

流动注射分析与电感耦合等离子体质谱联用 技术研究进展

张宏康¹, 王中媛^{2*}, 林奕楠¹, 麦蕴诗¹

(1. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广州 510225; 2. 国家海洋局南海环境监测中心, 广州 510300)

摘要: 电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS)是一种有效用于元素检测的现代分析方法。文中简述了 ICP-MS 和流动注射分析法(FI)的基本原理; FI 做为一种样品引入方式和多功能的在线样品处理手段以其特有的优点越来越广泛的在 ICP-MS 分析中得到应用。FI 使 ICP-MS 对高盐溶液承受力提高, 使在小稀释因数下将样品溶液引入 ICP-MS 成为可能, 从而可以降低检出限; FI-ICP-MS 对有机溶剂有较高的承受力解决了 ICP-MS 分析含有有机物质溶液时的一些问题。本文综述了 FI-ICP-MS 联用技术在分析环境、生物样品、药品、食品等样品中的研究进展以及微流动注射、芯片纳流动注射和等离子体质谱的联用进展。并指出随着我国国力的增强, 经济的发展将会使 ICP-MS 越来越普及, FI-ICP-MS 的联用技术研究越来越受到关注, 其应用范围也将会大大拓宽。

关键词: 流动注射分析法; 编结反应器; 电感耦合等离子体质谱

Progress in the development of flow injection-inductively coupled plasma mass spectrometry

ZHANG Hong-Kang¹, WANG Zhong-Yuan^{2*}, LIN Yi-Nan¹, MAI Yun-Shi¹

(1. College of Light Industry and Food, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China;
2. South China Sea Environment Monitoring Center, State Oceanic Administration, Guangzhou 510300, China)

ABSTRACT: Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is one of the modern analytical methods for the detection of elements. In this paper, the basic principles of ICP-MS and flow injection (FI) were introduced. As a sample injection method and on-line sample treatment method, FI is widely combined with ICP-MS analysis with its unique merit. Combined with FI, the enduring capacity of ICP-MS to high salt solution is improved and decreases the detection limit, which makes it possible for the injection of samples into ICP-MS with small dilution factor. At the same time, the high enduring capacity of FI-ICP-MS to organic solvent can resolve the problems caused by the organic material solution. The development of FI-ICP-MS applied in environmental samples, biological samples and food samples were reviewed briefly. The development of microchip-based nanoflow injection, chip-based microflow injection and inductively coupled plasma mass spectrometry was also discussed. It indicates that the FI-ICP-MS will be applied and studied more

基金项目: 国家自然科学基金项目(41406093)、广东省教育厅科技创新项目(2013KJCX0103)、国家海洋局青年基金项目(2013513)、南海分局局长基金项目(1328)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (41406093), the Scientific Innovation Project of Guangdong Province (2013KJCX0103), the Youth foundation Project of National Bureau of Oceanography (2013513) and the Director Project of South Sea Sub-bureau, National Bureau of Oceanography(1328)

*通讯作者: 王中媛, 博士, 工程师, 主要从事流动注射与高灵敏度仪器联用研究。E-mail: zhongyuan764@126.com

*Corresponding author: WANG Zhong-Yuan, Engineer, South China Sea Environment Monitoring Center, State Oceanic Administration, No.155, Xingang west Road, Haizhu District, Guangzhou 510300, China. E-mail: zhongyuan764@126.com

and more widely in China with its rising economy and comprehensive national strength.

KEY WORDS: flow injection; knotted reactor; inductively coupled plasma mass spectrometry

1 引言

电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, 简称 ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代迅速发展起来的一种新型分析测试技术, 其商用 ICP-MS 仪由加拿大的 Sciex 公司和英国 VG 公司先后推出。该技术可快速同时检测元素周期表中除 C、H、O 等极少数元素外的绝大多数元素及同位素。该技术将 ICP 离子源的高温电离特性与四级杆质谱计的灵敏、快速扫描的优点相结合, 形成的一种新型分析技术。雾化器将样品溶液转化为极细的气溶胶雾滴(小颗粒进入等离子体, 大颗粒碰撞沉积)后, 以载气将气溶胶雾滴带入等离子体, 在中心通道进行样品蒸发、解离、原子化、电离等过程。通过采样锥和截取锥将这些带电粒子引入质量分析器中, 按不同质荷比(m/z)分开, 并把相同质荷比的离子聚焦在一起, 按其大小顺序组成质谱, 最后用检测器接受不同质荷比的离子流, 转换成电信号并经放大、处理, 给出分析结果。ICP-MS 主要由 ICP、ICP-MS 接口、MS 三部分组成。ICP 作为质谱的高温离子源将样品在通道中进行蒸发、解离、原子化、电离, ICP-MS 接口将离子样品通过锥接口和离子传输系统送入高真空的 MS, MS 部分将对离子的信息进行分析测试, 并通过计算机进行处理得到分析结果^[1]。

