

电感耦合等离子体质谱法测定血液中的铟

郭瑞娣

摘要: [目的] 探讨人体血液中铟的分析方法。 [方法] 用电感耦合等离子体质谱法测定血液中铟, 优化仪器工作参数, 基体效应干扰以 $2\mu\text{g/L}$ 铊溶液进行校准。 [结果] 标准曲线线性范围为 $0.1\sim 100.0\mu\text{g/L}$, 最低检测质量浓度为 $0.5\mu\text{g/L}$, 平均回收率为 $97.7\%\sim 101.9\%$, 精密度试验中, 相对标准偏差(RSD)均小于 4.9% 。 [结论] 该方法简单、快速、准确, 适合人体血液中铟的检测。

关键词: 血液; 铟; 电感耦合等离子体质谱法

Indium Detection in Whole-blood by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry GUO Rui-di
(Institute of Physical and Chemical Analysis, Jiangsu Provincial Center of Disease Prevention and Control, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: [Objective] A detection method of indium in human blood was proposed in this paper. [Methods] Indium was detected through inductively coupled plasma mass spectrometry with optimized instrument tuning parameters. The interference of matrix effect was adjusted through thallium solution ($2\mu\text{g/L}$). [Results] The linear range of standard curve was from $0.1\mu\text{g/L}$ to $100.0\mu\text{g/L}$. The lowest detection limit was $0.5\mu\text{g/L}$ and the average recovery rates ranged from 97.7% to 101.9% . The precisions of relative standard deviation(RSD) were all lower than 4.9% . [Conclusion] The proposed protocol in current study was simple and suitable for fast detection of indium in human blood.

Key Words: blood; indium; inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS)

铟(In)是一种稀有金属,是一种性质优良,用途广泛的金属之一。铟具有熔点低、沸点高、传导性好等特点,被广泛用于航空及汽车工业的防腐涂层、高速发动机的轴承、红外线探测器、液晶显示器及显像管、低熔合金、催化剂等方面。近年来电视机、电脑及手机等产品广泛采用液晶显示器,而铟元素正是液晶显示器生产过程中所必需的。尽管目前有关铟及其化合物职业中毒的报告很少,但有资料表明^[1],若工人暴露于铟及其化合物存在的作业场所环境中,慢性肺功能损伤的危险性极高。有研究表明^[2],铟的化合物及染毒途径不同,其表现出的急性毒性也不同。如胶体状铟和轻化铟的急性毒性较离子态铟高40倍。迄今尚未见到职业接触铟而发生慢性中毒的报道,这可能与人们对铟的毒性了解不足有关^[2]。随着科技的发展,直接接触铟的工人不断增多,产生的职业危害也在增加。关于铟的毒性和分析方法应该引起重视。近十年来,国内、外对不同铟的分析方法研究中,有关于常量铟^[3-7]、微量铟^[8-10]、痕量铟^[11-14]的分析方法。MURAKAMI等^[15]报道采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定了海水中的铟。但目前尚未见到报道全血液中铟的分析测定方法,更未制定血液中铟的标准限值。因此,本研究拟采用ICP-MS法测定血液中的铟,并对实验条件进行优化,以探讨血液中铟的分析方法。

[作者简介] 郭瑞娣(1953-),女,大专,副主任技师;研究方向:元素分析研究;E-mail: guoruidi025@hotmail.com

[作者单位] 江苏省疾病预防控制中心理化检验所,江苏 南京 210009

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Thermo Elemental X7 series 型电感耦合等离子体质谱仪(配有四级杆检测器),美国热电公司;EG 20B型微控数显电热板(控制温度 $\pm 2^\circ\text{C}$),北京莱伯泰科仪器公司。优级纯硝酸、优级纯高氯酸、铟内标溶液($2\mu\text{g/L}$)、铟标准液[1.00mg/mL , GBW(E)080561,国家标准物质研究中心]、去离子水(电阻率 $18.2\text{M}\Omega$)。实验用玻璃器皿等均用稀硝酸溶液浸泡24h以上,用去离子水冲洗干净,备用。

1.2 血样的采集

1.2.1 血样采集前准备 向洗净的8mL带盖塑料采血管中加入 $10\mu\text{L}$ 含肝素60IU的抗凝剂水溶液,盖紧,应注意管子竖立放置,肝素液保持在管底。

