筛查的同时,结合生物效应指标开展分析,从而更全面地掌握人体健康状态。这不仅能为人群大规模流行病学研究[8]、具体生物分子机制的阐明等提供数据支撑,也可为疾病的早期防控提供科学依据。

元素检测方法种类繁多,常见的有石墨炉原子吸收光谱法(GF - AAS)[9]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - OES)[10-11]以及电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)[12-13]等。其中,传统的检测方法操作繁琐,前处理方式复杂,一次只能完成单一元素的测定,而 ICP - MS 技术优势显著,已成为在多种样品基质中进行超痕量元素和同位素检测的重要工具[14-15]。由于血液、血浆或血清对人体极为重要且易于获取,常用来测定生物体内中的痕量元素。本研究建立了全血中 47 种元素的 ICP - MS 测定方法,利用标准模式(STD)和碰撞模式(KED)相结合的方法,更好的适应不同元素以及不同标准范围的检测要求,适用于人全血中多种元素的同时测定。

1　材料与方法

1.1　仪器与试剂　iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(Thermo Fisher Scientific),配有四极杆碰撞反应池;YY - TII - 20L 型超纯水机(成都优越科技有限公司);多管涡旋混合器(上海安谱实验科技股份有限公司)。

镍(Ni)、锑(Sb)、锂(Li)、铍(Be)、锰(Mn)、钴(Co)、锗(Ge)、镉(Cd)、锡(Sn)、碲(Te)、钨(W)、铊(Tl)、铋(Bi)、镓(Ga)、铯(Cs)、钼(Mo)、铬(Cr)、铀(U)、钒(V)、钡(Ba)、锶(Sr)、砷(As)、铝(Al)、钛(Ti)、铅(Pb)、铜(Cu)、硒(Se)、铷(Rb)、锌(Zn)、铁(Fe)、钙(Ca)、镁(Mg)、钪(Sc)、铑(Rh)、锇(Os)、铱(Ir)单元素标准溶液[1 000 μg/ml,国家有色金属及电子材料分析测试中心国标(北京)检验认证有限公司];镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镥(Lu)、钇(Y)混合稀土元素标准溶液[100 μg/ml,国家有色金属及电子材料分析测试中心国标(北京)检验认证有限公司];iCAP Q/RQ 调谐液[含 1.00 μg/L 锂(Li)、钡(Ba)、铟(In)、铈(Ce)、钴(Co)、铋(Bi)、铀(U),编号:S55602,Alfa Aesar];全血中痕量元素标准物质(Seronorm™ Trace Elements Whole Blood L - 2/L - 3,LOT 2011934/1702826);硝酸(Trace metal grade, 67.0% ~ 70.0%, Fisher chemical,UN2031);曲拉通 X - 100(AR,山东科源生化有限公司,LOT C16764276);实验用水均为纯水机制备的超纯水(电阻率≥18.2 MΩ);实验方法学研制过程所用的血样为健康人的混合血液样本。

1.2　仪器工作条件　采用在线内标加入 - 校准曲线法进行定量检测。每次实验前用 iCAP Q/RQ 调谐液对仪器参数进行调节和优化至最佳状态,条件优化实验以灵敏度、信噪比、待测元素氧化物产率、测量精密度为考察指标。调谐后各类参数结果如下:STD 模式下,Li(7)的强度值为 130 000 cps,Co(59) 的强度值为 280 000 cps,In(115) 的强度值为 450 000 cps,U(238) 的强度值为 400 000 cps,156CeO/140Ce 值为 2.0%。数值均满足仪器要求的各项指标,具体优化后的仪器参数见表 1。由于生物样品中含有的基质较为复杂,在日常检测过程中,应注意对进样系统以及锥体的清洗,防止系统基体污染腐蚀仪器和影响测定结果。因此,每次分析序列完成后,进样系统都要用 1% HNO_3 溶液冲洗 30 min。

表 1　ICP - MS 主要工作参数

Table 1　Main operating parameters of ICP - MS

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
射频功率(W)	1 548.600	辅助气流速(L/min)	0.80
界面温度(℃)	29.500	雾化气流速(L/min)	0.99
冷却水流速(L/min)	0.450	采样深度(mm)	15.00
冷却气流速(L/min)	14.050	蠕动泵转速(rpm)	40.00
碰撞气流量(ml/min)	4.900	等离子体功率(W)	1 550.00
氦气流速(ml/min)	4.917	扫描次数(次)	20.00

