

电感耦合等离子体质谱仪—用冷等离子体方法测定血清中钾，钙，铁的含量

本文研究了并使用 Elan DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪进行冷等离子体的操作，对血清样品进行简单稀释后直接测定其中的 K, Ca, Fe 含量，并用国家标准样品和 DRC（动态反应池）技术的检测结果进行对比，结果表明，两种检测结果无明显差别。

关键词：ICP-MS，冷等离子体，血清

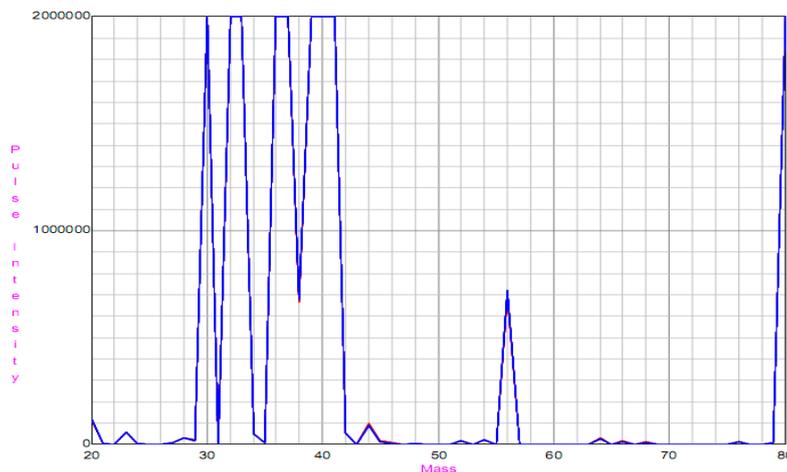
摘要：

对于目前使用的四极杆质谱仪来说所提供的分辨率有限，这决定了对于一些元素（离子）的检测将会存在大量的干扰。表一列举了 K, Ca, Fe 在检测过程中存在的潜在干扰以及分开干扰物所需要的最低分辨率。

同位素	干扰离子	所需分辨率
^{39}K	$^{38}\text{ArH}^+$	5570
^{40}Ca	$^{40}\text{Ar}^{+40}\text{Ar}^+$	199800
^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{19}\text{O}^+$	2504

表一： ^{39}K ， ^{40}Ca ， ^{56}Fe 在质谱仪中的干扰离子及区分所需的分辨率

在四级杆质谱的正常操作条件下，纯水中 K, Ca, Fe 等元素的扫描谱图如图一所示。图中可见质荷比为 39, 40 的离子强度远远大于两百万计数，即便是质荷比 56 的离子强度也接近百万计数，因此在此条件下 ^{39}K ， ^{40}Ca ， ^{56}Fe 的检测将不可能实现。



图一：纯水中 K, Ca, Fe 等元素的扫描谱图

为了解决此类似的干扰问题，进行 $^{39}\text{K}^+$ ， $^{40}\text{Ca}^+$ ， $^{56}\text{Fe}^+$ 的准确测定，19 世纪 80 年代末提出并报道了冷等离子体这一技术，其原理是使用较低的功率来维持等离子体，通常为 600-900W，低于正常操作条件下的 1000-1500W，并通常伴随增加雾化气流速，优化等离子体炬管的取样位置等操作条件来尽可能降低等离子体的温度，在此条件下，等离子体的温度将下降；当等离子体的温度被降至足够低时，可以减少 Ar 和溶剂产生的多原子离子干扰，降低以 Ar 为基础形成的各种多原子离子的

作者
张杨

珀金埃尔默仪器上海
有限公司北京分公司

可能。因此 $^{40}\text{Ar}^+$, $^{38}\text{Ar}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 等离子的形成会显著减少, 使得低含量 $^{39}\text{K}^+$, $^{40}\text{Ca}^+$, 和 $^{56}\text{Fe}^+$ 的测量成为可能。

但是, 冷等离子体仅对少数几个元素起作用, 对绝大多数元素而言, 冷等离子体是无用的, 因为它的温度比正常的等离子体温度要低得多, 能量少所有不能电离, 同时很多基体会产生严重的信号抑制, 因此它的适用领域有限。