1.2.2 血样采集 血样采集对象为某工厂工人,其中,52人为不接触铟粉尘工人,1位为长期接触铟粉尘工人。用碘酒、酒精棉球清洁取血区皮肤,用经过空白检验的同一批号的一次性注射器取静脉血约5mL,打开采血管的盖子,拔下针头,沿管壁缓慢放入完后,盖紧盖子。上下轻轻颠倒数次,贴上标签号。置于冰瓶内4℃保存,尽快运输(4h内送进实验室),尽快测定。

1.3 血样的消解

将保存血样管取出,置于室温,充分摇匀,取1.0mL血样于50mL三角瓶中,三角烧瓶口加一小漏斗,加入6.0mL浓硝酸,浸泡过夜(一般12h以上),在电热板上 100°C 加热1h,冷却后加入0.5mL高氯酸,继续加热至溶液基本清亮或淡

黄色(如果颜色较深,需补加硝酸,继续消化至清亮或淡黄色),再升温至 210 继续消解至无色透明,高氯酸开始冒白烟,取下静置冷却,以去离子水多次洗涤至 5 mL 刻度比色管中,定容至 5.0 mL,摇匀,备用。同时做空白和样品加标试验,加入的酸量、消化步骤、定容量等与样品相同。

1.4 标准系列溶液的制备

取用铟标准液(1.00 mg/mL),以 1% 的硝酸溶液逐渐稀释至 1.0 μg/mL 铟标准使用液,吸取 0、0.01、0.1、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0 mL 铟标准使用液于 100 mL 容量瓶中,用 1% 的硝酸溶液定容至刻度,摇匀。标准系列为 0、0.1、1.0、10.0、30.0、50.0、70.0、100.0 μg/L。

1.5 仪器工作条件的优化

仪器工作条件为:功率(W)为 1250 W;雾化器流速:0.86 L/min;辅助气流速:0.70 L/min;炬管冷却气流速:13.0 L/min;样品提升率:1.5 r/min;计数模式:脉冲;测量方式:质谱扫描方式;扫描次数:100;通道数:3;蠕动泵转速:30 r/min。采样锥类型:镍锥;采样锥孔径:1.1 mm;截取锥孔径:0.8 mm。

ICP-MS 仪器的工作条件经调试后在一段时期内都较稳定,每次实验需要调节优化的参数主要是雾化气流速和采样深度。本次实验在 0.85~0.95 L/min 范围内对雾化气流速以及在 20~110 mm 范围内对采样深度进行质谱条件优化调试。

1.6 质谱测定的干扰校正

由于铟元素的同量异位素和多原子离子干扰极小,可忽略不计。存在的干扰因素主要为物理干扰即基体效应,本实验用内标溶液铈(2 μg/L)校正基体效应。

2 结果

2.1 仪器条件的优化

本次实验中 ICP-MS 仪器工作条件的优化结果为:在雾化气流速 0.86 L/min、采样深度 82 mm 的条件下测定,灵敏度最高,稳定性最好,达到质谱条件的最佳化。

2.2 质谱测定的干扰校正

本次实验显示,单一内标铈能改进分析精密度,且对基体效应有良好的补偿作用,而且进样采用双泵管引入体系,将样品与内标各由一独立蠕动泵管导入,用“Y”型塑胶管交汇混合,同时进入雾化器雾化,避免了常规方法在样品、空白、标准溶液中加入内标元素的大量配制工作,既省时又节约金属铈的用量。

2.3 线性范围、方法检出限及最低检测质量浓度

2.3.1 标准曲线 每个标准读数 3 次,取平均值。在 0.1~100.0 μg/L 的范围内,线性关系良好。相关系数(r)=0.9999;回归方程为 $\hat{y}=3331X+257$ 。见表 1。

表 1 ICP-MS 的标准系列

浓度(μg/L)	0	0.1	1.0	10.0	30.0	50.0	70.0	100.0
计数值(ICPS)	7.6	350.1	3429.8	33898.1	100270.3	168301.4	231942.2	333624.1

2.3.2 方法检出限及最低检测质量浓度 用样品消解空白溶液连续测定 11 次,结果为:0.000、0.000、0.011、0.009、0.000、0.011、0.000、0.011、0.000、0.011、0.000 μg/L。所得标准偏差

