

# 毛发中铀的二次离子质谱分析研究

胡睿轩, 沈彦, 李力力, 黄声慧, 赵立飞, 赵永刚

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

**摘要:** 毛发对人体微量元素有一定的蓄积效应, 且作为一种无创生物检材, 在核取证、环境监测、职业暴露检测、医学等领域逐渐受到重视。目前, 大多采用整体分析技术测量毛发中元素的平均含量, 毛发微区分析相关研究较少。为拓展毛发分析方法应用, 本研究通过喂养大鼠硝酸铀酰溶液的方式获得含铀量较高的鼠毛样品, 对毛发样品预处理方法、毛发中铀的二次离子质谱(SIMS)测量方法开展研究。结果表明, 使用SIMS测量毛发时, 样品靶表面刻槽能有效提升信号强度稳定性; 样品表面镀铜能有效降低表面电荷积累并减少多原子离子对铀离子信号干扰。使用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)和SIMS对鼠毛中铀分布、平均铀含量及同位素比进行测量。结果表明, 该方法能有效判断大鼠是否摄铀, 分辨大鼠摄铀类型。本研究可为毛发样品溯源分析提供技术支持, 对毛发中微量元素的分析研究具有重要意义。

**关键词:** 毛发; 铀; 同位素比; 二次离子质谱(SIMS); 多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)

**中图分类号:** TL271+.8      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-7512(2021)01-0030-08

**doi:** 10.7538/tws.2021.34.01.0030

**开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



## Study on the Analysis of Uranium in Rat Hair by Secondary Ion Mass Spectrometry

HU Ruixuan, SHEN Yan, LI Lili, HUANG Shenghui,

ZHAO Lifei, ZHAO Yonggang

(Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** Hair samples, as a non-invasive biological material, it is gradually gaining attention in the fields of nuclear forensics, environmental monitoring, occupational exposure detection, and medicine due to its certain accumulation effect on human trace elements. At present, in the field of hair analysis, most of the existing researches use the bulk analysis technology to measure the average content of elements in hair, while there are few researches on hair micro-area analysis. In order to expand the application of hair analysis methods, the rat hair samples with high uranium content were obtained by feeding rats with uranyl nitrate solution. The pretreatment method of hair samples and the measurement method of uranium in hair by secondary ion mass spectrometer (SIMS) were studied. The results show that when measuring hair samples using SIMS,

the grooves on the surface of the sample target can effectively improve the signal strength stability; coating copper on the sample surface can effectively reduce the surface charge accumulation and reduce the interference of polyatomic ion signal to uranium ion signal. The distribution, average content and isotope ratio of uranium in rat hair were measured by multi collected inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) and SIMS. The results show that this method can effectively judge whether rats drink uranium solution or not, and distinguish the type of uranium taken by rats. This study provides technical support for traceability analysis of hair samples, which is of great significance for the analysis of trace elements in hair.

**Key words:** hair; uranium; isotope ratio; SIMS; MC-ICP-MS

从铀矿的开采、精炼到核燃料生产再到乏燃料后处理,核燃料循环过程各环节都可能对环境造成污染<sup>[1]</sup>,以铀矿开采环节为例,目前我国建有多座地浸采铀矿山,地浸采铀过程溶浸出来的铀可能对地下水造成污染<sup>[2]</sup>。环境中元素含量变化直接影响人体内微量元素含量<sup>[3]</sup>。正常情况下,人体组织有较强体内调节平衡能力,人体微量元素的变化范围较小<sup>[4]</sup>。因此,当人体内微量元素发生较大变化时,可根据变化时间及程度对相应污染事件进行溯源分析。目前,在核工业领域,通过测量样品中铀同位素比进行溯源的方法已逐渐成为一种常规取证手段<sup>[5]</sup>。相比于其他样品,生物样品可将人类个体与相应污染事件直接联系起来。对比血液、尿液等常用生物检材,毛发具有以下优点:对人体微量元素有蓄积作用<sup>[6]</sup>;化学性质稳定,易保存;不同时段长出的毛发可本征记录较长一段时间人体内微量元素的吸收和代谢情况等<sup>[7]</sup>。当发生突发污染事件时,可通过测量毛发中相应元素的含量、同位素比及纵向分布,结合生物体毛发生长速度,对生物体受污染时间进行溯源。

