

原子荧光光谱法检测含铁包衣粉中铅含量

邱湘龙, 张育胜, 赵艳红, 陈利明, 方卫卫

(温州小伦包衣技术有限公司, 浙江 温州 325011)

摘要:目的 建立检测含铁包衣粉中铅含量的原子荧光光谱法。方法 以硝酸-过氧化氢为消解体系, 采用压力消解罐法对样品进行消解, 再经甲基异丁基甲酮(MIBK)在6~7 mol/L盐酸中萃取, 除去其中的铁, 然后经处理后上机检测。结果 回收率在99.2%~101.5%之间, RSD为0.81% (n=6)。结论 所用方法能有效消除铁对铅检测的干扰, 有较好的重现性和回收率。

关键词:原子荧光光谱法; 包衣粉; 铁; 铅; 干扰; 甲基异丁基甲酮; 萃取

中图分类号: TQ460.7; R460.4

文献标识码: A

文章编号: 1006-4931(2012)03-0016-02

Research on Determination of Pb in Film Coating Powder with Iron by Atomic Fluorescence Spectrometry

Qiu Xianglong, Zhang Yusheng, Zhao Yanhong, Chen Liming, Fang Weiwei

(Wenzhou Xiaolun Coating Technology Co., Ltd., Wenzhou, Zhejiang, China 325011)

Abstract: Objective To establish an atomic fluorescence spectrometric method for the determination of Pb in film coating powder with iron. **Methods** The sample was digested by the method of pressure digestion tank in the system of nitric acid-hydrogen peroxide, and then extracted by MIBK in 6-7 mol/L hydrochloric acid to remove iron, and detected after being disposed. **Results** The recovery is 99.2% - 101.5% and the RSD is 0.81% (n=6). **Conclusion** The method can effectively eliminate interference to determinate about iron and has better repeatability and recovery.

Key words: atomic fluorescence spectrometry; film coating powder; iron; Pb; interference; MIBK; extract

氧化铁作为着色剂常被应用于药品、食品、化妆品中。在食品、药品、化妆品的质量控制过程中常有对铅等有害元素的含量测定, 铁元素对采用原子荧光光谱法检测铅时有极大的干扰, 当反应的最终 pH 为 8~9 时会形成氢氧化铁沉淀而沉积于仪器管道中, 由于共沉淀的吸附作用, 严重干扰铅的检出, 使回收率非常低, 甚至为负数。另外, 铁与氧化剂铁氰化钾反应生成的沉淀可能堵塞管道。因此, 使用原子荧光光谱法检测含铁样品中的铅时必须消除铁的干扰。笔者前期已进行了原子荧光光谱法检测薄膜包衣粉中砷、铅含量的前处理方法研究^[1], 现针对含有氧化铁的薄膜包衣粉进行试验, 对原有试验方法进行改进, 通过采用甲基异丁基甲酮(MIBK)萃取样品中的铁, 以消除其对检测铅含量的干扰^[2], 取得较好的效果, 现报道如下。

1 仪器与试剂

XGY-1012 型原子荧光分光光度计(国土资源部物化探研究所); 压力消解罐(江苏滨海正红塑料厂); 所用玻璃器皿均于 20% 硝酸中浸泡过夜处理。盐酸、硝酸、氢氧化钾、双氧水、硼氢化钾(优级纯, 上海化学试剂公司); 铅标准溶液(国家标准物质中心); 薄膜包衣粉(批号为 OL0804009, 温州小伦包衣技术有限公司); 紫氧化铁(批号为 2010050802B, Fe₂O₃ 的含量为 99.8%, 上海一品颜料有限公司)。

