

ICPMS-2030 碰撞池技术快速测定血清中微量元素的含量

ICPMS-022

摘要：参考标准 WS-T-93-1996 《血清中铜的火焰原子吸收光谱测定方法》，采用稀酸直接稀释血清样品，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪结合碰撞池技术测定了样品中微量元素 Ca、Cu、Fe、Mg 和 Zn 的含量。结果表明，这五种元素的方法检出限在 17~300 $\mu\text{g/L}$ ，使用物标准物质 Seronorm™ Trace Elements 进行验证，测定值与标准值吻合；样品测定精密度 (RSD, n=6) 小于 4%，平行样品相对标准偏差小于 1.4%。该方法操作简单快速，精密度和准确度高，可满足血清样品中微量元素成分分析的要求。

关键词：血清 微量元素 直接稀释法 ICPMS-2030

在临床检测中，常需分析血清中的 Ca、Cu、Mg、Fe 和 Zn 5 个元素，这 5 个元素是人体必需的元素。

在临床分析中，上述 5 个元素主要采用的分析方法是火焰原子吸收法，该法的缺点是只能单元素分析，速度慢，不利于大规模样品的分析检测。电感耦合等离子

体质谱 (ICP-MS) 法以其多元素同时测定，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。

本文采用稀酸直接稀释样品，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪结合碰撞池技术测定了血清样品中微量元素含量。

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

将样品用 1% 硝酸稀释 100 倍后测定。

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% 硝酸配制不同浓度的混合标准溶液，标准溶液浓度见表 1。使用在线内标组件，内标元素为 Sc、Ge，浓度均为 500 ppb。

表1 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)							
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8
Ca	44	0	-	-	-	-	100	500	1000
Cu	63	0	1	5	10	50		--	--
Fe	56	0	1	5	10	50		--	--
Mg	24	0	1	5	-	50	200	--	--
Zn	68	0	1	5	10	50	-	-	--

