

原子吸收光谱法测定强力枇杷露中微量镁和镉

郑民 徐素琴^a 朱霞石^{①a} 李云^a

(江苏省扬州商务高等职业学校 江苏省扬州市邗江中路 98 号 225002)

^a(扬州大学化学化工学院 江苏省扬州市四望亭路 88 号 225002)

摘 要 原子吸收光谱法测定 7 个不同厂家所生产的强力枇杷露中镁和镉元素含量。结果表明,样品溶液吸光度与浓度之间存在线性关系,其相关系数均在 0.9991—0.9998 之间,精密密度在 5% 左右,且在 2h 以内保持较好的稳定性,加样回收率在 95.5%—104.2% 之间。采用以上方法检测强力枇杷露中镁和镉元素的含量,方法灵敏,准确,可靠。

关键词 强力枇杷露; 镁; 镉; 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(2010)02-0496-05

1 引言

强力枇杷露为棕色粘稠的混悬性液体; 气香, 味甜。它具有较好的疏风清热, 润肺, 化痰止咳, 降逆平喘功效, 适用于夏秋外感热咳嗽, 各种气喘, 咯症^[1,2]。现代医学研究证明微量元素与药理密切相关^[3]。镁是人体必需的矿物质, 具有十分重要的生理作用, 它与生命的维持, 身体的健康有着极其密切的关系^[4-7]。研究强力枇杷露中微量镁的含量, 对于将来在医学上根据其中镁的含量来研究强力枇杷露的药理药效有着极其重要的意义。

随着对中药需求的不断增加, 人们不仅对中药的治疗, 保健作用给予了广泛关注, 也逐渐开始重视中药的不良反应。而重金属超标是中药不良反应中最突出的问题之一, 已严重影响到中药的声誉及出口^[8], 其中以镉, 铅含量超标最为普遍^[9]。有害元素镉不仅影响中药和中药制剂的质量, 还直接危及患者的用药安全性和疗效。所以研究强力枇杷露中镉元素的含量, 对于强力枇杷露的安全性, 疗效有着极其重要的意义。

文献中有关中药中微量元素的测定已经有了一些研究, 刘百捷等用分光光度法测定人参中钛^[10]和铜^[11]; 常平等用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人参中多种微量元素^[12]; 孙妍等用石墨炉原子吸收分光光度法检测双黄连注射液中镉元素的含量^[13]; 文献中关于强力枇杷露的研究, 多为制备方法和临床应用^[1,2], 用高效液相色谱法测定强力枇杷露中吗啡的含量^[14], 以及强力枇杷露中微生物限度检查^[15], 对强力枇杷露中微量元素的测定还鲜有报道。原子吸收光谱法在中药的微量元素的定量分析中具有灵敏度高, 准确度高, 选择性好, 方法简便等许多优点。镁、镉元素的最常用的测定方法为原子吸收光谱法。文献表明中药的样品预处理方法通常是湿法消解法, 干法灰化法, 直接进样法, 微波消解法, 悬浮液进样法。由于强力枇杷露本身即为悬浮液, 为了减少环境

① 联系人, 电话: (0514)87975590 转 9207; E-mail: xszhu@yzu.edu.cn; zhuxiaoshi@sina.com; zmin66@126.com

作者简介: 郑民(1957—), 女, 四川省泸州市人, 副教授, 硕士, 主要从事专业化学教学与食品营养成分分析方法和应用工作。

收稿日期: 2009-07-21; 接受日期: 2009-08-23

污染, 缩短制样时间, 减少制样过程中的元素损失, 采用直接进样法。本文采用直接进样, 原子吸收光谱法测定强力枇杷露中镁、镉的含量。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