流动注射分析技术(flow injection analysis, FI) 是丹麦科学家于 1975 年创立的一项新的流动分析技术, 是溶液自动在线处理及测定的现代分析技术。它具有分析速度快、准确度和精密度高、设备和操作简单、通用性强、试样和试剂用量少等一系列优点。Ruzicka 等 1988 年在其专著第二版中对流动注射分析作的定义为: 向流路中注入一个明确的流体带, 在连续非隔离载流中分散而形成浓度梯度, 从此浓度梯度中获得信息的技术^[2]。

2 FI-ICP-MS 联用技术

ICP-MS 刚出现时就有人对将 FI 应用于 ICP-MS 进行了尝试^[3], 而在 1987 年冬季在法国里昂举行的等离子体和激光光谱化学会议上, Mcleod 从 ICP-MS 易受基体干扰, 高盐溶液易在锥上形成固体沉积等方面阐述了 ICP-MS 和流动注射联用的必要性, 并从该技术和要求的相似性对它和流动注射联用的可行性进行了预测^[4]。

FI 进样用载流把样品“推入”雾化器, 这种断续进样方式效率高, 样品消耗量少, 可达微升级, 且样品在雾化器中的停留时间极短。因此, 高盐溶液引起的固体在锥上的沉积与仪器漂移、高酸溶液对锥的腐蚀以及高粘度溶液引

起的一系列问题都被消除或大大减轻。可以说, FI 提高了 ICP-MS 对高盐、高酸和高粘度溶液的承受力。FI 在线分离预浓集方法简便、高效。整个样品处理过程在密闭系统中进行, 也可以减少对环境、试剂和器皿造成的污染^[5]。

FI 在线分离富集使样品的前处理向着自动化和微型化的方向发展, 不仅克服了间歇式手工操作的缺点, 而且极大地提高了分析方法的灵敏度、可靠性和分析速度。以编结反应器(knotted reactor, KR)作为沉淀收集介质或配合物吸附介质的在线富集技术是其重要的研究方向之一^[6]。

流动注射进样技术在线分离富集痕量或超痕量元素, 可提高进样系统到 ICP-MS 系统的运送效率, 由于 Na^+ 、 K^+ 等一价金属离子不和络合剂反应, 不会被 KR 内壁吸附, 从而减少盐等固体在锥孔周围的沉积, 克服了海水中盐份的干扰。KR 价廉、易于自制, 而且管内中空, 允许样品以高流速流通, 特别是聚四氟乙烯材料优良的物理化学性质, 确保 KR 体系的稳定性和使用寿命。在开管式的 KR 中, 流体因离心作用产生二次流, 显著地降低了轴向分散, 同时增大了径向分散。KR 的优越性不仅表现在促进混合, 更为重要的是, KR 材料良好的物理化学性质为构建 FI 在线分离富集创造了条件^[7]。

ICP-MS 是目前测定痕量金属含量最有效的方法之一, 它具有检出限低(对于大部分金属元素检出限低于 100 ng/dm^3)、灵敏度高、线性动态范围宽(自检出限到 mg/dm^3)、谱线简单和同时测定多种元素含量等优点, 但是在一般情况下 ICP-MS 进样系统只能承受 1 g/dm^3 的总溶解固体量, 而海水中总溶解固体量高达 35 g/dm^3 。大量的基体不仅堵塞进样锥和截取锥, 而且造成基体干扰。海水高盐基体形成的分子离子(ArO^+ , ArCl^+ , ArNa^+ , ArMg^+ , ClO^+ 等)对 ICP-MS 灵敏度干扰水平相当于数十微克每立方分米甚至毫克每立方分米。解决上述分析中的问题有两种方案可选用: 一是将海水进行稀释, 减少基体含量; 二是将元素进行预富集和基体分离。一般的离线稀释方法容易受人为取样误差的影响和试剂、环境的污染^[8]。

