

原子荧光法测定药用玻璃瓶中砷含量的研究*

范能全, 杨必勇

(重庆市食品药品检验所, 重庆 401121)

摘要 探讨利用原子荧光法测定药用玻璃瓶中砷的含量, 建立药用包装材料中砷含量的新型检测方法。药用玻璃瓶经5%盐酸溶液、98℃蒸煮2 h后, 用硫脲-抗坏血酸作为混合还原剂将浸提液中的五价砷还原为三价砷, 再与硼氢化钾反应生成砷化氢气体, 载入原子荧光光度计, 通过测定不同浓度的砷标准溶液, 制作标准曲线, 从而测定样品中的砷含量。本方法线性范围为0~20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数 r 为0.992。两批药用玻璃瓶的砷含量均低于国家标准规定的限度(0.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。原子荧光法简便快速、灵敏度高、准确度高, 优于传统的化学检测方法, 适用于药品包装材料中砷含量的测定。

关键词 原子荧光法; 药品包装材料; 砷浸出量

中图分类号: O221.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-669X(2011)06-0072-03

砷具有较高的生物毒性, 砷化氢、无机砷酸盐及三氧化二砷等都可对肠胃、皮肤引起急性中毒作用。长期摄入少量砷化物, 会对人的心肌、生殖、造血、免疫系统造成损害, 甚至会诱发恶性肿瘤。药用玻璃瓶(管)是用途广泛的药品包装材料之一, 目前多数药用玻璃瓶熔制使用砷作为澄清剂, 因此, 砷作为毒性元素是药品包装材料分析的必测项目^[1-2]。

现行药包材标准测定砷浸出量采用二乙基二硫代氨基甲酸银法, 即将供试液中的高价砷用碘化钾、氯化亚锡还原为三价砷, 然后与锌粒和酸反应, 生成砷化氢, 经银盐溶液吸收后, 形成红色胶态物, 与标准曲线相比较, 测定其含量^[3]。此方法操作繁琐, 且误差较大。

文献资料显示, 砷的仪器检测方法有氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)、石墨炉原子吸收法(GF-AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)以及质子激发X-射线荧光法(PIXE)等^[4-5]。其中, 氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)具有灵敏度高、干扰少、操作简便、结果可靠等优点, 近年来广泛应用于环境、卫生领域。本文拟建立氢化物发生-原子荧光光谱法测定药品包装材料中砷的含量, 为药用包装材料的质量安全评价提供参考。

1 实验材料

1.1 仪器

主要仪器为: AFS-3100型双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司); 砷特种空心阴极灯(型号: HAF-2, 波长: 193.7 nm, 北京科创海光仪器有限公司)。

仪器工作条件为: 砷空心阴极灯电流: 60 mA; 辅助灯电流: 30 mA; 光电倍增管负高压: 300 V; 原子化器高度: 8 mm; 载气流量: 400 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 屏蔽气流量: 900 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 读数时间: 10.0 s; 读数延迟时间: 1.0 s。

1.2 试剂

主要试剂为: 砷标准溶液(批号: 10052, 浓度: 1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 中国计量科学研究院); 混合还原掩蔽剂(称取硫脲和抗坏血酸各5 g, 溶于100 mL水中, 即为硫脲-抗坏血酸混合还原掩蔽剂)。

1.3 供试品

A 供试品: 中硼硅玻璃管制瓶(批号: 101105, 规格: 15 mL, 河北C公司提供)。

B 供试品: 低硼硅玻璃管制瓶(批号: 100440, 规格: 15 mL, 重庆Z公司提供)。

* 收稿日期: 2011-05-28 修回日期: 2011-07-20 网络出版时间: 2011-11-10 15:03

作者简介: 范能全, 男, 工程师, 硕士, 研究方向为药包材质量分析。

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20111110.1503.201106.72_015.html

