

HVG-ICP-AES 法测定西药中的砷和汞含量

ICP-042

摘要：本文参考美国药典《USP232》对重金属元素的限量要求，采用微波消解西药样品，氢化物发生电感耦合等离子体发射法（HVG-ICP-AES）测定西药样品中砷和汞的含量。实验结果表明，砷和汞线性关系及重现性良好，定量准确，回收率在 87.60% ~98.33% 之间，砷的检出限为 0.03 mg/kg，汞的检出限为 0.01 mg/kg。HVG-ICP-AES 测定西药中砷和汞的含量，具有灵敏度高、稳定性好等优点，完全能够满足美国药典对重金属限量值的测定要求。

关键词：氢化物 ICP-AES 美国药典 砷 汞 西药

重金属暴露问题是人类长期关注的健康问题，尤其是当人群通过处方药摄入的重金属更令人担忧，这主要是因为重金属对人体有较大的危害，汞对人体的危害主要累及中枢神经系统、消化系统及肾脏，此外对呼吸系统、皮肤、血液及眼睛也有一定的影响；砷对人体的危害更大，会造成皮肤角质化、色素缺失或者沉着，智力低下，甚至死亡，砒霜即是众所周知的剧毒物。美国药

典《USP232》规定了药品中重金属元素的限量值，其中砷和汞为 1.5 mg/kg。

本文参考美国药典《USP233》的技术规程，采用微波消解西药样品，HVG-ICPE-9000 测定药品中砷和汞元素的含量，该方法具有很高的灵敏度，且操作简单，稳定性好，完全能够满足美国药典对砷和汞限量值的测定要求。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪，氢化物发生器（HVG-1），微波消解仪。

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃材料，用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO₃、H₂O₂ 为电子纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

HVG 装置所用还原剂：称取 2.5 g 氢氧化钠和 2.0 g 硼氢化钠，用超纯水定容至 500 mL；移取 208 mL 盐酸溶液，用超纯水定容至 500 mL，配制成 5 M HCl 溶液。

1.3 样品的前处理

准确称取 0.50 g（精确至 0.1 mg）西药样品置于聚四氟乙烯消解罐内，缓慢加入 6 mL 硝酸，待剧烈反应完成后，加入 2 mL H₂O₂，静置 1 小时后，置于微波消解炉内进行消解。消解完成后，待消解罐冷却至室温，向消解罐内加入 1 mL 高氯酸，于电热板上 200℃ 进行赶酸。在开始冒白烟后再继续加热 2 min 左右，停止加热。将溶液转移至 50 mL 容量瓶，加入 5 mL 50 g/L 硫脲溶液，用 10% 的盐酸定容，静置 15 分钟后测定。同法制备样品空白溶液和样品加标溶液。

结果与讨论

2.1 仪器参数

仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	等离子气流速 (L/min)	辅助气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频功率 (kW)
轴向	同心	Mini	旋流	10	0.6	0.7	27.12	1.2

2.2 标准曲线

配制砷和汞混合标准溶液，加入 5 mL 50 g/L 硫脲溶液，用 10% 的盐酸定容至 50 mL。静置 15 min 后依次进样，标准溶液浓度见表 2，标准曲线见图 1 和图 2。

