

· 动态 ·

氢化物发生-原子荧光光谱法测定人发砷的国内动态

王凯

(沈阳市第九人民医院, 辽宁 沈阳 110024)

头发是金属元素的排泄器官之一, 一般认为人发中砷含量可作为反映体内砷负荷的指标。砷被人体摄入后, 可与体内和细胞中酶系统的巯基结合, 特别是与含双巯基的酶结合, 从而抑制酶的生物活性。砷易与角蛋白结合, 头发中含有较高的角蛋白, 并有大量的含硫氨基酸, 砷可抑制含巯基的酶, 能与发中二硫键结合, 故头发中的砷含量较高^[1], 并能反映其在人体内的积累剂量和危害程度^[2]。采用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS法)测定人发中砷含量, 具有精密度好, 检出限低, 线性范围宽, 受干扰小等优点, 是实用性很强的高效低耗分析技术, 得到越来越广泛的应用。而应用HG-AFS法测定发砷的重点在于发样的处理方法上, 分析条件的选择也会对测定结果造成一定的影响。

1 氢化物发生法简介

1.1 起源

原子荧光分析技术产生于60年代初期, 受其前期技术发展局限性的影响, 检出水平常常难以令人满意, 并未得到人们的广泛重视。在1974年Tsujii和Kuga把氢化物发生进样技术与无色散原子荧光分析技术相结合, 首次实现了HG-AFS分析, 并应用于砷的测定^[3]。到了80年代, 中国的郭小伟等人也开展了此方面的研究, 并提出了断继流动法的氢化物发生进样技术, 最终使HG-AFS方法成为实用性很强的高效低耗技术^[4]。可以说HG-AFS是具有中国特色的分析方法^[5]。

1.2 原理

HG-AFS的基本原理在于, 利用某些能产生初生态的还原剂或化学反应将分析元素还原为挥发性共价化合物, 借助载气可方便地将其导入原子光谱分析系统进行测量。处于蒸气状态的基态原子(分析元素)吸收合适的特定频率的辐射被激发至高能态, 而后, 激发态原子在去激发过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光。荧光强度在一定范围内与分析元素含量成正比。

1.3 应用

氢化物发生法概括起来可以归纳为金属-酸还原体系, 硼氢化钠-酸还原体系以及电解法3种。相比而言, 硼氢化钠-酸还原体系在还原能力、反应速度、自动化操作、抗干扰程度及适用的元素数目等诸多方面表现出了极大的优越性^[6], 从开始就占据了绝对优势并得到广泛的应用。本文所涉及到的全部方法均为硼氢化钠-酸还原体系下的测定方法。

2 发样的处理方法

2.1 发样的预处理

所取得的人脑后枕部发样, 须经洗涤烘干后方可消化处理。李小梁^[7]等使用1%白猫牌洗洁精浸泡发样, 并用超声波清洗15 min, 然后依次用自来水、蒸馏水和二次离子交换水洗涤, 再将洗净的发样于60℃条件下烘4 h; 安东^[8]等使用0.25 mol/L的NaOH溶液浸泡发样4 h, 然后用蒸馏水洗净, 并用去离子水洗3次, 最后于100℃烘箱中烘干; 郑英^[9]等使用2%中性洗涤剂浸泡搓洗发样, 用水漂洗干净, 再用去离子水洗数次, 于80℃条件下烘干。

