

KED-ICP-MS 法测定尿样中 21 种无机元素

刘柳^{1,2}, 刘喆¹, 杨一兵³, 王秦¹, 徐东群^{1*}

1. 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所空气质量安全监测室, 北京 100021
2. 北京市朝阳区疾病预防控制中心理化检验科, 北京 100021
3. 中国疾病预防控制中心慢性病防治与社区卫生处, 北京 102206

摘要 人体血液和尿液等生物样品中元素含量,能够有效反映不同途径元素暴露的体内负荷信息。因此,建立生物样本中精准、快速和高通量的元素检测方法具有重要的卫生学意义。目前应用较多的尿液前处理方法主要有消解法和直接稀释法,这两种方法均有各自的不足。以精准获得人体尿样中多元素含量为目的,建立应用碰撞池技术(KED)的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法准确定量人体尿样中低浓度的锰(Mn)、钴(Co)、钒(V)、铜(Cu)和锌(Zn)等21种无机元素含量的分析方法。在直接稀释法基础上,经水浴超声前处理后,使用ICP-MS对尿样中21种无机元素进行分析,研究了各待测元素在KED模式下背景等价浓度(BEC)的变化情况,通过使用氦气为碰撞气,应用动能歧视和氦气原子与干扰分子间的碰撞裂解降低多原子干扰等质谱干扰对测定的影响,同时应用标准加入法和在线内标校正基质效应和信号漂移对测定的影响。通过考察不同He流速对各元素BEC影响,优化了碰撞气流速和 R_{pq} ,选择He流速 $3.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $R_{pq}=0.45$ 为优化后的检测条件,在此条件下获得21种无机元素的检出限介于 $0.004\sim 12.08\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,各元素在 $0\sim 200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内的线性相关系数(r) ≥ 0.999 ,方法具有良好的线性关系。采用高低两水平加标回收实验来验证方法的准确度和精密度,各元素加标回收率在 $81.8\%\sim 112.6\%$ 之间,相对标准偏差(RSD)小于 5% 。将该方法与《尿中多种金属同时测定电感耦合等离子体质谱法》(GBZ/T 308—2018)标准相比较,待测无机元素的检出限和相对标准偏差等方法学指标均有较大改善。本方法简便、快速,能够满足实验室日常尿样中多种无机元素的准确检测要求,能够为突发公共卫生事件和临床人体尿样中多种微量元素的准确分析提供参考和依据。

关键词 电感耦合等离子体质谱;尿样;无机元素;碰撞反应池

中图分类号: O657.6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1262-05

引言

电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)是20世纪80年代以来发展最快的多元素分析技术,现已广泛应用于环境、食品和生物样品的分析^[1-3]。但是ICP-MS在测定痕量无机元素时也存在许多不足,比如会受到谱线干扰、基体干扰和物理干扰等多种干扰,影响其分析结果的准确性,这就要求在测定复杂基质样品时需要对样品进行前处理并优化检测条件。常用的消除干扰的方法有:数学方程校正法、冷等离子体法、碰撞/反应池技术(collision reaction cell, CRC)等。CRC是解决质谱干扰

问题的一个重要突破,近年来已经得到广泛的应用和发展^[2, 4-5]。CRC是依靠气相离子-分子反应消除多原子干扰,达到化学分辨的目的,在碰撞模式(KED)下,基于干扰分子离子的碰撞截面与待测目标离子不同,通过引入氦气(He)等碰撞气使得干扰分子离子和待测目标离子能量出现差别,并通过设置偏置电压借助动能歧视的原理,将其分离达到消除干扰的方法^[6],其对于不同类型的干扰没有特定选择性,因此对于离子体积相近多原子离子干扰去除效果存在一定的局限性。

研究表明,人体血液、尿液、毛发等生物样品中元素含量,能够反映不同途径元素暴露的体内负荷信息^[7]。因此,建立生物样本中精准、快速和高通量的元素检测方法具有重

收稿日期: 2018-09-25, 修订日期: 2019-01-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21677136), 国家卫计委公益性行业科研专项(201502003)资助

作者简介: 刘柳, 1986年生, 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所博士研究生 e-mail: liuliu@cycdpc.org

