

同时测定血清中 4 种电解质的流动注射微电极 串联电化学自动分析系统

周磊¹ 赖振尧¹ 张会生³ 高秀峰² 李永生^{* 1}

¹(四川大学化学工程学院, 成都 610065) ²(四川大学基础医学与法医学院, 成都 610065)

³(深圳大学信息学院, 深圳 518060)

摘要 基于流动注射-微电极串联的动态电化学技术,建立了能快速、自动、同时测定血清中 K^+ , Na^+ , Cl^- 和 Ca^{2+} 的分析方法和系统,并成功用于血清样品的测定。为稳定 4 种电极的基线电位、加快电极响应速度,优化了载流的组分: 23 mmol/L $Na_2B_4O_7-H_3BO_3$ (pH 7.40), 0.25 mmol/L K^+ , 48.6 mmol/L Na^+ , 2.5 mmol/L Cl^- 和 0.25 mmol/L Ca^{2+} 的混合液,流量为 1.56 mL/min; 混合盘管长度为 30 cm (I. D. 0.5 mm)。本方法的测定范围分别是 2.0 ~ 22.0 mmol/L K^+ , 90 ~ 253 mmol/L Na^+ , 20 ~ 248 mmol/L Cl^- , 0.35 ~ 10.0 mmol/L Ca^{2+} , 相对标准偏差小于 1.05% ($n=11$), 回收率为 96.7% ~ 103.7%, 分析速度为 120 样/h, 每次测定的样品耗量仅为 45 μ L。本系统采用载流连续流动和微量样品注入,实现了系统的自动清洗,解决了样品交叉污染、流通式电极敏感膜表面血清纤维蛋白吸附及堵塞等问题,延长了使用寿命。

关键词 流动注射, 流通式微电极, 血清, 钾, 钠, 氯, 钙, 同时测定

1 引言

正常人血清中分别含有 3.5 ~ 5.4 mmol/L K^+ , 135 ~ 145 mmol/L Na^+ , 96 ~ 110 mmol/L Cl^- 和 1.15 ~ 1.35 mmol/L Ca^{2+} 的电解质^[1]。这些电解质对保持体液酸碱平衡、维持渗透压起重要作用。当人体发生病变时,如糖尿病、酸中毒、肾衰竭、严重呕吐、腹泻、渗出性胸膜炎或腹膜炎等,会引起电解质浓度偏离正常范围。因此,及时测定病人体液中的电解质浓度,对诊断这些疾病具有重大意义。

目前,测定电解质浓度的方法有火焰光度法^[2]、原子吸收法^[3,4]、离子选择性电极法(Ion-selective electrode, ISE)^[5,6]等,但是这些方法不能用于血清中 K^+ , Na^+ , Cl^- 和 Ca^{2+} 的同时测定。虽然基于 ISE 法的电解质分析仪(Electrolyte analyzer, EA)^[7]实现了同时测定上述 4 种离子^[8],但该系统是以电极响应平衡为基础,分析速度较慢;另外,为了获得稳定的电位信号及准确的测定结果,血清样品需长时间滞留在 EA 系统内,导致系统污染;而且,由于血清样品中的纤维蛋白易吸附在流通式电极敏感膜上^[9,10],导致电极膜很快老化^[11,12],灵敏度急剧降低^[13],最终缩短了流通式电极的寿命。EA 系统存在样品交叉污染严重、无法精确控制进样量、检测步骤繁琐、仪器成本高、可靠性差等缺点。

流动注射分析(Flow injection analysis, FIA)具有分析速度快、样品用量少、精度高等优点^[14~18]。本研究将 FIA 与 ISE 结合,建立了 FIA-流通微电极串联电化学自动分析方法和系统(Flow-injection mini-electrode electrochemical analysis, FI-ME-ECA),利用此系统同时测定了血清中 K^+ , Na^+ , Cl^- 和 Ca^{2+} 的含量。与传统的电解质分析系统相比,本系统的特点是:载流连续流经微电极敏感膜,能始终保持整个流路清洁,避免了敏感膜表面干湿变化对其稳定性和灵敏性的影响;被测样品以“样品塞”形式注入系统,不在流通式微电极内停留,解决了血清样品在流路中停留所产生的交叉污染、血清纤维蛋白在电极通道的吸附及堵塞等问题;显著降低了样品耗量,加快了分析速度,延长了流通式电极敏感膜的使用寿命。