1.3　标准溶液及内标液的配制　分别取 1 000 μg/ml Ni、Sb、Li、Be、Mn、Co、Cd、Sn、Te、W、Tl、Bi、Ga、Cs、Mo、Cr、U、V、Ba、Sr 单元素标准溶液 1.00 ml、Ge 单元素标准溶液 3.00 ml、As、Al 单元素标准溶液 2.00 ml、Ti 单元素标准溶液 4.00 ml、Pb 单元素标准溶液 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用 0.5% HNO_3 溶液定容至刻度,为储备液 A(各元素浓度为 10.0 ~ 50.0 μg/ml)。取储备液 A 0.50 ml 于 100 ml 容量瓶中,用 0.5% HNO_3 溶液定容至刻度,为应用液 B(各元素浓度 50.0 ~ 250 μg/L)。分别取混合稀土元素、Se 单元素标准溶液 1.00 ml、Cu 单元素标准溶液 3.00 ml、Rb、Zn 单元素标准溶液 20.0 ml 于 100 ml 容量瓶中,用

0.5% HNO_3 溶液定容至刻度,为储备液 C(各元素浓度为 1.00 ~ 200 μg/ml)。取储备液 C 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用 0.5% HNO_3 溶液定容至刻度,为应用液 D(各元素浓度为 0.050 ~ 10.0 μg/ml)。分别取 Fe 单元素标准溶液 6.00 ml、Ca、Mg 单元素标准溶液 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用 0.5% HNO_3 溶液定容至刻度,为应用液 E(各元素浓度为 10.0 ~ 60.0 μg/ml)。取 Sc、Rh、Os、Ir 单元素标准溶液于 100 ml 容量瓶中用 0.5% HNO_3 溶液进行逐级稀释,最终配制成 10.0 μg/L 的混合内标液。

1.4 标准曲线的绘制 由于 47 种待测元素中,有人体必需元素,也有人体不含或痕量含有的元素,它们在人体内的含量差异较大[16-17]。基于预实验结果,为保证各元素都能准确测定,需针对不同元素分别设定不同的测定范围来绘制标准曲线。分别准确吸取一定量的应用液 B、D、E 置于 5 支 100 ml 容量瓶中,用 0.5% HNO_3 溶液定容至刻度,得到多元素混合标准系列溶液,各元素浓度见表 2。按建立的方法测定后,以浓度为横坐标,内标校正过的仪器响应强度值为纵坐标绘制曲线。

表 2 标准系列的配制(μg/L)

Table 2 Preparation of standard series(μg/L)

元素	标准 1	标准 2	标准 3	标准 4	标准 5
Ni、Sb、Li、Be、Mn、Co、Cd、Sn、Te、W、Tl、Bi、Ga、Cs、Mo、Cr、U、V、Ba、Sr	0.05	0.25	0.50	1.00	2.00
Ge	0.15	0.75	1.50	3.00	6.00
As、Al	0.10	0.50	1.00	2.00	4.00
Ti	0.20	1.00	2.00	4.00	8.00
Pb	0.25	1.25	2.50	5.00	10.00
La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y	0.05	0.25	0.50	1.00	2.00
Cu	1.50	7.50	15.00	30.00	60.00
Se	0.50	2.50	5.00	10.00	20.00
Rb、Zn	10.00	50.00	100.00	200.00	400.00
Fe	600.00	1 200.00	2 400.00	4 800.00	6 000.00
Ca、Mg	100.00	200.00	400.00	800.00	1 000.00

1.5 样品采集及前处理 用肝素钠抗凝管或无抗凝真空采血管采集人群的静脉血后,立即摇匀,于 -80 ℃冷冻保存,测定前将全血样品置于室温解冻并摇匀。样品使用 0.05% 曲拉通 X-100 - 0.5% HNO 痘体系对全血进行 20 倍稀释后,混合均匀,上机进行检测。

1.6 方法检出限与定量限 将测定仪器调节至最佳测定状态,按本法连续测定 11 次 0.05% 曲拉通 X-100 - 0.5% HNO_3 溶液,由测定值计算标准差,检出限(LOD)等于 3 倍标准差,定量限(LOQ)等于 10 倍标准差,将检出限乘以 20 得到方法的最低检出浓度。