* 通讯联系人 e-mail: dongqunxu@126.com

要的卫生学意义。尿样血液样品的基质复杂并含有多种生物分子,包括盐类、蛋白质等,增加了元素测定的背景信号干扰^[8]。恰当的前处理方法可以减少 ICP-MS 进样系统堵塞、降低基体干扰等。尿样主要的前处理方法包括微波消解法和直接稀释法等。微波消解法能够在密闭的高温高压条件下将样品彻底消解,并减少易挥发元素的损失,但样品处理时间较长,且步骤繁琐,易造成样品污染,不适用于大量样本的检测分析;直接稀释法操作简单,能够有效减少样品间或来自外界的污染,但实际尿液样品与标准溶液间基体理化性质存在较大差异,难以获得较好的准确度^[9]。本实验在直接稀释前处理方法的基础上,通过标准加入法和短时间的超声前处理来改善标准溶液和实际样品间的基质匹配问题,再运用 KED 技术对 ICP-MS 检测方法进行优化,减少尿液中生物分子对测定产生的质谱和非质谱干扰,能够在工作量小幅增加的情况下实现尿样中多元素的精准和高通量分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NexiON 300D 型 ICP-MS, 美国 PE 公司; S300H 型恒温超声波清洗器, 德国 Elma 公司; 10.0 mg · L⁻¹ 的多元素标准储备液, 美国安捷伦公司; 10 mg · L⁻¹ 的内标溶液, 美国安捷伦公司; 硝酸, 分析纯, 德国默克公司, 配置成适量 5% 硝酸备用; 超纯水由 Direct-Q 纯水机制得(电阻率 18.2 MΩ · cm), 所有器皿均用 20% 硝酸(V/V)溶液浸泡过夜后, 用超纯水冲洗备用。

1.2 仪器参数条件与检测条件优化

使用美国 PE 公司仪器日常调谐液(N8145051)调节仪器至最优状态, 并满足氧化物产率¹⁵⁶CeO⁺/¹⁴⁰Ce⁺ < 2.5%, 双电核比率⁷⁰Ce⁺⁺/¹⁴⁰Ce⁺ < 3.0%。通过调谐优化后的仪器参数条件为: 射频(RF)功率 1 400 W; 载气流速: 0.92 L · min⁻¹; 采样深度: -2 mm; 采样锥、截取锥类型: 镍锥; 蠕动泵转速: 20.0 r · min⁻¹; 扫描次数: 20; 积分时间: 100 ms; 扫描方式: 跳峰; 每个样品重复测量 3 次; 工作模式: KED 模式; 碰撞气体: He。

1.3 尿样前处理和分析方法

1.3.1 人尿基质溶液的制备

选取健康人群尿样混匀, 用超纯水 1 : 1(V/V)稀释, 制成本底尿液, 随后使用 4 倍体积的 5% 硝酸+0.02% 曲拉通 X-100 的稀释液稀释本底尿液, 配制成尿基质溶液。

1.3.2 人尿样品前处理

将冷冻人尿样品室温下解冻, 充分混匀, 准确吸取 1.0 mL 置于 15 mL 离心管内, 再以尿基质溶液定容至 5 mL, 混匀, 拧紧离心管盖, 60 °C 水浴超声 1 h, 冷却至室温, 摇匀待测。随样品做试剂空白溶液和质控样品溶液。

1.3.3 分析方法和标准曲线的制备

取多元素标准储备溶液使用尿基质溶液逐级稀释至 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0 和 200.0 μg · L⁻¹ 的标准溶液, 使用尿基质溶液作为空白溶液, 在优化后的 ICP-MS 工作条件下测定标准溶液和空白溶液并

以目标无机元素/内标元素的信号强度比值和各标准溶液浓度值绘制标准曲线, 并根据标准曲线计算样品溶液中目标无机元素的浓度。所有测定样品均通过“T 型混合”在线内标混合器在线接入内标元素, 所用内标元素按照质量数相近原则, 分别选择 Sc, Y, In 和 Bi 等元素(见表 1)。

1.3.4 KED 模式条件优化

本试验采用 He 作为碰撞气来抑制多原子离子等质谱干扰对尿样测定产生的影响。设计单因素实验, 对测定 V, Mn, Fe, Co, Cu 和 Zn 等元素在 KED 模式下测定的主要参数: He 流量(mL · min⁻¹)和带阻参数(rejection parameter q, Rpq)进行优化。通过测定空白尿基质样品和其各待测元素 10.0 μg · L⁻¹ 加标样品的响应值, 计算背景等价浓度(BEC)作为评判指标^[10], 选择各待测元素 BEC 最低为最优条件。

