

简单稀释法 ICP-MS 测定全血中微量元素和痕量元素的含量

ICPMS-230

摘要：参考《YY/T 1740.3-2024 医用质谱仪：第 3 部分 电感耦合等离子体质谱仪》，全血样品稀释 20 倍，直接利用岛津 ICPMS-2050 LF 测定样品中 19 种与身体健康相关元素的含量。分析结果显示，样品加标回收率为 90.3%-110%；方法精密度 RSD 值小于 3.00% (n=10)，长期稳定性相对极差小于 5% (4 h)。该方法前处理简单污染少，样品消耗量少，准确度高，分析速度快，可实现临床批量样品中微量及痕量元素的同时分析。

关键词：ICP-MS 全血 元素 简单稀释

技术特点：

- ❖ 全血样品直接稀释后测样，避免复杂前处理过程引起的污染和损失，且节约人工和时间成本。
- ❖ 样本消耗量少，可实现临床批量样品中微量和痕量元素的同时分析。

元素是维持人体正常代谢和生命活动的重要物质，在体内成为某些酶、激素等的组成部分，也是反映人体营养状况的重要指标，元素的缺失和富集可以引起多种疾病。血液是常见的生物体液，是一种复杂的液体混和物，其主要成分是水、蛋白质、葡萄糖、矿物盐和红白血细胞等。同时，临床血液样本量少且样本多。因此，如何快速、准确、简便的检测批量全血中多种微量和痕量元素的含量是亟待解决的问题。

ICP-MS 技术不但可以检测复杂基体中微量元素

的含量，同时因其极高的仪器灵敏度，可同时检测样品中的痕量元素，因此，ICP-MS 技术成为血液样品中微量和痕量元素同时分析的理想工具。

本文采用 (0.2% HNO₃+0.1 mg/L Au) 混合稀释液将全血样品稀释 20 倍后，直接利用岛津 ICPMS-2050 LF 测定了样品中 Fe、Ca、Mg、Se、Hg、Pb 等 19 种元素的含量。该方法简单、快速、准确度高。

■ 实验部分

1.1 仪器配置

表 1 ICP-MS 仪器配置

仪器	:	ICPMS-2050 LF
雾化器	:	同心雾化器
雾化室	:	旋流雾化室
炬管	:	Mini 炬管
采样锥	:	镍锥
截取锥	:	镍锥
内标元素加入方法	:	内标组件

1.2 分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 2 所示。

表 2 ICP-MS 分析条件

高频功率	: 1.20 kW	泵速	: 10 rpm
等离子体气流速	: 9.0 L/min	池气体	: He/H ₂
辅助气流速	: 1.10 L/min	气体流速	: He: 6 mL/min H ₂ : 7 mL/min
载气流速	: 0.85 L/min	池电压	: -21 V
稀释气	: 0 L/min	能量过滤器电压	: 7.0 V
采样深度	: 6.0 mm	雾化室温度	: 5°C

