童发中 Ca, Fe, Cu, Zn 的测定及其与儿童健康的关系

廖 祝 华
（桂林工学院测试中心　541004）

摘　要　童发经硝化后, 制成溶液纸薄样, 用 X 射线荧光光谱法联测儿童头发中的 Ca, Fe, Cu, Zn 含量, 确定了健康儿童头发中的这些元素的正常值。随着年龄的增大, Ca, Cu, Zn 含量应逐步增多, 但桂林市被测的 0.7～3 岁儿童发中 Ca, Fe, Cu, Zn 呈下降趋势, 并低于正常值下限的比例达 4.2%～35%, 尤其是缺 Zn 者比例高达 34.7%, 男孩缺 Zn 多于女孩。利用发中的 Ca, Fe, Cu, Zn 含量可辅助诊断儿童的智商（智力）和学习能力及发育方面的疾病。该方法快速、简便、灵敏、准确。

关键词　X 射线荧光光谱; 儿童; 头发; 正常值; 诊断; 疾病
分类号　O657.34; R322.995; R318.04

1　分析方法

1.1　仪器与试剂

仪器: GL—1 型 X 射线能量色散荧光光谱仪（包括: 系统数据采集、系统分析测试、系统指标软件包）。

试剂: $HClO_4$; HNO_3; HCl 均为优级纯, V_2O_5 为分析纯。

标准贮存溶液的配制: 称取经 105 ℃烘干 2 小时后的光谱纯碳酸钙 9.9888 克, 用少量水润湿, 缓慢加入（1＋1）HCl 溶解完全, 低温加热至沸, 冷却后移入 500mL 容量瓶中, 水稀至刻度, 混匀, 得 8000μg/mL Ca; 称取 0.6863 克高纯 Fe_2O_3 于烧怀中, 加入（1＋1）HCl 20mL, 加热溶解, 冷却后移入 500mL 容量瓶中, 水稀至刻度, 混匀, 得 960μg/mL Fe; 称取 0.08 克纯铜片, 加入 5mL（1＋1）HNO_3, 加热溶解, 冷却后移入 500mL 容量瓶中, 水稀至刻度, 混匀, 得 160μg/mL Cu; 称取 0.8 克高纯锌粉, 加入 5mL（1＋1）HCl, 加热溶解, 冷却后移入 500mL 容量瓶中, 水稀至刻度, 混匀, 得 1600μg/mL Zn。。

标准混合工作液: 分别取贮存液 Ca 12.5mL, Fe 8.4mL, Cu 12.5mL 及 Zn 10mL 于 100mL 容量瓶中, 加入 3mL HCl, 用水稀至刻度, 混匀, 得含 Ca 1000μg/mL, Fe 80μg/mL, Cu20μg/mL, Zn 160μg/mL 的标准混合工作液。

内标元素钒: 称 0.4463 克 V_2O_5, 加入 3mL HCl、1mL HNO_3, 加热溶解, 冷却后移入 1000mL 容量瓶, 用水稀至刻度, 得 250μg/mL V, 水为去离子水。

1.2　样品的制备

用不锈钢剪刀取头枕部紧贴发根部的头发 1g 左右, 于 100mL 烧杯中, 加入 0.5%洗发

1997 年 8 月 29 日收稿, 11 月 24 日改回。
作者简介: 廖祝华, 女, 1951 年出生, 工程师, 工业分析专业。

精浸泡20min,不断搅拌,用自来水清洗(3~4次),再用去离子水清洗2~3次,滤尽水,放入60℃烘箱烘干。称取0.5000~1.000克试样于100mL烧杯中,加入10mL HNO_3,2mL $HClO_4$,盖上表皿,低温电炉中硝化至溶液清亮无色(如有色,再补加2mL HNO_3和0.5mL $HClO_4$)蒸至干,用少量水冲洗表皿及杯壁,再次蒸干,冒尽$HClO_4$烟。加入2mL水,滴1~2滴HCl浸取,低温浓缩至0.5~1.0mL供制靶[1]。溶液纸片薄样靶的制备①,将6~12μm厚的聚乙烯膜上Φ14 mm的样品环,将擦镜头纸片(Φ10 mm)置于中心,用微量注液器吸取发液滴在纸片上,试液全部滴完后,用少量水清洗杯壁,清洗液继滴靶上,等靶上溶液半干时,滴入0.2mL内标钒50μg,在≤80℃的自制干燥箱内烘干(注意不要烘焦)供上机测定。

1.3 测定条件

Si(Li)探测器,Pu^{238}激发源,模数变换器ADC128,普仪放大倍数1K-2.0,收集时间10min,显示时间2.5min,显示范围C_1、C_2,300~550,分析谱线Kα。

