

同一消解液同时测定中成药中 砷汞铅铜含量的研究

厦门中药厂(361009) 陈晓琳* 曹顺达 周佩珊 郑一民 黄建平

摘 要 以新癆片为对象采用同一的微波、酸消解法,用还原气冷原子荧光法测汞;用氢化发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法测砷;用石墨炉原子吸收法测铅和铜。并用加标消化和国家标准物质的测定,证明方法准确可靠。

关键词 重金属 新癆片 微波消解

重金属的含量为中成药的检测项目之一。中成药品种繁多,剂型多样,成分复杂不易被消化,样品的消化完全与否又与消化液的选择、混合消化液的配比合理有关。为简化样品的前处理,我们以新癆片为对象,对同一消解液同时测定中成药中砷、汞、铅、铜含量进行研究。

样品的消解处理大都采用聚四氟乙烯罐压力消解法^[1,2]。微波溶样是80年代中期兴起的一门新技术,已成功地应用于多种类型样品的消化分解^[3],为避免复杂的预处理过程,我们试图在相同条件下用同一种溶解液进行微波消解样品,同时测定4个元素,获得成功。测定方法中,采用还原气冷原子荧光法测汞,是目前灵敏度较高的方法。

1 仪器、试剂及工作参数

1.1 汞的测定:AF3-220型双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司),测定条件:灯电流60 mA,原子化温度200℃,观察高度80 mm,载气流速200 mL/min,保护气流速1200 mL/min。

1.2 砷的测定:ICP-2070高分辨单道顺序扫描光谱仪(BAIRD公司),FIHG-1型流氢化物两用仪,ICP-AFS测定条件:RF发生器功率1050 W;载气138 kPa;冷却气517 kPa;辅助气512 kPa;观察高度15 mm;As波长188.93 nm;样品流速4 mL/min;0.1%抗坏血酸流速1 mL/min;70% NaBH₄流速

1.5 mL/min。

1.3 铅和铜的测定:AA-20型原子吸收光谱仪(Uarian Spectr公司),铜、铅空心阴极灯,GTA-96石墨灯,热解石墨管。峰面积测量的其他条件见表1。

表1 测定Cu,Pb的工作条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝 (μm)	干燥温度 /时间 (℃/s)	灰化温度 /时间 (℃/s)	原子化温度 /时间 (℃/s)
Pb	283.3	5	0.5	125/25	800/17	2300/5
Cu	324.8	4	0.5	125/25	800/17	2300/5

1.4 其他:上海新科微波技术应用研究所的Mk-1型光纤压力自控微波溶样系统。

汞、砷、铅、铜标准溶液均为1 mg/mL(购自北京国家标准物质研究中心),其余试剂均为分析纯以上。

0.7%硼氢化钠溶液,0.1%抗坏血酸溶液,基体改进剂PdCl₂(mg/mL),实验用水为去离子水经Milli Q 50型水净化器纯化处理。

2 试样分析方法

精密称取新癆片粉末(过40目筛)0.3 g,置于溶样罐中,加入5 mL HNO₃-HClO₄(4:1)混合液,加盖放置过夜,次日拧紧罐盖在微波中低档功率(约196 W)和“4”压力档(约2.0 kPa)加热消解4 min,冷却后,将消化液移入50 mL容量瓶内,用10%盐酸溶液稀释至刻度,混匀,备用。

2.2 测定方法:用标准曲线法,按上述仪器条件进行测定。

* Address:Chen Xiaolin,Xiamen Factory of Traditional Chinese Medicine,Xiamen
• 808 •