1.3 样品前处理

全血样品采用 (0.2% HNO₃+0.1 mg/L Au) 混合稀释液稀释 20 倍后直接上机测试。同时制备样品空白和加标样品。

■ 结果与讨论

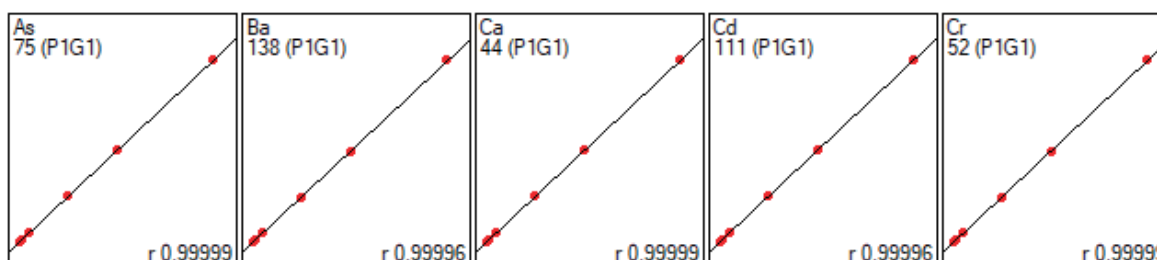
2.1 标准曲线

使用 (0.2% HNO₃+0.1 mg/L Au) 混合稀释液配制混合标准溶液, 标准溶液浓度如表 3 所示。利用 (10% 异丙醇 +0.2% 硝酸) 稀释液配制混合内标元素溶液, 内标元素 Be、Sc 和 Ge 的浓度为 1000 µg/L, In、Y 和 Bi 的浓度为 500 µg/L, 在线加入。标准曲线如图 1 所示。

表 3 标准曲线溶液浓度系列

分析元素	标准溶液浓度 (µg/L)						
	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
As/Ba/Cd/Cr/Li/Mn/ Ni/Pb/Sb/Sn/Sr/Tl	0	0.10	0.50	2.50	5.00	10.0	--
Se	0	0.10	0.50	2.50	5.00	10.0	20.0
Cu	0	--	4.00	20.0	50.0	100	--
Zn	0	--	20.0	100	200	400	--
Ca*/Mg*	0	--	0.20	1.00	2.00	4.00	--
Fe*	0	--	2.0	10.0	20.0	40.0	--
Hg	0	--	0.10	0.50	1.00	2.00	--

