

中药材汞含量的光谱法测定

张志刚

(九州通医药集团湖北金贵中药饮片有限公司,湖北 武汉 430051)

摘 要:取 3 g 药材粉末到 250 毫升的具塞锥形瓶中,加 65%硝酸-70%高氯酸(9:1)溶液 100 毫升,再加 0.05%重铬酸钾-浓硝酸溶液 1 毫升,盖上塞子,浸泡过夜,拔掉塞子,将其放在电热板上加热,保持微沸,反复加入 65%硝酸-70%高氯酸(9:1)适量,直至溶液变为无色透明,当蒸发后的消化液剩余 40 毫升左右时停止加热,冷却后用 20%氢氧化钠中和酸,将样品过滤,结果显示:检出限为 0.005 微克/升,线性范围为 0~500 微克/升,相关系数为 0.999 5,精密度为 2.0%,回收率为 98.0%.2%的硝酸浓度对实验稳定,能减少氯化亚锡的使用量,对实验无干扰;用 20%氢氧化钠中和酸能减少氯化亚锡的使用量,减少实验干扰,避免加热消化过程中消化液局部温度过高汞的损失;保持微沸也是实验的操作要点.单一使用硝酸难以达到消化效果;加入总量 10%的高氯酸后能显著提高消化效果;加入少量重铬酸钾能提高汞的还原能力.

关键词:黄连;苍术;菊花;汞;消化;水银发生器;冷原子吸收

中图分类号:R917

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.10.006

0 引 言

黄连为毛茛科植物黄连的干燥根茎,具有清热燥湿,泻火解毒等功用.苍术为菊科苍术属植物,具有燥湿健脾,祛风散寒,明目等功用.菊花为菊科草本植物的干燥头状花序,是中国常见中药,具有清热,明目,解毒的功效.但是由于各地的栽培土壤中不含或含有不同质量浓度的汞,中药材植物在含有汞的土壤中生长,生长过程中可能会吸收土壤中的汞.从而在含汞高的土壤中生长的中药材通常会含有有机汞(如甲基汞、乙基汞、苯基汞等).众所周知,汞是对人体有害的元素.摄入过量的汞可引起慢性汞中毒或急性汞中毒.慢性汞中毒能使汞被血液吸收并到达大脑,严重损伤中枢神经系统.急性汞中毒会危害呼吸系统,消化系统和泌尿系统.无机汞的中毒是可逆的,危害较轻.但是有机汞会严重损害中枢神经系统^[1].故国家在 GAP 认证的过程中,对中药材汞的含量进行了限量控制.本实验采用冷原子吸收法对上述药材的汞质量浓度进行了测定,并建立了中药材汞质量浓度的分析方法.这对于控制中药质量和鉴别种植土壤有重要意义.使用水银发生器-原子吸收分光光度计,65% HNO_3 -70% HClO_4 (9:1)冷浸过夜,加热消化,20%氢氧化钠中和酸等反应对样品消化处理方法进行了改进.实验结果证明此

方法实用可靠,重现性好.

1 仪器与试剂及药品

1.1 仪器与参数

AA6300C 原子吸收分光光度计(日本岛津);MVU-1A 水银发生器(日本岛津);Wizzaard 工作站(日本岛津);汞空心阴极灯,特制石英管;检测波长 253.62 nm;原子器位置为 22 mm,气体流速 4.5 L/min.

1.2 药品与试剂

黄连(批号 20120517)、苍术(批号 20120625)、菊花(批号 20120913),由九州通医药集团提供; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市百世化工有限公司); HClO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 HNO_3 、 NaOH 、 H_2SO_4 均为分析纯; H_2O 为去离子水;1.00 mg/mL Hg 标准溶液(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院,批号:11081732).

2 方法与结果

2.1 分析过程

实验利用 SnCl_2 和 Hg^{2+} 反应成单质 Hg,单质 Hg 不溶于水,在空气的带动下进入导管,再到石英管,被原子吸收分光光度计检测.在反应容器中加入 175 mL 的纯化水,加 20 mL 的 SnCl_2 ,搅拌,再加 10 mL 的样品溶液,立即盖上橡皮塞.实