毛发样品分析的主要技术方法包括两类,一类是整体样品分析,即将毛发分解经离子交换柱分离出目标核素,再用原子吸收光谱(atomic absorption spectrum, AAS)<sup>[8]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)<sup>[9]</sup>、电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)<sup>[10]</sup>等技术测定目标元素含量或同位素比;另一类是微区(微米尺度)分析,即利用二次离子质谱(secondary ion mass spectrometry,

SIMS)<sup>[11]</sup>、激光烧蚀等离子体质谱(laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS)<sup>[12]</sup>、同步辐射 X 射线荧光光谱(synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis, SRXRF)<sup>[13]</sup>等技术对毛发样品表面几微米或几十微米空间尺度上进行元素分布或同位素比分析。相比而言,整体分析技术虽然精度较高<sup>[14]</sup>,但所得数据难以反映同一根头发不同时间序列元素含量、同位素比变化。微区分析可以对同一根头发不同位置处微量元素进行表征,测量所需样品量更少,能直观体现毛发中元素含量及同位素比值变化与时间的关联,因此,近几年微区分析技术在头发分析领域应用逐渐得到发展<sup>[15]</sup>。

SIMS 是一种利用一次离子轰击样品产生二次离子并进行质谱测定的仪器,可以对固体或薄膜物质进行高精度微区原位元素和同位素分析,对研究固体物质深度特征和元素表面横向分布具有特殊功能。对比 LA-ICP-MS、SRXRF 等微区分析技术,SIMS 具有灵敏度高、元素测定范围广等优点。

目前,关于毛发中铀的 SIMS 测量研究,国内尚无相关文献报道。为了拓展毛发中铀的分析方法,本工作对毛发中铀的 SIMS 分析开展研究,由于正常人发样品中铀含量较低,采用喂养大鼠贫铀溶液的方式获取含铀量较高鼠毛样品,使用 MC-ICP-MS 测量鼠毛中铀含量及  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值,讨论鼠毛中铀元素与所摄入铀溶液类型及浓度的相关性。通过对样品制备方案以及仪器测量条件优化,拟建立鼠毛中铀的 SIMS 分析方法,并使用该方法对鼠毛中铀分布及  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  值进行测量。

## 1 实验材料

### 1.1 主要仪器与装置

Isoprobe 多接收电感耦合等离子质谱仪:英国 GV 公司;IMS-6f 二次离子质谱仪:法国 CAMECA 公司;JSM-6360LV 扫描电子显微镜:日本 JEOL 公司;RHST60-2L 体视显微镜:睿鸿光电科技有限公司;SC7620 溅射镀膜仪:英国 Quorum 公司;LAB18 磁控溅射镀膜仪:美国 Kurt J. Lesker 公司。

### 1.2 主要材料与试剂

硝酸双氧铀:分析纯,中国医药公司北京化学试剂采购供应站;UTEVA 树脂:法国 Triskem International 公司;Sprague Dawley (SD)大鼠:普通级,北京维通利华实验动物技术有限公司;铀标准溶液:GBW(E)080173,核工业北京化工冶金研究院;导电胶带、导电银胶:美国 SPI Supplies 公司。

## 2 实验方法

### 2.1 样品的获取及清洗

选用 6~8 周龄健康雄性 SD 大鼠,体重 190~210 g,将大鼠分为 A、B 两组,每组各 5 只,分别喂以不同  $^{235}\text{U}$  富集度的贫铀溶液。实验开始前,剃下所有大鼠背部毛发作为对照,按分组将大鼠饲养于大鼠饲养笼内。具体喂养条件列于表 1。

表 1 SD 大鼠喂养条件

Table 1 Feeding conditions of SD rats

编号	平均每日 摄铀量/mg	溶液中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 值	喂养 时长/d
A	32	$4.00 \times 10^{-3}$	21
B	32	$4.34 \times 10^{-3}$	21

21 d 后,采用脊椎脱臼法处死大鼠,沿大鼠皮肤表面剃下毛发,编号装袋密封。参考文献[16-17]人发清洗方案相关研究,选用超纯水、丙酮、1%曲拉通清洗鼠毛,具体步骤如下:1) 50 mL 超纯水超声清洗 5 min;2) 50 mL 丙酮搅拌清洗 2 min;3) 将毛发样品浸没于 1%曲拉通搅拌清洗 2 min,再超声清洗 5 min;4) 使用 50 mL 超纯水搅拌清洗 3 次,每次 2 min;5) 使用丙酮搅拌清洗 2 min,将毛发放

