

铋膜电极微分电位溶出法测定药物中微量铅

高云涛, 胥义能

(云南民族大学化学与生物技术学院, 昆明 650031)

摘要 目的: 建立微分电位溶出法测定药物中微量铅。方法: 以镀铋膜电极代替汞膜电极为工作电极进行同位镀铋微分电位溶出分析, 依据溶出峰值 (dt/dE) 与被测离子浓度成正比的关系定量。结果: 在 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 介质中, 铅可在镀铋膜电极上得到灵敏的微分电位溶出峰, 峰电位为 -0.55 V , 检出限为 $0.0008\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 建立了测定药物中微量铅的铋膜电极微分电位溶出测定法。结论: 方法无污染, 灵敏、简便, 是一种快速绿色的分析方法。

关键词: 药物; 微分电位溶出; 铋膜电极; 铅

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793(2009)02-0313-03

Determination of lead in medicine using bismuth-film electrodes by differential potentiometric stripping analysis

GAO Yun-tao, XU Yi-neng

(School of Chemistry and Bio-Science, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, China)

Abstract Objective To set up a fast method without pollution for the determination of Pb in medicine. **Method** A bismuth-film electrode was used to take place of mercury-membrane electrode as work electrode, and Pb was determined by differential potentiometric stripping method of isochronous bismuth plating. **Results** In $\text{HAc}-\text{NaAc}$ buffer solutions ($\text{pH}=4.4$), the sensitive stripping peak (dt/dE) of the ions was obtained (-0.55 V for Pb), the detection limit was $0.0008\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ for Pb. The method has been applied to determine Pb in medicine with satisfactory results. **Conclusion** The proposed analytical method had the advantage of high sensitivity, simplicity and without pollution for the determination of Pb in medicine.

Key words medicine; differential potentiometric stripping analysis; bismuth-film electrodes; lead

近年来药物中重金属元素引起了人们的关注, 重金属的存在将影响药物的稳定性及用药安全, 必须对重金属元素含量进行检测与控制。中国药典 2005 年版主要采用硫代乙酰胺或硫化钠显色——目视比色法和火焰原子吸收光谱测定药物中重金属元素。前者对化学实验条件要求苛刻, 测定灵敏度低; 后者则因原子化效率不高, 如在乙炔-空气火焰中铅的原子化效率分别为 77%, 且测定中火焰干扰多, 含重金属元素的化学废液排放量大, 造成环境污染。

微分电位溶出法^[1,2]是在溶出伏安法基础上发展起来的一种新的电化学方法, 对铅等重金属灵敏度仅次于放射化学和中子活化, 且可靠、快速简便、分析成本低, 样品不需消化或只需简单消化就可测定, 在食品分析中得到广泛应用^[3-6], 但常规铅的微

分电位溶出法需使用镀汞膜电极, 分析者接触有害的汞及高汞离子, 产生的废液也会污染环境。近年来报道了使用镀铋膜电极的伏安分析法^[7,8]。本文通过试验发现, 铅可在铋膜玻璃碳电极上得到灵敏的微分电位溶出峰, 据此建立了药物中铅的同位镀铋微分电位溶出法。

1 主要仪器和试剂

MP-2 型溶出分析仪, MCP-2T 极谱工作台 (山东电讯七厂); 三电极系统 (玻碳镀铋膜电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对比电极)。

铅 (II) 标准溶液 (山东电讯七厂提供): $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Bi^{3+} 溶液: $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸介质); $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液: $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 4.5。

所用器皿使用前均用 5% HNO_3 浸泡过夜, 冲净、晾干备用; 所用试剂均为优质纯, 实验用水均为蒸馏水制得的亚沸蒸馏水。

电极预处理: 将玻碳电极用金相砂纸抛光, 然后依次用王水、氨水、无水乙醇、纯水洗涤。

2 实验方法

取一定量的铅(II)标准溶液于 25 mL 量瓶中, 然后加入 5.0 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液, 用微量进样器加入 $10 \mu\text{L}$ $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Bi^{3+} 溶液, 用水稀释至刻度, 转移至 25 mL 小烧杯中, 安装好三电极系统, 调节上限电位 -1.25 V , 下限电位 -0.30 V , 富集电位 -1.25 V , 清洗电位 0.30 V , 然后置入适当的静止时间, 富集时间, 清洗时间, 灵敏度等, 启动程序控制器, 仪器自动完成电解、富集和溶出, 测量溶出曲线 ($dt/dE \sim E$), 记录铅 (-0.55 V) 溶出峰高, 用微量进样器往测试液中加入 $20 \mu\text{L}$ 铅(II)标准溶液 ($0.2 \mu\text{g}$), 测定加标后铅 (-0.55 V) 的峰高, 同时测定试剂空白, 用标准加入法计算铅含量。