2.2 发样的溶解

一般认为, 在发样的溶解过程中, 所用处理方法即要保证被测元素砷的完全分解, 又要保证此方法不会造成被测元素砷的损失。目前, 主要采用混合酸法溶化发样。早期, Dorg Allen等使用HNO₃-H₂SO₄法溶化发样, 李小梁^[7]等使用HNO₃-HClO₄法; 最近, 林匡飞^[1]等采用HNO₃-H₂SO₄-HClO₄溶解发样; 而索有瑞^[10]认为, 硫酸在冒烟时会造成砷的挥发损失, 进而采用了HNO₃-H₂O₂溶化发样。我们曾试用过HNO₃-H₂SO₄-HClO₄(3:1:1)混合酸液处理国家标准物质——人发(BGW09101)并进行含砷量测量, 可得到令人满意的结果。在发样溶化后, 则需进一步的加温消化处理, 目前主要有两大类方法, 即电热板加热法和微波消解法。李小梁^[7]等将溶解后的发样置于140℃电热板上加热约2 h, 当开始冒白烟时, 升高温度至160~180℃, 并保持10 min, 当溶液呈浅绿色或无色时, 取下移入高压釜中。在180℃烘箱中恒温4 h; 索有瑞^[10]等先向发样中加入HNO₃后放置过夜, 于次日在低温电热板上消化至溶液约2 ml, 加1 ml H₂O₂(30%), 继续消化至溶液约剩0.5 ml, 煮沸5 min, 冷却; 郑英^[9]等采用微波消解法。将发样置于PTFE消化罐中, 加入HNO₃-HClO₄后, 加盖旋紧密封, 将消化罐放进聚氯乙烯袋中并扎紧袋口。微波炉转盘中放置盛有50 ml水的水杯。以225 W及500 W功率分别作用6 min及4 min, 在流水中冷却至室温; 此外, 张宜明^[11]等采用水浴锅加热处理消化液, 并在比色管口插入离心管封口, 以避免挥发损失。

3 分析条件的选择

在硼氢化钠-酸还原体系已成为最广泛应用的氢化物发生法的情况下, 不同分析条件的选择, 如浓度或仪器条件等, 会对测定结果造成一定影响。赵霖等采用2.5%的硫脲+2.5%抗坏血酸作还原剂, 采用硼氢化钠-盐酸还原体系, 硼氢化钠质量浓度2%, 氩气流量400 ml/min, 负高压300 V, 灯电流40 mA, 炉温668℃; 李小梁^[7]等采用5%的硫脲+5%抗坏

血酸作还原剂, 采用硼氢化钾-盐酸还原体系, 硼氢化钾浓度 6%, 氙气流量 1 300 ml/min, 负高压 300 V, 微波输出功率 62 W, 微波反射功率 10 W; 索有瑞^[10]等采用 1% 的硫脲+1% 抗坏血酸作还原剂, 采用硼氢化钾-盐酸还原体系, 硼氢化钾浓度 0.5%, 氙气流量 1 200 ml/min, 负高压 290~340 V, 微波输出功率 32 W, 炉温 850℃; 吉林省地方标准^[12]采用 5% 硫脲+5% 抗坏血酸作还原剂, 采用硼氢化钾-硫酸还原体系, 硼氢化钾浓度 2.5%, 氙气流量 300 ml/min, 负高压 300 V, 灯电流 40 mA, 炉温 800℃。

4 测定结果分析

在实验室工作中, 常采用线性范围、检出限、精密度、回收率、共存离子的干扰等指标来评定一种方法。索有瑞^[10]测得砷线性范围 $1.3 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^7$ g/ml, 相关系数 0.999 3, 对头发取样连续测定 13 次相对标准偏差为 3.6%, 回收率 96.7%, Au、Ag、Pt 等 24 种共存元素均不干扰砷的测定; 李小梁^[7]等测得砷检出限 1.6 ppb, 对头发取样做 6 份平行测定相对标准偏差为 3.1%, 回收率 86%~103%, Zn、Cu、Fe、Ni、Se 等元素对砷测定无干扰; 吉林省地方标准^[12]测得砷线性范围 0~200 ng/ml, 相关系数 0.999 8, 检出限 0.5 ng/ml, 相对标准偏差 4.64%, 回收率 91.5~105.0%。

5 HG-AFS 法在砷接触者发砷含量测定中的应用

林匡飞^[11]等选择距大冶县铜冶炼厂 3 km 处长乐 (A) 及 6 km 处还地桥 (B) 2 个自然村为污染区测定组, 24 km 外塘下自然村 (C) 为对照点进行发砷含量 (单位: $\mu\text{g/g}$, 下同) 测量, 结果为 A 区平均值 3.43, B 区平均值 1.90, C 区平均值 0.42; 同时, 选择竹皮河流域污灌区下游 4 km 处荆门花竹 (D) 及 5 km 处江山 (E) 2 个自然村为污灌 As 研究区, 上游未污染区泉口 (F) 为对照点进行发砷含量测量, 结果为 D 区平均值 4.33, E 区平均值 3.37, F 区平均值 0.43。汤万成^[13]等选择安康市紫阳县蒿堰镇 (A)、岚皋县石门镇 (B) 为燃煤高砷煤调查区, 选以柴草为燃料的石泉县迎凤镇 (C) 为对照区, 发砷含量测定结果为 A 区平均值 3.51, B 区平均值 0.51, C 区平均值 0.46。我们曾于 2002 年对离岗 4 年的原冶炼厂职工 187 人进行发砷含量测定, 结果仍有 3 人发砷含量高于 5 $\mu\text{g/g}$ 的正常参考值^[14]。

