

头发中无机元素的分析

骆如欣, 张素静, 卓先义, 马 栋

(司法部司法鉴定科学技术研究所 上海市法医学重点实验室 上海市司法鉴定专业技术服务平台, 上海 200063)

摘 要: 无机元素与人体健康密不可分, 虽然无机元素在体内的含量微乎其微, 但是却起到了重要的生理作用。一般来说, 无机元素在人体内有一个最适浓度范围, 当其不足或浓度超过某限度后就可能对人体健康造成不良影响。目前, 用于测定人体无机元素含量的常用检材为血液和尿液, 而头发具有易取材、易储存以及检测时限长等优势越来越被重视。近年来, 许多学者发现头发中无机元素含量与人体健康有着密切的关系, 头发作为无机元素分析的检材越来越受到人们的重视。因此, 综述了近年来国内外关于头发中无机元素测定发展动态, 其内容主要包括头发的清洗方法的对比; 头发中无机元素的提取方法和分析技术。

关键词: 头发; 无机元素; 样品前处理; 综述

中图分类号: DF795.4 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-2072.2017.04.004

文章编号: 1671-2072-(2017)04-0023-06

Analysis of Inorganic Elements in Hair

LUO Ru-xin, ZHANG Su-jing, ZHUO Xian-yi, MA Dong

(Institute of Forensic Science, Ministry of Justice, Shanghai Key laboratory of Forensic Medicine, Shanghai 200063, China)

Abstract: Inorganic elements are closely related to human health. Although their concentrations are tiny, inorganic elements play an important role in human health. In general, inorganic elements have an optimum concentration range in human body. Lack or excess of inorganic elements may be harmful to human health. Although blood and urine are the most common biological materials used to determine the levels of many metals or metalloids, the analysis of hair has certain advantages, including the simple matrix, easy sampling, transfer and storage. Additionally, while metal concentrations in blood and urine decrease rapidly after exposure, hair appears to be of greater value in evaluating past and ongoing exposure to high levels of metals. Recently, many scholars have found that the content of inorganic elements in hair is closely related to human health. Therefore, hair, as a new type of sample for inorganic elements analysis, has been paid more and more attention. This article reviews the recent development at home and abroad on the determination of inorganic elements in hair, including comparison of washing approaches, extraction methods and analysis techniques.

Keywords: hair; inorganic elements; sample preparation; review

收稿日期: 2016-12-03

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(81302613); 上海市法医学重点实验室资助项目(17DZ2273200); 国家重点专项研究项目(2016YFC0503607); 国家重点专项研究项目(2016YFC0800704); 国家自然科学基金面上项目(81671868); 上海市司法鉴定专业技术服务平台资助项目(16DZ2290900)

作者简介: 骆如欣(1986—), 男, 主管技师, 主要从事毒物分析研究; E-mail: luorx@ssfjd.cn。

通信作者: 马栋(1978—), 男, 副研究员, 主要从事毒物分析研究。E-mail: madong@ssfjd.cn。

通信作者: 卓先义(1957—), 男, 研究员, 硕士研究生导师, 主要从事毒物分析研究。E-mail: zhuoxy@ssfjd.cn。

人体内元素分析在环境监测、法庭科学以及临床监测等方面具有十分广泛的应用。人体内元素分析常用的检材为血液、尿液,但相比于血液和尿液,头发具有取材简单、易保存、元素含量高等优点^[1],并且头发以每月平均 1.0~1.4 cm 的速度生长^[2],可以通过头发分段分析来推断一段时期内人体元素暴露情况。因此,采用头发作为检材,具有其突出的优点。

头发主要由纤维性的角蛋白组成,头发生长过程中所需的营养物质通过伸到发根中的微血管获得。各种微量元素在毛囊内与巯基、氨基结合而进入角蛋白分子,使微量元素蓄积在毛发中,并且微量元素一旦沉积下来就不易再被重新吸收^[3]。

尽管头发早在 1929 年就被用于评估人体元素水平^[4],但是其准确性和可靠性却一直受到争议与质疑。质疑主要有两个方面:一方面有学者^[5]认为头发长期暴露于外环境中,极易受到污染,可能造成检测结果的不准确。另一方面,头发中元素的含量能否像血液、尿液那样准确反应体内元素的真实状况也是人们质疑的焦点。