3 测定条件

本实验采用同位镀铋膜法。为了确定 Bi^{3+} 浓度对测定的影响, 固定 Pb^{2+} 浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变 Bi^{3+} 浓度, 结果随着 Bi^{3+} 浓度增大, 峰电流也增大。当溶液中 Bi^{3+} 浓度大于 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 峰电流达最大并达到稳定。实验选择 Bi^{3+} 浓度为 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

试验发现, 按文献^[5,6]配制的镀铋液 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$) 非常不稳定, 导致测定精密度较差, 原因在于 Bi^{3+} 有强烈的水解作用, 将 Bi^{3+} 溶液配制在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸介质中, 测定的精密性及灵敏性均得到显著改善, 因实验使用高浓度 Bi^{3+} 溶液, 实验用微量进样器移取 Bi^{3+} 溶液, 避免了因移入较多的强酸性溶液对测定酸度的影响。

本文使用 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液, 得到的溶出峰形较好, 灵敏度较高。溶液的 pH 对测定的灵敏度有较大影响, pH = 4.0 时灵敏度最高, 若 $\text{pH} > 4.7$ 或 $\text{pH} < 4$ 则测定灵敏度明显下降。pH 对测定的精密度也有较大影响, pH 较大及较小时相对标准偏差

(RSD)都较大, 以 pH 为 4.6 时精密度最好, 可能的原因在于较低的 pH 中 H_2 在电极表面的析出破坏了铋膜, 而 pH 较高时 Bi^{3+} 强烈水解。结合 pH 对测定灵敏度及精密度的影响, 最终选定的 pH 为 4.4。

在上述条件下铅离子的峰电位为 -0.55 V , 较汞膜电极略有正移; 铋膜电极上的峰高略低于汞膜电极, 说明铋膜电极可以取代汞膜电极。

取仪器灵敏度 $S = 5$, 电解时间为 5 min, 用铅(II)标准溶液进行测定, 对应峰高 2 格的铅(II)为 $0.02 \mu\text{g}$, 故本法检出限为铅(II) $0.02 \mu\text{g} \cdot (25 \text{ mL})^{-1}$, 即 $0.0008 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

4 干扰考察

对于 $0.2 \mu\text{g}$ 铅(II), 相对误差为 $\pm 5\%$, 下列量的离子不干扰: 大量的 Na^+ , K^+ ; 5 倍量的 Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , 50 倍量的 Fe^{3+} , Mn^{2+} ; 100 倍量的 Al^{3+} , Ca^{2+} , Cl^- ; 稀土金属元素及贵金属元素在生物材料中含量极微, 因此未予考察。

5 标准曲线法及标准加入法的比较

分别对同一药物样品分别使用标准曲线法及标准加入法进行 21 次平行测定, 计算相对标准偏差 RSD, 铅(II)标准曲线法的 RSD(%) 为: 17.2 ~ 41.0, 铅(II)、标准加入法 RSD(%) 为: 1.8 ~ 6.2, 表明标准曲线法精密度较差, 标准加入法精密度较高, 满足分析要求, 实验选择标准加入法计算分析结果。

6 样品测定结果

药物的处理方法: 精密称取 2.00 g 药物样品于 100 mL 高型烧瓶中, 加混酸 (硝酸 + 高氯酸 4:1) 4 ~ 8 mL, 加盖放置过夜, 次日于电热板上加热, 若颜色变深可适当补加浓硝酸, 消化至样品透明冒白烟, 剩余体积为 1 mL 左右, 取下冷却, 滴加 1 滴 1% 甲基红, 以 1:1 氨水调至溶液由红变黄 (pH 约为 4.0), 加入 5.0 mL pH 为 4.5 的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液, 用亚沸蒸馏水稀释至 25 mL, 浸入已准备好的三电极, 按“2”项下方法测定铅含量。