6 结论

目前, HG-AFS 法测定人发中砷含量已是一种相当成熟的技术, 在环保、医学、卫生等诸多领域得到广泛应用, 成为一种重要的实用分析技术。而新型光源的开发、新蒸气发生体系的研究及加强抗干扰力等几方面成为今后研究的重点方向。

参考文献:

- [1] 林匡飞, 徐小清, Paul A, 等. 砷污染区农民头发砷含量与环境砷含量的关系 [J]. 中国环境科学, 2001, 21 (5): 440-444.
- [2] Lin KF, Xiang YL, Lin XF, et al. Metallic elements in hair as a biomarker of human exposure to environmental pollution [J]. Critical Reviews in Plant Sciences, 1999, 18 (3): 417-428.
- [3] 郭小伟, 郭旭明. 氢化物发生-无色散原子荧光分析法的进展及其在环保分析中的应用前景 [J]. 上海环境科学, 1995, 7 (3): 20-23.
- [4] 郭小伟, 郭旭明. 断续流动氢化物发生法在 AAS/AFS 中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 1995, 15 (3): 97.
- [5] 许文. AFS 技术新进展 [J]. 岩矿测试, 1987, 6 (3): 221.
- [6] 金泽祥. HC-AFS 原子光谱法进展 [J]. 光谱学与光谱技术, 1985, 6 (3): 1.
- [7] 李小梁, 黄碧霞, 尹方. 氢化物-无色散原子荧光法测定人发中砷 [J]. 环境化学, 1987, 6 (6): 60-65.
- [8] 安东, 王述全, 胡小强. 燃煤地区成人发砷的洗涤和测定结果分析 [J]. 中国地方病学杂志, 1997, 16 (1): 9-11.
- [9] 郑英, 郎春燕. 微波炉分解试样无色散原子荧光法测定痕量砷 [J]. 岩矿测试, 1990, 9 (1): 65.
- [10] 索有瑞. 氢化物发生原子荧光光谱法测定临床样品微量砷和硒 [J]. 分析科学学报, 1997, 1 (13): 312-314.
- [11] 张宜明, 朱圣陶. 比色管消解测定发汞方法的改进 [J]. 中国工业医学杂志, 2003, 16 (1): 47-48.
- [12] DB22/T184—1999 (吉林省地方标准), 原子荧光光度法测定生物材料中的总砷 [S].
- [13] 汤万成, 何俊平, 施周文, 等. 燃煤污染型氟中毒病区砷中毒调查 [J]. 中国地方病防治杂志, 2002, 17 (2): 110-113.
- [14] GBZ83—2002, 职业性慢性砷中毒诊断标准 [S].

(上接第 121 页)

3 正确处理职业病防治与严格执法的关系

各级职业病防治机构及用人单位所开展的职业病防治和卫生行政部门及卫生监督机构对《职业病防治法》实施的监督执法, 既是两项独立存在的工作, 又相互构成了职业卫生工作的整体。我们既要把他们区别对待, 又要有统一的全局认识, 既二者相对独立、相互依存、缺一不可。职业病防治工作做好了, 职业卫生监督执法就容易了; 职业卫生监督执法到位了, 职业病防治工作就有可能加强了。因此, 各级职业病防治机构要突出服务与指导相结合、服务与帮助相结合、服务与协调相结合的方针, 进一步规范服务行为, 保证工作

质量, 为监督执法提供可靠的科学依据。指导和帮助用人单位积极主动地落实好职业病防治措施, 担负起保护劳动者身体健康的重任。各级卫生行政部门及卫生监督执法机构要全面推行卫生行政执法责任制和错案过错责任追究制, 规范职业卫生监督执法行为, 做到依法行政、依法办事。实行严格监管与教育相结合, 热情指导企业整改, 帮助企业加强内部管理, 不要动不动就罚款、停产。当然, 对少数漠视法律, 拒绝开展职业病防治, 劳动条件恶劣, 职业病发病率高的企业, 卫生监督机构要坚决查处, 依法推进职业病防治工作的开展。