FI 与 ICP-MS 联用技术近年来广泛应用于分析环境、生物样品、药品等样品中, 如测量海水中痕量元素、药品中的杂质元素等^[9-11]。FI 使 ICP-MS 对高盐溶液承受力提高, 使在小稀释因数下将样品溶液引入 ICP-MS 成为可能, 从而可以降低检出限^[12]。以往使用 ICP-MS 直接分析海水很困难: 首先是海水中的 NaCl 含量高, 需将样品稀释 10~20 倍, 否则随着时间的推移会堵塞采样锥锥孔, 但由于金属在海水中的含量本身比较低, 稀释显然不是一个好方法; 另外海水的分析是在氯化物基体中进行的, 等离子

体气能与氯结合产生多原子离子干扰。流动注射进样技术在线分离富集痕量或超痕量元素,可提高传送效率,减少盐等固体在锥孔周围的沉积^[13]。Jeanette 等利用流动注射固相萃取预富集与 ICP-MS 联用测定了海水中的 Cd、Co、Cu、Ni、Pb 和 Zn。这几种元素的检出限分别为 0.19、1.35、2.9、4.64、0.30、0.31 ng/L^[14]。M.E. Lagerström 等利用流动注射与电感耦合等离子体质谱联用测定海水中痕量 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn。这几种元素的检出限分别为 0.11、0.017、0.78、0.76、0.19、1.05 ng/kg^[15]。Stroh 等用 FI-ICP-MS 分析人工模拟海水样品,实验结果表明 FI-ICP-MS 在分析高盐样品时能克服由高盐样品带来的一些问题^[16-18]。Etoh 等利用 FI-ICP-MS 测定了海水(高氯样品)中的 Co,多次实验取得了满意的重现性结果^[19]。Stroh 等利用微量取样 FI-ICP-MS 分析了高盐样品(30 g/L NaCl 基体)中的痕量元素,得到的检出限(LD)是相同基体中用连续进样方式的 1/2~1/5^[20]。Klinkenberg 等用 FI-ICP-MS 法分析了高浓度硝酸钠、磷酸和磷酸钠溶液中的数十种元素,检出限在 1~2 ng/mL^[21]。郝丽等^[22]研制了多采样体积的微流控芯片,结合普通的八通阀实现了等离子体质谱(ICP-MS)亚微升级样品的进样。研究了白酒基体[52%(体积分数)乙醇]引入量对 ICP 的稳定性和裂解后所产生碳干扰的情况,考察了进样体积与灵敏度的关系,并优化了载流流速。实验结果表明,当进样量低于 0.8 μL 时,ICP-MS 能长时间正常运行,未出现积碳现象;进一步将进样量降到 0.3 μL 以下,可消除白酒基体中的碳所引入的质谱干扰。在此基础上建立了用微流动注射 ICP-MS 直接测定白酒中 Pb 和 Cd 的方法,每小时可分析 45 个样品,Pb 和 Cd 的检出限分别为 12 和 42 ng/L。以水标准溶液直接测定了 6 个白酒样品中的 Cd 和 Pb 含量,结果与微波消解-常规进样系统 ICP-MS 的分析结果一致。

FI-ICP-MS 对有机溶剂有较高的承受力解决了 ICP-MS 分析含有机物质溶液时的一些问题。Lorber 等^[23,24]基本不需要任何样品处理过程,用 FI-ICP-MS 测定了特殊人群尿和血清中的铀,分析速度快,分析可以完全实现自动化。Barany 等^[25]将人血液和血清简单稀释后用 FI-ICP-MS 分析了其中的 Co、Cu、Zn 等十余种元素。White^[26]利用 FI-ICP-MS 测定了血液中的 Cd 和 Pb。样品经分离预浓集后用 FI-ICP-MS 分析可以节省样品及试剂,提高分析速度。Coedo 等^[27]用金属胺螯合树脂离子交换分离基体后 FI-ICP-MS 测定了地质样品中的贵金属;Eroglu 等^[28]把海水过滤后用 NdF₃ 共沉淀,离子交换富集 Pu 并除去基体离子和共存的 U,然后用 FI 进样,超声雾化、膜去溶 ICP-MS 进行分析,富集 1000 倍后 ²³⁴Pu 的检出限为 5 fg/L。Gbatu 等^[29]用导电聚合物镀层微纤维电极固相萃取后,利用 FI-ICP-MS 测定了 As。吴春玲等^[30]基于微芯片设计了一个纳流动注射系统。将样品装载到芯片的采样通