汞的测定:取样 2 mL,注入反应瓶,连续加入 NaBH₄ 溶液 5 mL,从仪器上读出峰面积吸收值。

砷的测定:样品溶液恒速流入仪器,经抗坏血酸预还原后,再与硼氢化钠混合,还原生成氢化物,由载气带入 ICP 原子发射光谱仪,测定峰高(浓度)。

铅的测定:取样 5 μL,加基体改进剂 5 μL。铜的测定:取样 5 μL,直接读取峰面积吸收值。

3 结果与讨论

3.1 消化条件的选择:为解决中药样品不易消化的困难,人们采用了不同的混合酸消化方式^[1,2],我们比较了 HNO₃,HNO₃-HClO₄ (4 : 1),HNO₃-H₂O₂ (4 : 1),HNO₃-HClO₄-H₂SO₄ (4 : 1 : 1)等常见的混合酸消化方法,结果见表 2。据报道,对于原子光谱法的前处理来说,样品不一定要彻底消解,溶液中残留的颗粒物质并不影响测定^[4],为避免因不同元素采用不同混酸的复杂预处理过程,我们采用同一混合酸 HNO₃-HClO₄ (4 : 1),一次消化,同时测定汞、砷、铅、铜 4 个元素含量,大大简化了预处理过程。

表 2 不同消化体系对样品消化结果的影响

消化体系	消化液性状	测定值(μg/g)			
		Hg	As	Pb	Cu
HNO ₃	较混浊	0.007	0.21	1.8	5.0
HNO ₃ -HClO ₄	较澄清	0.015	0.24	5.3	4.9
HNO ₃ -H ₂ O ₂	澄清	0.008	0.14	3.2	4.9
HNO ₃ -HClO ₄ -H ₂ SO ₄	较澄清	0.015	0.02	1.4	5.0

3.2 消化时间的选择:在加热情况下样品与酸反应过于激烈,密闭消化罐易泄气,至使汞、砷等易挥发元素挥泄损失。我们采用先使样品和消化液混合,在室温放置过夜,使样品和酸缓慢消解大部分后,再置微波炉中加热消解完全,减少因反应激烈产生压力上升而泄气的现象,避免损失。我们比较加酸后立即消解与加酸后放置过夜再消解两种方法的影响情况,结果见表 3。微波消解时间的影响见表 4,结果可见,加酸放置过夜,再微波消解 4 min,效果甚佳。

表 3 2 种消解方法比较

方法	放置过夜再消解	立即消解
消化液性状	较澄清	易泄气,较澄清
测定值(μg/g)		
Hg	0.015	0.010
As	0.24	0.20
Pb	5.3	4.3
Cu	4.9	3.7

表 4 微波加热时间对消化结果的影响

时间(min)	2	4	6
消化液性状	残渣多,混浊	较澄清	较澄清,易泄气
测定值(μg/g)			
Hg	0.005	0.015	0.017
As	0.21	0.24	0.20
Pb	4.2	5.3	5.1
Cu	4.36	4.93	4.97

3.3 微波消解与其它方法的比较:实验中,比较了微波消解 4 min,聚四氟乙烯罐长时间加热压力消解(120 ℃,5 h)和敞开式消化管消化(200 ℃)的情况,从表 5 结果可见,对于不易挥发元素如 Cu,3 种消化方法结果差不多,但对于易挥发元素如 Hg,敞开式消解,测定元素损失殆尽,在密闭罐内消解,测得结果相近。微波消解简便,快捷。

表 5 微波消解与其它消解方法比较

新渍片	微波消解	高压罐消解	敞开式消解
消化液性状	少量残渣 溶液黄色	少量灰色残渣 溶液淡黄	少量残渣 溶液淡黄
测定值(μg/g)			
Hg	0.015	0.016	<0.004
Cu	4.9	4.8	4.5

4 样品分析

4.1 加标回收试验:分别称取新渍片样品各 12 份,每份准确称取 0.3 g,加入一定量的标准物,按样品测定项下操作依法测定,回收率列于表 6。

表 6 同一消解液各元素的回收率

	加入浓度				加入浓度		
	(ng/g)	测得值 (ng/g)	回收率 (%)		(ng/g)	测得值 (ng/g)	回收率 (%)
Cu	0	29.8		Pb	0	35.8	
	20	49.4	98		20	56.3	102
	40	71.4	104		40	74.6	97
Hg	0	0.11		As	0	1.31	
	2	1.93	91		2	3.05	78
	4	3.68	89		4	4.89	89.5