1.7 方法的精密度和准确度 取同一混合血液加入标准溶液,制得加标样品,平行制备 12 份,按本法稀释处理后测定,计算方法的批间精密度和批内精密度。批内 RSD 为平行测定 6 份样品后计算的相对标准偏差;批间 RSD 为 3 天内配制 6 条标准曲线,测定该浓度的加标样品,计算的相对标准偏差。

准确度实验为在同一混合血液中取 9 份血样,分为 3 组,每组 3 份平行样品,其中 2 组分别加入两种浓度水平的标准溶液,作为加标样品。另外一组用于测定本底值,计算测定结果的加标回收率。同时用本方法对全血中痕量元素标准物质进行测定,以进一步验证方法的准确度。

2 结果与讨论

2.1 测定条件的优化

2.1.1 样品前处理方式的选择 在利用 ICP-MS 进行检测之前,生物样品需要经过前处理,目的是释放样品中的目标元素,并消除蛋白质、脂质等有机物对检测结果的干扰。常见的生物样品前处理方法包括干灰化法、湿法消解法、微波消解法和直接稀释法[18-19]等。其中,直接稀释法作为一种简单快速的前处理方式,具有显著的优势。它无需复杂的消解步骤,仅需将样品用适当的稀释剂稀释后即可上机检测,不仅节省了时间成本,还减少了样品处理过程中可能引入的污染或元素损失风险。本研究通过比较不同硝酸浓度和曲拉通浓度对检测结果的影响,发现这两种因素的变化对检测结果影响较小。综合考虑酸度和曲拉通浓度对样品分散情况及仪器损耗的影响,最终确定 0.05% 曲拉通 X-100 - 0.5% HNO_3 为最佳稀释液。

2.1.2 测定模式及同位素的选择 全血的基体组成复杂,其中有机碳和氯化钠含量颇高,这导致了较为严重的多原子或加合物离子质谱干扰问题[20]。例如,$^{40}Ar^{12}C$、$^{36}Ar^{16}O$ 等多原子分子会干扰 ^{52}Cr 的测定,$^{36}Ar^{24}Mg$,$^{12}C^{48}Ca$,$^{16}O^{1}H^{43}Ca$ 会干扰 ^{60}Ni 的测定,^{40}

$Ar^{23}Na$、$^{18}O^{45}Sc$ 等会干扰 ^{63}Cu 的测定等。为了消除这些可能的质谱干扰因素，本研究利用氦气碰撞模式（KED）对测定过程进行干扰的消除。在实验过程中发现，对于 ^{7}Li、^{9}Be、^{27}Al 等分子量较小的元素，存在的多原子分子干扰较少，使用 KED 模式会大大降低测定的灵敏度，因此这几种元素选择标准模式（STD）进行测定。对于 ^{121}Sb、^{73}Ge、^{125}Te、^{71}Ga、^{137}Ba、^{77}Se 这些元素，使用 STD 模式测定过程干扰不明显，其余元素在测定中需采用 KED 模式进行干扰的消除。不同元素在自然界存在多种同位素，ICP－MS 测定过程通常优先选择自然丰度高的同位素进行测定，这样可以获得更高的信号强度，提高检测的灵敏度和准确性。本研究优化后选定的测定模式及元素同位素见表 3。

2.1.3　内标的选择　生物样品在测定时面临显著的基体干扰问题[21]，在消除干扰的众多方法中，在线加入内标的方式最为典型。在线内标检测方法的运用原理在于，以内标元素强度为参照，通过实时测定内标元素与分析元素的强度比值，对信号漂移、基体抑制等干扰因素进行精准校正。理想的内标元素应满足两个条件：一是样品本身不含有该元素；二是仪器对其响应较为稳定。结合本实验的待测元素，选择血液中不含的 Sc、Rh、Os、Ir 作为内标元素，以校正基体干扰，各元素的内标选择见表 4。

2.2　*方法学参数*

2.2.1　方法的线性关系、检出限和定量下限　47 种元素在相应的浓度范围内线性相关系数（R）均大于 0.999，方法检出限为 0.001 ~ 1.55 μg/L（Fe、Ca、Mg 检出限为 0.01 ~ 0.06 μg/mL），定量限为 0.01 ~ 5.17 μg/L，其中 Fe、Ca、Mg 的定量限为 0.04 ~ 0.13 μg/mL，结果见表 3。

表 3　方法的线性关系、检出限和定量下限

Table 3　Linear relationship, detection limit and lower limit of quantification of the method

