

催化极谱法测定产妇、新生儿 全血和胎盘中的微量钼

黄雅丽

(西宁市环境监测站, 西宁 810008)

索有瑞

(中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘要 在 0.225 mol/L H_2SO_4 - 0.25 % 苯羟乙酸 - 3 % $KClO_3$ 底液体系中, 钼有一个灵敏的极谱催化波, 用于测定临床样品中的 Mo, 其峰电位 - 0.30 V (对 S.C.E)。23 种共存离子的含量低于允许存在量, 不干扰测定。方法的检出限 1.4×10^{-10} g/mL, 线性范围 0.001 ~ 0.500 mg/L, 11 次测定的相对标准偏差为 1.89 % ~ 3.42 %, 标准回收率 97.2 % ~ 102.8 %。方法简便、快速。测定了西宁市 35 例分娩孕妇全血、新生儿脐血和胎盘中的钼, 获得了理想的结果。

关键词: 催化极谱波, 钼, 母血, 脐血, 胎盘。

近年来, 营养、生化、免疫、遗传、优生优育、延缓衰老、儿童及孕妇保健、疾病防治等研究显示人体必需微量元素具有重要的生化活性、营养作用、生理功能及临床意义^[1,2]。钼是生命活动必需微量元素, 在机体组织和体液中广泛分布, 其生理作用是通过各种酶的活性来体现的, 它是固氮酶、黄嘌呤氧化酶、醛氧化酶等的重要组分。孕妇在妊娠期体内钼的水平与需求量都会相应变化, 因而测定母血、脐血和胎盘中的钼含量, 对围产期监护、优生优育和妇产科缺素症诊治均有重要意义^[3]。临床生物样品钼含量很低, 常用灵敏的 ICP - AES 法^[4,5]及荧光光谱法等, 极谱法测定头发、尿液中钼已有报道^[1]。本文试验建立了灵敏、快速和简便的测定血液和胎盘中钼的催化极谱法, 测定了高原西宁地区 35 例孕妇及新生儿全血和胎盘中的微量钼, 取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器

JP - 2A 型示波极谱仪(成都分析仪器厂), 三电极系统(阴极滴汞, 阳极铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极), 一次导数部分。

1.2 主要试剂

4.5 mol/L H_2SO_4 溶液; 5 % 苯羟乙酸水溶液; 6 % $KClO_3$ 水溶液。

混合底液: 将 4.5 mol/L H_2SO_4 溶液、5 % 苯羟乙酸溶液和 6 % $KClO_3$ 溶液按 1 : 1 : 10 体积比混合。

钼标准溶液: 称取 0.3750 g 光谱纯 MoO_3 , 溶于 50 mL 2 % NaOH 溶液中, 移入 500 mL 容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀, 转入塑料瓶中保存。此溶液每毫升含钼 0.5 mg。再逐级稀释成 2 mg/L 和 0.5 mg/L 的标准工作溶液。

所有试剂均为分析纯，分析用水为二次离子交换水。

1.3 实验方法

分别取不同量的钼标准溶液于 10 mL 比色管中，滴加甲基橙指示剂 1 滴，用 4.5 mol/L H_2SO_4 溶液中和至红色，加混合底液 6 mL，水稀释至刻度，摇匀，30 min 后倒入电解池，于起始电位 - 0.10 V 作钼的导数极谱图。

2 结果与讨论

2.1 试样预处理

生物试样钼的测定常用酸消化或灰化。试验证明，采用 $HNO_3 - HClO_4$ 、 $HNO_3 - H_2O_2$ 或 $HNO_3 - H_2SO_4$ 消化全血和胎盘样品，不仅手续繁琐，且加入的试剂量较多，基体成分高，空白值偏大。本文采用干式灰化。样品在 5 mL 瓷坩埚中于 80 °C 烘干，500 ~ 550 °C 灰化 4 h，冷却后直接加 3 mL 混合底液溶解灰分，补加 2 mL 水后测定，标准回收和标准试样测定结果表明，灰化法有较高的准确度和精密度。

2.2 底液条件试验

取 0.05 μg 钼标准于 5 mL 电解池中，分别改变 H_2SO_4 、苯羟乙酸和 $KClO_3$ 溶液的用量，筛选出最佳底液条件。在 5 mL 体积中，4.5 mol/L H_2SO_4 溶液用量在 0.2 ~ 0.3 mL 间极谱波强而稳定；5 % 苯羟乙酸溶液加入 0.2 mL 以上极谱波出现最大值，提高加入量，波峰不变；6 % $KClO_3$ 溶液用量在 2 ~ 3 mL 范围内有较高的极谱电流。因此钼的催化波条件选为：在 5 mL 体积中，含有 4.5 mol/L H_2SO_4 溶液 0.25 mL、5 % 苯羟乙酸溶液 0.25 mL 和 6 % $KClO_3$ 溶液 2.50 mL。

2.3 干扰试验

催化极谱法的选择性较高，在选定的底液条件下，若胎盘和血液含钼分别按 1 mg/kg 和 1 mg/L 计，则 2000 倍以内的钙、镁、铝、钾和钠，500 倍以内的锌、钴、镍、铁、钛，200 倍以内的钨、钒、铬、铜、锰、镉、锡，200 倍以内的铅、砷、硒均不产生干扰，大量硝酸根和磷酸根亦不干扰测定，而氯根高时可降低催化电流。血液和胎盘中上述成分均低于允许存在量，因而不影响钼的测定。

