

电热原子吸收光谱法测定 奥沙利铂中的铅和砷^①

熊敏^② 普绍平^a 刘春侠 贺与平 何素芳 单云

(昆明理工大学分析测试研究中心 昆明市学府路 253 号 650093)

^a昆明贵研药业有限公司 昆明市 650106)

摘要 采用电热原子吸收光谱法测定抗肿瘤新药奥沙利铂中的痕量铅和砷, 实验优选了灰化、原子化的最佳温度条件, 进行了加标回收实验和精密度实验, 加标回收率铅在 97.88%—103.96% 之间, 砷在 92.12%—105.72% 之间。奥沙利铂是含贵金属的原料药, 价格昂贵, 检测时不耗费大量的样品、降低成本很重要。本法取样量少, 不需要高温灰化和繁琐的样品富集和前处理技术, 简单的酸溶解处理配成溶液后, 即可直接上机测定, 试样中的有机成分在灰化阶段可被除去。

关键词 奥沙利铂; 铅; 砷; 电热原子吸收光谱法

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)02-0640-05

1 引言

奥沙利铂是继顺铂、卡铂之后的铂族金属抗肿瘤新药, 近年来需求量很大, 特别是出口国外的需求量增大, 其中的铅、砷是质量控制中最主要的杂质元素指标, 因此, 建立其分析方法为当务之急, 目前, 尚无有关奥沙利铂原料药中的铅、砷的方法报道^[1,2], 若采用 ICP-AES 不能用酸溶解的试液直接进样, 否则其中的有机成分碳糊在 ICP 炬管上会使其损坏, 而要先在马弗炉中灼烧分解试样中有机成分, 再用酸溶解制成待测试液, 或微波消解等较为繁琐的样品前处理方法^[3]。另外 ICP-AES 的检出限相对较高, 所需样品量也较大。本法可用硝酸溶解的试样溶液直接进样, 所需样品量少能满足生产过程质量控制和最终原料药产品的检测。通过最佳灰化温度的选择实验, 可将样品中的有机成分在灰化阶段除去; 最佳原子化温度的选择实验可获得最佳原子化效率。

2 实验部分

2.1 仪器与工作条件

SpectrAA 220Z 原子吸收光谱仪(美国瓦里安公司), 配有石墨炉、石墨炉自动进样器, 附有铅和砷空心阴极灯, 分析氩作保护性气体。优化后的仪器测定条件见表 1。

2.2 主要试剂及标准溶液

硝酸: 优级纯; 硝酸(1+1); 磷酸二氢铵溶液(5mg/mL, 分析纯); 镍溶液(0.05mg/mL, 分析纯硝酸镍)。实验用水为石英亚沸蒸馏二次去离子水。

① 云南省级科研院所技术开发专项课题(2002KFZX-30)

② 联系人, 电话: (0871) 5113973; 手机: (0) 13888850021; E-mail: xm_66666@yahoo.com.cn; 525387417@qq.com

作者简介: 熊敏(1960—), 女, 四川省泸州市人, 副研究员, 学士, 主要从事原子光谱分析研究工作。

收稿日期: 2010-05-28; 接受日期: 2010-07-22

表 1 优化后的仪器测定条件

元素		Pb	As	
波长(nm)		283.3	193.7	
光谱通带(nm)		0.5	0.2	
灯电流(mA)		5	10	
进样量(μL)		10	10	
基体改进剂加入量(μL)		5	5	
±背景校正方式		塞曼	塞曼	
干燥阶段	1	温度($^{\circ}\text{C}$)	85	85
		时间(s)	5	5
		氩气流量(L/min)	3.0	3.0
	2	温度($^{\circ}\text{C}$)	95	95
		时间(s)	40	40
		氩气流量(L/min)	3.0	3.0
	3	温度($^{\circ}\text{C}$)	120	120
		时间(s)	10	10
		氩气流量(L/min)	3.0	3.0
	4	温度($^{\circ}\text{C}$)	400	1400
		时间(s)	5	5
		氩气流量(L/min)	3.0	3.0
升温程序	5	温度($^{\circ}\text{C}$)	400	1400
		时间(s)	1	1
		氩气流量(L/min)	3.0	3.0
	6	温度($^{\circ}\text{C}$)	400	1400
		时间(s)	2	2
		氩气流量(L/min)	0.0	0.0
原子化阶段	7	温度($^{\circ}\text{C}$)	2100	2600
		时间(s)	1	0.6
		氩气流量(L/min)	0.0	0.0
	8	温度($^{\circ}\text{C}$)	2100	2600
		时间(s)	2	2
		氩气流量(L/min)	0.0	0.0
净化阶段	9	温度($^{\circ}\text{C}$)	2100	2600
		时间(s)	2	2
		氩气流量(L/min)	3.0	3.0

Pb 标准储备溶液 $1\text{mg}/\text{mL}$, As 标准储备溶液 $1\text{mg}/\text{mL}$, 标准储备液来源于国家钢铁材料测试中心, 用时用二次去离子水, 逐级稀释成标准溶液系列, 浓度见表 2。

表 2 标准溶液系列浓度

元素	质量浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)					
Pb、As	0.0	5	10	15	20	25