元素种类	同位素	测定模式	内标元素	回归方程	相关系数（R）	LOD（μg/L）	LOQ（μg/L）
镍	^{60}Ni	KED	^{103}Rh	$y = 1.10 \times 10^4 x + 1.29 \times 10^3$	0.999 6	0.12	0.40
锑	^{121}Sb	STD	^{45}Sc	$y = 7.15 \times 10^4 x + 3.32 \times 10^4$	0.999 1	0.16	0.53
锂	^{7}Li	STD	^{45}Sc	$y = 5.29 \times 10^4 x + 3.74 \times 10^4$	0.999 0	0.07	0.23
铍	^{9}Be	STD	^{45}Sc	$y = 1.13 \times 10^4 x - 37.8$	0.999 8	0.01	0.04
锰	^{55}Mn	KED	^{103}Rh	$y = 1.03 \times 10^4 x + 1.08 \times 10^4$	0.999 6	0.10	0.34
钴	^{59}Co	KED	^{103}Rh	$y = 3.46 \times 10^4 x + 391$	0.999 7	0.01	0.04
锗	^{73}Ge	STD	^{45}Sc	$y = 8.84 \times 10^3 x + 262$	0.999 9	0.03	0.10
镉	^{111}Cd	KED	^{103}Rh	$y = 9.83 \times 10^3 x + 1.02 \times 10^3$	0.999 2	0.10	0.34
锡	^{118}Sn	KED	^{103}Rh	$y = 1.69 \times 10^4 x + 1.68 \times 10^3$	0.999 2	0.10	0.34
碲	^{125}Te	STD	^{45}Sc	$y = 5.63 \times 10^3 x + 84.6$	0.999 9	0.02	0.07
钨	^{182}W	KED	^{189}Os	$y = 6.01 \times 10^4 x + 1.18 \times 10^3$	0.999 4	0.02	0.07
铊	^{205}Tl	KED	^{193}Ir	$y = 2.22 \times 10^5 x - 1.65 \times 10^3$	0.999 1	0.01	0.04
铋	^{209}Bi	KED	^{193}Ir	$y = 1.76 \times 10^5 x + 4.41 \times 10^3$	0.999 0	0.03	0.10
镓	^{71}Ga	STD	^{45}Sc	$y = 8.59 \times 10^4 x + 1.31 \times 10^3$	0.999 9	0.02	0.07
铯	^{133}Cs	KED	^{103}Rh	$y = 3.51 \times 10^4 x + 108$	0.999 9	0.01	0.04
钼	^{95}Mo	KED	^{103}Rh	$y = 1.32 \times 10^4 x + 738$	0.999 5	0.06	0.20
铬	^{52}Cr	KED	^{103}Rh	$y = 1.94 \times 10^4 x + 1.90 \times 10^3$	0.999 5	0.10	0.34
铀	^{238}U	KED	^{193}Ir	$y = 3.26 \times 10^5 x - 2.53 \times 10^3$	0.999 9	0.01	0.04
钒	^{51}V	KED	^{103}Rh	$y = 1.21 \times 10^4 x + 225$	0.999 2	0.02	0.07
钡	^{137}Ba	STD	^{45}Sc	$y = 4.68 \times 10^4 x + 2.02 \times 10^3$	0.999 3	0.04	0.14
锶	^{88}Sr	KED	^{103}Rh	$y = 1.31 \times 10^4 x + 2.02 \times 10^3$	0.999 4	0.15	0.50
砷	^{75}As	KED	^{103}Rh	$y = 2.20 \times 10^3 x + 73.3$	0.999 5	0.03	0.10
铝	^{27}Al	STD	^{45}Sc	$y = 1.02 \times 10^5 x + 2.14 \times 10^5$	0.999 7	0.11	0.37
钛	^{49}Ti	KED	^{103}Rh	$y = 3.71 \times 10^3 x + 771$	0.999 5	0.28	0.93
铅	^{208}Pb	KED	^{193}Ir	$y = 1.54 \times 10^5 x + 401$	0.999 6	0.003	0.01
镧	^{139}La	KED	^{103}Rh	$y = 8.89 \times 10^4 x + 489$	0.999 9	0.006	0.02
铈	^{140}Ce	KED	^{103}Rh	$y = 1.13 \times 10^5 x + 1.26 \times 10^3$	0.999 9	0.01	0.04
镨	^{141}Pr	KED	^{103}Rh	$y = 1.18 \times 10^5 x + 1.80 \times 10^3$	0.999 6	0.02	0.07
钕	^{146}Nd	KED	^{103}Rh	$y = 2.43 \times 10^4 x + 157$	1.000 0	0.006	0.02
钐	^{147}Sm	KED	^{189}Os	$y = 2.20 \times 10^4 x - 71.7$	0.999 9	0.01	0.04
铕	^{153}Eu	KED	^{189}Os	$y = 9.18 \times 10^4 x + 450$	0.999 9	0.005	0.02
钆	^{157}Gd	KED	^{189}Os	$y = 3.98 \times 10^4 x + 25.8$	0.999 8	0.001	0.01
铽	^{159}Tb	KED	^{189}Os	$y = 2.18 \times 10^5 x + 1.07 \times 10^3$	0.999 7	0.005	0.02
镝	^{163}Dy	KED	^{189}Os	$y = 5.47 \times 10^4 x + 335$	0.999 8	0.006	0.02

