

IC-ICP-MS 测定琥珀酸亚铁片中不同价态铁的含量

曹琦, 郑洪国, 荆焱

赛默飞世尔科技(中国)应用与产品市场部, 痕量元素分析

引言

铁来源无论是食物还是药物, 在骨髓利用时都必须是二价铁状态, 在幼红细胞线粒体内原卟啉与二价铁结合先形成血红素, 后者在成熟红细胞内与 β 球蛋白结合并最后形成血红蛋白; 而三价铁在人体内是不能正常代谢的, 若人体内存在超量三价铁或大量二价铁被氧化成三价铁则会使人患上高铁血红蛋白血症, 这是一种比较少见的代谢性疾病, 特点为红细胞中高铁血红蛋白的含量超出正常水平以致于发生紫绀, 使其失去转运氧的作用, 血液呈巧克力颜色。对于各种补铁食品或诸如琥珀酸亚铁片这类补铁药品而言, 二价铁和三价铁的测定显得尤为重要。

在二价铁和三价铁的法定检验标准中, 需要使用预先加有锌粉的垂熔坩埚过滤样品溶液, 使里面含有的三价铁还原为二价铁, 再用硫酸铈滴定法测定出总的亚铁含量, 与含量测定项下测定出的亚铁含量相减, 求出样品中所含三价铁的含量。这一方法操作繁琐、费时且无法实现在线检测, 而离子色谱是高效液相的一个分支, 主要用于阴、阳离子的分析且具有选择性好灵敏快速简便的工作特性, 配合 ICP-MS 的特有优势可同时进行多组分测定。离子色谱可与 ICP-MS 实现方便快捷的联用, 是测量元素价态最有效的方法之一, 同时也是解决离子形态分析的有效工具。



本次的探索性研究建立了一种采用离子色谱—电感耦合等离子体质谱 (ICS-ICP-MS) 联用检测琥珀酸亚铁片中三价铁和二价铁含量的方法。样品中所含有铁的不同价态经离子色谱分离后用通过 ICP-MS 实现在线检测, 整套方法快速便捷, 检出限低。

仪器

iCAP RQ ICPMS (Thermo Scientific)

ICS 2100 (Thermo Scientific)

超纯水机 (Thermo Scientific)

电子天平 (Metler-toledo)

20~100 μ L、200~1000 μ L 微量移液器 (Fisher Scientific)

试剂及标准品

高纯硫酸 (Fisher Scientific)

吡啶二羧酸 PDCA (Acros Organics)

KOH (Acros Organics)

Na₂SO₄ (Acros Organics)

甲酸 (Acros Organics)

硫酸铁铵 (AR, 上海试剂四厂)

硫酸亚铁铵 (AR, 上海试剂四赫维化工有限公司)

仪器配置

采用 Thermo Scientific Dionex ICS 2100 型离子色谱仪进行 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的分离, 以 Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS 作为高灵敏度元素检测器, 检测从离子色谱端洗脱的铁元素形态。同时借助 iCAP Q ICP-MS 专利的截取锥嵌片结构实现对流动相高盐基体的耐受, 保持长时间样品的连续稳定分析; 通过 Flatapole 结构的 Qcell 碰撞反应池体, 利用单氦气碰撞模式消除 ArO⁺ 和 ArHO⁺ 对 ⁵⁶Fe⁺ 和 ⁵⁷Fe⁺ 的干扰。在离子色谱端, 选用高效能 IonPac CG5A (4*50 mm) 阴离子柱实现二价铁离子和三价铁离子的快速、高效分离。

仪器参数

表 1. iCAP RQ ICP-MS 运行参数

仪器参数	设置值	仪器参数	设置值
RF 功率 (W)	1550	Q Cell 气体 (mL/min)	4.9 (He)
冷却气 (L/min)	14	KED 电压 (v)	3
辅助气 (L/min)	0.8	驻留时间 (ms)	100
雾化气 (L/min)	1.01	分析质量数	57Fe