2010-10-18 收稿; 2010-12-20 接受

本文系四川大学 214 人才引进振兴计划基金 (No. 0082204127067) 资助项目

* E-mail: lysxf2005@yahoo.com.cn

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

FIA-3110 流动注射仪(北京吉天仪器有限公司); AUW120D 型电子天平(日本岛津公司); 艾柯 KL-UP-IV-10 型超纯水器(成都康宁实验专用纯水设备厂); pH-Meter HM-7B(日本东亚电波株式会社); 微型流通式管状电极(郑州汇科电子有限公司); K, Na, Ca 和 Cl 流通式检测器(自制); 多通道电位信号同时处理软件(自编程序)。

NaCl, KCl, Na₂B₄O₇, H₃BO₃, NaNO₃, BaCl₂, MnCl₂ · 4H₂O, FeCl₃ · 6H₂O, ZnCl₂, C₆H₁₂O₆, NaHCO₃, Na₂HPO₄, Na₂SO₄, NaAc, 三羟甲基氨基甲烷(Tris)及牛血清白蛋白(BSA) 购于成都科龙化工试剂厂; CaCl₂ · 2H₂O(天津化工试剂厂); NaNO₂(重庆北碚化学试剂厂); NaF, Cr(NO₃)₃ · 9H₂O(成都化学试剂厂); SrCl₂ · 6H₂O(成都医药试剂厂); CoCl₂ · 6H₂O(重庆化学试剂厂); Cu(NO₃)₂ · 3H₂O(广东西陇化学试剂厂)。所用试剂均为分析纯。实验用水为超纯水(电导率为 0.065 μS/cm)。

混合标准液含有 NaCl, KCl, CaCl₂ · 2H₂O 及 Na₂B₄O₇-H₃BO₃ 缓冲液。Cl⁻ 同时由 KCl, CaCl₂ 及 NaCl 提供, Na⁺ 同时由 NaCl 和 Na₂B₄O₇ 提供。

2.2 实验方法

同时测定血清中 K⁺, Na⁺, Ca²⁺ 和 Cl⁻ 的系统如图 1 所示。系统由蠕动泵(P)、注入阀(V)、混合盘管(MC)、K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻ 流通式检测器(4-MFE-D)、多通道电位信号同时处理软件(MSPS)组成。

在蠕动泵 P₂ 的推动下,载流连续流过注入阀(V)、混合盘管和 4-MFE-D,产生 4 种稳定的基线电极电位($\Delta E_b^{\text{ref}} = E_b^i - E_b^{\text{ref}}$, E_b^i 和 E_b^{ref} 分别为指示电极和参比电极对载流的响应电位)由 MSPS 记录。注入阀处于“采样位置”时在蠕动泵 P₁ 的抽吸作用下,被测样品进入采样环进行采样和定量分析,多余样品由排废口 1 排出;当注入阀自动切换到“注入位置”时,采样环中的“样品塞”被注入载流中,随后被推入混合盘管和 4-MFE-D 中,并与各个流通式微电极敏感膜表面接触,发生电化学反应,4 个电极分别给出各自的电位信号($\Delta E_s^{\text{ref}} = E_s^i - E_s^{\text{ref}}$, E_s^i 和 E_s^{ref} 分别为指示电极和参比电极对样品塞的响应电位);“样品塞”最后从废液口 2 排出;重复上述过程,注入阀再次自动切换到“采样位置”。4 个电极输出的信号经 MSPS 软件处理。

