

原子荧光光谱法检测薄膜包衣粉中 As, Pb 含量的前处理方法研究

贾毅, 邱湘龙*, 张育胜, 黄葛琳, 仇佩玲(温州小伦包衣技术有限公司, 浙江 温州 325027)

摘要:目的 建立适合于原子荧光光谱法检测薄膜包衣粉中 As, Pb 含量的前处理方法。方法 采用干法和消解器法两种消解方法对薄膜包衣粉中 As, Pb 含量分别进行检测, 通过回收率的对比, 确定最佳的前处理方法。结果 通过干法消解, Pb 的回收率约为 43%; 通过消解器法消解, Pb 的回收率约为 90%, As 的回收率约为 80%。结论 薄膜包衣粉的消解方法以消解器法最为合适、可行。

关键词:原子荧光光谱法; 消解; As; Pb

中图分类号: R917.799.2 文献标识码: B 文章编号: 1007-7693(2006)03-0225-03

Research on pretreatment of film coating powder for determination of As, Pb by atomic fluorescence spectrometry

JIA Yi, QIU Xiang-long, ZHANG Yu-sheng, HUANG Ge-lin, QIU Pei-lin(Wenzhou Xiaolun Coating Technology Limited Company, Wenzhou 325027, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the pretreatment method of film coating powder for assay of As, Pb by atomic fluorescence spectrometry. **METHODS** As and Pb were determined after the film coating powder were decomposing by dry process or decomposer. The method was selected after the recoveries of As and Pb by two pretreatment methods were compared. **RESULTS** Decomposing by dry process, Pb the recovery of Pb was approximate 43%, While decomposing by decomposer, the recovery of Pb rate was approximate 90%, the recovery of As was about 80%. **CONCLUSION** Decomposing of film coating powder by decomposer is more suitable and feasible.

KEY WORDS: Atomic Fluorescence spectrometry; decompose; As; Pb

作者简介: 贾毅, 执业药师, 质量工程师, 主要从事药品质量管理工作。

* 通讯作者, Tel: 0577-88924788 E-mail: xlby@xlby.cn 地址: 温州市黎明东路山路后巷 78 弄 2 号。

随着 WTO 的加入,我国食品、制药行业越来越注重对 As,Pb 等有害元素的控制,目前的检测方法有原子发射法、原子吸收分光光度法和原子荧光光谱法。原子发射法的优点是适用范围较广,缺点是仪器成本太高,且灵敏度不及石墨炉原子吸收法和原子荧光光谱法高;原子吸收分光光度法测 As 时使用氢化物发生原子化器,而测 Pb 时使用火焰原子化器或石墨炉原子化器,导致投资成本和检测成本较高,且使用火焰原子化器还存在安全隐患,尤其是使用原子吸收分光光度法检测还必须注意背景的干扰;原子荧光光谱法检测的原理是:由待测元素灯发出的特征谱线照射原子蒸气使之处于激发状态,用检测器检测激发态的原子回到基态时所发出的原子荧光。原子荧光检测器与元素灯成直角,能有效消除背景干扰,不需要进行背景矫正,且投资成本和检测成本较低,也不存在安全隐患。故笔者尝试采用原子荧光光谱法进行 As,Pb 的检测。

目前,就原子荧光光谱法检测 As,Pb 的论述大多停留在如何操作仪器的方法上,而对样品如何进行前处理很少提及,尤其对薄膜包衣粉等高分子材料的前处理尚属空白,所以探索和确立薄膜包衣粉的前处理方法,不仅能定量检测该类产品中的 As,Pb 含量,对其他药品尤其是组份复杂的中药前处理方法的确定也将具有重要的借鉴作用。

1 主要仪器与试剂

XGY-1012 型原子荧光光度计(国土资源部地球物理地球化学勘查研究所),压力消解器(北京分析仪器配件厂);盐酸,硝酸,氢氧化钾(优级纯),双氧水,硼氢化钾,铁氰化钾(分析纯),As,Pb 标准溶液(国家标准物质中心提供),薄膜包衣粉(批号 0405131-1,温州小伦包衣技术有限公司提供)。

2 薄膜包衣粉最宜消解方法的确定

干法消解是先将装有样品的坩埚置于电炉上使样品炭化,再置于 500~550℃ 的马福炉中灰化。其优点是操作简单,引入的污染较湿法少,缺点是回收率低。

湿法消解是将样品置于烧瓶中,加硝酸和高氯酸,用电炉加热消解,中间不断补充硝酸,防止干涸炭化。优点是回收率较干法消解高,缺点是繁琐、消耗试剂多,对样品的污染也较干法消解的重,尤其当样品为高分子材料时会消解不完全,导致上机检测困难。

消解器法采用 HNO₃-H₂O₂ 消解体系。称一定量的样品于消解器的内罐中,加 HNO₃ 3~5mL,过夜,再加 3~5mL H₂O₂,外套不锈钢外罐,于 120~140℃ 消解 3~4h。由于消解体系密闭,样品中被测成分不易损失,被污染机会少,有利于进一步提高检测的精密度和准确度。同时,消解过程简单、快速、方便,试剂用量少,污染小。

排除缺陷较多的湿法消解而分别采用干法和消解器法对薄膜包衣粉进行消解,具体方法为:干法采用中国药典 2005 版附录 VIII N 炽灼残渣检查法,炽灼温度为 550℃;消解器法采用样品 1g,加 HNO₃ 4mL,过夜,再加 4mL H₂O₂,于 130℃ 消解 4h。采用该两种消解方法进行前处理后的 As,Pb