备注: * 标注元素浓度单位为 mg/L。



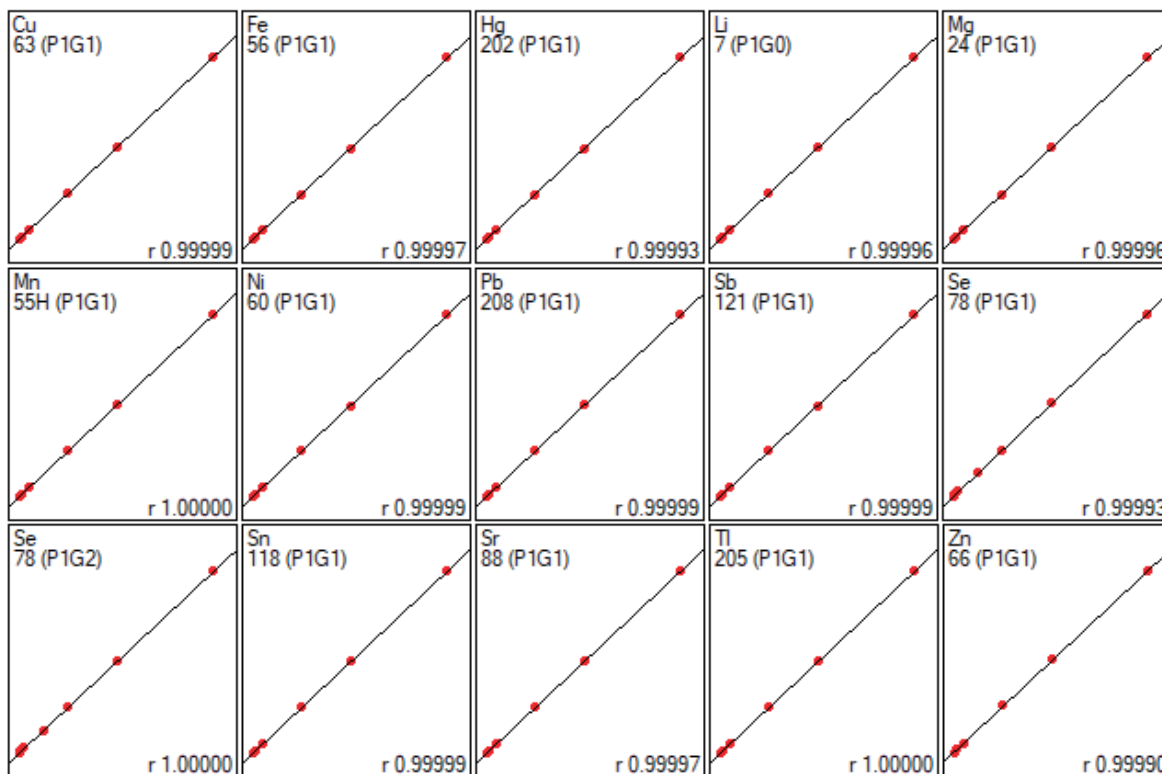


图 1 元素标准曲线

2.2 检出限考察

按照实验方法，对方法空白溶液重复测定 11 次，取强度标准偏差的 3 倍除以曲线斜率求得各元素的检出限，根据稀释倍数计算方法检出限，如表 4 所示。

 表 4 方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)

分析元素	检出限	分析元素	检出限
^{75}As	0.09	^{55}Mn	0.2
^{138}Ba	0.04	^{60}Ni	0.2
^{44}Ca	110	^{206}Pb	0.04
^{111}Cd	0.09	^{121}Sb	0.03
^{52}Cr	0.3	^{78}Se	0.3
^{63}Cu	0.2	$^{78}\text{Se}^*$	0.06
^{56}Fe	37	^{118}Sn	0.07
^{202}Hg	0.2	^{88}Sr	0.2
$^7\text{Li}^*$	0.07	^{205}Tl	0.03
^{24}Mg	9	^{66}Zn	0.8

备注： $^7\text{Li}^*$ 代表无碰撞模式； $^{78}\text{Se}^*$ 代表 H_2 模式

2.3 样品分析及准确度考察

使用 ICPMS-2050LF 测定了牛全血中元素含量, 对痕量及微量元素进行样品加标回收率实验进行准确度考察。实验结果见表 5 所示, 样品加标回收率在 90.3%-110% 范围内。

表 5 牛全血样品分析及回收率

分析元素	内标元素	测试值 (µg/L)	RSD (%) (n=3)	样品含量 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)	加标回收率 (%)
⁷⁵ As	⁷⁴ Ge	0.06	4.26	1.20	1.00	1.16	110
¹³⁸ Ba	¹¹⁵ In	0.76	0.51	15.1	1.00	1.76	101
⁴⁴ Ca*	⁴⁵ Sc	3.30	0.77	66.0	2.00	5.26	98.3
¹¹¹ Cd	¹¹⁵ In	N.D.	--	N.D.	1.00	0.90	90.3
⁵² Cr	⁴⁵ Sc	N.D.	--	N.D.	1.00	1.06	106
⁶³ Cu	⁷⁴ Ge	27.9	0.62	557	50.0	75.4	95.1
⁵⁶ Fe*	⁷⁴ Ge	14.8	1.26	296	20.0	34.6	99.0
²⁰² Hg	²⁰⁹ Bi	N.D.	--	N.D.	1.00	1.08	108
⁷ Li	⁹ Be	0.23	1.01	4.58	1.00	1.26	103
²⁴ Mg*	⁴⁵ Sc	0.92	1.16	18.5	2.00	3.11	109
⁵⁵ Mn	⁷⁴ Ge	0.24	2.44	4.82	1.00	1.28	104
⁶⁰ Ni	⁷⁴ Ge	N.D.	--	N.D.	1.00	1.01	101
²⁰⁶ Pb	²⁰⁹ Bi	0.13	0.91	2.68	1.00	1.23	110
¹²¹ Sb	¹¹⁵ In	0.02	6.83	0.34	1.00	1.04	102
⁷⁸ Se	⁷⁴ Ge	7.39	2.03	148	5.00	12.3	98.2
⁷⁸ Se	⁷⁴ Ge	7.27	1.84	145	5.00	12.2	98.7
¹¹⁸ Sn	¹¹⁵ In	N.D.	--	N.D.	1.00	90.2	90.2
⁸⁸ Sr	⁸⁹ Y	2.89	1.89	57.8	1.00	3.84	95.5
²⁰⁵ Tl	²⁰⁹ Bi	N.D.	--	N.D.	1.00	1.09	109
⁶⁶ Zn	⁷⁴ Ge	128	0.49	2560	200	311	91.5

