

石墨炉-原子吸收光谱法测定僵蚕中铅、镉含量

李婧, 胡久梅*, 李云龙, 王建元, 江南屏

(西南交通大学生命科学与工程学院, 成都 610031)

[摘要] 目的: 利用石墨炉-原子吸收光谱法测定僵蚕中铅和镉两种重金属元素含量。方法: 收集 6 种不同来源的僵蚕药材, 采用浓硝酸-高氯酸(4:1)混合溶液湿法消解样品, 用石墨炉-原子吸收光谱法测定僵蚕的铅和镉含量。结果: 铅和镉的质量浓度分别在 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内与吸光度相关性良好, 其检出限(3 s)分别为 $1.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 6 种僵蚕样品铅含量均小于 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 镉含量均小于 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 用标准加入法测得铅和镉回收率依次为 99.5%, 103.5%, 相对标准偏差($n=6$)均小于 5.0%。结论: 该方法快速、灵敏、准确, 稳定性好, 可用于僵蚕药材中铅和镉含量测定。

[关键词] 石墨炉-原子吸收光谱法; 僵蚕; 铅; 镉

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)04-0123-03

GF-AAS Determination of Pb and Cd in Bombyx Batryticatus Samples

LI Jing, HU Jiu-mei*, LI Yun-long, WANG Jian-yuan, JIANG Nan-ping

(School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

[收稿日期] 20120503(004)

[第一作者] 李婧, 硕士, 从事微生物与生化药理学研究, Tel:15528315630, E-mail:446162174@qq.com

[通讯作者] * 胡久梅, 副研究员, 硕导, 从事药物生物技术方向研究, Tel:13808054196, E-mail:hujiumei@home.swjtu.edu.cn

表 2 黄皮叶挥发油中石竹烯质量百分含量($n=3$)

No.	产地	β -石竹烯/%
1	海口长流 20110701	0.219
2	海口长流 20110702	0.241
3	海口长流 20110703	0.248
4	海口永兴 20120701	0.256
5	海口永兴 20120702	0.210
6	海口永兴 20120703	0.324
7	海口永兴 20120704	0.285
8	儋州新州 20120701	0.445

3 讨论

曾以挥发油得油率为考察指标, 以提取时间、浸泡时间、加水量为考察因素进行正交试验优选挥发油最佳提取工艺, 结果黄皮叶在浸泡时间为 4 h, 加水量为 1 500 mL(10 倍量溶剂), 提取 5 h 的条件下, 挥发油得油率最高。

曾考察过不同的色谱程序升温条件, 发现恒温条件下 β -石竹烯分离度较好, 从 138 $^{\circ}\text{C}$ 开始逐步升高起始温度进行试验, 发现当起始温度为 143 $^{\circ}\text{C}$, 保持 17 min, 再以 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 时, 分离度 >1.50 , 拖尾因子在 0.95 ~ 1.05, 符合实验要求。

[参考文献]

- [1] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准: 第 2 册[S]. 南宁: 广西科学技术出版社, 1996: 205.
- [2] 张瑞明, 万树青, 赵冬香. 黄皮的化学成分及生物活性研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(1): 118.
- [3] 罗辉, 蔡春, 张建和, 等. 黄皮叶挥发油化学成分研究[J]. 中药材, 1998, 21(8): 405.
- [4] 纳智. 三种黄皮属植物叶挥发油化学成分的研究[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(2): 19.
- [5] 唐冰, 王成芳, 费超, 等. GC-MS 法分析黄皮叶挥发油的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(17): 94.
- [6] 黄桂红, 董晓敏, 陈薇, 等. 广西黄皮叶挥发油化学成分的 GC-MS 分析研究[J]. 中国药师, 2012, 15(5): 601.
- [7] 陈旭冰, 全诚, 陈光勇. β -石竹烯的研究进展[J]. 山东化工, 2011, 40(7): 34.
- [8] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 附录 X D.

[责任编辑 顾雪竹]

[Abstract] Objective: To determine the content of Pb and Cd in Bombyx Batryticatu by GF-AAS. **Method:** This paper collected 6 different sources of Bombyx Batryticatus, used a mixed solution of conc. HNO₃ and HClO₄ (4:1) to digest the sample of Bombyx Batryticatu, the content of Pb and Cd was determined by GF-AAS. **Result:** Tight correlation between values of absorbance and mass concentration of Pb and Cd were obtained in the ranges within 40 μg·L⁻¹ and 7.2 μg·L⁻¹ respectively, with detection limits (3 s) of 1.02 μg·L⁻¹ for Pb and 0.10 μg·L⁻¹ for Cd. A total of 6 Bombyx Batryticatus samples were determined with the result of not more than 5.0 mg·kg⁻¹ for Pb and less than to 0.3 mg·kg⁻¹ for Cd. The values of recovery for determination of Pb and Cd by standard addition method were 99.5% and 103.5% respectively with the RSD (n = 6) less than 5.0%. **Conclusion:** It was proved that the method is of high sensitivity and good stability, the precision and accuracy requirements are both suit for the determination of Pb and Cd in Bombyx Batryticatus.

