



湿式催化消解-原子吸收法测定玉红膏中汞含量

孙新民¹, 王旗^{1*}, 牟稷征², 王丽霞²

(1. 北京大学公共卫生学院毒理学系, 北京 100191; 2. 中国中医科学院广安门医院, 北京 100053)

[摘要] 目的:建立玉红膏中汞的含量测定方法。方法:采用湿式催化消解法对玉红膏进行前处理,氢化物发生-冷原子吸收法测定汞含量。结果:汞在 $2 \sim 20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 线性关系良好,加标回收率平均为 104.27%, RSD 3.37%, 样品重复测定的 RSD 8.4%, 测得不同批次玉红膏中的汞质量分数为 $0.7 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结论:该方法准确度高,重复性好,操作较为简便,可作为玉红膏中汞含量的质量控制方法。

[关键词] 玉红膏;汞含量;湿式催化消解;原子吸收

玉红膏源于明代陈实功《外科正宗》^[1],具有清热凉血,去腐生新之功效。广安门医院中医专家根据临床经验在《外科正宗》生肌玉红膏的基础上,对方剂进行改进制成了传统的外用油膏玉红膏。玉红膏由地黄、大黄、紫草、当归、轻粉等药物组成,目前其质量控制仅有测定玉红膏中紫草素含量的方法^[2]。玉红膏以及其他生肌玉红膏中均含有轻粉,轻粉主要成分为 Hg_2Cl_2 (质量分数为 98.5% ~ 100%),轻粉性辛,寒;有毒。外用有杀虫,攻毒,敛疮之功效;内服有祛痰消积,逐水通便之功效。但因本品有毒,过量使用或使用不当可引起不良反应,甚至导致中毒^[3]。本研究采用湿式催化消解法、氢化物-原子吸收法测定玉红膏中汞的含量,为临床用药的质量控制和安全提供参考依据。

1 仪器与试剂

novAA400 原子吸收分光光度计、HS50 氢化物发生装置(德国耶拿分析仪器股份公司);SH230 重金属消解仪(济南海能仪器有限公司)。玉红膏(广安门医院药剂科医院制剂,批准文号:京药制字 Z20063212);氯化亚汞(上海晶纯试剂有限公司); $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 汞标准液(国家标准样品 GSB 04-1729-2004);氢氧化钠、硝酸、硫酸均为优级纯;五氧化二钒、硼氢化钠、重铬酸钾为分析纯。

2 方法与结果

2.1 仪器工作条件 灯电流 3.0 mA ;狭缝 0.5 nm ; Hg 空心阴极灯波长 253.7 nm ;载气(高纯氩气)压 0.6 MPa ;氙灯扣除背景;预清洗时间为 1 s ,反应时间 4 s ,积分时间 45 s 。

2.2 样品预处理 参照 GB7917.1-87 化妆品卫生化学标准检验方法中汞的湿式催化消解法:精密称取玉红膏 $0.06 \sim 0.08 \text{ g}$ 于消化管中,加五氧化二钒 5 mg ,硝酸 4 mL ,浓硫酸 0.5 mL ,放置过夜,次日用重金属消解仪加热消化,温度保持在 $135 \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$,消化至溶液呈透明蓝绿色,加入去离子水 5 mL ,煮沸以赶酸,冷却后转移至 25 mL 比色管,然后用去离子水定容。同时做试剂空白。

2.3 标准曲线的绘制 精确量取 1 mL 的汞标准储备液($1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)于 100 mL 量瓶中,加 0.05 g 重铬酸钾,用 5% 硝酸定容,得到质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的汞标准液;再精确量取上述汞标准液 5 mL 于 100 mL 量瓶中,用 5% 硝酸定容,得到质量浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的汞标准应用液。分别量取 $200, 400, 1\ 000, 2\ 000 \mu\text{L}$ 的汞标准应用液于 50 mL 量瓶中,用 1% 硝酸定容,得到质量浓度为 $2, 4, 10, 20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的汞标准系列溶液。 $0.5\% \text{ NaBH}_4$ 和 $0.1\% \text{ NaOH}$ 为还原剂,分别取 5 mL 汞标液用氢化物-冷原子吸收光谱法测定,峰高(吸光度)定量。以汞含量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线,回归方程为 $Y = 0.0667X + 0.0229, r = 0.9998$ 。结果表明在 $2 \sim 20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 线性关系良好。

2.4 重复性试验 取同一批号玉红膏样品 5 份,按上述方法平行测定,结果汞质量分数为 (1.594 ± 0.135)