之后, 随着科技的进步和技术的发展, 随之出现的动态反应池技术 (DRC) 和碰撞反应池技术 (CCT&ORS) 有效的解决了更多离子的干扰问题, 得到了更大范围的使用, 尤其是动态反应池技术, 具有良好的离子控制能力, 化学反应专一性, 可使用多种气体的灵活性, 消除干扰的有效性, 在行业中更是得到了广泛的使用。

即便冷等离子体技术有各种不便, 本文还是使用其进行了血清中钾, 钙, 铁的含量测定, 并与 DRC 技术检测结果进行比对。

仪器及操作条件

本实验采用 Elan DRC-e 型 ICP-MS 进行, 由其所配置的 Elan 软件进行所有数据的采集和处理, 系统采用 Scott 正交雾化系统以及三通道蠕动泵构成的进样系统, 采用专利技术的 PlasmaLock 技术消除二次放电, 不使用单独接地的屏蔽炬技术, 在动态反应池中采用具有质量过滤功能的四级杆系统, 使用 5N 甲烷作为反应气。样品检测前对仪器进行调谐, 确保仪器处于正常状态, 在实验中所采用的仪器条件见表二。

参数	冷等离子体条件	正常等离子体条件
Nebulizer Gas Flow [NEB]	1.42 L/min	1.02 L/min
Auxiliary Gas Flow	1.2 L/min	1.2 L/min
Plasma Gas Flow	15 L/min	15 L/min
Lens Voltage	5.5 V	5.5 V
ICP RF Power	600 W	1200 W
Analog Stage Voltage	-1600 V	-1600 V
Pulse Stage Voltage	800 V	800 V
Sweep	20	20
Auto lens	On	On

表二: Elan DRC-e 仪器操作条件

校准曲线及样品制备

取国家标准物质研究中心提供标准溶液, 使用称重法逐级稀释至合适浓度, 至少保证 3 点。

取血清样, 超纯水直接稀释 500 倍待用。

实验

功率的选择

Elan DRC-e 的功率范围为 500-1600W, 对于冷等离子体来说, 降低功率是前提条件, 为了获得更低温度的等离子体, 本实验测试了 500W 和 600W 的功率条件, 但是在 500W 的时候等离子体稳定性较差, 在使用更大雾化气流量时偶尔会熄火, 因此, 为了保证等离子体的稳定性, 本实验直接采用 600W 的功率进行。