1.4 质量控制

采用实际尿液样品的加标回收实验进行质量控制分析, 测定加标回收率, 并独立进行 11 次测定, 以验证方法的准确度和精密度。

2 结果与讨论

2.1 KED 模式中碰撞气流速和 Rpq 的优化

ICP-MS 使用日常调谐液调节仪器状态至最优后, 将仪器切换至 KED 模式, 保持 30 min 以上以活化并稳定碰撞池状态。并综合考虑 KED 模式下 He 流量切换引入的稳定时间

表 1 方法线性关系与各元素检出限
Table 1 The calibration curve and the detected limitation of targeted elements

元素	质量数	内标元素	标准曲线线性范围/(μg · L ⁻¹)	BEC/(μg · L ⁻¹)
Be	9	Sc	0.25~100.0	0.004
Al	27	Sc	0.25~200.0	4.014
V	51	Sc	0.25~100.0	0.073
Cr	53	Sc	0.25~100.0	0.256
Mn	55	Sc	0.25~100.0	0.083
Fe	57	Sc	0.25~200.0	5.527
Co	59	Sc	0.25~100.0	0.079
Ni	60	Y	0.25~100.0	0.692
Cu	65	Y	0.25~100.0	1.302
Zn	68	Y	0.25~200.0	12.08
Ga	69	Y	0.25~100.0	0.105
As	75	Y	0.25~100.0	0.875
Se	82	Y	0.25~200.0	1.910
Sr	88	Y	0.25~200.0	8.473
Ag	109	In	0.25~100.0	0.050
Cd	114	In	0.25~100.0	0.050
Cs	133	In	0.25~100.0	0.274
Ba	138	In	0.25~100.0	0.409
Tl	205	Bi	0.25~100.0	0.012
Pb	206+207+208	Bi	0.25~100.0	0.126
U	238	Bi	0.25~100.0	0.011

等因素对检测效率的影响,选定 He 流量=3.8 mL·min⁻¹, Rpq=0.45 为优化后的检测条件。已有研究表明,在不同样品中 Pb 的 3 个主要同位素比值不完全相同,因此在试验中采用校正方程 $Pb = {}^{206}Pb + {}^{207}Pb + {}^{208}Pb$, 通过测定三个同位素之和来准确表征 Pb 浓度^[2]。

碰撞气流速和 Rpq 两个参数对于 KED 模式的干扰消除能力有很大影响,优化碰撞气流速和 Rpq 能够将各待测无机元素的检出限降低至较低水平,对于 ICP-MS 来讲 BEC 被认为是更能够真实有效评价仪器实际样品检测能力,尤其是待测元素质量数处于背景较高的情况下检测能力的指标^[12],故本方法采用 BEC 作为 KED 模式条件优化的指标和实际样品检出限的表征指标。通过设计单因素实验,比较不同条件下各元素的 BEC 值来确定 He 流量(mL·min⁻¹)和 Rpq 两个参数。单因素实验表明,He 流量是对 BEC 影响的主因,随 He 流量的升高呈现先降低后上升趋势,其中大多数元素的 He 最佳流量集中于 3.8~4.0 mL·min⁻¹,故选择 3.8

mL·min⁻¹为优化后条件。Rpq 虽然是 KED 模式的重要参数,但发现其对 BEC 影响不大,最终选择 Rpq=0.45。

2.2 方法线性及检出限

本方法的检测能力采用空白尿基质样品和其各待测元素 10.0 μg·L⁻¹加标样品所得 BEC 来表征^[11],得到各元素的 BEC 介于 0.004~12.08 μg·L⁻¹之间,结果见表 1。

2.3 各元素加标回收率

为评价方法的准确度,采用实际尿液样品加标回收实验进行表征,并重复 3 次平行实验,取其回收率平均值。取实际尿液样品 11 组,每组 2 份,一份样品按原液测定,另一份在此基础上加入含有待测元素的混合标准物质,两份样品在相同条件下处理并检测,结果见表 2。方法精密度和准确度通过测定实际尿液样品的加标回收实验进行确定。大多数元素的加标回收率在 81.8%~112.6%之间,说明本方法对于实际尿样中化学元素的测定值准确可靠。

