

氢化-AFS 法测定青藏高原中草药中的微量砷、镉、硒和汞

索有瑞

中国科学院西北高原生物研究所, 810001 西宁

摘要 本文研究了氢化物发生无色散原子荧光法测定青藏高原中草药中的微量砷、镉、硒和汞的方法。在选定的最佳工作条件下, 14种干扰元素的含量低于允许存在量, 不影响测定。检出限($\mu\text{g/mL}$)为: As 1.3, Sb 0.39, Se 0.24, Hg 0.44; 9次测定的相对标准偏差(%)为As 2.4~4.2, Sb 2.5~5.6, Se 3.1~5.0, Hg 3.8~5.9。4个元素的回收率为94.7~105.4%。本方法简便, 快速、灵敏、准确, 成功地应用于青藏高原20余种中草药中As、Sb、Se和Hg的测定。

主题词 氢化-原子荧光光谱, 中草药, 微量元素

引言

中医中药是我国的传统医药, 中草药中微量元素的研究对药材性能的确定, 中草药正确分类、地道药材鉴别以及指导中草药的最佳配伍, 提高疗效均有重要意义^[1]。多年来, 青藏高原丰富而独特的中草药资源吸引了许多国内外有关专家, 对此开展综合研究和应用开发。中草药中的砷、镉、汞等元素对人体是有害的, 这些元素在制订中草药质量标准和质量监控中是必测项目。其中的砷和汞, 在中医中药上具有特殊的意义, 可利用其毒性治疗某些疾病。硒独特的生物活性, 近年来在生命科学的各个领域得到了广泛的研究和应用^[2]。中草药中上述元素含量甚微, 用常规仪器分析灵敏度满足不了药物分析要求。作者在以往研究工作的基础上, 选择硝酸-过氧化氢分解试样, 采用氢化物发生技术, 使被测元素与大量基体迅速分离并得以富集(汞虽没有生成气态氢化物, 但反应机理相似^[3]), 因而共存元素几乎不干扰测定, 使方法简便、快速、灵敏, 成功地测定了藏茵陈等20余种青藏高原中草药中的砷、镉、汞以及硒。

实验部分

一、仪器及试剂

WYD-1型氢化物原子荧光光谱仪, WB-2型无极灯微波电源, XWT-264型台式自动平衡记录仪; 砷、镉、汞和硒无极放电灯。

抗坏血酸、硫脲为分析纯。

硝酸、盐酸、过氧化氢(30%)为优级纯。

FeCl₃溶液: 1mL 含1mg Fe, 10% 盐酸溶液。

硼氢化钾溶液 (0.4%): 称取1克优级纯氢氧化钾溶于水, 加4克硼氢化钾, 溶解后过滤, 用水稀释至1000mL。

标准溶液: 用标准贮备溶液分别配制1mL 含1 μ g As、0.2 μ g Sb 的As、Sb 混合标准溶液 (10% HCl 介质); 0.1 μ g/mL 的Se 标准溶液 (10% HCl 介质); 0.1 μ g/mL 的Hg 标准溶液 (10% HNO₃, 并含0.1% K₂Cr₂O₇ 介质)。

分析用水为二次离子交换水, 玻璃器皿用1·2 HNO₃ 浸泡洗涤后使用。

二、仪器工作条件

经实验, 选定表1所列的最佳工作条件。

表1 仪器工作条件

元素	微波功率 (W)	反射功率 (W)	氩气流速 (L/min)	原子化炉温 ()	KBH ₄ 流速 (mL/s)	反应时间 (s)	负高压 (V)
As	30	2	1.2	800	1.4	6	270~ 290
Sb	30	2	1.2	800	1.4	6	280~ 340
Se	40	4	1.0	800	1.4	6	300~ 360
Hg	10	1	1.0	400	1.4	5	340~ 380

三、试样来源及前处理

试样主要由本所提供, 少数几种自采。试样用蒸馏水冲洗干净后, 在60~ 70 °C 下烘干, 用植物碎样机粉碎, 过60目筛, 充分混匀后分析。

结果与讨论

一、试样消化

As、Sb、Hg 和 Se 都是易挥发元素, 样品处理只能选用湿法消解。封闭消化法对易挥发元素非常适用, 但要求取样量小于0.5g, 对于药材中低含量元素测定不适应。加标回收试验证明, HNO₃-H₂SO₄、HNO₃-HClO₄-H₂SO₄ 在硫酸冒烟处理时, 砷、汞和硒严重损失, 回收率只有68~ 88%; HNO₃-HClO₄ 法回收率尽管能达到90% 以上, 但硒和汞系统偏低。HNO₃-H₂O₂ 消解温度低, 4个元素均无损失现象, 回收率为94.7~ 105.4%。因此, 选用HNO₃-H₂O₂ 消解试样。