2 方法与结果

2.1 铁离子干扰铅回收率试验

2.1.1 试液制备

取紫氧化铁 0.5 g, 加 4 mL 盐酸, 于水浴上加热溶解, 放冷,

阻力血管经乙酰胆碱诱导的内皮依赖性血管舒张, 改善血管内皮功能^[8]。氯沙坦通过选择性、竞争性地与血管平滑肌上的 AT₁ 受体结合, 阻断了各种途径产生的 Ang II 的升压及血管收缩作用而产生降压作用。樊民等^[9]研究发现, 氯沙坦在降低血压的同时可以降低脉压, 改善血管内皮功能。本研究结果显示, 观察组患者经氯沙坦治疗 12 周后, 患者收缩压和舒张压均控制于正常, 且患者血浆 NO 和 FMD 水平明显升高, ET-1 水平明显下降。表明氯沙坦降压作用高效、可靠, 能纠正 NO/ET-1 平衡紊乱, 改善原发性高血压患者血管内皮功能。

作者简介: 冯雅君(1977-), 女, 大学本科, 主治医师, 主要从事心内科临床工作, (电子信箱) wenlingfengyj@126.com。

参考文献:

- [1] Viridis A, Ghiadoni L, Sudano I, et al. Endothelial function in hypertension: role of gender[J]. J Hypertens Suppl, 2002, 20(2): S11-S16.
- [2] 张 军, 黄占东, 孙海燕, 等. 氯沙坦对原发性高血压患者内皮功能及肾功能的影响[J]. 心血管病杂志, 2006, 25(1): 32-33.
- [3] 邓 海, 陈筱潮, 夏小杰. 原发性高血压患者治疗前后血管内皮损伤

的变化[J]. 实用医学杂志, 2008, 24(14): 2466-2469.

- [4] Wallace SM, Yasmin L, McEniery CM, et al. Isolate systolic hypertension is characterized by increased aortic stiffness and endothelial dysfunction[J]. Hypertension, 2007, 50(1): 228-233.
- [5] 水 华, 杨成悌, 辛 楠, 等. 高血压病患者血管内皮损伤及凝血、纤溶指标变化的研究[J]. 高血压杂志, 2002, 10(4): 324-326.
- [6] 李施勇, 许开宁, 黄进弟, 等. 老年高血压患者血管内皮功能的变化及评价方法[J]. 山东医药, 2008, 48(28): 36-37.
- [7] Nadar S, Lip GY. The prothrombotic state in hypertension and the effects of antihypertensive treatment[J]. Curr Pharm Des, 2003, 9(21): 1715-1732.
- [8] Schiffrin EL, Park JB, Intengan HD, et al. Correction of arterial structure and endothelial dysfunction in human essential hypertension by the angiotensin receptor antagonist Losartan[J]. Circulation, 2000, 101(14): 1653-1659.
- [9] 樊 民, 丁 茹, 任雨笙, 等. 氯沙坦对原发性高血压患者脉压及血管内皮功能的影响[J]. 心脏杂志, 2008, 20(4): 432-435.

(收稿日期: 2011-07-25)

加 1 mL 30% 过氧化氢溶液,于水浴上加热使过氧化氢分解,加热至溶液约剩 2 mL 时停止加热,加入适量水,转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,作为溶液 A,其中的 Fe^{3+} 的质量浓度为 3 500 $\mu g/mL$ 。取溶液 A 10 mL,至 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,作为溶液 B,其中 Fe^{3+} 的质量浓度为 350 $\mu g/mL$ 。

2.1.2 试验过程和结果

分别取 0.5 $\mu g/mL$ 铅标准溶液 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mL, 置 50 mL 容量瓶中,加入 1.0 mL 硝酸,加入 10% 铁氰化钾 5.0 mL, 定容,摇匀后待测。取不同量的溶液 A 和溶液 B,分别置 50 mL 容量瓶中,加入 1.0 mL 硝酸,加入 1.5 μg 标准铅(取 0.5 $\mu g/mL$ 标准溶液 3.0 mL,因本公司生产的包衣粉对铅的内控为 1.5 $\mu g/g$,故以 1.5 μg 标准铅为例),加入 10% 铁氰化钾 5.0 mL,定容,摇匀后上机。计算铅的回收率,结果见表 1。 Fe^{3+} 质量浓度与铅回收率的关系见图 1。可见,铁对铅的检出有很大的影响。只有当溶液中 Fe^{3+} 的质量浓度低至 21 $\mu g/mL$ 以下时才有较好的回收率(87.8% 以上),因此对于含铁量较多的样品无法采用稀释法消除铁的干扰。本试验采用 MIBK 多级萃取样品中的铁,能使样品中的铁处于很低的质量浓度,从而有较好的回收率。