（续表）

元素种类	同位素	测定模式	内标元素	回归方程	相关系数（R）	LOD（μg/L）	LOQ（μg/L）
钬	^{165}Ho	KED	^{189}Os	$y=2.32\times10^{5}x+1.29\times10^{3}$	0.999 8	0.006	0.02
铒	^{166}Er	KED	^{189}Os	$y=8.14\times10^{4}x+404$	0.999 8	0.005	0.02
铥	^{169}Tm	KED	^{189}Os	$y=2.63\times10^{5}x+4.00\times10^{3}$	0.999 3	0.02	0.07
镱	^{172}Yb	KED	^{189}Os	$y=6.29\times10^{4}x+673$	0.999 9	0.01	0.04
镥	^{175}Lu	KED	^{189}Os	$y=1.56\times10^{5}x+938$	0.999 8	0.006	0.02
钇	^{89}Y	KED	^{103}Rh	$y=2.74\times10^{4}x+80.6$	0.999 5	0.003	0.01
铜	^{63}Cu	KED	^{103}Rh	$y=2.51\times10^{4}x+1.53\times10^{4}$	0.999 8	0.61	2.03
硒	^{77}Se	STD	^{45}Sc	$y=1.75\times10^{3}x+1.60\times10^{3}$	0.999 6	0.91	3.03
铷	^{85}Rb	KED	^{103}Rh	$y=791x+1.22\times10^{3}$	0.999 9	1.55	5.17
锌	^{66}Zn	KED	^{103}Rh	$y=493x+1.32\times10^{4}$	0.999 8	0.67	2.23
铁	^{57}Fe	KED	^{103}Rh	$y=4.18\times10^{5}x+1.72\times10^{4}$	0.999 8	40	130
钙	^{44}Ca	KED	^{103}Rh	$y=4.27\times10^{4}x+2.58\times10^{3}$	1.000 0	60	200
镁	^{24}Mg	KED	^{103}Rh	$y=7.38\times10^{5}x+7.15\times10^{3}$	0.999 8	10	40

2.2.2 方法的准确度和精密度 测定结果表明，各元素的批内 RSD 均 <10%，其中 Cd、Sn、W、La、Ce、Sm、Dy、Y 的批间 RSD <15%，其他元素的批间 RSD 均 <10%，两个不同浓度的平均加标回收率为 75.6%～120.9%，结果见表 4。

