

研究简报

貉被毛中微量元素的 ICP-AES分析

王松君¹, 王璞珺², 常平³, 侯天平⁴

(1 苏州科技学院 化学与生物工程学院, 江苏 苏州 215011; 2 吉林大学 地球科学学院, 长春 130061;
3 吉林大学 地球勘探科学与技术学院, 长春 130061; 4 吉林工程技术师范学院 信息工程学院, 长春 130052)

摘要: 采用低温干灰化法制备样品, 用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)法同时分析毛皮动物貉的被毛组织中多种微量元素. Ba, Be, Cd, Si, Y, Zr的测定下限为 1.0~9.0 ng/g 级, B, Fe, La, Mg, Mo, Ni, Ti, Co, Cr, Cu, Sr, V, Zr的测定下限为 0.01~0.09 μg/g 级, In, Th, P, Pb的测定下限为 0.13~0.23 μg/g 级, Nb为 1.08 μg/g 级. 经国家人发标准物质 (GBW07601)验证, 测得该方法相对误差为 0.83%~9.59%, 相对标准偏差为 0.81%~5.20%, 各项检测指标均能满足生物样品检测要求. 分别测得健康种貉、自咬症轻重病貉被毛中的 22种微量元素, 健康貉的 B, Co, Cr, Ni 微量元素含量明显高于病貉, 而 Al, Ba, Be, Cd, Mo, Pb, Sr, Ti, Zr元素含量较低.

关键词: 貉; 被毛组织; 电感耦合等离子体原子发射光谱; 微量元素

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5489(2008)05-0988-04

Analysis of Trace Elements in Fur of Nyctereutes by ICP-AES

WANG Songjun¹, WANG Puju², CHANG Ping³, HOU Tianping⁴

(1 College of Chemistry and Bioengineering Suzhou University of Science and Technology Suzhou 215011
Jiangsu Province China; 2 College of Earth Science Jilin University Changchun 130061 China;
3 College of Geoporation Science and Technology Jilin University Changchun 130061 China;
4 School of Information Engineering Jilin Teachers Institute of Engineering and Technology Changchun 130052 China)

Abstract: The sample was prepared by low temperature dry ashing. Trace elements of fur tissue on fur bearing animal (suid racoon) were simultaneously analysed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The lowest quantitative determinable concentrations are between 1.0~9.0 ng/g grade for trace elements Ba, Be, Cd, Si, Y and Zr, and are between 0.01~0.09 μg/g grade for microelement B, Fe, La, Mg, Mo, Ni, Ti, Co, Cr, Cu, Sr, V and Zr, and are between 0.13~0.23 μg/g grade for In, Th, P and Pb. The lowest quantitative determinable concentration of Nb is 1.08 μg/g. This method was verified by national hair standards GBW07601. The relative error is between 0.83%~9.59%. The relative standard deviation is between 0.81%~5.20%. The 22 elements were analysed for the fur of health and illness suid racoon. The contents of elements B, Co, Cr and Ni of the health suid racoon are apparently higher than the corresponding ones of illness suid racoon. The content of elements Al, Ba, Be, Cd, Mo, Pb, Sr, Ti and Zr of the health suid racoon were lower than the corresponding ones of illness suid racoon. The determination data satisfy the standards of biological sample analysis.

Key words: Nyctereutes; fur tissue; ICP-AES; trace element

收稿日期: 2007-10-31

作者简介: 王松君 (1956~), 女, 汉族, 博士, 高级实验师, 从事等离子体光谱仪器分析的研究, E-mail: wangsongjun@sina.com

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 973 项目基金 (批准号: 2006CB701403-03)

貉是一种毛皮动物, 貉皮是制裘的主要原料, 其特点是毛长绒厚, 保暖性强, 色泽匀称及外观华丽^[1]。近年来, 随着分析仪器和技术的不断改善^[2~6], 人们对动物被毛中微量元素与动物身体健康和疾病的关系有了进一步的认识, 毛皮动物的繁殖饲养、成长及毛皮质量都与动物体内微量元素含量密切相关^[7,8]。目前, 有关貉被毛微量元素分析的研究尚未见文献报道。本文利用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法对貉被毛中多种微量元素同时测定, 该方法具有快速、准确、检出限低和多元素同时测试的优点, 本方法的建立将为毛皮动物的饲养、繁殖和疾病防治提供科学依据。

