

微波消解—原子荧光光谱法测定中药材中痕量镉*

杨东才^{1**}, 宁冬青¹, 李为理¹, 张文涛¹, 侯海鸽², 王素芬¹

(1.国家中成药工程技术研究中心 本溪 117004;

2.黑龙江大学化学化工与材料学院 哈尔滨 150080)

摘要 目的: 建立用微波消解—原子荧光光谱法测定中药材中痕量镉的方法。**方法:** 药材经微波消解后,以二硫脲三氯甲烷溶液、氨基磺酸铵溶液、硫酸钾和氯化钡溶液为掩蔽剂,以硫脲和钴离子溶液为还原催化剂,用原子荧光光谱法对药材中的痕量镉进行测定;同时考察载流盐酸、硼氢化钾浓度及共存元素的干扰。

结果: 本法线性范围为 0.0~4.0 ng·mL⁻¹、相关系数大于 0.9990,最低检出浓度为 0.014 ng·mL⁻¹、回收率均在 80% 以上。**结论:** 本法具有操作简单、灵敏度高、重现性好等优点,能满足痕量镉的测定要求。

关键词: 原子荧光光谱法;微波消解;中药材;镉

Determination of Micro Cadmium in Chinese Herbal Medicine Material with the Microwave Digestion and VG-AFS

YANG Dong-cai¹, NING Dong-qing¹, LI Wei-li¹, ZHANG Wen-tao¹, HOU Hai-ge², WANG Su-fen¹

(1.National Engineering Research Center for the Pharmaceuticals of Traditional Chinese Medicines, Benxi 117006, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Haerbin 150080, China)

Abstract Objective:To establish a determination of micro cadmium in Chinese herbal medicine material with the microwave digest and VG-AFS. **Methods:**The samples were digested with the microwave,The dithizone-trichloromethane, ammonium sulfamate, potassium sulfate and barium chloride were used for masking some disturbing elements, The sulfourea and Co²⁺ were used as reducing agent, and VG-AFS was applied to determine micro cadmium in Chinese herbal medicine material. Meantime, the effect of concentration of hydrochloric acid, potassium borohydride in carrier flow and the influence of the coexistence interference chemical element on the determination were studied. **Results:**The cadmium content showed linearity in the range of 0.5—4.0 ng mL⁻¹, the linear correlation coefficient was more than 0.9990. The detection limit was 0.014 ng mL⁻¹, the recovery rate of spiked samples ranged above 80%. **Conclusion:**The method is simple, sensible, accurate and reproducible, and applied for quality control of content of cadmium in Chinese herbal medicine.

Key words: VG-AFS ;microwave digestion; chinese herbal medicine material;

cadmium.

镉(cadmium)是具有蓄积性的有害元素,是中国药典中所确定的重金属的一种。我国食品中镉的卫生标

*国家十五重大科技专项“创新药物和中药现代化”(2001BA701A57)

**通讯作者(corresponding author)

准规定水果类限量为 0.03 mg kg^{-1} 以下, 大米的限量最高, 也只允许小于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。它也是环保分析中的重要元素, 世界卫生组织对饮用水中镉的控制限已修改为 $0.003 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 美国国家环境保护标准也修改到了 $0.005 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 因此对镉的检测需采用灵敏度较高的方法。

蒸气发生—原子荧光光谱法 (VG-AFS) 把蒸气进样技术与无色散原子荧光光谱测定的特点结合起来, 具有仪器结构简单、灵敏度高、气相干扰少等特点^[1], 已广泛应用于食品^[2]、饮用水^[3]及环境样品^[4-5]中痕量镉的分析^[6]; 但此法在测定中药材中痕量镉方面, 国内仅有少量文献报道^[7-8]。

微波消解技术是一种新的试样消解技术, 国内自 1986 年首篇微波制样技术报告以来, 近几年此方面的研究发展很快^[9], 已广泛应用于消化食品、冶金、地质样品和化妆品等^[10-14]; 《中国药典》2005 年版已将微波消解法收入附录中, 作为原子吸收法检测中药材中重金属含量的样品前处理方法之一^[15]。

本文利用微波消解中药材样品, 建立了 VG-AFS 法测定中药材中痕量镉的方法, 并用该方法对多种中药材中的镉含量进行测定。

1 实验部分

1.1 实验原理

微波电磁辐射可对增进化学反应产生影响, 迅速提高反应物温度, 使之处于反应的准备状态或亚稳态, 促使进一步电离或氧化还原反应^[9]。

中药材样品经消解后, 在酸性条件下, 被还原剂还原成镉的挥发性组分, 用载气将挥发性组分导入原子化器中进行原子化。在特制镉空心阴极灯的照射下, 基态镉原子被激发至高能态, 在去活化回到基态时, 发射出特征波长的荧光, 其荧光强度在固定条件下与被测液中的镉浓度成正比, 与标准系列比较定量^[1]。