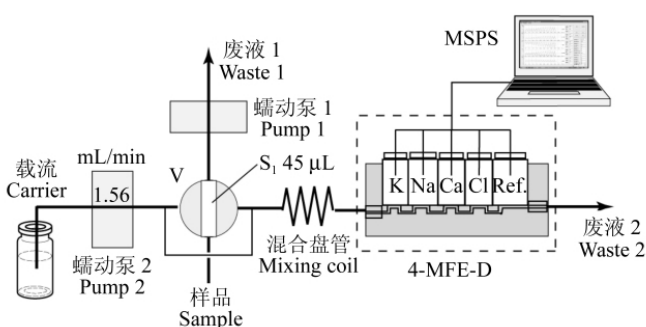


图 1 同时测定血清中 K, Na, Cl, Ca 的流动注射离子选择电极系统

Fig. 1 Flow injection analysis manifold for simultaneously determining K⁺, Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺ in serums based on flow-through ion-selective electrodes

V: 注入阀(Injection valve); S₁: 采样环(Sampling loop); 4-MFE-D: K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻ 微型流通电极检测器(Flow-through type K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻ electrodes); MSPS: 多通道信号处理软件(Computer soft system for treating multi-channel signals)。

3 结果与讨论

3.1 测定原理

与传统电化学分析法不同,FI-ME-ECA 法的被测样品始终处于物理分散、电化学响应的动态非平衡状态^[19],能使标准液和试样液在电极敏感膜表面高度重现地发生电化学反应,并按照能斯特方程使离子浓度(C)与电极响应值(ΔE)呈对数线性关系, $\Delta E = E^0 + (2.303RT/nF) \lg C$, E^0 为标准电极电势(mV), R 为气体常数(8.314 J/(K mol)), T 为绝对温度(K), n 为离子电荷, F 为法拉第常数(96485 C/mol)。由于血清中电解质浓度的变化范围很窄,其浓度与 ΔE 之间的相关性可简化成一次线性方程关系 $\Delta E = b + KC$, K 为电极响应斜率(mV L mmol⁻¹), b 为电极响应空白电位(mV)。在 FI-ME-ECA 系统

中,采用一次线性方程同时测定血清中 K^+ , Na^+ , Cl^- 和 Ca^{2+} 的浓度。

3.2 分析系统工作参数的优化

3.2.1 采样体积的影响 采用6个混合标准样品(No. 1~6)作为测试样品,考察进样体积(S_v , 45~330 μ L)对灵敏度的影响。No. 1~6混合标准样品中分别含 1.00, 3.50, 3.88, 4.75, 5.50 和 6.00 mmol/L K^+ ; 64.9, 129.9, 135.6, 139.7, 148.7 和 157.7 mmol/L Na^+ ; 20.3, 90.2, 94.8, 99.9, 110.0 和 119.7 mmol/L Cl^- ; 0.59, 1.03, 1.11, 1.19, 1.35 和 1.39 mmol/L Ca^{2+} 。以 No. 1 混合标准为载流; 流量 1.56 mL/min。实验表明,随着 S_v 增加,4个电极的灵敏度($mV \cdot L \cdot mmol^{-1}$)均增大(K^+ : 2.68→4.55; Na^+ : 0.06→0.14; Cl^- : -0.12→-0.21; Ca^{2+} : 3.59→5.63),电极的 ΔE 与电解质浓度之间呈现良好的线性相关。但从实测曲线可知, S_v 增加会使响应信号返回基线的时间增加,导致分析速度降低。综合考虑,本系统的进样体积选定为 45 μ L,对应的分析速度为 120 样/h。此分析速度远大于传统的电化学分析法。

3.2.2 载流流量的影响 在上述条件下,考察载流流量(0.54~2.98 mL/min)对灵敏度的影响。实验表明,随着载流流量增加,4种电极的灵敏度($mV \cdot L \cdot mmol^{-1}$)均降低(K^+ : 3.75→2.28; Na^+ : 0.13→0.05; Cl^- : -0.21→-0.15; Ca^{2+} : 5.21→3.53)。但根据记录曲线可知,随着载流流量增加,响应信号返回基线的时间缩短,导致进样频率加快。综合考虑,载流流量选定为 1.56 mL/min。

