

ICPMS-2030 快速测定全血中多元素的含量

ICPMS-035

摘要：参考标准 SF/Z JD0107017-2015《生物检材中 32 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法》，微波消解法处理样品，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了全血样品中多种金属元素的含量。结果表明，分析元素均检出限低；各元素线性关系良好，相关系数均大于 0.9998；加标回收率均在 90%~120% 之间，满足分析要求。该方法操作简单快速，精密度和准确度高，可满足全血样品中多种金属元素成分分析的要求。

关键词：全血 金属 ICPMS-2030

在司法鉴定中，全血样品中重金属的检测已应用多年，它可以提供有关重金属的毒性，职业暴露及摄入等信息，也用于一些疾病的诊断。全血中的金属元素含量和种类受采样者一定时期内接触的环境、饮食等影响，能很好的反应采样者的身体状况，这可以为司法鉴定提供有力的证据，因此全血中金属元素的检测有着重要的意义。

在早期的司法鉴定分析中，血液中的金属元素检测主要采用石墨炉原子吸收光谱法等分析方法，这些方法

具有速度慢，基体干扰严重，不利于大规模样品的分析检测，检测能力不足等缺点。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法以其多元素同时测定，灵敏度高、线性范围宽、测试速度快、准确度高等优点正在被广大工作者使用。

本文采用微波消解法处理全血样品，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了全血样品中多种金属元素的含量。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验用硝酸为优级纯硝酸；实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品处理

精密吸取 0.5 mL 血液样本于消解罐中，加入 65% 浓硝酸 2 mL，将消解罐装入消解装置设置升温程序进行消解。消解完成后，取出消解罐，使其降至室温，在通风橱内旋开消解盖，慢慢倾倒出消解液于 20 mL 容量瓶中，使用超纯水冲洗消解罐 3 次，合并转移至容量瓶，加入去离子水定容至刻度，摇匀待测。同法制取空白。

1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

矩管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5°C

高频频率：27.12 MHz

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

池电压：-21 V

碰撞气流速：6.0 mL/min

能量过滤器电压：7.0V

结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用 1% 硝酸配制各元素的混合标准溶液，标准溶液浓度见表 1。使用在线内标组件，内标元素为 Li、Sc、Y、Tb、Rh 和 Bi，浓度均为 200 $\mu\text{g/L}$ 。

表1 标准溶液浓度及分析元素质量数

分析元素	内标元素	标准曲线浓度($\mu\text{g/L}$)			
		STD1	STD2	STD3	STD4
*Ag	¹⁰³ Rh	0	0.5	2	10
*As	⁸⁹ Y	0	0.5	2	10
B	⁶ Li	0	10	25	100
Be	⁶ Li	0	0.5	2	10
Ca	⁴⁵ Sc	0	500	2000	10000
*Cd	⁸⁹ Y	0	0.5	2	10
Co	⁴⁵ Sc	0	0.5	2	10
*Cr	⁴⁵ Sc	0	0.5	2	10
*Cs	¹⁵⁹ Tb	0	0.5	2	10
*Cu	⁴⁵ Sc	0	10	25	100
Fe	⁴⁵ Sc	0	2000	10000	30000
*Ga	⁸⁹ Y	0	0.5	2	10
Mg	⁴⁵ Sc	0	500	2000	10000
*Mn	⁴⁵ Sc	0	0.5	--	10
*Mo	⁸⁹ Y	0	0.5	2	10
*Ni	⁴⁵ Sc	0	0.5	2	10
*Rb	⁸⁹ Y	0	10	25	100
Se	⁸⁹ Y	0	0.5	2	10
*Sr	⁸⁹ Y	0	0.5	2	10
*Tl	²⁰⁹ Bi	0	0.5	2	10
*U	²⁰⁹ Bi	0	0.5	2	10
*V	⁴⁵ Sc	0	0.5	2	10
*Zr	⁸⁹ Y	0	0.5	2	10