二、砷、锑、硒的预还原及测定酸度

试样消解后, 砷、锑、硒以高价态形式存在, 不能被硼氢化钾定量还原成氢化物^[4-6], 因此测定前必须使As(V)、Sb(V) 和 Se(VI) 还原为As(III)、Sb(III) 和 Se(IV), 以满足氢化物生成条件。As(V) 和 Sb(V) 可采用直接加入固体还原剂抗坏血酸和硫脲的方法^[7,8], Se(VI) 采用浓盐酸煮沸进行还原^[9,10]。

氢化物发生反应需在酸性溶液中进行, 实验表明, 在5~ 30% 的盐酸介质中, 各元素荧光信号基本一致。消化后用浓盐酸煮沸还原 Se(VI) 时, 回收实验表明, 汞没有还原损失, 因此选择10% 盐酸酸度作为测定介质。

三、干扰试验

氢化物法的特点是大量基体元素不能进入原子化器, 因而干扰少。本文仅对中草药中可能存在的干扰元素进行了试验, 测出了共存元素允许存在量(取样量As 0.1 μ g/2mL, Sb 0.05 μ g/

2mL, Se 0.02 $\mu\text{g}/2\text{mL}$, Hg 0.01 $\mu\text{g}/2\text{mL}$), 其结果与文献^[11]报道相符(见表2)。对于As、Hg、Sb三个元素中草药中共存元素的量远远低于允许存在量, 可不经分离或掩蔽而直接测定。3 μg 以上的Cu²⁺、Ni²⁺和Bi³⁺离子对0.1 μg Se(IV)有干扰, 当加入2mg Fe³⁺时, 可有效地抑制其干扰, 使允许存在量提高到100 μg 以上^[3, 7]。

表2 干扰元素允许存在量

干扰元素	允许存在量(μg)				干扰元素	允许存在量(μg)			
	As	Sb	Se	Hg		As	Sb	Se	Hg
Ag	10	6	0.5	0.4	Ni	20	20	4	70
As		4	80	10	Pb	20	20	40	60
Bi	10	5	3	2	Sb	8		10	5
Co	10	4	8	20	Se	8	5		2
Cu	40	15	4	40	Sn	15	10	35	50
Ge	10	5	10	5	Te	8	5	6	1
Hg	6	6	20		Zn	60	50	60	80

四、检出限

测定15份与试样同样处理的试剂空白, 以 $\bar{X} + 3S$ 为各元素的检出限, 其结果(ng/mL)为: As 1.3, Sb 0.39, Se 0.24, Hg 0.44。

五、标准回收

结果见表3。

表3 标准回收($\mu\text{g}/\text{g}$)

中草药	As(加标2.0)			Sb(加标0.5)			Se(加标0.1)			Hg(加标0.05)		
	含量	测得	回收率(%)	含量	测得	回收率(%)	含量	测得	回收率(%)	含量	测得	回收率(%)
藏茵陈	2.43	4.50	101.6	0.43	0.98	105.4	0.187	0.275	95.8	0.056	0.105	99.1
大黄	1.78	3.80	100.5	0.15	0.65	100.0	0.079	0.182	101.7	0.043	0.098	105.4
薄荷	4.25	6.00	96.0	0.10	0.58	96.7	0.048	0.151	102.0	0.064	0.110	96.5
羌活	0.95	3.00	101.7	0.37	0.90	103.4	0.116	0.212	98.1	0.026	0.072	94.7

六、样品分析

称取1g 中草药样品于150mL 烧杯中, 加入15mL HNO₃, 盖上表面皿, 在通风柜中放置过夜。次日在电热板上低温加热至溶液剩5mL 左右, 加入2mL H₂O₂, 蒸至3mL 时再加2mL H₂O₂, 继续蒸至1mL 左右。稍冷后, 加入浓盐酸3mL, 加热煮沸3~5分钟, 冷却后转移到25mL 比色管, 用水稀释至刻度, 摇匀。

1. Se 的测定: 吸取2mL 清液于氢化物发生器中, 加入2mL FeCl₃溶液, 然后自动加入KBH₄溶液, 记录Se 的荧光峰值。

2. Hg 的测定: 吸取2mL 清液于反应器中, 加入KBH₄溶液, 记录汞的荧光峰值。

Se、Hg 标准曲线: 在50mL 容量瓶中, 分别加入0.00、0.02、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40 μg 的硒标准和0.00、0.02、0.05、0.10、0.15、0.20、0.30 μg 的汞标准, 用10% HCl 稀