表 2 元素标准曲线浓度

元素	标准曲线浓度 (μg/L)					
As	0	15	30	90	150	300
Hg	0	15	30	90	150	300

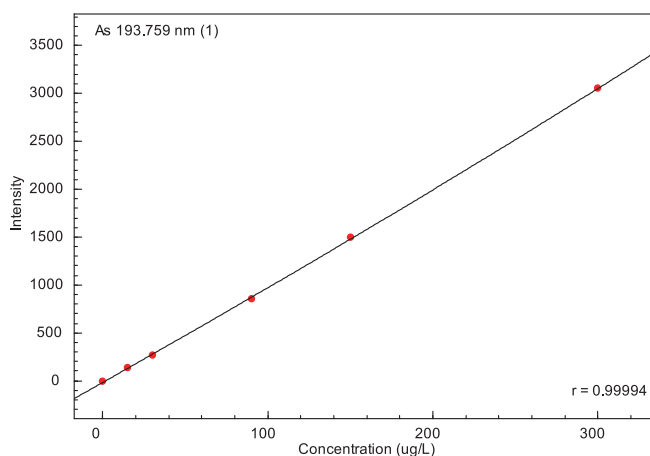


图 1 砷元素的标准曲线

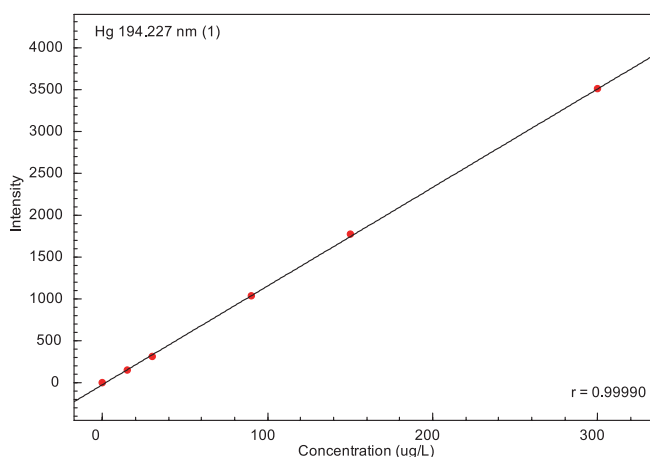


图 2 汞元素的标准曲线

由砷和汞元素的标准曲线可以看出，在 0.00 ~ 300 μg/L 浓度范围内，二者浓度与强度有着良好的线性关系，相关系数为 $r > 0.9999$ 。

2.4 谱线轮廓图

砷和汞元素谱线轮廓图分别见图 3 和图 4。

As 193.759

条件1

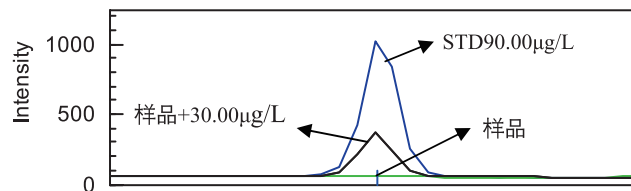


图 3 砷元素谱峰轮廓图

Hg 194.227

条件1

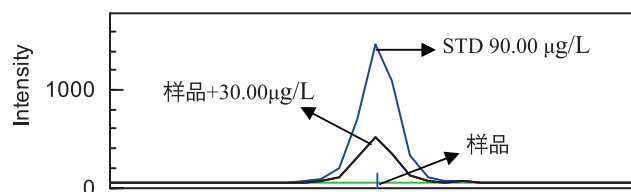


图 4 汞元素谱峰轮廓图

2.5 方法检出限

按照实验方法，对空白溶液重复测定 10 次，取 3 倍强度的标准偏差除以曲线斜率求得各元素在溶液中的检出限；取 10 倍强度的标准偏差除以曲线斜率求得 As 和 Hg 元素在溶液中的测定下限；根据样品的称样量及定容体积，求得该方法的检出限及方法测定下限，见表 3。

表 2 砷和汞元素的检出限和测定下限

元素	溶液检出限 (μg/L)	溶液测定下限 (μg/L)	方法检出限 (mg/kg)	方法测定下限 (mg/kg)
As	0.10	0.34	0.010	0.03
Hg				

结果显示，岛津 HVG-ICPE-9000 原子发射光谱仪测定砷和汞元素，其方法测定下限分别为 0.03 mg/kg 和 0.01mg/kg，完全可以满足美国药典《USP232》对 As 和 Hg 1.5 mg/kg 的限量要求。

2.6 分析结果

应用本方法测定市购西药样品，每个样品重复测定6次，其结果见表4。

表4 分析结果

元素	称取质量 (g)	定容体积 (mL)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(n=6) (%)	样品含量 (mg/kg)
As	0.5007	50	N.D	-	N.D
Hg	0.5007	50	N.D	-	N.D

N.D: 未检出。

2.7 方法准确度和精密度实验

为了验证本方法的准确性，以同样的方法进行前处理，向样品中加入 30.00 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液，对西药样品进行加标回收率实验；并对同一样品重复测定6次，确定方法的精密度，其结果见表5。

表5 样品加标回收率和精密度

元素	添加前 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	添加后 (mg/L)	回收率 (%)	RSD(n=6) (%)
As	N.D	30.00	26.30	87.60	0.58
Hg	N.D	30.00	29.50	98.33	0.13

结果表明，西药样品砷和汞的加标回收率在 87.60% ~ 98.33% 之间；相对标准偏差小于 0.58%，即该方法的实验数据准确可靠。

结论

采用微波消解西药样品，电热板赶酸，氢化物发生电感耦合等离子体法 (HVG-ICP-AES) 测定药品中的砷和汞，各元素的线性关系及重复性良好，定量准确；线性相关系数 $r > 0.99990$ ，加标回收率在 87.60% ~ 98.33% 之间，RSD 小于 0.58%。该方法灵敏度高，操作简便，完全可以满足美国药典《USP232》对砷和汞的限量测定要求。