

研究简报

中成药中微量砷和汞的微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定

谢美琪, 崔昆燕, 张卫红, 李晓燕, 林少琨

(中山大学 测试中心, 广东 广州 510275)

摘 要: 介绍了一种用于测定中成药中微量砷(As)和汞(Hg)元素的方法——微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法。讨论了仪器的工作参数、实验条件、共存元素对分析结果的干扰;同时,通过加标回收试验,对该法进行了验证。实验结果表明,该法具有快速、简便、准确等特点,适用于实验室常规分析。

关键词: 中成药;微波消解;氢化物发生;原子荧光光谱法;砷;汞

中图分类号: R286.0 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2001)02-0047-03

中成药中微量有害元素的含量,直接关系到人身的健康和安全。近年来,随着我国中药逐渐进入国际市场,在出口的中药产品中,对 As 和 Hg 等有毒元素含量的控制和检测,已受到有关方面的高度关注。

本文以小丸剂六味地黄丸为研究主体,研究了应用微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定中成药中 As 和 Hg 的方法。王宁生等^[1]报道了测定中药中汞和砷的方法,样品需分别处理。本文的研究对象则是中成药中微量的 As 和 Hg,采用微波消解技术,同一份样品经微波消解后,通过分取溶液,分别加入相应的试剂,用氢化物-原子荧光法测定 As、Hg,大大加快了检测速度。通过实验,确定了微波消解的条件;选择了仪器的最佳工作参数;研究了酸和还原剂的用量对测定中成药中 As、Hg 的影响以及共存元素的干扰情况。采用加标回收试验方法,验证了该法的准确性。实验结果表明,采用该法可快速、准确地测定中成药中微量有害元素 As 和 Hg,效果令人满意。As 和 Hg 的回收率在 95%~104% 之间;相对标准偏差 3.6%~6.8%;检出限 As 为 0.02 $\mu\text{g/L}$, Hg 为 0.005 $\mu\text{g/L}$ 。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

北京海光光谱仪器公司 AFS-230A 型双道原子荧光光谱仪,配备有断续流动氢化物发生装置;MK-2 型压力自控微波溶样系统(上海新科微波技术研究所)。

通过实验,选择了原子荧光光谱仪的最佳工作条件:原子化器高度 8 mm,原子化温度 200 $^{\circ}\text{C}$,载气流量 0.4 L/min,屏蔽气流量 1 L/min;灯电流测砷时 80 mA,测汞时 15 mA;负高压测砷时 380 V,测汞时 230 V。

1.2 试剂及标准溶液

盐酸和硝酸:优级纯;混合酸 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (体积比 4:1,高氯酸为优级纯);混合还原掩蔽剂:称取 5 g 硫脲、5 g 抗坏血酸于 200 mL 烧杯中,加 100 mL 水溶解;5 g/L 硼氢化钾溶液:称取 5 g 硼氢化钾溶于 1 000 mL 的 0.05 g/L 氢氧化钾溶液中,摇匀;1 g/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:称取 1 g 重铬酸钾,用少量水溶解,并稀释到 1 000 mL;高纯水:符合 GB/T 6682 中实验室用水二级水规格;As、Hg(国家标准溶液 GSBG 系列)标准溶液:质量浓度为 1 000 mg/L;As 标准工作液:吸取 1 000 mg/L 的 As 标准溶液,逐级稀释成 1.0 mg/L 标准工作液,加入相应量的盐酸,酸的含量为 $\varphi(\text{HCl}) = 10\%$;Hg 标准工作液:吸取 1 000 mg/L 的 Hg 标准溶液,逐级稀释成 1.0 mg/L 标准工作液,加入相应量的硝酸,用 1 g/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液稀释至刻度,其酸的含量为 $\varphi(\text{HNO}_3) = 5\%$ 。

收稿日期:2000-08-14;修回日期:2000-12-29

基金项目:中山大学测试基金资助项目

作者简介:谢美琪(1949-),女,广东开平人,工程师。

1.3 实验方法

1.3.1 校准曲线绘制 分别移取 1.0 mg/L 的 As 标准工作液 0、0.1、0.2、0.4、0.8 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加 5 mL 混合还原掩蔽剂、5 mL 盐酸, 用水稀释至刻度, 摇匀。该溶液相当于含砷 0、2、4、8、16 $\mu\text{g/L}$, 酸含量为 $\varphi(\text{HCl}) = 10\%$, 室温下放置 30 min 后, 置于自动进样盘内, 按仪器条件测定。

分别移取 1.0 mg/L 的 Hg 标准工作液 0、0.1、0.2、0.4、0.8 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加 5 mL 混合还原掩蔽剂、2.5 mL 硝酸, 用 1 g/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液稀释至刻度, 摇匀。该溶液相当于含汞 0、2、4、8、16 $\mu\text{g/L}$, 酸含量为 $\varphi(\text{HNO}_3) = 5\%$ 。将该溶液置于自动进样盘内, 按仪器条件测定。

1.3.2 样品的测定 准确称取 0.25 g 已研磨好的样品至聚四氟乙烯溶样杯内, 称准至 0.000 1 g, 加入 5 mL 混合酸后晃动几次, 使试样与消化试剂均匀接触(如加酸后反应剧烈的样品, 应放置一段时间或进行必要的预反应), 然后放入可控密闭溶样罐内, 再置于微波消化炉内, 先分别于 0.5、1.0 和 1.5 MPa 的压力下各加热 2 min, 再在 2.0 MPa 下加热 4 min。冷却至室温后, 取出溶样杯, 把样品转移到 30 mL 烧杯中, 加热至冒烟, 冷却, 用水洗杯壁, 转移到 10 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀后静置。该溶液为样品制备液。