表 2 加标回收率结果(n=11)

Table 2 The recovery rate of targeted elements (n=11)

元素	样品 测定值/ (μg·L ⁻¹)	低浓度 加标量/ (μg·L ⁻¹)	加标后 测量值/ (μg·L ⁻¹)	回收率/ %	RSD/ %	高浓度 加标量/ (μg·L ⁻¹)	加标后 测量值/ (μg·L ⁻¹)	回收率/ %	RSD/ %
⁹ Be	0.022	0.5	0.508	97.2	1.1	1.0	0.997	97.5	0.3
²⁷ Al	18.26	10.0	29.05	107.9	2.1	50.0	68.66	100.8	1.9
⁵¹ V	0.247	0.5	0.809	112.6	0.4	1.0	1.193	94.6	1.0
⁵³ Cr	0.688	0.5	1.241	110.6	2.5	1.0	1.693	100.5	1.8
⁵⁵ Mn	0.061	0.5	0.519	91.6	1.4	1.0	1.014	95.3	1.4
⁵⁷ Fe	1.661	10.0	12.05	108.4	3.5	50.0	50.11	96.9	1.6
⁵⁹ Co	0.365	0.5	0.774	81.8	1.4	1.0	1.244	87.9	1.4
⁶⁰ Ni	0.176	0.5	0.649	94.6	1.6	1.0	1.157	98.1	1.2
⁶⁵ Cu	2.157	2.0	4.046	94.5	1.7	5.0	7.104	98.9	1.0
⁶⁸ Zn	70.65	50.0	81.53	108.8	2.3	100.0	173.4	102.8	1.7
⁶⁹ Ga	0.021	0.5	0.483	92.4	1.4	1.0	1.032	101.1	0.8
⁷⁵ As	2.766	2.0	4.722	97.8	2.3	5.0	7.648	97.6	0.7
⁸² Se	11.27	10.0	22.43	111.6	4.5	50.0	61.47	100.4	2.6
⁸⁸ Sr	50.24	50.0	100.5	100.6	1.6	100.0	150.4	100.2	0.7
¹⁰⁹ Ag	0.021	0.5	0.458	87.4	1.7	1.0	0.951	93.0	1.5
¹¹⁴ Cd	0.119	0.5	0.574	91.0	1.9	1.0	1.034	91.5	1.7
¹³³ Cs	1.842	2.0	3.918	103.8	0.4	5.0	6.950	102.1	0.5
¹³⁸ Ba	0.103	0.5	0.589	97.2	0.6	1.0	1.097	99.4	1.0
²⁰⁵ Tl	0.107	0.5	0.594	97.4	0.4	1.0	1.089	98.2	0.4
²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb	0.601	1.0	1.519	91.4	0.4	2.0	2.580	99.0	1.4
²³⁸ U	0.032	0.5	0.509	95.4	0.5	1.0	1.030	99.8	1.0

2.4 干扰来源与消除

ICP-MS 测定干扰主要包括:谱线干扰、基体干扰和物理干扰等。ICP-MS 对待测溶液的含盐量,即可溶解固体总量(TDS)有明显的限制,一般要求低于 0.2%^[12]。人体尿液含盐量在 0.9%左右,故本方法采用稀释 5 倍的方法降低其带来的干扰。选择 5%硝酸+0.02%曲拉通 X-100 稀释溶液,其作用是在酸性环境下稳定待测元素,并起到均匀分散尿液的作用。由于尿液中含有多种生物分子、有机物和盐类物

质,使得样品基质较为复杂,这些因素会与氦气一起在离子化过程中形成复杂的干扰物,影响待测元素的准确性,尤其是对于质荷比(m/z)在 40~80 的待测元素更为严重。碰撞池技术是利用碰撞气体分子与待测样品中离子之间的碰撞作用,在离子束进入质谱前将待测元素和干扰离子进行区分的技术。本方法检测中存在的多原子离子干扰较多,例如⁷⁵As 的测定,其主要的干扰物有⁴⁰Ar³⁵Cl⁺,⁴⁰Ar³⁴S¹H⁺,³⁶Ar³⁹K⁺,⁴⁰Ca³⁵Cl⁺,⁴³Ca¹⁶O²⁺,¹⁵⁰Sm⁺⁺和¹⁵⁰Nd⁺⁺等。针对多