释至刻度, 摇匀后同样品测定手续, 绘制 Se 和 Hg 的标准曲线。

3. A_s、Sb 的测定: 测完 Se 和 Hg 的原液中分别加入 0.1g 硫脲和抗坏血酸, 搅拌溶解后, 取 2mL 于氢化物发生器中, 分别测定 A_s、Sb 的荧光峰值。

A_s、Sb 标准曲线: 在 50mL 容量瓶中分别加入 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00mL 砷锑混合标准溶液, 加入 15mL 10% HCl, 加 0.2g 硫脲和抗坏血酸, 摇动溶解后用 10% HCl 稀释至刻度, 摇匀。吸取 2mL, 同样品分析手续绘制 A_s、Sb 标准曲线。

七、样品分析及精密度

对 20 余种青藏高原中草药进行了分析, 部分样品重复测定 9 次, 计算相对标准偏差 (RSD), 以考察方法的精密度, 结果见表 4。

表 4 部分中草药分析及精密度

青藏高原 中草药	A _s		Sb		Se		Hg	
	平均含量 ($\mu\text{g/g}$)	RSD % ($n=9$)	平均含量 ($\mu\text{g/g}$)	RSD % ($n=9$)	平均含量 ($\mu\text{g/g}$)	RSD % ($n=9$)	平均含量 ($\mu\text{g/g}$)	RSD % ($n=9$)
藏茵陈	2.43	3.7	0.43	4.6	0.187	3.1	0.056	5.4
雪莲	1.85	3.2	0.18	5.6	0.158	3.4	0.017	5.9
麻黄	4.10	4.1	0.27	3.7	0.067	3.8	0.042	4.8
防风	3.85	2.6	0.31	3.2	0.058	5.0	0.038	5.3
赤芍	5.36	2.8	0.47	4.3	0.042	4.8	0.050	4.0
薄荷	4.25	4.0	0.40	2.5	0.048	4.9	0.064	4.7
秦艽	1.27	3.1	0.24	4.2	0.113	4.3	0.036	5.6
羌活	0.95	4.2	0.37	2.7	0.116	3.5	0.026	3.8
党参	1.14	3.6	0.31	4.4	0.184	3.7	0.033	4.2
黄芪	1.57	2.4	0.14	3.7	0.163	3.7	0.041	3.8
大黄	1.78	2.8	0.17	3.9	0.079	4.0	0.053	3.9
柴胡	4.32	4.0	0.32	2.9	0.084	3.9	0.047	4.1
夏枯草	3.47	3.9	0.41	2.9	0.048	4.8	0.039	3.9
甘草	2.11	3.1	0.36	3.2	0.089	4.4	0.048	3.9

参 考 文 献

- 曹治权主编 微量元素与中医药 北京: 中国中医药出版社, 1993; 122-182
- 王 夔主编 生命科学中的微量元素 (上卷). 北京: 中国计量出版社, 1991; 193-241
- 索有瑞, 伊甫申, 黄雅丽 分析化学, 1992; 20 (3): 335
- 郭小伟 原子光谱分析, 1981; (3): 1
- Tsujii K et al *Anal Chim. Acta*, 1981; 128: 229
- Brooks R R et al *Anal Chim. Acta*, 1981; 131: 1
- 索有瑞, 黄雅丽 环境化学, 1990; 9 (1): 54
- 索有瑞, 黄雅丽 光谱学与光谱分析, 1992; 12 (2): 87
- 索有瑞 环境化学, 1988; 7 (5): 70
- Danton D N et al *Anal Chem.*, 1982; 54: 803
- Smith A E *Analyst*, 1975; 100: 300

HYDRIDE GENERATION-AFS DETERMINATION OF TRACE ARSENIC, ANTIMONY, SELENIUM AND MERCURY IN CHINESE HERBAL MEDICINE IN QINGHAIXIZANG PLATEAU

SUO Yourui

Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, 810001 Xining

Abstract In this paper, a hydride generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry method has been developed for the determination of trace arsenic, antimony, selenium and mercury in Chinese herbal medicine in Qinghai-Xizang plateau. Under the optimum condition, the quantities of fourteen interference elements are below certain non-interferent limits. The detection limits were as follows (g/mL): As 1.3, Sb 0.39, Se 0.24 and Hg 0.44. The relative standard deviation of 9 determinations was As 2.4—4.2%, Sb 2.5—5.6%, Se 3.1—5.0% and Hg 3.8—5.9%. The recovery of four elements was 94.7—105.4%. This method is simple, rapid, sensitive and accurate, and has been successfully tested with As, Sb, Se and Hg in more than 20 kinds of Chinese herbal medicine in Qinghai-Xizang plateau.

Keywords Hydride generation-AFS, Chinese herbal medicine, Arsenic, Antimony, Selenium, Mercury

(Received Feb. 25, 1995)



SUO Yourui was born on July in 1960. He graduated from Xi'an Geology College in 1980. Now he is working as an associate professor in Northwest Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences. His research interests are analysis and application of trace elements, with special emphasis on the development of Hydride Nondispersive Atomic Fluorescence Spectrometry. He has published more than 30 research papers. He is a member of the Chinese Chemical Society.