2.3 实验方法

称取试样 0.0500g , 置于 50mL 烧杯中, 加硝酸(1+1) 1.0mL , 于电炉上低温加热 10min , 取下, 移入 10mL 棕色容量瓶, 用水稀至刻度, 混匀。于原子吸收光谱仪上用校准曲线法进行测定。铅的测定, 磷酸二氢铵作基体改进剂。砷的测定, 镍溶液作基体改进剂。

3 结果与讨论

3.1 最佳灰化温度优选

固定原子化温度, 间隔 50°C 逐级升温分别优选出铅、砷的最佳灰化温度。固定灰化温度, 间隔 50°C 逐级升温分别优选出铅、砷的最佳原子化温度。所得结果见表 3、表 4、表 5 及图 1、图 2、图 3、

图 4。

031120 样+ 10 $\mu\text{g/L}$ Pb、As(因为 031120 号样品铅和砷含量都很低,做最佳灰化温度试验要有一定的浓度待测元素才读得出比较合理的吸光度,故采用 031120 号样品加各含 10 $\mu\text{g/L}$ Pb 和 As 标准溶液进行该项试验)。

表 3 Pb 最佳灰化温度及原子化温度选择

固定原子化温度(°C)	2100			
组号	1	2	3	4
吸光度 A	0.0090	0.0227	0.0212	0.0201
	350	400	400	400
改变灰化温度(°C)	350	400	450	500
	350	400	450	500
固定灰化温度(°C)	第 2 组*			
改变原子化温度(°C)	2050	2100	2150	2200
吸光度 A	0.0093	0.0227	0.0143	0.005

注: * 在第 2 组的灰化温度条件下可得到最大吸光度,因此选取第 2 组为最佳灰化温度。

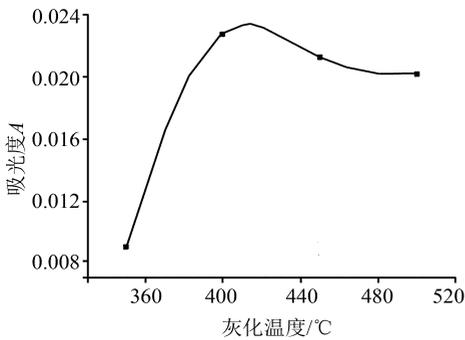


图 1 Pb 的最佳灰化温度曲线

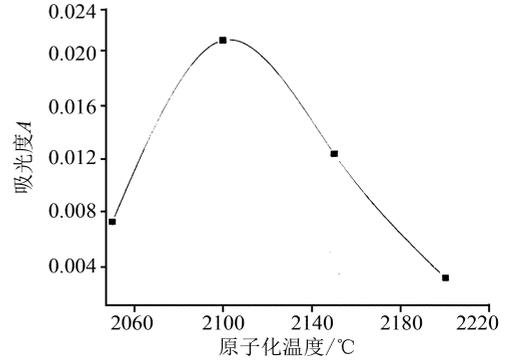


图 2 Pb 的最佳原子化温度曲线

表 4 最佳灰化温度及原子化温度选择

固定原子化温度(°C)	2600			
组号	1	2	3	4
吸光度 A	0.0215	0.0264	0.0248	0.0225
	1350	1400	1450	1500
改变灰化温度(°C)	1350	1400	1450	1500
	1350	1400	1450	1500
固定灰化温度(°C)	第 2 组*			
改变原子化温度(°C)	2250	2600	2650	2700
吸光度 A	0.0211	0.0264	0.0250	0.0217

3.2 灰化温度及原子化温度优选试验结果

见表 5。

表 5 最佳灰化温度及原子化温度实验结果

元素	Pb	As
最佳灰化温度(°C)	400	1400
	400	1400
	400	1400
最原子化温度(°C)	2100	2600

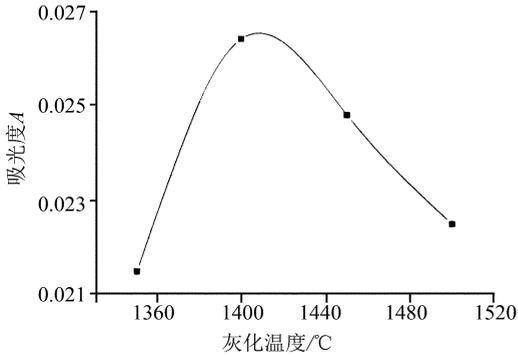


图 3 As 的最佳灰化温度曲线

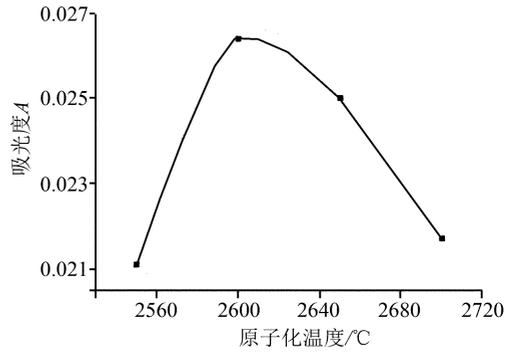


图 4 As 的最佳原子化温度曲线

3.3 仪器测定条件

由优选出的实验结果得出仪器测定条件和升温程序见表 1。

3.4 精密度实验

进行了奥沙利铂中铅和砷各个含量范围的精密度实验统计结果见表 6。

表 6 方法的精密度

(%)