的回收率分别见表 1,表 2。

表 1 采用消解器法前处理 As 的回收率之比较

Tab 1 Compare As recovery rates of decomposer pretreatment

样品 处理方法	样品浓度 (ppb)	加入标准 As 的浓度(ppb)	加标后浓度 (ppb)	回收率 (%)
消解器法	114.40	200	277.15	81.4
	112.46	200	273.56	80.6
	118.78	200	283.10	82.2

表 2 采用干法和消解器法前处理 Pb 的回收率之比较

Tab 2 Compare Pb recovery rates of dry process and decomposer pretreatment

样品 处理方法	样品浓度 (ppb)	加入标准 Pb 的浓度(ppb)	加标后浓度 (ppb)	回收率 (%)
干法	231.30	500	446.00	42.9
	231.55	500	446.26	42.9
	236.25	500	449.35	42.6
消解器法	470.26	500	920.33	90.0
	473.57	500	919.36	89.2
	467.37	500	918.30	90.2

据有关文献得知,As 的干法消解回收率不理想,同时考虑到 As 和 Pb 采用同一种消解方法可简化操作程序,节约时间,故本实验在检测 As 时没有采用干法,而是仅采用了消解器法进行了前处理。由表 1,表 2 可以看出:无论检测 As 还是检测 Pb,采用消解器法进行前处理,其损失小,回收率高,而采用干法消解,回收率过低,不宜采用。

3 HNO₃加量的确定

由于 HNO₃具有强烈的腐蚀性,故在能够满足消解要求的情况下,其加入量越少越好。在薄膜包衣粉中分别加入不同的 HNO₃量进行前处理,方法为:取薄膜包衣粉 1g,共做 3 个平行样,分别按照表 3,表 4 中的 HNO₃量加入其中,过夜,加入 H₂O₂ 4mL,于 130℃ 消解 4h,处理后,上机检测。As,Pb 的对应回收率分别见表 3,表 4。

表 3 测 As 时不同 HNO₃加入量回收率之比较

Tab 3 Compare various As recovery rates with various HNO₃ amount added

HNO ₃ (mL)	回收率(%)		
2	65.1	64.2	64.0
3	79.3	79.8	80.5
4	80.3	79.6	80.4

表 4 测 Pb 时不同 HNO₃加入量回收率之比较

Tab 4 Compare various Pb recovery rates with various HNO₃ amount added

HNO ₃ (mL)	回收率(%)		
2	82.8	82.2	82.9
3	91.8	91.0	91.8
4	91.5	91.4	91.8

注:表 3、表 4 中回收率的计算公式同表 1、表 2。

Note: The calculating formula about recovery rates of tab 3, tab 4 is the same one of tab 1, tab 2

由表 3、表 4 得出: HNO_3 的加入量以 3mL 为佳。

4 H_2O_2 加量的确定

样品消解过程中, 加入 H_2O_2 的量太少, 则提供的氧不足, 不利于完全消解; 加入 H_2O_2 的量太多则压力过大, 易造成危险。按照压力消解器的使用规定(3 ~ 5mL), 本实验取其中值 4mL。实验表明: 4mL 的 H_2O_2 加入量是适宜的。

5 消解温度的确定

样品消解过程中, 如消解温度过高, 易造成危险; 消解温度过低, 则会消解不完全, 且时间过长。根据压力消解器的使用规定(120 ~ 140℃), 本实验取其中值 130℃。实验表明: 130℃ 的消解温度是适宜的。

6 消解后样品的再处理

因高价态的 As 生成氢化物的速度和比率没有三价态的 As 高, 所以上机检测 As 之前, 样品溶液中需加入还原剂将高价态的 As 还原为三价态的 As, 而消解后溶液中残留的 HNO_3 为氧化剂, 故应将 HNO_3 蒸发掉, 即需赶酸; 同样, 检测 Pb 时 also 需赶酸。不过因 Pb 对溶液酸度要求很高, 故赶酸后得再加入盐酸, 以使样品溶液酸度与标准品溶液酸度保持一致。

7 讨论

7.1 计算公式: 回收率% = (加标准品后检测浓度 - 不加标

准品检测浓度)/标准品浓度 $\times 100\%$, 回收率在 80% ~ 120% 范围内, 表明待测元素在样品消解过程中既没有受到严重污染, 也没有过多损失。加入的标准物质量应与样品本身含有的 As, Pb 量接近, 这样可减少偶然误差对回收率的影响。

7.2 经比较, 薄膜包衣粉的三种消解方法以消解器法最为合适、可行。

参考文献

- [1] GB/T 5009.11-2003, 食品中总砷及无机砷的测定[S].
- [2] GB/T 5009.12-2003, 食品中铅的测定[S].
- [3] 龚文杰, 马建明, 邬晨阳. 溶剂萃取-火焰原子吸收法测定银杏叶提取物中铅镉[J]. 理化检验 - 化学分册, 2003, 39(2): 90.
- [4] 方荣. 原子吸收光谱法在卫生检验中应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991. 217.
- [5] 蒋丽. 微波消解 - 原子荧光光谱法同时测定海产品中砷、汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(5).
- [6] 易国庆, 陈庆胜, 余泳红, 等. 氢化物发生原子荧光光度法测定方便面中微量砷[J]. 理化检验 - 化学分册, 2002, 38(3).

收稿日期: 2005-08-25