原子离子干扰,本研究采用 He 作为碰撞气,借助动能歧视和 He 原子与干扰分子之间的碰撞裂解作用,进而诱导其发生解离和电荷转移反应,使多原子离子干扰离子降解,从而有效地抑制多原子离子等质谱干扰,通过与标准模式(STD)相比,有效降低质谱干扰对待测元素测定的影响。本方法测定 V, Cr 和 Pb 等元素的检出限相比“尿中多种金属同时测定电感耦合等离子体质谱法”(GBZ/T 308—2018)国家标准降低了 16.7%~96.2%,同时精密度也有较大改善。本方法中 Fe, Al, Zn 和 Sr 等元素的 BEC 较高,可能是由于 KED 模式主要基于待测离子束离子与 He 分子之间的碰撞裂解(而不是反应)来降低干扰,因此对于离子体积相近的

多原子离子干扰去除效果较差,同时碰撞池内还会发生二次反应和碰撞,再次与生成许多有害的干扰物质对测定产生影响所导致。因此,下一步应采用动态反应池技术(dynamic reaction cell, DRC)有针对性的对这些元素的检测条件进一步优化。

2.5 基体效应的校正

人体尿液样品中含有多种生物分子和有机物,相对于常用的标准溶液配制液(1%~5%的稀硝酸溶液)在物理化学性质方面较大的差别,这会导致测定过程中待测样品与标准溶液及待测样品间的溶液提升量、样品传输和雾化液滴形成等出现差异,从而导致雾化效率不同、机体抑制效应产生和等离子体去除有机物时等离子体温度变化等干扰,本方法利用内标补偿法,按照质量数相近原则选择适当内标元素来校正非质谱干扰对测定的影响,同时通过基质匹配的方法,使各内标元素响应值在标准溶液和人体尿液样品间差异由 50%左右升至 80%左右,显著改善两者间差异性,基体效应得到较好的改善。

2.6 分析方法的应用

采用本工作建立的 ICP-MS 法对北京市某地区的 21 件人体尿液样品进行连续测定 5 次,分析结果见表 3,其中低于检出限的结果按照二分之一检出限处理。结果显示,21 件实际尿样中各元素间浓度差异性较大,其中 Cr 和 Ga 两种元素均未检出。本研究测定结果与已有文献报道值有差异,可能是样本人群的生活环境和饮食情况不同导致。

3 结 论

建立了采用水浴超声方法对尿样进行前处理,并应用直接稀释的标准加入法和 KED 模式的 ICP-MS 技术,使用 He 为碰撞气,利用碰撞气与干扰分子间的碰撞裂解和设置适当的 R_{pq} 值,在损失一定仪器灵敏度的前提下,有效抑制了样品测定过程中存在的质谱干扰。另外,本方法同时采用在线内标法及校正方程校正基质效应和非质谱干扰,经方法检出限、精密度、加标回收率等试验证明本方法检出限低、准确性高、快速便捷,适用于尿样中多种无机元素的检测。

表 3 实际样品含量测定结果(n=5)

Table 3 Analytical result of samples(n=5)

元素	样品测定值范围 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	样品测定平均值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	文献[7] ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	文献[13] ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Be	ND~0.023	<0.004	ND~0.33	ND
Al	ND~24.37	5.769	24.37	
V	ND~0.087	<0.073	ND~0.16	
Cr	ND	<0.256	ND~5.60	<0.256
Mn	ND~0.544	0.116	ND~3.97	ND~1.5
Fe	ND~13.82	<5.527		13.82
Co	ND~0.254	<0.079	0.10~0.70	0.04~2.7
Ni	ND~1.792 8	<0.692	ND~15.67	0.13~20
Cu	ND~5.023	1.377		4~53
Zn	39.69~254.3	70.51		60~1 142
Ga	ND	<0.105		ND~0.08
As	0.900~15.74	2.618	2.63~141.85	1~260
Se	4.888~16.64	10.16	0.92~55.48	4~39
Sr	ND~86.63	22.01		9~560
Ag	0.097~0.139	0.107		ND~0.05
Cd	0.068~0.397	0.152	ND~1.07	0.03~0.45
Cs	2.980~8.028	3.608		1~11
Ba	ND~1.476	0.613		0.1~11
Tl	0.019~0.161	0.061	0.06~2.30	ND~0.52
Pb	0.508~2.806	0.722	ND~4.26	0.1~4.6
U	<0.011	<0.011		ND~0.003