ZEEnit 700 原子吸收光谱仪(德国耶拿分析仪器股份有限公司); 镉空心阴极灯; 镁空心阴极灯; 空气压缩机; 高纯氩气。

镁标准储备液(1.0mg/mL): 准确称取氧化镁(分析纯, 上海精化科技研究所)0.1667g, 置于100mL 烧杯中, 以蒸馏水溶解, 然后移入 100mL 容量瓶中, 加入 2.5mL 盐酸, 再以蒸馏水定容, 摇匀; 镉标准储备液: 100.0ng/mL; 六水合氯化锶(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 盐酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 磷酸二氢铵(分析纯, 中国湖州化学试剂厂)。

2.2 镁元素测定

FAAS 仪器的工作条件(见表 1)。

表 1 仪器的工作条件

波长 (nm)	镁空心阴极灯电流 (mA)	光谱通带 (nm)	背景校正	火焰
285.2	2.0	1.2	塞曼	乙炔/空气

2.3 镉元素测定

GFAAS 仪器的工作条件(表 2, 表 3)。

表 2 仪器工作条件

波长 (nm)	镉空心阴极灯电流 (mA)	光谱通带 (nm)	背景校正	测定方式
228.8	3.0	1.2	塞曼	峰面积

表 3 石墨炉升温程序

步数	功能	温度(°C)	升温(°C/s)	保持(s)	氩气
1	干燥	90	5	33.2	2L/min
2	干燥	105	3	25.0	2L/min
3	干燥	110	2	12.5	2L/min
4	灰化	550	250	11.8	2L/min
5	原子化	1300	1500	3.5	停止
6	除残	2300	500	6.0	2L/min

3 结果与讨论

火焰原子吸收法重现性好, 易于操作, 基体效应小, 但原子化效率低, 灵敏度低; 石墨炉原子吸收法原子化效率高, 灵敏度高, 检出限小, 但重现性较差, 基体效应大。鉴于强力枇杷露中镁、镉元素含量的差异。本文建立了火焰原子吸收法测定强力枇杷露中镁及石墨炉原子吸收法测定强力枇杷露中镉的方法。

3.1 强力枇杷露中镁元素测定

3.1.1 火焰自动优化

火焰的优化项目包括气体的总流量, 火焰燃烧头高度, 乙炔气与空气的燃助比。通过不断改变以上 3 项的数值, 得到最大的信号值(表 4)。由表 4 可知: 优化结果为气体流量为 60 L/h, 燃烧头高度为 6.0mm, 燃助比为 0.136。

表 4 优化结果

条件	气体流量(L/h)	燃烧头高度(mm)	燃助比	吸光度
1	70 0	6 0	0 159	0 3190
2	60 0	6 0	0 136	0 3463
3	50 0	6 0	0 114	0 3167
4	60 0	5 0	0 136	0 3417
5	55 0	6 0	0 125	0 3293
6	65 0	6 0	0 148	0 3358
7	60 0	6 0	0 136	0 3479

3 1 2 精密度与稳定性

以 1 号强力枇杷露为例, 进行精密度的测定, 测定 5 次, 所得精密度为 1. 0%—4. 5%, 表明该法的重现性好。进行稳定性的测定(图 1)。由图 1 可以看出, 在 105min 内吸光度保持稳定。

3 1 3 Mg(II)分析特性

在优化实验条件下, 连续测定空白溶液 11 次, 据 3 倍标准偏差除以校准曲线斜率计算出方法的检出限为 0. 0126 $\mu\text{g/mL}$ 。采用标准加入法对强力枇杷露中镁进行测定, 镁的线性范围为 0. 05—0. 20 $\mu\text{g/mL}$ 。样品线性回归方程列于表 5 中。由表 5 可知, 由于样品的基体存在差异, 所得线性方程的斜率和截距不完全一致。回收率在 95. 5%—104. 2% 之间。