1 实验

1.1 仪器与试剂 美国 Jarrell-Ash 公司 750 型 ICP-AES 测试仪, 带有自动扣背景光谱移位器系统和实时测控操作系统, 计算机控制分析程序和数据处理, 分析结果自动存储打印。仪器工作参数列于表 1。单元素标准贮备液为光谱纯试剂, 质量浓度为 1 g/L。采用人工模拟生物样品基体匹配法配制标准溶液, 加入一定量的基体元素 Ca 以保证标准溶液体系与生物样品基体尽可能一致, 减少基体元素的干扰。按表 2 配制标准混合溶液。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Parameters of the instrument

仪器配置	工作参数	仪器配置	工作参数
RF 高频发生器的入射功率	1.15 kW	RF 高频发生器的反射功率	< 5 W
等离子体炬管	三同心石英管	雾化器	高盐雾化器
蠕动泵送样	750 r/min	感应线圈	水冷、铜质
冷却气流量	16 L/min	样品提升量	3 mL/min
辅助气流量 (ICP 点燃关闭)	1 L/min	载气流量	0.5 L/min

表 2 标准溶液浓度 ($\mu\text{g/mL}$)

Table 2 Standard solution concentration ($\mu\text{g/mL}$)

标准溶液	待测元素							
标准溶液 1	0.00							
标准溶液 2	P	Ba	Cr	La	V	Y	B	In
c	15.00	11.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
标准溶液 3	Ca	Mg	Mn	Co	Cu	Pb	Zn	Cd
c	16.00	12.50	12.00	10.00	11.00	10.00	11.00	12.00
标准溶液 4	Al	Fe	Ti	Be	Mo	Ni	Sr	Zr
c	10.60	13.00	10.00	10.00	5.00	13.00	13.00	10.00

1.2 样品的采集与处理 貉被毛样品采自吉林省供销科研所农安种貉场。健康貉、轻度自咬症和重度自咬症 3 种类型貉的被毛各 20 例, 采集部位均为貉体发病部位, 距离貉体约 0.5 m 处的被毛。

将貉被毛样品分别用质量分数为 20% 的中性洗涤剂溶液浸泡 60 min。超声波清洗器清洗 15 min。再用清水冲洗干净, 自然晾干后用乙醚浸泡脱脂 24 h。取出晾干, 剪碎、编号保存在干燥器中, 备用。

称取 1.000 g 貉被毛样品于石英坩埚中, 置于马弗炉中从低温逐渐升温至 200 °C, 炉门微开保持约 30 min。继续升至 300 °C, 保持至黑烟冒尽, 逐渐升温至 550 °C, 关上炉门保持约 4 h。样品灰化完全呈灰白色, 加 1.00 mL 硝酸溶解灰份, 用去离子水定容于 10 mL 容量瓶中, 摇匀, 待测。

1.3 测定方法 点燃等离子体光源预热 0.5 h 后, 将仪器各参数调试到最佳测试状态, 进行 Hg 灯描述, 元素标准化, 蠕动泵送样, 试样在激发过程中各元素产生特征辐射, 经分光系统分光, 由光电元件接收后转变为电信号而被记录, 根据试样中被测元素浓度与谱线强度存在的正比关系, 计算机自动记录求得未知试样中各元素的浓度值。

2 结果与讨论

2.1 方法测定限 以基体试剂空白溶液为检测样本, 以测量的标准偏差 6 倍确定方法测定限。

Ba, Be, Cd, Si, Y, Zn 的测定下限为 1.0 ~ 9.0 ng/g 级, B, Fe, La, Mg, Mo, Ni, Ti, Co, Cr, Cu, Sr, V, Zr 的测定下限为 0.01 ~ 0.09 $\mu\text{g/g}$ 级, In, Th, P, Pb 的测定下限为 0.13 ~ 0.23 $\mu\text{g/g}$ 级, 大于 1 的只有 Nb。

是 1.08 μg/g 级, 22 个元素的测定下限均在 ng/g~μg/g 级, 完全可以满足生物样品检测的要求.

