氢化物发生-原子吸收法测定美容胶囊中砷汞的含量

晏忠勇，沈静芬，王建纲，刘贞颖（正大青春宝药业有限公司，杭州 310023）

摘要：目的　建立中药制剂美容胶囊中微量砷、汞的测定方法。**方法**　采用高压消解法消解样品，氢化物原子吸收法测定砷、汞的含量。**结果**　测定结果的 r 相对标准偏差（RSD，$n=6$）小于 8.9%。回收率范围为 90.8% ~100.1%，方法的检出限分别为0.061，0.069 μg/L。**结论**　该方法简单快速，灵敏度高，可作为中药制剂美容胶囊中微量砷、汞的测定方法。

关键词：氢化物发生；原子吸收法；砷；汞；测定

中图分类号：R917.799.2　　**文献标识码**：B　　**文章编号**：1007-7693（2006）03-0217-03

Determination of As and Hg in Meirong capsule by hydride generation-atomic absorption spectrometry

YAN Zhong-yong，SHEN Jing-fen，WANG Jian-gang，LIU Zhen-ying（*Chiatai Qingchunbao Pharmaceutical Co.，Ltd，Hangzhou* 310023，*China*）

ABSTRACT：OBJECTIVE　To establish a method for the determination of trail amounts of As and Hg in Meirong capsule. **METHODS**　Hydride generation atomic absorption sepectrometry was used to determine As and Hg by high-pressure digesting sample. **RESULTS**　The detection limit of As and Hg were 0.061μg/L and 0.069 μg/L，RSD < 9%，the recovery was 90.8% ~100.1%. **CONCLUSION**　The method is simple，rapid and sensitivity，and can be applied for the determination of trace amount of As and Hg in Meirong Capsule.

KEY WORDS：hydride generation；atomic absorption spectrometry；As；Hg；determination

砷、汞是有害的重金属元素，因此这两种元素是药品及食品卫生质量控制中必控的指标。青春宝美容胶囊是由芦荟粉、珍珠粉、枸杞子、黄芪等七味药制成的中药制剂，有祛黄褐斑的功效。GB/T 5009-2003[1]对砷的测定推荐采用氢化物原子荧光光度法、银盐法、砷斑法等。对汞的测定推荐采用原子荧光法、冷原子吸收光度法、比色法等。近年来，氢化物原子吸收法越来越多地被采用，它具有操作简便快速、灵敏度高、选择性好、干扰少等优点，适用于微量或痕量砷、汞的测定。

传统的样品消化方法有干法灰化或湿法消化。干法灰化损耗大，回收率低，且不适合于测汞。湿法消化耗酸量大，污染环境严重。近年来较多应用的微波消化法则检测成本高。笔者采用高压消解罐消化样品，具有检测成本低，消化完全，步骤简单，快速，污染小，空白值低，回收率高等优点。

本实验建立了用高压消解消化样品，氢化物发生-原子吸收法测定美容胶囊中砷、汞的含量，方法简便快速，线性关系良好，回收率高，可作为控制该产品质量的一种检测方法。

1　仪器、试剂与样品

1.1　仪器

SOLAAR-S4 原子吸收分光光度计（美国热电公司）；

VP90 氢化物发生器(美国热电公司);压力消解罐(上海磐和电子科技有限公司提供);电热板(上海锦屏仪器仪表有限公司);超纯水系统(Millipore synergy 系统);砷、汞空心阴极灯(美国热电公司,编码灯)。

