

· 检验检测 ·

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2018.16.006

原子吸收分光光度法测定水溶液中镉含量

蒙明姜, 李 丽, 俞 兰

(重庆医疗器械质量检验中心, 重庆 401147)

摘要:目的 比较使用火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法测定同一水溶液中镉含量的效果。方法 取同一组含镉的水溶液, 分别稀释到火焰法标准曲线适宜的浓度和石墨炉法标准曲线适宜的浓度, 进行检测, 并计算结果。结果 火焰法重复性试验结果的 RSD 为 0.95% ($n=6$), 加样回收率为 $99.87\% \sim 102.23\%$ ($n=5$); 石墨炉法重复性试验结果的 RSD 为 1.40% ($n=6$), 加样回收率为 $98.30\% \sim 100.84\%$ ($n=5$)。使用两种方法测量不同的 3 份样品, 相对偏差为 $0.39\% \sim 2.72\%$ 。结论 两种方法测得同一水溶液中镉的含量基本一致, 石墨炉法对样品需求量更小, 但对高浓度样本石的次稀释更易引起误差。

关键词: 火焰原子吸收分光光度法; 石墨炉原子吸收分光光度法; 镉

中图分类号: R914.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-4931(2018)16-0017-04

Content Determination of Cadmium in Water by Atomic Absorption Spectrophotometry

Meng Mingjiang, Li Li, Yu Lan

(Chongqing Quality Testing and Inspection Center for Medical Devices, Chongqing, China 401147)

Abstract: Objective To compare the effects of determination of cadmium in the same aqueous solution by flame atomic absorption

第一作者: 蒙明姜, 女, 工程师, 主要从事医疗器械检验工作, (电子信箱)19800467@qq.com。

还分别在不同渠道的薄层板(自制板和市售板)和不同的点样量(2.5, 5, 10, 20 μL)下进行了考察, 结果方法的重复性和耐用性均良好。曾尝试过鉴别处方中首乌和丹参药材, 但因鉴别时均出现阴性干扰, 故未纳入标准。

本研究中考察了不同色谱柱: Sciencelone C_{18} 柱(150 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm), Diamonsil C_{18} 柱(150 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm), 不同的流动相条件^[5-8], 如乙腈-水(17:83), 甲醇-0.05 mol/L 磷酸二氢钾(60:40)、甲醇-水(35:65)和乙腈-水(16:84), 以及不同柱温, 如 25, 30, 35 $^{\circ}\text{C}$ 。结果显示, 在上述条件下, 供试品溶液中与对照品溶液的保留时间一致, 综合考虑分离度、理论板数及出峰时间等因素的影响, 发现流动相为乙腈-0.1% 磷酸(15:85)、柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$ 时, 芍药苷与其他组分的分离度达到要求 ($R \geq 1.5$), 拖尾因子 (T) 为 1.04。另外, 在紫外分光光度计下测定芍药苷的紫外吸收光谱图发现, 在 230 nm 波长处有最大吸收, 故以此为检测波长。

本研究中还考察了供试品的前处理方法, 分别选用超声提取 30, 40 min, 选用乙醇、30% 乙醇和 50% 乙醇^[9] 为提取溶剂, 加热回流提取 30, 40 min 为提取方法^[10-12]。结果显示, 强力生发丸以 50% 乙醇为提取溶剂, 超声处理 30 min 时, 芍药苷含量和提取效率最高, 供试品溶液中芍药苷与杂质的分离度均达到要求^[13-15]。

综上所述, 本方法适用于测定强力生发丸中芍药苷的含量, 可用于其质量控制。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 283.

