

微波消解—原子荧光法同时测定中药材中的锑、锡

李中兴 李玉红

(天津中新药业集团股份有限公司技术中心 天津 300457)

摘要

中药以其确切的疗效和微弱的毒副作用越来越受到国际市场的关注,但是重金属问题对我国中药材和中成药的出口贸易造成了明显的障碍^[1]。本文采用微波消解技术溶解中药材,氢化物—原子荧光法在优化条件下测定了中药材党参中锑、锡的含量;通过方法学实验测得党参中锑重复性的RSD=5.33%,回收率为107.6%;锡重复性的RSD=5.09%,回收率为97.8%。实验结果表明,这种方法准确、简便,可广泛应用于中药材中锑、锡元素的检测。

关键词: 微波消解、原子荧光法、锑、锡

Chinese traditional medicine is gaining more and more international attention due to its specific curative effects and little side-effect. However, heavy metals have become a great obstacle in the export of herbal materials and patent medicine. In this study, AF-610A atomic fluorescence spectrometer was applied to determine stibium, stannum under optimized conditions in several herbal materials, Microwave digestion was employed in sample pretreatment. The precision and recovery of stibium in [RADIX CODONOPSIS](#) are 5.33% and 107.6%, while the precision and recovery of stannum in [RADIX CODONOPSIS](#) are 5.09% and 97.8% respectively. The result indicates that the methods can be widely applied to determine stibium and stannum in Chinese traditional medicine.

Keywords: Microwave digestion, Atomic fluorescence spectrometer, stibium, stannum

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

AF-610A 原子荧光光谱仪(北京瑞利分析仪器公司)

MDS-2003F 微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司)

锡、锑空心阴极灯(信息产业部电子第十二研究所)

实验用样品由天津中新药业集团股份有限公司药材分公司提供

硝酸、盐酸、硫酸为优级纯;硼氢化钾、氢氧化钾、硫脲、抗坏血酸均为分析纯

锡标准溶液 1000 μ g/ml (购自国家标准物质中心 GBW 08611 4063)

锑标准溶液 1000 μ g/ml (购自国家标准物质中心 GBW 08611 4063)

实验用水均为去离子水

实验药材均由天津中新药业药材分公司提供。

1.2 溶液的配制

(1) 100g/L 硫脲溶液的配制

称取硫脲 20g 于 200ml 烧杯中, 加入 100ml 去离子水, 低温加热溶解, 用去离子水稀释至 200ml, 摇匀。(根据实验用量, 现用现配)

(2) 10g/L 硼氢化钾溶液的配制

称取 2g 氢氧化钾溶于 200ml 去离子水中, 加入 10g 硼氢化钾并使其溶解, 用去离子水稀释定容至 1000ml, 摇匀。(根据实验用量, 现用现配)

(3) 硫脲 (150g/L) — 抗坏血酸 (150g/L): 分别称取 15g 硫脲和 15g 抗坏血酸溶于水中, 并稀释至 100ml (此溶液需置于棕色瓶中避光保存)。

(4) 砷标准储备液的配制

将 10.0ml 的 1000 μ g/ml 的砷标准溶液转移至 100ml 容量瓶中, 加入 HCl 20ml, 用去离子水定容, 则此溶液为 100 μ g/ml 的砷标准储备液。将 100 μ g/ml 的砷标准储备液在 10% 盐酸 (V/V) 的介质中, 逐级稀释至 0.1 μ g/mL, 备用。

(5) 锡标准使用液 (1000g/ml): 精密吸取锡单元标准溶液适量, 用 15% 硫酸溶液 (V/V) 逐级稀释到 1 μ g/ml。此溶液为锡标准使用液, 宜临用前配置。