虽然头发作为检测元素的检材一直受到争议,但是随着研究的深入,一些研究者已经发现毛发中部分微量元素的含量与某些疾病^[6-8]、代谢紊乱、以及环境污染^[9-10]之间存在一定的相关性。同时 Foo 等^[11]研究结果表明毛发中某些元素(Pb、Mn、Hg)含量与血液、尿液中该元素的含量之间存在正相关关系,并且头发分段分析可以反应一段时间内重金属的暴露情况。Niculescu^[12]曾研究头发中铅浓度与职业暴露之间的关系,研究结果表明头发中铅含量与血铅含量呈正相关关系,头发可以作为评价铅职业暴露的检材。世界卫生组织(WHO)在处理一些重金属中毒案例时也将头发作为一种可靠检材^[13];同时毛发也被美国环境保护局(EPA)认定为砷、镉、铬、铅、汞等元素的优良生物监督检材^[14];国际原子能机构(IAEA)也将头发作为检材用于监测全球元素水平变化^[15]。由此可见,头发作为无机元素分析的检材越来越受到重视。现将头发中无机元素分析的研究进展综述如下。

1 头发的采集

被用于分析的头发应该未曾接受烫染、拉直等处理。采集头发时选取脑后枕部 5~6 个区域,用不

锈钢剪刀贴头皮剪取一定量的头发^[15],装在清洁的聚乙烯包装袋内,保存在干燥处。

2 头发的去污染

头发长期暴露在空气中,容易受到外界环境的污染,因此需要清除外源性污染,保证检测结果的准确性。然而重金属元素外源性污染的清除难度较大,一些重金属如砷元素容易与头发表面含巯基的角质层结合,毛发对其具有较强的吸附能力^[16]。目前,国际上关于毛发去污染常用的清洗试剂和方法已经有大量的考察和研究。

2.1 常用的清洗试剂

常用的试剂有:去离子水;有机溶剂(丙酮、异丙醇);非离子化去污剂(曲通(Triton X-100));离子化去污剂(十二烷基硫酸钠(SDS));螯合试剂(EDTA);酸碱溶液(稀 HCl 或 NaOH 溶液)。

Bass^[17]认为清洗剂清洗的效果与头发受污染的程度以及待测定的元素有关。不同的清洗剂适合清除不同的元素污染,已有的研究成果如表 1 所示。

表 1 不同清洗试剂适合清洗的元素

清洗剂	清洗效果较好的元素
Triton X-100	Sb、Ba、Co、Fe、Mg、Mn ^[18-19]
SDS	Cr、Cu、Se、Sb、As、Zn、Ca ^[19-20]
EDTA	Ca、Cr、Cu、Sb、K、Fe、Mn、Mg、Pb、Zn ^[19-20]
稀 HCl	Cr、Cd、Pb ^[20]
稀 NaOH	As ^[21]
丙酮(IAEA)	Cd、Pb、K ^[19]

2.2 头发的清洗方法

头发的清洗效果直接影响测量结果的可靠性,但是目前国际上尚未建立一个标准化的洗涤方法,这也直接影响了不同实验室实验数据的重现性和可比性^[17]。目前国际上头发的清洗主要采用国际原子能机构推荐的方法,即 IAEA 法,但是 IAEA 法所用的清洗试剂只有水和有机溶剂丙酮,对有些元素而言,清洗效果不理想。因此很多学者常将多种洗涤剂搭配使用。

2.2.1 IAEA 推荐方法

国际原子能机构早在 1978 年就曾推荐采用丙酮-水-水-丙酮的方法来洗涤毛发。目前有关头发

的清洗大多使用 IAEA 法^[22],该方法中去离子水能够去除残留于毛发表面的无机盐和粉尘等成分,而丙酮则可以很好的去除附着于毛发中的油脂和汗液等^[16]。但是也有学者对 IAEA 法提出了质疑,Mandal^[23]认为 IAEA 的清洗方法不能有效的清除附着于毛发表面痕量的无机元素;Mikasa^[24]的研究结果表明 IAEA 法会造成头发中碱金属和碱土金属的大量损失。