注: ND 为未检出

References

- [1] ZHAO Li-fan, TANG Hong-bing, OUYANG Yun-fu, et al(赵立凡,唐宏兵,欧阳运富,等). Journal of Environmental Hygiene(环境卫生学杂志), 2017, (5): 413.
- [2] LIU Liu, ZHANG Xiu-zhi, FENG Li-hui, et al(刘柳,张秀芝,封利会,等). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 2014, (16): 2306.
- [3] Yang Y, Liu L, Xu C, et al. Int. J. Environ. Res. Public Health, 2018, 15(4): 686.
- [4] Chernonozhkin S M, Costas-Rodriguez M, Claeys P, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(3): 538.
- [5] Cruz S M, Schmidt L, Nora F M D, et al. Microchemical Journal, 2015, 123: 28.
- [6] JIANG Bo, HUANG Jian-hua(江波,黄建华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(9): 2937.
- [7] XU Ci-xian, CHEN Xi, DING Liang, et al(徐赐贤,陈曦,丁亮,等). Journal of Environment and Health(环境与健康杂志), 2013, (3): 249.
- [8] Jones D R, Jarrett J M, Tevis D S, et al. Talanta, 2017, 162: 114.

- [9] D'Ilio S, Violante N, Majorani C, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 698(1): 6.
- [10] Gong Z S, Jiang X H, Sun C Q, et al. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2017, 423.
- [11] Heitland P, Köster H D. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(12): 1552.
- [12] Jones D R, Jarrett J M, Tevis D S, et al. *Talanta*, 2017, 162: 114.
- [13] Heitland P, Köster H D. *Clinica Chimica Acta*, 2006, 365(1): 310.

Determination of 21 Inorganic Elements in Urine Samples by ICP-MS Using KED System

LIU Liu^{1,2}, LIU Zhe¹, YANG Yi-bing³, WANG Qin¹, XU Dong-qun^{1*}

1. Institute of Environmental Health and Related Product Safety, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100021, China
2. Physical and Chemical Laboratory, Chaoyang District Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100021, China
3. Division of Non-communicable Disease Control and Community Health, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 102206, China

Abstract The content of elements in blood and urine samples can effectively reflect the internal exposed information by different pathways. Currently, there are many methods for pretreat method, such as digestion and direct dilution. But these methods have their own weak points. In order to obtain the contents of multi-elements in urine, an analytical method was established for accurate determination of Mn, Co, V, Cu and Zn in urine by using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with kinetic energy discrimination system (KED). The method is improved on the basis of direct dilution method, after the pre-preparation, such as water-bath heating and supersonic, and the 21 inorganic elements in urine samples were determined by ICP-MS. The changes of background equivalent concentration (BEC) for multi-elements in KED mode were optimized in detail. Application of kinetic energy discrimination and collisional cleavage between helium atoms and interfering molecules reduces the influence of mass spectrometry interference such as polyatomic interference on the determination. The matrix effects and signal drift were adjusted by the online addition of internal standards and the standard addition method. The flow rate and rejection parameter q (R_{pq}) in the KED mode were selected by considering the BEC and the best gas flow rate for He was $3.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $R_{pq}=0.45$, respectively. The detection limit for the 21 inorganic elements were between $0.004 \sim 12.08 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, under the optimized conditions. The liner correlation coefficient (R^2) of analyzes were ≥ 0.999 in the range $0 \sim 200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The recovery of all elements ranged from 81.8% to 112.6%, and the relative standard deviation (RSD) was under 5%. The method study research indexes were much lower than the "Simultaneous determination of a variety of metals in urine-Inductively coupled plasma mass spectrometry method"(GBZ/T 308—2018). The method is simple, rapid and accurate, which can be used to determine inorganic elements in urine samples directly, providing a scientific basis for public health emergency and clinical examination.

Keywords Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); Urine sample; Inorganicelements; Collision reaction cell

(Received Sep. 25, 2018; accepted Jan. 30, 2019)

* Corresponding author