

分析测试

微波溶解体系电感耦合等离子质谱仪 测定人体头发、尿样中铬砷镉铅

张歌¹, 李维栋², 降林华^{1*}, 李建辉¹

(1. 中国环境科学研究院, 国家环境保护生态工业重点实验室, 北京 100012;

2. 安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要:用 HNO₃-H₂O₂ 微波溶解体系电感耦合等离子质谱仪(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)建立了一种测定人体样品头发和尿样中 Cr、As、Cd、Pb 4 种金属元素的方法。采用内标法进行校正, 在线方式加入内标元素钪(⁴⁵Sc)、铟(¹¹⁵In)、铋(²⁰⁹Bi), 有效克服了基体效应和信号漂移所产生的影响。选择 ⁵²Cr、⁷⁵As、¹¹⁴Cd、²⁰⁸Pb 为待测同位素, 有效地克服了因质谱干扰带来的影响。对国家标准物质 GBW07601、GBW09102 进行了测定, 测定结果与标准值相吻合。Cr、As、Cd、Pb 校准曲线的线性相关系数分别为 0.999 9、0.999 8、0.999 9、1.000 0, 检出限分别为 0.053 0、0.009 0、0.011 0 和 0.014 0 μg/L。该方法应用到实际的样品分析回收率为 97%~102%, 操作简便快捷, 结果准确且灵敏度高, 尤其适于大批量人体样品的检测。

关键词:微波溶解; 电感耦合等离子体质谱法; 头发; 尿样; 重金属元素

中图分类号: X503.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0227-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.048

Determination of chromium, arsenic, cadmium and lead in human hair and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave dissolution system

ZHANG Ge¹, LI Wei-dong², JIANG Lin-hua^{1*}, LI Jian-hui¹

(1. SEPA Key Laboratory of Eco-Industry, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Cr, As, Cd and Pb in human hair and urine are digested with microwave in HNO₃-H₂O₂ system and detected by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). It is found that signal shift aroused by matrix effect of non-suppression-enhancement can be corrected well by the internal standards, such as ⁴⁵Sc, ¹¹⁵In and ²⁰⁹Bi, which are added on line. ⁵²Cr, ⁷⁵As, ¹¹⁴Cd and ²⁰⁸Pb are selected as measured isotope to eliminate non-spectral interference and spectrum interference. China's standard substance (GBW07601 and GBW09102) are detected by ICP-MS with microwave digestion. The result is coincided with the standard value. The correlation coefficients of linear regression equations of Cr, As, Cd and Pb are 0.999 9, 0.999 8, 0.999 9 and 1.000 0, respectively. Meanwhile, the detection limits are 0.053 0, 0.009 0, 0.011 0 and 0.014 0 μg·L⁻¹ for Cr, As, Cd and Pb, respectively. As this method is applied for detecting the actual samples, the standard addition recovery is in the range of 97%~102%. This method is simple, accurate and high sensitivity, and especially suitable for the detection of large quantities of human samples.

Key words: microwave digestion; ICP-MS; hair; urine; heavy metals

重金属污染对人体健康造成的影响已引起人们的普遍关注, 因此快速、准确测定人体样品中的重金属含量具有重要意义^[1]。头发作为人体新陈代谢的重要排泄途径之一, 其中各元素的含量高低直接反映了人体营养代谢状况^[2]。头发具有取材方便、易于储存和分析等优点, 且其中各元素含量比血液中高, 因此被视作是一种理想的人体检测材料和环

境生物指标性样品^[3]。

对尿液等人体液体样品中重金属元素的分析在临床上应用已有多年, 它可以提供有关重金属的毒性、职业暴露及摄入等信息, 也用于一些疾病的诊断。

人体样品中微量元素检测常用方法有火焰原子吸收法^[4]、原子荧光光谱法^[5]、示波极谱法^[6]、ICP-

收稿日期: 2019-12-25; 修回日期: 2020-07-01

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07402004)