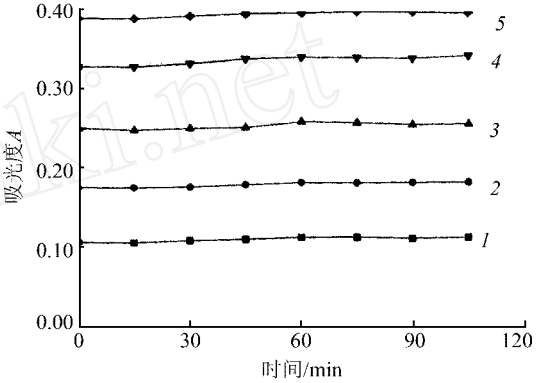


图 1 稳定性

1—5 为加入等量样品, 不同浓度镁的测试溶液。

3 1 4 镁元素含量测定

对 7 个厂家生产的强力枇杷露中镁的含量进行测定, 并用 t 检验法对分析数据进行检验, 以分析各厂家生产的强力枇杷露中镁含量是否存在差异(表 6)。

表 5 Mg(II), Cd(II) 分析特性

样品	回归方程		相关系数(r)		回收率(%)	
	Mg(II) ($\mu\text{g/mL}$)	Cd(II) (ng/mL)	Mg(II)	Cd(II)	Mg(II)	Cd(II)
1	$A = 0. 1467C + 0. 0892$	$A = 0. 0550C + 0. 0569$	0. 999	0. 9998	97. 4—102. 3	98. 5—100. 7
2	$A = 0. 1451C + 0. 0562$	$A = 0. 0505C + 0. 0237$	0. 999	0. 9996	99. 3—102. 4	96. 2—102. 4
3	$A = 0. 1459C + 0. 0708$	$A = 0. 0535C + 0. 0167$	0. 999	0. 9994	99. 1—103. 8	99. 1—103. 8
4	$A = 0. 1486C + 0. 0293$	$A = 0. 0533C + 0. 0058$	0. 999	0. 9997	99. 3—102. 1	96. 6—101. 8
5	$A = 0. 1444C + 0. 0641$	$A = 0. 0500C + 0. 0137$	0. 999	0. 9995	99. 1—104. 0	97. 4—101. 4
6	$A = 0. 1422C + 0. 0855$	$A = 0. 0515C + 0. 0092$	0. 999	0. 9991	95. 5—101. 9	96. 4—102. 8
7	$A = 0. 1437C + 0. 0674$	$A = 0. 0546C + 0. 0094$	0. 999	0. 9994	98. 9—104. 2	97. 3—101. 8

表 6 7 个厂家生产的强力枇杷露中镁的含量及 t 值

样品	1	2	3	4	5	6	7
镁的含量(mg/mL)	3. 837	2. 774	1. 233	3. 758	3. 033	2. 931	2. 421
t	2. 73	0. 23	4. 52	2. 51	0. 49	0. 21	1. 21

由表 6 可知, 强力枇杷露中镁的含量为 1. 233—3. 837mg/mL。置信度为 95% 时 $t_{0. 05, 6} = 2. 45$, 由此可得出如下结论: (1) 1, 3, 4 号强力枇杷露中镁含量存在差异; (2) 其他 4 个公司生产的强力枇杷露镁含量不存在差异。

3.2 强力枇杷露中镉元素测定

3.2.1 灰化温度的选择及选择使用基体改进剂

镉是比较容易挥发的元素, 当灰化温度高于某一温度时会出现挥发损失。为了采用更高的灰化温度, 最大限度除去基体, 改善测定结果, 必须要考虑基体改进剂对吸收信号的影响。试验有无基体改进剂存在时, 灰化温度对镉元素吸收信号的影响(结果见图2)。