验工作装置如图 1 所示。

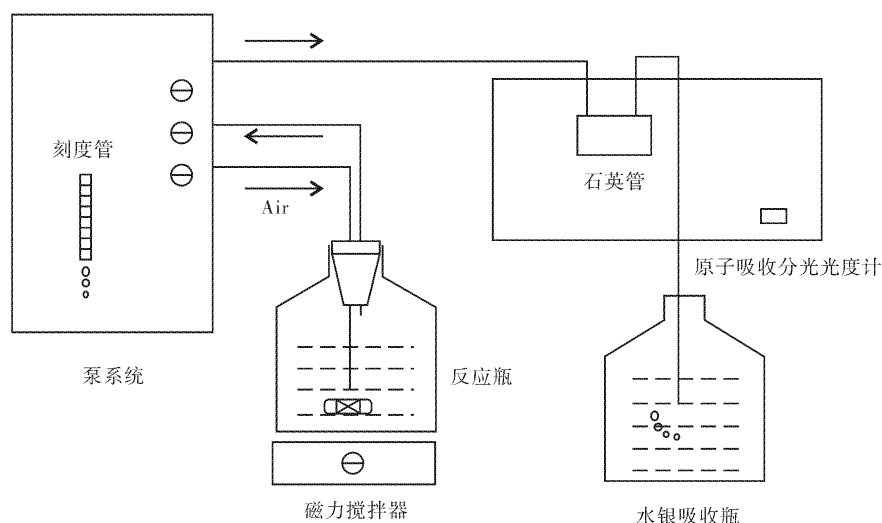


图 1 水银发生器-冷原子吸收工作装置

Fig. 1 Mercury vaporizer unit-cold atom absorption working device

观察软件记录的汞吸收曲线,当吸收曲线达到最大值(峰的斜率为 0),开始采集,采集时间为

10 s,采集的数据为峰值 10 s 后的值。汞溶出的曲线如图 2 所示。

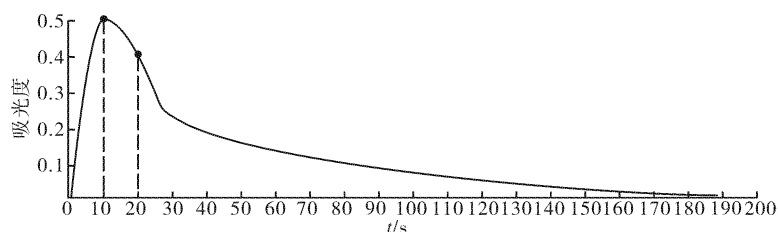


图 2 汞溶出曲线图

Fig. 2 Hg dissolution curve figure

2.2 溶液的配制

2.2.1 氯化亚锡溶液 取 120 g 的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 到 1 000 mL 的烧杯中,加 400 mL 的纯化水,搅拌,溶液变成白色浑浊的溶液,缓慢的向溶液中加入 40 mL 的 98% 浓硫酸,边加边搅拌,溶液变成澄清溶液^[2].将溶液倒入 1 000 mL 的容量瓶中,加水定容到 1 000 mL,摇匀备用。

2.2.2 标准汞储备溶液 取 5.00 mL 的汞标准溶液到 100 mL 的容量瓶中,加 5.00 mL 的 1% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和浓 HNO_3 溶液,再用 65% HNO_3 和 70% HClO_4 (9 : 1) 溶液定容制刻度,摇匀. 放置 1 h 备用. 质量浓度为 50 000 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2.3 汞标准曲线溶液的配制 取标准汞储备溶液 5.00 mL 到 250 mL 的容量瓶中,用 1% 的稀硝酸定容至刻度,质量浓度为 1 000 $\mu\text{g/L}$ 。分别取 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液 0.00 mL, 2.50 mL, 6.00 mL, 12.00 mL, 25.00 mL, 50.00 mL 到 100 mL 的容量瓶中,用 1% 稀硝酸溶液稀释至刻度,摇匀. 质量浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$, 25 $\mu\text{g/L}$, 60 $\mu\text{g/L}$, 120 $\mu\text{g/L}$, 250 $\mu\text{g/L}$, 500 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 SnCl_2 的用量

在反应中, SnCl_2 要和 Hg^{2+} 反应,也要和 HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HClO_4 反应. 由于 Hg^{2+} (0.005%), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.000 5%), HClO_4 (0.1%) 的量很少,消耗的 SnCl_2 可以忽略不计. 主要考虑 SnCl_2 和 HNO_3 (2%) 反应. 设 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 Xg, HNO_3 为 Yg. 消耗的 HNO_3 最大量(可能生成 N_2O),依据电荷守恒: $X/Y=7.14/1$ 。

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数为 12%, HNO_3 的质量分数为 2%。在反应中,加入的样品溶液为 10 mL,设需要加入 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 X mL,解方程为: $X=12$ mL,考虑实验 SnCl_2 过量,将 SnCl_2 的用量定为 20 mL。

2.4 中药材样品的制备

2.4.1 样品的前处理 取中药材黄连、苍术、菊花各适量,用粉碎机粉碎成粉末. 分别称取 3 g 到 250 mL 的具塞锥型瓶中,加 65% HNO_3 和 70% HClO_4 (9 : 1) 溶液 100 mL,再加 0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和浓 HNO_3 溶液 1 mL,加盖上塞子,浸泡过夜。

2.4.2 样品的消化 样品浸泡过夜后呈红色. 拔掉瓶塞, 将其分别放在电热板上加热, 保持微沸, 大约 2 h, 溶液的颜色由红棕色逐渐变淡, 反复加 65% HNO_3 和 70% HClO_4 (9:1) 溶液适量, 直到溶液变为无色透明溶液, 大约 3 h.