2.2.2 多种清洗剂的搭配使用

IAEA 法仅用到水和丙酮两种清洗试剂,是比较温和的清洗方法。清洗吸附性较强的元素时,清洗效果较差。鉴于 IAEA 法的局限性,很多学者在做毛发元素分析时总要对 IAEA 方法进行改进或者根据自己所测元素进行洗涤方法的考察。Puchyr^[15]在对头发中多种元素分析时就先用 0.5 % Triton X-100 洗涤了 4 次,然后再采用 IAEA 法进行洗涤;Senofonte^[25]在建立毛发中 19 种元素的参考值时,就曾依次采用乙醚与丙酮的混合物、5 % 的 EDTA 以及去离子水对头发进行清洗。新的清洗试剂的引入使得更多的外源性元素被清除,清洗效果得到较大改善。

2.3 清洗效果的评估

为了达到比较理想的清洗效果,即在最大限度去除外源性污染的同时又不至于将内源性元素洗脱出来,所以有必要对清洗效果进行评估。清洗效果评估主要包括两方面:一是评估外源性元素洗脱的效率;二是评估内源性元素的损失。通过对人为暴露头发进行清洗,对比暴露前后、暴露头发清洗前后头发中元素含量可以对清洗效果进行评估。目前,常用的评估方法包括:放射性标记法^[26]、电子显微镜扫描^[12]以及其他的方法^[27-30]。Buckley^[26]的研究结果表明当存在锌外污染时,清洗并不能除去外源性锌。因此,当存在锌外污染时,头发中锌含量不能用于评估人体内锌元素的状况。

3 头发的消解

头发作为固体待测样品,除了少数几种分析方法如中子活化法(NAA)^[31-32]、X 射线荧光光谱分析(XRF)^[33]可直接分析外,大多数的分析方法如 ICP-MS、ICP-AES 均要求把头发样本溶解形成均匀的溶液。头发消解的主要目的是为了头发里的待测元素与共存组分分离,并溶解在消解酸里,形成透明的、均一的液体介质。目前常用的消解方法有高温灰

化法^[34]、湿法消解和其他方法。高温灰化法具有空白值低、操作简便的特点,但有一些挥发性元素,在高温的条件下容易损失,难以对其准确测定^[16];湿法消解因其操作简单,已成为毛发样本前处理最常用的方法,包括传统的敞开式酸消解^[34-35]和微波消解法^[36]。敞开式酸消解虽然操作简单,但是该方法用酸量大且在消解过程中挥发性元素易损失;微波消解可以很好的解决敞开式酸消解的缺点,但是微波消解操作复杂,后续处理麻烦耗时,尽管如此微波消解仍然成为目前应用最多的消解方法。近几年,随着消解方法的不断探索和改进,消解设备的不断创新,头发消解的方法越来越多样化,例如氢氧化四甲胺消解法^[37]、增压醋酸萃取法^[38]、超声辅助萃取法^[39]等。

4 头发中无机元素分析的常用技术

4.1 常见分析仪器

头发中痕量元素的准确分析得益于分析仪器的不断改进,改进后的分析仪器可以提供更低的检出限、更稳定的精密度以及更高的准确度^[17]。

对生物样品中常见元素的分析,传统的分析技术有化学方法,石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)^[40-42],火焰原子吸收光谱(F-AAS)^[43],电热原子吸收光谱(ETV-AAS)^[43],电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)^[41,44],电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等元素检测技术。由于 ICP-MS 具有同时测定多种元素、动态线性范围宽、干扰少等优势,而其他分析仪器相比于 ICP-MS 较为落后。AAS 分析速度慢,无法进行多元素同时分析,而且基体干扰严重,对于不同的元素必须采用不同的基体改进剂^[45-47]。ICP-AES 分析血液制品时基体效应难以解决,不能准确测定 As、Hg、Pb、Cd 等元素^[48]。因此,ICP-MS 逐渐取代了上述分析技术成为目前最常用的元素分析仪器。

4.2 联用分析技术

ICP-MS 发展至今不仅要分析简单的水溶液样品,还要对固体样品、存在基体干扰的复杂样品进行分析,有时还需要对元素的形态进行分析。在实际复杂样品分析中,联用技术可将样品均匀、稳定且有效地引入分析系统,这对于提高分析方法的可靠性起着十分重要的作用。目前常见的联用技术主要为:激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)联用、液相色谱-电感耦合等离子体质谱(LC-ICP-MS)联