2.4 检出限与线性范围

测定 15 份与试样同样处理的试剂空白，其平均结果(\bar{x})为 0.065 $\mu g/L$ ，标准偏差(S)为 0.025，该方法的检出限($\bar{x} + 3S$)为 0.14 $\mu g/L$ ($1.4 \times 10^{-10} g/mL$)。

标准曲线在 0.001 ~ 0.500 mg/L 范围内，极谱波高与钼浓度有良好的线性关系，曲线方程为： $y = 537.7x + 5.98$ ，相关系数 $r = 0.9993$ 。

2.5 精密度

3 个样品 11 次重复测定的精密度见表 1。

表 1 方法的精密度

试 样	测定次数	平均值	SD	RSD/ %
混合母血 (mg/L)	11	0.386	0.0102	2.64
混合脐血 (mg/L)	11	0.316	0.0108	3.42
胎 盘 ($\times 10^{-6}$)	11	2.12	0.040	1.89

2.6 标准回收与标准样品分析

母血、新生儿脐血和胎盘标准回收及国家标准物质 GBW - 08551 猪肝测定结果见表 2 和表 3。

表 2 标准回收

试 样	样品含钼	加入标准	测得总量	回收率/ %
母 血 (mg/L)	0.168	0.10	0.271	101.1
	0.352	0.20	0.549	99.5
脐 血 (mg/L)	0.154	0.10	0.247	97.2
	0.309	0.20	0.514	101.0
胎 盘 ($\times 10^{-6}$)	1.17	1.00	2.23	102.8
	2.86	2.00	4.78	98.4

表 3 标准样品测定结果

标准样品	测定值/ $\times 10^{-6}$					平均值	标准值 / $\times 10^{-6}$
	1	2	3	4	5		
GBW - 08551 猪 肝	3.75	3.68	3.88	3.84	3.73	3.78 \pm 0.08	3.8 \pm 0.4

2.7 分析手续

2.7.1 标准曲线制作 取 7 支 10 mL 比色管, 分别加入钼标准溶液, 使其含有 0.0、0.10、0.25、0.50、1.0、2.0、4.0 μg 钼, 加 1 滴甲基橙, 用 4.5 mol/L H_2SO_4 溶液中和至红色, 加混合底液 3 mL, 水稀释至刻度, 摇匀。30 min 后倒入电解池在 JP - 2 型示波极谱仪上于原点电位 - 0.10 V, 阴极化测定钼标准系列的一次导数极谱图。

2.7.2 样品测定 孕妇临产前取静脉血 2~3 mL, 胎儿出生后挤取脐带血 4~5 mL, 分别置于洁净的塑料管中, 充分摇匀后, 准确吸取 0.50 mL 于 5 mL 瓷坩埚中; 每份胎盘在同一部位剪取 10~15 g, 蒸馏水冲洗 3 次, 吸尽水分, 剪碎后准确称取 1 g 于瓷坩埚中。80 下烘干血液和胎盘, 在高温电炉中从低温升至 500~550 灰化 4 h。冷却后准确加入 3 mL 混合底液和 2 mL 水, 充分搅拌, 放置 30 min 后测定极谱波。西宁地区 35 例母血、脐血及胎盘分析结果见表 4。

表 4 高原西宁地区孕妇、新生儿全血及胎盘钼含量

样 品	样品数	平均值	SD	含量范围
母 血 (mg/L)	35	0.340	0.146	0.144~0.750
脐 血 (mg/L)	35	0.282	0.112	0.113~0.540
胎 盘 ($\times 10^{-6}$)	35	1.802	0.838	0.319~3.930

致谢: 青海医学院附属医院妇产科丁芬梅女士提供样品, 特此致谢。

参 考 文 献

- 1 王 夔主编. 生命科学中的微量元素(上卷). 北京: 中国计量出版社, 1991. 264
- 2 Underwood E.J. Trace Elements in Human and Animal Nutrition. New York: Academic Press, 1977.

- 3 符玉良, 朱宝余, 霍建强等. 正常孕妇各期血清中微量元素水平变化及胎盘屏障作用. 中华妇产科杂志, 1988, 23 (3): 135 ~ 139
- 4 张 涵, 张霖霖, 邹文琳. ICP - AES 法测定人体胎盘血清中 15 种微量元素. 光谱学与光谱分析, 1993, 13 (4): 81 ~ 84
- 5 王松君, 常 平. ICP - AES 法测定人发、血液、唾液、牙石中的多种元素. 光谱学与光谱分析, 1992, 12 (1): 79 ~ 82

(收稿日期: 1999.5.22)

Determination of Trace Molybdenum in Whole Blood of Pregnant Women and Infants and Placenta by Catalytic Wave Polarographic Method

Huang Yali

(Environmental Monitoring Station of Xining, Xining 810008)

Suo Yourui

(Northwest Plateau Institute of Biology, The Chinese Academy of Sciences, Xining 810001)

Abstract There is a sensitive polarographic catalytic wave in 0.225 mol/L H_2SO_4 - 0.25 % amygdali acid - 3 % KClO_3 system for determining of trace Mo. The peak potential is - 0.30 V (vs. SCE). The quantites of 23 coexist ions below certain limits do not interfere with the determination of Mo. The detection limit of this method is 1.4×10^{-10} g/mL. Linear calibration curve is obtained from 0.001 to 0.500 mg/L. The relative standard deviations ($n = 11$) are 1.89 % ~ 3.42 % and the recovery is 97.2 % ~ 102.8 %. This method is simple, rapid and has been used to determine Mo in whole blood of 35 healthy pregnant women and their infants and human placenta samples in Xining city with satisfactory results.

Key words: Catalytic wave polarographic method, Molybdenum, Pregnant blood, Umbilical cord blood, Human placenta.