2 结 果

2.1 干扰消除

谱线重叠的校正,在所要分析的元素中,存在下列分析线——重叠线对[2];分析线**CaK**α,FeKα,CuKα,ZnKα,重叠线KK_β,MnK_β,$HfL\alpha_1$,$ReL\alpha_1$,重叠干扰系数β_{ij}按$X_i = aI_i^2 + bI_i + c + \beta_{ij}W_i$式回归求取。以VKα的康普顿散射为内标,然后用经验系数按$W_i = X_i(1 + \Sigma\alpha_{ij}W_j)$式作进一步校正,结果的准确度大大提高。式中:$W_i$—分析元素的标样推荐值或校正后的含量;$W_j$—干扰元素的含量;$X_i$—未校正含量;$I_i$—分析元素的净强度或与内标的比值;$a$,$b$,$c$—校正曲线常数;$\beta_{ij}$—谱线重叠校正系数;$\alpha_{ij}$—元素间效应的校正系数。

2.2 工作曲线、检出限和准确度

元素含量W_i可用下式表示:即$W_i = E_iR_i + D_i$

W_i—i元素的表观含量;R_i—i元素的分析线的强度比值;E_i—工作曲线的斜率;D_i—背景截距。

由标准系列测出各元素的R_i值,通过线性回归求出E_i、D_i及各元素的相关系数r_0(见表1)。

检出限按$C.D.L = 3\sqrt{NB}/m$式计算。NB为本底强度,m为工作曲线斜率。结果为Ca 12μg,Fe 2μg,Cu 1.2μg,Zn 1.2μg。分析结果的准确度见表2,其相对误差均<10%,说明准确度是好的。

表1 标准系列

Table 1 Standard solution series μg

取混合工作液体积/mL	Ca	Fe	Cu	Zn	内标V
0.125	125	10	2.5	20	50
0.250	250	20	5	40	50
0.500	500	40	10	80	50
0.750	750	60	15	120	50
1.000	1000	80	20	160	50
加水0.500	0	0	0	0	50
相关系数r	0.9965	0.9998	0.9980	0.9986	

表2 分析结果表

Table2 Analytical results of hair 10^{-6}

	Ca	Fe	Cu	Zn
国家发标(HHS-1)	2900±250	55±11	10.5±1.3	190±9
本方法测定值(XRF法)	3200	70	11.0	210
相对误差/%	1.6	6.1	6.8	1.9

① 周求焯,张瑶琴,等.XRF用混标工作曲线法测定混合稀土中十五个稀土元素.中国有色金属第六届X射线荧光光谱分析学术报告会论文摘要,1991.76

3　分析应用

3.1　Ca, Fe, Cu, Zn 含量的正常值确定

试样 2260 例，经桂林市妇幼保健医院儿科临床确认为无 Ca、Fe、Cu、Zn 缺乏症状的健康儿童 1377 例。在桂林市民师附属小学选择 268 例身体素质好的，各科成绩在中、上水平的学生头发中 Ca, Fe, Cu, Zn 含量的测定值，按标准偏差公式：$\delta=\sqrt{\frac{\Sigma(X_i-X)^2}{n}}$ 统计正常值，结果见表 3。

表 3　桂林市儿童头发中 Ca, Fe, Cu, Zn 正常值

Table3　Ca, Fe, Cu, Zn normal contents of children's hair in Guilin

年龄(岁)	性别	人数	Ca/ 10^{-6}	人数	Fe/ 10^{-6}	人数	Zn/ 10^{-6}	人数	Cu/ 10^{-6}
0.1～0.7	男	81	369.76±220.9	81	36.35±13.3	80	153.0±76.6	81	16.31±5.4
	女	82	364.21±176.2	82	37.47±14.0	81	153.0±76.6	82	14.77±4.8
0.7～1.0	男	120	235.1±118.0	120	34.88±13.0	120	147.9±53.7	120	14.13±4.4
	女	105	248.13±97.8	104	39.47±13.6	104	143.34±56.7	105	16.35±5.1
1.1～3.0	男	339	270.88±156.6	338	35.24±14.8	338	142.13±49.7	339	15.64±4.4
	女	270	273.72±150.8	270	33.65±12.3	270	146.1±58.5	270	14.75±3.7
3.1～6.0	男	210	276.3±154.0	210	32.83±13.8	209	139.65±46.8	210	14.52±5.3
	女	170	375.0±237.1	170	33.57±13.5	170	140.49±49.0	170	13.28±5.1
6.1～13.0	男	168	362.0±230.3	168	31.45±12.4	167	151.2±43.7	168	12.41±3.7
	女	100	693.5±394.1	100	30.84±11.4	99	151.0±44.3	100	14.11±4.3

