

微波消化-氢化物原子吸收法测定中药制剂普乐安片中砷的含量

何连军, 雷凯琴

(浙江康恩贝制药股份有限公司, 浙江 兰溪 321100)

关键词: 微波消化; 氢化物原子吸收法; 中药制剂; 普乐安片; 砷

摘要: 目的: 建立中药制剂普乐安片中微量砷的测定方法。**方法:** 采用微波消解样品, 氢化物原子吸收法测定砷含量。**结果:** 本法检出限为 0.045 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, 变异系数 $\text{CV}=5.9\%$, 回收率为 90~106%。**结论:** 该方法简单快速, 灵敏度高, 可作为中药制剂普乐安片中微量砷的测定方法。

Determination of arsenic content in Traditional Chinese Medicine preparation of Pule'an Tablet by microwave digestion hydride generation atomic absorption spectrometry

HE Lian-jun, LEI Kai-qin

(Zhejiang Conba Pharmaceutical Co., Ltd, Lanxi 321100, China)

Key words: microwave digestion; HGAAS; Traditional Chinese Medicine preparation; Pule'an Tablet; arsenic

Abstract: Objective: To establish a method of the determination of trace amounts arsenic in Traditional Chinese Medicine preparation of Pule'an Tablet. **Methods:** Hydride generation atomic absorption spectrometry was used to determine arsenic content by microwave digestion sample. **Results:** The limit detection of the method is 0.045 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, $\text{CV}=5.9\%$, the recovery is in the range of 90~106%. **Conclusion:** The method is simple, rapid and of high sensitivity, and applied for the method of the determination of trace amounts arsenic in Traditional Chinese Medicine preparation of Pule'an Tablet.

砷是一种有害的重金属元素, 经常摄入微量的砷化合物, 会严重危害人们的身体健康, 因此砷是中药制剂卫生质量控制中的一种重要元素。要测定中药制剂

作者简介: 何连军, 男, (1971~), 浙江兰溪市人, 工程师, 研究方向: 中成药质量标准研究与药物分析。电话: (0579) 8901578. E-mail: helianj@sina.com

中的重金属元素，首先要对样品进行消化处理，即破坏、消解有机基体，使待测元素完全转变为无机离子状态，从而有效地进行下一步的测定工作。传统的样品消化方法有干法灰化或湿法消化，干法灰化操作简便，但耗时长；湿法消化污染环境严重，耗酸量大，且空白值高。微波消化是近几年发展起来的一种新的消化技术，它结合高压消解和微波快速加热两方面的性能，与传统的溶样方法相比，具有样品消解快、试剂耗用量少、空白值低、避免挥发损失和回收完全等突出优点，还能消解许多常法难以消解的样品，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。微波消化已广泛应用于消化食品、合金、地质样品和化妆品等，但应用于中药制剂中微量元素的分析，则少见报道。

砷的检测方法，已有银量法、砷斑法、比色法等^[1-2]。近年来，氢化物原子吸收法逐步被采用，它具有灵敏度高，选择性好，操作方便快捷，干扰少等优点，适合于微量砷和痕量砷的测定。

本文建立了微波消化-氢化物原子吸收法测定中药制剂普乐安片中砷的含量，方法简便快捷，灵敏度高，是一种行之有效的方法。

1 仪器、试剂与样品

1.1 仪器

SOLAAR-S₄原子吸收分光光度计(美国热电公司)；VP90 氢化物发生器（美国热电公司）；MK-III型压力自控密闭微波消解系统（上海新仪微波化学科技有限公司）。