(RSD)为 0.00556 μg/L,为计算方便,将 RSD 定为 0.006 μg/L。以 RSD 的 3 倍为检出限,RSD 的 10 倍^[14]为最低检测质量浓度。因此,本实验方法检出限为 0.018 μg/L;RSD 的 10 倍为 0.06 μg/L,因样品经消化定容稀释 5 倍,0.06 × 5 = 0.3 μg/L,考虑为让样品更有把握,将 0.5 μg/L 定为本实验最低检测质量浓度。

2.4 精密度试验

取正常人血样 2.0 mL(操作按方法消解)8 份,其中 4 份作为样品,另外 4 份分别加入铟标准溶液 10.0 μg/L、15.0 μg/L、30.0 μg/L、50.0 μg/L,消解定容于 10 mL 容量瓶中,每个加标样测定 6 次。见表 2。由表 2 可见,RSD 均小于 4.9%,表明本实验方法有较好的精密度。

表 2 精密度试验(n=6)

血样	测量值(μg/L)	加标量(μg/L)	测量平均值(μg/L)	RSD(%)
1	0.031	10.0	10.35	4.9
2	0.029	15.0	15.28	3.2
3	0.030	30.0	30.32	3.1
4	0.030	50.0	49.87	2.5

2.5 回收率试验

对样品进行加标回收率试验,取 2.0 mL 血样 6 份,加入 0.1 μg/mL 的铟标准溶液 0.50 mL,取另一血样加入 1.0 μg/mL 的铟标准溶液 0.10 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL 各 6 份,按方法酸量加倍加入消解,最后定容于 10 mL 容量瓶中。见表 3。由表 3 可见,回收率范围在 95.1%~103.2%,平均回收率为 97.7%~101.9%,RSD 均小于 1.89%,表明本实验方法有较好的准确度。

表 3 回收率试验*(n=6)

样品	样品量(μg/L)	加标量(μg/L)	回收率范围(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
1	< 0.06	5.0	97.6~102.3	100.7	1.69
2	< 0.06	10.0	99.5~103.2	101.9	1.59
3	< 0.06	30.0	98.8~103.2	101.3	1.82
4	< 0.06	50.0	95.1~99.7	97.7	1.89
5	< 0.06	70.0	97.4~101.7	100.1	1.51

[注]*:取血样消解定容,计算全血中的含量时未乘以 5。

2.6 共存元素的影响

样品经消解后,溶液中存在多种金属离子和非金属离子,对其中主要的离子进行干扰试验。以 30 μg/L 的铟标准溶液进行实验,其中一组不加任何干扰离子,其他各组加入各种离子。比较结果见表 4。由表 4 可见,RSD 均小于 5%,表明含有上述离子并在此种浓度时,加入内标后,其干扰可视为抑制。

表 4 各种干扰离子的实验结果(n=5)

干扰离子	加入量(mg/L)	RSD(%)	干扰离子	加入量(mg/L)	RSD(%)
无*	—	—	Fe ³⁺	100	-0.1
Pb ²⁺	0.1	1.6	Al ³⁺	0.1	0.0
Cd ²⁺	0.01	0.3	Se ⁴⁺	0.05	-1.7
Ni ²⁺	0.1	-0.9	Si ²⁺	0.01	-1.0
Cr ⁶⁺	0.1	-1.5	Na ⁺	150	-2.9
Mn ²⁺	0.1	-0.6	Mg ²⁺	20	2.7
Cu ²⁺	1	2.9	SO ₄ ²⁻	100	-0.8
Zn ²⁺	4	0.0	PO ₄ ³⁻	100	-1.7
Ca ²⁺	50	0.8	SiO ₃ ²⁻	100	0.3

[注]*:30 μg/L 的铟标准溶液,无干扰离子。

2.7 稳定性试验

本次实验共采集 53 份血样, 因有 52 份样品检测结果均小于检出限, 仅对 1 份有检出的血样进行稳定性试验。该份血样采集后, 于采样当天消解后进行一次测定, 并将血样放置于低温冰箱(-20)中, 分别 5d、10d 及 15d 后, 取出血样静置于室温后, 取样、消解后按方法测定, 以观察样品的稳定性^[16]。见表 5。由表 5 可见, 血样放置于塑料采血管中, 于 -20 的低温冰箱中, 至少能保存 15d, 铟的检测结果误差在 1% 以内。

表 5 血液样品在 -20 低温冰箱中的稳定性(n=5)

测定时间	平均值(μg/L)	RSD(%)
当天	78.58	2.85
5d 后	78.62	1.38
10d 后	78.95	1.90
15d 后	78.34	1.89