注：*表示使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下：

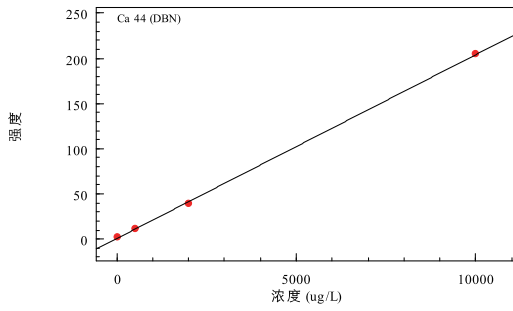


图1 Ca元素的标准曲线 $r=0.99989$

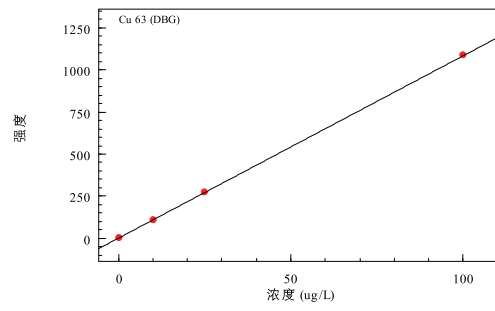


图2 Cu元素的标准曲线 $r=1.0000$

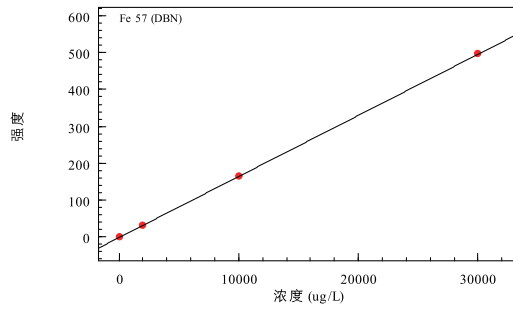


图3 Fe元素的标准曲线 $r=1.0000$

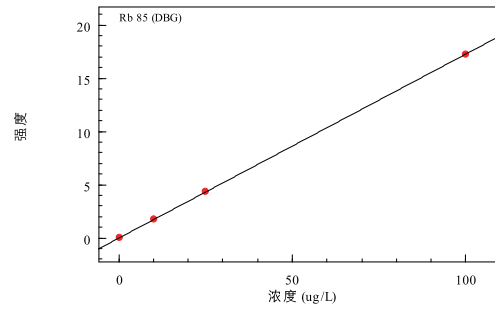


图4 Rb元素的标准曲线 $r=0.99999$

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄别时，岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

