

氢化物发生-原子荧光光谱法测定人发中砷含量

王凯¹, 彭珊茁¹, 张杰¹, 魏明至²

(1. 沈阳市第九人民医院, 辽宁 沈阳 110024; 2. 沈阳市职业病防治院, 辽宁 沈阳 110024)

摘要: 目的 建立一种快速准确的发砷含量测定方法。方法 人发经 HNO₃-HClO₄-H₂SO₄ 混合酸消化、电热板加热处理后, 在 5% 盐酸酸度下应用氢化物发生-原子荧光光谱仪 (HG-AFS) 测定人发中砷含量。结果 砷浓度在 0~200 μg/L 范围内线性关系良好, $r \geq 0.9995$ 。测定高、中、低 3 种浓度标准液各 15 次, 相对标准偏差分别为 1.0%、1.3%、1.9%, 加标回收率分别为 94.41%、94.91%、101.17%。对国家标准物质中心的人发样 (GBW09101) 进行平行测定, 结果均在规定的范围内; 检出限 0.0728 μg/L; 发中 Zn、Cu、Fe、Mn 离子对发砷含量的测定并无显著影响。处理后的样品在 4℃ 冰箱或 20℃ 室温下可稳定保存一周。应用该法对 187 名离岗 4 年的某冶炼厂职工进行发砷含量测定, 检测结果 0.002~5.77 μg/g, 平均值为 0.5 μg/g, 其中 3 人发砷含量高于 5 μg/g 正常参考值。结论 该法测定发砷含量, 具有精密度高, 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, 适用于大批量发样的快速测定。

关键词: 氢化物发生-原子荧光光谱法; 发砷

中图分类号: R446.6; O613.63 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2005)06-0331-03

Determination of arsenic content in human hair by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

WANG Kai¹, PENG Shan-zhuo¹, ZHANG Jie¹, WEI Ming-zhi²

(1. Department of Clinical Laboratory, Shenyang Municipal Ninth People's Hospital, Shenyang 110024, China; 2. Shenyang Occupational Disease Hospital, Shenyang 110024, China)

Abstract Objective To establish a fast and accurate method for determining the arsenic content in human hair. **Method** After digesting with the mixed acids of HNO₃-HClO₄-H₂SO₄ and heating by electric hot plate, the arsenic content in human hair was determined under 5% hydrochloric acid acidity by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. **Result** The results showed that there was a good linear relation when arsenic contents were between 0 μg/L to 200 μg/L ($r \geq 0.9995$); the 15 time repeated measurements for high, middle and low contents of arsenic in human hair, the RSD (relative standard deviation) were 1.0%, 1.3% and 1.9%, and their recovery rates were 94.14%, 94.91% and 101.17% respectively. The detection of standard human hair sample (GBW09101) provided by National Standard Substances Center showed the results were all within the acceptable range; the detecting limit was 0.0728 μg/L; the existence of zinc, copper, iron and manganese in human hair did not produce any significant influence on determination of arsenic content; the disposed samples could be well stored for one week under 20℃ room temperature or in 4℃ refrigerator. In this study, 187 workers of a metal-smelting factory were measured by this method, four years after leaving the factory, the mean value of the hair arsenic was 0.5 μg/g (0.002 μg/g to 5.77 μg/g), 3 persons among those workers were over the reference value 5 μg/g. **Conclusion** This method shows many outstanding advantages such as good precision, lower detecting limit, wide linearity range and better stability, it is really a good and practical analytical technique with high efficiency and low wastage, that would be particularly suitable for the quick determination of the large quantities of hair samples.

Key words: Hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; Human hair; Arsenic contents in human hair

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^[1]。以往采用氢化物发生-原子吸收光谱法 (HG-AAS) 法测定砷元素, 其光能量损失较大, 线性范围窄, 而且操作复杂。我们采用氢化物发生-原子荧光光谱仪 HG-AFS 测定人发中砷, 得到令人满意的结果。

1 材料和方法

1.1 仪器

AFS-230E 双道原子荧光光度计 (北京海光仪器公司); 计算机处理系统及砷空心阴极灯; 可调式电热板。

1.2 试剂

实验用水均为石英蒸馏器所得亚沸水; 硝酸-硫酸-高氯酸 (3:1:1), 优级纯; 体积分数为 5% 的盐酸溶液, 优级纯; 硼氢化钾溶液: 以质量分数为 0.5% 的氢氧化钾溶液配制质量分数为 5% 的硼氢化钾溶

收稿日期: 2005-01-07; 修回日期: 2005-03-15

作者简介: 王凯 (1979-), 男, 辽宁沈阳人, 检验师。

液; 质量分数为 5% 的硫脲 + 5% 抗坏血酸混合液: 称取 5 g 硫脲、5 g 抗坏血酸置于 100 ml 亚沸水中使其溶解; 砷标准原液: 1 000 μg/ml (国家标准物质研究中心); 砷标准应用液 (100 ng/ml): 准确吸取原液 1 ml, 用体积分数为 5% 的盐酸定容至 100 ml, 逐级稀释至 100 ng/ml。