测定次数	Pb	Pb	Pb	As	As	As
1	0.00136	0.00027	0.00016	0.00091	0.00036	0.000050
2	0.00131	0.00026	0.00015	0.00094	0.00038	0.000056
3	0.00120	0.00024	0.00015	0.00079	0.00032	0.000063
4	0.00134	0.00027	0.00015	0.00082	0.00033	0.000050
5	0.00125	0.00025	0.00016	0.00087	0.00035	0.000058
6	0.00113	0.00023	0.00015	0.00093	0.00037	0.000055
7	0.00103	0.00021	0.00016	0.00080	0.00032	0.000049
8	0.00130	0.00026	0.00016	0.00084	0.00034	0.000057
9	0.00149	0.00030	0.00017	0.00081	0.00032	0.000064
10	0.00130	0.00026	0.00015	0.00090	0.00036	0.000060
11	0.00134	0.00027	0.00016	0.00092	0.00037	0.000060
平均值	0.00128	0.00026	0.00015	0.00087	0.00035	0.000056
SD	0.00012	0.000024	0.0000080	0.000056	0.000022	0.0000053
RSD (%)	9.38	9.23	5.33	6.44	6.29	9.46

3.5 标准加入回收试验

用 031120 号样品进行标准加入回收试验, 结果见表 7。

表 7 加标回收率(031120 号样品)

Pb(μg/L)				
组数	原含量	加标量	加标后测得量	回收率(%)
1	1.120	3	4.069	98.30
2	1.120	10	11.053	99.33
3	1.120	20	20.696	97.88
4	1.120	35	37.505	103.96
As(μg/L)				
组数	原含量	加标量	加标后测得量	回收率(%)
1	0.793	3	3.675	96.06
2	0.793	10	11.365	105.72
3	0.793	20	21.630	104.18
4	0.790	35	33.036	92.12

4 结论及分析应用

采用优选后的电热原子吸收升温程序进行了不同含量范围的加标回收实验,可得到满意结果。根据不同含量的几个样品的相对标准偏差实验,均能得到较好的精密度。由于该类样品为贵金属样品,价格昂贵。本法取样量少,灵敏度和测量范围适合这类样品的测定,能满足生产过程质量控制和最终原料药产品的检测。

参考文献

- [1] 单海霞,李在均. 新型离子液体预富集-石墨炉原子吸收法测定透析液中超痕量铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(1): 214.
- [2] 李胜清,贺小敏,杜平等. 微乳液进样-石墨炉原子吸收光谱法测定生物柴油及其原料菜籽油中铅含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(10): 2431—2435.
- [3] 胡清源,李力,石杰等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定烟草中 27 种元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1210—1213.

Determination of Lead and Arsenic in Oxaliplatin by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry

XIONG Min PU Shao-Ping^a LIU Chun-Xia HE Yu-Ping HE Su-Fang SHAN Yun

(Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China)

^a(Kunming Guiyan Pharmaceutical Co. Ltd., Kunming 650106, P. R. China)

Abstract The trace levels of lead and arsenic in anti-cancer drug oxaliplatin were determined by electrothermal atomic absorption spectrometry. In the method, the best ashing and atomization conditions were optimized. Since the oxaliplatin was a kind of raw material medicine had precious metals and very expensive. It was important to reduce the cost of the determination and the amount of samples was needed without high-temperature ashing and the tedious sample pretreatment technology. The samples were dissolved by nitric acid and directly used for determination. The organic component could be destroyed at the ashing stage. The recoveries of lead were 97.88%—103.96%, and that of arsenic were 92.12%—105.72%.

Key words Oxaliplatin; Lead; Arsenic; Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry

上网查阅核心期刊的方法

1. 在浏览器的地址栏上输入“核心期刊”。当出现菜单后,点击“核心期刊目录”,再点击“中文核心期刊要目总览(2008版)”,即可查阅各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》,请查第4编:自然科学,再查06/07—化学/晶体学,第21号即是。

也可以在浏览器的地址栏上输入 www.google.cn 或 www.baidu.com,再输入“核心期刊”后,点击“中文核心期刊要目总览(2008版)”,即可查阅各学科的“核心期刊”。

2. 上中国期刊网,点击“核心期刊导航”。

1) 在浏览器上输入 www.cnki.net 然后回车,进入中国知网(即中国期刊网)首页。

2) 找到“学术文献总库特色导航”,点击“期刊大全(9268种)”,进入“中国学术文献网络出版总库”。

3) 点击左侧“核心期刊导航”,首页出现后,找到“第四编自然科学(351种期刊)”,即可查阅自然科学各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》,请点击“化学/晶体学类”,出现期刊的“图形方式”(即期刊的封面)后,在第1页的第3排左起第2图即为《光谱实验室》。点击《光谱实验室》即可查阅有关内容。

论文一般在发表两个月之后,上网才能检索到。