作者简介: 张歌(1991-), 男, 工程师, 从事清洁生产技术研发及应用, gzlove_666@163.com; 降林华(1969-), 女, 博士, 研究员, 从事湿法冶金行业重金属污染控制研究, 通讯联系人, jianglinhuann@163.com。

OES 法^[7]、ICP-MS 法^[8]等。其中电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法具有灵敏度高、消耗样品量少、检测速度快、低检出限、线性范围宽、能同时测定多种元素的优点,已越来越多地被应用于生物样品分析中^[9-11]。

本文中采用碰撞反应池技术(collision cell technology, CCT)抗干扰模式,内标在线校正的基础上,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定人体头发、尿样中 Cr、As、Cd、Pb 4 种重金属元素研究。结果表明,该方法简单、快速、准确,具有较高的实用性,为电解锌行业人体头发、尿样中重金属元素的检测提供了指导。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

ETHOSD 型微波溶解仪(意大利 Milestone 公司);LabTech 电热板加热器(昆山恒仪电子科技有限公司);Milli-Q 超纯水机(Millipore, USA);AL104 电子分析天平(METTLER TOLEDO);Thermo Elemental X7 电感耦合等离子体质谱仪(Thermo fisher, USA),配备自动进样器、半导体制冷雾化器、等离子体屏蔽装置、耐高盐接口和六级杆碰撞反应池。

硝酸(BV Ⅲ级,北京化学试剂研究所);30%过氧化氢(分析纯,北京化工厂);头发标准对照品:人发粉标准物质 GBW07601(国家标准物质研究中心);尿样标准参考物质:冻干人尿标准物质 GBW09102(国家标准物质研究中心);Cr、As、Cd、Pb 单元素标准储备溶液(由国家标准物质研究中心提供,浓度 1 000 mg/L);⁴⁵Sc、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 单元素标准储备溶液(由国家标准物质研究中心提供,浓度 1 000 mg/L);混合 Cr、As、Cd、Pb 标准工作溶液系列:Cr、As、Cd、Pb 的浓度分别均为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 μg/L,介质为 2% HNO₃(体积分数, HNO₃ 纯度为 BV Ⅲ级,下同),后者通过逐渐稀释相应的 Cr、As、Cd、Pb 单元素标准储备溶液制备;Cr、As、Cd、Pb 混合加标标准溶液:Cr、As、Cd、Pb 的浓度均为 20 μg/L,介质为 2% HNO₃,由相应的 Cr、As、Cd、Pb 混合标准储备溶液逐步稀释配制而成;尿样标准参考溶液:向冻干人尿标准物质中加入 25 mL 超纯水,溶解;⁴⁵Sc、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 混合内标标准溶液:⁴⁵Sc、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 的浓度均为 20 μg/L,介质为 2% HNO₃,分别取相应体积的 ⁴⁵Sc、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 单

元素标准储备溶液逐步稀释配制而成。

其他试剂均为分析纯,实验用水均为由超纯水机制得的超纯水(电阻率不小于 18.2 MΩ·cm)。所有器皿均用 20%(体积分数,下同)HNO₃ 浸泡 6~8 h 后,用水冲洗 3 次备用。

1.2 样品采集

本文中所检测的人体样品采集于某电解锌厂长期工作一线的员工。

头发样品:采用不锈钢铰剪剪成 1~2 cm 的长段,置于烧杯中,温水冲洗,再以 0.5% 的立白洗涤剂浸泡 1 h,超纯水冲洗除去洗涤剂,加入 10 mL 乙醇浸泡 30 min,再次用超纯水冲洗除去乙醇,至自然风干。

尿液样品:取电解车间正常工作时工作人员随机尿样 50 mL,低温 -20℃ 冷箱冷冻保存。

1.3 方法

头发样品和尿样均采用 HNO₃ 和 H₂O₂ 酸体系溶解样品。

分别称取干燥头发样品 0.1 g 左右和解冻后尿样 2 mL 于洁净的 ETHOSD 型微波溶解仪的 Teflon PFA 溶解罐中,并加入 1 mL HNO₃,预溶解 3 h 后,再加入 1 mL H₂O₂^[12]旋紧溶解罐,溶解,溶解完成,待溶解罐完全冷却后移至通风橱中,将溶解液定量转移至 10 mL 锥形瓶中,于电热板上加热,待溶解液蒸至近干,采用水赶酸 3~5 次,每次水的用量为 2 mL,整个操作过程电热板板面温度控制在 100℃ 左右,赶酸完毕,待溶解罐内溶液蒸至近干时取下冷却至室温,用 2% HNO₃ 分别定容至 50 mL。