用、气相色谱-电感耦合等离子体质谱(GC-ICP-MS)联用和毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱(CE-ICP-MS)联用。

LA-ICP-MS 是利用高能量激光将固体样品剥蚀后直接导入 ICP,该方法避免了湿法消解样品的困难和缺点,并且消除了水和酸所致的多原子离子干扰,增强了 ICP-MS 的实际检测能力^[49]。但是,由于分析过程中连续激光轰击的重复性较差以及与基体完全匹配的标样难以获得^[50]使得 LA-ICP-MS 在分析实验室难以得到广泛应用。

LC-ICP-MS、GC-ICP-MS 以及 CE-ICP-MS 是目前最常见的元素形态分析技术。其中 LC-ICP-MS 是目前比较完善的、具有广泛适用性的元素形态分析技术。与 GC 相比,LC 通常是在室温下进行,对高沸点和热不稳定化合物的分离不需要衍生化,而 GC-ICP-MS 对于难挥发性金属及其金属有机物,需要将其转变成挥发性的化合物,通常是利用各种衍生化方法^[51]使其转变成金属共价氢化物或螯合物^[52]。CE-ICP-MS 受进样量限制而最低检出浓度大,分析方法还有待完善^[52]。

5 展望

目前,国内外关于毛发中无机元素的分析主要围绕在毛发的清洗、消解方法,无机元素的含量与人体健康之间的关系,不同地区、不同年龄、不同性别人群之间头发元素含量的差异等方面。随着毛发清洗方法的不断改进,清洗效率的不断提高,将使分析结果的准确性和可靠性得到提高;随着分析仪器的更新换代,仪器的检出限越来越低、消除干扰的能力越来越强,这将大大提高分析结果的准确性;同时毛发里元素含量与人体健康关系的不断研究,将会使毛发分析更具有实际意义。

参考文献:

[1] Suzuki T. Hair and Nails: Advantages and Pitfalls When Used in Biological Monitoring[M]. New York: Plenum, 1988: 623-640.

[2] Beumer JH, Bosman IJ, Maes RA. Hair as a Biological Specimen for Therapeutic Drug Monitoring[J]. International Journal of Clinical Practice, 2001,55(6): 353-357.

[3] 黄家林. 头发中微量元素研究进展综述[J]. 安徽预防医学杂志,2007,13(1): 41-43.

[4] Althausen TL, Gunther L. Acute Arsenic Poisoning: a Report of Seven Cases and a Study of Arsenic Excretion with Especial Reference to Hair [J]. JAMA, 1929,92(24): 2002-2006.

[5] 魏振林, 芮玉奎, 申琳. 染发对头发中重金属含量的影响[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(9): 2187-2188.

[6] Fido A, Al-Saad S. Toxic Trace Elements in the Hair of Children with Autism[J]. Autism: the International Journal of Research and Practice, 2005,9(3): 290-298.

[7] Tan J, Zhu W, Wang W, et al. Selenium in Soil and Endemic Diseases in China[J]. The Science of the Total Environment, 2002,284(1-3): 227-235.

[8] Yasuda H, Yoshida K, Segawa M, et al. Metallomics Study Using Hair Mineral Analysis and Multiple Logistic Regression Analysis: Relationship Between Cancer and Minerals[J]. Environmental Health and Preventive Medicine, 2009,14(5): 261-266.

[9] ShanQin N, RuiPing L, AnJian W. Heavy Metal Content in Scalp Hair of the Inhabitants Near Dexing Copper Mine, Jiangxi Province, China[J]. Science China Earth Sciences, 2011,54(5): 780-788.

[10] Zheng J, Luo XJ, Yuan JG, et al. Heavy Metals in Hair of Residents in an E-waste Recycling Area, South China: Contents and Assessment of Bodily State[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2011,61(4): 696-703.

[11] Foo SC, Tan TC. Elements in the Hair of South-east Asian Islanders[J]. The Science of the Total Environment, 1998, 209(2-3): 185-192.

[12] Niculescu T, Dumitru R, Botha V, et al. Relationship between the Lead Concentration in Hair and Occupational Exposure[J]. British Journal of Industrial Medicine, 1983, 40(1): 67-70.