取 4.0 mL 样品制备液于 25 mL 容量瓶中, 加 2.5 mL 混合还原掩蔽剂、2.5 mL 盐酸, 用水稀释至刻度, 摇匀, 室温下放置 30 min 后按仪器条件测定 As。另取 4.0 mL 样品制备液于 25 mL 容量瓶中, 加 2.5 mL 混合还原掩蔽剂、1.25 mL 硝酸, 用 1 g/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液稀释至刻度, 摇匀后按仪器条件测定 Hg。

2 结果与讨论

2.1 微波消解液的选择和消解条件的确定

由于中成药中含有大量成分复杂的有机物质, 样品处理不但费时、费酸, 而且难以消化完全, 采用微波消解能比较好的解决这个问题。本实验分别以 HNO_3 、 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 和 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 为消解液, 试验不同的试剂用量和消解时间。实验结果表明, 仅用 HNO_3 , 不仅所需试剂量多, 且样品难以消解完全; 而 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 和 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 两种消解液, 回收率差别不大, 考虑到用后者消解, 残余的 H_2SO_4 和 SO_2 难以除去, 易干扰后续的测定, 本实验采用混合酸 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 为消解液, 用量为 5 mL, 采用梯度升压方式按 1.3.2 所述进行微波消解, 获得了满意的消化效果。

2.2 酸的影响

消解样品时使用了 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 的混合酸体系, 测定 As 和 Hg 时分别使用了盐酸、硝酸, 本实验考察了在测定条件下体积分数为 0%、5%、10%、15%、20% 的盐酸、硝酸及混合酸对测定的影响。实验表明, 随着盐酸、硝酸及混合酸含量增大, As 和 Hg 的荧光强度略有下降, 在 $\varphi = 5\% \sim 20\%$ 的酸度, As 的荧光强度基本稳定; $\varphi = 5\% \sim 10\%$ 的酸度, Hg 的荧光强度基本稳定。本实验采用的微波消解方法, 样品制备液残存的混合酸不大于 10%, 不影响测定结果。测定时, 对 As 采用 $\varphi = 10\%$ 的盐酸, 对 Hg 采用 $\varphi = 5\%$ 的硝酸。

2.3 硼氢化钾溶液质量浓度的影响

实验中还试验了硼氢化钾溶液在 0.5、8.0、10 和 20 g/L 质量浓度下对 As 和 Hg 的荧光强度的影响。试验表明, 随着浓度的加大, 荧光强度也略有增大。在 0.5~10 g/L 之间, As 和 Hg 的荧光强度基本恒定。因此, 本实验采用 5 g/L 硼氢化钾溶液。

2.4 共存元素对检测结果的干扰程度

经测定, 消解后的样品溶液中主要含 Al、Ca、Fe、K、Mg、Na 等元素。根据本研究中的测定结果和文献 [2], 对中成药中上述元素的可能含量进行了共存元素的干扰试验。结果表明, 在本实验的测定条件下, 含量为 100 mg/L 的 Al, 200 mg/L 的 Fe、Mg、Na, 1000 mg/L 的 Ca, 不干扰测定结果。As 和 Hg 之间也互不干扰。

2.5 样品的回收率和方法的相对标准偏差

以样品的加标回收率验证方法的准确性, 并称量 5 个样品进行平行测定以计算方法的相对标准偏差, 测定结果见表 1 和表 2。

表 1 样品的回收率
Table 1 Recovery for sample

Element	Original $\rho_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Added $\rho_A / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Found $\rho_F / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery $R / \%$
As	0.024	0.025	0.048	96
		0.050	0.076	104
		0.100	0.119	95
Hg	0.0027	0.0250	0.0281	102
		0.0500	0.0547	104
		0.1000	0.0993	97

2.6 线性范围及检出限

以试剂空白溶液连续测定 11 次计算检出限(3σ), 检出限(μg/L) 分别为: As 0.02、Hg 0.005, 并试验了 As 和 Hg 的线性范围, 均为 0~ 80 μg/L。

2.7 应用实例

应用上述方法测定了某厂送检样品六味地黄丸、健肝丸、蛤蚧固金丸、血管清道夫、头风丸、生发冲剂、外感冲剂等 7 类不同功能的中成药样品, 结果见表 3。

3 结 论

通过上述的系列试验和实例检测结果, 可得如下结论:

- (1) 利用微波消解法处理试样, 使样品的前处理过程大为缩短, 且节省试剂, 减少环境污染;
- (2) 微波消解- 氢化物- 原子荧光法测定中成药中的 As、Hg, 方法准确、方便、快速, 适合常规分析。

参考文献:

[1] 王宁生, 汤毅珊, 潘华新, 等. 生物样品及中药中汞、砷的测定[J]. 分析测试学报, 1999, 18(4): 13.
[2] 张奇凤, 彭珊珊, 倪 敏. 原子吸收法测定江西十种中成药[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(4): 203.

Determination of Arsenic and Mercury in Traditional Chinese Patent Medicines by Microwave Digestion- Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

XIE Mei_qi, CUI Kun_yan, ZHANG Wei_hong, LI Xiao_yan, LIN Shao_kun
(Instrumental Analysis and Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract A method, microwave digestion- hydride generation atonic fluorescence spectrometry, for the determination of arsenic(As) and mercury(Hg) in traditional Chinese patent medicines is introduced in this study. The experimental conditions and the instrumental operation parameters were optimized. The interferences of coexistent elements in traditional Chinese patent medicines for the determination of As and Hg were investigated. The accuracy of the method was confirmed by the method of standard additions. This method proved to be simple, rapid and repeatable, and it is suitable for the routine analysis in laboratories.

Key words: Traditional Chinese patent medicines; Microwave digestion; Hydride generation; Atomic fluorescence spectrometry; Arsenic; Mercury