雾化器流量优化

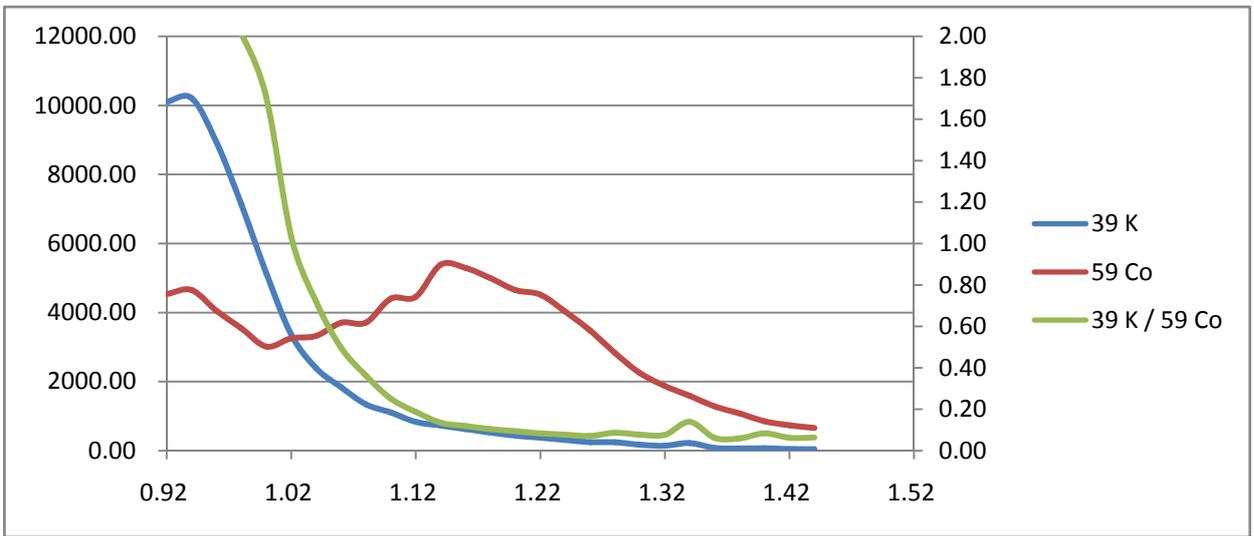
在正常等离子体操作条件下, 雾化器流量为 0.92L/min, 在使用 600W 功率的冷等离子体条件下, 对雾化气流量进行了优化调整。为了了解冷等离子体温度变化对离子强度的影响, 本实验选用了常用的 Co 元素来作为参照, Co 的电离电势与 Fe 相近, 用纯水配置了 5ppb 的 Co 单标溶液, 此溶液中并没有 K, Ca, Fe, 所有用此溶液检测 ^{39}K , ^{40}Ca , ^{56}Fe 将得到各干扰离子的真实强度, 通过优化雾化器的气流量改变等离子体的温度, 并于此溶液中 ^{39}K , ^{40}Ca , ^{56}Fe 与 ^{59}Co 的强度比值作为选择最佳雾化气流的依据, 比值越小, 代表此等离子体的温度更低, 最后将雾化气流量设定为 1.42L/min。数据见图二及表三, 而图三, 图四, 图五更是直观的显示了冷等离子体温度变化对强度的影响。

Replicate	Time sec	Intensity	K 38.9637	Ca 39.9626	Fe 55.9349	Co 58.9332
1	10.28	10105.61	2243764.82	126794.10	4538.13	
2	24.35	10207.73	1772455.96	119244.97	4653.19	
3	38.40	8934.39	1094740.74	93995.43	4051.90	
4	52.46	7129.79	439711.96	60181.54	3544.69	
5	66.52	5137.45	204046.51	28718.29	3014.50	
6	80.57	3361.62	85989.77	13854.55	3254.58	
7	94.63	2388.31	46431.27	6794.54	3323.61	
8	108.69	1839.19	28424.37	3531.69	3703.75	
9	122.75	1344.10	23940.48	2325.30	3708.76	
10	136.80	1105.07	20329.71	1718.16	4405.07	
11	150.86	834.04	16296.59	1210.08	4456.09	
12	164.92	728.03	12229.22	969.05	5388.60	
13	178.97	628.02	8718.18	747.03	5290.54	
14	193.03	522.01	5791.84	560.02	4992.37	
15	207.09	437.01	3998.88	492.01	4651.19	
16	221.15	377.01	2517.35	372.01	4518.12	
17	235.20	313.01	1783.17	321.01	4029.89	
18	249.26	248.00	1264.09	281.00	3479.67	
19	263.32	244.00	995.05	240.00	2826.44	
20	277.37	174.00	648.02	182.00	2250.28	
21	291.43	144.00	511.01	159.00	1873.19	
22	305.49	221.00	390.01	105.00	1586.14	
23	319.54	79.00	312.01	89.00	1280.09	
24	333.60	64.00	222.00	71.00	1077.06	
25	347.66	71.00	229.00	67.00	850.04	
26	361.71	46.00	181.00	40.00	736.03	
27	375.77	42.00	168.00	58.00	659.02	