入烘干箱中,设定 40 °C 烘干。

### 2.2 MC-ICP-MS 测量

使用 MC-ICP-MS 测量各组鼠毛中平均铀含量及  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值,每只大鼠取 3 份等量毛发作为平行样,使用超纯水经过消解和分离程序后作为流程空白。准确称量 20 mg 毛发放入 PFA 溶样罐,加入 1 mL 16 mol/L  $\text{HNO}_3$  作为消解体系,设置加热温度为 90 °C,加盖密闭后加热消解 0.5 h 得到透明均匀溶液样品。

喂铀溶液前的鼠毛样品中铀含量较低,且杂质元素较多。为保证测量准确性,选用 UTEVA 对消解后毛发溶液中的铀进行分离纯化。将 2 g 对照组毛发样品完全消解后蒸至近干,加入 20 mL 3 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶解样品,用于树脂分离。用去离子水洗涤 UTEVA 树脂并浸泡 24 h,将 UTEVA 悬浮液装入色层柱,按“去离子水-0.5 mol/mL  $\text{HNO}_3$  溶液-去离子水”顺序洗涤色层柱,加入 20 mL 3 mol/L  $\text{HNO}_3$  预平衡色层柱。将准备好的样品溶液装载上柱,用 20 mL 3 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗涤色层柱,去除杂质元素,用 20 mL 0.02 mol/L  $\text{HNO}_3$ -0.005 mol/L HF 洗脱吸附于色谱柱上的铀,收集洗脱液并加热蒸发浓缩,用 2%  $\text{HNO}_3$  定容至 5 mL,用于质谱测量。

MC-ICP-MS 工作条件如下:工作电压 5 968 V;射频功率 1 100 W;冷却气流量 13.4 L/min;辅助气流量 1.20 L/min;雾化气流量 0.90 L/min;碰撞气流量 10 mL/min;质量扫描范围  $m/z$  35~500。使用 1 ng/mL 调谐溶液优化 MC-ICP-MS 工作参数,扫描时间 1 s。测量铀浓度时,移取适量浓度为 100  $\mu\text{g/mL}$  的铀标准溶液于样品瓶中,加入 2% 硝酸逐级稀释得到浓度为 10、2、0.5、0.1、0 ng/mL 的标准工作溶液。以各质量浓度点所对应响应值( $y$ )对相应的质量浓度( $x$ , ng/mL)进行线性回归,所得浓度回归曲线如图 1 所示,相关系数  $R^2 = 0.999\ 99$ 。测量铀同位素比时,选用不同法拉第杯分别接收  $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$  信号,使用已知  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值的铀溶液对测量时产生的质量歧视进行校正,每个样品测量 12 个数据。

### 2.3 SIMS 测量

2.3.1 样品靶加工 SIMS 测量时,要求样品表面与样品靶表面高度一致。毛发本身有一定

厚度,若直接置于样品靶表面,毛发表面将明显高出样品靶。在体视显微镜下使用刀片在样品靶表面加工出宽度约为  $50\ \mu\text{m}$  的凹槽,将毛发样品嵌入凹槽,用导电胶带固定毛发两端,发样嵌入凹槽后碳片表面图示于图 2。图 2 显示嵌入凹槽后发样与样品靶表面高度基本一致。

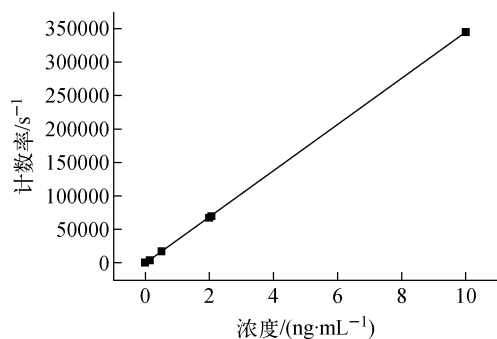
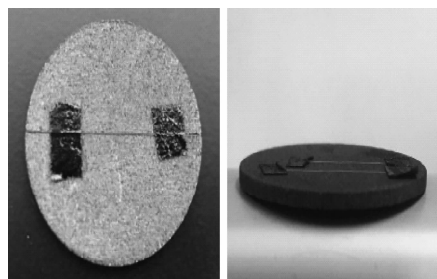