- [2] 顾志荣, 陈 晖, 王亚丽, 等. 不同生长环境当归药材薄层色谱鉴别研究[J]. 时珍国医国药, 2014, 25(9): 2164-2166.
- [3] 张雪琼, 何园园, 李心愿, 等. 当归芍药胶囊的质量控制[J]. 中国医院药学杂志, 2014, 34(16): 1356-1358.
- [4] 王 慧, 吕 佳, 刘玉强, 等. 肝安宁颗粒薄层层析鉴别研究[J]. 辽宁中医杂志, 2011, 38(5): 952-953.
- [5] 全维明, 董 礼. 八珍益母片中芍药苷的含量测定[J]. 中国现代药物应用, 2013, 7(5): 5-6.
- [6] 谢清春, 吕竹芬, 陈燕忠, 等. 补肺活血胶囊中芍药苷的含量测定[J]. 中药材, 2012, 35(8): 1335-1336.
- [7] 刘建军. 乳核内消片芍药苷的含量测定[J]. 黑龙江科技信息, 2016(28): 34.
- [8] 李捷玮, 金柔男, 李 翔, 等. 多种中成药中芍药苷的含量测定[J]. 药物分析杂志, 2009, 29(9): 1440-1443.
- [9] 王桢旭. 高效液相色谱法测定舒肝和胃丸中芍药苷含量[J]. 中国药业, 2017, 26(3): 25-27.
- [10] 班 翊, 刘其礼, 金 悠, 等. 二苯乙烯苷的稳定性研究[J]. 中草药, 2004, 35(11): 1235-1237.
- [11] 王 珏, 葛文胜, 杨庆胜. 清热地黄丸中芍药苷和栀子苷的含量测定[J]. 中华中医药学刊, 2006, 24(9): 1745-1746.
- [12] 蓝鸣生, 陈 路, 覃成芳, 等. 五淋散胶囊中栀子苷和芍药苷的 HPLC 含量测定[J]. 中国新药杂志, 2010, 19(14): 1281-1283.
- [13] 李娉婷, 陈子娇, 贾 薇, 等. 中药胶囊剂中芍药苷含量测定方法优化[J]. 时珍国医国药, 2014, 25(10): 2357-2359.
- [14] 马春芬, 张红瑞. 经痛消颗粒中芍药苷含量测定[J]. 上海中医药杂志, 2002, 36(10): 42-43.
- [15] 黎新荣, 温宝仪, 李健群, 等. 降脂 1 号口服液中芍药苷的含量测定[J]. 中国医院药学杂志, 1999, 19(6): 335-337.

(收稿日期: 2018-05-20)

spectrophotometry (FAAS) and graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (GFAAS). **Methods** Several samples from the same water solution containing cadmium were taken and diluted to the suitable concentration for the standard curve of the FAAS method and the GFAAS method, respectively, and then they were detected and the results were calculated. **Results** The RSD of FAAS method was 0.95% ($n=6$), and the recovery rate was 99.87%–102.23% ($n=5$). The RSD of GFAAS method was 1.40% ($n=6$), and the recovery rate was 98.30%–100.84% ($n=5$). Three different samples were measured by using two methods, the relative deviation was in the range of 0.39%–2.72%. **Conclusion** The content determination of cadmium in the same aqueous solution is basically the same by the two methods, and the GFAAS method has smaller demand for the sample, but multiple dilutions of the high concentration samples are more likely to cause errors.

Key words: flame atomic absorption spectrophotometry; graphite furnace atomic absorption spectrophotometry; cadmium

一次性无菌注射器和输液器,作为与人体血液直接接触的医疗器械,重金属含量一直是其质量控制的重要参数。镉能在人体中积蓄,对肝、肾和骨骼造成损害,会引起骨质疏松、骨骼软化、高血压等病症,还具有致癌、致畸、致突变性。大剂量镉中毒可造成肺水肿和肾皮质破坏性变化,严重者可因心肺功能受损而死亡^[1]。在一次性使用无菌注射器和输液器的国家标准 GB 15810–2000^[2]和 GB 8368–2005^[3]中,单独对产品浸出液中的镉含量作出了应不大于 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的规定。使用原子吸收分光光度法测定浸出液中的镉含量,尤其是石墨炉法,具有较高的灵敏度。本研究中同时采用火焰原子吸收分光光度法(以下简称火焰法)和石墨炉原子吸收分光光度法(以下简称石墨炉法)对 3 份未知浓度水溶液(实验室间比对样品)进行镉含量的检测^[4–5],观察两种方法检测结果是否一致,并比较不同方法的优势。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

ZEE nit 700P 型原子吸收分光光度计(石墨炉和火焰原子化器,德国耶拿分析仪器股份公司,线性误差火焰原子化器 5.2%,石墨炉原子化器为–0.39%);Cd 空心阴极灯(北京有色金属研究总院);石墨管(平台管);载气(99.99%高纯度氩气)。

1.2 试剂

镉标准物质[质量浓度 100 $\mu\text{g/mL}$, 20 mL/支,中国计量科学研究院,批号为 16111,证书号为 GBW(E)080119];硝酸(HNO_3 ,体积分数 65%,Suprapur,每瓶 1 L,默克股份两合公司,有效期至 2018 年 7 月 31 日);试验用水为超纯水;试验用玻璃器皿均用 5% 硝酸溶液浸泡 24 h 以上,再用超纯水洗净晾干后使用^[6]。

