

ICP-AES 法同时测定人发中微量元素

摘要: 采用电感耦合等离子体发射法同时测定人发中可能存在的 Al Fe Ca Mg K Na P Ba Be Cd Ce Co Cr Cu Li Mn Mo Ni Pb Ti V W Zn As Sr La Sb B S 等29个微量元素, 对样品的测定条件进行了优化, 实现了对试样元素含量的同时测定。方法的回收率在90%~110%之间, 相对标准偏差低于3.0%。方法经国家一级标准物质的验证, 测定值与标准值基本相符。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱; 人发; 微量元素。

ICP-AES method for the determination of trace elements in human hair

CHEN Heping, SHA Yanmei, ZHANG Song, ZHAO Xue Pei, FAN Zhongling, WANG mingjun, HE Xiemei (Nanyang geological tests Research Center, Nanyang in Henan 473000)

Abstract: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission method for the determination of the people in the possible existence of Al Fe Ca Mg K Na P Ba Be Cd Ce Co Cr Cu Li Mn Mo Ni Pb Ti VW Zn As Sr La Sb B Dy Er Eu Ho Nd Pr S Ta 29 trace elements such as the samples of conditions were optimized to achieve a sample of the elements in the determination. The recoveries in the 90% to 110%, and the relative standard deviation of less than 3.0%. Methods national standard material test measured values and standards consistent with the basic values.

Key words: inductively coupled plasma emission spectrometry; human hair; trace elements.

头发作为检测样品有很多优点: 头发每月约长 1cm, 头发中微量元素含量反映较一段时间的微量元素水平; 头发是化学性质均一惰性物质, 微量元素进入其中即被固定, 可以反映机体微量元素状况; 头发必需微量元素含量较高, 便于检测易于保存, 运输和分解消化; 被检测者易于接受 (样品对受检者无损伤)。

近年来用ICP-AES分析人发中微量元素已有很多报导^[1-4]。本实验要同时测定这些元素, 首先要提高微量元素的检出能力。对于具有水平炬管设置的仪器, 利用多向观测可以扩大线性范围, 而轴向观测可以改善检出能力。本文利用轴向、径向、

作者

陈和平, 沙艳梅, 张歌, 赵学沛, 樊中玲, 王明军, 何雪梅
(河南省南阳地质测试研究中心, 河南 南阳 473000)

轴向衰减、径向衰减观测方式相结合，同时测定了人发中 29 个微量元素，方法简单、快捷、选择性好，线性范围宽等特点，是目前同时进行多元素分析的理想技术。

1 实验部分

1.1 仪器及工作：Optima 2100DV 电感耦合等离子发射光谱仪，

电荷耦合器件（Charge-Cuopled-Device 简称 CCD）检测器，波长范围 110~700 nm。工作条件为：功率 1300W，等离子体气体流量 15L/min，辅助气体流量 0.2L/min，雾化器气体流量 0.8L/min，观测距离 15mm，泵流量 1.5ml/min，溶液提升量 1.5ml/min，读数延迟时间 30s，自动积分时间 1~2 s，重复次数 3 次。

1.2 标准溶液和主要试剂

标准储备液：Al Fe Ca Mg K Na P Ba Be Cd Ce Co Cr Cu Li Mn Mo Ni Pb Ti V W Zn As Sr La Sb B S 均为 1g/L。标准系列溶液：根据需要配制成 0.63mol/L HNO_3 介质的混合标准溶液 (mg/L)：Al、Fe (1、10、50)；Ca (1、10、30)；K、Na、Mg、Ti、Mn、Ba、P、Co、Cu、Pb、Zn、Ce、Cr、Li、Ni、V、Be、Cd、Mo、W、As、Sr、La、Sb、B、S (0.1、1、5)。 HNO_3 、 HClO_4 均为分析纯；实验用水为去离子水。混合酸 $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4=95+5$

1.3 试样的制备

发样的采集：

工具：不锈钢剪刀；部位：枕部，距头皮 1cm；方法：剪去超长部分，再贴头皮剪去距头皮 1cm 的发丝；保存：纸袋或塑料袋。

发样的洗涤：用中性洗发液浸泡发样 4 小时以上，搓洗，用热蒸馏水及去离子水冲洗干净，80℃ 烘箱内干燥 3 小时。

称取 0.2000g 发样于 100mL 烧杯中，加入混合酸 ($\text{HNO}_3+\text{HClO}_4=95+5$) 10mL，放置过夜，电热板上低温消化，蒸发至冒白烟，取下冷却，移入 20mL 比色管中，用水稀释至刻度，摇匀。同时做空白试验。