2.4.3 消化液的处理 当蒸发的混酸溶液约为 40 mL 时(避免酸量过少, 局部温度过高, Hg 的损失), 停止加热. 冷却用 20% 的 NaOH 中和酸, 调 pH 值为 4~6, 当溶液由淡黄色变为略带红色时即为 pH 调和终点. 将中和后的溶液过滤, 将滤液定容至 100 mL. 每次试验使用 10 mL.

2.4.4 空白样品溶液 加 65% HNO_3 和 70% HClO_4 (9:1) 溶液 100 mL 到 250 mL 的锥形瓶中, 再加 0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和浓 HNO_3 溶液 1 mL, 加盖上塞子, 浸泡过夜. 同法消化处理.

2.5 结果

2.5.1 检出限 0.005 $\mu\text{g/L}$ (样品稀释 20 倍以后的值, 即反应容器中的汞质量浓度).

2.5.2 线性回归 将标准曲线溶液分别进一次样. 将吸光度的值和样品浓度进行一次直线回归, 回归直线方程: $Y=0.00085356X+0.0063748$, 相关系数 $r=0.9995$. 结果表明吸光度和汞质量分数在 0~500 $\mu\text{g/L}$ 时呈良好的线性关系.

2.5.3 精密度 将黄连(批号 20120517)的样品溶液重复进 6 次, 黄连吸光度的 RSD 为 2.0%, 表明仪器的性能良好.

2.5.4 稳定性 将黄连(批号 20120517)样品分别于 0 h、2 h、6 h、10 h、15 h、24 h 进样, 黄连吸光度的 RSD 为 2.5%, 表明供试液在 24 h 内稳定.

2.5.5 重现性 用上述样品处理方法制备 6 份黄连(批号 20120517)样品, 每个样品进一次样, 平均汞质量浓度为 0.15 mg/kg, RSD 为 2.3%.

2.5.6 加样回收率 分别称取 1.5 g 黄连(批号 20120517)三份到 250 mL 的锥形瓶中. 按样品 Hg 的质量分数为 80%、100%、120% 加入标准汞溶液到黄连粉末中, 再加 100 mL 混酸浸泡过夜, 同法消化处理. 每个样品进一次样, 回收率分别为 95.4%、97.3%、101.3%. 平均回收率为 98.0%, RSD 为 2.5%.

2.5.7 样品测定 黄连(批号 20120517)汞的质量浓度为 0.12 mg/kg, 苍术(批号 20120625)汞的质量浓度为 0.08 mg/kg, 菊花(批号 20120913)汞未检出. 三种中药材汞质量浓度均符合国家标准(国家汞质量浓度标准为 0.2 mg/kg).

3 讨论

a. 实验过程中使用的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的价格较贵, 所以考虑节约的办法减少用量. 大量 HNO_3 不但消耗 SnCl_2 , 同时和 SnCl_2 较剧烈的反应, 会产生大量的泡沫(氧化还原反应产生大量氮氧化物气体), 进入实验导气管, 影响实验的检测. 在标准溶液中 SnCl_2 的减少的途径主要是通过减少 HNO_3 使用量, 故汞标准溶液中总 HNO_3 的浓度维持在 2% 左右.

b. 从汞溶出度的曲线分析, Hg^{2+} 和 SnCl_2 反应生成的 Hg 在样品加入后 10 s 到达最大值, 仪器记录为峰值 10 s 后的检测值. 采用峰值点 10 s 后的值, 实验重现性好, 精密度高, 线性好, 说明此方法简单可靠. 若反应已经结束, 由于汞不溶于水, 汞在极短时间内被空气带出, 曲线的对应吸光度应该为零. 可见两者少量依然将反应进行到 200 s 左右(大约 500 $\mu\text{g/L}$, 10 mL). 实验时注意, 在倾倒样品溶液时动作要迅速, 立即盖紧橡皮塞子, 防止汞的损失.