[Key words] GF-AAS; Bombyx Batryticatus; Pb; Cd

僵蚕为蚕蛾科昆虫家蚕 *Bombyx mori* Linnaeus 4~5 龄的幼虫感染(或人工接种)白僵菌 *Beauveria bassiana* (Bals.) Vuillant 而致死的干燥体,又名白僵蚕、僵虫、姜虫、天虫等,是我国传统的中药^[1]。僵蚕性味咸、辛、平。功能与主治为息风止痉、祛风止痛、化痰散结,用于肝风夹痰、惊痫抽搐、小儿急惊、破伤风、中风口喎、风热头痛、目赤咽痛、风疹瘙痒、发颐痒腮^[2]。临床上僵蚕通过与其他中药组配,可用于治疗多种疾病^[3]。近年来,国内外广泛关注中药的质量,从源头上严格控制中药重金属污染,是保证中药用药安全的重要对策^[4]。因此,建立僵蚕的重金属测定方法并对其进行分析研究很有必要。

本文采用混合酸消解僵蚕样品^[5],选择合理的基体改进剂消除原子化信号干扰,降低在灰化过程中的损失,提高测定方法的灵敏度和准确性^[6]。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂 AAnalyst 800 型原子吸收光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司),MC-0000249 型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司),WND-200A 型中药粉碎机(浙江省兰溪市伟能达电器有限公司),KY-PE 型 Pb,Cd 空心阴极灯(北京曙光电子光源仪器有限公司),ML-1.5-4 型电热板(北京永光明医疗仪器厂),AKUP-TV-10 型爱科超纯水机(振大水处理器材太仓有限公司)。

Pb,Cd 标准储备液 1 000 mg·L⁻¹(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院),所用试剂均为优级纯,实验用水为超纯水。

僵蚕样品购于四川省成都市 6 大药房,同仁堂、德仁堂、乐源堂、华安堂、蜀康药房和太极大药房,依次编号为僵蚕 1 号至 6 号。

1.2 仪器工作条件 AAnalyst 800 原子吸收光谱仪,铅和镉的测定波长分别为 283.3,228.8 nm,光

谱通带宽度均为 0.7 nm,灯电流分别为 8.0,3.0 mA,进样量均为 20 μL,测定中加基体改进剂 Mg(NO₃)₂(0.2+99.8)和 NH₄H₂PO₄(1+99)各 5 μL,由仪器自动取样、混匀并与测定液一起测定。石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

步骤	温度/℃		升温时间/s		保持时间/s		载气流量/mL·min ⁻¹	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
干燥 1	110	110	1	1	40	30	250	250
干燥 2	130	130	15	15	30	30	250	250
灰化	850	500	10	10	20	20	250	250
原子化	1 600	1 500	0	0	3	3	0	0
净化	2 450	2 300	1	1	3	3	250	250

1.3 方法 将 6 种不同来源的僵蚕样品分别置于 85℃ 的烘箱中烘干,粉碎,过筛(65 目)。各取僵蚕样品粉末约 1.000 0 g,精密称定,置于 250 mL 三角瓶中,加入 20 mL 硝酸-高氯酸(4:1)混合酸,放置过夜,加热消解^[7-9]。先低温加热至棕色烟冒尽后调至高温加热,直至冒白烟,消化液透明近干,加少量水继续加热赶酸,取下冷却。转入 50 mL 聚丙烯量瓶中,并用硝酸(0.2+99.8)定容,摇匀,得供试样品液,用同样方法制得试样空白溶液,按仪器工作条件测定僵蚕中铅、镉的含量。

2 结果与讨论

2.1 溶样酸度的选择 采用硝酸、高氯酸按不同的体积进行湿法消解试验,结果表明,当硝酸和高氯酸的体积比为 4:1 时,试验能完全消解,故试验选择硝酸、高氯酸以体积比 4:1 混合进行消解。

2.2 基体改进剂与灰化温度的选择 参考相关文献资料^[10-11]和仪器推荐条件,用 Mg(NO₃)₂(0.2+

99.8)和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1+99)作为Pb和Cd的基体改进剂,此条件下,Pb和Cd的灰化温度分别为850,500℃时测定效果良好,故试验选择分别850,500℃为Pb、Cd的最佳灰化温度。

