

固体热解塞曼原子吸收光谱法用于中药和生物样品中痕量汞的快速测定

黄汝锦¹, 庄峙厦^{1,2*}, 魏金锋³, 张淑琼¹, 沈金灿¹, 王小如^{1,2}

1. 厦门大学化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005
2. 国家海洋局第一海洋研究所, 山东 青岛 266061
3. 中国医学科学院药物研究所新药安全评价研究中心, 北京 100050

摘要 建立了一种采用固体热解塞曼原子吸收光谱快速测定中药和生物样品中痕量汞的方法, 样品不需要经过消解即可直接测定。考察了样品颗粒大小对分析结果的影响, 在优化的实验条件下, 方法的重现性为 2.1% (峰面积) 和 9.1% (峰高), 检出限为 $6.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (3σ), 回收率为 95% ~ 105%。使用标准参考物质进行对照分析, 通过与 ICP-MS 分析法的结果进行比较, 结果令人满意。大鼠灌胃实验表明, 长期灌胃较大剂量的朱砂对肾等组织有一定的毒害, 而在部分传统中药中朱砂用量较高。文章对制定中药安全性标准具有参考意义。

主题词 固体热解; 原子吸收; 汞; 朱砂; 中药

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2005)10-1708-03

由重金属(As, Cr, Hg 等)引起的污染受到越来越广泛的重视, 其中, 汞由于具有破坏神经系统、蛋白质及核酸等危害, 尤其受到人们的关注, 它已被英国环保局列为首要的污染物^[1,2]。历史上几次严重的重金属毒害事件都是由于汞污染引起的。如日本在 20 世纪 50 年代发生了汞污染所致甲基汞中毒事件(水俣病), 我国在 20 世纪 70 年代也发生了松花江受汞严重污染的事件, 导致沿江渔民因食用蓄积了甲基汞的水产品而深受毒害。此外, 因长期服用含朱砂或受汞污染的传统中药(缺乏严格的质量控制)而引起汞中毒的病例也时有报道^[3]。因此, 有必要建立一种快速的检测手段, 对受汞污染的中药和生物体进行监测, 以便为临床诊断提供有效的依据。

汞是唯一在室温下能以单原子蒸汽形态存在的金属, 利用这一特性建立了各种对不同形态的样品进行有效分析的方法。目前, 对痕量汞的测定方法主要有冷原子发生-原子吸收光谱(CV-AAS)、原子荧光(AFS)、电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)和中子活化(INAA)等^[4]。但这些方法都存在一些共同的缺点, 如: 需要经过复杂的样品前处理, 费时费力, 消解过程中易造成汞损失、汞污染等。为了实现对中药和生物样品中痕量汞进行“快速准确”的分析, 本实验建立了基于固体热解, 塞曼(Zeeman)效应的原子吸收光谱测定汞的方法, 样品不需经过消解即可以以固体进样的方式直接进行分析, 单个样品的分析时间不超过 4 min, 并且由于塞曼效应

校正背景, 使分析结果准确可靠。

1 实验部分

1.1 仪器

实验中采用 RA-915⁺ 型汞元素分析仪(Lumex LTD, scientific-production company, analytical equipment, St. Petersburg, Russia)进行固体粉末样品的分析, 其流程如图 1 所示。当固体样品(约 10 mg)通过石英进样器 1 进入第一级原子化器 2, 通电后, 第一级温度约为 750 °C, 样品中汞化合物将被热解离, 部分形成汞原子蒸汽; 而较易挥发的(如: 有机汞)和来不及还原成汞蒸汽的汞化合物将随载气进入第二级原子化器 3(温度可达 800 °C), 在催化剂的作用下热解离。热解离出来的汞原子蒸汽在载气流的作用下进入吸收池 5, 经检测器 11 检测后, 数据由计算机 12 采集。含汞废气经 T 型接口 6, 过滤装置 8 后排出, 气泵 10 提供稳定、持续的载气

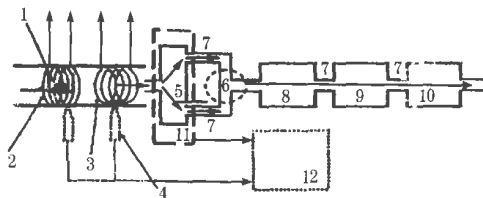


Fig 1 Schematic diagram of the Lumex RA-915⁺

收稿日期: 2004-02-18, 修订日期: 2004-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(20175022)和福建省科技攻关计划重大招标(2003Y005)资助项目

