

ICPMS-2030 测定血液中的 Cr、Cd、As、Tl 和 Pb

ICPMS-025

摘要：参考《SF/Z JD0107012-2011 血液中铬、镉、砷、铊和铅的测定电感耦合等离子体质谱法》，采用微波消解血液样品，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了血液样品中的 Cr、Cd、As、Tl 和 Pb。实验结果表明，各元素线性关系良好的，相关系数均大于 0.99997，使用物标准物质 GBW09139j 进行验证，元素的测定值与标准值吻合，样品测定 RSD 小于 3%，样品回收率为 96~108%，该方法各元素检出限为 0.8~0.02 $\mu\text{g/L}$ 。该方法操作简单快速，精密度好，准确度高，适用于有毒金属中毒案件的检测。

关键词：血液 重金属 中毒 投毒 电感耦合等离子体质谱

随着我国工业迅速发展，金属元素在工农业生产各方面的应用日益广泛，利用金属毒物投毒和自杀的案例增加，因环境污染、非法行医过程中药物使用不当、长期使用劣质化妆品、某些职业长期接触金属元素而引起金属慢性中毒的事件时有发生，血液中金属元素的测定是判断此类案件的关键所在。本文参考《SF/Z

JD0107012-2011 血液中铬、镉、砷、铊和铅的测定电感耦合等离子体质谱法》，采用微波消解血液样品，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了血液样品中的 Cr、Cd、As、Tl 和 Pb。该方法操作简单快速，精密度好，准确度高，适用于有毒金属中毒案件的检测。

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样品中，使用超纯水冲洗消解罐 3 次，合并倒入到样品瓶，加入去离子水定容至 20.0 g，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

炬管类型：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℃

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：7.0 V

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用 1% 硝酸配制 Cr、Cd、As、Tl 和 Pb 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 Sc、Ge、Y 和 Tb，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 | 标准曲线浓度($\mu\text{g/L}$) | | | | | |
|-------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
| | STD1 | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 |
| ^{75}As | 0 | 0.1 | 0.5 | 1 | 5 | 20 |
| ^{111}Cd | 0 | 0.1 | 0.5 | 1 | 5 | 20 |
| ^{52}Cr | 0 | 0.1 | 0.5 | 1 | 5 | 20 |
| ^{208}Pb | 0 | 0.1 | 0.5 | 1 | 5 | 20 |
| ^{205}Tl | 0 | 0.1 | 0.5 | 1 | 5 | 20 |