表 1 Fe^{3+} 的浓度与 Pb 回收率的关系

| FeCl ₃ 溶液 (mL) | Fe^{3+} 质量浓度 ($\mu g/mL$) | 铅回收率 (%) | FeCl ₃ 溶液 (mL) | Fe^{3+} 质量浓度 ($\mu g/mL$) | 铅回收率 (%) |
|------------------------------|----------------------------------|-------------|------------------------------|----------------------------------|-------------|
| 0.1(溶液 B) | 0.7 | 94.0 | 0.5(溶液 A) | 35.0 | 76.2 |
| 0.2(溶液 B) | 1.4 | 92.8 | 0.6(溶液 A) | 42.0 | 75.5 |
| 0.4(溶液 B) | 2.8 | 92.7 | 0.7(溶液 A) | 49.0 | 70.5 |
| 0.6(溶液 B) | 4.2 | 91.5 | 0.8(溶液 A) | 58.0 | 69.7 |
| 0.8(溶液 B) | 5.6 | 90.6 | 0.9(溶液 A) | 63.0 | 67.2 |
| 0.1(溶液 A) | 7.0 | 90.3 | 1.0(溶液 A) | 70.0 | 65.4 |
| 0.2(溶液 A) | 14.0 | 89.0 | 2.0(溶液 A) | 140.0 | 48.0 |
| 0.3(溶液 A) | 21.0 | 87.7 | 3.0(溶液 A) | 210.0 | 33.1 |
| 0.4(溶液 A) | 28.0 | 78.4 | 5.0(溶液 A) | 350.0 | 17.1 |

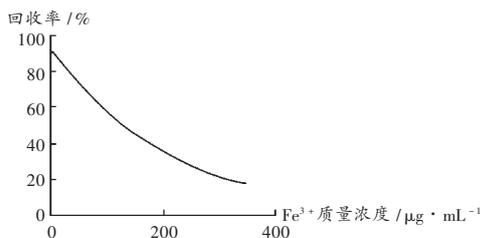


图 1 Fe^{3+} 质量浓度与 pb 回收率的关系

2.2 含铁包衣粉中铅的检测

2.2.1 薄膜包衣粉的消解

采用压力消解罐法消解样品^[2]。经试验,含氧化铁样品的消解反应均较剧烈,会使内容物溢出,故每个罐子的样品量由 1.0 g 降为 0.5 g。各称取 0.5 g 样品,置 4 个聚四氟乙烯内罐中,加入硝酸 5.0 mL,过夜,再加入 5.0 mL 双氧水,盖上内罐,放入不锈钢外罐中,于 130 $^{\circ}C$ 消解 4~5 h 后,冷却后待用。各取 0.5 g 样品和 0.5 $\mu g/mL$ 铅标准溶液 1 mL,置 4 个聚四氟乙烯内罐中,按样品处理方法同法处理,供回收率试验用。

2.2.2 消解液的萃取

样品处理:取全部消解液至烧杯中,加入适量水,于电炉上小心加热至残留的过氧化氢分解,放冷后,转移至 100 mL 容量瓶中,加水至 100 mL,摇匀,静置,精密吸取 50 mL 上清液至烧杯中,于电炉上蒸发至约 5 mL,放冷,转移至分液漏斗中,用 15 mL