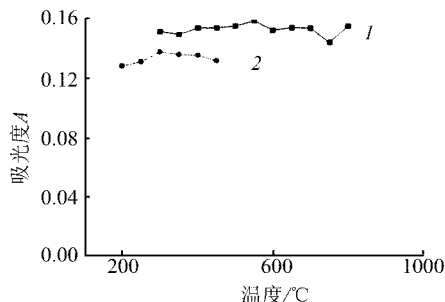


图2 灰化温度与吸光度之间的关系

1——加入基体改进剂; 2——不加基体改进剂。

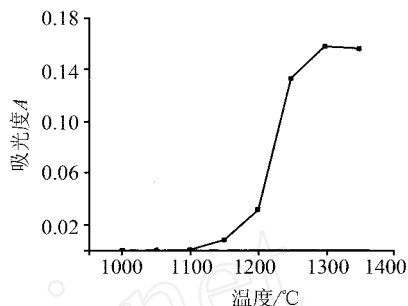


图3 原子化温度与吸光度之间的关系

由图2可知: 不加基体改进剂时镉元素在300°C时就出现挥发损失, 加了1%的磷酸二氢铵基体改进剂时, 有利于有效地分离背景吸收信号和原子吸收信号, 提高原子化效率, 镉的分析信号明显增强, 故选择加入基体改进剂1%的磷酸二氢铵来测定强力枇杷露中镉元素的含量。加入基体改进剂后, 镉元素在550°C开始损失, 所以灰化温度选择为550°C。

3.2.2 原子化温度选择

试验不同原子化温度对镉元素吸收信号影响(图3)。由图3可知, 原子化温度在1000°C—1150°C之间, 镉的吸光度很小, 在原子化温度逐渐由1150°C逐渐上升到1300°C阶段, 其信号值增幅很大。在原子化温度达到1300°C时, 其信号值达到最大, 往后基本不变。原子化温度选择为1300°C。

3.2.3 精密度和稳定性

以1号强力枇杷露为例, 进行精密度测定, 测定5次, 所得精密度为1.9%—5.1%, 表明该法的重现性较好。进行稳定性测试(图4)。据图4可以清楚看出90min内稳定性较好。因此, 本试验稳定时间为1.5h。

3.2.4 镉(II)分析特性

在优化实验条件下, 对空白溶液连续测定11次, 据3倍标准偏差除以校准曲线斜率计算出方法的检出限为0.00461ng/mL。采用标准加入法对强力枇杷露中镉进行测定。镉的线性范围为0.8—3.2ng/mL。样品线性回归方程列于表5中。由表5可知, 由于样品的基体存在差异, 所得线性方程的斜率和截距不完全一致。回收率在96.2%—103.8%之间。

3.2.5 镉测定

对7个厂家生产的强力枇杷露中镉的含量进行测定, 以便对强力枇杷露的安全性作出界定; 并用t检验法对分析数据进行检验, 以分析各厂家生产地的强力枇杷露中镉含量是否存在差异(结果见表7)。

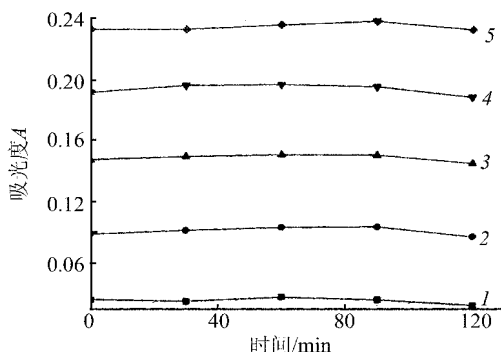


图4 稳定性

1—5 为加入等量样品, 不同浓度镉的测试溶液。

表 7 7 个厂家生产的强力枇杷露中镉的含量及 t 值

样品	1	2	3	4	5	6	7
镉的含量(ng/mL)	24 604	4 466	4 304	10 852	6 850	7 804	2 720
t	5.18	1.42	1.47	0.68	0.64	0.32	1.99

由表 7 可知, 强力枇杷露中镉的含量为 2 720—24 604 ng/mL 。置信度为 95% 时 $t_{0.05, 6} = 2.45$, 由此可得出如下结论: (1) 1 号强力枇杷露中镉含量存在差异; (2) 其他 6 个公司生产的强力枇杷露中镉含量不存在差异。

