

冷蒸气原子吸收法测定中药材中的汞含量

AAS-010

摘要：采用微波消解冷蒸气原子吸收法测定中药材中的汞含量，实验结果表明汞在0~5 μg/L浓度范围内有良好的线性关系，相关系数为0.9992，检测限为0.13 μg/L，加标回收率为95%~104%该方法具有灵敏度高，测试快速的优点，可以满足药典中汞分析限值的要求。

关键词：冷汞发生器 中药材 汞

中药是我国传统医学的重要组成部分，一直以其独特的疗效而闻名于世。然而，随着经济的发展，环境污染越来越严重，使得有些中药材在生长的过程中吸收了周围环境中的有害金属元素，这样不仅降低了中药质量而且直接影响用药者的安全。我国2010年版药典中规定药材中汞的含量要小于0.2 mg/kg。美国药典通则USP231在2010年被USP232杂质元素限值，USP233杂质元素测定法所取代。其中USP232中规定汞的限值为1.5 mg/kg，USP233中推荐的前处理方法为微波消解法。汞的测定可用分光光度法、冷蒸气原子吸收法、原子荧光法、电化学法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子质谱法测定。本文介绍采用微波消解冷蒸气原子吸收法测定中药材中的汞含量，具有简单、快速和灵敏度高操作成本低的特点，可以满足药典分析的要求。

实验部分

一定量的样品加入到反应瓶中，再加入氯化亚锡溶液，在瞬间产生汞蒸气，汞蒸气在泵的带动下通过管路进入到气体流通池中，在253.7 nm下测定其含量。

1.1 仪器配置

AA7000

MVU-1冷汞发生器附件

Milestone Ethos系列微波消解仪

1.2 实验条件

波长：253.7 nm

狭缝：0.7 nm

点灯方式：BGC-D₂

燃烧器高度：19.5 mm

1.3 试剂

浓盐酸(分析纯)

浓硫酸(分析纯)

氯化亚锡：称10 g氯化亚锡于100 mL容量瓶中，加入20 mL浓盐酸，再用纯水稀释到100 mL

5%重铬酸钾：称5 g重铬酸钾用纯水定容至100 mL

汞标液：每50 mL标液中加入1 mL浓硫酸和0.5 mL 5%重铬酸钾

1.4 样品前处理

称取0.5 g样品精确至0.0001 g于微波消解罐中，加入8 mL硝酸按以下微波消解程序消解：

表1 微波消解程序

Step	Time (min)	Power (watt)	Temp (°C)	Pressure (bar)
1	2	1000	50	0
2	3	0	30	0
3	20	1000	180	0
4	1	0	150	0
5	4	1000	180	0
6	10	1000	180	0

消解结束后，自然冷却，将消解液转移至50 mL容量瓶中，加入1 mL浓硫酸0.5 mL 5%重铬酸钾用纯水定容至刻度待测，同时做空白试验。

实验结果

2.1 反应原理及方法讨论

冷汞发生器流路如图1所示，一定量的样品加入到反应瓶中，再加入氯化亚锡溶液，在瞬间产生汞蒸气，图中模式旋塞和排气旋塞均处于实线位置，汞蒸气在泵的带动下在管路中循环，信号达到稳定后在253.7 nm下测其吸光度。

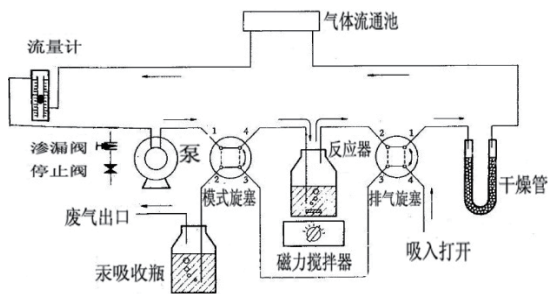
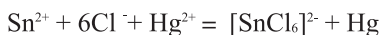


图1 冷汞发生器流路图

过量的氯化亚锡与汞的反应方程式：



汞极不稳定，在保存过程中容易损失，导致汞损失可能的原因是：样品中各种还原剂、杂质、微生物会把汞离子转变为有机汞或金属汞而挥发，另外贮存容器容易吸附汞形成络合物也会导致汞的损失。所以为了防止汞的损失可加入酸和氧化剂作为稳定剂，加入的酸通常有硝酸、硫酸、盐酸等，加入的氧化剂有重铬酸钾、高锰酸钾等。本文选择硫酸和重铬酸钾作为稳定剂。

2.2 氧化剂加入量的选择

过量氧化剂会消耗氯化亚锡而影响汞的还原，在2%硫酸条件下考察不同浓度的重铬酸钾对测试灵敏度的影响：

表2 重铬酸钾浓度对测试灵敏度的影响
100 mL 5 μg/L汞标液

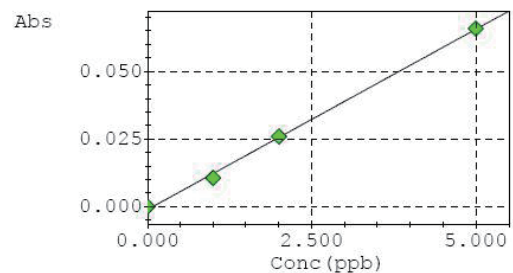
浓度	0	0.05%	0.1%	0.2%	0.5%
ABS	0.0926	0.1124	0.0966	0.0864	0.0093
RSD %	0.69	0.31	0.22	0.57	1.52

从测试结果可以看出，当重铬酸钾的浓度为0.05%时，有较好的灵敏度。

2.3 标准曲线的制备

分别配制0, 1, 2, 5 μg/L的汞标液，上机测试结果表明，在0~5 μg/L浓度范围内，浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为r=0.9992

校准曲线 (C# : 01)



$$\text{Abs} = 0.013364 \text{Conc} - 0.0011036$$

$$r = 0.9992$$

图2 工作曲线图

2.4 样品测试

表3 样品测试结果

样品名	测试值 (μg/L)	RSD%	样品浓度 (mg/kg)
空白	0.8383	2.80	---
金银花	0.9730	2.38	0.013
白芍	0.7410	0.80	N.D

2.5 检测限及加标回收率实验

对样品空白连续测定11次，以3倍SD值除以曲线斜率算得检测限为0.13 $\mu\text{g/L}$ 。

以表3中金银花和白芍样品为本底，各称0.5 g加入1 mL 100 $\mu\text{g/L}$ 的汞标液按同样的方法做前处理最后定容至50 mL，进行加标回收率实验，回收率数据如下表4所示：

表4 回收率实验结果

样品	测量值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后 测定值	回收率
金银花	0.9730	2.0	3.0457	104%
白芍	N.D	2.0	2.7464	95%

总结

采用微波消解冷蒸气原子吸收法测定中药材中的汞含量，实验结果表明汞在0~5 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内有良好的线性关系，相关系数为0.9992，检测限为0.13 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率为95%~104%。该方法具有灵敏度高，测试快速的优点，可以满足药典中汞分析限值的要求。