注：使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下：

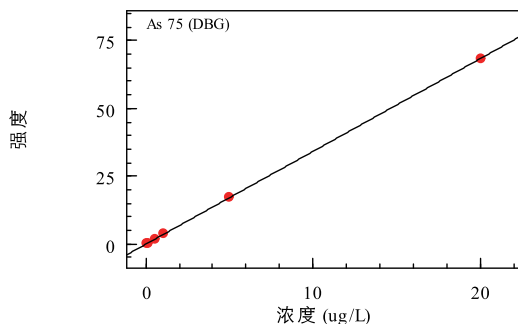


图1 As元素的标准曲线 $r=1.00000$

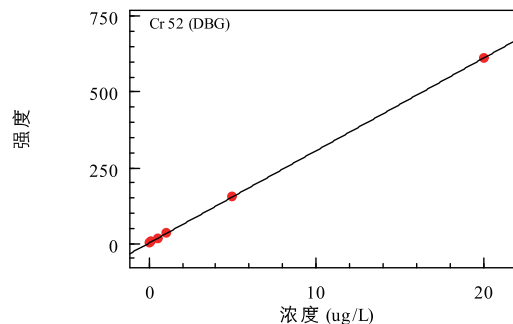


图2 Cr元素的标准曲线 $r=0.99997$

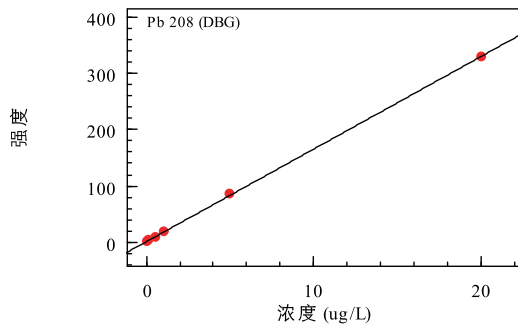


图3 Pb元素的标准曲线 $r=0.99998$

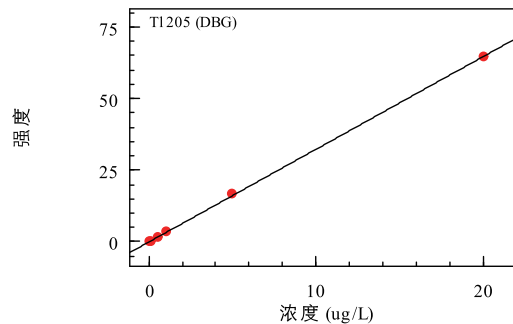


图4 Tl元素的标准曲线 $r=0.99998$

2.3 元素质量轮廓图

下图为元素的质谱峰轮廓图。

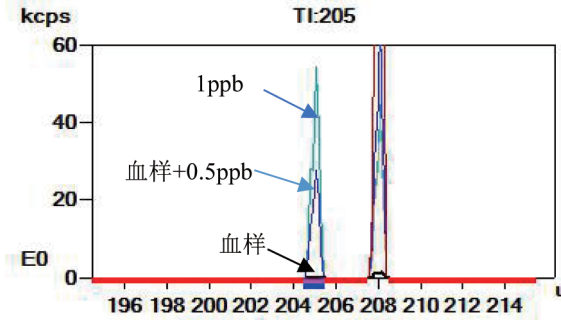


图5 Tl元素谱峰轮廓

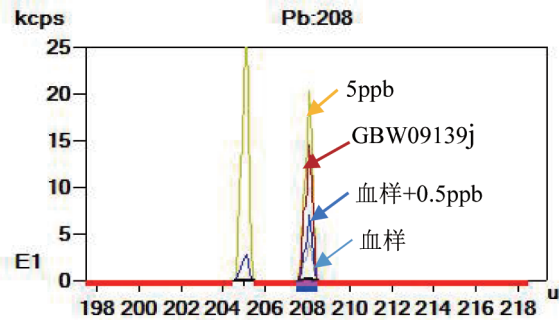


图6 Pb元素谱峰轮廓

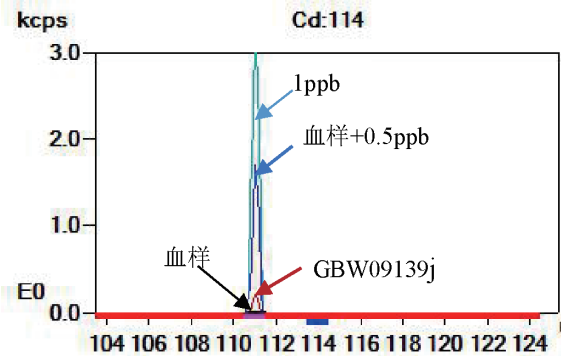


图7 Cd元素谱峰轮廓

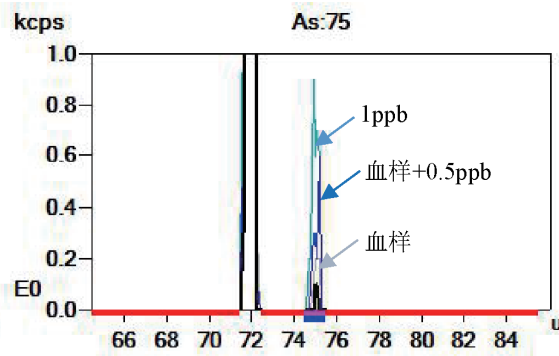


图8 As元素谱峰轮廓

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，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 | 仪器检出限 | 方法检出限 |
|----|--------|-------|
| As | 0.02 | 0.8 |
| Cd | 0.001 | 0.04 |
| Cr | 0.007 | 0.28 |
| Pb | 0.02 | 0.8 |
| Tl | 0.0005 | 0.02 |

2.5 方法准确性

按照实验方法，测定冻干牛血铅、镉标准物质 GBW09139j。分析结果表明，样品测定值与标准值吻合，3 次测定的标准偏差小于 3%。该法的精密度和准确度较高。

表3 冻干牛血铅、镉标准物质GBW09139j测定结果($\mu\text{g/L}$)

| 样品名称 | 分析元素 | 理论值 | 测定值 | RSD (n=3) (%) |
|-----------|-------------------|-----------|------|---------------|
| GBW09139j | ^{111}Cd | 1.22±0.09 | 1.28 | 2.48 |
| | ^{208}Pb | 117± 15 | 100 | 0.71 |

2.6 样品分析结果

使用 ICPMS-2030 测定了医院提供的血液样品中 Cr、Cd、As、Tl 和 Pb 的含量，并进行加标回收实验以验证方法的准确性。实验结果表明，该方法精密度 RSD 小于 3%，各元素加标回收率为 96~108%，分析结果见表 4。

表4 血液样品分析结果

| 元素 | 校正内标 | 血液中结果 ($\mu\text{g/L}$) | RSD(%) (n=3) | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 加标回收率 (%) |
|-------------------|-------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------|--------------|
| ^{75}As | ^{72}Ge | 3.17 | 2.29 | 0.50 | 98 |
| ^{111}Cd | ^{89}Y | 0.28 | 1.55 | 0.50 | 96 |
| ^{52}Cr | ^{45}Sc | ND | -- | 0.50 | 108 |
| ^{208}Pb | ^{89}Y | 34.9 | 0.22 | 0.50 | 98 |
| ^{205}Tl | ^{159}Tb | ND | -- | 0.50 | 96 |

ND: 未检出

结论

使用岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，测定了血样样品 Cr、Cd、As、Tl 和 Pb 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 0.99997，使用物标准物质 GBW09139j 进行验证，元素的测定值与标准值吻合，样品测定 RSD 小于 3%，样品回收率为 96~108%，该方法各元素检出限为 0.8~0.02 $\mu\text{g/L}$ 。该方法操作简单快速，精密度好，准确度高，适用于有毒金属中毒案件的检测。