

研究简报

X-射线荧光光谱测定人发中微量元素 锌、铜、铁、钙、钛、锰和锶

许力 李锦昕 张运国

(地矿部物化探研究所)

摘 要

本文利用 X 射线荧光光谱仪, 一次测定人发中 Zn, Cu, Fe, Ca, Ti, Mn 和 Sr 等七种元素。人工配制标样, 回归法求取工作曲线常数, 散射内标法校正基体效应。检出限低于人发微量元素的平均含量范围, 准确度用国际人发标样 NIES 对比, 结果令人满意。

人的头发是人体新陈代谢系统的组成部分, 研究其中微量元素的浓度和特征, 对于诊断疾病、监测环境、进行生物地球化学调查等, 都具有重要的意义。因此, 近年来相继出现了多种分析人发中微量元素的方法^[1-4]。但是, 这些方法多以中子活化法、原子吸收法和等离子体发射光谱法为主, 一次只能测定一、二个元素, 并且相对说来, 样品的制备需要化学处理, 比较繁琐。用 X 射线荧光分析方法, 一次能同时测定人发中 Zn, Cu, Fe, Ca, Ti, Mn 和 Sr 等元素, 且制样简单, 用国际头发标样对比, 准确度高。

实 验 部 分

1. 采样和清洗

取受试者离根部 2—5 cm 处头发约 1g, 剪断, 装入干净纸带内备用(由能源部石油管道局职工医院提供)。

如果采用通常的洗涤剂清洗法清洗头发, 则泡沫多, 漂洗困难。为了简便起见, 参照了 IAEA 推荐的方法^[3], 将头发放入 50ml 小烧杯中, 加入 20ml 分析纯丙酮, 用玻璃棒搅动 1—2 min, 将丙酮倒入另一大烧杯中, 再加入去离子水 30ml 进行冲洗, 然后倒掉。再加入丙酮 25ml, 重复上述步骤, 倒掉后, 加去离子水 30ml 冲洗三次。最后, 加入 20ml 丙酮进行清洗后, 倒掉丙酮, 发样留在小烧杯内自然风干。由于丙酮挥发性高, 发样很快就可以进行分析。

2. 标样制备

用光谱纯和分析纯试剂, 按人发中元素浓度范围^[1,2]要求, 以微晶纤维素(E. Merck 进口分装, 上海新华化工厂)做基体, 配成系列标准五个, 见表 1。

表1 自制标样一览表

Table 1 Concentration range of elements in standard samples

元 素	使用试剂	纯 度	含量范围 (ppm)	人发平均浓度范围 (ppm)
Zn	ZnO	S.P.	41—663	181±44
Cu	CuO	S.P.	7—118	8.5±3.3
Fe	Fe ₂ O ₃	S.P.	30—491	25.1±11.5
Ca	CaCO ₃	A.R.	276—4416	832±468
Mn	MnO ₂	S.P.	2—42	432—4512
Ti	TiO ₂	S.P.	28—454	1.8±1.7
Sr	SrCO ₃	S.P.	2—40	4.8±3.5

3. 样品制备

准确称取洗净、风干后的发样1g, 置于220°C烘箱中烘烤 2h。待发样焦化, 加入等量的微晶纤维素 (约0.8500g+0.8500g), 混匀, 在 20,000kg/cm² 压力下, 加压成型为直径32mm的圆片, 置于干燥器内待测。

4. 仪器和操作条件

使用理学3080 E2全自动X射线荧光光谱仪, SORD M243计算机, 理学50吨油压机, 具体操作条件见表2。

表2 各元素分析条件

Table 2 Analytical condition of elements

分析线	晶 体	分析线 (2θ角)	背 景 (2θ角)	内标线 (2θ角)	吸收片	测量时间 (s) 峰 值 背 景	PHA	探测器
Cu K _α	LiF 200	45.02	47.00	18.43	1	40 20	7—35	SC
Zn K _α	LiF 200	41.79	42.79	18.43	1	40 20	7—35	SC
Fe K _α	LiF 200	57.52	55.52	55.5	1/3	100 40	7—35	SC
Ti K _α	LiF 200	86.175	85.00	55.5	1	40 20	10—30	PC
Mn K _α	LiF 200	63.00	64.45	55.5	1	40 20	7—35	PC
Sr K _α	LiF 200	25.135	24.57	18.43	1	40 20	7—35	SC
Ca K _α	LiF 200	113.17	110.00	55.5	1	100 40	10—30	PC