1.3 采样

取人脑后枕部发样 2 g 左右。

1.4 样品前处理

使用 1% 的洗洁精浸泡发样 4 h, 然后用自来水冲洗除净泡沫, 并依次用蒸馏水、亚沸水洗涤, 再将洗净的发样置于 100 °C 烘箱中烘干。准确称取烘干后的发样 0.5 g 于 100 ml 三角烧瓶中, 加入 HNO₃-HClO₄-H₂SO₄ 混合酸 3 ml, 保鲜膜密封瓶口, 放置至人发被硝化成棕色透明液体为止。将溶解后的发样置于电热板上加热 (电热板温度 140 °C), 在约剩余 0.5 ml 无色透明液体时取下 (若加热过程中溶液始终保持棕色不变或产生棕色糊状物, 可加少量混合酸继续加热), 稍冷后, 加入少量 5% 盐酸溶液溶解, 并用体积分数为 5% 的盐酸分多次将消化液转入 15 ml 比色管中, 加入 1 ml 5% 硫脲-5% 抗坏血酸混合液, 用 5% 盐酸定容至刻度, 混匀后, 即可上机测定。每次测定时需做空白对照。

1.5 砷标准系列

吸取砷标准应用液 (100 ng/ml) 2.5、5.0、10、20、40 ml 于 100 ml 容量瓶中, 加入 6 ml 5% 硫脲-5% 抗坏血酸混合液, 用 5% 盐酸定容至刻度, 混匀, 配制成砷浓度为 2.5、5、10、20、40 ng/ml 的标准系列溶液。

1.6 测定

1.6.1 仪器工作条件 灯电流 60 mA; 光电倍增管负高压 280 V; 载气流速 400 ml/min; 屏蔽气流速 1 000 ml/min; 测定方法为标准曲线法; 积分方式为峰面积。

1.6.2 计算

$$X = C \times M / 0.015$$

X 为发中砷含量, 单位 μg/g; C 为测定所得砷浓度, 单位 μg/L, M 为称取发样质量, 单位 g (约 0.5 g); 0.015 为稀释体积, 单位 L。

1.7 数据处理

使用 SPSS10.0 软件进行统计学计算。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的选择

在负高压 280 V, 灯电流 60 mA, 载气流量 400 ml/min, 屏蔽气流量 1 000 ml/min 的条件下, 测定的灵敏度高, 灯的使用寿命有保证, 可以满足测试要求。氩气流量对砷荧光强度的影响见图 1。

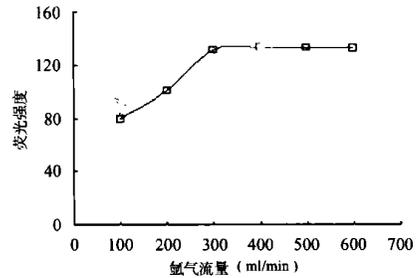


图 1 氩气流量对荧光强度的影响

2.2 硼氢化钾浓度及酸度的选择

我们分别试验了质量分数为 0.5%、2%、5%、10%、20% 五种浓度的硼氢化钾溶液对砷荧光强度的影响, 结果表明在 5% ~ 10% 的范围内荧光强度无显著变化 (表 1)。我们选择了 5% 的硼氢化钾浓度, 并加入 0.5% 氢氧化钾来保证溶液的稳定性。三价砷离子在盐酸介质中比较稳定, 因此选择盐酸为载液; 而盐酸浓度对荧光强度也有较大影响, 盐酸浓度在体积分数 3% ~ 15% 的范围内对测定无明显影响。在上述硼氢化钾浓度下, 我们选择了 5% 的盐酸浓度。

表 1 硼氢化钾溶液对砷荧光强度的影响

硼氢化钾浓度	0.5%	2%	5%	10%	20%
荧光强度	89.23	103.45	133.81	130.20	109.52

2.3 标准曲线、线性范围与检出限

在此方法给定条件下, 在浓度为 2.5 ~ 40 ng/ml 范围内曲线线性关系良好, 相关系数在 0.9995 以上。以仪器连续测定标准空白 15 次, 计算出检出限 (DL) 为 0.0728 μg/L (DL = 3SD/K 其中, SD 为标准空白测定的标准偏差; K 为工作曲线斜率)。砷标准曲线线性范围为 0.0728 ~ 200 μg/L。

2.4 方法精密度

分别以仪器连续测定质量浓度为 10 ng/ml、20 ng/ml、40 ng/ml 的标准溶液 15 次, 依测定结果计算出相对标准偏差分别为 1.9%、1.3%、1.0%。

2.5 混合酸对测定的干扰

我们采用硝酸、高氯酸、硫酸 3 种混合酸为消化液, 在其配比在 3:1:1 时, 消化过程平稳、快速, 不出现暴沸及飞溅现象, 消化效果好 (若不加硫酸, 反应速度过快, 极易蒸干, 且瓶底形成白色糊状物)。样品消化后, 剩余酸量并不一致。我们取 6 人发样