1.2 试剂

硝酸为工艺超纯；盐酸、过氧化氢为优级纯；硼氢化钠、氢氧化钠、碘化钾、抗坏血酸均为分析纯；砷标准储备液由上海计量测试技术研究所提供。

1.3 样品

实验样品普乐安片由本公司提供。

2 分析步骤

2.1 样品溶液的制备

取样品适量，研细，精密称取 0.3~0.5 g 左右于 60ml 溶样杯中，加入 6.0~10.0 ml 硝酸，放在电热板上加热，慢慢升温至 150⁰C。待棕黄色烟雾冒尽后，取下稍冷，再加入 1.0ml 30% 过氧化氢，继续放在电热板上 100⁰C 加热 20 分钟，取下冷至室温后，盖好密封碗，并将溶样杯装入消解罐内，放入微波消解炉中，按消解炉操作步骤调压力由 1 档慢慢升至 4 档（2.0MPa），消解 15 分钟后取出（如消解不完全，则可适当延长消解时间）。冷至室温后，打开溶样杯盖，放在电热板上 150⁰C 加热蒸发至溶液留 0.5ml 左右，再用 10ml 去离子水分两次冲洗溶样杯内壁，每次都放在电热板上 150⁰C 加热蒸发至溶液留 0.5ml 左右，冷后用去离子水

将样品转移至 25ml 量瓶中，加入 2.5 ml 15% 碘化钾-2% 抗坏血酸混合溶液，再加入 2.5 ml 盐酸，用水定容至刻度，摇匀，在 100⁰C 水浴中加热 10 分钟，同时做试剂空白。

2.2 标准溶液的制备

吸取浓度为 1.000g/L 的砷标准贮备液适量，用 0.5% 硝酸稀释制成浓度为 100.0 μg/L 的砷标准溶液，分别吸取此溶液 0.0、0.25、0.50、1.0、2.0ml 于 25ml 量瓶中，加入 15% 碘化钾-2% 抗坏血酸混合溶液 2.5ml，再加入 2.5 ml 盐酸，用水稀释至刻度，100⁰C 水浴中加热 10 分钟，得浓度为 0.0、1.0、2.0、4.0、8.0 μg/L 的标准砷系列溶液。

2.3 测定

原子吸收分光光度计工作参数：测定波长 193.7nm，灯电流 9mA，狭缝（通带）1.0nm，背景校正关。氢化物条件：氢化物模式为火焰加热，火焰为空气-乙炔，燃气流量 1.0L/min，燃烧器高度 15.4mm，稳定延时 80 秒，回到基线延时 80 秒，氙气流量 200ml/min。用 10% 盐酸作载液，以 1.0% 硼氢化钠(用 0.2% 氢氧化钠溶液稳定)作氢化物还原剂，在氢化物发生器上分别测定砷标准溶液和样品溶液吸光度，用线性最小二乘法拟合绘制标准曲线，同时测得样品中砷的含量。

3 结果与讨论

3.1 微波消化条件的选择

对于中药制剂，少则几味药材组成，多则几十味药材组成，成分复杂不易分解完全，这给样品的消化处理带来了较大的困难，加之不同的中药制剂有不同的工艺制法，可分为膏剂、片剂、丸剂、水剂、粉末剂等，对于水剂或膏剂，一般较容易消化，而对于片剂及丸剂等，则需采用较长的时间及较高压力消化。

消化溶剂的选用及用量对消化的效果影响较大，在消化过程中应根据样品的基体组分和被测元素的性质，分解效果，反应后得到的是不是可溶性盐，所用酸引入空白值的大小，反应的速率等情况来全面考虑选用什么酸，是单一酸还是混合酸。为增加氧化剂对样品有机质的氧化能力，就必须选择适合的混酸组、合理的混酸比，因为每种酸都只能有效地分解某一基体中个别组分的能力，混合酸就能达到互补的作用，在溶样过程中可与另一种酸形成络合物，有效地溶解样品。微波样品制备常用硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、高氯酸、氢氟酸、过氧化氢等作为溶剂，该实验选用空白值低的工艺超纯硝酸作为消解酸，并加入无污染的过氧化氢作为消化样品的溶剂。经过大量的试验工作表明，通过控制适当的压力(1.5-3.0MPa)和时间(5-20 分钟)，采用硝酸-过氧化氢氧化体系能将中药制剂普乐安片中复杂的有机成分消化完全，对于 0.3~0.5g 试样，消化体系以 6.0~10.0ml 硝酸、1.0ml30%过氧化氢为宜。

