

# 中国成年男子脾脏中 8 种生物元素分析及两种消解方法比较研究\*

刘雅琼<sup>1</sup> 诸洪达<sup>2</sup> 欧阳荔<sup>1</sup> 王耐芬<sup>1</sup> 王京宇<sup>1</sup>

(1. 北京大学公共卫生学院 北京 100083)

(2. 中国医学科学院放射医学研究所 天津 300192)

**摘要** 在我国 4 个不同膳食类型地区, 采集 16 例急死正常成年男子尸体的脾脏样品。采用湿法和微波法消解样品。ICP-AES 直接测定样液中 K, Na, Mg, Ca, Zn, Fe, P, Ba; 内标元素钇补偿基体效应; 选择人发标准物质, GBW 09101 为质控盲样, 测得值与标准值基本符合, 方法简便、快速、灵敏和准确。微波法较湿法消化具有空白低、消解快的显著优点。

**关键词** 人体 脾脏 微波消解 ICP-AES 微量元素

## 引言

本工作是根据“中国成年男子元素摄入量与人体含量和辐射应用”国家自然科学基金项目而进行的。比较 2 种不同的样品制备方法, 同时用电感耦合等离子体发射光谱法研究脾脏组织中 8 种生物元素的快速测定并质控。观察 8 种生物元素在脾脏组织中的实际含量与分布。质控盲样为 GBW 09101 人发标准物质。分析结果表明脾脏组织的两种样品制备方法的分析结果均能真实反映脾脏中 K, Na, Mg, Ca, Zn, Fe, P, Ba 生物元素的浓度, 结果具有好的准确性和可比性。但微波消解的样品制备方法较湿法消解的制备方法效率提高 10 倍以上。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

北京精工科创海光有限公司生产的台式 SPS8000 型单道扫描型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)。

微波消解系统: 德国 Berghot 公司生产的 MWS-2 型微波消解仪。

混合标准储备液 1mg/mL (购自美国 SPEC 公司 XCCC-13A)。

混合标准工作溶液: 吸取混合标准储备溶液 (1mg/mL) 0.25mL 于 25mL 容量瓶并用 1% 硝酸溶液定容摇匀为 10 $\mu$ g/mL, 再用 1% 硝酸溶液逐级稀释; 配制标准工作溶液, 浓度分别为 0.1 $\mu$ g/mL, 0.5 $\mu$ g/mL, 1 $\mu$ g/mL, 5 $\mu$ g/mL, 10 $\mu$ g/mL。

内标元素 Y: 由国家标准物质研究中心提供。

硝酸 (BV- III 超净高纯), 过氧化氢 (BV- III

超净高纯), 高氯酸 (优级纯), 高纯水 (18M $\Omega$ ), 氩气 (高纯)。

### 1.2 样品

由天津中国医学科学院放射医学研究所负责采集制备。选择我国南、北方四个不同膳食类型地区 (北京、江苏、山西、四川), 采集 16 例急死正常成年男子 (20~50 岁) 尸体的脾脏样品, 所有入选者, 生前健康, 无吸烟史, 无吸毒和化工职业史, 均为真空冷冻干燥处理后的粉状样品。

### 1.3 样品液制备

**1.3.1 湿法消解法** 准确称取 0.5000g 样品, 置于石英杯中, 加入消解用混酸 (HNO<sub>3</sub> : HClO<sub>4</sub>) 适量, 放置 12h 后, 于控温电热板加热消解至终点, 赶酸, 定容。质控盲样和空白于样品同步操作。测定前适度稀释待测。

**1.3.2 微波消解法** 准确称取适量样品, 置于石英杯中, 加入硝酸 1.5mL, 放置过夜后, 加入 0.5mL 过氧化氢, 置于微波炉消解 (见表 1)。

表 1 微波消解步骤

步骤	微波功率 (%)	温度 (°C)	消解时间 (min)
1	50	150	15
2	70	180	10
3	40	100	5

### 1.4 仪器测定

测定前选择仪器最佳条件: 入射功率: 1.2kW; 氩气流量: 冷却气 15L/min, 辅助气 0.6L/min, 雾化室气 0.8L/min; 载气 0.4L/min; 波长范围: 175~800nm; 分辨率: 0.009nm。

在最佳条件下分别测试空白、标准、质控盲样、样品, 并选用 Y 为内标进行定量分析。

\*基金项目: 国家自然科学基金资助 (39970234)

