

带八极杆碰撞反应池的电感耦合等离子体质谱 (ORS-ICP/MS) 法 直接测定血清中的痕量硒和碘

何毅¹ 孙鹤¹ 陈玉红^{2*} 李迪²

(1. 天津大学药物科学与技术学院, 天津, 300072; 2. 安捷伦科技有限公司, 北京, 100102)

摘要 建立了带八极杆碰撞反应池的电感耦合等离子体质谱(ORS-ICP/MS)同时测定了血清中硒和碘的含量. 血清样品采用 $0.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水/ $0.01\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA/ 0.07% Triton X-100/ 1.5% 异丙醇混合溶液以1:20的比例直接稀释后上机. 比较了碰撞反应池分别在正常模式、氦碰撞模式与氢碰撞模式下的硒和碘的分析性能, 最终选择氦碰撞模式作为工作模式. 对硒和碘元素的方法检出限分别为 $0.20\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.58\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$. 用加标回收的方法评价了该方法的准确性, 硒的回收率在 $100.1\%—102\%$, 碘的回收率在 $103.2\%—106.0\%$, 根据所建立的方法, 分析了人血清中硒和碘的含量, 样品测定的精密度小于 1.7% . 结果令人满意.

关键词 ORS-ICP/MS, 血清, 硒, 碘.

硒和碘是人体所必需的微量元素, 与人体健康关系十分密切具有重要的防癌和抗癌作用, 因此血清中的硒和碘的测定十分重要. 但由于血清样品的采集需要用针头和注射器, 可供分析的样品量较少(一般只有 μL 或 mL). 因此, 所使用的检测技术应该具有足够低的检出限且消耗样品量少, 基体干扰少, 多元素同时测定能力并有足够宽的线性范围以满足未知样品中浓度范围的分析.

近年来随着检测技术的发展, ICP-MS法开始迅速普及. 该技术对许多痕量金属具有极低的检出限(ppt 量级), 干扰少, 可同时进行多元素检测, 消耗样品量少, 并且能提供同位素信息, 目前在临床样品分析中的应用已经越来越广泛^[1-3].

本文采用 $0.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水/ $0.01\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA/ 0.07% Triton X-100/ 1.5% 异丙醇混合溶液以1:20的比例直接稀释血清样品后, 直接引入带八极杆碰撞反应池的电感耦合等离子体质谱仪(ORS-ICP/MS). 在氦碰撞模式下有效消除硒所受的 ArAr 双原子离子干扰, 实现了直接血清中痕量硒和碘的测定, 所建方法快速、简便, 基体效应小, 干扰少, 检出限低, 线性范围宽, 检测速度快, 样品无需消解, 并且有效避免了前处理过程中硒和碘的污染和损失.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪. 雾化器: 玻璃同心雾化器; 雾化室: 石英双通道, Piltier 半导体控温于 $(2 \pm 0.1)^\circ\text{C}$; 炬管: 石英一体化, 2.5 mm 中心通道; 样品锥: Ni 锥.

Milli-Q 超纯水系统 (Millipore, Bedford MA). 氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA, Triton X-100, 异丙醇 (优级纯或色谱纯). 配制 $0.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水/ $0.01\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA/ 0.07% Triton X-100/ 1.5% 异丙醇混合溶液. 标准贮备液: $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 硒和碘单标溶液. 标准溶液系列由 $0.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水/ $0.01\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA/ 0.07% Triton X-100/ 1.5% 异丙醇混合溶液稀释配得; 内标溶液: $1.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铯标准溶液, 在线加入.

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

取 0.5 mL 血清样品, 用 $0.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水/ $0.01\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA/ 0.07% Triton X-100/ 1.5% 异丙醇混合溶液直接稀释至 10 mL , 上机测定, 相当于样品稀释20倍.

* 通讯联系人, E-mail: yu-hongchen@agilent.com

1.2.2 标准曲线配制

分别用 $0.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水/ $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA/ 0.07% Triton X-100/ 1.5% 异丙醇混合溶液将硒和碘的标准储备液稀释为 $0, 5.0, 10.0, 20.0 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液系列. 在优化的实验条件下, 采集空白及标准溶液系列, 仪器自动绘制标准曲线.