3.2.3 混合盘管长度的影响 在上述最佳条件下,考察混合盘管长度(8.5~120 cm)对4种电极响应电位的影响。当混合盘管长度在 8.5~60 cm 范围内变化时,4个电极的灵敏度($mV \cdot L \cdot mmol^{-1}$)基本不变(K^+ : 2.77±0.17; Na^+ : 0.14±0.02; Cl^- : -0.29±0.02; Ca^{2+} : 11.07±0.51),电极的 ΔE 与电解质浓度之间呈现良好的线性相关;继续增加混合盘管长度至 120 cm 时,4个电极的灵敏度($mV \cdot L \cdot mmol^{-1}$)分别降低到 2.06(K^+), 0.10(Na^+), -0.26(Cl^-), 7.05(Ca^{2+})。其原因是,混合盘管长度的增加,使“样品塞”在载流中的分散度增大,样品被载流稀释的程度增大,导致 ΔE 值和灵敏度降低。但混合盘管长度太短时,载流与样品混合不均匀,影响载流对样品中离子强度及酸度的调节作用。综合考虑,混合盘管长度选择 30 cm。

3.2.4 缓冲溶液种类及浓度的影响 在选择 FI-ME-ECA 系统中的缓冲液组分时,考虑到某些阴离子可能与被测 Ca^{2+} 形成沉淀,或与 Cl^- 电极发生电化学反应,产生干扰。所以,本研究选择临床检验中常用的 Tris- H_3BO_3 (TBBS) 和 H_3BO_3 - $Na_2B_4O_7$ (BBS) 两种缓冲液,进行了适用性考察。选上述最佳条件,考察了缓冲液对电极响应电位的影响。结果表明:使用 TBBS 缓冲液时电极的灵敏度($mV \cdot L \cdot mmol^{-1}$)分别为 1.99(K^+), 0.13(Na^+), -0.23(Cl^-) 和 9.18(Ca^{2+}); 使用 BBS 缓冲液时电极的灵敏度($mV \cdot L \cdot mmol^{-1}$)分别为 2.07(K^+), 0.14(Na^+), -0.27(Cl^-) 和 10.78(Ca^{2+})。4种电极的灵敏度均高于 TBBS 缓冲液。因此,选择 BBS 作为 FI-ME-ECA 系统的缓冲液。

考察了 BBS 中 $B_4O_7^{2-}$ 浓度(5~30 mmol/L)对4种电极响应电位的影响。结果表明,随着混合标准溶液中 $B_4O_7^{2-}$ 浓度的增加,4种电极电位响应灵敏度($mV \cdot L \cdot mmol^{-1}$)均增大(K^+ : 1.84→2.39; Na^+ : 0.07→0.10; Cl^- : -0.06→-0.22; Ca^{2+} : 5.51→7.63)。但是,再继续增加 $B_4O_7^{2-}$ ($Na_2B_4O_7$) 浓度,会导致混合标准溶液中 Na^+ 浓度增大。如果保持混合标准溶液中 Na^+ 浓度不变,只能通过减少 NaCl 添加量来实现。但这样会导致 Cl^- 浓度偏离正常血清中 Cl^- 的含量范围,所以不能通过增大 $B_4O_7^{2-}$ 浓度增大电极的响应。因此,将 $B_4O_7^{2-}$ 浓度选为 23 mmol/L。