表 4 方法的精密度及准确度（$n=6$）

Table 4 Precision and accuracy of the method（$n=6$）

元素	本底值（μg/L）	精密度		准确度			
				加标 1		加标 2	
		批内 RSD（%）	批间 RSD（%）	加标量（μg/L）	平均回收率（%）	加标量（μg/L）	平均回收率（%）
Ni	2.81	2.0	8.7	5.00	109.4	10.0	120.4
Sb	7.42	2.6	9.4	10.00	78.8	20.0	87.0
Li	6.04	7.0	9.7	5.00	81.9	10.0	87.9
Be	未检出	5.9	8.3	10.00	112.6	20.0	110.5
Mn	未检出	3.0	5.5	5.00	77.2	10.0	103.8
Co	0.19	2.7	6.1	5.00	120.0	10.0	119.9
Ge	6.22	7.0	8.7	15.00	106.6	30.0	102.5
Cd	3.01	8.7	12.2	5.00	75.6	10.0	83.8
Sn	7.76	9.3	13.9	5.00	80.2	20.0	98.5
Te	未检出	5.8	7.9	10.00	107.2	20.0	101.9
W	未检出	8.6	11.2	5.00	120.4	10.0	120.5
Tl	未检出	3.4	8.1	5.00	95.2	20.0	94.8
Bi	2.23	3.3	6.9	10.00	95.0	20.0	109.3
Ga	0.58	4.0	8.2	5.00	98.4	20.0	98.6
Cs	2.81	5.9	7.4	5.00	103.4	10.0	107.3
Mo	未检出	5.2	8.1	10.00	118.8	20.0	119.8
Cr	1.17	3.7	5.5	10.00	119.5	20.0	119.6
U	未检出	2.3	7.2	5.00	85.8	20.0	90.3
V	0.43	3.0	4.4	5.00	118.6	20.0	118.2
Ba	1.76	7.5	8.9	5.00	95.4	20.0	75.1
Sr	20.41	2.7	6.1	5.00	75.6	20.0	118.6
As	3.57	1.4	5.2	10.00	82.3	20.0	89.2
Al	39.0	4.5	7.1	10.00	88.4	20.0	80.3
Ti	88.8	2.2	3.9	20.00	116.9	80.0	120.6
Pb	3.62	5.2	7.6	25.00	92.7	100.0	104.7
La	未检出	8.9	10.7	5.00	112.8	20.0	114.2
Ce	未检出	8.6	12.1	5.00	110.2	20.0	115.7
Pr	未检出	2.4	5.4	5.00	108.2	20.0	114.1
Nd	未检出	6.9	7.7	5.00	102.4	20.0	109.9
Sm	未检出	9.3	11.9	5.00	101.2	20.0	107.0

（续表）

元素	本底值（μg/L）	精密度		准确度			
				加标 1		加标 2	
		批内 RSD（%）	批间 RSD（%）	加标量（μg/L）	平均回收率（%）	加标量（μg/L）	平均回收率（%）
Eu	未检出	3.3	6.9	5.00	100.0	20.0	106.2
Gd	未检出	7.1	8.4	5.00	98.0	20.0	105.6
Tb	未检出	2.2	4.2	5.00	101.0	20.0	108.4
Dy	未检出	9.0	11.1	5.00	101.2	20.0	109.4
Ho	未检出	1.3	5.9	5.00	102.8	20.0	103.4
Er	未检出	6.6	8.5	5.00	100.0	20.0	108.5
Tm	未检出	0.2	3.3	5.00	100.8	20.0	109.3
Yb	未检出	1.9	4.9	5.00	97.2	20.0	105.6
Lu	未检出	1.8	3.7	5.00	99.8	20.0	106.7
Y	未检出	7.3	10.2	5.00	117.8	20.0	120.7
Cu	600	3.1	8.2	150.00	116.7	300.0	112.8
Se	153	3.4	7.5	50.00	120.6	200.0	118.8
Rb	2.46×10^3	2.4	6.8	1 000.00	120.9	4 000.0	115.9
Zn	4.22×10^3	1.9	7.4	1 000.00	99.5	4 000.0	120.6
Fe	2.40×10^4	1.4	3.6	2.40×10^4	120.8	4.80×10^4	120.8
Ca	4.01×10^3	2.2	4.2	4 000.00	120.0	8 000.0	119.5
Mg	6.03×10^3	2.3	8.9	4 000.00	105.5	8 000.0	117.8

2.2.3 元素质控样测定结果　用本方法对两个水平的全血中痕量元素标准物质（Seronorm™ Trace Elements Whole Blood L－2/L－3）进行测定，22 种元素的平均测定结果均在证书值的不确定度范围内，见表 5。

表 5　全血质控样品元素测定结果及参考范围（μg/L）

Table 5　Determination results and reference ranges of elements in whole blood quality control samples（μg/L）

