

含油脂量高的生物样品的消化及其元素的测定

杨 先 和

(北京市中药科学研究所)

提 要

油脂样品,尤其是含油脂量高的生物样品,很难消化。目前还没有一种简便易行的通用方法。本文对此类样品,提出了碳化—消化法。该法较彻底地解决了油脂样品的消化,并适用于所有含油脂的生物样品。这为油脂样品中元素含量的测定,开辟了一条新的途径。通过用冷原子荧光测汞仪测定油脂样品中汞含量,说明本法不仅操作简便,而且用于回收汞这类极易挥发的物质,也能得到满意的结果。

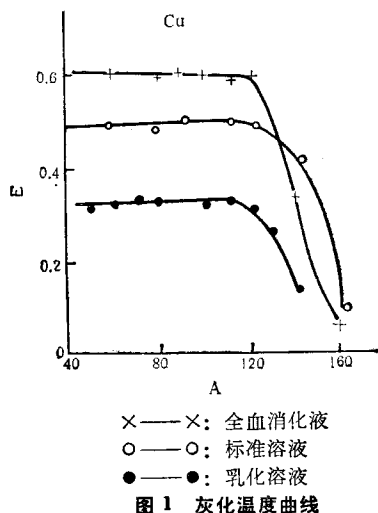
生物样品组成复杂,基体干扰比较大,因而其元素含量测定的成败,很大程度上取决于消化方法是否合适。现有生物样品的消化方法大体可分为干灰化、低温灰化和湿法消化。这三种方法,对于含油脂量高的生物样品的消化都是比较困难的。为达到消化油脂的目的,常常采用高温氧化及混合酸消化等手段^[2]。这些消化方法不仅操作难度大,而且试剂用量多、空白高。对某些元素的测定是很难保证其回收的。尤其是含油脂量较高的生物样品中油脂含量各异,目前还没有一个通用简便易行的消化方法。

本文提出了含油脂量高的生物样品的乳化法、碳化-消化法及用 H_2O_2 - HNO_3 消化后直接测定元素含量的方法。这些方法具有通用性,而且操作简便、试剂用量少,可适用于干枯生物体和生物活体,样品均不需要干燥、破碎等预处理。这不仅完全避免了样品在预处理过程中带进的污染和损失,而且需样量少,便于活体取样。

一、乳 化 法

将样品放入聚四氟乙烯密封罐内,并加入 H_2O_2 及 HNO_3 于 150°C 保温二小时^[1],使样品中除油脂以外的其他成份先被消化掉。然后再于消化液内加入少量浓氨水,使溶液 $\text{pH} \geq 7$,于 90°C 保温一小时,便可得到稳定均匀的水溶性乳化液。该乳化液能长期保存,它可借助于原子吸收、原子荧光及 ICP (等离子体发射光谱) 等仪器的高温,来完成其最后的氧化消化。

图 1 是在原子吸收仪上测得的全血消化溶液、标准溶液及乳化液中铜的灰化温度曲线。从图 1 看出,乳化液与标准溶液具有相同的灰化温度曲线,当灰化电流从 40A 升到 130A 时,曲线一直处于平台状态。说明乳化液能够借助于



石墨炉的高温，达到消除有机物基体干扰的作用。但乳化液具有改变和破坏热解石墨管性能的作用。使石墨管灵敏度降低，热解层受到破坏。因此乳化液最好只用于 ICP 及火焰原子吸收等仪器的测定。

二、碳化-消化法

乳化法较简便，它使样品成为一种稳定均匀的乳液聚合物，但并没有使油脂样品完全消化，还必须依赖于仪器的高温，才能完成其最后的消化。因此乳化液就不能用于冷原子荧光及比色等方法的测定，故具有一定的局限性。

油脂虽然很难被氧化，却能被浓硫酸脱水而碳化，而浓硫酸还能够从一些不含水的有机化合物中，夺取与水份组成相当的氢和氧，使其碳化。油脂经脱水碳化以后，则很容易被 H₂O₂ 及 HNO₃ 彻底氧化。

本法是将油脂样品放入密封罐坩埚内，按每 0.1g 油脂加 1ml 浓 H₂SO₄ 的比例，加入适量的 H₂SO₄，再加 HNO₃ 1 滴，盖紧盖，于 150℃—160℃ 保温三小时，即可将油脂全部碳化完全。待其冷却后开盖，于坩埚内再加入