作者简介: 黄汝锦, 1980 年生, 厦门大学化学系硕士研究生 * 通讯联系人

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

流, 其流量大小可用转子流量计 9 来控制。

1.2 样品

1.2.1 生物样品

取 20 只体重 180~240 g 的雄性大鼠, 随机分为 2 组, 每组 10 只。朱砂组以每天 $2.5\text{ g}\cdot(\text{kg})^{-1}\cdot\text{bw}$ (bw 为体重) 的灌胃量连续灌胃朱砂 4 周, 对照组灌胃蒸馏水。各灌胃组大鼠处死后取脑、心、肝、肾和睾丸, 用生理盐水冲洗干净, 冷冻真空干燥后研磨过筛至颗粒 $\leq 175\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.2.2 中药样品

六味地黄丸(批号: 019704 1996); 六味地黄丸(批号: 4608 1998); 牛黄清心丸(批号: 001306 2000); 天王补心丸(批号: Z35020038)。

1.3 ICP-MS 的对照分析

称取样品或标准参考物质各约 0.1g, 置于聚四氟乙烯消解罐中。加入 5 mL 浓硝酸(65%~68%, 优级纯)预消解过夜后, 于微波消解系统中以 15 MPa 的大气压消解 5 min, 冷却, 加入 1 mL H_2O_2 (30%, 分析纯)以 10 MPa 的大气压消解 3 min, 冷却后转移置 50 mL 的容量瓶定容, 然后用 Agilent 4500 ICP-MS 进行分析。实验中所用水均为 Milli-Q 超纯水。在分析中空白、样品与标准溶液均加入 $50\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 In (115) 作为内标以减少或消除仪器的漂移、噪音以及基体效应的影响^[9]。

2 结果与讨论

2.1 样品颗粒大小对结果的影响

实验考察了样品颗粒大小对测定的影响。采用筛分法对样品颗粒大小进行分级, 颗粒大小分别为: $> 250\text{ }\mu\text{m}$ 、 $90\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 和 $< 90\text{ }\mu\text{m}$ 三级。采用光谱纯石墨作分散剂。实验结果如图 2 所示。结果表明, 当颗粒大于 $250\text{ }\mu\text{m}$ 时, 所得峰形较宽, 不对称并存在较严重的拖尾现象; 当颗粒大小在 $90\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 峰形变窄、不对称, 仍存在拖尾峰; 当颗粒小于 $90\text{ }\mu\text{m}$ 时, 样品能够快速解离, 得到尖锐而且对称的吸收峰。

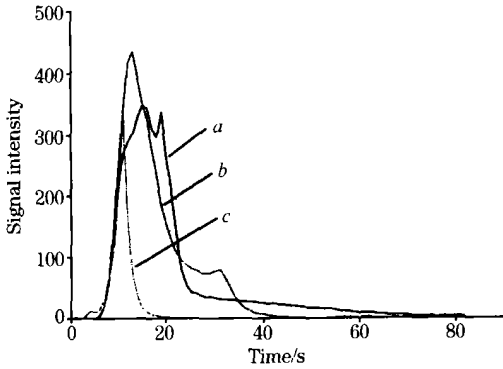


Fig 2 Effect of grain size of sample on the absorption peak profiles

2.2 标准工作曲线

本方法采用标准参考物质沙(CRM 7183-95)建立工作曲

线, 依次准确称取 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 和 6.0 mg 标准参考物质粉末, 然后分别进行测定, 对峰面积积分, 获得标准工作曲线方程为 $y=181.83x+5.9333$, 相关系数 $r=0.993$ 。

2.3 方法的重现性与检出限

对同一粉末样品的 5 次平行测定(重量 $M=15\text{ mg}$), 获得峰面积积分的相对标准偏差(RSD)为 2.1%, 峰高的相对标准偏差为 9.1%。对空白样品的 11 次平行测定获得方法的检出限(3σ)为 $6.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.4 回收率实验

取对照组肝及六味地黄丸(019704)进行平行测定, 通过加入标准参考物质桃叶(GBW08501)进行回收实验, 回收率为 95%~105%(见表 1)。

Table 1 Recoveries of the method^a

样品	含量 / $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	加入量 /ng	回收量 /ng	回收率 /%
肝(对照)	0.0286	0.46	0.454	99
六味地黄丸(019704)	0.166	0.23	0.219	95
六味地黄丸(019704)	0.166	0.46	0.485	105

^a 平行测定 3 次

2.5 方法的准确性

通过对 3 种标准参考物质: 桃叶(GBW08501), 大米(GBW08508)及人发(GBW09101)的测定, 结果与标准参考值表现出良好的一致性(见表 2)。