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析波长的选择及标准曲线

利用发射光谱多谱线同时测定的特征和光谱仪同步背景校正功能,对每个被测元素选择3条谱线进行测定,综合分析强度,干扰情况及稳定性,选择强度大,谱线干扰少,精密度高的分析线,同时用Y做内标可补偿基体效应。曲线线性良好,  $r > 0.999$  (见表2)。

表2 元素的分析波长、标准工作曲线

元素	分析波长 (nm)	标准工作曲线	r
K	766.490	$Y = 0.1663X - 0.0203$	0.9993
Na	589.592	$Y = 3.8938X - 0.2897$	0.9992
Mg	280.270	$Y = 0.138X + 0.0065$	0.9996
Ca	422.673	$Y = 0.1345X + 0.0023$	0.9997
Zn	213.856	$Y = 0.7934X + 0.0009$	0.9999
Fe	259.940	$Y = 4.4927X + 0.1688$	0.9998
P	213.618	$Y = 0.0356X - 0.0026$	0.9999
Ba	455.403	$Y = 0.163X - 0.0385$	0.9999

### 2.2 检出限

1% HNO<sub>3</sub> 空白溶液测定11次结果的3倍标准偏差所相对应的浓度值 (见表3)。

表3 检出限测定结果

元素	K	Na	Mg	Ca	Zn	Fe	P	Ba
检出限 (ng/mL)	0.96	10.0	2.32	0.26	1.85	1.15	27.0	0.11

### 2.3 准确度与精密度

为比较两种消解方法的准确度和精密度,平行分析测定6份国家标准物质,作为质控盲样的考查方法 (见表4)。表4说明结果与标准值基本相符,说明方法准确可靠。

表4 质控盲样 GBW09101 中8种元素的含量分析\*

元素	湿法消解		微波法消解	
	测得值	标准值	测得值	标准值
K	11.0 ± 1.0	(11.8)**	12.0 ± 1.9	(11.8)**
Na	261.0 ± 4.9	266 ± 12	265.9 ± 15	266 ± 12
Ca	1111.0 ± 98.5	1090 ± 72	1054.9 ± 38	1090 ± 72
Mg	110.6 ± 15.8	105 ± 6	103.3 ± 3	105 ± 6
Fe	74.6 ± 10.4	71.2 ± 6.6	71.2 ± 3	71.2 ± 6.6
Zn	187.1 ± 3.8	189 ± 8	185 ± 6	189 ± 8
P	175.3 ± 16.2	(184)**	178.7 ± 10	(184)**
Ba	5.61 ± 0.28	(5.41)**	5.61 ± 0.14	(5.41)**

\*单位为 μg/g, n=6; \*\*为参考值

### 2.4 空白分析

采用湿法消解和微波消解样品同步所做的空白溶液分析结果,采用中位数作为浓度代表值 (见表5)。由表5可知,2种不同的消化方法制备的样品空白溶液,结果表明测定元素Mg、Ca、Zn、Na、

P时有显著性差异 ( $P < 0.05$ )。

表5 空白样品两种消解方法测定值比较 (n = 6)

元素	湿法消解测定值 (ng/mL)	微波炉消解测定值 (ng/mL)	P 值
K	52.02	56.43	0.97
Na	36.92	-0.5	0.049
Mg	6.29	-2.99	0.031
Ca	66.7	23.7	0.009
Zn	15.65	4.87	0.012
Fe	-3.84	-3.89	0.18
P	56.0	29.0	0.016
Ba	1.17	1.04	0.86

### 2.5 脾脏样品分析

采用湿法消解和微波消解16例人体脾脏的样品溶液分析结果,采用中位数作为浓度代表值 (见表6)。表6所示,2种不同的消化方法制备的样品溶液,测定结果无显著性差异 ( $P > 0.05$ )。

表6 脾脏样品两种消解方法测定值比较 (n = 6)\*

元素	湿法消解测定值 (中位数)	微波炉消解测定值 (中位数)	P 值
K	7.92	7.79	0.73
Na	3.31	3.27	0.34
Mg	0.67	0.72	0.23
Ca	0.38	0.37	0.80
Zn	0.083	0.085	0.58
Fe	1.12	1.12	0.24
P	4.23	4.18	0.70
Ba	0.36	0.36	0.80

\*以干重计mg/g

## 3 小结

应用 ICP - AES 技术对脾脏组织中 K, Na, Mg, Ca, Zn, Fe, P, Ba 的含量测定, 所获结果灵敏度高, 谱线简单, 干扰少, 准确快速是本仪器的主要特点。也是人体生物样品、环境样品中微量元素常规分析的最好方法。