3.2.5 酸度对4种电极响应电位的影响 以 No. 1 混合标准溶液为载流、No. 2 和 No. 4 混合标准溶液为测试样品,考察了酸度对4种电极响应电位的影响。结果表明,在 pH 6.00~9.00 范围内, $\Delta E_2(K)$ 和 $\Delta E_4(K)$ 分别为 (7.64±0.22) mV 和 (9.19±0.19) mV, $\Delta E_2(Na)$ 和 $\Delta E_4(Na)$ 分别为 (7.75±0.19) mV 和 (9.99±0.27) mV, $\Delta E_2(Cl)$ 和 $\Delta E_4(Cl)$ 分别为 (-29.19±1.06) mV 和 (-33.13±1.78) mV; $\Delta E_2(Ca)$ 和 $\Delta E_4(Ca)$ 分别为 (7.67±0.19) mV 和 (9.67±0.40) mV。由此可见,混合标准溶液的酸度虽不同,但对应的电极响应电位基本不变,说明酸度对电极响应影响不大。由于本系统主要用于血清样品的测定,而正常血清样品的酸度范围在 pH 7.35~7.45,所以,混合标准溶液的酸度选择为 pH 7.40。

3.2.6 载流中待测离子浓度对电极响应的影响 改变载流中 K^+ , Na^+ , Cl^- 和 Ca^{2+} 的浓度, 考察它们对电极响应的影响。结果表明, 载流中 K^+ , Na^+ , Cl^- 和 Ca^{2+} 含量分别为 0.25, 48.6, 2.5 和 0.25 mmol/L 时 4 种电极灵敏度 ($mV \cdot L \cdot mmol^{-1}$) 都达到最大 (K^+ : 2.29; Na^+ : 0.12; Cl^- : -0.28; Ca^{2+} : 12.25); 继续增加载流中 4 种离子的含量, 其离子电极的灵敏度开始降低。这是由于增加载流中待测离子浓度将导致基线电位的绝对值 ($\Delta E_b^{ref} = E_b^i - E_b^{ref}$) 增大, 使“样品塞”产生的电极响应相对值 ($\Delta E_s^b = \Delta E_s^{ref} - \Delta E_b^{ref}$) 变小, 表面上显现的是电极灵敏度变低。所以, 载流中添加的 K^+ , Na^+ , Cl^- 和 Ca^{2+} 的含量选择为 0.25, 48.6, 2.5 和 0.25 mmol/L。

3.3 血清中共存离子对 4 种电极响应电位的影响

在选定的实验条件下, 测定 No. 4 混合标准溶液的 ΔE_4 值, 在其中分别添加血清中常见的各种共存离子, 再分别测定其 ΔE_4 值, 计算回收率。结果表明, 血清中正常浓度范围内的 NO_2^- , NO_3^- , F^- , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ , Cu^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ac^- , HPO_4^{2-} 及 $C_6H_{12}O_6$ 均不干扰 K^+ , Na^+ , Cl^- 和 Ca^{2+} 的同时测定, 而其蛋白质(以 BSA 计) 不干扰 K^+ , Na^+ 和 Cl^- 的测定, 但干扰 Ca^{2+} 的测定。这是由于加入的 BSA 与 Ca^{2+} 络合, 降低了 Ca^{2+} 的游离浓度, 导致 Ca^{2+} 电极响应电位降低, 而在血清中蛋白已与 40% 的总 Ca^{2+} 络合并达到平衡^[1], 所以血清样品中的蛋白对游离 Ca^{2+} 的测定不产生干扰。

3.4 校准曲线线性范围及重现性的考察

在优选的实验条件下, 考察了 FI-ME-ECA 系统的线性响应范围, 结果见表 1。4 种离子浓度在血清正常范围内, FI-ME-ECA 系统的响应信号线性良好。另外, 分别用 No. 2 和 No. 4 混合标准溶液作为样品进行 FIA 系统的重现性实验 ($n = 11$), 得到响应电位和相对标准偏差 (RSD) 结果见表 1。可以看出, 本系统的稳定性和精密度很好。

表 1 FI-ME-ECA 系统同时测定 K^+ , Na^+ , Cl^- 和 Ca^{2+} 的校正曲线及重现性实验 ($n = 11$)

Table 1 Calibration curves and reproducibility tests for simultaneous determining K^+ , Na^+ , Cl^- and Ca^{2+} by FI-ME-ECA