[13] Druyan ME, Bass DA, Puchyr RF, et al. Determination of Reference Ranges for Elements in Human Scalp Hair[J]. Biological Trace Element Research, 1998,62(3): 183-197.

[14] Jenkins.D.W. Biological Monitoring of Toxic Trace Metals Vol.1 Biological Monitoring and Surveillance[M]. Las Vegas: EPA-600/3-80-089, 1980.

[15] Puchyr RF, Bass DA, Gajewski R, et al. Preparation of Hair for Measurement of Elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)[J]. Biological Trace Element Research, 1998,62(3): 167-182.

[16] 沈敏, 向平. 毛发分析基础及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010:462.

[17] Bass DA, Hickok D, Quig D, et al. Trace Element Analysis in Hair Factors Determining Accuracy, Precision, and Reliability[J]. Alternative Medicine Review, 2001,6(5): 472-481.

- [18] Bate LC. Adsorption and Elution of Trace Elements on Human Hair[J]. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1966, 17(7): 417-423.
- [19] Borella P, Rovesti S, Caselgrandi E, *et al.* Quality Control in Hair Analysis: a Systematic Study on Washing Procedure for Trace Element Determination[J]. Mikrochim Acta, 1996, 123(1): 271-280.
- [20] Morton J, Carolan VA, Gardiner PHE. Removal of Exogenously Bound Elements from Human Hair Various Washing Procedures and Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 455(1): 23-34.
- [21] 汤晓勇, 刘玉堂. 头发表面吸收砷的洗脱方法研究[J]. 卫生研究, 1988, 1(4): 4-7.
- [22] Rodrigues JL, Batista BL, Nunes JA, *et al.* Evaluation of the Use of Human Hair for Biomonitoring the Deficiency of Essential and Exposure to Toxic Elements[J]. The Science of the Total Environment, 2008, 405(1-3): 370-376.
- [23] Mandal BK, Ogra Y, Suzuki KT. Speciation of Arsenic in Human Nail and Hair from Arsenic-affected Area by HPLC-inductively Coupled Argon Plasma Mass Spectrometry[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2003, 189(2): 73-83.
- [24] Mikasa H, Suzuki Y, Fujii N, *et al.* Adsorption and Elution of Metal on Hair[J]. Biological Trace Element Research, 1988, 16(1): 59-66.
- [25] Senofonte O, Violante N, Caroli S. Assessment of Reference Values for in Human Hair of Urban Schoolboys Elements[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2000, 14(1): 6-13.
- [26] Buckley RA, HCACChem, Dreosti IE. Radioisotopic Studies Concerning the Efficacy of Standard Washing Procedures for the Cleansing of Hair before Zinc Analysis[J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 1984, 40(4): 840-846.
- [27] Ellis KJ, Yasumura S, Cohn SH. Hair Cadmium Content: Is It a Biological Indicator of the Body Burden of Cadmium for the Occupationally Exposed Worker?[J]. American Journal of Industrial Medicine, 1981, 2(4): 323-330.
- [28] Jervis RE, Tiefenbach B, Chattopadhyay A. Scalp Hair as a Monitor of Population Exposure to Environmental Pollutants[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1977, 37(2): 751-760.
- [29] Chattopadhyay A, Roberts TM, Jervis RE. Scalp Hair as a Monitor of Community Exposure to Lead[J]. Archives of Environmental Health, 1977, 32(5): 226-236.
- [30] Dang HS, Jaiswal DD, Mehta U, *et al.* Trace Element Changes in Hair During Pregnancy: Preliminary Study[J]. Science of The Total Environment, 1983, 31(2): 187-192.
- [31] 杨瑞瑛, 张智勇, 朱旭萍. 中子活化法研究砷中毒病区人发中微量元素的分布[J]. 核化学与放射化学, 2003, 25(4): 215-218.
- [32] Jamet A, Santander M, Peña L, *et al.* Trace Elements in the Hair of Workers of a Copper Mine and of Children Living in the Vicinity[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1991, 155(6): 383-389.
- [33] 侯静, 高德玉, 李红, 等. 人发样品中微量元素的 XRF 分析[J]. 同位素, 2004, 17(3): 135-138.
- [34] Ming Y, Bing L. Determination of Rare Earth Elements in Human Hair and Wheat Flour Reference Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Dry Ashing and Microwave Digestion[J]. Spectrochimica Acta Part B, 1998, 53(10): 1447-1454.
- [35] Rodushkin I, Ruth T, Huhtasaari A. Comparison of Two Digestion Method for Elemental Determinations in Plant Material by ICP Techniques[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 378(1-3): 191-200.
- [36] Samanta G, Sharma R, Roychowdhury T, *et al.* Arsenic and Other Elements in Hair, Nails, and Skin-scales of Arsenic Victims in West Bengal, India [J]. Science of the Total Environment, 2004, 326(1-3): 33-47.
- [37] Rodrigues JL, Nunes JA, Batista BL, *et al.* A Fast Method for the Determination of 16 Elements in Hair Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) with Tetramethylammonium Hydroxide Solubilization at Room Temperature[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23(7): 992-996.
- [38] Moreda-Pineiro J, Alonso-Rodriguez E, Lopez-Mahia P, *et al.* Determination of Major and Trace Elements in Human Scalp Hair by Pressurized-liquid Extraction with Acetic Acid and Inductively Coupled Plasma-optical-emission Spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 388(2): 441-449.
- [39] Batista BL, Rodrigues JL, Souza VC, *et al.* A fast Ultrasound-assisted Extraction Procedure for Trace Elements Determination in Hair Samples by ICP-MS for Forensic Analysis[J]. Forensic Science International, 2009, 192(1-3): 88-93.
- [40] Solovyev ND, Ivanenko NB, Ivanenko AA. Whole Blood Thallium Determination by GFAAS with High-frequency Modulation Polarization Zeeman Effect Background Correction [J]. Biol Trace Elem Res, 2011, 143(1): 591-599.
- [41] Wang X, Zhuang Z, Zhu E *et al.* Multielement ICP-AES Analysis of Hair Samples and a Chemometrics Study for Cancer Diagnosis[J]. Microchemical Journal, 1995, 51(1): 5-14.
- [42] LI C-C, KUO M-S. Application of the Acetylacetone