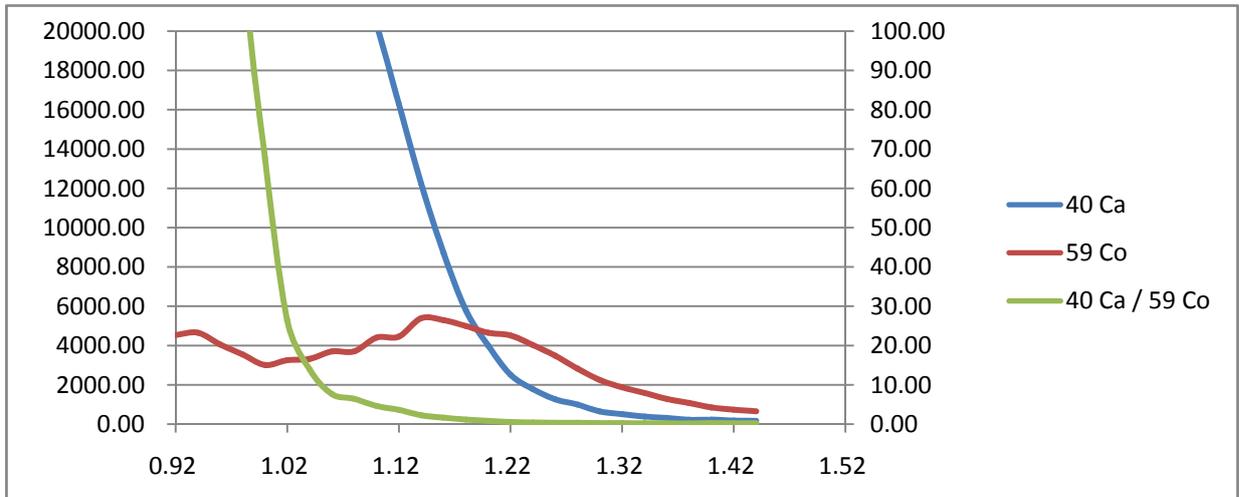
图二:雾化气流量变化所对应的强度原始数据

元素及强度 雾化气流量	39 K+	K/Co	40 Ca+	Ca/Co	56 Fe+	Fe/Co	59 Co+
	cps		cps		cps		cps
0.92	10105.61	2.23	2243764.82	494.42	126794.10	27.94	4538.13
0.94	10207.73	2.19	1772455.96	380.91	119244.97	25.63	4653.19
0.96	8934.39	2.20	1094740.74	270.18	93995.43	23.20	4051.90
0.98	7129.79	2.01	439711.96	124.05	60181.54	16.98	3544.69
1.00	5137.45	1.70	204046.51	67.69	28718.29	9.53	3014.50
1.02	3361.62	1.03	85989.77	26.42	13854.55	4.26	3254.58
1.04	2388.31	0.72	46431.27	13.97	6794.54	2.04	3323.61
1.06	1839.19	0.50	28424.37	7.67	3531.69	0.95	3703.75
1.08	1344.10	0.36	23940.48	6.46	2325.30	0.63	3708.76
1.10	1105.07	0.25	20329.71	4.62	1718.16	0.39	4405.07
1.12	834.04	0.19	16296.59	3.66	1210.08	0.27	4456.09
1.14	728.03	0.14	12229.22	2.27	969.05	0.18	5388.60
1.16	628.02	0.12	8718.18	1.65	747.03	0.14	5290.54
1.18	522.01	0.10	5791.84	1.16	560.02	0.11	4992.37
1.20	437.01	0.09	3998.88	0.86	492.01	0.11	4651.19
1.22	377.01	0.08	2517.35	0.56	372.01	0.08	4518.12
1.24	313.01	0.08	1783.17	0.44	321.01	0.08	4029.89
1.26	248.00	0.07	1264.09	0.36	281.00	0.08	3479.67
1.28	244.00	0.09	995.05	0.35	240.00	0.08	2826.44
1.30	174.00	0.08	648.02	0.29	182.00	0.08	2250.28
1.32	144.00	0.08	511.01	0.27	159.00	0.08	1873.19
1.34	221.00	0.14	390.01	0.25	105.00	0.07	1586.14
1.36	79.00	0.06	312.01	0.24	89.00	0.07	1280.09
1.38	64.00	0.06	222.00	0.21	71.00	0.07	1077.06
1.40	71.00	0.08	229.00	0.27	67.00	0.08	850.04
1.42	46.00	0.06	181.00	0.25	40.00	0.05	736.03
1.44	42.00	0.06	168.00	0.25	58.00	0.09	659.02

