

微波消解 - 石墨炉原子吸收法测定中药中痕量镉的研究

周勇义* 张丽娟 谷学新 李伟
(首都师范大学化学系 北京 100037)

马群 范国强 赵现红 王晶
(北京同仁堂股份有限公司科学研究所 北京 100011)

摘要 本文通过考察各因素对样品消解效果的影响及对石墨炉原子吸收各条件进行优化,建立一种快速、有效的中药中镉含量的检测方法,方法检出限为 $0.0119\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,线性范围 $0.006\sim 2\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,样品测定回收率 $91.7\%\sim 104.3\%$,结果满意。

关键词 微波消解 石墨炉 原子吸收 中药 镉

前言

中药具有悠久的历史,是世界传统医学的重要组成部分。近年来,世界各国在加紧中药研发的同时,也加大对中药质量标准的控制,特别是对中药中重金属的含量,很多国家都有严格的限制。

镉是药典中¹所确定的重金属的一种,其对大多数生物都是有毒的。研究表明,慢性镉中毒会引起肾功能障碍,长期摄入微量镉,在器官中蓄积后,可能引起痛痛病或骨软化症。最典型的例子就是日本神通州的镉污染使当地居民遭受的毒害,造成了震惊世界的十大公害之一——痛痛病²。由于微量的镉亦会对人体产生伤害,因此对镉的检测需采用灵敏度较高的方法,目前常用的有双硫腙比色法、光度法、原子光谱法等。原子吸收法是一种灵敏度较高的元素含量检测方法,现已被广泛地用于各行业、各领域的微量元素检测。本文利用微波消解样品,配合石墨炉原子吸收法(GFAAS)进行检测,测定了几种中药样品中镉的含量,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

ETHOS 900 型微波消解系统(美国麦尔斯通公司); AA-6650 型原子吸收分光光度计(日本岛津公司); GFA-Ex7 石墨炉(日本岛津公司); ASC-6100 自动进样器(日本岛津公司); 镉空心阴极灯(日本岛津公司)。

镉标准储备液 $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (国家标准物质中心); 镉标准使用液 $2\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; 将镉标准储备液用(1

+99)硝酸逐级稀释制成; 0.2%硝酸铵溶液; 0.2%硫酸铵溶液; 0.2%磷酸二氢铵溶液; 浓硝酸:优级纯; 过氧化氢:优级纯; 去离子水。

1.2 仪器工作条件

波长为 228.8nm , 光谱通带宽度 1.0nm , 灯电流 10mA , 峰高读数方式。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的确定

选用不同中药品种,考察样品粉碎粒度、消解温度、酸度等条件对消解效果的影响,测定结果用吸光度与质量的比值(A/m)表示,该值可定量反映单位质量的样品所产生的吸光值,可借此考察各因素对消解效果的影响。

2.1.1 消解温度对消解的影响 密闭微波消解可使容器内的压力升高使得酸的沸点相应升高,如硝酸在 1atm 下的沸点是 120°C ,而当压力提升到 5atm 时,其沸点³可达到 176°C ,这会使得样品的消解速度大大地加快。本研究表明,当温度达到 200°C 时,可得到澄清、透明的消解液,测定所得吸光度值稳定,故最终 200°C 为最高消解温度(见表1)。

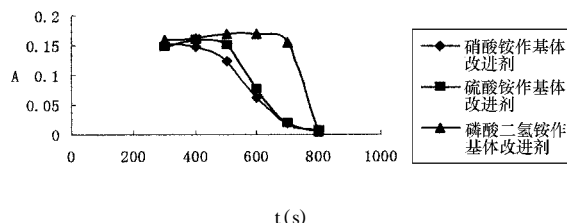


图1 不同基体改进剂的效果比较

*作者简介:周勇义(1979—),吉林省舒兰市人,分析化学硕士研究生,从事中草药分析研究工作
E-mail: yongyizhou@sina.com; 电话: 68902490 - 802

表 1 样品粒度、消解温度对消解效果的影响

温度()	粒度(目)(A/m)		
	42	80	140
170	1.4053	1.6212	1.6548
190	1.4127	1.6574	1.6678
200	1.5666	1.6255	1.6123
210	1.6082	1.6397	1.6333
220	1.5627	1.6791	1.6735