数滴 HNO₃ 及约三倍 (v/v) H₂SO₄，用量的 H₂O₂，盖紧盖于 150℃ 保温二小时，即可得到清澈、透明、无色的消化液。

在碳化时坩埚内不应有残留水，否则影响碳化效果。对于含油脂量不很高的样品，H₂SO₄ 用量可适当减少。碳化时加入 1 滴 HNO₃ 不仅可以增强氧化性，而且可以防止碳化物成干固状。但 HNO₃ 用量也不宜过多，因为 H₂SO₄ 能置换 HNO₃，过量的 HNO₃ 在开盖时将产生大量的 NO₂，污染操作人员。在消化时，H₂O₂ 的用量也不能少于 H₂SO₄ 用量的三倍 (v/v)，否则碳化物氧化不完全，消化液呈黄色。

本法消化油脂样品，仅在 150℃—160℃ 下密封保温三小时，因此它对元素含量的测定具有回收率高、空白值低、操作简便等优点。即使汞这类极易挥发的元素，也能得到满意的回收。

表 1 是分别取七份 0.100g 猪板油于密封罐坩埚内，再于各坩埚内加入 5ng Hg，按本法先用 H₂SO₄ 碳化后，再加 H₂O₂ 及 HNO₃ 消化。并用冷原子荧光测汞仪测定其回收的结果。

由表 1 所列数据算出平均回收率为 98.0%，

表 1

样品名称	猪 板 油							
样品重 (g)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
加入汞量 (ng)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.0
回收量 (ng)	5.5	5.4	5.3	6.0	5.4	5.7	6.0	0.7

表 2

样品名称	猪 板 油				
样品量 (g)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
加入汞量 (ng)	0.0	2.5	5.0	10.0	15.0
回收量 (ng)	0.8	3.3	5.5	10.8	14.5
回收率 (%)		101.2	94.0	100.3	91.5

表 3

样 品 名 称	汞中毒小鼠脂肪样品编号		
	1	2	3
碳化-消化后所测汞含量 ($\mu\text{g/g}$)	0.260	0.304	0.286
直接用 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HNO}_3$ 消化后所测汞含量 ($\mu\text{g/g}$)	0.241	0.306	0.310

表 4

样品名称	猪 板 油				
样品重 (g)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
加入汞量 (ng)	0.0	2.5	5.0	10.0	15.0
回收汞量 (ng)	0.5	3.2	5.2	10.8	15.2
回收率 (%)		108.0	94.0	103.0	98.0

标准偏差系数为 5.2%。

表 2 是按同样的条件,测定加入不同汞量后的回收率。

由表 1、表 2 所列数据看出碳化-消化法测定汞,其回收率高。

三 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HNO}_3$ 消化后直接测定

油脂之所以很难被 H_2O_2 及 HNO_3 氧化彻底,是由于油脂分子的碳碳键之间结合十分牢固。但某些元素与油脂的结合并不十分牢固,如汞。因此 H_2O_2 及 HNO_3 虽不能将油脂氧化彻底,但通过实验说明,它却能使汞从油脂中分解出来。

表 3 是取经汞蒸气中毒后的小鼠脂肪,分别按本法先用 H_2SO_4 碳化后,再用 H_2O_2 及 HNO_3 消化,然后取消化液测定其汞含量,并与样品不经 H_2SO_4 碳化,而直接用 H_2O_2 及 HNO_3 消化后,取其消化液测定汞含量进行比较。

由表 3 可见,对于油脂样品中汞的测定,样品可以直接用 H_2O_2 及 HNO_3 消化后测定汞

含量,而不需要经过 H_2SO_4 碳化。

表 4 是于密封罐坩埚内加入 0.100g 猪板油,再于各坩埚内分别加入不同量汞,然后直接用 H_2O_2 及 HNO_3 于 150°C 消化二小时后,取其消化液,测定其回收。

表 4 说明, H_2O_2 及 HNO_3 虽然不能将油脂氧化彻底,但它并不影响汞的测定。残留在坩埚内的油脂,对汞也无吸收。

因此,对于油脂样品中元素含量的测定,如果通过实验证明经 H_2O_2 及 HNO_3 消化后残余的油脂,对该元素的测定无影响的话,就可省去 H_2SO_4 碳化这一步,而取其消化液直接测定元素的含量,使某些元素含量的测定更为简便。

上述三种方法,适用于所有含油脂的生物样品,采用哪种方法,应根据所需测定的元素加以选择。

参 考 文 献

- [1] 杨先和:《生物化学与生物物理进展》,5, 56, 1984。
- [2] Rudolf, Book (谢长生等译):《分析化学分解方法手册》

[本文于 1986 年 4 月 7 日收到]