将试样和标准溶液进行 ICP-AES 测定。由计算机将测定结果打印输出。

2 结果与讨论

2.1 试样的溶解

本试验采用三种不同的酸体系组合成 $\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ ， $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ ， HNO_3 三种消解方法，对人发标样进行消解处理，对结果进行比较，发现 $\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ 消解效果比较好，本试验加入混合酸 ($\text{HNO}_3+\text{HClO}_4=95+5$) 10mL。

2.2 分析线和观测方式的选择

本方法中每种待测元素都有多条灵敏线。参考仪器中所提供的各待测元素分析线的信背比及受干扰情况分别选择多条分析线，通过试验最终确定了信背比大、不受干扰的各待测元素分析线，见表 1。

Optima2100DV ICP-AES 仪器为水平炬管设置的，它具有轴向、径向、轴向衰减、径向衰减四种观测方式同时测定的功能。轴向观测是沿等离子体中心通道观测，增加了观测的光程，从而使发射强度增强，灵敏度和检出限与其他观测方式相比有所改善。通过试验最终确定了光谱干扰少、准确度高的各待测元素观测方式，见表 1。

2.3 共存元素的干扰与校正

人发中元素含量较低，溶液中 Al Fe Ca Mg K Na P Ba Be Cd Ce Co Cr Cu Li Mn Mo Ni Pb Ti V W Zn As Sr La Sb B S 等元素干扰较轻，可按已选择的仪器条件直接测定。

2.4 方法检出限

取 21 次平行测定空白溶液的结果，按空白溶液标准偏差的 3 倍计算出各元素的检出限 (L_D)，结果见表 2：

2.5 回收率

按实验方法移取同一标准溶液 A、B 两份（质量相同），A 份用本文的方法直接进行测定；B 份在溶样之前加入 20μg 所测元素，后面的试验步骤与 A 份相同，用 ICP-AES 进行测定。计算加标后的回收率。见表 3，结果表明，方法的回收率 (R) 为 90%~110%。

2.6 准确度

以本方法对标样 GBW07601 和 GBW09101 进行测定，测定值与推荐值吻合，见表 4。由表 4 结果可见，本方法微量元素直接测定结果准确可靠，本方法完全可以满足人发试样检验之需要。

2.7 精密度

用本法对人发 GBW7601 中微量元素进行 10 份平行测定，结果列于表 4。29 个元素的测定精密度 (RSD, n=10) 低于 3.0%。

表 1 分析波长及观测方式

Table 1 Analytical Wavelength and viewing mode of elements by ICP-AES

元素	分析波长	观测方式	元素	分析波长	观测方式	元素	分析波长	观测方式
Al	396.153	径向衰减	Be	313.042	轴向	Ba	455.403	径向
Fe	239.562	径向衰减	Cd	228.802	轴向	Mo	202.031	径向
Ca	317.933	径向衰减	Ce	413.380	轴向	Cu	327.393	径向
Mg	279.077	径向衰减	Cr	357.869	轴向	Pb	220.353	径向
As	189.042	轴向	Li	670.784	轴向	Co	228.616	径向
Sr	407.771	轴向	Mn	260.568	轴向	K	766.490	径向
La	408.672	轴向	Ni	221.648	轴向	Na	589.592	径向
Sb	217.581	轴向	V	290.880	轴向	P	214.914	径向
S	180.669	轴向	W	207.912	轴向	Ti	334.940	径向
B	208.959	轴向	Zn	213.857	轴向			

表 2 各元素的检出限

Table2 Detection limits of the method

元素	Element	$L_D/(mg \cdot L^{-1})$	元素	Element	$L_D/(mg \cdot L^{-1})$
Ba		0.0014	W		0.0002
Be		0.0007	Zn		0.0002
Cd		0.0002	Al		0.0230
Ce		0.0010	Fe		0.0050
Co		0.0065	Ca		0.0108
Cr		0.0224	Mg		0.0037
Cu		0.0004	K		0.0014
Li		0.0009	Na		0.0030
Mn		0.0021	P		0.0070
Mo		0.0001	As		0.003
Ni		0.0004	B		0.008
Pb		0.0006	Sr		0.0001
Ti		0.0035	La		0.0006
V		0.0080	Sb		0.005
S		0.019			