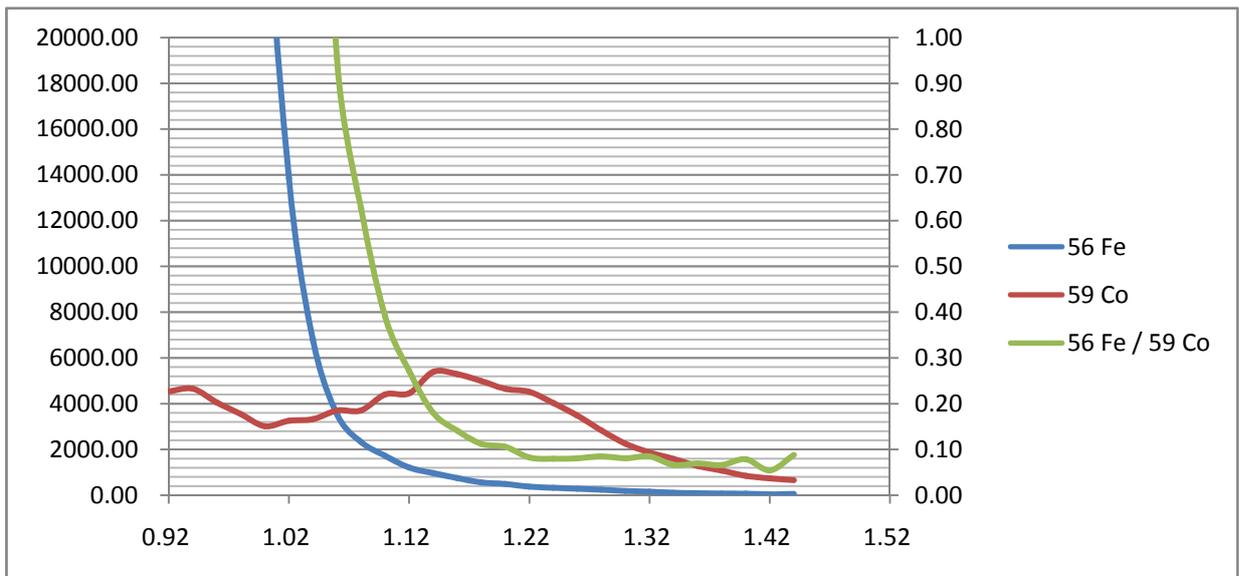
表三: 雾化气流量变化所对应的强度统计表



图三：5ppb 的 Co 单标溶液中 ^{39}K 的强度变化及 $^{39}\text{K}/^{59}\text{Co}$ 的比值变化



图四：5ppb 的 Co 单标溶液中 ^{40}Ca 的强度变化及 $^{40}\text{Ca}/^{59}\text{Co}$ 的比值变化



图五：5ppb 的 Co 单标溶液中 ^{56}Fe 的强度变化及 $^{56}\text{Fe}/^{59}\text{Co}$ 的比值变化

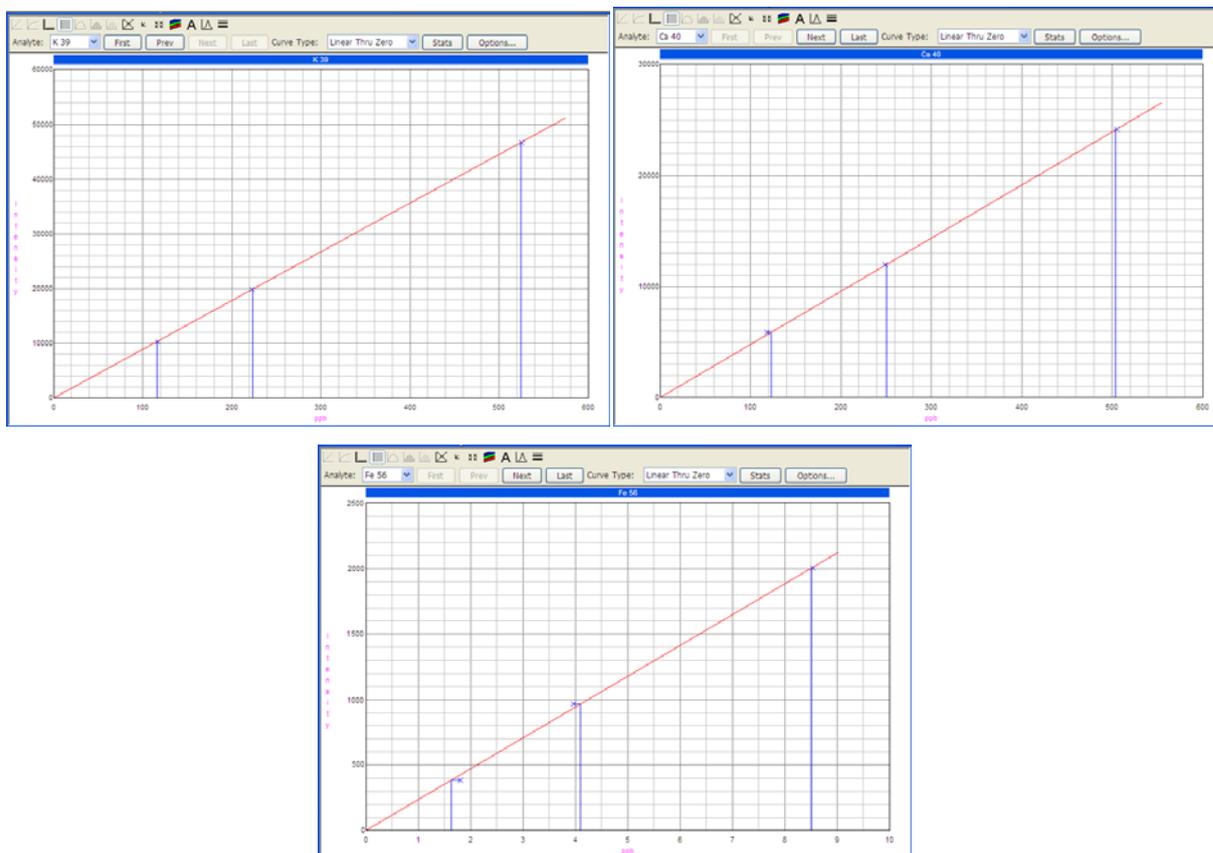
检测结果

检测结果见表四，校准曲线见图六。

www.PerkinElmer.com

元素	样品 1 Mg/L	样品 2 Mg/L	标准血样 1 GBW09152 Mg/L	GBW09152 参考值 Mg/L	标准血样 2 GBW(E)090006 Mg/L	GBW(E)090006 参考值 Mg/L	方法检出 限 ppb
K	356.126	521.037	172.404	168.3	229.240	225	2.25
Ca	122.347	248.638	93.868	94.9	91.532	93.5	12.10