离子 Ion	No. 2		No. 4		线性关系 Linear relation		
	ΔE_2 (mV)	RSD (%)	ΔE_2 (mV)	RSD (%)	范围内 Range (mmol/L)	回归方程 Regression equation	r
K^+	23.01 ± 0.11	0.81	26.32 ± 0.22	0.68	3.4 ~ 6.4	$\Delta E = 1.85C_{K^+} + 11.26$	0.9989
Na^+	14.20 ± 0.02	0.56	15.60 ± 0.01	0.69	125 ~ 163	$\Delta E = 0.10C_{Na^+} - 0.86$	0.9989
Cl^-	-58.36 ± 0.41	0.37	-61.61 ± 0.22	0.35	85 ~ 125	$\Delta E = -0.25C_{Cl^-} - 37.47$	0.9978
Ca^{2+}	14.69 ± 0.04	1.05	16.74 ± 0.04	0.85	1.0 ~ 1.4	$\Delta E = 9.43C_{Ca^{2+}} + 197.47$	0.9987

3.5 血清样品及回收率的测定

3.5.1 血清样品测定

采用本系统测定了 3 个实际血清样品, 根据表 1 中 4 种离子的回归线性方程求出其含量, 结果见表 2。由于在电极响应曲线的较窄范围内, 可视为简单的一次线性相关, 所以表 2 中 3 个实际血清样品的电解质数据是根据一次线性方程计算获得的。为了考察计算结果的可靠性, 用对数方程计算了 3 个血清样品中各种电解质浓度。可以看出, 两种方程的结果一致。

3.5.2 回收率的测定

为了考察上述测定结果的准确性, 进行了血清样品添加标准离子的回收率实验。由于血清中添加被测离子标准液后, 会导致电极响应电位超出上述的一次线性方程范围 ($\Delta E = KC + b$), 变成对数响应 ($\Delta E = K \lg C + b$)。所以先考察了本方法的对数线性范围。结果表明 4 个电极的对数线性响应范围分别是: 2.0 ~ 22 mmol/L (K^+), 90 ~ 253 mmol/L (Na^+), 20 ~ 248 mmol/L (Cl^-) 和 0.35 ~ 10 mmol/L (Ca^{2+}) 而且线性良好,

表 2 FI-ME-ECA 系统测定血样中 K^+ , Na^+ , Cl^- 和 Ca^{2+} 含量的结果
Table 2 Determination results of K^+ , Na^+ , Cl^- and Ca^{2+} contents in serum samples obtained by flow injection-microelectrode-electrochemical analysis (FI-ME-ECA) system ($n = 3$)

血清 Serum	K^+ (mmol/L)	Na^+ (mmol/L)	Cl^- (mmol/L)	Ca^{2+} (mmol/L)
1	5.20 ± 0.03	138.3 ± 0.3	96.6 ± 0.7	1.63 ± 0.02
	5.25 ± 0.04*	137.6 ± 0.4*	96.2 ± 0.6*	1.65 ± 0.02*
2	4.80 ± 0.08	140.4 ± 0.2	101.8 ± 0.5	1.74 ± 0.03
	4.71 ± 0.09*	140.4 ± 0.2*	101.7 ± 0.3*	1.87 ± 0.04*
3	5.11 ± 0.07	143.4 ± 0.3	107.5 ± 0.4	1.76 ± 0.03
	5.03 ± 0.09*	142.8 ± 0.2*	107.0 ± 0.1*	1.91 ± 0.05*

* 根据对数方程得到的结果 (Results obtained from logarithm equation):
 $\Delta E = 27.89 \lg C (K^+) + 5.69$; $\Delta E = 38.01 \lg C (Na^+) - 66.40$; $\Delta E = -28.57 \lg C (Cl^-) + 29.88$; $\Delta E = 26.43 \lg C (Ca^{2+}) + 14.11$ 。

可用于血清回收率的计算。以 No. 1 血样为测试样品(600 μL), 分别添加不同浓度的混合标准溶液(30 μL), 用 FI-ME-ECA 系统测定其回收率, 结果见表 3。K⁺, Na⁺, Ca²⁺ 和 Cl⁻ 的添加回收率为 96.7% ~ 103.7%。表明本系统精度高、分析速度快、自动化程度高, 具有发展前景和应用价值。