2 实验步骤与结果

2.1 绘制标准曲线

精密吸取 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的砷标准溶液 5 mL , 加 5% 盐酸溶液定容至 100 mL , 然后分别取 1.0 、 2.0 、 4.0 、 8.0 、 10.0 mL 至 25 mL 的容量瓶中, 每瓶加入混合还原掩蔽剂 2.5 mL , 加 5% 盐酸溶液至刻度, 分别配制成 2 、 4 、 8 、 16 、 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。线性方程为 $Y = 312.33X + 421.36$, 相关系数 $r = 0.992$ 。结果表明在 $0 \sim 20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内标准曲线呈良好线性关系。实验结果见表 1。

表 1 标准曲线检测结果

X 轴 砷标准溶液浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Y 轴 荧光强度/AU
0	0
2	1 086.53
4	1 789.143
8	3 339.142
16	5 612.215
20	6 317.88

2.2 制备样品溶液

将两批玻璃管制瓶清洗干净, 用 5% 盐酸溶液灌装至满口容量的 90% , 用惰性材料铝箔盖住口部。 $98 \text{ }^\circ\text{C}$ 蒸煮 2 h , 冷却后取出供试品, 溶液即为供试液^[3]。

2.3 精密度考察

取 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的砷标准溶液同法测定 5 次, 实验结果见表 2。

表 2 精密度考察实验

测定次数/次	荧光强度/AU
1	1 068.38
2	1 116.27
3	1 071.59
4	1 088.24
5	1 080.57
平均值	1 085.01
相对标准偏差 $RSD(n=50)$	1.76%

2.4 回收率考察

分别取上述两批样品浸提液适宜, 等体积加入 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的砷标准溶液, 平行测定 3 次, 两批样品浸提液的平均回收率为 92.1% 和 94.6% , RSD 为 3.14% 和 2.77% 。

2.5 实验结果

按上述方法对两批样品浸提液进行测定, 每批样品平行测定 3 次, 检测结果的平均值为 $0.2137 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (A 供试品) 和 $0.3283 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (B 供试品), 符合现行国家药包材标准中砷浸出量不超过 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的规定。

3 讨论

随着检测时间的增加, 待测溶液的荧光值会增大, 所以标准曲线和样品应在短时间内测定, 标准曲线最好是现配现做。在每次开机前, 仪器要预热 30 min 以上, 空心阴极灯预热至少 5 min , 否则会导致机器不稳定。

由于砷是以高价态 (As^{5+}) 存在, 直接用硼氢化钾还原不完全, 容易造成测定结果偏低。在原子荧光检测中, 硫脲-抗坏血酸为混合还原剂, 抗坏血酸主要起稳定作用, 其还原效果优于单用硫脲^[1]。而且硫脲对 Cu^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 等离子有掩蔽作用, 能够抵抗重金属离子干扰^[6]。此外, 混合还原剂添加量大于 2 mL 时, 砷的荧光强度趋于稳定^[7], 故本实验选择用量为 2.5 mL (图 1)。

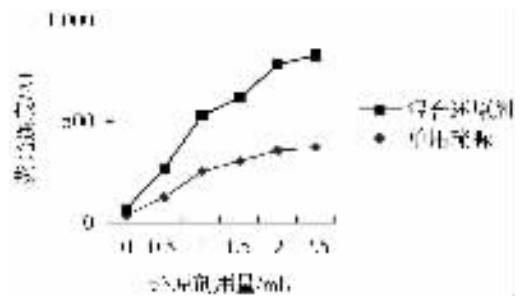


图 1 还原剂种类与荧光强度的关系

原子荧光法所采用的样品浸提液为 5% 的盐酸溶液, 和国家药品包装容器(材料)方法标准 YBB00372004 的浸提液采用 4% 的乙酸溶液略有不同。之所以选择 5% 盐酸溶液作浸提液, 是因为盐酸的酸性强于乙酸, 更有利于硼氢化钾在酸性环境中产生新生态氢, 将液态砷完全转变为砷化氢。