[稿件编号] 20120105015

[基金项目] 国家“十一五”科技支撑计划项目(2008BAI53B084)

[通信作者] *王旗,教授, Tel: (010) 82801527, E-mail: wangqi@bjmu.edu.cn

[作者简介] 孙新民,硕士研究生, E-mail: newman-611@163.com



$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, RSD 8.4%, 表明该方法重复性好。

2.5 加标回收率试验 按原处方和工艺配制不含轻粉的玉红膏样品, 取出部分玉红膏样品按处方比例(0.4%)加入纯品氯化亚汞(Hg_2Cl_2), 混匀作为加标样品; 分别取这2种样品各3份, 按上述方法测定汞含量, 计算加标回收率(表1)。本方法平均回收率为104.27%, RSD 3.37%, 表明方法准确度高。

表1 玉红膏中汞的加标回收率

Table 1 The recoveries of mercury in Yuhong ointment

| 样品 | 加标量 μg | 测得量 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | 加标回收率 /% | 质量分数 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |
|------|----------------------|--|-------------|---|
| 不含轻粉 | | 1.02 | | 0.98 |
| 玉红膏 | | 0.76 | | 1.16 |
| 加标组 | 249.9 | 3 617.69 | 106.37 | 3 546.06 |
| | 293.1 | 3 408.35 | 100.21 | |
| | 201.6 | 3 612.14 | 106.21 | |

2.6 样品汞含量测定 分别取3个批次的玉红膏, 按上述方法测定汞的含量, 每批样品测定3次, 结果分别为(0.746 ± 0.034), (1.362 ± 0.055), (1.526 ± 0.084) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 讨论

玉红膏中含有凡士林、麻油等基质, 在常温下用酸消化难以将其完全消解; 油膏类的化妆品有采用微波消解方法的报道^[4], 但本研究尝试过此种方

法, 得到的加标回收率较低, 重复性较差。化妆品中汞测定的国家标准方法(GB7917.1-87)中样品处理方法还有回流消解的方法, 也有研究采用此方法^[5], 但实验效率不高, 样品较多时不宜采用这种方法。本研究采用五氧化二钒催化的湿式酸消解法处理玉红膏, 汞的加标回收率高, 方法重复性好, 结果令人满意。

通过与不含轻粉的玉红膏对比可以发现, 玉红膏中的汞主要来自于轻粉, 而非其他中药成分; 本研究测定3个批次的玉红膏中汞质量分数为0.7~1.5 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。我国2005年开始实施的《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中规定重金属的限量标准为汞 $\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 此乃内服药的标准, 外用药尚无此类标准。玉红膏为外用制剂, 汞的毒性与经皮吸收的汞含量有关, 应深入研究外用制剂中汞的毒性特点, 以制定玉红膏中汞含量限量标准。

[参考文献]

- [1] 中药辞海. 一卷[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999: 1336.
- [2] 郭红军, 简丽娜, 孔焕宇, 等. 高效液相色谱法测定玉红膏中紫草素的含量[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(4): 489.
- [3] 李安, 孙利梅, 王涤新. 含轻粉中药丸导致急性汞中毒[J]. 药物不良反应杂志, 2010, 12(2): 120.
- [4] 彭谦, 张德云. 微波消解-原子荧光光谱法测定化妆品中痕量汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(5): 582.
- [5] 张宇红. 氢化物发生-冷原子吸收光谱法测定化妆品中汞[J]. 理化检验·化学分册, 2004, 40(9): 519.

Determination of mercury content in Yuhong ointment by wet catalytic digestion-atomic absorption spectrometry

SUN Xinmin¹, WANG Qi^{1*}, MU Jizheng², WANG Lixia²

(1. Department of Toxicology, School of Public Health, Peking University, Beijing 100191, China;
2. Guang'anmen Hospital, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100053, China)

[Abstract] **Objective:** To develop a method for determining the content of mercury contained in Yuhong ointment. **Method:** The wet catalytic digestion method was adopted for the pretreatment, and the mercury content in Yuhong ointment was determined by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS). **Result:** The mercury showed a good linear relation in the range from 2 to 20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, with the average recovery of 104.27% and RSD of 3.37%. The RSD for real sample repeated measurement was determined to be 8.4%. The mercury content in Yuhong ointment was detected in range from 0.7 to 1.5 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. **Conclusion:** The proposed method is accurate, highly reproducible and it can be used to control mercury content of Yuhong ointment.

[Key words] Yuhong ointment; mercury content; wet catalytic digestion; atomic absorption