2 方法与结果

2.1 仪器工作条件

详见表 1^[7]。

2.2 标准溶液制备

火焰法:精密量取镉标准物质(100 $\mu\text{g/mL}$) 1 mL,稀释成质量浓度为 4.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准贮备液,再逐级稀释成镉质量浓度为 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准贮备液。

石墨炉法:精密量取镉标准物质(100 $\mu\text{g/mL}$) 0.1 mL,逐级稀释成镉质量浓度为 2 ng/mL 的标准贮备液。

2.3 标准曲线绘制

火焰法:取配制的系列标准贮备液,以 0.5% 硝酸溶液为零点溶液,进样量 1 mL。以镉质量浓度为横坐标(X)、吸光度为纵坐标(Y)进行线性回归,得回归方程 $Y = 0.376\,011\,2X - 0.001\,498\,4$, $r = 0.999\,1$ ($n = 5$)。

石墨炉法:取配制的镉标准贮备液 500 μL ,使用自动进样器自动稀释,同法进行线性回归,得回归方程 $Y = 0.067\,059\,9X - 0.000\,416\,84$, $r = 0.999\,8$ ($n = 5$)。

2.4 预试验

精密量取待测的 3 份试验原液各 1 mL,使用 0.5% 的硝酸溶液逐级稀释得到 1:20、1:200 和 1:2 000 的稀释液。将 3 种浓度的稀释液作为样品,用火焰法进行检测。其中 1:20 的稀释液标准曲线的线性范围 0~0.4 $\mu\text{g/mL}$ 内,仪器检测质量浓度为 0.25 $\mu\text{g/mL}$ 。初步估计 3 种待测液体质量浓度均为 5 $\mu\text{g/mL}$ 左右。根据火焰法和石墨炉法标准曲线范围,进一步稀释待测溶液。

2.5 火焰法测定试样

最低检出限和检测限确定:对该仪器所规定的检出限进行试验^[8]。取 0.5% 硝酸溶液作为空白液,平行测定 11 次,结果最低检出限 $LOD = 1.385\, \mu\text{g/L}$,检出限

表 1 原子吸收分光光度计工作条件

元素	火焰法						石墨炉法			
	吸收波长 (nm)	灯电流 (mA)	光谱带宽 (nm)	负高压 (V)	燃气流量 (L·h)	燃烧器高度 (mm)	干燥温度 (℃)	灰化温度 (℃)	原子化温度 (℃)	净化温度 (℃)
Cd	228.8	3.0	0.4	320	50	6	120	300	1 300	2 450

$LOQ = 4.154 \mu\text{g/L}$ 。

精密度试验:对该仪器所规定的精密度进行试验^[8]。取 $0.1 \mu\text{g/mL}$ 和 $0.2 \mu\text{g/mL}$ 的标准溶液,重复测定 6 次^[9]。结果 $0.1 \mu\text{g/mL}$ 和 $0.2 \mu\text{g/mL}$ 标准溶液的测定质量浓度为 $0.103 \mu\text{g/mL}$ 和 $0.201 \mu\text{g/mL}$, RSD 分别为 1.11% 和 0.80% ($n=6$), 平均 RSD 为 0.95%。满足要求。

重复性试验:取样品溶液,重复测定 6 次,结果吸光度的 RSD 为 2.72% ($n=6$), 满足要求。

加样回收试验:精密量取样品 1 mL, 加入质量浓度为 $0.3 \mu\text{g/mL}$ 的标准溶液 5 mL, 依法测定, 计算回收率。结果见表 2。

表 2 火焰法加样回收试验结果

样品 序号	样品质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	加标后质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	标准加入量 (μg)	回收率 (%)	RSD (%)
1	0.236 5	0.295 0	1.5	102.23	0.98
2	0.237 0	0.293 1	1.5	101.44	
3	0.236 8	0.289 9	1.5	100.17	
4	0.199 3	0.282 9	1.5	99.87	
5	0.195 1	0.283 5	1.5	100.39	