表 2. ICS 2100 离子色谱仪运行参数

柱子	Dionex IonPac CG5A (4*50mm)
洗脱	等度
流动相	7.0 mM PDCA / 66 mM KOH / 5.6 mM Na ₂ SO ₄ / 74 mM 甲酸; pH (4.2 + 0.1)
流速	1.5 mL/min
进样体积	1.3 μL
持续时间	180s

表 3. 琥珀酸亚铁片样品测定结果及加标回收率

样品名称	#0139 浓度 (mg/L)	#0139 Fe ³⁺ +80% 回收率 %	#0139 Fe ³⁺ +100% 回收率 %	#0139 Fe ³⁺ +120% 回收率 %	#0139 Fe ²⁺ +80% 回收率 %	#0139 Fe ²⁺ +100% 回收率 %	#0139 Fe ²⁺ +120% 回收率 %	#0139 浓度 (mg/L) 滴定法
Fe ³⁺	9.325	103.8%	102.8%	104.4%	NA	NA	NA	< 10
Fe ²⁺	176.448	NA	NA	NA	92.7%	93.5%	93.2%	175

标准溶液的制备

分别取不同量的 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 标准物质, 用超纯水稀释成 Fe³⁺: 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、15.0 mg/L; Fe²⁺: 0、50.0、100.0、150.0、200.0 mg/L 的标准溶液以绘制工作曲线。

结果与讨论

校准曲线:

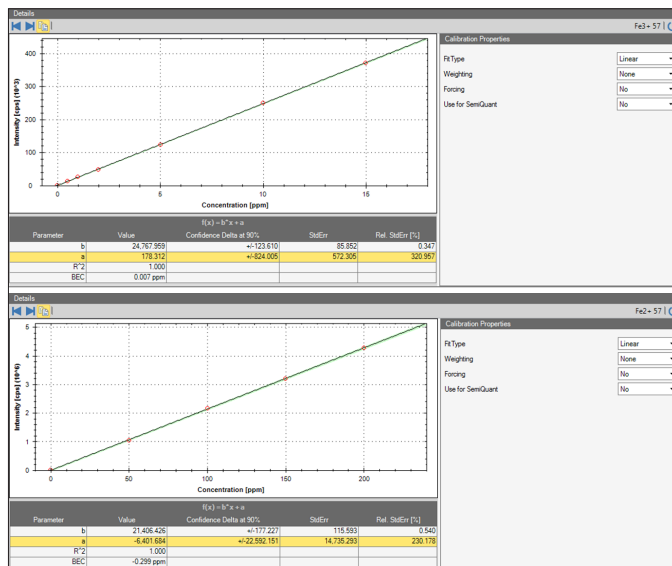


图 1. Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的标准曲线

本法测定过程中采用 ⁵⁷Fe 质量数进行琥珀酸亚铁片中二价铁和三价铁标准曲线的绘制, 如图 1 所示, 线性相关系数 R 值均达到 1.000。

样品的制备

准确称取琥珀酸亚铁片 50 mg, 至于 100 ml 容量瓶中, 加入 10 ml 稀硫酸溶液并利用超纯水定容至刻线处; 利用相同方法分别配置加标样品以备测定回收率数据。

测试结果

1. 方法准确性

为考察本方法对样品中 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 价态离子测定的准确性, 测试过程中选择了 #0139 样品进行加标回收率试验, 下表显示了 #0139 样品的测定结果以及两种价态铁的加标回收情况:

考虑到 Fe^{2+} 容易向 Fe^{3+} 进行转化，在样品的加标回收率试验中采用了分别加标的方式测定两种不同价态的铁。从回收结果中不难看出，三价铁和二价铁均具有良好的回收率；三次加标的结果同时显示出 Fe^{3+} 回收率增高，而 Fe^{2+} 回收率降低，该趋势很有可能是由于二价铁向三价铁的转化所致。