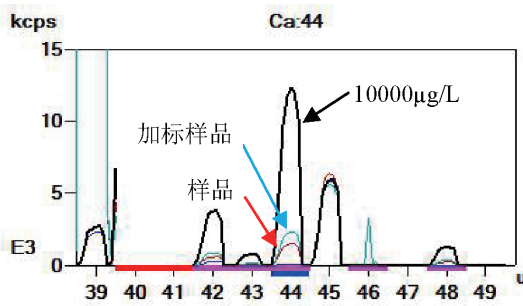


图5 Ca的谱峰轮廓图

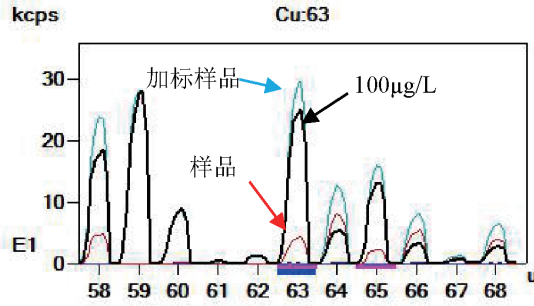


图6 Cu的谱峰轮廓图

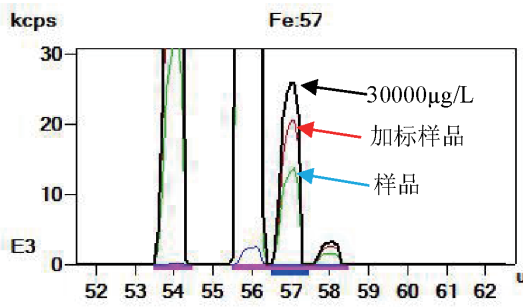


图7 Fe的谱峰轮廓图

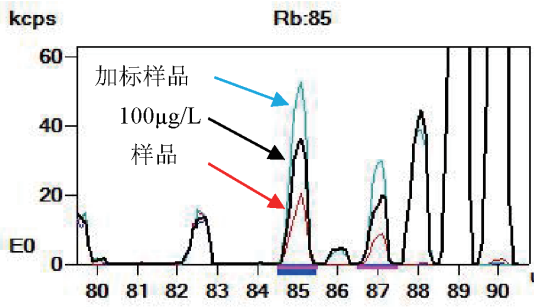


图8 Rb的谱峰轮廓图

2.4 方法检出限

按照实验方法对标准曲线空白的分析元素进行 11 次测定，以结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为仪器检出限，并根据样品处理方法计算方法检出限和方法定量限，结果列于表 2。

表2 仪器检出限和方法定量限($\mu\text{g/L}$)

元素	方法检出限	方法定量限	元素	方法检出限	方法定量限
Ag	0.24	0.72	Mg	20	60
As	1.6	4.8	Mn	4	12
B	64	192	Mo	0.16	0.48
Be	0.12	0.36	Ni	0.8	2.4
Ca	720	2160	Rb	1.2	3.6
Cd	0.2	0.6	Se	2.4	7.2
Co	0.12	0.36	Sr	2.4	7.2
Cr	1.6	4.8	Tl	0.04	0.12
Cs	0.2	0.6	U	0.04	0.12
Cu	1.6	4.8	V	0.4	1.2
Fe	36	108	Zr	0.8	2.4
Ga	0.8	2.4	--	--	--

2.5 样品分析结果

使用 ICPMS-2030 测定了正常人全血样品中多种金属元素的含量，并进行加标回收实验。实验结果见表 3。从分析结果可以看出，该分析方法具有较高的准确度。

表3 全血样品分析结果

分析元素	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (n=3) (%)	样品含量 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
^{107}Ag	ND	--	<0.72	1.00	0.997	99.7
^{75}As	ND	--	<48	1.00	1.20	120
^{11}B	ND	--	<192	100	93.8	93.8
^9Be	ND	--	<0.36	1.00	1.03	103
^{44}Ca	1070	0.54	42800	1000	2000	93
^{111}Cd	ND	--	<0.6	1.00	0.974	97.4
^{59}Co	0.013	10.21	0.52	1.00	0.994	98.1
^{53}Cr	ND	--	<4.8	1.00	1.14	114
^{133}Cs	0.070	8.83	2.8	1.00	1.01	94
^{63}Cu	17.1	0.47	684	100	120	102.9
^{57}Fe	12400	1.38	496000	10000	21900	95
^{71}Ga	ND	--	<2.4	1.00	1.18	118
^{25}Mg	692	1.00	27680	1000	1660	96.8
^{55}Mn	ND	--	<12	1.00	1.30	130
^{95}Mo	ND	--	<0.48	1.00	1.13	113
^{60}Ni	ND	--	<2.4	1.00	0.938	93.8
^{85}Rb	51.6	0.05	2064	100	156	104.4
^{77}Se	3.01	1.46	120	1.00	3.94	93
^{88}Sr	0.459	2.86	18.4	1.00	1.41	95.1
^{205}Tl	ND	--	<0.12	1.00	1.09	109
^{238}U	ND	--	<0.12	1.00	1.12	112
^{51}V	ND	--	<1.2	1.00	1.03	103
^{90}Zr	0.502	5.62	20.1	1.00	1.41	90.8

注：ND表示未检出

结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，测定了人体全血中多种金属元素的含量。实验结果表明，各元素线性关系良好，相关系数均大于 0.9998；分析元素均检出限低；加标回收率均在 90%~120% 之间，满足分析要求。该方法操作简单快速，精密度和准确度高，可满足全血样品中多种金属元素成分分析的要求。