4.2 检出限量与精密度:同一批号样品,用同一方法消解制成样品液,依法测定。结果精密度良好,见表 7。

表 7 检出限量与精密度

元素	检出限量 (ng/g)	n	含量(ng/g)	RSD(%)
Hg	0.02	3	0.10	2.1
As	1	3	1.29	4.0
Cu	0.5	3	29.75	2.2
Pb	2	3	35.64	2.0

4.3 对照实验:取国家一级标准物质桃叶(GBW 08501)标样,用与样品相同消解条件、方法消解,依法测定,结果列于表 8。

表 8 标准物质测定结果

元素	测得值(μg/g)	标准参考值(μg/g)
Hg	0.049	0.046±0.012
Pb	1.04	1.06±0.10
Cu	8.82	10.4±1.6
As	0.30	0.34±0.03

4.4 样品测定:按上述试样分析方法,依法

操作,结果见表 9。

表 9 样品测定

批号	Hg(μg/g)	As(μg/g)	Pb(μg/g)	Cu(μg/g)
950403	0.092	0.1	7.5	4.3
950906	0.005	0.4	4.4	5.0
950907	0.103	0.7	7.7	4.0
950908	0.003	0.3	4.4	4.4
950911	0.015	0.2	5.3	4.9

参 考 文 献

1 王宝琴. 中成药质量标准与标准物质研究. 北京:中国医药科技出版社,1994:45,455
2 曹菊媛,等. 中成药,1992;(9):13
3 Kingston H M,等编. 分析化学中的微波制样技术原理及运用. 北京:气象出版社,1992
4 李述信. 分析样品的预处理. 中国光学学会光谱专业委员会,1985:539

(1997-12-14 收稿)

Determination of Traces of Hg,As,Pb,Cu in Samples of Traditional Chinese Medicine (TCM) by Atomic Spectrometry

Chen Xiaolin, Cao Shunda, Zhou Peishan, *et al.* (Xiamen Factroy of Traditional Chinese Medicine, Xiamen 361009)

Abstract Xin Huang Pian (XHP) was used as a representative to verify the reliability for the detection of traces of As, Hg, Pb and Cu in TCM preparations by atomic spectrometry after microwave digestion of the samples. Results of the study showed that the method was reliable and accurate as compar with the established pharmacopoeia standards.

Key words microwave digestion Traditional Chinese Medicine trace Hg,As,Pb and Cu

蓖麻油微囊的研制

吉林省药物研究所(长春 130062) 苏 李* 王会弟 李 蓉 刘震凌
吉林省人民医院 章贵杰

蓖麻油做为泻下药收载于《中华人民共和国药典》,同时蓖麻油也是临床常用的一种安全、有效、价廉的引产药^[1~4]。1993 年 4 月在“全国妇产科产程处理和催产素的正确应用研讨会”上,把蓖麻油引产作为 3 种引产方法之一,且列为最安全的引产方法。由于蓖麻油用药剂量较大,而且有异味,给临床应用带来许多不便。有将蓖麻油制成粉剂、乳剂等,但仍存在服用剂量大,气味较大等问题。针对这些问题,我

们把蓖麻油制备成微囊,完全掩盖了蓖麻油异味,增加了药物稳定性,服用方便,疗效可靠,是一种较理想的制剂。

1 仪器与试药

TYPE HEIDON 600G 搅拌器(日本);XSJ-2 显微镜(重庆光学仪器厂);T. K. HOMO MIXER 匀浆机(日本)。

药用明胶:胶冻力 240(上海明胶厂);D-葡萄糖

* 苏 李 女,1982 年毕业于沈阳药学院药学系,副研究员,现任吉林省药物研究所所长。一直从事药物制剂研究和科研管理工作,担任国家“八·五”重点攻关项目“微囊制剂技术在中药上的应用”课题负责人,并参加了吉林省科委项目四项。撰写了“熊胆资源及开发规划”专题报告等论文 10 余篇。