3.2 预还原剂的选择

氢化物发生法测得的砷为三价砷，所以必须预先将五价砷还原为三价砷。参考有关文献资料^[3]，本实验选择 15%碘化钾-2%抗坏血酸混合溶液作为预还原剂，实验结果表明以 15%碘化钾-2%抗坏血酸混合溶液作为预还原剂，加入 10.0%可获得满意的效果。

3.3 硼氢化钠浓度及酸的影响

反应体系中硼氢化钠浓度及酸度是影响氢化物充分发生的重要因素。硼氢化钠浓度对砷测定有较大的影响，若硼氢化钠浓度过高，由于反应产生大量的氢气对砷原子的稀释作用而使灵敏度降低；若硼氢化钠浓度过低，由于氢化物反应不完全而使灵敏度降低，结果表明硼氢化钠浓度为 1.0%时砷的灵敏度较好。氢化物反应宜在酸性介质中进行，一般常用盐酸或硫酸来调节反应体系酸度，该实验选用盐酸，试验表明，盐酸浓度为 10%时，发生条件最佳，砷的灵敏度较好。

3.4 共存阳离子的影响

由于用氬气载出砷化氢，留下干扰物质在溶液中，所以共存阳离子的影响较小。对于 2 μg/L砷，10mg/L的铜、铁、镍、铅、镉及钙离子对测定无影响^[4]。

3.5 共存酸的影响

如样品消化后不赶酸即进行测定，则残留的硝酸能使碘析出，污染整个测定系统，使实验无法进行。因此，微波消化后，一定要将消化液中残留的硝酸赶出，否则会导致结果不准确。在测定液中硝酸浓度低于 0.05mol/L时，对测定影响较小，若高于该浓度，测定结果发生较大的偏离^[4]。

3.6 标准工作曲线

在浓度 0-8.00 μg/L 范围内，以吸光度对砷含量绘制标准工作曲线，采用最小二乘法求得回归方程为： $Y=0.01346X+0.0028$ ， $r=0.9983$ ，其线性关系良好。

3.7 精密度试验

取同一批样品(普乐安片, 030931 批)，按供试品溶液的制备方法平行制备 6 份，在氢化物发生器分别测定砷的含量，结果见表一。

表一 精密度试验

序号	砷含量 (mg/Kg)	平均含量 (mg/Kg)	RSD (%)
1	0.084		
2	0.076		
3	0.082	0.084	5.9
4	0.086		
5	0.088		
6	0.090		

平均含量为 0.084 mg/Kg，标准偏差为 0.0050，变异系数为 5.9%。

3.8 回收率试验

精密称取已知含量的样品(普乐安片, 030931 批)0.4g, 分别加入已知浓度的对照品溶液, 同供试品溶液制备方法处理样品并测定砷的含量, 结果见表二。

表二 加样回收试验结果

样品中已知量 (μg)	加入量 (μg)	测得量 (μg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
0.03408	0.030	0.06342	97.8		
0.03371	0.030	0.06074	90.1		
0.03434	0.035	0.06976	101.2	98.9	6.2
0.03370	0.035	0.06659	94.0		
0.03390	0.040	0.07658	106.7		
0.03424	0.040	0.07564	103.5		

3.9 检出限

以测定 11 次标准空白溶液的 3 倍标准偏差计算, 检出限为 $0.045 \mu\text{g}/\text{Kg}$ 。

3.10 结论

本法操作简便快速, 线性关系良好, 精密度、回收率都达到痕量测定的要求, 为中药制剂普乐安片中砷含量的测定提供一种较好的分析方法。

参考文献

- [1] GB/T 5009.11-1996, 中华人民共和国国家标准·食品卫生检验方法理化部分[S].
- [2] 中华人民共和国药典[S]. 2000 年版一部. 附录 51-52. 化学工业出版社.
- [3] 胡文鹰, 尹红军, 江夕夫. 氢化物发生原子吸收法测定化妆品中砷[J]. 中国公共卫生, 1998; 14(1): 36-37.
- [4] 李小丽, 蒋瑾华. 微波消化—氢化物原子吸收法测定奶粉中的砷[J]. 中国乳品工业, 2000; 28(4): 30-32.