1.2 试剂

硝酸、盐酸为优级纯;过氧化氢、硼氢化钠、氢氧化钠、碘化钾、抗坏血酸、硫脲均为分析纯;砷、汞标准储备液上海计量测试技术研究所提供;实验用水为纯化水。

1.3 样品

实验样品青春宝美容胶囊由本公司提供。

2 分析步骤

2.1 样品溶液的制备

测砷样品溶液的制备:精密称取 0.8 ~ 1.0g 样品于聚四氟乙烯内罐,加入 2.0 ~ 3.0mL 硝酸,浸泡过夜,第二天加入过氧化氢 2mL,盖好内盖,旋紧不锈钢外套,放入恒温干燥箱,130℃左右 4h,在箱内自然冷却至室温,得消化液。用水 10mL 左右洗盖内表面,洗液并入消化液,在电热板上小火蒸干(不能焦)。加入 1:1盐酸溶液 2mL 及还原剂(含 3% 碘化钾、1% 抗坏血酸及 1% 硫脲的溶液)1mL 于消化罐,放几分钟使之反应。转移至 10mL 刻度试管,水定容至刻度,摇匀,离心。同时做试剂空白。

测汞样品溶液的制备:消化部分步骤同测砷样品溶液制备得消化液后,用 10% 盐酸溶液定容至 10mL 刻度试管,摇匀,离心,同时做试剂空白。

2.2 标准溶液的制备

砷标准溶液的制备:吸取浓度为 1.000g/L 的砷标准贮备液适量用水稀释成 10.0mg/L 的砷标准溶液,分别吸取此溶液 0.0,25,50,75,100,125μL 于 50mL 量瓶中,加入 1:1盐酸 10mL,还原剂 1mL,放几分钟后,水定容至刻度,得 0,5,10,15,20,25μg/L 的标准液。

汞标准溶液的制备:吸取浓度为 1.000g/L 的汞标准贮备液适量用水稀释成 10.0mg/L 的汞标准溶液,分别吸取此溶液 0,25,50,75,100μL 于 50mL 量瓶中,用 10% 盐酸定容至刻度,得 0,5,10,15,20μg/L 的标准液。

2.3 测定

测定砷、汞均采用自动方式,对待测元素的氢化物进行原子化。仪器工作条件:砷测定时,测定波长:193.7nm,灯电流:6mA,狭缝:1.0nm,氩气流量:200mL/min,加热方式:空气-乙炔火焰,燃气流量:1.0L/min,燃烧器高度:14.0mm,稳定延时:40s,回到基线延时:30s;汞测定时,测定波长:253.7nm,灯电流:6mA,狭缝:1.0nm,氩气流量:200mL/min,加热方式:不加热,燃烧器高度:14.0mm,稳定延时:40s,回到基线延时:30s。用 10% 盐酸作载液,以 0.8% 硼氢化钠(用 0.1% 氢氧化钠溶液稳定)作还原剂,在氢化物发生器上按以上参数分别测定砷、汞标准溶液和样品溶液吸光度,用线性最小二乘法拟合标准曲线,根据样品的吸光度与标准曲线比较定量得到砷、汞的含量。

3 结果与讨论

3.1 消化条件的选择

一般消解样品常用的酸有硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、高氯酸等,根据消化样品不同选择不同的酸或混合酸。本实验选用最常用的硝酸作为消解酸,合并加入过氧化氢作为氧化剂,经过高压消解,就能将美容胶囊中的有机物消化完全。通过实验加入不同量的硝酸及过氧化氢,对于 0.8 ~ 1.0g 试样,消化体系以加 2.0 ~ 3.0mL 硝酸,2.0mL 30% 过氧化氢为宜。

3.2 还原剂的选择

样品中的砷以多种氧化态存在,未经还原处理的样品其测定结果的精密度较差,灵敏度低,因此必须经过还原降价成三价砷。经过还原处理的样品,检测灵敏度高,且结果稳定。本实验用含 3% 碘化钾、1% 抗坏血酸及 1% 硫脲混合溶液作为还原剂,可获得满意的效果。

3.3 共存酸的影响

测砷时,样品消化后,一定要赶去剩余的硝酸,否则,残余硝酸与还原剂发生剧烈的化学反应,产生大量气泡并析出碘,无法得到准确的结果,因此本实验消化后用电热板小火蒸干,但注意不能蒸焦,否则也会损耗,使结果偏低。对于测汞,消化后残存的硝酸不影响测定。