在 pH = 4.4, 电解时间为 60 ~ 300 s, 取各种药物样品用本法进行测定, 并进行加标回收试验, 结果见表 1 和表 2。

表 1 样品中铅测定结果

Tab 1 Analytical results of lead in medicine samples

样品 (samples)	测定值 (found) $\mu\text{g} \times 10^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}$					平均值 (average) $\mu\text{g} \times 10^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}$	RSD /%	其他方法* (other method)
三七药材 (panax raw material)	17. 62	17. 71	17. 67	17. 67	17. 72	17. 68	0. 22	18. 3
三七多糖 (panax polysaccharide)	6. 51	6. 59	6. 58	6. 59	6. 33	6. 52	1. 7	6. 21
三七粉 (panax powder)	29. 37	29. 37	29. 37	29. 37	29. 37	29. 37	0. 28	31. 3
三七总苷 (total saponins of panax)	55. 31	55. 6	55. 71	55. 81	55. 77	55. 64	3. 6	54. 37

* 石墨炉原子吸收法 (GFASS)

表 2 回收率试验结果

Tab 2 Recovery test results of lead

样品 (samples)	样品含铅 (Pb Level in sample) μg	加标量 (added) μg	测得量 (found) μg	回收率 (recovery) /%
三七 (panax raw material)	0. 1768	0. 1	0. 2775	100. 7
三七多糖片 (panax polysaccharide)	0. 0652	0. 1	0. 1595	94. 3
三七粉 (panax powder)	0. 2937	0. 1	0. 3964	102. 7
三七总苷 (total saponins of panax)	0. 5564	0. 1	0. 6610	104. 6

从表 1和表 2可看出, 不同样品测定的结果有较好的精密度, RSD(%)在 0. 22~ 3. 6之间, 并与石墨炉原子吸收法 (GFASS)结果相符, 回收率在 94. 3% ~ 104. 6%之间, 说明本文的方法具有一定可靠性。

参考文献

1 Anderson L, Jagner D, Josefson M. Potentiometric stripping analysis *Anal Chim Acta*, 1976; 83: 19

2 HU Zhang-ji(胡章记), ZHANG Jie(张杰), DONG Li-li(董丽丽). Determination of microamounts of lead in white spirit by differential potentiometric stripping (DPS) method(微分电位溶出法测定白酒中微量铅). *Phys Test Chem Anal-Part B* (理化检验-化学分册), 2004; 40(3): 143

3 YUAN Zhi-Len(袁智能), LI Ju-nan(黎拒难), NIE Hong-yong(聂

洪勇), *et al*. Simultaneous determination of copper, lead and tin in food by differential potentiometric stripping analysis(食品中铜、铅、锡的微分电位溶出法同时测定). *J Instrum Anal*(分析测试学报), 2000; 19(2): 39

4 SUN Qin-shu(孙勤枢), Hou Shi-feng(侯士峰), ZHEN Zhong-dao(陈钟道) *et al*. Potentiometric stripping analysis for simultaneous determination of copper, lead, cadmium, zinc, iron and manganese(电位溶出法同时测定水质和生物样品中的铜、铅、镉、锌、铁、锰). *Chin J Anal Chem*(分析化学), 1994; 22(5): 488

5 DAN De-zhong(但德忠), RUAN Jing-chun(阮静纯). Simultaneous determination of trace amounts of copper, lead, cadmium and zinc in beverages by differential potentiometric stripping analysis(微分电位溶出法连续测定饮料中的铜、铅、镉、锌). *Chin J Anal Lab* (分析试验室), 2000; 19(2): 27

6 ZHANG Wen-De(张文德), ZHAO Rui-ling(赵瑞林). Simultaneous determination of lead and copper by differential potential stripping in the presence of emulsifier OP(乳化剂 OP 存在下微分电位溶出法同时测定铅铜的研究). *Chin J Anal Lab*(分析试验室), 1998; 17(5): 45

7 Josph Wang, Jiamin Lu, Sam O B, *et al*. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes *Anal Chim Acta*, 2001; 434(1): 19

8 LI Jian-ping(李建平), PENG Tu-zhi(彭图治), ZHANG Xue-jun(张雪君). Determination of lead, cadmium, zinc using bismuth-film electrodes by potentiometric stripping analysis(铋膜电极电位溶出法测定痕量铅、镉、锌). *Chin J Anal Chem*(分析化学), 2002; 30(9): 1092

(本文于 2008 年 8 月 20 日修改回)