

# 微波消解-石墨炉原子吸收法测定微量人发中铟

王超洋, 姜开友, 秦文华

河南省职业病防治研究院, 河南 郑州 450052

**摘要:** **目的** 建立人发样品中铟的石墨炉原子吸收测定方法。 **方法** 样品经微波消解后, 去离子水稀释定容, 以胶体钼为基体改进剂, 石墨炉原子吸收光谱仪进行检测, 外标法定量。 **结果** 方法的线性范围为 5.0~50.00  $\mu\text{g/L}$ , 相关系数( $r$ )=0.9996, 方法的检测限为 0.26  $\mu\text{g/g}$ ; 精密密度为 1.63%~2.12%; 加标回收率为 97.6%~100.5%。 **结论** 该方法样品和消解液用量小, 操作简单, 效率高, 目标物损失少, 技术指标满足《职业卫生标准制定指南第 5 部分: 生物材料中化学物质测定方法》的要求。

**关键词:** 铟; 微量; 人发; 微波消解

**中图分类号:** R135.1<sup>+</sup>4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-3110(2019)09-1140-03 **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-3110.2019.09.033

## Determination of indium in the trace sample of human hair by graphite furnace atomic absorption spectrometry after microwave digestion

WANG Chao-yang, JIANG Kai-you, QIN Wen-hua

Henan Institute of Occupational Medicine, Zhengzhou, Henan 450052, China

Corresponding author: QIN Wen-hua, E-mail: qwh6668@163.com

**Abstract:** **Objective** To establish a method for the determination of indium in human hair by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Methods** After microwave digestion, the sample was diluted with deionized water, and the colloidal palladium was used as matrix modifier. The sample was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry and quantified by external standard method. **Results** The linear range of the method was 5.0~50.0  $\mu\text{g/L}$ , and the correlation coefficient ( $r$ ) was 0.9996. The detection limit of the method was 0.26  $\mu\text{g/g}$ . The precision and adding standard recovery were 1.63%~2.12% and 97.6%~100.5%, respectively. **Conclusions** The method uses less sample amount and digestion liquid, and has the advantages of simple operation, high efficiency and less target loss. The technical indicators can meet the requirements of the Guide for the Establishing of Occupational Health Standards-Part 5: Determination methods of Chemicals in Biological Materials.

**Key words:** indium; trace sample; human hair; microwave digestion

铟是一种银白色稀有软金属, 随着电子工业的快速发展, 其用量不断增加, 其中以氧化铟锡(indium tin oxides, ITO) 为代表, 是制造液晶显示产品的重要原材料<sup>[1]</sup>, 该行业铟及其化合物职业危害的关键控制点在维保打磨岗位, 其最高浓度超标 33 倍<sup>[2]</sup>, 近年来新出现的氧化铟制备工艺中也存在以铟为代表的主要职业病危害因素<sup>[12]</sup>。关于铟的毒性研究, 早期主要是针对金属铟和可溶性铟盐展开的, 铟化合物具有明确的急性和慢性毒性作用, 主要是对呼吸系统的损害<sup>[3-4]</sup>, 接铟工人肺纤维化、肺气肿、肺泡蛋白沉积症等肺部疾病在全世界范围内均有报道<sup>[5]</sup>, 职业性铟接触可能引起作业工人肺功能下降<sup>[13]</sup>。

生物材料中铟浓度的检测对于铟及其化合物中毒的诊断物和治疗具有重要意义。血中铟测定的报道有湿法消解电感耦合等离子体质谱法<sup>[6]</sup>和直接稀释石墨炉原子吸收法<sup>[7]</sup>; 尿中铟测定的报道有浓缩柱预富集石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子体质谱法<sup>[8]</sup>; 发中铟的测定报道有电位溶出法测定人发铟<sup>[9]</sup>。本研究利用微量样品微波消解系统处理样品, 石墨炉原子吸收法测定人发样品中铟含量, 本方法仅需要微量样品, 消解液用量少, 前处理快速简便, 同时有效避免了样品损失和污染, 现予以报道。

### 1 材料与方法

**1.1 仪器与试剂** PerkinElmer 800 型原子吸收光谱仪, 配石墨炉、自动进样器和铟空心阴极灯(美国 PerkinElmer 公司); Multiwave ECO 微波消解仪, 配 Rotor 64MG5 转子(奥地利 Anton paar 公司); BT125D 型

**基金项目:** 河南省医学科技攻关项目(项目编号 2018020573)

**作者简介:** 王超洋(1981-), 男, 硕士, 主管技师, 研究方向: 理化检验。

**通信作者:** 秦文华, E-mail: qwh6668@163.com。

电子天平(德国 Sartorius 公司);1 000 μg/ml 钢标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸(洛阳市化学试剂厂),高纯氩气(郑州市豫宏纺织机械技术咨询有限公司);去离子水(郑州市二七区长河蒸馏水厂);胶体钡(成都微检生物科技有限公司)。