1.2 仪器、试剂和样品

AF-610A 原子荧光光谱仪 (北京瑞利分析仪器公司); Cd 特种空心阴极灯 (信息产业部电子第十二研究所); MDS-2002A 微波消解仪 (上海新仪微波化学科技有限公司); ECH-1 型电子控温电热板 (上海新仪微波化学科技有限公司); PW 系列超纯水器 (上海美雷环境科技有限公司)。

硝酸、硫酸为 BV—III 级超净高纯试剂; 硼氢化钾、高氯酸、硫脲、二巯脲、三氯甲烷、硫酸钾、氯化钡、氨基磺酸铵均为分析纯; $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 钴单元素标准溶液 (GBW-08613)、 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 镉单元素标准溶液 (GBW-08612)、杨树叶 GBW 07604 (GSV-3)、茶叶叶 GBW08513 均由国家标准物中心提供; 测定用水为超纯水 (电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega$)。

栀子、黄柏、菊花、银杏叶、枸杞子、浙贝母、丹参、党参、黄芪、西洋参、灵芝、益母草、麻黄、金银花、山药、水蛭各 10 批, 均由中国药品生物制品检定所负责采购。

1.3 实验步骤

1.3.1 供试品溶液的制备 取供试品粉末 0.3 g , 精密称定, 置于聚四氟乙烯消解罐中, 精密加入硝酸+高

氯酸(4:1)混合酸 5.0 mL, 盖好内盖, 旋紧外套, 置适宜的微波消解微波炉内进行消解(微波消解条件参见表①), 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加热赶酸, 直至消解罐内溶液近干时, 即可停止加热, 冷却至室温, 用少量去离子水转入 25 mL量瓶中并定容。精密吸取上述溶液 5.0 mL, 至 25 mL量瓶中, 依次加入浓盐酸 0.5 mL、 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的二硫脲三氯甲烷溶液 2.5 mL, 剧烈振荡 2 min, 再精密加入 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨基磺酸铵溶液 3.0 mL、 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫脲溶液 2.5 mL、 $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的钴溶液 1.0 mL, 用水稀释至刻度, 摇匀(如供试品中铅的含量高, 可加入 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸钾溶液和氯化钡溶液各 1.0 mL去除铅的干扰), 静置分层, 即得。同时做 2 份试剂空白。

1.3.2 标准系列溶液的配制 精密吸取镉单元素标准溶液适量, 用 2% (v/v) 的盐酸逐级稀释到 $22.5\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。即为镉标准应用液, 宜临用前配制。

精密吸取钴单元素标准溶液适量, 用**最佳工作参数**的盐酸逐级稀释到 $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。即为钴标准应用液。

分别吸取镉标准使用液 0.0, 0.5, 2.0, 4.0, 8.0 mL于 50 mL量瓶中, 用 10 mL水稀释后, 加入浓盐酸 1.0 mL、 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 二硫脲三氯甲烷溶液 5.0 mL, 剧烈震荡 2 min, 再加入 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨基磺酸铵溶液 6.0 mL、 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫脲溶液 5.0 mL、钴标准应用液 2.0 mL, 用去离子水定容至刻度(相当于镉浓度 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$), 摇匀, 静置分层, 即得(此标准系列应现用现配)。

1.3.3 仪器最佳工作参数 灯电流 40 mA, 光电倍增管负高压 240 V, 原子化器高度 7 mm, 原子化器温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 载流盐酸 2% (v/v), 硼氢化钾 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (溶于 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾中), 载气流量 $800\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 读数时间为 17 s, 延迟时间为 3 s。

1.3.4 测定 照 1.3.3 所列仪器最佳工作参数, 对标准系列溶液的上清液进行测定, 以荧光强度对溶液中镉浓度做工作曲线, 然后取供试品溶液及试剂空白的上清液上机测定, 仪器自动计算并打印结果。