注: N.D. 表示未检出; * 标注元素浓度单位为 mg/L。

2.4 精密度考察

按照实验方法, 对加标后全血基质样品平行测定 10 次, 求出各元素的方法精密度, 如表 6 所示, 各元素的 RSD 值小于 3.00%, 精密度良好。

表 6 精密度实验

分析元素	RSD (%) (n=10)	分析元素	RSD (%) (n=10)
⁷⁵ As	1.51	⁵⁵ Mn	2.47
¹³⁸ Ba	1.46	⁶⁰ Ni	2.33
⁴⁴ Ca	2.62	²⁰⁶ Pb	1.19
¹¹¹ Cd	2.70	¹²¹ Sb	1.89
⁵² Cr	2.06	⁷⁸ Se	2.69

⁶³ Cu	1.46	⁷⁸ Se*	2.12
⁵⁶ Fe	2.85	¹¹⁸ Sn	2.26
²⁰² Hg	1.72	⁸⁸ Sr	1.29
⁷ Li*	2.23	²⁰⁵ Tl	0.88
²⁴ Mg	2.20	⁶⁶ Zn	1.85

备注：⁷⁸Se* 为 H₂ 反应模式

2.5 稳定性考察

按照实验方法，采用稀释液将牛全血样本稀释 20 倍，并在稀释液中添加 15.0 mg/L 的 Fe 和 1.00 μg/L 的 Hg 标准溶液，利用 ICP-MS 分析 Fe、Se 和 Hg 元素。稀释样品溶液连续进样 4 小时，期间无溶剂清洗，每间隔 30 分钟检测 1 次，4 小时共得到 9 次离子计数，计算 9 次检测结果最大值与最小值之差与均值的相对极差。结果如表 7 所示，微量元素 Fe (31.4 mg/L)、Se (7.50 μg/L)、Se (7.63 μg/L, H₂ 模式) 及痕量元素 Hg (1.00 μg/L) 离子计数相对极差小于 5%。

表 7 测定元素相对极差 (4 小时)

元素	Fe	Se	Se (H ₂ 模式)	Hg
子计数相对极差 (%)	4.00	3.69	4.40	4.42

计算每次测定结果与平均值的比值，绘制 4 小时长期稳定曲线如图 2 所示，微量和痕量元素 4 小时分析结果稳定在 5% 之内。

4小时长期稳定性

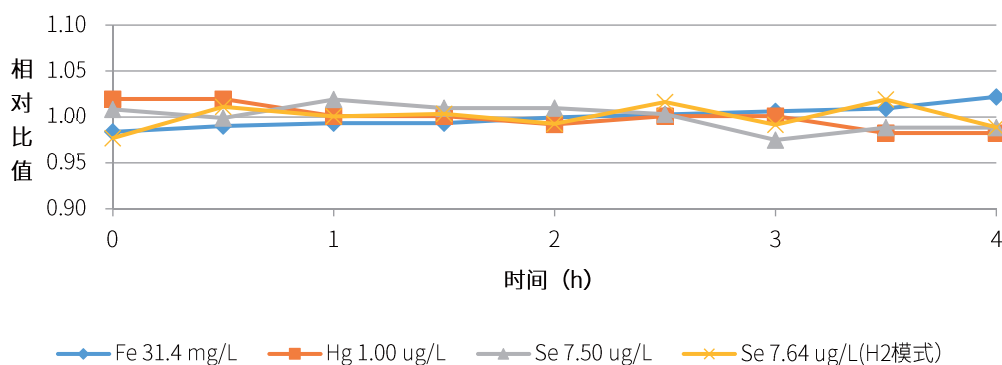


图 2 牛全血样品 4 小时稳定变化图

结论

使用岛津 ICPMS-2050LF 电感耦合等离子体质谱仪测定了全血中微量和痕量元素的含量。该方法前处理简单污染少，样本消耗量少，准确度高，分析速度快，可实现临床批量样品中微量及痕量元素的同时分析。

岛津应用云