3.4 共存阳离子的影响

参考有关文献资料[2]对于 2μg/L 砷,10mg/L 的铜、铁、镍、铅、钙及镉离子对测定无影响。实验结果也证明共存阳离子对测砷影响较小。而对于测汞,实验得出加样回收率低于空白加样回收率。共存金属离子可能会有抑制作用,如何减少抑制作用,还有待进一步研究。

3.5 硼氢化钠浓度及酸的影响

硼氢化钠及酸的浓度过高或过低都会影响测定灵敏度,当硼氢化钠浓度低时,还原能力弱,灵敏度低;用量过多,则会生成大量氢气产生稀释作用,也使灵敏度降低,当硼氢化钠浓度为 0.6% ~ 1.0% 时灵敏度较高,本实验选择浓度为 0.8%,并加入到 0.1% 的氢氧化钠溶液中以提高稳定性。当盐酸浓度为 10% 时,灵敏度最高。

3.6 工作曲线

在仪器工作条件下,对系列标准溶液进行测定,分别以砷、汞的浓度对吸光度用线性最小二乘法拟合绘制工作曲线,测定砷的线性范围 0 ~ 25μg/L。回归方程为 $Y = 0.013\,66X + 0.008\,6$,相关系数 $r = 0.990\,6$。测定汞的线性范围为 0 ~ 20μg/L,回归方程 $Y = 0.004\,34X + 0.000\,0$,相关系数 $r = 0.999\,8$。

3.7 精密度试验

取同一批样品(美容胶囊 0406006),按样品处理方法平行制备 6 份,在仪器测定条件下分别测定砷、汞的含量,结果平均含量分别为 0.112mg/kg 及 0.0051mg/kg,RSD 分别为 4.0%、8.9%。

3.8 回收率试验

精密称取已知含量的样品(美容胶囊 0406006)0.8g ~ 1.0g,分别加入已知浓度的对照品浓度,同样制备方法处理

样品并测定砷、汞的含量，结果见表1。

表1 回收率试验结果

Tab 1 Results of recovery

	样品中已知量(μg)	加入量(μg)	测得量(μg)	回收率(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
砷	0.09036	0.080	0.1704	100.1	97.6	2.1
	0.09146	0.080	0.1701	98.3		
	0.09008	0.090	0.1789	98.7		
	0.09505	0.090	0.1795	93.8		
	0.09089	0.100	0.1886	97.7		
	0.09178	0.100	0.1890	97.2		
汞	0.0052	0.020	0.0237	92.5	93.5	3.2
	0.0051	0.020	0.0238	93.5		
	0.0057	0.030	0.0337	93.3		
	0.0050	0.030	0.0328	92.7		
	0.0057	0.040	0.0420	90.8		
	0.0055	0.040	0.0421	91.5		
	不加样	0.040	0.0400	100.0		

3.9 检出限

以测定11次标准空白溶液的3倍标准偏差计算，检出限分别为0.061μg/L，0.069μg/L。

3.10 其他

因为该产品含砷、汞较微量，为准确测得结果，所用玻璃仪器均经以硝酸(1+5)浸泡过夜，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗干净。化学试剂最好都为优级纯以上。水均须使用去离子水，把试剂及仪器可能带入测定的误差降到最低，标准液及还原剂须现配现用。

3.11 结论

应用氢化物发生-原子吸收法测定美容胶囊中砷、汞含量，该方法操作简便快速，线性关系好，精密度和准确度较高，提供了该产品砷、汞含量测定的一种方法。

参考文献

[1] GB/T 5009.11-2003，GB/T 5009.17-2003，中华人民共和国国家标准，食品卫生检验方法理化部分[S].

[2] 李小丽，蒋瑾华. 微波消化-氢化物吸收法测定奶粉中的砷[J]. 中国乳品工业，2000，28(4)：30-32.

收稿日期：2005-06-03