选择 ⁴⁵Sc、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 混合内标标准溶液作为在线内标溶液,在选定的实验条件下上机检测。同时做空白实验。

1.4 仪器主要工作参数

微波溶解仪的主要工作参数如表 1 所示。

表 1 微波溶解程序

步骤	功率/ W	上升时间/ min	消化温度/ ℃	维持时间/ min
1	800	6	120	3
2	800	3	150	5
3	1200	3	180	10

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)的主要工作参数如表 2 所示。

表2 ICP-MS 主要工作参数

项目	参数	项目	参数
等离子射频功率/W	1200	注射流速/(L·min ⁻¹)	0.8
喷雾室温度/°C	3	载体氩流速/(L·min ⁻¹)	0.6
重复测量时间	3	辅助氩流速/(L·min ⁻¹)	0.8
停留时间/ms	200	冷却氩流速/(L·min ⁻¹)	13.0
积分时间/s	0.5	雾化气体流速/(L·min ⁻¹)	0.8

2 结果与讨论

2.1 溶解方式及酸体系的选择

按照调研结果,锁定3种溶解方式分别是微波、高压密闭、加热板;并对微波、高压密闭、加热板3种方式进行样品的溶解比对实验。结果表明,由于样品中带有大量有机物,需要进行氧化分解,采用高压密闭的方式在密闭加热过程会产生大量气体导致密闭罐内压力过大,容易产生炸裂,存在安全隐患;采用加热板加热的方式进行样品溶解,温度达不到溶解效果,高温敞口情况容易导致样品中待测元素含量的挥发损失,综合考虑选择微波方式最准确、安全。

酸体系的选择按照实验方法,分别对以下3种酸体系进行溶解试验。

酸体系一:5 mL HNO₃-1 mL H₂O₂;酸体系二:1 mL HNO₃-1 mL H₂O₂;酸体系三:1 mL HNO₃。

分别向样品中加入适量Cr、As、Cd、Pb混合加标标准溶液进行加标回收试验。结果表明,采用5 mL HNO₃-1 mL H₂O₂和1 mL HNO₃-1 mL H₂O₂酸体系进行溶解时,Cr、As、Cd、Pb的回收率偏差均在±5%以内,而采用1 mL HNO₃进行溶解时,回收率偏差均大于±5%。这可能是因为采用5 mL HNO₃-1 mL H₂O₂和1 mL HNO₃-1 mL H₂O₂2种酸体系下,溶解比较彻底,溶液透彻清亮。另外考虑到酸体系总液量过大反应过程容易溢出外漏以及指甲和尿样中存在大量有机物,H₂O₂对有机物氧化效果比较好。综合考虑药剂使用量和样品预处理效果,本实验选择溶解体系为1 mL HNO₃-1 mL H₂O₂。

2.2 同位素选择

ICP-MS技术中潜在的质谱干扰较多,主要来自氩气、酸、水以及基体所形成的多原子离子的质谱重叠干扰。以干扰小、丰度大为原则选择⁵²Cr、⁷⁵As、¹¹⁴Cd、²⁰⁸Pb为待测同位素,并对可能产生的质

