

DMA-80 直接测汞仪测定四种中药中汞含量

于 趁*, 剧京亚, 姚春毅

(河北出入境检验检疫局, 石家庄 050051)

摘 要: **目的** 用 DMA-80 直接测汞仪对山楂、金银花、白芍、中槐提取物四种中药的汞含量进行测定。**方法** 利用 DMA-80 直接测汞仪对四种中药的汞含量进行测定, 样品无需做离线的湿化消解或复杂前处理, 可全自动直接进样。**结果** 样品回收率在 90.1%~103.4%之间, RSD 为 2.0%~3.0%。**结论** 该方法无需前处理, 简便快捷, 可得到满意的测定结果, 适用于中药中汞含量的测定。

关键词: DMA-80 直接测汞仪; 中药; 汞含量

DMA-80 Direct determination of mercury content in four different traditional Chinese medicines

YU Chen*, JU Jing-Ya, YAO Chun-Yi

(Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shijiazhuang 050051, China)

ABSTRACT: Objective To determine mercury content in hawthorn, honeysuckle, Radix Peonies Alba and Sephora japonica extracts four kinds of traditional Chinese medicine by DMA-80 direct mercury analyzer. **Methods** DMA-80 direct mercury analyzer was used to determine mercury content in four kinds of traditional Chinese medicine, samples could be automatic direct injected without offline wet digestion or complex pre-processing. **Results** The additive recoveries of samples were 90.1%~103.4%, RSD were 2.0%~3.0%. **Conclusion** This method does not require pretreatment, it is simple, quick and can get the satisfied results. It can be used to determine mercury content in traditional Chinese medicine.

KEY WORDS: DMA-80 direct mercury analyzer; traditional Chinese medicine; mercury content

1 引 言

随着中药国际化步伐的加快, 我国中药出口已至全球 168 个国家和地区, 出口额和出口比例大幅稳步增长, 准确限定重金属含量是保障人民用药安全有效和中药走向国际化的基础。我国对中药中汞的限量有严格明确的标准^[1], 现行中药中汞含量标准检测方法为中华人民共和国药典第一部, 附录 IX B 中冷原子吸收分光光度法。该检测方法需要消化前处理样品, 繁琐费时。DMA-80 型直接测汞仪, 能检测不同

样品中的痕量汞, 固体样品包括沉淀物、土壤、矿泥、食品、植物和动物组织、煤、油、鱼类、水泥, 液体样品包括废水、饮料、生物流体等^[2], 样品无需做离线的湿化消解或复杂前处理, 可实现全自动直接进样, 即可得到满意的结果。

目前关于 DMA-80 直接测汞仪的应用研究, 有: 陈辉等 DMA80 直接测汞仪测定螺旋藻粉中的总汞^[3], 赵树青等 DMA 80 直接测汞仪测定生活饮用水中汞^[4], 袁金华等 DMA80 直接汞分析仪测定净水剂中汞^[5], 王海凤等 DMA-80 测汞仪直接测定土壤中的痕量汞

*通讯作者: 于趁, 主要研究方向为食品理化检测。E-mail: yucky668@126.com

*Corresponding author: YU Chen, Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.318, Peace West Road, Xinhua District, Shijiazhuang 050051, China, E-mail: yucky668@126.com

[6], 张红英等 DMA-80 型直接测汞仪测定食品中汞^[2], 王冬进利用 DMA-80 自动测汞仪直接测定海水中痕量汞^[7], 刘俊妮等使用 AFS 和 DMA-80 直接测汞仪测定奶粉中汞含量的方法比较^[8], 但关于 DMA80 测定中药中汞含量还未见报道, 本文仅以山楂、金银花、白芍、中槐提取物四种中药材汞含量作为测定对象, 以便为中药材 DMA80 测定法进行初步探索和研究。

2 材料与方法

2.1 原理

目前 DMA-80 型直接测汞仪执行的是 US EPA7473 环保标准。在仪器的充氧分解炉中使用可控加热双方固体和水样中的汞。样品干燥后在分解炉中进行热和化学分解。分解产生生物被流动的氧气带到分解炉催化并完成氧化, 卤素和氮/硫氧化物被捕集。剩下的分解产生生物被带到金汞齐中。在系统充氧以赶走任何剩下的气体或分解产生生物后, 金汞齐被迅速加热, 释放出汞蒸气。流动的氧气带汞蒸气穿过位于单波长原子吸收光谱仪光路的吸收室, 在 253.7 nm 处测量吸收值(峰高或峰面积)作为汞浓度函数。

