

氢化物原子荧光法测定药用动物角中的微量砷和汞

索有瑞^{1,2}, 李天才²

1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000

2. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001

摘要 以 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 回流消解样品, 采用氢化物发生无色散原子荧光光谱法测定青藏高原药用动物角中的微量元素砷和汞。方法简便、快速、灵敏、准确。在实验条件下, 26 种共存元素其含量低于允许存在量, 对测定无影响。检出限 $\text{As } 1.5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, $\text{Hg } 0.80 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; $\text{RSD} (n = 11) \text{ As } 1.2\% \sim 2.3\%$, $\text{Hg } 2.5\% \sim 4.7\%$; 标准回收率 $\text{As } 98.9\% \sim 103.8\%$, $\text{Hg } 95.4\% \sim 105.0\%$ 。

关键词 氢化物发生原子荧光光谱; 药用动物角; 砷; 汞

中图分类号: O657.31 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2002)05-0850-03

羚羊角、牦牛角、鹿茸、黄牛角等是青藏高原特有的名贵中藏药材, 有悠久的用药历史。这些动物角药材成分独特, 功能疗效显著, 如牦牛角和羚羊角的重要氨基酸、微量元素等高于或类似于犀牛角, 因而在传统中成药和藏成药中大量使用。近年来, 随着中药和藏药现代化研究工作的不断深入, 对药材的规范化和标准化提出了较高的要求。为了配合青藏高原药用动物角理化质量标准的制定, 本文在以往工作的基础上^[1,2], 研究建立了动物角有害元素砷和汞的氢化物原子荧光测定方法, 方法简便快速, 结果满足药物质量标准研究的要求。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

WYD-1 型氢化物无色散原子荧光光谱仪, WB-2 型无极放电灯微波电源, 砷、汞无极放电灯。

分析纯硫脲和抗坏血酸; 优级纯硝酸和高氯酸; $0.4\% \text{ KHB}_4$: 称取 1 g 优级纯 KOH 溶于水, 加 4 g KHB_4 , 溶解后过滤, 用水稀释至 1 000 mL; As 标准溶液: 由标准贮备液稀释成 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{As}$, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸介质; Hg 标准溶液: 由标准贮备液稀释成 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Hg}$, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸介质, 并含 $0.1\% \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

1.2 仪器工作条件

试验选定的仪器工作条件列于表 1。

1.3 样品来源及其前处理

牦牛角和其他动物角样品采自青海省海南、海西、黄南和玉树州, 羚羊角和鹿角西宁市售。根据传统中藏药加工方法, 采用比较简便的锉粉法进行样品加工^[3]。角样先用自来水冲洗血迹、污垢以及尘埃、毛发等杂物, 再用蒸馏水冲洗干净, 于 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 烘干。用新木锉将角样锉成细小粉末, 作为分析样品。

Tab. 1 Operating conditions

| 元素 | 微波功率/W | 负高压/V | 原子化温度/ | 氩气流速/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$) | KBH_4 流速/($\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$) | 取样体积/mL | 反应时间/s |
|----|--------|-----------|--------|---|---|---------|--------|
| As | 28 | 280 ~ 300 | 850 | 1.2 | 1.5 | 2.00 | 7 |
| Hg | 12 | 300 ~ 320 | 400 | 1.2 | 1.5 | 2.00 | 6 |

2 结果与讨论

2.1 样品消解

As 和 Hg 是比较典型的易挥发元素, 角样消解只能采用湿式消化法^[4-5]。对易挥发元素选择聚四氟乙烯高压釜封闭消化法较为理想, 但此方法要求取样量很小, 生物样品中 As 、 Hg 的含量水平低, 需加大取样量, 因而该方法不适应。动物

角样品较难消化, 采用标准回收法对常用的 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$, HNO_3 和 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解方法对比筛选, 结果以 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 为最佳, 为了防止汞的挥发损失, 采用回流 $30 \sim 45 \text{ min}$ 为宜, 样品消解试验见表 2。

2.2 高价砷(Ⅴ)预还原与酸度控制

样品消解后, 砷以高价态 $\text{As}(\text{V})$ 存在, 此状态不能完全作用生成气态氢化物^[6], 因此与 KBH_4 反应前需还原成 $\text{As}(\text{III})$