质量浓度为 7 mol/L 的盐酸溶液分次洗涤烧杯,洗液并入分液漏斗中,加入 15 mL MIBK 进行第 1 次萃取;取水相,加 10 mL 浓度为 7 mol/L 的盐酸溶液与 15 mL MIBK,萃取第 2 次;取水相,加 5 mL 浓度为 7 mol/L 的盐酸溶液与 15 mL MIBK 萃取第 3 次;取水相,在水浴或封闭式电炉上加热以挥发残留的 MIBK,待 MIBK 挥发完全时,再在电炉上蒸发至近干,放冷,加适量水,溶解,加硝酸(可以使用优级纯盐酸,但鉴于优级纯硝酸中的铅含量较少,故用优级纯的硝酸)2.0 mL,溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,加入 10% 铁氰化钾 10 mL。定容至 100 mL,摇匀,待测,同法处理供回收率试验用的样品。

空白处理:取 10 mL 硝酸,11 mL 双氧水,于电炉上蒸发至约 5 mL,放冷,转移至分液漏斗中,用 15 mL 7 mol/L 盐酸,分次洗涤烧杯,洗液并入分液漏斗中,加入 15 mL MIBK,进行第一次萃取;取水相,加 10 mL 7 mol/L 盐酸与 15 mL MIBK,萃取第 2 次,取水相,加 5 mL 7 mol/L 盐酸与 15 mL MIBK 萃取第 3 次,取水相,蒸发至近干,放冷,加适量水,溶解,加硝酸 2.0 mL,溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,加入 10% 铁氰化钾 10 mL,摇匀,作为空白溶液,待测。

标准系列:分别取 0.5 $\mu g/mL$ 铅标准溶液 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mL 置 50 mL 容量瓶中,加入 1.0 mL 硝酸,加入 10% 铁氰化钾 5.0 mL,定容,摇匀后待测。

2.2.3 检测结果

对同一批号(批号为 OL0804009)的包衣粉按拟订的方法进行检测,结果见表 2。经计算,每克样品中加入 1.0 μg 标准铅后的回收率在 98.6%~101.5% 之间,对同一样品 6 次的检验结果的 RSD 为 0.81%。可见,用压力消解罐法消解含铁包衣粉后,在 7 mol/L 盐酸中,用 MIBK 萃取其中的铁,能有效消除铁对铅检测的干扰,有较好的重现性和回收率。

表 2 样品粉(批号为 OL0804009)的铅含量和回收率

| 样品浓度(ng/g) | 标准品加入量(ng) | 加标样品浓度(ng/g) | 回收率(%) |
|------------|------------|--------------|--------|
| 630.7 | 1 000 | 1 645.8 | 101.5 |
| 628.2 | 1 000 | 1 620.1 | 99.2 |
| 625.8 | 1 000 | 1 620.8 | 99.5 |
| 619.7 | 1 000 | 1 605.2 | 98.6 |
| 621.3 | 1 000 | 1 634.1 | 101.3 |
| 618.1 | 1 000 | 1 610.6 | 99.2 |

3 讨论

对于氧化铁含量更高的样品,若按此法则不能完全萃取其中的铁,可以增加 7 mol/L 盐酸溶液和 MIBK 的量,通过试验找出最佳的用量及萃取次数。

经 MIBK 萃取后的样品溶液中可能有少量的 MIBK,应在避免明火的条件下加热,以挥发残留的 MIBK,再于普通电炉上加热,以避免 MIBK 蒸气燃烧。

作者简介:邱湘龙,男,制药工程硕士研究生,高级工程师,主要从事薄膜包衣预混辅料的研制、开发和生产管理工作,(电话) 0577-88924788(电子信箱) xlby@xlby.cn。

参考文献:

- [1] 贾毅,邱湘龙,张育胜,等. 原子荧光光谱法检测薄膜包衣粉中 As、Pb 含量的前处理方法研究[J]. 中国现代应用药学杂志,2006,23(3): 225.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(二部)[M]. 北京:化学工业出版社,2005: 726.

(收稿日期: 2011-08-30)