2.2 仪器与试剂

仪器: 意大利 Milestone DMA-80 测汞仪; SHIMADZU MVU-1A 原子吸收光谱仪; 瑞士 METTLER AE240 电子天平(精确至 0.0001 g)。

试验样品: 中槐提取物(衡水市山枝保健饮料有限公司); 金银花(衡水市葵花药业); 山楂(河北冀衡药业); 白芍(河北冀衡药业)。

试剂: 汞标准溶液: 1000 $\mu\text{g/mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心); 菠菜标准物质 GBW10015(GSB-6): 汞含量 $20 \pm 3 \mu\text{g/kg}$ (中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所); 超纯水。

混合溶液: 1.00% 的硝酸, 0.01% 的盐酸, 0.01% 重铬酸钾混合溶液, 用于标准空白及配制标准溶液。

2.3 仪器工作参数

干燥温度: 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持时间: 70 s, 分解温度: 650 $^{\circ}\text{C}$, 分解时间: 90 s, 等待时间: 90 s, 汞齐化时间 12 s, 记录信号时间 30 s; 氧气压力: 0.4 Psi。

2.4 试样制备

样品置于烘箱中 60 $^{\circ}\text{C}$ 加热 4 h 至恒重, 粉碎过筛, 收集 24 目粉样, 混匀待测。

2.5 试验过程

吸取一定量的汞标准溶液, 配制成高低两个浓度系列。低浓度汞系列: 0.00、1.00、2.00、3.00、5.00、10.00、15.00 ng; 高浓度汞系列: 0.00、0.20、0.30、0.40、0.60 μg 。按选定的工作条件于样品舟进行测定, 绘制标准曲线, 一般可使用 3 个月, 更换仪器部件后须重新测定标准曲线。工作范围为 0.05~600.00 ng, 同量的汞用不同的敏感度测量两次。分析样品时, 选择分析方法和标准曲线, 称重约 0.1000 g 于样品舟中, 进机分析。并以菠菜标准物质作为参比物。每次测定样品之前空烧样品舟, 使其空白信号值降到 0.0030 以下, 若样品舟污染, 可用标准空白或高纯水进行分析, 或放入高温炉 800 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 5 min。

3 结果

3.1 仪器校正

初级校正: 100 μL 工作标液加入样品舟, 采用制造商建议的工作条件, 分析两次。日常校正: 每一工作范围使用制造商建议的分析参数分析至少一个高浓度标液和一个低浓度标液。参比物校正: 称重一定数量的样品, 尽可能选择与样品基质相近的标准物质, 进机测定。

3.2 干扰因素

试剂水不会产生干扰。高纯度氧气是不应该含有汞蒸气的, 如果有, 应在气缸和汞分析仪器之间插入一个金质网眼过滤器, 以阻止任何汞进入仪器。

3.3 标准曲线及检出限

直接测汞仪法配制 1、2、3、5、10、15 ng 六个浓度, 二次拟合曲线方程为 $Y = -0.0009X^2 + 0.0595X + 0.0064$, $r = 0.9998$; 冷原子吸收法配制 200、300、400、600 ng 四个浓度, 线性方程为 $Y = 0.1711X - 0.0048$, $r = 0.9999$ 。

连续测定 11 次的汞样品空白, 计算标准偏差, 然后按 $3 \times$ 标准偏差/斜率得到直接测汞仪法和冷原子吸收法的检出限分别为: 0.005 mg/kg、0.01 mg/kg。

3.4 样品稳定性及回收率实验

分别向白芍、中槐提取物、金银花、山楂中分别加入 2、5、15 ng 汞标准物质, 每天测定 2 次, 连续测定 3 d 作加标回收率实验。样品白芍回收率在 92%~99% 之间, 平均回收率为 96.8%, RSD 为

表 1 样品加标回收率(n=6)
Table 1 The sample recovery rate (n=6)

待测样品	加入汞标准物质质量(ng)	回收率%	RSD%	平均回收率%
白芍	2	93~95.2	2.1	96.8%
	5	94~99	1.6	
	15	92~97.1	0.9	
中槐提取物	2	94~97	1.9	97.1%
	5	95.4~98.2	1.0	
	15	99~101	1.7	
金银花	2	98~103.4	0.9	101.6%
	5	99~99.5	0.8	
	15	100~101.1	0.5	
山楂	2	91~94	1.1	93.4%
	5	89~96	0.7	
	15	90~98	1.3	

表 2 DMA-80 直接测汞法与原子荧光法测定结果比较(mg/kg)
Table 2 Comparison of detection results obtained by DMA-80 direct determination of mercury and atomic fluorescence spectrometry (mg/kg)