收稿日期: 2001-07-12, 修订日期: 2001-10-11

基金项目: 中国科学院仪器功能开发基金资助项目

作者简介: 索有瑞, 1960 年生, 中国科学院西北高原生物研究所副研究员, 在读博士

()。试验采用在 25 mL 溶液中,直接加入 0.3 g 固体硫脲和抗坏血酸的简便方法,结果的重现性好,正确度高。测定 As 的酸度范围较宽,在 10% ~ 40% 的盐酸、硝酸介质中均有稳定的结果。

2.3 共存元素的干扰

硼氢化钾还原后砷生成气态砷化氢,汞呈原子态汞蒸气从溶液中逸出,与大量基体组分分离,因而方法的选择性好,而光谱干扰极小。本文根据文献[7]对 26 种可能产生干扰的共存元素进行了试验,测定出了允许存在量 (As 0.05 $\mu\text{g} \cdot$

2mL^{-1} , Hg 0.01 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 结果见表 3。动物角中干扰元素含量均低于允许量,对测定无显著影响。

2.4 方法的检出限

对 13 份与试样同样处理的试剂空白进行了测定,计算方法的检出限,As 为 1.5 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, Hg 为 0.80 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.5 标准回收与标准样品分析

对 5 份不同含量的动物角样品和含角蛋白(类似与动物角)较高的国家标准物质 GBW-09101 人发进行标准回收试验,以验证方法在实际应用中的准确可靠性,结果见表 4。

Tab. 2 Tests of digesting sample

| HNO ₃ | HClO ₄ | 溶剂体积/ mL | 样品量/ g | 回流时间/ min | 牦牛角样品测定值/ (mg · kg ⁻¹) | |
|------------------|-------------------|----------|--------|-----------|------------------------------------|------|
| | | | | | As | Hg |
| 5 | 1 | 6 | 1.00 | 15 | 1.42 | 0.18 |
| 5 | 1 | 6 | 1.00 | 30 | 1.54 | 0.21 |
| 5 | 1 | 6 | 1.00 | 45 | 1.57 | 0.20 |
| 5 | 1 | 6 | 1.00 | 60 | 1.56 | 0.20 |

Tab. 3 Allowable amount of coexist elements(μg)

| 共存离子 | 允许量 | | 共存离子 | 允许量 | | 共存离子 | 允许量 | |
|------|-----|----|------|-------|-------|------|-------|-------|
| | As | Hg | | As | Hg | | As | Hg |
| Ge | 9 | 5 | K | 7 500 | 7 000 | Ni | 20 | 30 |
| Sn | 16 | 45 | Na | 7 000 | 6 000 | P | 3 500 | 4 000 |
| Pb | 20 | 60 | Ca | 6 000 | 6 000 | Al | 4 000 | 3 000 |
| As | | 8 | Mg | 5 000 | 6 000 | Mo | 75 | 50 |
| Sb | 10 | 5 | Cu | 40 | 30 | Cd | 15 | 10 |
| Bi | 8 | 3 | Zn | 50 | 65 | Cr | 25 | 20 |
| Se | 6 | 3 | Fe | 400 | 100 | F | 600 | 450 |
| Te | 10 | 2 | Mn | 1 200 | 750 | Sr | 1 500 | 1 000 |
| Hg | 5 | | Co | 10 | 15 | B | 500 | 300 |

Tab. 4 Recovery of arsenic and mercury

| 动物角 | 样品含量/ (mg · kg ⁻¹) | | 加入标准/ (mg · kg ⁻¹) | | 测定总量/ (mg · kg ⁻¹) | | 回收率(%) | |
|--------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------|-------|
| | As | Hg | As | Hg | As | Hg | As | Hg |
| 牦牛角 | 1.15 | 0.24 | 1.00 | 0.25 | 2.20 | 0.50 | 102.3 | 102.0 |
| 牦牛角 | 0.89 | 0.60 | 1.00 | 0.25 | 1.92 | 0.82 | 101.6 | 96.5 |
| 羚羊角 | 1.54 | 0.15 | 2.00 | 0.50 | 3.50 | 0.62 | 98.9 | 95.4 |
| 黄牛角 | 2.43 | 0.30 | 2.00 | 0.50 | 4.40 | 0.84 | 99.3 | 105.0 |
| 马鹿角 | 2.84 | 0.21 | 2.00 | 0.50 | 4.85 | 0.70 | 100.2 | 98.6 |
| GBW-09101 人发 | 0.59 | 2.16 | 1.00 | 0.50 | 1.65 | 2.60 | 103.8 | 97.7 |