2 实验条件的考察

2.1 微波消解条件的选择

微波消解常用硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、高氯酸、过氧化氢等作为溶剂, 因中药材成分复杂, 为增加氧化剂对供试品有机质的氧化能力, 本实验采用混合酸消解供试品, 并对硝酸-过氧化氢、硝酸-盐酸、硝酸-硫酸、硝酸-高氯酸进行优选。实验结果表明, 硝酸-高氯酸(4:1)不但可将绝大多数的中草药很好地消化, 还可利用高氯酸沸点稍高于硝酸而将消解液中的硝酸赶走, 减少残留硝酸对实验的影响。

实验中针对不同质地的中药材^[16], 对其微波消解条件进行了考察, 结果见表 1。

表 1 微波消解条件

Tab 1 the conditions of microwave digestion

类别 (category)	1档 (1 step) 0.5MP	2档 (2 step) 1.0MP	3档 (3 step) 1.5MP	4档 (4 step) 2.0MP
淀粉类 (the type of starch)	2 min	3-5 min	—	—
纤维类(the type of fibre)	2 min	2-3 min	3-4 min	5-10 min
油脂类(the type of fat)	1-2 min	2-4 min	3-5 min	0-3 min
矿物类(the type of mineral)	2 min	3 min	0-3 min	—

2.2 测定条件的优化

2.2.1 载流盐酸浓度的考察 考察了载流盐酸浓度对镉荧光信号的影响, 如图 1 所示载流盐酸的浓度在 2.0%~4.0%, 其荧光强度较强, 本实验选择 2.0%盐酸作为载流。

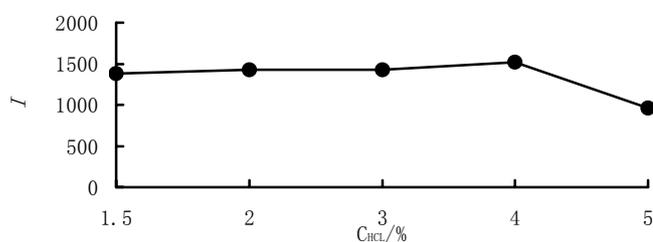


图1 盐酸浓度对镉荧光信号的影响

Fig1 Effect of hydrochloric acid on atomic fluorescence signal of cadmium.

2.2.2 硼氢化钾浓度的考察 对硼氢化钾浓度进行了考察, 如图 2 所示: 硼氢化钾的浓度为 20 g · L⁻¹时, 镉的荧光强度达到最高点且基本保持稳定, 其浓度大于 20 g · L⁻¹时, 荧光强度反而减弱。硼氢化钾的用量不足, 氢化反应不完全, 灵敏度低; 硼氢化钾用量过大, 反应生成的氢气量太大, 稀释原子蒸气, 灵敏度也会下降, 荧光强度就会减弱, 重现性也变差, 故本实验采用 20 g · L⁻¹的硼氢化钾溶液。

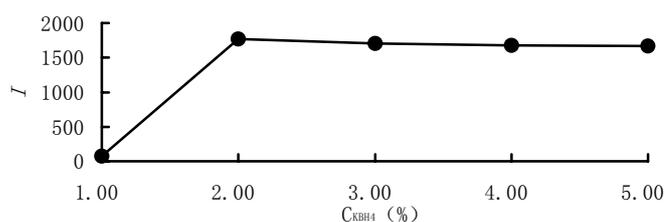


图2 硼氢化钾浓度对镉荧光信号的影响

Fig2 Effect of potassium borohydride for synthesis on atomic fluorescence signal of cadmium.

2.2.3 共存元素的考察 参考有关文献报道^[17], 选择中药材中含量较高且对本试验有影响的铜和铅做干扰实验, 同时考察能形成氢化物的砷、汞、铊、锡对本实验是否有干扰。结果表明在镉的浓度为 1 ng · mL⁻¹时, 砷、汞、铊、锡等元素均在 120 ng · mL⁻¹以上才对测定有干扰, 中药材经过消解后配制成的供试品溶液中砷、汞、铊、锡远小于此浓度, 因此对镉的测定基本无干扰; 铜的浓度 ≥ 40 ng · mL⁻¹, 铅的浓度 ≥ 10 ng · mL⁻¹, 对测定有干扰。铜和铅为中草药中的常见元素, 且含量较高, 对于镉的测定必须消除铜和铅的干扰。本实验选择 0.5 g · L⁻¹的二巯脒—三氯甲烷溶液来消除铜的干扰。如供试品中铅含量高, 可通过 20 g · L⁻¹硫酸

