



中药免煎饮片铅、镉、砷的 GFAAS 测定

张德根¹, 李天傲², 顾萱^{3*}

(1. 浙江省桐乡市第一人民医院 药剂科, 浙江 桐乡 314500; 2. 雅培制药有限公司, 上海 200003;
3. 中国药科大学 分析测试中心, 江苏 南京 210009)

[摘要] 采用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)对中药饮片有害重金属铅、镉、砷的测定方法进行了研究,对黄芪、柴胡、广地龙、广金钱草、山楂、徐长卿、桔梗、杜仲、野菊花、苡仁、牡砺等10余种免煎中药饮片进行了铅、镉、砷含量的定量分析,为中药中重金属的检测方法提供参考。

[关键词] 中药;石墨炉原子吸收光谱分析;铅;镉;砷

中药重金属超标会严重影响临床用药和人体健康,近年来有关中药中重金属检测方法的研究已经展开^[1-2],但品种少。新版药典(2010年)进一步加强了对重金属的控制,增加了重金属和有害元素的限度标准,本文对10余种中药免煎饮片中铅、镉、砷的石墨炉原子吸收测定作了研究。

1 材料

硝酸(优级纯),高氯酸(优级纯),硝酸镍(分析纯),铅、镉、砷标准储备液(国家二级标准物质,江苏省疾控中心);生黄芪、桔梗、柴胡、徐长卿、金钱草、炒杜仲、野菊花、生苡仁、生山楂、煅牡砺、广地龙、桃叶(国家一级标准物质,GBW08501 中国科学院生态环境研究中心)。

岛津 AA-670 原子吸收分光光度计;岛津 GFA-4B 石墨炉原子化器;岛津 PR-4 图示打印机;单元素空心阴极灯(日本滨松);岛津热解涂层石墨管。

仪器工作参数及石墨炉程序见表1~2。

表1 仪器工作参数

元素	波长/nm	狭缝宽度/nm	灯电流/mA	进样量/ μ L
Pb	283.3	1.0	5	10
Cd	228.8	0.3	4	10
As	193.7	0.6	6	10

表2 石墨炉加温程序

元素	干燥 T/t	灰化 T/t	原子化 T/t	净化 T/t
Pb	40~100 $^{\circ}$ C/60 s	200~400 $^{\circ}$ C/60 min	1 300 $^{\circ}$ C/3 s	1 500/2 s
Cd	40~100 $^{\circ}$ C/60 s	150~200 $^{\circ}$ C/60 min	2 000 $^{\circ}$ C/3 s	2 200/2 s
As	40~100 $^{\circ}$ C/60 s	200~500 $^{\circ}$ C/60 min	2 200 $^{\circ}$ C/3 s	2 400/2 s

[收稿日期] 2009-11-24

[通信作者] *顾萱, Tel: 13585177316, E-mail: 1956318guxuan@ sina.com

2 方法与结果

2.1 前处理 称取样品 0.5 g(每个批号取2份,平行测定),精密称量;置 100 mL 锥形烧瓶中,加入硝酸 10 mL 静置过夜,次日加硝酸 5 mL,高氯酸 3 mL,于电热板上加热消化至样品溶液澄清透明,升高温度至冒白烟,待溶液蒸至近干,从电热板上取下冷却,转移至 10 mL 量瓶,用 1% 硝酸洗涤定容至刻度,摇匀,配成样品溶液,供测定铅、镉用;同样的前处理,另外加入 0.05% 硝酸镍溶液 1 mL,最后定容至 10 mL,配成测砷用样品溶液;同时做空白溶液。

