

文章编号:1673-1689(2007)02-0049-04

预富集-石墨炉原子吸收光谱法测定 药食两用中药浸泡液中痕量镉

杨献珍, 陈学泽, 沈银梅

(中南林业科技大学 理学院, 湖南 株洲 412006)

摘 要: 提供了预富集-石墨炉原子吸收光谱法测定药食两用中药浸泡液中的痕量镉的新方法。采用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)作配位剂,在 pH 5.0~8.0 的条件下,用固体硅胶捕集、抽滤分离 Cd-APDC 配合物,然后用 1 mol/L 盐酸从膜滤纸上洗下硅胶,得到能够直接用石墨炉原子吸收光谱法测定的镉悬浊液。该法简便快速,富集 100 倍时的特征质量为 2.8×10^{-14} g。用此方法测定 4 药食两用中药浸泡液中的痕量镉,当 $n=5$ 时,标准偏差为 0.002 5~0.005 8, RSD 为: 0.012~0.052,样品的加标回收率为 91.8 % 和 111.1 %,结果较为满意。

关键词: 镉;药食两用中药;预富集;石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: O 657.3

文献标识码: A

Determination of Cadmium in Decoction Fluid of the Medicine Food Dual Purpose Chinese Native Medicine by Silica Gel Suspension Introduction Graphite-furnace Atomic Absorption Spectrometry after Enrichment

YANG Xian-zhen, CHEN Xue-ze, SHEN Yin-mei

(College of Science, Central-South Forestry University, Zhuzhou 412006, China)

Abstract: A simple and sensitive method has been developed for the determination of cadmium in decoction fluid of medicine food dual purpose Chinese native medicine. The cadmium was fixed on finely divided silica gel as the complex with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) and the silica gel was collected on a membrane filter by filtration under suction, then wash down the silica gel used 1 mol/L hydrochloric acid from membrane filter paper and the suspension was directly used for the determination by Graphite-furnace Atomic Absorption Spectrometry. Quality feature is 2.8×10^{-14} g/1%. When $n = 5$, standard deviation (SD) of these samples were from 0.0025 to 0.0058, (SD) of these samples were between 0.012 and 0.052 and recoveries added were 91.8 % and 111.1 %, the results were comparatively satisfied.

Key words: cadmium; medicine food dual purpose Chinese native medicine; preconcentration; graphite-furnace atomic absorption spectrometry

收稿日期:2006-06-06.

作者简介: 杨献珍(1980-),女,河南焦作人,农产品加工与贮存专业硕士研究生. Email: yangxianzhen22@yahoo.com.cn

中药保健食品是有中国特色的保健食品。在中药保健食品中,食药两用中药往往起重要的保健作用^[1]。对药食同源物品、可用于保健食品的物品和保健食品禁用物品做出具体规定^[1],中药的质量安全问题尤其是重金属超标也倍受关注^[2]。原子吸收分光光谱法具有灵敏度高、选择性强和快速简便的优点,是当前进行中药中重金属元素分析检测的有效分析方法之一。但是测定前必须采用干法消化法或湿法消化法对样品进行处理,操作繁琐、耗时长、样品容易受污染、待测组分容易受损失。悬浮液直接进样原子吸收光谱法能有效地克服这些缺点,快速、准确地测定样品中的微量元素^[3]。对一些常用于泡饮的中药材,一般只检测其原药中的重金属含量。但究竟日常泡饮时重金属含量如何,则由于其浓度低、难检测而被忽略。使用特定的配位剂分别与螯合型阴离子交换树脂^[4]和硅胶配合,可以用于中药浸泡液中痕量金属元素的检测。作者提供了一个用固体硅胶预富集—石墨炉原子吸收光谱法测定中药浸泡液中痕量镉的新方法:使用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)作配位剂,用固体硅胶捕集、膜滤纸抽滤分离 Cd—APDC 配合物,用小体积的 1 mol/L 盐酸从膜滤纸上洗下硅胶,得到能够直接用于石墨炉原子吸收光谱法测定镉的悬浊液。与其它富集方法相比,该法有简便快速的特点,可从大体积的中药浸泡液中将低浓度的镉直接富集 50~100 倍。用这个方法测定中药浸泡液中的痕量镉,得到了较为满意的结果。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