1.2 样品采集与保存 采集足量人发样品,洗洁精洗涤后用 1%硝酸冲洗,再用去离子水漂洗干净,烘干后密封,常温干燥保存。

1.3 样品处理 将发样剪碎,用电子天平称取人发 10 mg 置于消解瓶中,加入硝酸 0.4 ml,摇匀后加盖。将以上装有样品的消解瓶均匀对称置于 Rotor 64MG5 转子上,不平衡的缺位用等体积硝酸补齐,微波消解仪条件设置为功率 400 W、斜坡时间 20 min、保留时间 10 min、最高温度 140 ℃,消解后加入去离子水定容至 10 ml,摇匀待测。

1.4 标准曲线 取 100 μg/L 钢标准应用液 0.0、0.5、1.0、2.0、4.0、5.0 ml 于 10.0 ml 比色管中,分别加入 1%硝酸溶液 10.0、9.5、9.0、8.0、6.0、5.0 ml,混匀后即 为 0.0、5.0、10.0、20.0、40.0、50.0 μg/L 钢标准浓度系列,以吸光度对标准系列质量浓度绘制标准曲线。

1.5 样品测定 按照设定好的石墨炉原子吸收光谱工作条件,见表 1,以胶体钡为基体改进剂,仪器自动进样测定。依照公式(1)计算人发样中钢含量。

表 1 石墨炉原子吸收光谱仪工作条件

步骤	温度 (℃)	石墨炉升温程序			仪器设置	
		斜坡时间 (s)	停留时间 (s)	氩气流量 (ml/min)		
干燥 1	90	5	20	250	波长	325.6
干燥 1	120	10	20	250	狭缝	0.7 nm
灰化	900	10	20	250	灯电流	20 mA
原子化	2 000	0	5	0	进样量	20 μl
清除	2 450	1	3	250	基体改进剂进量	5 μl

注:塞曼扣背景。

(1) $C_{\text{发}} = \frac{C_1 \times 10}{m}$ 。式中: $C_{\text{发}}$ -人发样中钢含量,μg/g;  
 $m$ -人发样取样量,mg; $C_1$ -进样溶液中钢浓度(从标准曲线得到),μg/L;10-去离子水定容后体积,ml。

2 结果

2.1 波长的选择 钢测定的特征波长有 303.9 nm 和 325.6 nm,在相同条件下前者吸光度较后者提高 60% 以上,但 303.9 nm 波长条件下,超过 0.3 A 吸光度后,塞曼校正会发生反转,进而出现双峰和高背景的情况,这也是 2-磁场模式塞曼石墨炉存在的缺憾<sup>[10]</sup>,因此

本方法选用 325.6 nm 的波长进行钢测定。

2.2 石墨炉条件的选择 灰化和原子化温度是石墨炉分析中的重要条件,实验了不同灰化温度条件下,加入与不加入胶体钡基体改进剂时吸光度的变化,见图 1。不加基体改进剂,灰化温度超过 550 ℃,钢即开始出现损失,到 1 100 ℃几乎损失殆尽。加入胶体钡基体改进剂后,灰化温度可提高至 1 100 ℃,且钢几乎无损失,同时灵敏度得到了提升。为了有效消除背景干扰同时延长石墨寿命,选择加入胶体钡基体改进剂,900 ℃灰化温度较为合适。实验了不同原子化温度条件下吸光度的变化,见图 2。1 800 ℃-2 300 ℃温度范围内,原子化温度的改变对吸光度影响不大,基于对经济条件的考虑,选用 2 000 ℃合适。

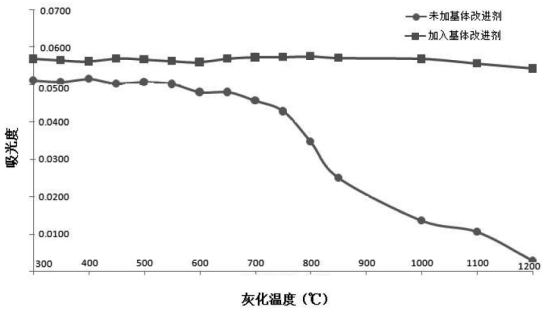


图 1 不同灰化温度实验结果

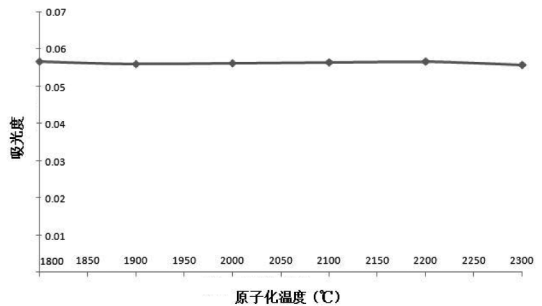


图 2 不同原子化温度实验结果

2.3 样品取样量的选择 微波消解仪适配的 Rotor 64MG5 转子适用于微量样品的消解,样品量过大会消解不完全,甚至引起消解瓶炸裂。分别取 10、15、20 mg 的样品,在相同的微波条件下进行消解,消解后样品溶液颜色分别为淡黄色、浅绿色、深绿色。结果显示人发样品取 10 mg 时合适。

2.4 消解后余酸的处理 方法所使用的微波消解仪适用于微量样品的处理,样品量和用酸量均少,该型号的微波消解液无配套的赶酸装置。将样品瓶置于电热板上,尝试赶酸的过程中发现,温度大于 130 ℃,样品飞溅,损失较大,温度小于 130 ℃,效率低。鉴于以上原因,方法选用微波消解后直接稀释消解液进行测定,