图 1  $^{238}\text{U}$  浓度-信号响应工作曲线

Fig. 1 Calibration curve of  $^{238}\text{U}$  concentrations-signal response



a——正视图;b——侧视图

图 2 发样嵌入凹槽后碳片表面图示

Fig. 2 Graphics of carbon sheet surface after hair sample embedded in groove

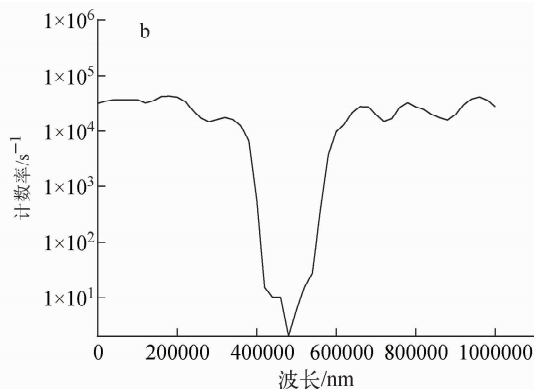
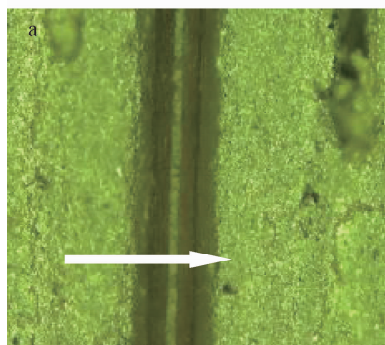


图 3 对未经处理发样中钠进行 SIMS 扫描图示

Fig. 3 Scanning illustration of sodium in untreated hair samples

本底中 Na 元素含量较高,将 SIMS 调节为线扫描模式,一次离子束沿图 3(a)中箭头方向对毛发表面及周边区域中 Na 元素初步扫描,结果如图 3(b)所示。样品靶表面 Na 元素扫描所得信号强度约为  $1 \times 10^5\ \text{s}^{-1}$ ,当扫描至  $0.4\ \text{mm}$  处到达毛发样品时,离子信号骤降为  $0\ \text{s}^{-1}$ ,这是由于毛发为绝缘样品,使用 SIMS 测量时,毛发表面将产生电荷积累效应从而导致测量无法进行。目前,实验室最常用降低电荷积累效应的方法是对样品表面进行镀膜处理。对同一批次样品表面分别镀金、碳、铜,通过对比镀膜后样品测量所得离子信号强弱及稳定性,确定 SIMS 测毛发中铀的最佳镀膜方法。

**2.3.2 仪器测量** SIMS 测量毛发中铀时,采用  $\text{O}_2^+$  离子作为一次离子,带有  $12.5\ \text{keV}$  能量的一次离子束在样品表面聚焦,形成直径约  $10\ \mu\text{m}$  的圆形束斑,束流强度为  $7\ \text{nA}$ 。激发出带有正电荷的二次离子被样品表面所加载的  $+10\ \text{kV}$  高压推斥进入双聚焦磁式质谱仪。质量分辨率设置为  $300$ ,入口狭缝调节为  $300\ \mu\text{m}$ ,能量狭缝宽度  $50\ \text{eV}$ ,视场光阑宽度  $1\ 800\ \mu\text{m}$ ,采用电子倍增器作为离子接收器。每次测量前,使用一次离子束对样品表面进行约  $30\ \text{s}$  预剥蚀以清除微区表面镀层和降低制靶过程的污染。最后,在确定的测量条件下,对鼠毛中铀分布及同位素比进行分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 整体铀含量及 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 值测量结果

饮用贫铀溶液前鼠毛平均铀含量为  $0.014\ \mu\text{g}/$

g, 摄入铀溶液后 A、B 组鼠毛平均铀含量分别为  $6.023 \mu\text{g/g}$  和  $6.010 \mu\text{g/g}$ , 各组鼠毛中平均铀含量均有显著提升。所测得各组鼠毛中  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值数据列于表 2。

表 2 喂铀前及喂铀后 A、

B 组大鼠毛发中  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值 ( $n=5$ )