元素	质控样 L－2 参考值范围	测定值	质控样 L－3 参考值范围	测定值
Ni	8.0～12.1	10.3±1.5	11.8～17.7	13.8±0.04
Sb	17.0～25.6	19.6±4.3	21.2～31.9	27.9±3.4
Li	6.0～9.1	6.4±0.3	19.5～29.3	19.9±0.5
Be	4.0～6.0	5.0±0.8	7.4～8.6	8.2±0.1
Mn	20.7～24.3	22.9±0.4	26.2～39.4	37.5±0.3
Co	4.0～6.1	5.8±0.1	7.9～11.9	11.1±0.7
Cd	4.0～6.0	5.6±0.4	7.8～11.7	10.1±0.7
Sn	4.1～6.2	5.1±0.7	8.0～12.0	10.5±0.7
Tl	8.3～12.4	10.9±0.8	28.1～33.5	31.3±1.2
Bi	4.2～6.3	5.9±0.2	49.5～56.8	52.1±2.7
Mo	4.3～6.4	5.3±0.7	5.0～7.5	5.8±0.1
Cr	7.9～11.8	10.3±0.4	27.5～41.3	38.1±0.1
V	3.3～5.0	4.7±0.2	5.0～7.5	6.4±0.1
Sr	39～59	52.0±5.0	51～61	57.9±0.6
As	9.1～13.7	11.1±1.5	19.4～29.2	27.8±0.4
Al	47～70	60.7±6.7	73～110	88.1±8.2
Pb	264～325	301.9±2.3	345～519	437.8±4.0
Cu	$(0.83\sim1.00)\times10^3$	990±0.1	$(1.46\sim2.20)\times10^3$	1.97×10^3 ±4
Se	63～118	101.4±5.9	115～214	200.6±1.5
Zn	$(5.0\sim7.5)\times10^3$	6.7×10^3 ±300	$(5.7\sim8.6)\times10^3$	7.2×10^3 ±700
Ca	$(3.2\sim4.8)\times10^4$	$4.1\times10^4\pm3.1\times10^3$	$(4.9\sim5.9)\times10^4$	$5.1\times10^4\pm2.3\times10^3$
Mg	$(2.13\sim3.20)\times10^4$	$2.87\times10^4\pm1.6\times10^3$	$(3.67\sim4.98)\times10^4$	4.55×10^4 ±300

3　小　结

本研究建立的方法前处理简便快捷、灵敏度高、稳定性好、检出限低，适用范围广，满足 GBZ/T 210.5－2008《职业卫生标准制定指南 第 5 部分：生物材料中化学物质测定方法》要求，适合于血液中 47 种元素含量的测定。利用本研究建立的方法可以完成与人体相关的一些必需的微量及常量元素、以及对人体有

害的一些元素的检测,临床上通过这些元素的快速筛查,可以实现对疾病的早期发现,早期干预及治疗,具有一定的研究意义。

利益冲突声明 本研究不存在任何利益冲突

参考文献

[1] Chen LL, Shen QQ, Liu YJ, et al. Homeostasis and metabolism of Iron and other metal ions in neurodegenerative diseases[J]. Signal Transduct Target Ther, 2025, 10(1): 31.

[2] 王双庆,王诺娅,尹吉山,等. 微量元素对机体调节的生物学效应研究进展[J]. 药学学报,2024,59(4):811 - 821.
Wang SQ, Wang NY, Yin JS, et al. Progress in the effects of trace elements for modulating biological functions on organisms[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2024, 59(4): 811 - 821. (In Chinese)

[3] Yang YN, Wu JX, Wang LS, et al. Copper homeostasis and cuproptosis in health and disease[J]. MedComm, 2024, 5(10): e724.

[4] Pan JA, Xiong WY, Zhang A, et al. The imbalance of p53 - park7 signaling axis induces Iron homeostasis dysfunction in Doxorubicin - Challenged cardiomyocytes[J]. Advanced Science, 2023, 10(15): 2206007.

[5] Sharma SK, Mohanty BP, Singh V, et al. Trace elements dyshomeostasis in liver and brain of weanling mice under altered dietary Selenium conditions[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2023, 80: 127305.

[6] Song YS, Zhang J, Yu SF, et al. Effects of chronic Chromium(vi) exposure on blood element homeostasis: an epidemiological study[J]. Metallomics, 2012, 4(5): 463 - 472.

[7] 张伊,杨金勇,高慧,等. 过量重金属元素对动物生理毒性及作用机制的研究进展[J]. 饲料研究,2021,44(22):141 - 144.
Zhang Y, Yang JY, Gao H, et al. Research progress on physiological toxicity and action mechanism of excessive heavy metal elements in animals[J]. Feed Research, 2021, 44(22): 141 - 144. (In Chinese)

[8] Minoia C, Sabbioni E, Apostoli P, et al. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European community. I. A study of 46 elements in urine, blood and serum of Italian subjects[J]. Science of the Total Environment, 1990, 95: 89 - 105.