谱干扰及干扰程度进行了研究,结果示于表3。从表3^[13-14]可以看出,实验选择⁵²Cr、⁷⁵As、¹¹⁴Cd、²⁰⁸Pb为待测同位素是可行的。

表3 同位素和潜在的质谱干扰

元素	同位素 m/z*	丰度/%	潜在光谱干扰**
Cr	* 52	83.8	³⁵ Cl _(75.8%) ¹⁶ O _(99.8%) ¹ H
	53	9.5	³⁷ Cl _(24.2%) ¹⁶ O _(99.8%)
As	* 75	100	⁴⁰ Ar _(99.6%) ³⁷ Cl _(24.2%) , ⁵⁹ Co _(100%) O, ⁵⁶ Fe _(91.7%) F
Cd	111	12.8	⁹⁵ Mo _(15.9%) O
	* 114	28.7	¹¹⁴ Sn _(0.65%) , ⁹⁸ Mo _(24.1%) O
Pb	* 208	52.4	—

注:*为分析用同位素;**括弧中为同位素丰度。

2.3 内标的确定

样品在ICP-MS分析过程中,由于基体或第三元素的存在使待测元素的信号强度发生漂移从而形成非谱线干扰。对这种现象通常采用内标校正的方法克服,但是由于不同的内标元素对不同质量数范围的元素的校正作用不同,因此若采用同一内标对全部测定元素进行校正,可能导致部分元素的测定结果产生更大的偏差^[13]。在实验中,采用质量数比较接近待测元素质量数的⁴⁵Sc、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi元素作内标,由⁴⁵Sc、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi元素作为混合内标校正基体效应产生的影响,结果示于表4中。从表4可以看出,对于Cr、As2种元素,宜采用⁴⁵Sc为内标元素;对于Cd元素,应采用¹¹⁵In为内标元素,对于Pb元素,应使用²⁰⁹Bi为内标元素。

表4 内标元素⁴⁵Sc、¹¹⁵In和²⁰⁹Bi对测定的校正作用%

元素	未加内标	⁴⁵ Sc	¹¹⁵ In	²⁰⁹ Bi
⁵² Cr	8.7	1.1	6.3	8.1
⁷⁵ As	6.1	1.8	5.0	4.9
¹¹⁴ Cd	7.6	5.9	0.8	6.3
²⁰⁸ Pb	9.9	8.6	7.9	2.0

2.4 方法的检出限及线性方程

线性方程、线性范围和方法检出限见表5。按照实验方法,测定Cr、As、Cd、Pb混合标准工作溶液系列,各元素的线性关系良好,相关系数分别为0.9999、0.9998、0.9999、1.0000。并对试剂空白溶液进行10次测定,以测定结果的3倍标准偏差为方法的检出限,结果见表5。

表 5 线性方程、相关系数和检出限

元素	线性方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cr	$y=0.9968x+0.4689$	0.9999	0.0530
As	$y=0.9961x+0.571$	0.9998	0.0090
Cd	$y=0.9967x+0.4799$	0.9999	0.0110
Pb	$y=0.9986x+0.2063$	1.0000	0.0140

2.5 测试结果的准确度

人体头发和尿样中 Cr、As、Cd、Pb 元素含量通过 ICP-MS 测定,选用碰撞反应池技术(CCT),通过产生诱导解离和电荷转移反应,可在不改变等离子体工作状态的情况下,有效地降低多原子离子对低 m/z 元素离子计数的干扰,使得测定结果更加准确,检出限更低^[15]。按照实验方法,利用标准参考物质人发粉标准物质(GBW07601)和冻干人尿标准物质(GBW09102)评价测定方法的准确度,各种元素含量的测定值与标准值基本一致,表明测定结果方法准确可靠,如表 6 所示。

表 6 标准参考物质测定结果

元素	头发样品(GBW 07601)			尿液样品(GBW 09102)		
	标准参考/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	测量值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/ %	标准参考/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测量值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/ %
Cr	0.31~0.43	0.38	2.9	0~12.0	9.3	1.7
As	0.23~0.33	0.29	1.3	14.1~26.1	19.1	0.9
Cd	0.09~0.14	0.11	0.8	0~0.3	0.1	2.3
Pb	7.7~9.9	9.3	1.1	0~5.0	2.8	2.2

2.6 试样分析

按照实验方法,对人体头发和尿样中 4 种金属元素平行测定 10 次,并在试样中加入适量的 Cr、As、Cd、Pb 混合加标标准溶液,进行加标回收试验,结果对照见表 7。