(样品 1~6), 各分为 2 份, 一份以硝酸为消化液, 一份以上述混合酸为消化液, 实验表明在高氯酸、硫酸用量分别在 0~0.6 ml 范围内对测定结果无显著影响, 见表 2。

表 2 混合酸消化对测定结果的影响 $\mu\text{g/L}$

消化液	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	<i>t</i> 值	<i>P</i> 值
硝酸	4.63	19.85	9.62	39.30	2.16	0.80	0.109	0.917
混合酸	4.97	19.76	9.26	39.68	1.76	0.83		

2.6 样品保存稳定性

发样取样后, 经洗涤、干燥可长时间保存, 稳定性实验是指发样经前处理后的保存时间。

取 6 人的发样 (标记为 A~F), 将每人发样分为 7 份, 按上述方法处理后, 于当天测定 1 份, 其余 6 份再分两组, 一组室温下保存, 一组在 4℃ 冰箱中保存。分别于 3d、一周、两周时每组各测定 1 份, 结果见表 3。

表 3 稳定性试验 $\mu\text{g/L}$

发样	当天	3d		一周		两周	
		常温	4℃	常温	4℃	常温	4℃
A	9.12	10.81	10.78	9.45	9.95	10.04	10.33
B	181.70	172.08	172.99	180.68	185.27	215.23	213.09
C	27.55	32.37	25.24	23.84	28.55	26.56	21.55
D	9.46	9.74	9.74	9.75	9.51	6.93	8.47
E	10.38	9.98	9.69	10.18	10.55	8.74	8.73
F	17.32	18.83	18.16	22.38	23.80	25.34	

对测定结果进行分析计算后可知, 室温下保存组 3d、一周、二周的相对偏差分别为 9.5%, 8.7%, 19.9%; 4℃ 冰箱保存组分别为 7.7%, 9.0%, 15.8%。两组中 3d、一周的相对偏差均小于 10%。

表 5 发中部分微量元素对砷测定的干扰 $\mu\text{g/L}$

微量元素	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	\bar{x}	<i>t</i> 值	<i>p</i> 值
锌	27 000	9.22	9.61	10.44	9.13	8.90	9.29	9.43	-2.542	0.052
铜	2 000	9.84	9.62	9.06	10.01	10.52	10.31	9.89	-0.502	0.637
铁	5 000	9.47	8.88	10.22	9.91	8.26	9.04	9.30	-2.402	0.061
锰	300	9.69	9.77	9.43	10.95	10.21	9.51	9.33	-0.315	0.766

2.9 实际样品测量

我们曾于 2002 年末对离岗 4 年的某冶炼厂职工 187 人进行发砷含量测定, 检测结果为 0.002~5.77 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 0.5 $\mu\text{g/g}$, 其中有 3 人发砷含量高于 5 $\mu\text{g/g}$ 正常参考值^[4]。

3 注意事项

3.1 样品加热消化过程中, 要注意防止烧干, 以免造成砷的损失。

3.2 在选择仪器条件时, 不应过大降低负高压参数,

二周的均大于 10%, 说明经硝化处理后的发样要在一周内测定完毕, 同时也说明一周内 20℃ 室温下保存与 4℃ 冰箱中保存无差异。

2.7 方法准确度

2.7.1 标准物质的测定 按本方法对国家标准物质中心的人发样 (GBW09101) 进行 6 次平行测定, 结果分别为 0.586、0.631、0.533、0.602、0.647、0.574 $\mu\text{g/g}$, 均值为 0.596 $\mu\text{g/g}$, 符合砷元素的标准值 (0.52~0.66 $\mu\text{g/g}$)。

2.7.2 回收率 加入 3 种浓度砷标准液平均回收率分别为 94.41%, 94.91%, 101.17%。见表 4。

表 4 回收率试验 $\mu\text{g/L}$

本底值	均值	加入量	测定值	回收率 (%)
14.2648	14.1781	10	23.7821	96.04
		10	23.4560	92.78
		20	33.6229	97.22
		20	32.5976	92.60
13.9986		30	43.9962	99.39
		30	45.0622	102.95

2.8 共存金属离子的干扰

应用 HG-AFS 法, 待测元素可与大部分样品基体分离, 干扰较少。但有文献报道 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Be^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Li^{+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{7+} 等离子可干扰 As^{3+} 的测定。过渡元素 Cu、Co、Ni、Fe 等干扰更为严重。头发中的 Zn、Cu、Fe 含量较高, 我们配制 10 $\mu\text{g/L}$ 砷标准溶液, 并分别加入 5 倍于正常人发含量的 Zn、Cu、Fe、Mn 离子, 结果表明其对砷含量的测定并无显著影响, 见表 5。

因为负高压每降低 50 V, 光信号减弱 60%~70%。载气流速也要适中, 流速过快会冲稀原子浓度, 过慢则无法迅速将氢化物带入石英炉中。

3.3 实验所用酸均为优级纯, 质量越高越好, 可以有效地降低试剂空白, 提高灵敏度。

参考文献:

[1] 联合国环境规划署. As 的环境卫生标准 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1995. 88-93.
 [2] GBZ83-2002. 职业性慢性砷中毒诊断标准 [S].