2.2 方法准确度和精密度实验 准确称取 0.5000 g 人发标准物质 GBW07601, 平行 11 份, 按 1.2 样品的处理方法灰化标准试样, 制备待测溶液, 标准物质检测元素、推荐值和检测数据测量平均值、相对误差(RE%)、标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD%)列于表 3

表 3 准确度和精密度检测数据 (n=11 μg/g)

Table 3 Data of accuracy and precision (n=11 μg/g)

元素	推荐值	平均值	RE(%)	SD	RSD(%)	元素	推荐值	平均值	RE(%)	SD	RSD(%)
Fe	54	53	1.85	0.64	1.21	La	0.049	0.045	8.16	0.0018	4.00
Ca	2900	2868	1.10	72.3	2.52	Mn	6.3	6.1	3.17	0.061	1.00
Mg	360	357	0.83	4.96	1.39	Mo	0.073	0.066	9.59	0.0034	5.15
B	1.3	1.2	7.68	0.011	0.92	Ni	0.83	0.76	8.43	0.029	3.82
Ba	17	16	5.88	0.13	0.81	P	170	167	1.76	3.34	2.00
Be	0.063	0.057	9.52	0.0029	5.09	Pb	8.8	8.09	8.07	0.41	5.07
Cd	0.11	0.10	9.09	0.0052	5.20	Sr	24	23.7	1.25	0.24	1.01
Co	0.071	0.067	5.63	0.0021	3.13	Ti	2.7	2.58	4.44	0.11	4.26
Cr	0.37	0.34	8.11	0.017	5.00	Y	0.084	0.078	7.14	0.0025	3.21
Cu	10.6	10.3	2.83	0.25	2.42	Zn	190	193	1.58	1.74	0.90

测量方法的准确度为 0.83%~9.59%, 大部分元素的测量误差小于 5%, 只有含量较低的元素测量误差大于 5%. 测量方法的精密度为 0.81%~5.20%, 绝大部分元素测量方法的相对标准偏差小于 5%, 含量较低元素的相对标准偏差大于 5%.

2.3 种貉被毛样品微量元素测定 取健康种貉、轻度自咬症和重度自咬症 3 种类型的貉被毛各 20 例, 按 1.2 样品处理方法制备试液, 测得各元素平均值列于表 4

表 4 种貉被毛分析结果 (n=20 μg/g)

Table 4 Results of fur of Nyctereutes (n=20 μg/g)

元素	Al	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg
健康	1.108	55.7	23.2	<LQD	5.672	0.08	5.32	108	45.3	1.87	1.65
自咬症轻	3.628	36.6	41.8	0.11	5.435	0.26	<LQD	3.23	40.2	1.43	1.46
自咬症重	1.879	31.8	32.9	0.14	5.147	0.42	<LQD	1.12	70.1	1.18	1.21
元素	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Sr	Ti	V	Y	Zn	Zr
健康	30.2	0.10	19.6	1.56	1.03	22.5	152	<LQD	<LQD	623	12.6
自咬症轻	10.6	0.56	1.36	1.18	4.23	45.8	415	3.24	3.46	665	24.8
自咬症重	40.5	0.36	1.42	1.85	1.66	33.6	309	<LQD	<LQD	312	28.2

2.4 种貉被毛中微量元素的评价 微量元素在动物体中具有十分重要的作用, 并且在不同生理阶段, 某些元素又具有特殊的作用. 这些元素在动物体中只有在某一适当浓度下才能使机体正常进行各项生命活动, 当机体完全缺乏生命所必须的某种元素时, 可导致动物死亡; 但一种元素过量又会引起机体内代谢的紊乱.

研究发现, 在野生状态下, 没有发现毛皮动物的自咬现象, 因为毛皮动物的嗅觉十分灵敏, 能够嗅出地下很深处的营养物质, 营养元素一旦缺乏时, 毛皮动物自身就能够通过采食相应的富含物进行补充. 因此, 貉自咬症的病因主要是貉体内微量元素缺乏或比例不平衡等因素所致^[1].