2.2 标准溶液和标准曲线 用 1.00 $g \cdot L^{-1}$ 的铅、镉、砷标准储备液,经逐步稀释,配成铅 0, 20, 40, 60, 80, 100 $\mu g \cdot L^{-1}$, 镉 0, 2, 4, 6, 8, 10 $\mu g \cdot L^{-1}$, 砷 0, 10, 20, 40, 50 $\mu g \cdot L^{-1}$ 标准系列,在上述仪器条件下测定。铅在 0~100 $\mu g \cdot L^{-1}$, 镉在 0~10 $\mu g \cdot L^{-1}$, 砷在 0~50 $\mu g \cdot L^{-1}$ 的线性关系良好,相关系数分别为 $r_{Pb} = 0.9997$, $r_{Cd} = 0.9995$, $r_{As} = 0.9999$, 方程 $A_{Pb} = 0.0022C + 0.0032$, $A_{Cd} = 0.0094C + 0.002$, $A_{As} = 0.0036C + 0.013$ 。

2.3 样品测定 精密吸取样品溶液、标准溶液及空白溶液各 10 μ L, 在设定的仪器条件下,分别注入石墨管,测定吸光度,根据标准曲线得到样品溶液浓度,按样品的取用量计算得实际含量。本实验对中药免煎饮片测定结果见表3。

2.4 方法的准确度和精密度 采用国家一级标准物质,同类别的桃叶 GBW08581,对分析方法的准确度和精密度进行检查。将桃叶和中药饮片同时同法进行测定,结果见表4。



表3 中药免煎饮片铅、镉、砷测定 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

中药饮片	铅	镉	砷
生黄芪	0.311	0.118	1.362
桔梗	0.580	0.101	1.231
柴胡	0.852	0.106	1.078
徐长卿	1.595	0.114	1.476
广金钱草	2.232	0.079	0.873
炒杜仲	0.362	0.194	0.978
野菊花	0.157	0.099	1.442
生苡仁	1.424	0.013	0.750
生山楂	0.236	0.011	0.325
煅牡蛎	1.745	0.011	0.795
广地龙	0.965	0.997	1.034

表4 桃叶 GBW08501 铅、镉、砷的精密度、准确度测定

元素	测得量	精密度 RSD / % (n=6)	准确度	标准值
	$/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$		$/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
Pb	1.034	6.69	0.96 ± 0.06	0.99 ± 0.08
	1.014			
	0.897			
	0.870			
	0.965			
	0.952			
Cd	0.024	7.49	0.023 ± 0.002	0.018 ± 0.008
	0.020			
	0.025			
	0.024			
	0.023			
	0.023			
As	0.356	8.64	0.31 ± 0.03	0.34 ± 0.06
	0.327			
	0.326			
	0.297			
	0.282			
	0.297			

2.5 方法灵敏度 采用绝对灵敏度的概念,即产生1%吸收(0.0044A)信号时所对应的待测元素量,铅:18 ng/0.004 4A;镉:0.4 ng/0.004 4A;砷:10 ng/0.004 4A。

3 讨论

样品按上法制备的供试液上机测定,如果吸收信号超出线性范围,则以1%硝酸适当稀释,测砷供试液仍需加入0.05%硝酸镍溶液对应的量。

在石墨炉温度程序中,灰化阶段对最终结果影响显著,此阶段是使样品中的伴生组分分解和蒸发,若分解蒸发不完全,则干扰影响增大,引起相当大的背景值,信噪比降低。若灰化温度太高或温升速度太快,将导致被测元素损失,灵敏度降低。本实验分别进行了黄芪样品的铅、镉、砷灰化条件实验,最终的最佳灰化温度分别为400, 200, 500 $^{\circ}\text{C}$ 。原子化温度也是影响测定结果的重要因素。如果温度太低,则原子化不完全,降低了灵敏度;如果温度太高,原子化过程极快以至于仪器应答跟不上而导致峰高降低,石墨管的寿命缩短。本实验选择的铅、镉、砷最佳原子化温度分别是1 300, 2 000, 2 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

[参考文献]

- [1] 田金改,高天兵,于健东. 中成药中微量有害元素的监测[J]. 中国药事,1998,12(6):359.
- [2] 田金改,石上梅. 原子吸收光谱法测定六味地黄丸中微量重金属砷、铅、汞的含量[J]. 药物分析杂志,1993,13(4):260.

[责任编辑 周驰]