1.3 样品前处理

将党参药材 (批号 010406) 60 $^{\circ}$ C 烘干, 取供试品粉末 0.3g, 精密称定, 置于聚四氟乙烯消解罐内, 精密加入硝酸 4ml, 过氧化氢 1ml, 盖好内盖, 旋紧外套, 置适宜的微波消解微波炉内进行消解 (按仪器规定的消解程序操作)。消解完毕, 将消解罐放在通风橱内, 降温至接近室温, 将消解罐外罐上盖打开, 放置至大量红棕色氮氧化物散尽, 然后取出内罐, 置于可调温电热板上低温加热赶酸, 直至消解罐内溶液剩一滴时, 即可停止加热, 冷却至室温。

测锑供试品制备: 用去离子水转移并定容至 50ml 比色管中 (比色管中提前已加入 100g/L 硫脲 10ml 和浓盐酸 5ml), 摇匀, 静置 30min 以上, 备测。同时做试剂空白。

测锡供试品制备: 用去离子水转入 50ml 比色管中, 精密加入 5.0ml 硫脲 (150g/L) — 抗坏血酸 (150g/L) 混合溶液, 用去离子水定容至 50ml, 静置 30min 以上, 备测。同时做试剂空白。

1.4 系统适应性实验

本实验通过对原子荧光光谱仪测定锑、锡元素仪器条件和实验条件进行了摸

索, 分别对负高压、灯电流、载气流量、读数时间、延时时间、载流酸度、还原剂浓度分别进行了考察, 确定了仪器的优化条件。

表 1 实验条件

项目	Sb	Sn
负高压	260V	260V
灯电流	80mA	80mA, 辅助阴极电流 20mA
载气流量	800ml/min	800ml/min
原子化器温度	室温点火	室温点火
读数时间	20	18
延时时间	2	4
采样时间	8	8
注入时间	23	23
载流	10% HCl	1.5% H ₂ SO ₄
还原剂浓度	1% (KOH 0.2%)	1.0% (KOH 0.2%)

2. 结果与讨论

2.1 工作曲线

在实验条件下测定, 锑工作曲线浓度为 0、1、2、4、8ng/ml; 锡工作曲线浓度为 0、10、20、30、40 ng/ml。各元素工作曲线参数见表 2

表 2 工作曲线参数

元素	回归方程	相关系数
Sb	$Y=76.994x+10.462$	0.9997
Sn	$Y=3.860x-0.178$	0.9994

2.2 精密度实验

按仪器工作条件并调节至最佳工作状态, 将空白溶液和锑 (4ng/ml)、锡标准溶液 (20 ng/ml) 分别重复 6 次, 实验结果表明, 锑元素精密度 RSD%=1.23, 锡元素精密度 RSD%=2.41, 精密度良好。

2.3 重复性实验

取党参药材, 60℃烘干, 粉称细粉。称取 0.3g 六份, 精密称定。按拟定含量测定方法, 进行前处理, 利用优选条件, 测定峰面积的积分值, 计算相对标准偏差锑元素 RSD%=5.33, 锡元素为 RSD%=5.09。实验结果表明, 本方法具有良好的重复性。

表 3 锑重复性实验结果

序号	含量 (ug/g)	平均含量 (ug/g)	RSD%
1	0.027		

2	0.028
3	0.028
4	0.029
5	0.032
6	0.031

表 4 锡重复性实验结果

序号	含量 (ug/g)	平均含量 (ug/g)	峰面积
1	0.376		
2	0.373		
3	0.344		
4	0.339	0.364	5.09
5	0.341		
6	0.385		

2.4 回收率实验

称取党参药材 0.3g 共 9 份, 分别梯度加入稀释后的铈、锡标准溶液适量, 按拟定含量测定方法前处理, 利用优选条件测定, 依法测定回收率。实验结果表明, 本方法准确度良好。

表 5 铈回收实验结果

样品号	样品中的含量 (μg)	加标量 (μg)	测得量 (μg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
回收率 1		0.1	0.114	106.0		
回收率 2		0.1	0.118	110.0		
回收率 3		0.1	0.113	105.0		
回收率 4		0.2	0.222	107.0		
回收率 5	0.008	0.2	0.229	110.5	107.6	2.18
回收率 6		0.2	0.230	111.0		
回收率 7		0.3	0.321	104.3		
回收率 8		0.3	0.337	109.7		
回收率 9		0.3	0.324	105.3		