表 7 头发、尿样样品中 Cr、As、Cd 和 Pb 的分析结果

元素	标准值		加标		测定值		回收率	
	头发 样品/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	尿液 样品/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	头发 样品/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	尿液 样品/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	头发 样品/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	尿液 样品/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	头发 样品/ %	尿液 样品/ %
Cr	2.43	2.17	1	1	3.41	3.14	98.0	97.0
As	1.25	19.94	1	10	2.24	29.67	99.0	97.3
Cd	3.66	9.47	2	5	5.68	14.46	101.0	99.8
Pb	72.22	28.82	20	10	92.52	38.61	101.5	97.9

3 结论

在前人研究的基础上^[11]建立了 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 微波溶解体系电感耦合等离子体质谱法测定电解锌行业人体样品头发、尿样中 Cr、As、Cd、Pb 重金属元素的方法。实验结果表明,线性关系、准确度、精密度、检出限均满足检测分析要求,并且高效、快速,可用于大量样品的多元素同时测定,同时内标元素的加入有效克服了基体效应和信号漂移所产生的影响,为锌电解行业人体头发和尿样中重金属元素的检测提供了指导。

参考文献

- [1] 王小燕,李玉锋,李柏,等.稀释法快速测定人体血液和尿液中多种重金属元素[J].分析试验室,2010,29(6):41-45.
- [2] 王允雨,聂容春,降林华,等.微波消解-ICP-MS 法测定人发中多种必需微量元素的研究[J].安徽化工,2011,37(6):56-58.
- [3] 章佩群,卢项丽,钱琴芳.人发微量元素含量用作环境的生物指示研究[J].核技术,2000,23(4):264-268.
- [4] 吕鹏,闫树峰,刘巍.火焰原子吸收法测量人体头发中微量元素的含量[J].科技资讯,2011,3(9):3.
- [5] 郝庆秀,韩华云,张西林.微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定头发样品中的微量汞[J].化学分析计量,2004,13(4):13-14.
- [6] 路纯明,程淑.示波极谱法测定糖尿病人头发中的铜、铅、镉、锌、铬的含量[J].河南工业大学学报:自然科学版,2005,26(5):48-51.
- [7] 侯坤,季宏兵,李海蓉,等.ICP-OES 法测定内蒙古饮茶型氟中毒病区人发、人尿中多种生命元素[J].光谱学与光谱分析,2009,29(4):1100-1103.
- [8] 孙雨安,徐政波,王国庆,等.微波消解-ICP-MS 测定胃癌和癌旁组织中的微量元素[J].光谱实验室,2011,28(6):2815-2819.
- [9] 袁君杰,谢幼专,韩辰,等.微波消解-ICP-MS 测定动物血清和组织器官中的微量银元素[J].光谱学与光谱分析,2014,34(9):2533-2537.
- [10] 施晓光,赵庄,陆敏仪,等.微波消解 ICP-MS 法测定黄芪注射液 5 种重金属元素含量[J].中国药师,2013,16(4):494-496.
- [11] 展向娟,张尼,刘亮,等.微波消解 ICP-MS 快速测定生物样品中的多种元素[J].分析试验室,2013,32(1):106-110.
- [12] 张丹,邹向宇,徐健,等.微波消解-ICP-MS 法测定头发和指甲中 10 种元素的方法研究[J].上海交通大学学报:医学版,2008,28(10):1347-1349.
- [13] 胡净宇,王海舟.激光烧蚀进样电感耦合等离子体质谱分析技术的进展及应用[J].冶金分析,2004,24(6):29-36.
- [14] 陈玉红,王海舟,张华,等.微波消解电感耦合等离子体质谱法测定铝合金中多元素[J].冶金分析,2008,28(7):1-6.
- [15] 王小平,李柏.ICP-OES 和 ICP-MS 测定中日两国大米中 27 种矿质元素含量[J].光谱学与光谱分析,2010,30(8):2260-2264.■