1.2.3 ICP-MS 工作条件

ICP-MS 仪器的工作参数为仪器全自动调谐优化给出, 满足仪器安装标准要求的灵敏度、背景、氧化物、双电荷、稳定性等各项指标. 具体参数如下: 功率: 1550 W ; 冷却气流速: $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 辅助气流速: $1.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 载气流速: $0.70 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 载气补偿气流速: $0.40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. 采样深度: 9.0 mm . 碰撞反应池气体: 氦气, 流速为 $5.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择

血液样品中的无机元素分析通常采用湿法消解、微波消解、灰化法作为前处理方法. 常见的消解或灰化法极易引入待测元素的污染或损失; 此外, 临床体液的样品量通常较少, 其中硒和碘的含量基本都在 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 级别, 若采用消解或灰化法易使稀释倍数过大, 从而影响结果的准确性. 因此, 本实验采用直接稀释进样的方案. 对于血清样品, 可采用稀酸或碱直接稀释进行样品处理, 不仅简便, 而且可有效避免样品制备所引入的待测元素污染或损失. 考虑到待测元素中含有碘, 该元素在碱性介质中比硝酸介质中更为稳定^[4], 因此文中采用 $0.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水/ $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA/ 0.07% Triton X-100 作为稀释剂的主要成分. 此外, 因血清样品中存在大量的碳基质, 若直接稀释, 上机溶液比校准溶液中多出大量碳基质, 易改善等离子体中的电离环境, 使高电离能元素的电离效率提高, 从而导致基体增敏效应^[5]. 而硒和碘的电离能分别为 9.75 eV 与 10.459 eV , 均为高电离能元素, 若直接采用外标法进行校正, 实际样品中的硒和碘易受基体增敏效应的影响而造成结果偏高. 因此, 在稀释剂中加入 1.5% 有机溶剂异丙醇, 该溶剂中含有大量碳基质, 可有效消除样品自身所引入的基体增敏效应.

2.2 碰撞反应池工作模式、校准曲线与检出限

本研究的目标元素硒丰度较高的同位素分别为 78 与 80, 但均受 ArAr 严重干扰, 兼顾 ArAr 干扰程度与硒的丰度灵敏度, 选择 78 作为硒的待测同位素, 并且在氦碰撞下进行测定. 此外, 碘的同位素 127 受等离子体或样品基质引入的质谱干扰极少. 分别比较了正常模式与氦模式下硒和碘的测定效果, 结果表明, 在氦模式下硒可获得较低的检出限与背景, 而碘则在两种模式下结果差异不大. 因此实验采用单一氦模式进行硒和碘的同时分析. 图 1 为氦模式下的硒和碘的校准曲线, 相关系数达 0.9995 以上. 检出限为试剂空白溶液 11 次测量值的标准差的 3 倍 (3σ) 所对应的浓度, 硒与碘的检出限为 $0.010 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 以及 $0.029 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$. 考虑到实际血清样品的稀释倍数, 计算得到方法检出限分别为硒 $0.2 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 碘 $0.58 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$.