TAS-986 型原子吸收分光光度计、GFH-986 型横向加热石墨炉原子化器及石墨炉电源:北京普析通用仪器有限责任公司产品;镉空心阴极灯:河北衡水宁强光源厂产品;KG-25 型过滤器:日本东药有限公司产品;定量移液管:0~1 mL 可调,日本东药有限公司产品;孔径 0.45 μm 、直径 25 mm 的膜滤纸:日本东药有限公司产品;试剂均为分析纯或优级纯,实验用水由石英亚沸蒸馏水器所得。

1.2 一般实验步骤

1.2.1 实验药品 1 mg/mL 镉标准溶液:称取 1.216 2 g 优级纯氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)于烧杯中,用二次水溶解后移入 500 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀^[3]。

1 ng/mL 镉标准工作溶液:取 1 mg/mL 镉标准溶液,用逐级稀释法稀释至 1 ng/mL,用时现配。

0.001 mol/L 的 APDC 溶液:取 0.016 4 g APDC 固体于烧杯中,用二次水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,定容至刻度。

50 g/L 的硅胶悬浊液:取 12.5 g 硅胶固体于烧杯中,用二次水稀释至 250 mL,使用前充分摇匀。活性炭及氧化铝悬浊液的配制同硅胶悬浊液。

1.2.2 富集步骤 在 300 mL 的塑料杯中加入 100 mL 待测样品溶液,加入 0.8 mol/L NaOH 0.6 mL 和 1 mol/L CH_3COOH 1 mL 调 pH 值至 6~8,再加入 0.001 mol/L 的 APDC 溶液 1 mL, KClO_4 饱和溶液 1 mL、50 g/L 硅胶悬浊液 0.5 mL。摇匀、静置约 1 min。用膜滤纸抽滤,沉淀收集在滤膜上,形成一个直径约 17 mm,厚度约为 0.1 mm 的圆。将膜滤纸放入离心试管中,加 1 mol/L 的盐酸溶液 1 mL,用超声波振荡仪振荡 1 min 以洗脱沉淀,得到可直接用于石墨炉原子吸收光谱法测定的镉的悬浊液。同时用二次水做空白。

1.3 仪器工作条件

测定波长 228.8 nm,灯电流 5 mA,光谱带宽 0.4 nm,进样量为 10 μL ,原子化器位置 1.9 mm,升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

Tab. 1 Temperature programming of Graphite-furnace

步骤	温度/℃	升温时间/s	保持时间/s
干燥	120	10	10
灰化	300	5	5
原子化	1 70	0	2
净化	1 900	1	3

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 捕集剂种类 在 300 mL 的塑料杯中,加入 1 mL 1 ng/mL 的镉工作标准溶液,100 mL 二次蒸馏水,0.001 mol/L 的 APDC 溶液 1.0 mL, KClO_4 饱和溶液 1.0 mL,然后分别加入硅胶、活性炭、氧化铝各 0.5 mL 做捕集剂,每种做 3 个平行,其余试剂和步骤同 1.2.2,抽滤并洗脱沉淀后各得 1 mL 待测悬浊液,分别测定其吸光度。实验得到用硅胶、活性炭、氧化铝做捕集剂时吸光度分别为 0.152、0.140 和 0.142,与 1 ng/g 镉工作标准溶液的吸光度 0.155 比较,硅胶做捕集剂吸光度最大、有较高的灵敏度,故选择硅胶做捕集剂。

2.1.2 酸度 按 1.2.2 步骤和试剂,加入 1 mL 1

ng/g 的镉工作标准溶液,改变加入 NaOH 溶液和 CH₃COONa 溶液的量和浓度,调节出不同 pH 值的溶液并维持溶液体积为 100 mL。每个 pH 值做 2 个平行,抽滤并洗脱沉淀后测其吸光度,取其平均值,结果见图 1。由图 1 可以看出:当 pH 值在 5~8 时,吸光度最大,测定灵敏、准确。此 pH 范围时,所加入的 0.8 mol/L NaOH 溶液和 1 mol/L CH₃COONa 分别为 0.6 mL 和 0.5~1.5 mL(本实验取 1.0 mL)。