道,通过八通阀的阀位切换实现纳升试样带注射到等离子体质谱。注射体积取决于采样通道的尺寸,5~25 mm 长的采样通道引入试样体积为 40~200 nL。此纳流动注射系统具有试样消耗低、进样精度高(优于 3.0%)、进样死体积极低(接近零)和加工简便等优点。芯片纳流动注射系统的进样量和载流流速分别为 200 nL 和 20 μL/min,可获得峰高最强、峰宽较窄的瞬时信号峰。最佳条件下纳流动注射系统的绝对检出限为 2.54 fg,比常规进样系统改善了 3244 倍,样品通量 48/h。10 次测定 20 μg/L Pt 标准溶液和血浆样品 S1 的精密度分别为 1.5%和 2.7%。采用纳流动注射系统和常规进样系统测定的 6 个血浆中 Pt 含量一致,加标回收率为 94.3%~103.0%,表明前者具有很好的准确性。

3 结 语

FI 做为一种样品引入方式和多功能的在线样品处理手段,以其特有的优点越来越广泛的在 ICP-MS 分析中得到应用。微流动注射、芯片纳流动注射和等离子体质谱的联用也是 FI-ICP-MS 发展的方向。随着我国国力的增强,经济的发展将会使 ICP-MS 越来越普及,FI-ICP-MS 的联用技术研究越来越受到关注,其应用范围也将会大大拓宽。

参考文献

- [1] 吕元琦,尹明,李冰.流动注射-电感耦合等离子体质谱应用现状及进展[J].岩矿测试,2001,02:115-130.
Lu Y, Yin M, Li B. A Review on the development of FI-ICP-MS [J]. Rock Min Anal, 2001, 02: 115-130.
- [2] 张宏康,王中瓌,劳翠莹.流动注射-火焰原子吸收光谱法联用测定沙丁鱼中的痕量铅[J].食品安全质量检测学报,2014,5(6):1702-1708
Zhang HK, Wang ZY, Lao CY. Determination of trace lead in sardine by flow injection analysis coupled with flame atomic absorption spectrometry[J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(6): 1702-1708.
- [3] Houk RS, Thompson JJ. Trace metal analysis of microliter solution volumes by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Biomed Mass Spectrom, 1983, 10: 107.
- [4] Mcleod CW. Flow Injection Techniques in Inductively Coupled Plasma Spectrometry (Plenary Lecture) [J]. J Anal Spectrom, 1987, 2: 549.
- [5] Paul JW, Robert C, Maeve CL, et al. Flow injection analysis as a tool for enhancing oceanographic nutrient measurements—A review [J]. Anal Chim Acta, 2013, 803: 15-40.
- [6] 严秀平,等.原子光谱联用技术[M].北京:化学工业出版社,2005:192-219.
Yan X, et al. Atomic spectrometry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 192-219.
- [7] 吴宏,金焰,田野,等.流动注射编结反应器在线分离富集技术在原子光谱中的应用[J].分析化学评述与进展,2007,35(6):905-911
Wu H, Jin Y, Tian Y, et al. Applications of flow injection knotted reactor on-line separation and preconcentration coupled with atomic spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2007, 35(6): 905-911
- [8] Sergio FJV, José MG, Reinaldo CC, et al. Trace element determination in