2.3 标准曲线与检出限 分别取Pb和Cd标准储备液($1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),用 HNO_3 (0.2+99.8)溶液稀释得 $80\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb和 $8\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd对照溶液。测定时Pb对照溶液由仪器自动稀释成0,12,20,32,40 $\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;Cd对照溶液由仪器自动稀释成2,3.2,4.8,6,7.2 $\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。通过绘制非线性标准曲线,得到各元素的回归方程、相关系数及检出限见表2。

表2 回归方程、相关系数及检出限

元素	回归方程	相关系数	检出限 $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Pb	$A = -0.005\ 6C^2 + 0.004\ 0C - 0.008\ 0$	0.998\ 9	1.02
Cd	$A = -0.003\ 2C^2 + 0.097\ 9C - 0.003\ 8$	0.999\ 5	0.10

2.4 方法的精密度和重复性 按照仪器工作条件,分别对铅和镉元素的标准工作液连续测定6次,计算得到6次测定结果的RSD分别为0.81%,2.78%;按照仪器工作条件,对僵蚕1号样品液连续测定6次,计算得到铅、镉6次测定结果的RSD分别为0.50%,1.74%。

2.5 回收率试验 取僵蚕5号样品液,在样品中加入铅和镉标准溶液,在表1仪器工作条件下平行测定6次,并计算各元素的加标回收率,见表3。

表3 铅、镉加样回收试验($n=6$)

元素	样品量 $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加入量 $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	测定总量 $/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率 /%	RSD /%
Pb	29.95	30.15	60.39	101.1	2.0
	29.56	30.15	60.36	102.2	
	30.03	30.15	59.63	98.2	
	29.98	30.15	60.28	100.5	
	29.37	30.15	58.81	97.7	
	29.45	30.15	58.83	97.4	
Cd	2.953	2.800	5.744	99.7	4.9
	2.935	2.800	5.958	108.0	
	2.943	2.800	5.975	108.3	
	2.922	2.800	5.839	104.2	
	2.896	2.800	5.859	105.8	
	2.962	2.800	5.631	95.3	

2.6 样品分析 按照试验方法对各僵蚕样品进行

分析,得到6种僵蚕样品的铅、镉含量见表4。

表4 僵蚕样品重金属含量 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

僵蚕样品	Pb	Cd
1号	0.677	0.048
2号	0.480	0.053
3号	2.138	0.045
4号	0.758	0.054
5号	1.476	0.146
6号	0.544	0.142

本研究所测定的6种僵蚕样品中铅和镉的含量为 $\text{Pb} < 5\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{Cd} < 0.3\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均符合药材相关质量和用药安全的要求。

本文建立石墨炉-原子吸收光谱法(GF-AAS)测定僵蚕中铅、镉含量方法,该方法检出限低、灵敏度高、标准曲线线性好,适用于僵蚕药材中微量铅、镉的测定。

[参考文献]

- [1] 杨琼,廖森泰,邢东旭,等.白僵蚕的化学成分和鉴别技术研究进展[J].蚕业科学,2009,35(3):696.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典.一部[S].北京:中国医药科技出版社,2010:352.
- [3] 张曙明,陈建民.僵蚕的临床应用近况[J].中医药信息,1993,10(4):38.
- [4] 洪薇,赵静,李绍平.中药重金属限量控制现状与对策[J].药物分析杂志,2007,27(11):1849.
- [5] 李婧,胡久梅.僵蚕中金属元素的测定[J].光谱实验室,2012,29(2):1106.
- [6] 何佩雯,杜钢,赵海誉,等.微波消解-原子吸收光谱法测定9种中药材中重金属含量[J].药物分析杂志,2010,30(9):1707.
- [7] 胡烜红,胡久宏,周炳,等.火焰原子吸收光谱法测定鸡内金中的金属元素[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(21):104.
- [8] 魏惠珍,吕尚,饶毅,等.微波消解-原子吸收光谱法测定药用辅料硬脂酸镁中痕量铅、镍、镉[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(5):98.
- [9] 袁鹏,胡久梅,李婧,等.原子吸收光谱法测定粉葛中铜、铅和镉[J].光谱实验室,2012,29(1):462.
- [10] 成玉梅,孙鲜明,康叶斌.灰化温度对测定植物样微量元素含量的影响[J].食品科学,2005,26(2):166.
- [11] 国家药典委员会.中华人民共和国药典.一部[S].北京:中国医药科技出版社,2010:附录IX B.

[责任编辑 顾雪竹]