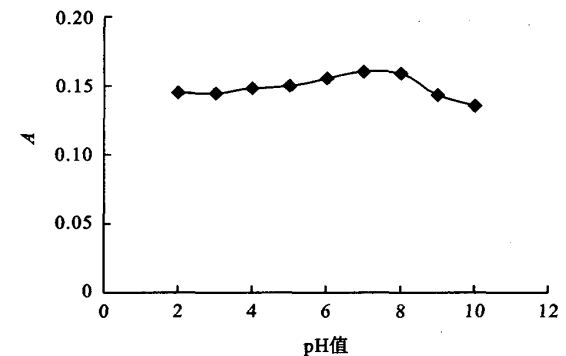


图 1 吸光度随 pH 值的变化

Fig. 1 The relationship between absorbency and pH

2.1.3 捕集剂用量 类似 1.2.2 富集实验步骤,加入 1 mL 1 ng/g 的镉工作标准溶液,改变加入 50 g/L 的硅胶悬浊液的体积,测定富集实验后的吸光度,实验结果见图 2。当捕集剂加入量在 20~30 mg 时,吸光度最大,测量灵敏准确,作者选取 25 mg。当捕集剂加入量大于 30 mg 时,吸光度随捕集剂增多而减少,可能是由于大量的硅胶不能完全被盐酸洗脱,从而造成待测悬浊液中镉的损失。

2.2 富集效率

样品一般取 50~100 mL,最大富集效率为 100

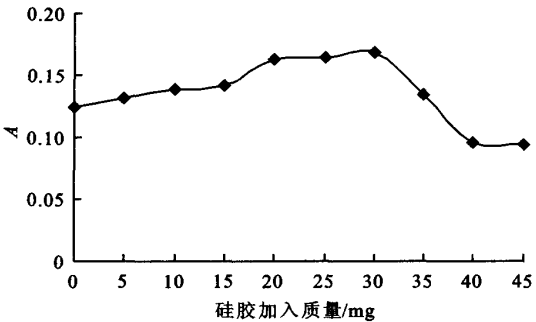


图 2 硅胶用量的优化

Fig. 2 The relationship between absorbency and the amount of silica gel

倍。按 1.2.2 的步骤操作,每小时可富集约 10 个样品。

2.3 特征质量

测得 Cd 的特征质量为 2.8×10^{-14} g,符合文献[4]所提供行业标准规定的仪器测定镉的特征质量要求,因而适合测定中草药浸泡液中的镉。

2.4 外来离子的影响

100 mL 溶液中含镉 1 ng,分别加入 SnCl₂、HgCl₂、ZnCl₂、CuSO₄、Pb(NO₃)₂、K₂Cr₂O₇、CaCl₂、MgCl₂、NaCl、KCl、FeCl₃ 溶液,使这些金属的质量浓度均为 100 ng/mL,镉的回收率均在 83%~104%之间。

2.5 精密度测定

以合成水样 100 mL(含镉 1 ng/mL),杭白菊、金银花、枸杞和银杏叶浸泡液富集 50 倍,分别做 5 次平行测定,同时以二次水做空白后,其吸光度如表 2 所示。从表 2 的数据可知,标准偏差 SD 为 0.002 5~0.005 8,变异系数 RSD 为 0.012~0.052,数据有较高的精密度。

表 2 精密度测定结果

Tab. 2 Results of accuracy determination

样品	A						SD	RSD
	1	2	3	4	5	6		
合成水样	0.162	0.154	0.152	0.154	0.158	0.156	0.003 6	0.023
杭白菊	0.350	0.362	0.360	0.356	0.358	0.357	0.004 1	0.012
金银花	0.152	0.156	0.151	0.150	0.156	0.153	0.002 5	0.017
枸杞	0.098	0.115	0.110	0.110	0.112	0.111	0.005 8	0.052
银杏叶	0.110	0.117	0.118	0.113	0.117	0.115	0.003 0	0.026