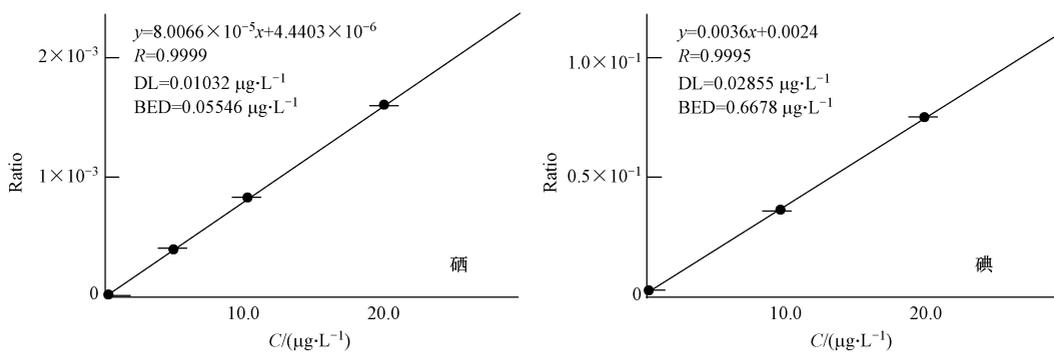


图 1 氦模式下的硒和碘的校准曲线

2.3 基体效应的消除

在 ICP-MS 的应用中, 由于样品基体的存在, 极易造成待测元素的信号抑制或增敏等基体效应. 对于常见的基体效应, 最通常的解决方法是采用内标法进行校正. 但是, 样品中的碳基质对高电离能元素的基体增敏作用, 是难以找到与待测元素电离性质相似的内标元素的. 因此, 此类基体效应的消除常用标准加入法来解决. 但是, 标准加入法较为繁琐, 需根据样品分别配制. 考虑到外标法无需基体匹配, 在稀释剂中加入 1.5% 异丙醇, 使所有样品与标准溶液中均含有一定量的碳, 从而掩盖样品本身所引入的碳基质造成的影响, 方法简便易行. 为考查上述方法对结果的影响, 作者采用了 $0.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水/ $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA/ 0.07% Triton X-100/ 1.5% 异丙醇混合溶液配制标准曲线系列, 分别以牛血清与人血清样品打底加标进行回收率测定, 外标法结合内标校正进行校准, 结果见表 1. 由表可知, 采用该方法, 血清中硒和碘的回收率在 $100.1\% - 106.0\%$. 因此, 本文直接采用 $0.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水/ $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA/ 0.07% Triton X-100/

1.5% 异丙醇混合溶液配制标准曲线.

表 1 血清样品加标回收率

样品		牛血清	人血清
硒	加标量/(ng·mL ⁻¹)	20	20
	测定值/(ng·mL ⁻¹)	20.39	20.63
	加标回收率/%	102.0	103.2
碘	加标量/(ng·mL ⁻¹)	20	20
	测定值/(ng·mL ⁻¹)	20.02	21.20
	加标回收率/%	100.1	106.0

2.4 实际样品分析

根据所建立的方法,测定一批血清样品,结果见表 2.

表 2 实际样品分析结果 (n=3)

样 品	硒		碘	
	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	RSD/%	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	RSD/%
样品 1	0.087	0.5	0.058	0.1
样品 2	0.084	1.6	0.053	0.6
样品 3	0.064	1.7	0.025	0.7
样品 4	0.040	1.7	0.025	0.5
样品 5	0.101	0.4	0.055	0.1
样品 6	0.044	1.0	0.033	0.5
样品 7	0.054	1.3	0.031	0.6
样品 8	0.065	1.4	0.032	0.4
样品 9	0.060	1.6	0.073	0.4
样品 10	0.078	1.2	0.071	0.4

3 结 论

本实验采用 0.7 mmol·L⁻¹ 氨水/0.01 mmol·L⁻¹ EDTA/0.07% Triton X-100/1.5% 异丙醇混合溶液对血清样品进行稀释后,采用 ORS-ICP/MS 法在氦模式下直接测定硒和碘.该方法具有快速、准确、灵敏、检出限低,结果令人满意.

参 考 文 献

- [1] KE 贾维斯, AL 格雷, RS 霍克. 尹明, 李冰, 译. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京:原子能出版社, 1997
- [2] Goullé J P, Mahieu L, Castermant J, et al. Metal and metalloid multi-elementary ICP-MS validation in whole blood, plasma, urine and hair. Reference values [J]. Forensic Sci Int, 2005, 153:39-44
- [3] 杨艳伟, 丁亮, 戚其平, 等. 全血中 23 种微量元素的微波消解电感耦合等离子体质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2003, 20 (4) : 240-241
- [4] 刘崴, 杨红霞, 李冰等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定地下水中碘形态稳定性[J]. 分析化学, 2007, 35:571-574
- [5] Larsen E H, Stürup S. JAAS, 1994, 9:1099-1105