Fe	1.768	4.214	1.411	1.359	3.662	3.62	0.76

表四：冷等离子体条件下样品检测结果及检出限



图六：冷等离子体操作条件下 ^{39}K , ^{40}Ca , ^{56}Fe 的校准曲线

对比及讨论

本实验最后用 DRC(动态反应池)技术进行了样品的测定，以此验证检验结果的准确性。

DRC 中两个重要的参数气流流量及 RPQ 值见表五，其他的操作条件见表 1 中正常等离子体操作条件。

参数	正常等离子体及 DRC 条件
Cell gas A	1.2 ml/min, 甲烷
Rpq	0.75

表五：DRC 操作参数

DRC 检测结果见表六：

元素	样品 1 Mg/L	样品 2 Mg/L	标准血样 1 GBW09152 Mg/L	GBW09152 参考值 Mg/L	标准血样 2 GBW(E)090006 Mg/L	GBW(E)090006 参考值 Mg/L	方法检出 限 ppb
K	348.375	511.781	169.384	168.3	221.684	225	0.08
Ca	115.910	239.127	92.911	94.9	94.095	93.5	0.21
Fe	1.571	4.140	1.341	1.359	3.563	3.62	0.05

表六：DRC 条件下样品检测结果及检出限由检测

结果可见，两种检测方法结果基本一致，所带的标准血样也能很好的符合标准值。