实验结果表明, 两种消解方法结果基本一致。生物样品的消解 (样品预制备或样品前处理) 是将各种状态的样品, 转变为适合于分析的溶液 (要特别注意这一过程的元素沾污和丢失), 应用到仪器分析的首要环节。湿法消解是实验室应用最经典最普通的一种破坏有机物的消解方法; 微波消解是一种新的消解技术。研究结果表明, 两种消解方法结果基本一致。但微波消解法与湿法消解法相比, 具有显著降低空白和缩短时间 (微波消解样品需要

(下转第33页)

柱, 如 DB-1、HP-5 低极性柱, 各溶剂峰分离度不好, 峰形较差。DB-35MS 中等极性柱, DMF 峰形较差, 重现性不好。采用 DB-Wax 极性柱, 各峰能达到基线分离, 重现性好, 空白溶剂 DMSO 无干扰, 适合于各溶剂的分离分析。

#### 参考文献

- 1 国家药典委员会编. 中国药典·二部 [S], 北京: 化学工业出版社, 2005, 附录:54
- 2 周海均. 药品注册的国际技术要求·质量部分 [M], 北京: 人民卫生出版社, 2001

## Determination of methanol, acetic acid and dimethylformamide in benzotriazine derivate by capillary gas chromatography

Xiao Bingkun Huang Rongqing Yang Jianyun Dong Junxing

(Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100850)

**Abstract** To establish a method for determination of three residual solvents in benzotriazine derivate (Tir). The residual solvents which are methanol, acetic acid and N,N-dimethylformamide (DMF) were quantitatively determined by capillary GC on DB-Wax column, Dimethyl Sulfoxide as solvent media, with FID detector. Three residual solvents were completely separated. There was a good linearity( $r \geq 0.999$ ). The detected limits of methanol, acetic acid and DMF were 0.4, 2.1, 1.0ng; the RSD of precision was less than 3%; the average recovery rate of the preparation was in the range of 96.0%~104.0%. The method is simple, sensitive and accurate and can be used for the quality control of Tir.

**Key words** Benzotriazine derivate Residual solvents Capillary gas chromatography

(上接第30页)

30min, 湿法消解样品需要 6h) 的优点, 是生物监测痕量多元素分析中样品制备的首选技术。

#### 参考文献

- 1 王夔主编. 生物链中的循环过程, 生命科学中的微量元素第 2 版 [M], 北京: 中国计量出版社, 1996
- 2 尹刚, 张玲, 尹振尧等. 脐血及母血 10 种元素的测定分析 [J], 中国煤炭工业医学杂志, 1998, 18 (6): 569 ~ 570
- 3 邓旭旗, 钟志光, 孔颜等. ICP-AES 分析猪肝、猪肉中痕量稀土元素 [J], 光谱实验室, 2002, 19 (1): 60 ~ 64
- 4 彭荣飞, 甘平胜, 黄聪. ICP-MS 直接测定儿童全血中 Pb, Cd, Cu, Zn, Mn, Fe 和 Ca [J], 中国卫生检验杂志, 2006, 16 (11): 1303 ~ 1304, 1309
- 5 刘虎生, 邵宏翔编著. 碰撞/反应池技术, 电感耦合等离子体质谱技术与应用 [M], 北京: 化学工业出版社, 2005
- 6 程义勇, 蒋与刚编著. 生物医学微量元素数据手册 [M], 天津: 天津科学技术出版社, 1994

## Determination of 8 biological elements in spleen of chinese adult man and comparison of two digesting assays

Liu Yaqiong<sup>1</sup> Zhu Hongda<sup>2</sup> Ou Yangli<sup>1</sup> Wang Naifen<sup>1</sup> Wang Jingyu<sup>1</sup>

(1.Public Health College, Peking University, Beijing 100083)

(2.Institute of Radiation Medicine, Chinese Academy of Medical Science, Tianjin 300192)

**Abstract** Human spleen samples were obtained in autopsy from 16 subjects died suddenly, who were healthy, normal before death and lived in 4 different areas with different dietary types in China. The samples were digested with wet digesting and microwave digesting assays before determination. The solution was directly analyzed by ICP-AES for the determination of K, Na, Mg, Ca, Zn, Fe, P and Ba with Yttrium internal calibration. Reference material of human hair GBW 09101 was analyzed by the described method. The analytical values of standard reference material showed closed agreement with the reference values. The method is simple, rapid, sensitive and accurate. Microwave digesting assay has the advantage of lower baseline and more rapid in digesting compared to that of wet digesting assay.

**Key words** Human spleen Microwave digesting ICP-AES Micro-quantity elements