注: Rh靶端窗X射线管, 操作电压、电流为50kV, 50mA, 真空光路, 粗狭缝

5. 工作曲线与基体效应校正

工作曲线使用下面的数学模型求取;

$$C_i = aI_i + b \quad (1)$$

式中, C_i 为分析元素的浓度, I_i 为内标比值, 内标采用Rh靶 55.5°处的康普顿散射峰和 18.43°处的 K_{α} 康普顿峰。在按 (1) 式求出浓度后, 按 (2) 式对Fe, Ca 进行了适当的吸收校正。

$$W_i = C_i(1 + K_i + \sum \alpha_{ij} C_j) \quad (2)$$

式中, W_i 为分析元素 i 被校正的定量分析值; C_j 为影响元素的浓度; K_i 为校正系数; α_{ij} 为影响系数。

结果和讨论

1. 准确度

用本法对五个加入标准和一个人的人发标样NIES进行了分析, 结果见表3。

表3 分析结果对照表

Table 3 Comparison of results with standard samples (ppm)

元素	1°		2°		3°		4°		5°		NIES [5]	
	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法
Cu	118	118	59	60	29.5	28	14.8	15.3	7.4	7.4	16.3	16.2
Zn	663	663	331	331	165	162	83	81	41	43	169	173
Fe	491	491	245	246	122	121	61	58	30	34	225	225
Ca	4416	4416	2208	2206	1104	1119	552	504	276	309	728	730
Ti	454	453	227	228	113	116	56	54	28	27	22	22
Mn	41.7	41.7	20.9	21	10.4	9.7	5.2	5	2.6	2.5	5.2	6
Sr	39.8	39.1	19.9	20	9.9	10.3	5	5.2	2.5	1.6	2.3	2.2

由表中数据可见, 用本法测定, 其结果的准确度是令人满意的。

2. 检出限

检出限按式(3)计算:

$$L \cdot L \cdot D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{R_B/T} \quad (3)$$

式中, m 为校正曲线斜率, R_B 为背景的每秒钟计数, T 为总测量时间。

各元素的检出限列在表4。

表4 各元素检出限

Table 4 Detection limit of the method (ppm)

元 素	Cu	Zn	Fe	Ca	Ti	Mn	Sr
检 出 限	0.59	0.67	1.13	39.28	1.42	0.83	0.79

由表4可知, 本法达到的检出限, 能满足人发中受检各元素平均浓度范围的要求。

3. 讨 论

本法制样简单, 且直接利用分析线和内标线之比制取工作曲线, 然后进行适当吸收校正求取分析元素含量, 方法是可行的。

本法除能对人发中Cu, Zn, Fe, Ca, Ti, Mn, Sr进行分析外, 测定其中Al, Mg, P, K, Na, Pb等元素也是可行的。这主要取决于粘结剂的使用。制样方法中对粘结剂微晶纤维素的选取并不理想, 这主要反映在对Al, Mg等元素的干扰上。若能获得一种更好的粘结剂, 将能扩大元素的测定范围。

用本法实测医院所送儿童发样, 取得了满意的结果。如能再扩大元素的测定范围, 还可对成人疾病诊断起指导作用。

本工作得到本所高级工程师李国会和中国原子能科学研究院沈宝雄同志的热情帮助。一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 沈宝雄等, 1987. 人群头发元素分布及某些特征研究. 核技术, 10(10):13
[2] 徐克尊等, 1988. XRF分析人发微量元素精度的改善. 核技术, 11(2):45
[3] International Atomic Energy Agency, 1978, IAEA/RL/50
[4] 李文萱, 1988. 用ICP-AES法测定人发中微量元素锌和铜. 光谱实验室, 5(2):64
[5] Quan Hao et al., 1985. *Clinical Chemistry.*, 31(10):

1988年8月9日收到.

DETERMINATION OF TRACE Zn, Cu, Fe, Ca, Ti,
Mn AND Sr IN HUMAN HAIR BY X-RAY
FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

Xu Li Li Jinxin Zhang Yunguo

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Ministry of Geology and Mineral Resources)

ABSTRACT

Trace amounts of seven elements, Zn, Cu, Fe, Ca, Ti, Mn and Sr, in human hair, have been analysed simultaneously by XRF. The procedure for sample preparation is quite simple. Experimental results indicated that the detection limit and accuracy of the method are both satisfactory.