2.6 标准曲线的线性范围和回归方程

按 1.3 所确定的原子吸收工作条件,绘制在选

定条件下的工作曲线,并确定它的线性范围。用逐级稀释法将 1 mg/mL 镉标准溶液稀释为质量浓度

为 100 ng/mL 的标准溶液,分别取该质量浓度的标准溶液 0、1、2、4、5、6、7、8、9、10、11、12 mL,得到质量浓度为 0、1、2、4、5、6、7、8、9、10、11、12 ng/mL 的一系列标准工作溶液。分别测定其吸光度,采用峰高读数方式,仪器自动绘制一次方程模拟工作曲线。由图可见,整条曲线的相关系数为 0.992 1 即在 0~12 ng/mL 质量浓度范围内,线性范围不佳,若选取前 9 个数据(对应质量浓度 0~8 ng/mL),可获得良好的线性关系($r=0.9992$)。

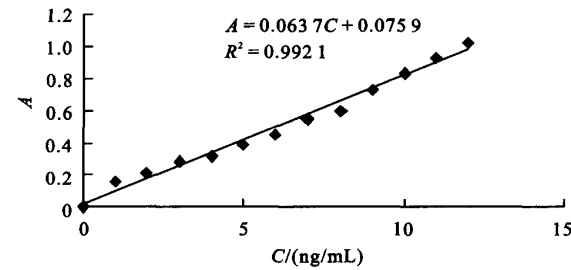


图 3 标准曲线
Fig. 3 Standard curve

2.7 样品测定结果和回收率

取杭白菊、金银花、枸杞和银杏叶 4 种中药各 4

g,用 100 ℃ 二次蒸馏水 50 mL 浸泡 20 min 后过滤,并在金银花和银杏叶浸泡液中加入 1 ng/mL 镉标准工作溶液 1 mL,做加标回收试验。根据上述实验方法和已经优化的实验条件,进行富集后测定浸泡液中镉的含量,同时称取 4 种药材各 0.5 g,用浓 HClO_4 和 HNO_3 (体积比 1 : 5) 消化后定容至 50 mL,测其吸光度^[5]。以上实验均同时做空白比较。其结果如表 3 所示。从表 3 可以看到,4 种中药材中镉含量均符合我国《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》,镉含量依次为银杏叶<枸杞<金银花<杭白菊,而浸出镉浓度依次为银杏叶≈枸杞<金银花<杭白菊,可见镉浸出率与原药镉含量成正比。由实验结果可知,一般日常生活中中药浸泡 20 min 后浸泡液中镉质量浓度为 0.014~0.089 ng/mL,原药经过煎煮后浸泡液中镉的含量相对很低,从食品安全角度看构不成什么危险。从表 4 还可以看出加标回收率为 91.8%~111.4%,结果令人满意,因此该实验方法适合于测定中草药浸泡液中痕量镉。

表 3 样品测定结果和回收率($n=5$)
Tab. 1 Samples determincations and returns-ratio($n=5$)

样品	质量浓度		SD	RSD	加标回收率的测定		
	原药/(ng/g)	浸泡液/(ng/mL)			加入量/ng	测定值/ng	回收率/%
杭白菊	380	0.089	0.004 5	0.051			
金银花	350	0.025	0.005 6	0.160	1	1.114	111.4
枸杞	210	0.014	0.000 5	0.032			
银杏叶	130	0.015	0.000 7	0.043	1	0.918	91.8

参考文献(References):

[1] 党毅. 中药保健食品研制与开发[M]. 北京:人民卫生出版社,2002.

[2] 王锦伟,董华军. 中药重金属残留研究进展[J]. 中华医药杂志,2005,5(8):36-40.
WANG Jin-wei,DONG Hua-jun. The Progress of heavy metal residues in Chinese traditional medicine[J]. *Journal of Chinese Clinical Medicine*,2005,5(8):36-40. (in Chinese)

[3] 李英,王成云. 悬浮液直接进样原子吸收光谱法及其应用进展[J]. 常德师范学院学报(自然科学版),2001,1:27-30.
LI Ying,WANG Cheng-yun. Progress of suspension sampling atomic absorption spectrophotometry and its application [J]. *Journal of ChangDe Teachers University (Natural Science Edition)*,2001(1):27-30. (in Chinese)

[4] Katsunori Anezaki, Xueze Chen, Tamotsu Ogasawara, et al. Determination of Cadmium and Lead in tap water by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after ion-exchange resins the pyrrolidinedithiocarbamate complexes [J]. *Analytical Sciences*, 1998,14: 523-527. (in Chinese)

[5] 邓勃. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

(责任编辑:朱 明)