样品测定:取待测样品原液,分别按 1:25 稀释后进行试验,每份样品平行测定 3 次。结果见表 3。

表 3 样品测定结果

样品序号	平均吸光度		测试液质量浓度($\mu\text{g/mL}$)		原液质量浓度($\mu\text{g/mL}$)	
	火焰法	石墨炉法	火焰法	石墨炉法	火焰法	石墨炉法
1	0.087 68	0.068 28	0.237 2	1.156	5.930	5.780
2	0.082 64	0.064 80	0.223 8	1.089	5.595	5.445
3	0.074 84	0.060 69	0.203 0	1.011	5.075	5.055

2.6 石墨炉法测定试样

最低检出限和检测限确定:对该仪器所规定的检出限进行试验^[8]。取空白液平行测定 11 次,结果最低检出限 $LOD = 0.022 5 \text{ ng/mL}$, 检出限 $LOQ = 0.067 5 \text{ ng/mL}$ 。

精密度试验:对该仪器所规定的精密度进行试验^[5]。取质量浓度为 0.5 ng/mL 和 1.0 ng/mL 的标准溶液,重复测定 6 次^[7]。结果 0.5 ng/mL 和 1.0 ng/mL 标准溶液的测定质量浓度分别为 0.501 ng/mL 和 1.003 ng/mL , RSD 分别为 1.51% 和 1.28% ($n=6$), 平均 RSD 为 1.40%, 满足要求。

重复性试验:取样品溶液,重复测定 6 次,结果吸光度的 RSD 为 3.44% ($n=6$), 满足要求。

加样回收试验:取样品溶液 1 mL, 加入 5 mL 质量浓度为 2 ng/mL 的标准溶液中, 依法测定, 计算回收率。结果见表 4。

样品测定:精密取 3 份待测样品溶液,用 0.5% 硝酸溶液分别进行 200 倍逐级稀释后进行试验,每份样品

表 4 石墨炉法加样回收试验结果

样品 序号	样品质量 浓度(ng/mL)	加标后质量 浓度(ng/mL)	标准加入量 (ng)	回收率 (%)	RSD (%)
1	1.150 0	1.830	10	98.30	1.07
2	1.162 0	1.846	10	99.14	
3	1.155 0	1.862	10	100.17	
4	0.962 0	1.841	10	100.84	
5	0.985 7	1.808	10	98.62	

表 5 火焰法和石墨炉法检测结果的相对偏差

样品 序号	火焰法测试质量 浓度($\mu\text{g/mL}$)	石墨炉法测试质量 浓度(ng/mL)	相对偏差 (%)
1	5.930	5.780	2.56
2	5.595	5.445	2.72
3	5.075	5.055	0.39

平行测定 3 次。结果见表 3。

2.7 两种检测方法的相对偏差

计算火焰法和石墨炉法测定同样的 3 份样品溶液的相对偏差,结果见表 5。

3 讨论

同一组高浓度含镉的水溶液,经稀硝酸稀释后直接用火焰法检测计算得到的结果,与用石墨炉法逐级稀释后检测并计算得到的结果基本一致。

直接检测高浓度的样品,在原子化器中生成的基态原子不成比例,会使校准曲线产生弯曲^[10-11]。一般需缩小测量浓度的范围或用灵敏度较低的分析谱线。测试样品时,根据测量仪器品牌和方法的不同,标准曲线的浓度范围也不同,不管使用火焰法还是石墨炉法测定样品,首先要建立适宜的标准曲线,再通过逐级稀释使测试样本的浓度落在标准曲线范围内检测。

由于样品溶剂不含干扰物质,试验过程中未使用基改剂^[12]。对于普通医疗器械输注器具的检测,重金属镉的检测因采用纯化水直接进行提取,不含钾、钠、钙、镁等干扰粒子^[13],同样可不加入基改剂。

石墨炉法检测具有灵敏度高、样品需求量少等优点^[14],对浓度低、样品量少的情况比较适用;而火焰法检测样品速度快,样品处理简单,避免了在样品稀释过程中带来的误差。因此在试验过程中,应根据样品量和预试验得出的样品浓度,选取合适的检验方法。

对于高浓度含镉的水溶液样品,在样品量满足的情况下,可选用火焰法进行检测,更加快捷。对于低浓度含镉的水溶液样品,或者样品量很少的样品,可选用石墨炉法进行检测。但要注意原子吸收分光光度法在 ppm 级或更低浓度的检测中,样品的重现性不佳,应通过增加单个样品的重复测量次数来降低样品的不确定度^[15]。