利用该方法测定琥珀酸亚铁片样品中 Fe^{2+} 含量的分析结果与通过滴定法所检测的含量基本相同。

2. 样品重复性

在测试样品中随机选择一种琥珀酸亚铁片 #0143，连续测定 9 次进行重复性试验，RSD 值可以控制在 7% 以内，证明该方法具有良好的测试稳定性。

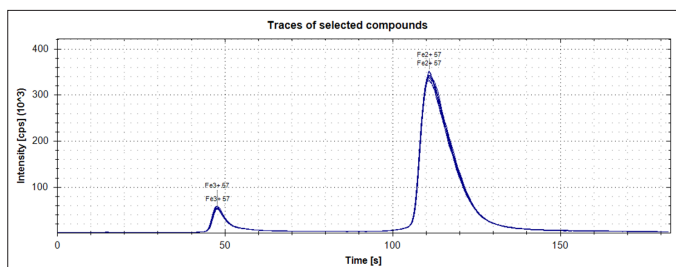


图 2. 9 次样品重复性色谱叠加图

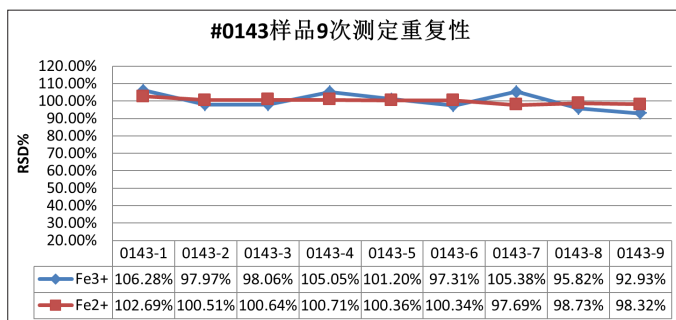


图 3. 9 次样品重复性测试结果

3. 方法检出限

如图 4 所示，分别为 0.25 mg/L 的 Fe^{3+} 以及 5 mg/L 的 Fe^{2+} 色谱分离情况，以各价态峰附近基线处三倍信噪比对应浓度作为检出限，该方法测定三价铁和二价铁的方法检出限分别为 0.25 mg/L 和 5 mg/L。

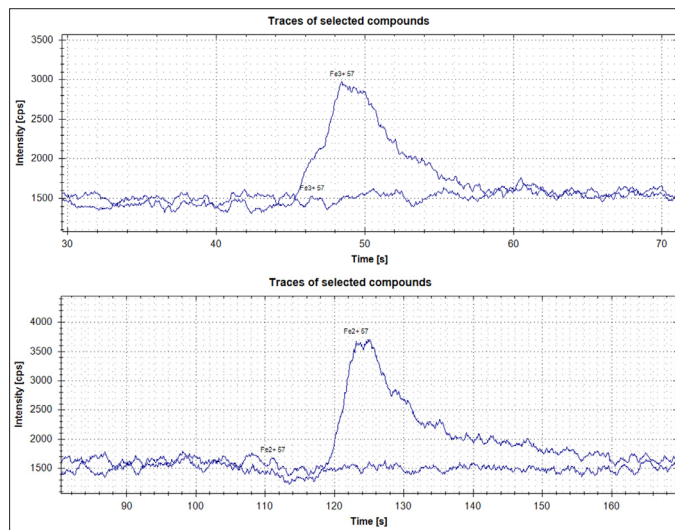


图 4. 0.25 mg/L 三价铁（上图）和 5 mg/L 二价铁（下图）的信噪比情况

结论

本文所建立的 IC-ICP-MS 方法相比法定硫酸铈的滴定方法更加简便，且能够准确快速的实现补铁药品中不同价态铁含量的直接测定，样品的分析时间仅为 180 s，同时具备良好的稳定性，是一种有效可行的对补铁产品中各种价态铁含量进行快速分析的方法。