Table 2 The ratio of  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  in the hair of rats in groups A and B before and after uranium feeding ( $n=5$ )

样品	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 值	相对标准偏差
A 组喂铀后	$4.03 \times 10^{-3}$	0.37%
B 组喂铀后	$4.31 \times 10^{-3}$	0.57%
A 组喂铀前	$7.22 \times 10^{-3}$	1.58%
B 组喂铀前	$7.21 \times 10^{-3}$	2.14%

A、B 组大鼠所饮用贫铀溶液中  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值分别为  $4.03 \times 10^{-3}$ 、 $4.31 \times 10^{-3}$ , 由表 2 可知, 大鼠毛发中  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值与所饮铀溶液中  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值高度一致, 对比摄入铀溶液前毛发中  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值有明显变化。根据该结果可以推测, 大鼠所处环境中铀丰度发生变化时, 毛发中铀丰度将随之发生变化, 可以通过测量毛发中  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值来对涉铀污染事件进行溯源。

### 3.2 镀膜方案选择

使用 SIMS 分别对镀金、碳、铜毛发样品进行测量, 结果表明: 镀金样品能检测到较高强度信号, 但在质量数 225~250 处有连续的杂质峰, 这是由于金的相对原子质量较大, 与毛发中含量较多的其他原子如碳、氢、氧等结

合容易形成质量数为 225~250 的多原子离子, 进而对毛发中铀的测量产生干扰; 镀碳发样铀峰附近干扰信号明显减弱, 但镀碳发样测得整体信号值偏低; 镀铜样品能接收到较强离子信号, 且质量数 238 附近未发现明显杂质峰。这是由于铜的导电性优于金, 且铜的相对原子质量小于金, 与其他原子形成质量数 238 左右多原子离子可能远低于金。对比刻槽与未刻槽发样 SIMS 测量结果, 刻槽样品信号强度稳定性显著提升。因此, 最终采用对样品靶表面刻槽并将毛发样嵌入凹槽, 最后磁控溅射镀铜的方法作为 SIMS 测量毛发样品预处理方案。

### 3.3 微区 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 值及铀分布测量结果

使用 SIMS 测量 A、B 组中铀含量最高鼠毛样品, 通过图像扫描确定  $^{238}\text{U}$  富集区域后, 切换为深度剖析模式, 使用一次离子束轰击该区域。测得  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  值如图 4 所示。  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  值分别为  $(5.44 \pm 0.76) \times 10^{-3}$  和  $(5.58 \pm 0.52) \times 10^{-3}$ , 均显著低于天然铀  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  值。但与 MC-ICP-MS 测得 A、B 组鼠毛平均  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  值  $4.03 \times 10^{-3}$ 、 $4.31 \times 10^{-3}$  有一定差异。

A、B 组所测得  $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$  信号如图 5 所示。随着测量时间增加,  $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$  信号值呈缓慢下降趋势。这是由于分析过程中随着一次离子束的持续轰击, 镀膜层逐渐剥离, 样品表面导电性下降, 开始出现电荷积累现象。因此, 使用 SIMS 分析毛发样时应在保证测量准确性的前提下, 尽量缩短测量时间。由于一次束轰击区域  $^{235}\text{U}$  值较低, 相比于测量所得  $^{238}\text{U}$  信号,  $^{235}\text{U}$  信号波动较大。

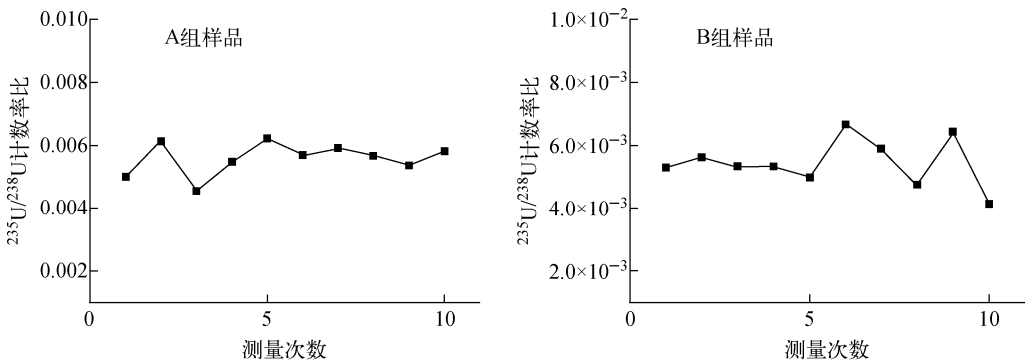


图 4 A、B 组铀含量最高样品中  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  值

Fig. 4 Ratio of  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  in hair samples with the highest uranium content in groups A and B