表3 血样中 K⁺, Na⁺, Cl⁻ 和 Ca²⁺ 的添加回收率测定 (血清 No. 1)

Table 3 Recovery tests for K⁺, Na⁺, Cl⁻ and Ca²⁺ in serum (serum No. 1)

K ⁺ ($\Delta E = 27.89 \lg C + 5.69, r = 0.9982$)		Na ⁺ ($\Delta E = 38.01 \lg C - 66.40, r = 0.9993$)		Cl ⁻ ($\Delta E = -28.57 \lg C + 29.88, r = 0.9985$)		Ca ²⁺ ($\Delta E = 26.43 \lg C + 14.11, r = 0.9995$)	
添加浓度 Added conc. (mmol/L)	回收率 Recovery (%)	添加浓度 Added conc. (mmol/L)	回收率 Recovery (%)	添加浓度 Added conc. (mmol/L)	回收率 Recovery (%)	添加浓度 Added conc. (mmol/L)	回收率 Recovery (%)
2.29	100.7	20.5	100.9	19.0	102.2	0.59	102.3
4.59	100.9	41.0	97.5	38.1	101.3	1.19	102.4
9.17	96.7	82.0	98.8	57.1	98.9	2.37	99.7
13.76	104.8	123.0	97.3	76.1	102.3	3.56	102.9
17.77	102.6	158.9	100.3	95.2	101.9	4.60	103.7

致谢 感谢深圳大学的张会生为本课题提供了流通式离子选择电极检测器, 感谢卢岳军在多通道信号处理软件编制方面的支持。

References

- ZHU Zhong-Yong (朱忠勇). *Practical Medical Laboratory Science (实用医学检验学)*. Beijing (北京): People's Military Medical Press (人民军医出版社), 1998: 276 ~ 281
- Doku G N, Gadzekpo V P Y. *Talanta*, **1996**, 43(5): 735 ~ 739
- Viitak A, Volynsky A B. *Talanta*, **2006**, 70(4): 890 ~ 895
- Lopes C M P V, Almeida A A, Santos J L M, Lima J L F C. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 555(2): 370 ~ 376
- Ayranci E, Duman O. *Food Chem.*, **2004**, 84(4): 539 ~ 543
- Malon A, Magdalena M Z. *Sensors and Actuators B*, **2005**, 108(1-2): 828 ~ 831
- Luthe H, Domke I, Jung M. *Clin. Chem.*, **2007**, 53(6): A95 ~ A96
- Marit S S, Tore W L, Bjorn B J. *Clin. Chem.*, **2010**, 56(8): 1329 ~ 1335
- Dimeski G, Badrick T, John A S. *Clin. Chim. Acta*, **2010**, 411(5-6): 309 ~ 317
- Rumenjak V, Milardovic S, Kruhac I. *Clin. Chim. Acta*, **2003**, 335(1-2): 75 ~ 81
- Hristova E N, Cecco S, Niemeia J E. *Clin. Chem.*, **1995**, 41(11): 1649 ~ 1653
- Vrouwe E X, Lutge R, Vermes I. *Clin. Chem.*, **2007**, 53(1): 117 ~ 123
- Rumenjak V, Kruhac I, Milardovic S. *Lab. Robot Autom.*, **1998**, 10(4): 205 ~ 213
- LI Yong-Sheng, GAO Xiu-Feng (李永生, 高秀峰). *Foreign Medic. Sciences-section of Clini. Biochem. and Lab. Medic.* (国外医学临床生物化学与检验学分册), **1989**, 10(5): 21 ~ 24
- SHI Xin, WANG Jie, LIU Zhong-Ming (石鑫, 王捷, 刘仲明). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(9): 1377 ~ 1380
- LI Yong-Sheng, GAO Xiu-Feng. *Flow Injection Analysis and Application for Chemistry Analysis*. Changchun: The Jilin People's Publisher, **2002**: 2 ~ 15
- ZHONG Hong-Sheng, LI Yong-Sheng, ZHANG Hong, ZHANG Shu-Juan (钟红生, 李永生, 张红, 张淑娟). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(11): 1629 ~ 1633
- LI Yong-Sheng, GUO Hui (李永生, 郭慧). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(6): 805 ~ 810
- LI Yong-Sheng, TIAN Jian-Feng, WAN Rui-Jun (李永生, 田建锋, 万瑞军). *Anal. Instrum.* (分析仪器), **2004**, (1): 1 ~ 5