钾溶液和 20 g · L⁻¹氯化钡溶液共沉淀来消除铅的干扰^[18]。

3 实验结果

3.1 线性范围及检出限 选择工作站中的“检出限测定”选项，对标准系列溶液进行测定，经过测定，本方法的检出限为 0.014 ng · mL⁻¹，在浓度为 0.5~4.0 ng · mL⁻¹范围内，以镉浓度 (ng · mL⁻¹) 为横坐标 (*C*)，吸光度为纵坐标 (*I*) 绘制标准工作曲线。其回归方程为：

$$I = 0.0984 C - 22.90 \quad r = 0.9998$$

结果表明线性关系良好。

3.2 精密度试验 选择工作站中的“精密度测定”选项，用 2.0 ng · mL⁻¹的镉标准溶液重复测定 7 次，荧光信号平均值为 662.0，荧光强度的RSD为 2.0%。

3.4 标准物质检测结果 取国家标准物质杨树叶 (GBW07604) 和茶叶 (GBW08513) 各 6 份，每份 0.3 g，精密称定，按“1.3”项下方法操作，对镉含量进行测定，结果见表 2：

表 2 标准物质检测结果 (μg g⁻¹ n=6)

Tab 2 determination of standard material

标准物质 (standard material)	标准值 (standard figure)	测定值 (determinal figure)
杨树叶 (GBW07604) (Poplar Leaves)	320 ± 70	343 ± 23
茶叶 (GBW08513) (Tea Leaves)	23 ± 4	26 ± 2

3.5 重复性试验 取干燥的药材栀子、灵芝、益母草粉末各 5 份，每份 0.3 g，精密称定，按“1.3”项下方法操作，对镉含量进行测定，测得栀子、灵芝、益母草中镉含量分别为 105.60 ng · g⁻¹、127.40 ng · g⁻¹、303.90 ng · g⁻¹；RSD分别为 3.5%、4.2%、4.9%。

3.6 回收率试验 取干燥的中药材西洋参粉末 5 份，每份 0.3g，精密称定，各加入 20 ng · L⁻¹镉标准溶液 1.0 mL，按“1.3”项下方法操作，对镉含量进行测定，计算回收率和RSD (%)，结果回收率分别为 103.41%、103.90%、92.87%、102.14%、106.96%；RSD为 5.2%。

3.7 样品测定 本实验对 16 种中药材的镉含量进行了测定，结果见表 3：

表 3 样品中镉含量测定结果 (ng g⁻¹ n=3)

Tab 3 The cadmium contents in different samples

样品 (samples)	含量 (contents)/ng g ⁻¹	样品 (samples)	含量 (contents)/ng g ⁻¹
浙贝母 (Bullbus Fritillariae Thunbergii)	262.82	银杏叶 (Folium Ginkgo)	59.10
西洋参 (Radix Panacis Quiquefolii)	118.23	麻黄 (Herba Ephedrae)	80.44
丹参 (Radix Salviae Miltiorrhizae)	67.45	益母草 (Herba Leonuri)	303.90
山药 (Rhizoma Dioscoreae)	39.45	金银花 (Flos Lonicerae)	77.99

黄柏 (Cortex Phellodendri)	89.02	枸杞子 (Fructus Astragali)	54.60
栀子 (Fructus Gardeniae)	106.98	黄芪 (Rhizoma Dioscoreae)	47.79
党参 (Radix Codonopsis)	107.28	灵芝 (Ganoderma)	134.15
菊花 (Flos Chrysanthemi)	215.57	水蛭 (rllirudo)	67.16

4 实验讨论

4.1 微波消解与传统溶样方法相比, 具有消解速度快、试剂用量少、环境污染小、回收完全等优点, 还能消解许多常法难以消解的供试品, 适合各类分析试样的前处理, 尤其适合痕量分析和超纯分析。

4.2 一些贵金属和过渡金属会对镉的测定产生干扰。铜和铅产生严重干扰。0.5%二硫脲三氯甲烷溶液可以很好消除铜的干扰。铅的干扰可以加入硫酸钾溶液和氯化钡溶液, 通过共沉淀简单地予以消除。

4.3 供试品消解过程的残余酸, 尤其是硝酸会严重抑制产生的荧光信号, 造成信号峰中间部位的凹陷, 乃至双峰的现象。加入的氨基磺酸铵溶液可以彻底消除硝酸的干扰。另外, 在供试品消解过程中, 也应注意尽量将残余酸挥发赶尽, 转移后的供试品溶液最好采用稀释后再测定的方法, 以稀释残余酸, 降低其干扰。