- seawater by ICP-MS using online, offline and bath procedures of preconcentration and matrix elimination [J]. *Microchem J*, 2013, 106: 121–128
- [9] Fischer L, Zipfel B, Koellensperger G, *et al.* Flow injection combined with ICP-MS for accurate high throughput analysis of elemental impurities in pharmaceutical products according to USP. [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2014, 95: 121–129.
- [10] Sánchez TI, Vereda AE, García TA, *et al.* Development of a solid phase extraction method for the multielement determination of trace metals in natural waters including sea-water by FI-ICP-MS [J]. *Microchem J*, 2012, 101(0): 87–94.
- [11] Dressler VL, Pozebon D, Curtius AJ. Determination of Ag, Te, U and Au in waters and in biological samples by FI-ICP-MS following on-line preconcentration [J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 438(1–2): 235–244.
- [12] Wang JH, Hansen EH. On-line sample-pre-treatment schemes for trace-level determinations of metals by coupling flow injection or sequential injection with ICP-MS [J]. *Trend Anal Chem*, 2003, 22(11): 836–846.
- [13] 姜娜. 电感耦合等离子体质谱技术在环境监测中的应用进展[J]. *中国环境监测*, 2014, 02: 118–124.
- Jiang N. The application and research progress of inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental monitoring area [J]. *Environ Monit China*, 2014, 02: 118–124
- [14] Jeanette EO, Roslyn JW, Edward CVB. An ICP-MS procedure to determination Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn in oceanic waters using in-line flow-injection with solid-phase extraction for preconcentration [J]. *Talanta*, 2013, 115: 999–1010.
- [15] M.E. Lagerström, M.P. Field, M. Séguret, *et al.* Automated on-line flow-injection ICP-MS determination of trace metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) in open ocean seawater: Application to the GEOTRACES program [J]. *Mar Chem*, 2013, 155: 71–80.
- [16] Stroh A, Voellkopf U. Analysis of difficult samples by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Proc*, 1992, 29(7): 274.
- [17] Pozebon D, Dressler VL, Curtius AJ. Comparison of the performance of FI-ICP-MS and FI-ETV-ICP-MS systems for the determination of trace elements in sea water [J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 438(1–2): 215–225.
- [18] Willie SN, Lam JWH, Yang L, *et al.* On-line removal of Ca, Na and Mg from iminodiacetate resin for the determination of trace elements in seawater and fish otoliths by flow injection ICP-MS [J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 447(1–2): 143–152.
- [19] Etoh T, Tsuchiya K, Matsubara M. Elemental analysis of sample containing high concentrations of salts by FIA- ICP-MS [J]. *Kankyō Kagaku (Jap)*, 1994, 4(2): 390.
- [20] Stroh A, Voellkopf U, Denoyer ER. Analysis of samples containing large amounts of dissolved solids using microsampling flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Anal Spectrom*, 1992, 7(8): 1201.
- [21] Klinkenberg H, Beer en T, Borm WV. Multielement analysis using flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry: Analytical aspects of multielement determinations in highly concentrated solutions of phosphoric acid, sodium phosphate and sodium nitrate [J]. *Spectrochim Acta, Part B*. 1994, 49(2): 171.
- [22] 郝丽, 程和勇, 刘金华, 等. 微流动注射-等离子体质谱直接测定白酒中铅和镉[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 09: 1957–1963.
- Hao L, Cheng HY, Liu JH, *et al.* Direct determination of lead and cadmium in distilled spirits by inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with chip-based microflow injection system [J]. *Chem J Chin Univ*, 2012, 9: 1957–1963
- [23] Lorber A, Halicz L, Karpas Z, *et al.* Uranium in Urine and Serum of Normal Populations: a FIAICP-MS Study [A]. In: *Spec Pub-I R Soc Chem [C]*. 1997, 202 (Plasma Source Mass Spectrometry): 202.
- [24] Lorber A, Karpas Z, Halicz L. Flow injection method for determination of uranium in urine and serum by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 1996, 334(3): 295.
- [25] Barany E, Bergdahl IA, Schtz A, *et al.* Inductively coupled plasma mass spectrometry for direct multi element analysis of diluted human blood and serum [J]. *J Anal Spectrom*, 1997, 12(9): 1005.
- [26] White MA. A comparison of inductively coupled plasma mass spectrometry with electrothermal atomic absorption spectrophotometry for the determination of trace elements in bloods and urine from nonoccupational exposed populations [J]. *J Trace Elem Med Biol*, 1999, 13(1–2): 93.
- [27] Coedo AG, Dorado MT, Padilla I, *et al.* Preconcentration and matrix separation of precious metals in geological and related materials using metalfix-chelamine resin prior to inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 1997, 340(1–3): 31.
- [28] Eroglu AE, McLeod CW, Leonard KS, *et al.* Determination of plutonium in seawater using co-precipitation and inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasonic nebulization [J]. *Spectrochim Acta, Part B*, 1998, 53(6–8): 1221.
- [29] Gbatu TP, Ceylan O, Sutton KL, *et al.* Electrochemical control of solid phase micro-extraction using unique conducting polymer coated fibers [J]. *Anal Commun*, 1999, 36(5): 203.
- [30] 吴春玲, 程和勇, 刘金华, 等. 芯片纳流动注射-等离子体质谱测定血浆中的铂[J]. *分析化学*, 2013, 03: 349–35
- Wu CL, Cheng HY, Liu JH, *et al.* Determination of platinum in human plasma by microchip-based nanoflow injection and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 03: 349–353.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介

张宏康, 博士后, 主要研究方向为食品加工与分析新技术。

E-mail: zhkuzhk@163.com

王中媛, 博士, 工程师, 主要研究方向为分析化学。

E-mail: zhongyuan764@126.com