表 3 方法的回收率

Table3 Recovery test of the method

元素	本底值	加入量	测定总值	R/%	元素	本底值	加入量	测定总值	R/%
Element	Found	Added	Total found		Element	Found	Added	Total found	
(p /ug)					(p /ug)				
Ba	10	20	30.25	101.2	W	10	20	29.24	96.2
Be	10	20	30.80	104.0	Zn	10	20	30.20	101.0
Cd	10	20	29.90	99.5	Al	10	20	30.68	103.4
Ce	10	20	30.20	101.0	Fe	10	20	29.80	99.0
Co	10	20	29.96	99.8	Ca	10	20	29.40	97.0
Cr	10	20	29.80	99.0	Mg	10	20	29.20	96.0
Cu	10	20	19.60	98.0	K	10	20	30.60	103.0
Li	10	20	30.04	100.4	Na	10	20	28.00	90.0
Mn	10	20	29.80	99.0	P	10	20	29.00	95.0
Mo	10	20	29.44	97.2	As	10	20	28.58	92.9
Ni	10	20	30.40	102.0	B	10	20	29.90	99.5
Pb	10	20	29.60	98.0	Sr	10	20	29.56	97.8
Ti	10	20	30.22	101.1	La	10	20	30.56	102.8
V	10	20	29.80	99.0	Sb	10	20	32.00	110.0

参考文献:

- [1] 周世萍, 朱光辉, 尹家元, 荣惠锋, 刘思远, 等. 微波消解—超声雾化—ICP-AES 测定发样中微量元素[J]. 分析试验室, 2002, 21 (3): 61-63.
- [2] 王劲榕, 陈加希, 等. ICP-AES 法同时测定人发中锌等14个元素[J]. 云南冶金, 2003, 32 (z1): 187-188.
- [3] 申治国, 张仁利, 徐新云, 张顺祥, 何雅青, 等. ICP-AES 和 ICP-MS 法测定头发中微量元素[J]. 实用预防医学, 2004, (3).
- [4] 安哲, 李丽华, 等. 用感应偶联等离子体原子发射光谱法检测人发微量元素[J]. 国外医学 (医学地理分册), 2003, (4).

表 4 方法的准确度和精密度

Table4 Accuracy and the precision test of the method

元素 Element	准确度试验				元素 Element	准确度试验	
	GBW7601		GBW09101			GBW07601	RSD/%
	推荐值	测定值	推荐值	测定值		10 份测定平均值	
Al		17	13.3 ± 2.3	14	Al	17	0.18
Fe	54 ± 6	53	71.2 ± 6.6	60.9	Fe	53	1.21
Ca	2900 ± 200	2770	1090 ± 72	1366	Ca	2770	1.09
Mg	360 ± 30	327	105 ± 6	131	Mg	327	0.61
Na	152 ± 10	165	266 ± 12	246	Na	165	1.15
K	(20)	26	11.8	16	K	26	1.18
P	170 ± 7	162	184	158	P	162	1.17
Ba	17 ± 1	24	5.41	5.71	Ba	24	1.16
Be	0.063 ± 0.015	0.075		0.00	Be	0.075	0.69
Cd	0.11 ± 0.02	0.13	0.095 ± 0.012	0.11	Cd	0.13	0.61
Ce	0.12 ± 0.03	0.13		0.06	Ce	0.13	1.47
Co	0.071 ± 0.008	0.08	0.135 ± 0.008	0.11	Co	0.08	0.40
Cr	0.37 ± 0.05	0.28	4.77 ± 0.38	4.91	Cr	0.28	1.21
Cu	10.6 ± 0.7	10.7	23.0 ± 1.4	20.0	Cu	10.7	0.28
Li	2.0 ± 0.1	1.91		1.91	Li	1.91	0.06
Mn	6.3 ± 0.5	6.48	2.94 ± 0.2	3.29	Mn	6.48	0.26
Mo	0.073 ± 0.012	0.09	0.58	0.64	Mo	0.09	0.10
Ni	0.83 ± 0.15	1.03	3.17 ± 0.40	2.91	Ni	1.03	0.84
Pb	8.8 ± 0.9	9.35	7.2 ± 0.7	8.1	Pb	9.35	0.44
Ti	2.7 ± 0.4	2.7		2.1	Ti	2.7	0.63
V		0.054	0.069	0.077	V	0.054	0.40
W		1.82		1.58	W	1.82	1.08
Zn	190 ± 5	195	189 ± 8	180	Zn	195	0.29
As	0.28 ± 0.04	0.29	0.59 ± 0.07	0.57	As	0.29	0.23
B	(1.3)	1.36		2.82	B	1.36	0.04
Sr	24 ± 1	22	4.19 ± 0.14	4.50	Sr	22	0.69
La	0.049 ± 0.008	0.52	0.014	0.012	La	0.52	1.05
Sb	0.095 ± 0.012	0.098	0.21	0.26	Sb	0.098	2.95
S	43000 ± 2000	42000	46900	47300	S	42000	0.56