- Chelation Solid-phase Extraction Method to Measurements of Trace Amounts of Beryllium in Human Hair by GFAAS[J]. Analytical Sciences, 2002,18(5): 607-609.
- [43] Kubová J, Hanáková V, Medved J, *et al.* Determination of Lead and Cadmium in Human Hair by Atomic Absorption Spectrometric Procedures after Solid Phase Extraction[J]. Analytica Chimica Acta, 1997,337(3): 329-334.
- [44] Rao KS, Balaji T, Rao TP, *et al.* Determination of Iron, Cobalt, Nickel, Manganese, Zinc, Copper, Cadmium and Lead in Human Hair by ICP-AES[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2002,57(8): 1333-1338.
- [45] 彭荣飞, 黄聪, 黎淑端, 等. 有机基体改进剂用于 GFAAS 测定食盐中铅的研究[J]. 中国卫生检验杂志 2005, (15): 402-404.
- [46] 李攻科, 张展霞, 杨秀环. 石墨炉原子吸收光谱中有机基体改进剂消除海水基体干扰的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1995, 15(3): 91-96.
- [47] 马旭, 丁永生, 庞艳华, 等. 石墨炉原子吸收加基体改进剂测定海水中镉[J]. 分析化学研究简报, 2005, 22(3): 343-346.
- [48] 宋娟娥, 梁月琴, 于水. 电感耦合等离子体质谱法测定人血浆中 20 种微量元素[J]. 分析化学, 2007, 35(3): 423-426.
- [49] 罗彦, 胡圣虹, 刘勇胜, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析新进展[J]. 分析化学, 2001, 29(11): 1345-1352.
- [50] 胡净宇, 王海舟. ICP-MS 中进样方法的综述[J]. 冶金分析, 2001, 21(2): 26-33.
- [51] Dressler VL, Santos CMM, Antes FG *et al.* Total Mercury, Inorganic Mercury and Methyl Mercury Determination in Red Wine[J]. Food Analytical Methods, 2012, 5(3): 505-511.
- [52] 何红蓼, 李冰, 杨红霞, 等. 环境样品中痕量元素的化学形态分析 I. 分析技术在化学形态分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2005, (24): 51-58.

(本文编辑:施妍)