An Automatic Flow-injection Micro-electrode Electrochemical Analysis System for Simultaneous Determination of Four Kinds of Serum Electrolytes

ZHOU Lei¹, LAI Zhen-Yao¹, ZHANG Hui-Sheng³, GAO Xiu-Feng², LI Yong-Sheng^{*1}

¹ (School of Chemical Engineering , Sichuan University , Chengdu 610065)

² (West China School of Preclinical and Forensic Medicine , Sichuan University , Chengdu 610041)

³ (School of Information Technology , Shenzhen University , Shenzhen 518060)

Abstract A new automatic analysis method and system for simultaneous determination of K^+ , Na^+ , Cl^- and Ca^{2+} in serum was proposed on the basis of flow-injection micro-electrode dynamic electrochemical technology (FI-ME-ECA). To stabilize baseline potentials of four electrodes and to accelerate response of the electrodes, we have examined various components in the carrier of the FI-ME-ECA and optimized experimental conditions. Obtained results were as follows: 23 mmol/L of $Na_2B_4O_7 \cdot H_3BO_3$ (pH 7.40) was used as the buffer solution, the carrier solution are consist of 0.25 mmol/L K^+ , 48.6 mmol/L Na^+ , 2.5 mmol/L Cl^- and 0.25 mmol/L Ca^{2+} , and its flow rate is selected 1.56 mL/min. The length of mixing coil was 30 cm (I. D. 0.5 mm). The linear determination ranges of the method are 3.0 – 6.0 mmol/L for K^+ , 90 – 253 mmol/L for Na^+ , 20 – 248 mmol/L for Cl^- and 0.35 – 10 mmol/L for Ca^{2+} , respectively, the relative standard deviation (RSD) is less than 1.1% ($n = 11$), the recoveries obtained by adding K^+ , Na^+ , Cl^- and Ca^{2+} in serum samples are in range of 96.7% – 103.7%, analysis speed of the system is 120 samples/h (480 detections/h), consumption of the sample is only 45 μ L at a time. Main merits of the FI-ME-ECA are injection of micro-volume sample and continuous flow of the carrier solution. It has achieved automatic cleaning of the FIA manifold, and has avoided carryover between the samples, and has removed sorption and stemming of fibrin on the sensor channels, and has prolonged life of the electrodes.

Keywords Flow-injection analysis; Flow-through type micro-electrode; Serum; Potassium; Sodium; Calcium; Chloride; Simultaneous determination

(Received 18 October 2010; accepted 20 December 2010)

《色谱在材料分析中的应用》

该书为《色谱技术丛书》之一,系统介绍了材料分析中应用的各种色谱方法与技术,内容包括气相色谱、高效液相色谱、离子色谱、凝胶渗透色谱、毛细管电泳以及一些联用技术在无机材料中的金属元素和非金属元素的分析、无机材料和高分子材料结构分析、聚合物中可挥发物质的分析、高分子材料定性定量分析以及高分子材料分子量分布分析中的应用,并综述了色谱法在材料分析中的应用进展。书中列举了大量的应用实例,便于读者在实际工作中参考。该书可供材料、冶金、高分子科学与工程、环境保护等领域中从事材料分析的技术人员参考。

该书(ISBN 978-7-122-10567-7)由化学工业出版社,胡净宇、梅一飞、刘杰民等编著,定价 42.0。