4 小结

目前, 砷的化学测定方法主要有二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法、锌-硫酸系统新银盐分光光度法、砷斑法、原子荧光法、石墨炉原子吸收法^[8-9]。砷斑法重现性较差, 银盐法操作繁琐, 干扰因素多, 所

用的三氯甲烷毒性大,影响实验人员的身体健康;石墨炉原子吸收法测定有较大的背景吸收干扰。而氢化物发生-原子荧光光谱法具有操作简便、分析速度快、灵敏度高、检出限低、干扰少等优点,是测定药品包装材料中砷的理想方法,适用于各种药用玻璃瓶及玻璃管砷浸出量的测定^[10-11]。

参考文献:

- [1] 张静,边疆,郭淑英. 原子荧光光谱法测定尿中砷和锑 [J]. 中国卫生工程学, 2008, 7(3): 165-166.
- [2] 许美玲,黄玲,徐树兰. 氢化物原子荧光法测定水中痕量砷的最佳实验条件研究 [J]. 广东化工, 2010, 37(5): 212-214.
- [3] 国家药品包装容器(材料)方法标准(试行) [S]. 北京: 国家食品药品监督管理局, 2004.
- [4] 王娜. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中砷的含量 [J]. 当代化工, 2010, 39(1): 100-101.
- [5] 屈海云. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定玻璃澄

清剂中砷的前处理方法研究 [J]. 分析测试学报, 2009, 28(9): 1084-1087.

- [6] 肖珺,张敏,劳宝法. 氢化物原子荧光法测定水中砷含量的不确定度评定 [J]. 上海预防医学杂志, 2010, 22(10): 505-507.
- [7] 徐虹,张春玲,宋寅生,等. 原子荧光法测定海产品中总砷前处理方法的研究 [J]. 江苏预防医学, 2010, 21(6): 51-52.
- [8] 周旭平,朱亚波,仲坤,等. 聚乙二醇辛基苯基醚水溶液的荧光光谱研究 [J]. 重庆师范大学学报:自然科学版, 2006, 23(4): 61-63.
- [9] 苏宇,廖显威. 4种药物分子荧光光谱的量子化学研究 [J]. 四川师范大学学报:自然科学版, 2000, 23(3): 261-263.
- [10] 叶蔚云,周立艳,陈锐芳,等. 凉茶中总砷和无机砷的测定 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(8): 1517-1518.
- [11] 李俊设,高新宽,王冬芬,等. 石墨炉原子吸收法测定水样中的砷 [J]. 医学动物控制, 2007, 23(11): 845-846.

The Study of Arsenic Concentration in Medicine Glass by Using Atomic Fluorescent Spectrometry

FAN Neng-quan, YANG Bi-yong

(Chongqing Institute for Food and Drug Control, Chongqing 401121, China)

Abstract: This study was designed to evaluate the method for concentration measurement of arsenic and set up a new assessment for arsenic in the packing material of medicine. Using glass bottle steamed boiled with 5% HCl at 98 °C for 2 h, 5-valence arsenic in the extraction solution was reduced to 3-valence arsenic by Thiourea-Ascorbic Acid and produced the gas of arsenic hydride after reaction with Potassium borohydrid. The gas of arsenic hydride was loaded into the fluorescence spectrophotometer. The standard solutions with different arsenic concentrations were made and standard curve was set up by atomic fluorescence spectrophotometer. Finally, the concentration of arsenic in the samples was determined. The results showed that the linear range of this method was 0 ~ 20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and the correlation coefficient was 0.992. The concentration of arsenic in both two groups glass bottles were lower than the limit of national standard (0.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). It suggests that the method of atomic fluorescence is rapid and high sensitive with good accuracy and it is better than the traditional chemical methods. Our method could be use to determine the arsenic concentration in drug pack materials.

Key words: atomic fluorescent spectrometry; medicine pack material; extraction of arsenic

(责任编辑 游中胜)