注：为使用氦气碰撞模式

2.2 元素标准曲线如下：

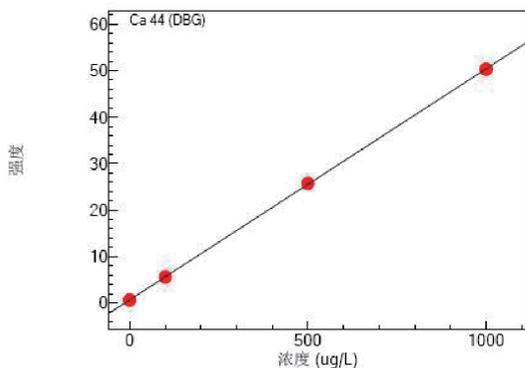


图1 Ca元素的标准曲线 $r=0.99998$

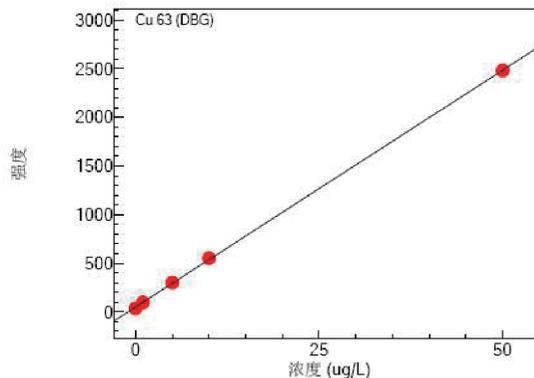


图2 Cu元素的标准曲线 $r=0.99994$

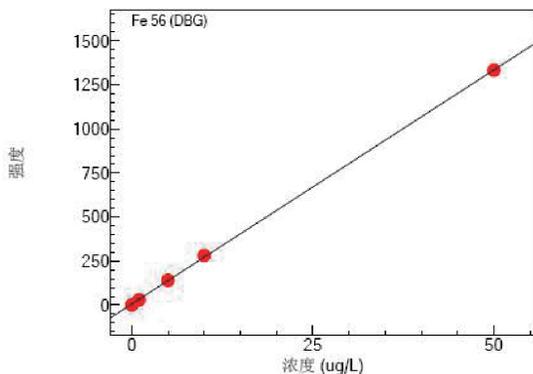


图3 Fe元素的标准曲线 $r=0.99994$

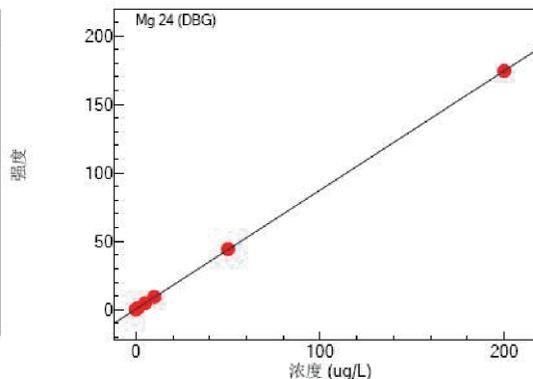


图4 Mg元素的标准曲线 $r=0.99999$

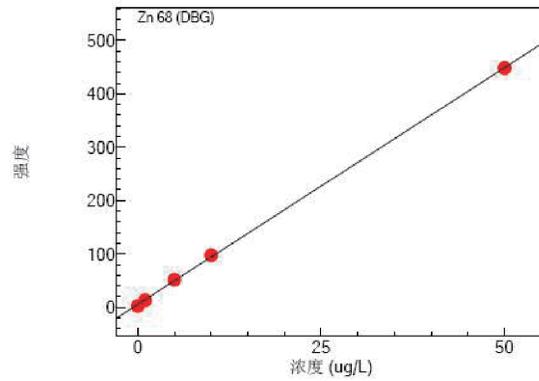


图5 Zn元素的标准曲线 $r=0.99991$

2.3 碰撞池技术及元素质量轮廓图

ICP-MS 分析中，由于多原子离子形成的谱线干扰，造成灵敏度下降以及测定值产生误差。血清分析中具有代表性的干扰包括： $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 对 ^{56}Fe 的干扰， $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ 对 ^{63}Cu 的干扰， $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}$ 对 ^{66}Zn 的干扰，针对这些干扰，ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除多原子离子干扰。下图为元素的质谱峰轮廓图。