4.4. 镉发生氢化物反应的酸性变化范围较窄, 要严格控制溶液酸度。

参考文献

- 1 Li Hua-chang(李华昌), Fu Bin(符斌). Progress of Atomic Fluorescence Spectrometry Technique in 1990s' (九十年代原子荧光光谱法的技术进展). metallurgical analysis (冶金分析), 1999, 19(4):22
- 2 Chen Hong-jing(陈宏靖). Determination of Cadmium in Food by Atomic Fluorescence Spectrometry (原子荧光光谱法测定食品中的镉). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2005, 24(4):53
- 3 Guo Xiao-wei(郭小伟), Guo Xu-ming(郭旭明). Determination of Ultra-trace Cadmium in Drinking Water by Vapour Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry (饮用水中超痕量镉的蒸气发生-原子荧光光谱法测定). Shanghai Environmental Sciences (上海环境科学), 1994, 13(9):12
- 4 Wu Cheng(吴成), Determination of Cadmium in Soil by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry (氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中镉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析). 2003, 23(5):990
- 5 Zhou Yong-de(周泳德), Chen Zhi-bing(陈志兵), Xiao Ling(肖灵). Direct Determination of Trace Cadmium in Seawater by Atomic Fluorescence Spectrometry (无色散原子荧光法直接测定海水中的痕量镉), Rock and Mineral Analysis(岩矿测试). 2004, 23(1):67
- 6 Yang Li-li(杨莉丽), Li Na(李娜), et al. Recent Development on Hydride Generation-Double Channel Atomic Fluorescence Spectrometry(氢化物发生-双道原子荧光光谱法在我国的应用研究进展). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2004, 21(1):102
- 7 Lin Jian-yuan(林建原), Huang Zhi-qin(黄志勤). A Study of the Suspension Sampling-Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Trace As, Sb, Se and CA in Chinese Traditional Medicines(悬浮液进样技术-原子荧光光谱法测定中成药中痕量砷、锑、硒和镉的分析方法及其干扰效应的研究). Journal of Gannan Medical College(赣南医学院学报), 2002, 22(4):337
- 8 Shi Jie(石杰), Song Qin-guo(宋庆国), et al. Determination of trace cadmium in traditional Chinese medicine by intermittent flow-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry(断续流动氢化物发生-原子荧光光谱法测定中草药中的痕量镉). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2005, 24(4):53

- 9 Sun Yu-ling(孙玉岭), Liu Jing-zhen(刘景振). Study on Application of Microwave Acid-digestion in Determination of Metal Element(微波溶样在元素检测方面的应用研究). China Public Health(中国公共卫生), 2002, 18(2):231
- 10 Jiang Zhi-gang(江志刚), Zhang Jian-wu(张健武). Determination of Trace Arsenic in Seafood by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry(氢化物—原子荧光法测定海产品中的微量砷). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory 光谱实验室, 1999, 16(3):333
- 11 Sun Han-wen(孙汉文), et al. Determination of Trace Arsenic in the Vegetables by Hydride Generation—Atomic Fluorescence Spectrometry(用氢化物原子荧光光谱法测定蔬菜中的微量砷). Journal of Hebei University(河北大学学报), 1999, 19(3):246
- 12 Jiang Zhi-gang(江志刚). Determination of Trace Arsenic in Corn by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry(氢化物—原子荧光法测定粮食中的砷). Journal Instrument Analysis(分析测试学报), 1999, 18(1):58
- 13 Wang Yong-fang(王永芳). The application of hydride generation-atomic fluorescence spectrometry in analysis of food(氢化物发生原子荧光法在食品分析中的应用). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 2000, 10(5), 633.
- 14 Chen Xiao-yun(陈晓云). Recent development of hydride generation-atomic fluorescence spectrometry and its application in determination of agricultural product(氢化物发生—无分散原子荧光分析法的进展及在农产品检测分析中的应用前景). Liaoning Agricultural sciences(辽宁农业科学), 2000, (3):42.
- 15 Chp(中国药典). 2005. Vol I (一部) Appendix(附录):43
- 16 Kang Ting-guo(康廷国). Authentication of Chinese Medicines(中药鉴定学). Beijing(北京): China Press of Traditional Chinese Medicine(中国中医药出版社), 2003
- 17 Yuan Ai-ping(袁爱萍). Determination of Cadmium in Food by Atomic Fluorescence Spectrometry(原子荧光光谱法测定食品中的镉). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1997, 25(10):1199
- 18 Wu Cheng(吴成). Determination of Cd in Soil by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry(氢化物发生—原子荧光光谱法测定土壤中镉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5):990