2.6 样品分析及其精密度

2.6.1 样品消解

准确称取 0.500 0 g 动物角样品于 100mL 标准回流装置中,加入 5 mL HNO₃ 和 1 mL HClO₄,在低温电炉上回流消解 45 min,冷却后转入 25 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀后测定。

2.6.2 汞的测定

在 25 mL 容量瓶中,分别加入 0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80, 1.20 μg Hg 标准溶液,用 20% HNO₃ 溶液稀释至刻度,摇匀后取 2.00 mL 加入仪器氢化物发生器中,测定荧光强度,制作标准工作曲线。

另吸取 2.00 mL 样品溶液,同工作曲线制作测定样品的

汞含量。

2.6.3 砷的测定

在 25 mL 容量瓶中,分别加入 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00 μg As 标准溶液,加入硫脲和抗坏血酸各 0.30 g,加入 20% HNO₃ 溶液溶解,并稀释至刻度,摇匀后取 2.00 mL 加入仪器氢化物发生器中,测定荧光强度,制作标准工作曲线。

在测完汞的样品溶液中,加入 0.30 g 硫脲和抗坏血酸,溶解后吸取 2.00 mL,同工作曲线制作测定样品砷含量。

2.6.4 样品测定结果及精密度

青海省不同地区牦牛角砷汞测定结果及其 11 次重复测定的精密度见表 5。

Tab. 5 Contents of arsenic and mercury and analytical precision in yak s horn in different parts of Qinghai province ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

| 地区 | 测定次数 | As | | | Hg | | |
|---------|------|-----------|-------|--------|-----------|--------|--------|
| | | \bar{X} | SD | RSD(%) | \bar{X} | SD | RSD(%) |
| 海北州(祁连) | 11 | 1.23 | 0.015 | 1.22 | 0.32 | 0.0120 | 3.75 |
| 海南州(共和) | 11 | 0.98 | 0.021 | 2.14 | 0.43 | 0.0125 | 2.91 |
| 海南州(贵南) | 11 | 1.10 | 0.021 | 1.91 | 0.57 | 0.0142 | 2.49 |
| 玉树州(囊谦) | 11 | 0.79 | 0.018 | 2.28 | 0.24 | 0.0113 | 4.71 |
| 黄南州(同仁) | 11 | 1.08 | 0.023 | 2.13 | 0.38 | 0.0129 | 3.39 |

参 考 文 献

- [1] LI Xiao-liang, et al(李小梁等). *Chinese J of Environment Chemistry* (环境化学), 1987, **6**(6):60.
- [2] SUO Yourui, et al(索有瑞等). *Chinese J of Analytical Chemistry* (分析化学), 1992, **20**(3):335.
- [3] HONG Youkun, et al(洪筱坤等). *Chinese J of Traditional Medical Science* (中国中医杂志), 1996, **21**(3):76.
- [4] D C Reamer, C Veillon. *Anal. Chem.*, 1983, **55**:1605.
- [5] Dong Allen, V V Rending, R G Burau. *Anal. Chem.*, 1987, **59**:2728.
- [6] L Ebdon, J R Wilkinson, K Jackson. *Anal. Chim. Acta*, 1982, **136**:191.
- [7] A E Smith. *Analyst*, 1975, **100**:300.

Determination of Trace Arsenic and Mercury in Medicine Animal Horns by Hydride Atomic Fluorescence Spectrometry

SUO You-rui^{1,2}, LI Tian-cai²

1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 73000, China

2. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China

Abstract A hydride atomic fluorescence spectrometry has been developed for the determination of trace arsenic and mercury in medicinal animal horns. This method was simple, rapid and sensitive. The samples were digested with $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (5:1), under the optimum conditions, the allowable amounts of 26 coexist elements were determined. The detection limits of this method were as follows: As $1.50 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, Hg $0.80 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$. The relative standard deviations of 11 determinations were 1.2%—2.3% for As and 2.5%—4.7% for Hg. The recoveries were 98.9%—103.8% for As and 95.4%—105.0% for Hg.

Keywords Hydride generation AFS; Medicinal animal horn; Arsenic; Mercury

(Received July 12, 2001; accepted Oct. 11, 2001)