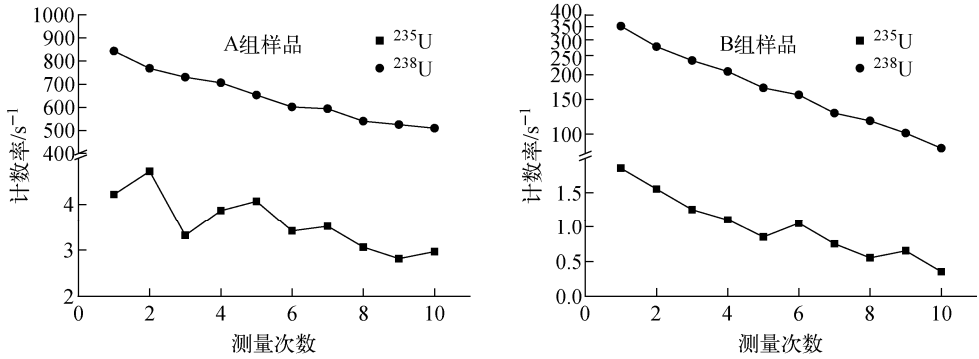


图5 A、B组中铀含量最高样品中<sup>235</sup>U、<sup>238</sup>U信号强度  
 Fig. 5 Signal intensity of <sup>235</sup>U and <sup>238</sup>U in hair samples with the highest uranium content in groups A and B

结合实际测量过程与图5数据,推测造成SIMS测量数据与MC-ICP-MS测量数据差距的原因有以下两点:1)缺少含铀毛发标准物质,未能对SIMS铀同位素测量结果进行质量歧视校正;2)样品中<sup>235</sup>U含量过低,受本底信号影响较大,导致SIMS测得<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U比值较大。

调节SIMS测量模式为图像扫描,鼠毛扫描过程中发现样品中Ca<sup>+</sup>、CO<sub>2</sub><sup>+</sup>信号较强且比较稳定,因此同步扫描样品中Ca<sup>+</sup>、CO<sub>2</sub><sup>+</sup>分布并与U<sup>+</sup>作为对比,扫描结果示于图6。

图6中蓝色、黄色、红色代表信号强度依次递减。Ca<sup>+</sup>、CO<sub>2</sub><sup>+</sup>、U<sup>+</sup>计数率分别达到1 000 000、10 000、600 s<sup>-1</sup>。与此同时,鼠毛周边空白样品靶区域离子计数率低于1 s<sup>-1</sup>,证明样品靶表面镀铜对U测量产生的干扰较小。对比Ca<sup>+</sup>、CO<sub>2</sub><sup>+</sup>、U<sup>+</sup>分布图像,不难发现,鼠毛中Ca、CO<sub>2</sub>、U富集区域有较高重合度。这是由于毛发中金属元素多与蛋白质、黑色素等有机成分的

结合态存在,毛发中金属元素的分布通常与C、S等元素的分布相关<sup>[18]</sup>。根据该测量结果,对毛发中低含量元素进行SIMS分析时,可通过扫描找到样品中含量较高元素如Ca、C的富集区域,随后缩小一次离子束轰击范围,对该区域含量较低元素进一步进行深度剖析。

对同一根鼠毛发根与发梢中U<sup>+</sup>分布进行扫描,结果示于图7,相同仪器条件下发根与发梢扫描所得铀离子信号强度分别为6.32×10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>和5.50×10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>,发根铀信号强于发梢,表明毛囊及根部毛发中铀含量高于发梢。毛发中微量元素来源通常可以分为内源性来源和外源性来源两类,其中内源性来源主要是生物体内的代谢<sup>[19]</sup>。本实验中,溶液中铀经大鼠消化吸收后进入血液,在血液通过毛细血管进入毛囊与角蛋白分子结合进而蓄积在头发中。因此,鼠毛根部、毛囊部位铀含量高于发梢。由于目前尚无整根毛发标准物质,因此未对鼠毛中铀进行定量分析。