2.1.2 酸度对消解的影响 为降低样品空白值,应在能满足完全消解的前提下,尽量减小酸的用量。由于消解容器的限制,加入消解液总量小于 3mL 时酸液无法浸没样品,本研究中分别考察消解液成分为 3mL 浓 HNO₃ + 1mL H₂O₂, 4mL 浓 HNO₃ + 1mL H₂O₂、5 mL 浓 HNO₃ + 1mL H₂O₂ 时的消解效果。结果表明:4 mL HNO₃ 和 1 mL H₂O₂ 可满足 0.25g 样品的消解。

经对各项条件的考察,最终确定消解程序(见表 2)。

表 2 微波消解程序

阶段	状态	压力/ bar	温度/	时间/ min
1	升温	10	150	5
2	保持	15	150	2
3	升温	20	200	5
4	保持	25	200	8

2.2 石墨炉工作条件的确定

2.2.1 灰化温度 镉属易挥发元素,在不加入基体改进剂的情况下,镉在 300 时便开始有损失。为了在灰化阶段更好地清除基体,须加入基体改进剂将灰化温度进一步提高。铵盐常被用作 GFAAS 中镉的基体改进剂。在研究过程中选择硝酸铵、硫酸铵、磷酸二氢铵 3 种物质进行比较(见图 1)。3 种物质都对镉的测定有一定的增敏作用,其增敏程度的大小依次为:硝酸铵 > 硫酸铵 > 磷酸二氢铵。在提高灰化温度的能力上,使用硝酸铵、硫酸铵作基体改进剂时,灰化温度可升至 400,500 时镉已开始损失。磷酸二氢铵可使灰化温度升至 600,对灰化过程的优化作用最好,因此本实验中利用磷酸二氢铵为基体改进剂,灰化温度定为 550,得到加入磷酸二氢铵后的灰化曲线(见图 2)。

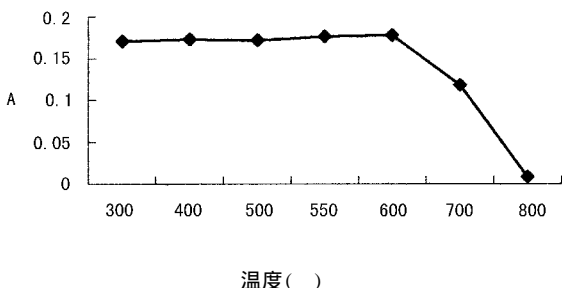


图 2 加入磷酸二氢铵后的灰化曲线

2.2.2 原子化温度及原子化时间 考察原子化温度和原子化时间对吸收信号的影响,确定最佳原子化条件。铅属低温元素,所需的原子化温度不高,采用峰高读数方式时亦不需太长的原子化时间,实验表明当温度达到 1800、原子化为 3s 后,吸收信号便趋于稳定(见图 3)。最终确定 T_{原子化} = 1800,原子化时间 3s。

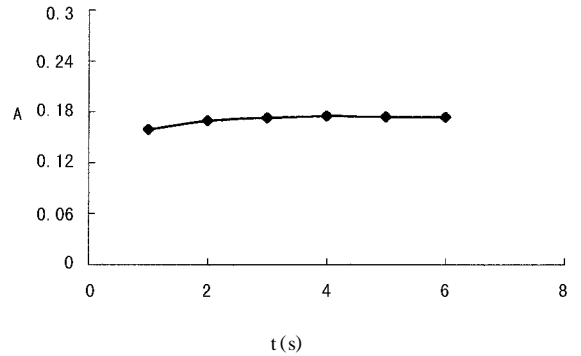


图 3 原子化时间对吸光度的影响

2.3 工作曲线

按所选工作条件,进样量 20μL,测定一系列镉标准溶液的吸光度,仪器自动绘制工作曲线。镉浓度在 0.006 ~ 2ng mL⁻¹内,使用二次方程模拟所得吸光数据,所得曲线为:

$$A = -0.11783C^2 + 0.6736C + 0.015,$$

相关系数 0.9997,检出限为:0.0119ng mL⁻¹。

2.4 样品分析

本研究选用同仁堂股份有限公司生产的乌鸡白凤丸和气管炎咳喘丸进行样品分析,分别考察方法的重现性和回收率。

2.4.1 重现性实验 实验测定乌鸡白凤丸、气管炎咳喘丸中铅的含量,分别称取 0.2500g 乌鸡白凤丸及气管炎咳喘丸样品各 5 份,消解后测定(见表 3)。

表 3 重现性实验结果

样品	编号	浓度/μg g ⁻¹	平均值/μg g ⁻¹	RSD %	SD %
乌鸡白凤丸	1	0.046	0.044	4.5	0.2
	2	0.044			
	3	0.042			
	4	0.042			
	5	0.046			
气管炎咳喘丸	1	0.060	0.0604	0.8	0.05
	2	0.060			
	3	0.060			
	4	0.061			
	5	0.061			