c. 由于汞在消化加热时温度过高会损失, 甚至全部挥发无法检出. 加热过程避免温度过高(保持微沸, 温度约 130 $^{\circ}\text{C}$ 左右), 在消化样品时, 要保持溶液微沸, 避免锥形瓶加热时局部温度过高. 故在没有恒温电热板的情况下, 混酸溶液留 40 mL 左右, 而不要蒸至近干(锥形瓶的温度可能达到 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上). 消解后的中药材样品中含有大量的碱金属(此实验是 Na^+ , 最终质量分数约为 1%), 对汞生成效率无影响, 对汞的测定干扰较小^[3]. 常见的过渡金属离子 (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Se^{4+} , Sb^{3+} , As^{3+}) 不影响总汞的测定^[1]. 大量的 NO_3^- (最终的质量分数约为 2.5%) 对汞生成有干扰未见文献报道. 实验过程中回收率为 98.0%, 故用 NaOH 中和酸符合实验要求. 注意若再加过量的 HCl 或 H_2SO_4 将样品溶液调回过酸性, 就会重新生成大量的 HNO_3 , 同样实验会产生大量的泡沫进入管道, 影响实验. 用 20% NaOH 中和 HNO_3 和 HClO_4 可以减少 SnCl_2 的使用量, 并排除实验干扰, 这对消化处理是一大改进.

d. 实验时同时使用 HNO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 HClO_4 消化效果较好. 单一使用硝酸难以达到消化效果, 加入总量 10% 的 HClO_4 后能显著提高消化效果. 加入少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 能提高汞的还原能力. 考虑实验过程产生的汞单质会污染环境, 故采用 1% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - HNO_3 溶液吸收尾气, 避免环境污染.

致 谢

感谢九州通医药集团金贵中药饮片有限公司的领导和同事对论文撰写工作的大力支持!感谢上海生物信息研究所张国庆博士提供文献资料!

参考文献:

- [1] 蔡慧华,彭速标.痕量汞的测定方法进展[J].理化检验-化学分册,2008(44):385-390.
CAI Hui-hua, PENG Su-biao. Progress of methods for Determination of Trace amounts of mercury[J]. Physical Testing and Chemical Analysis-chemical part, 2008(44):385-390.
- [2] 阎海鱼,冯新斌.半封闭溶样冷原子荧光测定鱼体中

总汞分析方法的建立[J].地球与环境,2005,33(2):89-92.

YAN Hai-yu, FENG Xin-bin. A methodological Development in measuring total mercury in fish using-closed digestion and cvafs [J]. Earth and environment, 2005, 33(2):89-92.

- [3] 杨莉丽,李娜.蒸气发生-冷原子荧光光谱法测定中草药中不同形态的汞[J].光谱学与光谱分析,2005,25(2):286-289.

YANG Li-li, LI Na. Speciation analysis of mercury intraditional Chinese medicine by vapor-generation atomic fluorecence spectrometry [J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2005, 25(2):286-289.

Analysis of mercury content in Chinese herbal medicines by using mercury vaporizer unit-cold atom absorption spectrometry

ZHANG Zhi-gang

(Hubei Jingui Chinese Herbal Pieces Company of Jointown Pharmaceutical Group, Wuhan 430051, China)

Abstract: Three gram traditional Chinese medicinal materials powders of Goldthread, Rhizoma atractylodis and Chrysanthemum were poured into a 250 mL conical flask with a plug, then 100 mL solution with 65% nitric acid - 70% perchloric acid(9 : 1) and 1mL 0.05% potassium bichromate-nitric acid were poured into the conical flask. With the plug plugged, the powders were soaked for a night. With the solution boiling, the plug was pulled up and the conical flask was heated on an electric hot plate. An appropriate amount of 65% nitric acid-70% perchloric acid(9 : 1) was kept being added to the digested sample solution until the sample solution became colorless and transparent. The heating was finished when the digested solution was left about 40 mL. Acid was neutralized by 20% sodium hydroxide after the digested solution became cold, and then the neutralized solution was filtrated. Results show that detecting limit is 0.005 $\mu\text{g/L}$, linearity range of Hg is 0~500 $\mu\text{g/L}$, correlation coefficient is 0.999 5, precision is 2.0%, and recovery ratio is 98.0%; 2% nitric acid is stable for experiment, which can reduce usage amount of stannous chloride without interfering experiment; usage of 20% sodium hydroxide can reduce usage amount of stannous chloride and interference of experiment, and avoid loss of mercury as a result of local temperature of digested solution being too high during the heating process; micro-boiling is also a key point of experiment operation. The single use of 65% nitric acid is difficult to achieve digestion effect; 70% perchloric acid with the content of 10% can significantly improve digestion effect; adding a little potassium bichromate can raise reducing capacity of mercury.

Key words: goldthread; rhizoma atractylodis; chrysanthemum; mercury; digestion; mercury vaporizer unit; cold atom absorption

本文编辑:陈小平