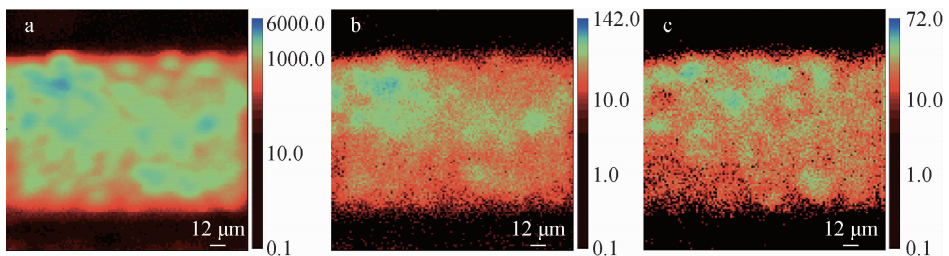


图6 鼠毛中Ca<sup>+</sup>(a)、CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(b)、U<sup>+</sup>(c)扫描图像  
 Fig. 6 Scanning images of Ca<sup>+</sup>(a), CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(b), U<sup>+</sup>(c)

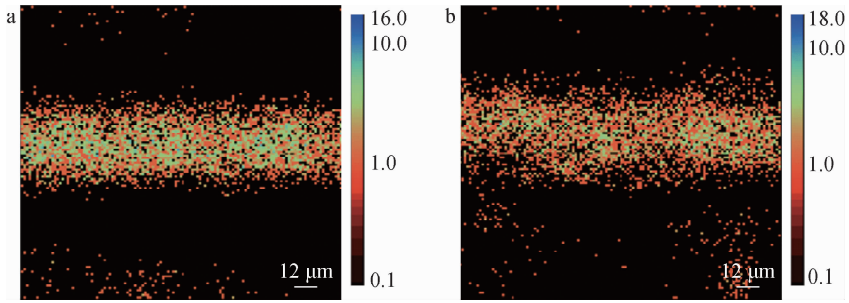


图7 发根(a)和发梢(b) $^{238}\text{U}$ 信号扫描图

Fig. 7  $^{238}\text{U}$  signal scanning map of hair root (a) and hair tip (b)

## 4 结论

本研究以大鼠毛发为实验对象,通过喂养大鼠贫铀溶液获得含铀量较高鼠毛样品,通过测量鼠毛中铀含量、铀分布及 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值初步建立了单根毛发中铀的SIMS微区分析方法,为毛发中铀的分析提供了技术支持。通过本研究,主要得出以下结论。

1) 大鼠毛发对铀元素具有蓄积作用,鼠毛中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值与所摄入溶液中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值相关;2) 镀铜毛发样品表面电荷积累现象得到明显缓解,且实际测量时所产生质量数238左右多原子离子较少,适用于毛发中铀的测量;3) 微区原位分析结果表明,鼠毛中U、Ca、C富集区域有较高重合,可通过扫描毛发中Ca、C分布富集区域定位U富集区域,进而对该区域进行深度剖析,当毛发中铀含量较低时,该方法可大幅缩短测量时间。

## 参考文献:

- [1] Hindin R, Brugge D, Panikkar B. Teratogenicity of depleted uranium aerosols: a review from an epidemiological perspective[J]. *Environmental Health*, 2005, 4(1): 17.
- [2] 田新军,刁春娜. 新疆地浸铀矿山环境影响分析与污染防治措施[J]. 铀矿冶, 2010(1): 31-34.  
Tian Xinjun, Diao Chunna. Analysis of environmental impact about in-situ leaching uranium mines of Xinjiang and measures of pollution prevention[J]. *Uranium Mining and metallurgy*, 2010(1): 31-34(in Chinese).
- [3] 谭绿贵,傅先兰,张鑫,等. 微量元素·人体健康·环境变化[J]. 微量元素与健康研究, 2005(4): 49-51.  
Tan Lvgui, Fu Xianlan, Zhang Xin, et al. Trace

element · human health · environment pollution and global change[J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2005(4): 49-51(in Chinese).