2.8 样品含量测定

共计 53 名工人的血液样本中, 52 名未接触铟粉尘工人的血液中铟的质量浓度均 <0.5 μg/L, 小于该方法的最低检测质量浓度; 另有 1 例长期接触铟粉尘的工人为重症病人, 其血液中铟的质量浓度高达 78.8 μg/L。

3 讨论

ICP-MS 法是近十几年发展最快的无机痕量元素分析技术之一, 由于其具有灵敏度高、检出限低、干扰少、准确度高、精密度好、线性范围宽、操作简单等特点, 应用十分广泛。本研究采用 ICP-MS 法测定血液中的铟, 灵敏度高, 线性范围达 4 个数量级, 干扰少, 精密度试验的 RSD 均小于 4.9%, 平均回收率为 97.7%~101.9%, 能准确、快速测定人体血液中的铟, 是一种比较理想的测定方法。迄今为止, 我国尚未制定人体血液中铟的限量值, 致使测定出的血液中铟含量值缺乏判定的依据, 难以为职业工人提供法律保障。创造良好的工作环境, 密切观察工人身体健康动态, 保护劳动者的身心健康, 是相关职能部门的职责。铟的粉尘对人体的可能危害及预防对策, 正在成为人们关注的热点问题之一。因此, 迫切需要制定血液中铟的限值, 并且制定标准检验方法, 加强职业人群体内铟的监测, 建立合理的规章制度, 以保护职业工人的身体健康。

参考文献:

[1] 何凤生. 中华职业医学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1999 : 294-295.

[2] 王伟, 李庆辉, 李刚. 铟及其化合物的毒性研究[J]. 工业卫生与职业病, 2000, 26(5): 309-311.

[3] 吴文启, 黄煦, 李奋, 等. EDTA 滴定法测定废铟锡氧化物靶材中铟[J]. 冶金分析, 2007, 27(11): 37-40.

[4] 张红梅, 陈锐. ITO 粉及 ITO 靶材中铟的测定-EDTA 容量法[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 188-190.

[5] 廖述纯, 满瑞林, 余国珍. 物料中不同含量铟的测定[J]. 有色冶炼, 2003, 32(4): 35-38.

[6] 徐玲, 赵青春, 吴世彪, 等. 萃取反萃取整合滴定法测定电镀废液中的铟[J]. 安徽建筑工业学院学报: 自然科学版, 2008, 16(4): 53-55.

[7] 张瑜林, 张旭. 原子吸收法白烟尘中铟的测定[J]. 云南冶金, 2007, 36(6): 207-211.

[8] 刘婷. 火焰原子吸收光谱法测定铟的方法探讨[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(4): 56-57.

[9] 赖广辉, 覃祚明, 黄旭. 火焰原子吸收光谱法测定铟冶炼窑渣中铟[J]. 理化检验—化学分册, 2008, 44(3): 283-285.

[10] 冯静. P350 萃取色谱分离无火焰原子吸收光谱法测定地球化学样品中的铟[J]. 岩矿测试, 2005, 24(2): 138-140.

[11] KYE-SUNG P, WAKAO S, GUIDO G, et al. Recovery of indium from In₂O₃ and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride[J]. Thermochim Acta, 2009, 493(1-2): 105-108.

[12] 俞小花, 谢刚, 王吉坤, 等. 从含铟加压浸出液中和沉淀铟[J]. 有色金属, 2008, 60(1): 71-73.

[13] CHOU W L, YANG K C. Effect of various chelating agents on supercritical carbon dioxide extraction of indium() ions from acidic aqueous solution[J]. J Hazard Mater, 2008, 154(1-3): 498-505.

[14] 俞小花, 谢刚, 王吉坤, 等. 酸性介质中萃取铟的研究[J]. 云南冶金, 2006, 35(4): 28-32.

[15] MURAKAMI M, FURUTA N. Novel preconcentration technique using bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate(HDEHP) loaded porous polytetrafluoroethylene(PTFE) filter tube as a sorbent : Its application to determination of In() in seawater by ICP-MS with air segmented discrete sample introduction[J]. Anal Chim Acta, 2006, 556(2): 423-429.

[16] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法[M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003 : 406-408.

(收稿日期: 2009-11-18)

(英文编审: 金克峙; 编辑: 郭薇薇; 校对: 郭薇薇)