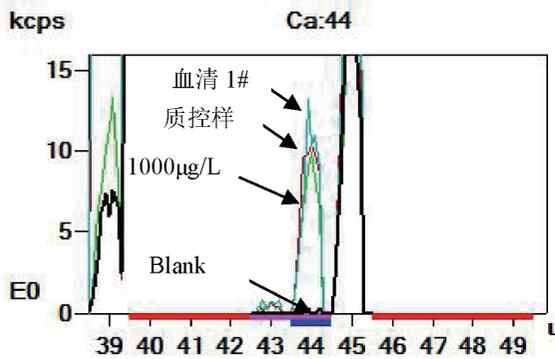


图6 Ca的谱峰轮廓图

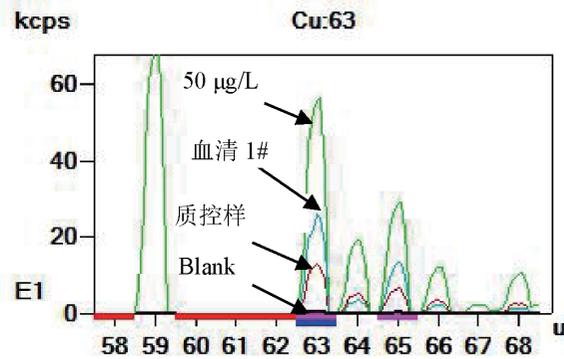


图7 Cu的谱峰轮廓图

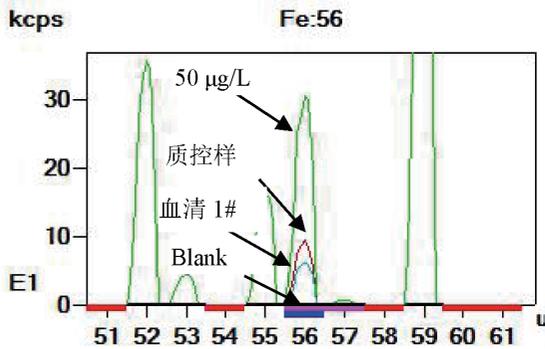


图8 Fe的谱峰轮廓图

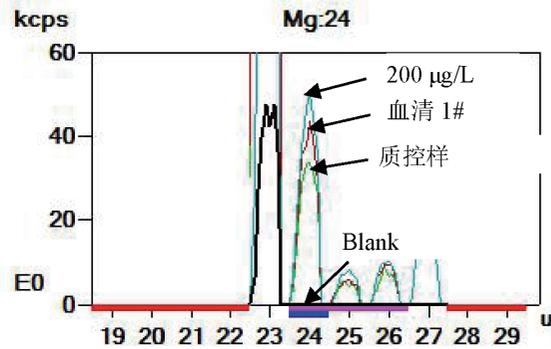


图9 Mg的谱峰轮廓图

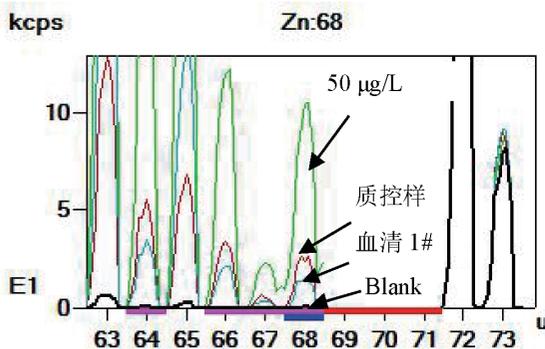


图10 Zn的谱峰轮廓图

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, 结果列于表 2。

表2 方法检出限

元素	仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)
Ca	3.0	300
Cu	0.053	53
Fe	0.017	17
Mg	0.026	26
Zn	0.023	23

2.5 方法准确性

按照实验方法, 测定血清标准物质 Seronorm™ Trace Elements 标准样品。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 4%。该法的精密度和准确度较高。

表3 血清质控样品的测定结果

样品 名称	分析 元素	理论值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	RSD (n=6) (%)
Seronorm™ Trace Elements Serum L1	$^{44}\text{Ca}^*$	86±17	87.4	0.57
	$^{63}\text{Cu}^*$	1.088±0.088	1.00	3.80
	$^{56}\text{Fe}^*$	1.47±0.30	1.35	2.21
	$^{24}\text{Mg}^*$	16.8±3.4	16.9	0.96
	$^{68}\text{Zn}^*$	1.097±0.145	1.17	2.86

2.6 样品分析结果

使用 ICPMS-2030 测定了 3 个人血清中样品中的多元素的含量, 其中 3#-1 和 3#-2 为平行样品, 实验结果见表 4。从分析结果可以看出, 各元素测定结果的相对标准偏差均小于 4%, 平行样品标准偏差为 0.4~1.4%。

表3 血清质控样品的测定结果

样品 名称	分析 元素	测定值 (mg/L)	RSD (n=3) (%)	样品 名称	分析 元素	测定值 (mg/L)	RSD (n=3) (%)
血清 1#	$^{44}\text{Ca}^*$	84.5	1.57	血清 2#	$^{44}\text{Ca}^*$	83.2	1.49
	$^{63}\text{Cu}^*$	1.88	1.46		$^{63}\text{Cu}^*$	1.89	2.09
	$^{56}\text{Fe}^*$	0.947	0.5		$^{56}\text{Fe}^*$	0.897	0.86
	$^{24}\text{Mg}^*$	19	2.72		$^{24}\text{Mg}^*$	20.2	0.96
	$^{68}\text{Zn}^*$	0.638	2.2		$^{68}\text{Zn}^*$	0.646	1.78
样品 名称	分析 元素	测定值 (mg/L)	RSD (n=6) (%)	样品 名称	分析 元素	测定值 (mg/L)	RSD (n=3) (%)
血清 3#-1	$^{44}\text{Ca}^*$	87	1.71	血清 3#-2	$^{44}\text{Ca}^*$	85.3	2.71
	$^{63}\text{Cu}^*$	1.94	0.87		$^{63}\text{Cu}^*$	1.92	3.12
	$^{56}\text{Fe}^*$	0.947	2.01		$^{56}\text{Fe}^*$	0.936	2.41
	$^{24}\text{Mg}^*$	19	1.67		$^{24}\text{Mg}^*$	18.9	3.03
	$^{68}\text{Zn}^*$	0.603	1.72		$^{68}\text{Zn}^*$	0.606	3.11

■ 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪并结合碰撞池技术,测定了人体血清中微量元素的含量。实验结果表明,质控样品测定值与标准值吻合,精密度均小于 4%,样品平行性标准偏差小于 1.4%。该方法具有灵敏度高,检出限低,精密度高,分析速度快,操作简单,准确度高等特点,可满足血清样品中微量元素分析的要求。