4 结论

(1) 对 7 个厂家生产的强力枇杷露镁的测定采用火焰原子吸收法, 镉的测定采用石墨炉原子吸收法, 准确, 可靠, 方便, 快捷。(2) 1, 3, 4 号强力枇杷露中镁含量存在差异; 其他 4 个公司生产的强力枇杷露中镁含量不存在差异。(3) 1 号强力枇杷露中镉含量存在差异; 其他 6 个公司生产的强力枇杷露中镉元素含量不存在差异。

参考文献

- [1] 广州光华药业股份有限公司药研所 强力枇杷露[J]. 实用医学杂志, 1995, 1(12): 849.
- [2] 田洪丽, 陈鸿, 许丽 川贝强力枇杷露的制备和临床应用[J]. 时珍国医国药, 2002, 13(5): 291.
- [3] 董顺福, 朱志国, 刘洁 火焰原子吸收法测定 11 种中成药中钾、钠、铬和镍的含量[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(3): 406.
- [4] 韦公远 硒镁铜人体不可缺少的微量元素[J]. 山东食品科技, 2003, 5(1): 17.
- [5] 刘荣, 向定成 血清钙、镁和微量元素与冠心病[J]. 广东微量元素科学, 2007, 14(1): 1.
- [6] 刘霞 微量元素锌、铁、铜与常量元素镁[J]. 中国冶金工业医学杂志, 1997, 14(6): 376.
- [7] 段链 铜锌钙镁 4 种微量元素与动脉粥样硬化[J]. 国外医学卫生学分册, 2008, 35(5): 287.
- [8] 王刚, 陈荣达, 林炳承 中药中微量元素测定的研究进展[J]. 药物分析杂志, 2002, 22(2): 151.
- [9] 曹小用, 李新生, 冯晓东 原子吸收分光光度法测定 3 种中成药中铜铅砷汞的含量[J]. 中成药, 2004, 26(5): 9.
- [10] 刘百捷, 张丽华, 伊慧明 催化褪色光度法测定人参中微量元素钛研究[J]. 人参研究, 2001, 13(4): 28.
- [11] 刘百捷, 张丽华, 刘百川 催化动力学测定人参中痕量铜的研究[J]. 人参研究, 2002, 14(1): 22.
- [12] 常平, 松君, 王璞玉等 ICP-AES 同时测定人参中多种微量元素[J]. 光谱实验室, 2006, 23(4): 723.
- [13] 孙妍, 王清华 石墨炉原子吸收分光光度法检测双黄连注射液中镉元素的含量[J]. 黑龙江医药, 2009, 22(2): 112.
- [14] 李彬 高效液相色谱法测定强力枇杷露中吗啡的含量[J]. 现代中药研究与实践, 2009, 23(2): 41.
- [15] 欧阳琴华, 肖文莉 强力枇杷露微生物限度检查方法验证结果[J]. 现代食品与药品杂志, 2007, 17(6): 48.

Determination of Magnesium and Cadmium by Atomic Absorption Spectrometry in Strong Loquat Syrup

ZHENG Min^a XU Su-Qin^a ZHU Xia-Shi^a LI Yun^a

(Yangzhou Higher Commercial Vocational School, Yangzhou, Jiangsu 225002, P. R. China)

^a(College of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002, P. R. China)

Abstract Magnesium and cadmium in strong loquat syrup was determined by atomic absorption spectrometry. The results are as follows: there is a linear relationship between absorbance and concentration of magnesium and cadmium in loquat syrup; the correlation coefficient is between 0.9991—0.9998; the precision is about 5%, and the recovery is between 95.5%—104.2%. The method is sensitive, accurate and reliable.

Key words Strong Loquat Syrup; Magnesium; Cadmium; Atomic Absorption Spectrometry