方法	白芍		中槐提取物		金银花		山楂	
DMA-80 直接测汞仪	0.017	0.018	未检出	未检出	0.020	0.018	0.081	0.078
冷原子吸收仪	0.019	0.019	未检出	未检出	0.017	0.018	0.077	0.081

0.9~2.1%, 中槐提取物回收率在 94%~101%之间, 平均回收率为 97.1%, RSD 1.0~1.9%, 金银花回收率在 98%~103.4% 之间, 平均回收率为 101.6%, RSD 0.5~0.9%, 回收率在 89%~98%之间, 平均回收率为 93.4%, RSD 0.7~1.3%。

4 讨 论

本法测定中药中的总汞含量, 无需进行样品前处理, 省时省力, 操作简单, 灵敏度高, 精密度、回收率好, 值得推广。

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.
The State Pharmacopoeia Commission. The people's Republic of China Pharmacopoeia (a) [M]. Beijing: Chinese Medicine Science and Technology Press.

[2] 张红英, 王丽, 曹丽玲, 等. DMA-80 型直接测汞仪测定食品中的汞[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(1): 84-85.
Zhang HY, Wang L, Cao LL, et al. DMA-80 determination of mercury mercury in food [J]. Phys Test Chem Anal B, 2008, 44(1): 84-85.

[3] 陈辉, 林明珠. DMA80 直接测汞仪测定螺旋藻粉中的总汞[J]. 现代预防医学, 2006, 33(12): 1144-1149.

Chen H, Lin MZ. DMA80 direct mercury analyzer for determination of total mercury in Spirulina powder [J]. Mod Prev Med, 2006, 33(12): 1144, 1149.

[4] 赵树青, 董新风, 赵川. DMA 80 直接测汞仪测定生活饮用水中汞[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45: 601-602.
Zhao SQ, Dong XF, Zhao C. DMA 80 determination of mercury in drinking water by mercury [J]. Phys Test Chem Anal B, 2009, 45: 601-602.

[5] 袁金华, 宋黎军, 查河霞. DMA80 直接汞分析仪测定净水剂中汞[J]. 理化检验-化学分册, 2010, 46: 565-566, 575.
Yuan JH, Song LJ, Zha HX. Determination of mercury in water purification agent direct mercury analyzer [J]. Phys Test Chem Anal B, 2010, 46: 565-566, 575.

[6] 王海凤, 余小林, 冯玲玲, 等. DMA-80 测汞仪直接测定土壤中的痕量汞[J]. 现代仪器, 2012, 18(3): 107-109.
Wang HF, She XL, Feng LL, et al. Direct determination of Trace Mercury in soil DMA-80 mercury analyzer [J]. Mod Instrum, 2012, 18(3): 107-109.

[7] 王冬进. 利用 DMA-80 自动测汞仪直接测定海水中痕量汞[J]. 环境监控与预警, 2010, 2(1): 24-25.
Wang DJ. Using DMA-80 automatic mercury analyzer determination of Trace Mercury in sea [J]. Environ Monit Early Warning, 2010, 2(1): 24-25.

- [8] 刘俊妮, 魏静, 王冠. 使用 AFS 和 DMA-80 直接测汞仪测定奶粉中汞含量的方法比较[J]. 食品安全导刊, 2012, (9): 36-37.

Liu JW, Wei J, Wang G. Comparison method of using AFS and DMA-80 determination of mercury content of mercury in milk powder [J]. Food Safe Guide, 2012, (9): 36-37.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



于趁, 硕士, 主要研究方向为食品理化检测。

E-mail: yuky668@126.com

“食品安全标准研究”专题征稿函

食品安全问题是关系到人民健康和国计民生的重大问题。如何解决食品安全问题, 保护人民身体健康, 已成为世界各国政府当前的一项重要战略举措。加强食品安全标准化工作, 建立和完善食品安全标准体系, 是有效实施这一战略的重要技术支撑。

鉴于此, 本刊特别策划了“**食品安全标准研究**”专题, 由山西省产品质量监督检验研究院和天津科技大学生物工程学院的**李学哲教授**担任专题主编, 围绕**各种食品安全标准现状、存在的问题、应对策略、食品安全法律体系研究、食品接触材料标准**等方面展开讨论, 计划在 2013 年 12 月出版。

本刊编辑部及李教授特向各位专家诚征惠稿, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在 2013 年 11 月 10 日前通过网站或 Email 投稿。我们将快速处理并优先发表专题论文, 十分感谢您的参与和支持。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: jfoods@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部