表 6 锡回收实验结果

样品号	样品中的含量 (μg)	加标量 (μg)	测得量 (μg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
回收率 1	0.109	0.1	0.205	96.0	97.8	2.71
回收率 2		0.1	0.208	98.7		
回收率 3		0.1	0.204	95.4		
回收率 4		0.2	0.317	103.8		

回收率 5	0.2	0.315	102.8
回收率 6	0.2	0.302	96.3
回收率 7	0.3	0.392	94.2
回收率 8	0.3	0.401	97.3
回收率 9	0.3	0.396	95.6

2.5 含量测定

取药材，60℃烘干，粉称细粉。称取 0.3g，精密称定。按拟定含量测定方法，进行前处理，利用优选条件，测定药材锑、锡含量。

表 7 含量测定结果

样品名称	Sb	Sn
党参 010406	0.029	0.364
党参 050712	0.037	0.375
党参 041115	0.029	0.364
黄芪 031201	0.131	0.606
黄芪 031202	0.011	0.875
黄芪 031224	0.057	0.370
当归 010216	0.040	0.479
当归 030418	0.066	0.076
川芎 041112	0.018	0.132
川芎 041125	0.024	0.049

2.6 微波消解的特点

微波是指频率在 300~300000MHz 的高频电磁波，有时也称为超高频。微波发生器通常为输出功率大，效率高，频率稳定的磁控管。微波加热通过偶极子旋转和离子传导里外同时加热^[2]。在微波所产生的交变磁场的作用下，极性分子随高频磁场交替排列，导致分子的高速振荡^[3]。由于分子的热运动和分子的相对运动对振荡的干扰和阻碍，使分子获得了很高的能量。微波消解的能量大多来自这一过程。这种加热的方式可以使密闭容器内所有的物质都可以得到均匀的加热^[4]。另外，在微波加热中，物质是否加热完全取决于微波是否输出，这对于消解进行温度控制十分有利，是实现消解过程自动控制的基础。无论是均匀加热还是温度可控都非常有利于样品的消解，正是这两个特点使得微波消解在众多消解方法中脱颖而出，成为现阶段最有效的消解方法之一^[5]。另外，在本实验中所采用的密闭微波消解的方法除以上两大特点以外，还拥有以下几个优点：（1）样品测定的重复性良好。（2）所需酸量小，一般不超过 10ml。（3）消解速度快，一般只需要几分钟或十几分钟。（4）能防止在消解过程中引入污染和其他一些易挥发元素的损失，提高测定的准确性^[6]。（5）消解过程中不会对仪器产生损坏。由此证明，微波消解溶样法完全可应用于中药材和中成药重金属检测的前处理方

法大力推广。

参考文献

- [1] 张晖芬, 赵春杰. 中药材中重金属的控制及其分析方法. 中药研究与信息. 2004, 5, 6 (5): 10
- [2] 谢美琪, 崔昆燕等. 中成药中微量砷和汞的微波消解. 分析测试学报. 2001, 3, 20 (2): 47
- [3] 许腊英, 毛维伦等. 原子荧光光谱法测定乌梅饮片中微量砷、汞的含量. 中成药. 2004, 9, 26 (9): 727
- [4] 袁爱萍. 出口中成药中有害元素的分析. 微量元素与健康研究. 1998, 15 (2): 49
- [5] 陈怡和, 祁雄等. 中药房常用饮片重金属含量测定. 中成药. 2003, 5, 25 (5): 407
- [6] 赵明, 蔡葵等. 微波消解塞曼火焰原子吸收法测定土壤中重金属元素的方法研究. 土壤通报. 2004, 10, 35 (5): 336