比较表 4 数据可见, 健康貉的 B, Co, Cr, Ni 微量元素含量均明显高于病貉. 尤其是 Cr 健康貉高于病貉两个数量级, C 是酶的激活剂, 这些酶大多数与蛋白质、脂肪和碳水化合物的能量代谢有关; Cr 还可激活胰岛素; C 是核酸 (DNA 和 RNA) 的稳定剂, C 和其他必需元素能稳定核酸 (主要是 RNA), 防止其结构受到破坏. 因此, 可以理论上推测, C 可防止细胞内基因的突变, 即防止癌症和类似疾病的发展^[1].

健康貉的 Al, Ba, Be, Cd, Mo, Pb, Sr, Ti, Zn 元素含量较低. Al, Cd, Pb 是有害元素, 健康貉体内其含量低, 符合正常的生长规律.

健康貉被毛中微量元素 Mn、Cu、Zn 的含量介于轻重病貉之间, 表明貉子体内微量元素的含量应该有一个临界点, 高于或低于这一临界点都会引起种貉病变。

常量元素 Ca、Fe、Mg、P 的差别不大, 基本上在同一数量级。另外, 元素 V 和 Y 无明显规律。现代生物医学研究表明, 各种微量元素在增强肌体的免疫机能方面具有重要的生理作用。可见, 种貉被毛中微量元素的分析从理论上可以提供科学数据^[5,6], 对毛皮动物的饲养和繁殖具有指导意义。

参 考 文 献

- [1] 侯天平. 养貉 [M]. 北京: 中国商业出版社, 1989
- [2] WANG Song jun, CHANG Ping, GAN Shu cai et al. Determination of Rare Earth Elements in the Ash of Plant by Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy [J]. Journal of Jilin University Science Edition, 2004, 42(3): 455-457. (王松君, 常平, 甘树才, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定植物灰分中稀土元素 [J]. 吉林大学学报: 理学版, 2004, 42(3): 455-457.)
- [3] WANG Song jun, CHANG Ping, WANG Pu jun et al. The Method of Determination Nine Kinds Elements in Sphalerite by ICP-AES [J]. Journal of Jilin University Science Edition, 2006, 44(6): 993-996. (王松君, 常平, 王璞珺, 等. ICP-AES 测定闪锌矿中 9 种元素的方法 [J]. 吉林大学学报: 理学版, 2006, 44(6): 993-996.)
- [4] WANG Song jun, CHANG Ping. Simultaneous Determination of Multiple Element in Hair, Blood, Saliva and Toothstone by Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy [J]. Chinese Journal of Spectroscopy and Spectral Analysis, 1992, 12(1): 79-82. (王松君, 常平. ICP-AES 法测定人发、血液、唾液、牙石中多种元素 [J]. 光谱学与光谱分析, 1992, 12(1): 79-82.)
- [5] Rahil Khazen R, Bokann B, J Myking A et al. Multi element Analysis of Trace Element Levels in Human Autopsy Tissues by Using Inductively Coupled Atomic Emission Spectrometry Technique (ICP-AES) [J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2002, 16(1): 15-25.
- [6] Lin K L. Recent Developments in Trace Element Analysis by ICP-AES and ICP-MS with Particular Reference to Geological and Environmental Samples [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2005, 29(1): 7-22.
- [7] WEN Yu tian, FU Qi ru, HENG Hou zhi et al. Primary Analysis of the Trace Element of Giant Pandas Hair [J]. Journal of the Nanchong Teacher's College Natural Sciences Edition, 1987, 8(1): 55-60. (温玉田, 付其如, 彭厚志, 等. 大熊猫毛发中微量元素初析 [J]. 南充师范学院学报: 自然科学版, 1987, 8(1): 55-60.)
- [8] LI Ji biao. Studies of Structures on Hairs of Nyctereutes Procyonoides and Eds Analysis [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2000, 17(4): 400-402. (李纪标. 貉被毛的电镜观察和 X 射线能谱分析 [J]. 光谱实验室, 2000, 17(4): 400-402.)