[9] Krüger D, Weng A, Baecker D. Investigating the discoloration of leaves of dioscorea polystachya using developed atomic absorption spectrometry methods for Manganese and Molybdenum[J]. Molecules, 2024, 29(16): 3975.

[10] 刘超群,马莉,何立军,等. ICP—OES 直接进样测定食用植物油中 21 种金属元素含量的研究[J]. 粮食与食品工业,2025,32(4):67 - 71.
Liu CQ, Ma L, He LJ, et al. Determination of 21 metal elements in edible vegetable oil by ICP—OES with directinjection[J]. Cereal & Food Industry, 2025, 32(4): 67 - 71. (In Chinese)

[11] 肖细炼,刘杰,魏立,等. 微波消解—电感耦合等离子体发射光谱法同时测定生物样品中 12 种元素的方法[J]. 物探与化探,2023,47(3):739 - 746.
Xiao XL, Liu J, Wei L, et al. Simultaneous determination of 12 elements in biological samples using microwave digestion and inductively coupled plasma - optical emission spectrometry[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2023, 47(3): 739 - 746. (In Chinese)

[12] Beauchemin D, Berman SS. Determination of trace metals in reference water standards by inductively coupled plasma mass spectrometry with On - Line preconcentration[J]. Analytical Chemistry, 1989, 61(17): 1857 - 1862.

[13] 吴梦溪,黄文耀,张颖,等. 电感耦合等离子体质谱法测定人尿中 19 种元素的不确定度评定[J]. 公共卫生与预防医学,2025,36(4):47 - 50.
Wu MX, Huang WY, Zhang Y, et al. Evaluation of uncertainty in the determination of 19 elements in human urine by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Public Health and Preventive Medicine, 2025, 36(4): 47 - 50. (In Chinese)

[14] Li Y, Zhong JY, Mo YQ, et al. Simultaneous multi - element determination in whole blood and urine via dual - mode ICP - MS[J]. Analytical Biochemistry, 2025, 706: 115941.

[15] Bertram J, Esser A, Thoröe - Boveleth S, et al. Quantification of 26 metals in human urine samples using ICP - MSMS in a random sample collective of an occupational and environmental health care center in Aachen, Germany[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2023, 78: 127161.

[16] 张柳源,刘瑾,李颖君,等. 太原市孕妇血浆和尿液中必需微量元素含量分布及影响因素[J]. 中国预防医学杂志,2023,24(3):205 - 212.
Zhang LY, Liu J, Li YJ, et al. Essential trace element concentrations and distribution in blood and urine of pregnant women in Taiyuan and influencing factors[J]. China Preventive Medicine, 2023, 24(3): 205 - 212. (In Chinese)

[17] 徐朋,庄爱凤. 血清相关元素含量与儿童抽动症发病的关系[J]. 中国妇幼保健,2025,40(15):2786 - 2790.
Xu P, Zhuang AF. The relationship between serum levels of related elements and the incidence of childhood tic disorder[J]. Maternal and Child Health Care of China, 2025, 40(15): 2786 - 2790. (In Chinese)

[18] Khan SR, Sharma B, Chawla PA, et al. Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP - OES): A powerful analytical technique for elemental analysis[J]. Food Analytical Methods, 2021, 15: 666 - 688.

[19] 肖细炼,魏立,邵鑫,等. 生物样品无机前处理方法研究进展[J]. 华南地质,2023,39(4):746 - 755.
Xiao XL, Wei L, Shao X, et al. Research progress in inorganic pretreatment of biological samples[J]. South China Geology, 2023, 39(4): 746 - 755. (In Chinese)

[20] 戴培东,李志华,游世文,等. 电感耦合等离子体串联质谱(ICP - MS/MS)法测定地下水中砷的干扰及校正[J]. 中国无机分析化学,2025,15(2):185 - 190.
Dai PD, Li ZH, You SW, et al. Interference and correction of determination of Arsenic in groundwater by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025, 15(2): 185 - 190. (In Chinese)

[21] 张宝军,张普及. 浅析电感耦合等离子质谱法测定铅和镉内标元素优化[J]. 天津化工,2021,35(5):29 - 32.
Zhang BJ, Zhang PJ. Analysis on the internal standard elements optimization of determination of Lead and Cadmium by ICP - MS[J]. Tianjin Chemical Industry, 2021, 35(5): 29 - 32. (In Chinese)

收稿日期:2025-06-19