- [4] 夏敏. 必需微量元素的生理功能[J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20(3): 41-44.  
Xia Min. The biochemical and physiological action of trace elements[J]. *Studies of Trace Elements and Healths*, 2003, 20(3): 41-44(in Chinese).
- [5] Santos J S, Teixeira L S G, Santos W N L D, et al. Uranium determination using atomic spectroscopic techniques: an overview[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 674(2): 143-156.
- [6] Violante N, Senofonte O, Marsili G, et al. Human hair as a marker of pollution by chemical elements emitted by a thermoelectric power plant [J]. *Microchemical Journal*, 2000, 67 (1-3): 397-405.
- [7] Legrand M, Lam R, Jensenfontaine M, et al. Direct detection of mercury in single human hair strands by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19 (10): 1 287-1 288.
- [8] 居红芳. 碱溶法原子吸收光谱直接测定人发、指甲的微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22 (4): 681-684.  
Ju Hongfang. The direct AAS determination of micro elements in hair and nail by base-digestion [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 19(10): 1 287-1 288(in Chinese).
- [9] 周云,邢斌. 利用ICP-AES分析头发和指甲中微量元素快速评估学生的健康状况[J]. 微量元素与健康研究, 2008, 25(5): 13-15.  
Zhou Yun, Xing Bin. Determination of microelements in hair and fingernails by ICP-AES to

- investigate the health condition of university students quickly[J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2008, 25(5): 13-15(in Chinese).
- [10] 申治国,张仁利,徐新云,等. ICP-AES 和 ICP-MS 法测定头发中微量元素[J]. *实用预防医学*, 2004, 11(3): 444-445.  
Shen Zhiguo, Zhang Renli, Xu Xinyun, et al. Trace elements determination in hair by inductive coupled plasma atom emission spectrometry and mass spectrometry[J]. *Practical Preventive Medicine*, 2004, 11(3): 444-445(in Chinese).
- [11] Audinot J N, Schneider S, Yegles M, et al. Imaging of arsenic traces in human hair by nano-SIMS 50 [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 231-232: 490-496.
- [12] Legrand M, Lam R, Jensen-Fontaine M, et al. Direct detection of mercury in single human hair strands by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(10): 1 287.
- [13] 许涛,罗立强. 铅锌矿区居民头发中 Pb、Fe、Cu、Zn 元素的 SRXRF 微区分布分析与来源分析 [J]. *核技术*, 2011, 34(6): 427-432.  
Xu Tao, Luo Liqiang. SRXRF elemental mapping and source analysis of Pb, Fe, Cu and Zn in human hair from an inhabitant in a lead-zinc mining area[J]. *Nuclear Techniques*, 2011, 34(6): 427-432(in Chinese).
- [14] 邹洁琼,韦刚健,邓文峰,等. 利用二次离子质谱分析珊瑚的氧同位素组成[J]. *地球化学*, 2018, 47(3): 306-312(in Chinese).  
Zhou Qiongjie, Wei Gangjian, Deng Wenfeng, et al. Analysis of oxygen isotopic compositions of coral using secondary ion mass spectrometry[J]. *Geochimica*, 2018, 47(3): 306-312(in Chinese).
- [15] 秦俊法. 最近十年中国头发微量元素研究进展 [J]. *广东微量元素科学*, 2017, 24(3): 1-11.  
Qing Junfa. Progress of China hair trace element research in the past ten years[J]. *Guangdong Weiliang Yuansu Kexue*, 2017, 24(3): 1-11(in Chinese).
- [16] 张丹. 人发中 24 种无机元素的分析及其应用研究[D]. 苏州:苏州大学, 2012.
- [17] 骆如欣. 人发中 34 种无机元素的分析及其应用研究[D]. 苏州:苏州大学, 2013.
- [18] 胡卫民,郑星泉,洪琪. 利用放射性核素示踪技术对镉及铬与毛发结合机制的研究[J]. *中国预防医学杂志*, 2003, 4(4): 253-257.  
Hu Weiming, Zheng Xingquan, Hong Qi. Study of binding mechanism between endogenous and exogenous cadmium and chromium with hair by means of radioactive isotope labelling[J]. *China Preventive Medicine*, 2003, 4(4): 253-257 (in Chinese).
- [19] Cone E J. Mechanisms of drug incorporation into hair[J]. *Therapeutic Drug Monitoring*, 1996, 18(4): 438-43.