2.4.2 回收实验 将样品取用量减半,于消解前加入相应量的标准溶液,消解后测定 Cd 浓度。平均回收率分别为 97.9%、101.1%(见表 4)。

表 4 回收率实验结果

样品	加标量/ μg	实测值/ μg	SD %	加收率 %
乌鸡白凤丸	0.009	0.0085		94.4
	0.009	0.0097	0.08	107.8
	0.009	0.0083		91.7
	0.0063	0.0067		106.0
气管炎咳嗽丸	0.0063	0.0059	0.03	93.1
	0.0063	0.0066		104.3

参考文献

- 1 中华人民共和国药典,2000年版(二部)
- 2 王夔.生命科学中的微量元素,北京:中国计量出版社,1992,第1版
- 3 H.M. Kingson, L.B. Jassie. Introduction to microwave sample preparation, ASC professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, DC, 1988

Determination of Cd in Chinese medicine by closed microwave digestion - GFAAS

Zhou Yongyi Zhang Lijuan Gu Xuexin Li Wei

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing, 100037)

Ma Qun Fan Guoqiang Zhao Xianhong Wang Jing

(Scientific Research Institute of Beijing Tong Ren Tang Co. Ltd, Beijing, 100011)

Abstract A rapid and effective method to determine the Cd in Chinese medicine was introduced. Factors that may influence the effect of the microwave digestion were saw about. The operating conditions of GFSAS were optimized too. The determine limit, linear range of the method is $0.0119\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $0\sim 2\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ respectively. The recovery of sample determination ranges from 91.7% ~ 104.3%.

Key words Microwave digestion GFAAS Chinese medicine Cd

第二届广州计量测试技术展胜利闭幕

阳春三月,春意盎然,伴随着“两会”的胜利闭幕,“第二届中国(广州)计量测试技术(服务)及仪器设备展览会”于今年3月3~6日在广州中国出口商品交易会展馆隆重举行。本次展会是华南地区最大的计量行业盛会,80多家参展企业一展风采,相互交流,寻求合作,共拓市场。经过4天的展期,已胜利闭幕。

据主办方介绍,“中国(广州)计量测试技术(服务)及仪器设备展览会”于2003年举办第一届,效果超出了预期,顺应计量市场发展的需要今后将每年一届的举办下去。

广州计量测试技术展的稳健成长有其坚实的市场背景。珠三角作为全球重要的制造业基地,拥有众多的工厂,其日新月异的工业化进程所带来的巨大市场空间更被中外客商视作必争之地,目前世界上的知名工业企业大都已在珠三角设点,在社会各界的产品质量观念越加强烈的今天,作为产品质量控制技术基础的计量检测技术和产品存在着巨大的市场空间。与此同时,华南地区繁荣的经济、科研文化以及先进的医疗环境也为相应的计算测试仪器设备提供了广阔的市场。

今年的广州计量测试技术展依然吸引了业内著名的国际国内品牌出席参展,如:瑞典奥利科、岛津、安捷伦、美国NI、梅特勒-托利多、赛多利斯、AND、普利赛斯、双杰、西特、上海精科、亚太计量、衡之俊电子、常熟衡器、佛山新风格、BROOKFIELD、科津、明乐、德图、东南科仪、美国金泉、YSI、日本ACP、ATAGO、AURORA、HAIER、瑞士万通、美国密理博、英国易高、奥林巴斯、安德信、TRANSCAT、赛思特、芬兰维萨拉(VAISALA)、英斯特朗等。这些计量行业的龙头企业携带他们先进的计量产品与广大观众做面对面交流沟通。

本届展会在有关专家和企业代表的指导和建议下,进一步优化了展商参与结构,提高展会档次,展会更具行业代表性。展场共有分析测试仪器及实验室设备(器材)展区、能源计量器具、衡器工业展区、质量检测(验)技术及仪器设备展区、计量认证、服务机构及计量测试仪器、设备检测维修展区四大展区,展出面积达到5000多平方米。

国际性强、规模较大、技术领先是本次展会主要特点,展会充分展示了中国计量业近年来所取得的显著成就,展示了广东省计量市场的蓬勃发展态势以及与国际接轨的崭新风貌,对促进华南乃至世界计量检测行业的发展起到了积极的作用。