Table 2 Results for the analysis of standard reference materials

标准参考物质	参考值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})^a$
桃叶(GBW 08501)	0.046 ± 0.006	0.047 ± 0.002
大米(GBW 08508)	0.038 ± 0.006	0.038 ± 0.001
人发(GBW 09101)	2.16 ± 0.21	2.08 ± 0.08

^a \pm 标准偏差($n=3$)

2.6 ICP-MS 的对照分析

以固体热解—原子吸收光谱和 ICP-MS 对六味地黄丸(019704), 对照组肾脏及标准参考物质桃叶(GBW08501)分别进行了测定, 结果如表 3 所示。两种方法之间的相对标准偏差(RSD)为 0.425%~5.7%。

Table 3 Comparison of analytical methods

样品	汞含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		
	固体热解— 原子吸收光谱 ^a	ICP-MS ^b	RSD /%
桃叶(GBW08501)	0.047 ± 0.002	0.0515 ± 0.0012	5.7
六味地黄丸(019704)	0.166 ± 0.003	0.167 ± 0.004	0.425
肾(对照)	0.132 ± 0.001	0.135 ± 0.009	1.59

^a \pm 标准偏差($n=6$), ^b Mean \pm S. D ($n=6$)

2. 7 样品分析

2. 7. 1 生物样品分析

大鼠灌胃朱砂和蒸馏水后脑、心、肝、肾和睾丸中蓄积的汞如表 4 所示。

Table 4 Concentration of mercury in different tissues of rat

	含量量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ^{a b}				
	脑	心	睾丸	肝	肾
对照	0.023 2± 0.000 2	0.024 1± 0.000 3	0.024 2± 0.000 2	0.028 7± 0.000 2	0.132 ± 0.001
灌胃朱砂	0.040 8± 0.000 4	0.050 4± 0.000 1	0.052 6± 0.000 4	0.108 ± 0.001	2.80± 0.02

^a 平行测定 6 次; ^b ±标准偏差

由实验结果可知, 未受汞污染的大鼠(对照), 各组织中汞的含量都相对较低, 但是灌胃朱砂后, 各组织中汞的含量都有显著的提高, 脑、心、睾丸和肝中汞的含量分别提高至正常大鼠的 1.76、2.09、2.17 和 3.76 倍, 而肾组织中则提高至 25.9 倍。可见, 长期灌胃朱砂对大鼠肾组织有较大的毒害, 对其他组织的毒害则相对较小。

参 考 文 献

[1] Alloway B J, Ayres D C. Chemical Principles of Environmental Pollution. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1993. 162.
[2] Lobinski R, Marczenko Z. Spectrochemical Trace Analysis for Metals and Metalloids. S G Weber, Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry. Amsterdam, 1996.
[3] Wang X R, Zhuang Z X, Sun D H, et al. Atom. Spectros., 1999, 20(3): 86.
[4] Claire T C, Katharine F M, John R D, et al. Anal. Chim. Acta, 2000, 405: 179.
[5] Wu X H, Sun D H, Zhuang Z X, et al. Anal. Chim. Acta, 2002, 453: 317.

Determination of Mercury in Chinese Medicinal Material and Biological Samples Using Pyrolysis Atomic Absorption Spectrometry

HUANG Ru-jin¹, ZHUANG Zhi-xia^{1, 2 *}, WEI Jin-feng³, ZHANG Shu-qiong¹, SHEN Jin-can¹, WANG Xiao-ru^{1, 2}
1. Department of Chemistry, Key Laboratory of Analytical Science of MOE, Xiamen University, Xiamen 361005, China
2. State Oceanic Administration, First Institute of Oceanography, Qingdao 266061, China
3. Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking University Medical College, Beijing 100050, China

Abstract In this paper a rapid and simple method using pyrolysis coupled with atomic absorption spectrometry for the analysis of total mercury in Chinese medicinal material and biological samples is presented. No sample digestion was needed and this greatly simplifies the analytical procedure and minimizes potential sources of contamination. Under optimum conditions the reproducibility of the method was 2.1% for peak area and 9.1% for peak height. The detection limit (3σ) was 6.3 ng·g⁻¹, and the recovery was within the range of 95%-105%. Several standard reference materials were analyzed and the results were obtained with satisfaction. The performance of the method was compared with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), and excellent agreements were observed between these two methods.

Keywords Pyrolysis; Atomic absorption spectrometry; Mercury; Cinnabar; Chinese medicinal material

(Received Feb. 18, 2004; accepted Jul. 15, 2004)

*Corresponding author