从表 3 可以看出：0.7～3 岁的年龄组 Ca, Zn 含量呈下降趋势，从 3.1 岁又上升，女孩比男孩的含量要高；Fe 含量随着年龄增大而略有下降；Cu 的含量变化不大。

3.2　对儿童头发中 Ca, Fe, Cu, Zn 低于正常值下限比例的统计

从表 4 看出：Ca, Fe, Cu 及 Zn 含量低于正常值下限的比例情况，年龄 1 组＜年龄 2 组＞年龄 3 组＞年龄 4 组＞年龄 5 组。含量低于正常值下限的比例 Zn＞Ca＞Fe＞Cu。缺 Zn 含量由 9％达到 34.7％，男孩缺 Zn 比女孩要多。0.7～3 岁两个年龄组缺 Ca, Fe, Cu, Zn 的比例大于其它组。

表 4　桂林市儿童头发中 Ca, Fe, Cu, Zn 低于正常值下限比例表

Table 4　Statistical results for that Ca, Fe, Cu, Zn contents of children's hair in Guilin are lower them the normal

年　龄		性别	总人数	Ca		Fe		Zn		Cu	
				人数	％	人数	％	人数	％	人数	％
1 组	0.1～0.7	男	103	8	7.8	5	4.8	10	9.7	5	4.8
		女	96	7	7.3	4	4.2	9	9.4	3	3.1
2 组	0.71～1.0	男	190	42	22	36	18.9	66	34.7	51	26.8
		女	143	28	19.6	21	14.7	40	28.0	21	14.7
3 组	1.1～3.0	男	496	71	14.3	73	14.7	124	25	69	13.9
		女	384	50	13.0	54	14.0	107	27.8	35	9.1
4 组	3.1～6.0	男	282	36	12.8	24	8.5	56	19.8	20	7.1
		女	236	24	10.17	18	7.6	49	20.8	16	6.8
5 组	6.1～13.0	男	209	15	7.2	10	4.8	31	14.8	10	4.8
		女	121	10	8.3	7	5.8	16	13.2	6	5.0

对头发中 Ca, Fe, Cu, Zn 含量均低于正常值的儿童，经医生诊断 Ca 低者，骨骼生长缓慢，易得软化病。患心脏病者头发中的钙更低。Fe, Cu 低的儿童易于烦燥、呆滞，注意力难以集中，记忆力差，学习

能力受到很大影响。缺Zn的儿童普遍属于胃口不好,对味道不敏感,身高和体重比正常人小。并发现成绩优秀的学生比学习成绩一般的学生的Ca, Fe, Cu, Zn含量要高。医生对这些患营养不良症的儿童补充一定量的含Ca, Fe, Cu, Zn的药物以及多吃含Ca, Fe, Cu, Zn食物,在1~3个月内就能使身体恢复健康。

本文选择童发中Ca, Fe, Cu, Zn含量的测定,如此,对桂林地区儿童营养及发育情况有了初步了解,并能利用Ca, Fe, Cu, Zn含量辅助诊断儿童的智商(智力)和学习能力,以及发育方面的疾病。

感谢阮贵华、丰江红老师帮助整理实验数据。

参考资料

1 王 夔 .生命科学中的微量元素(上、下卷),北京:中国计量出版社. 1991

2 李桢熙. X射线能谱分析中应注意的问题. 分析试验室, 1989, 8(2): 20~23

DETERMINATION OF Ca, Fe, Cu AND Zn IN CHILDREN'S HAIRS AND THEIR RELATIONSHIP TO CHILDREN'S HEALTH

Liao Zhuhua

(*The Test Centre, Guilin Institute of Technology*)

Abstract Children's hairs have made the thin dissolved paper sample and Ca, Fe, Cu and Zn contents in their hairs have been determined by using X-ray fluorescence spectrometry after their nitrification. The normal values of Ca, Fe, Cu and Zn in healthy baby's and Children's hairs. Ca, Fe, Cu and Zn contents increase gradually with an increase on their age. However, Ca, Fe, Cu and Zn trend to a decrease in determined Children's hairs from 0.7 to 3 age in Guilin, and are greatly lower normal values, espeacially, Zn-deficient Children are 34.7% and boys are more deficient than girls. Therefore, intelligence test, study ability and prevention of disease of children may be diagnosed by using Ca, Fe, Cu and Zn contents in their hairs. This method is fast, simple, sensitive and accurate.

Key words X-ray fluorescence spectroscopy; normal values of children's hairs; diagnosing disease