

石墨炉原子吸收光谱法测定棕榈酸中的镍残留量

陈阳*, 彭茗, 杨永健[#](上海市食品药品检验所, 上海 201203)

中图分类号 R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2015)03-0393-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2015.03.34

摘要 目的:建立测定棕榈酸中催化剂镍的残留量的新方法。方法:采用石墨炉原子吸收光谱法,将供试品经微波消解法处理后测定。采用高温分解涂层石墨管,检测波长为232.0 nm,狭缝宽度为0.2 nm,空心阴极灯工作电流强度为10 mA,扣背景方式为塞曼效应,测量模式为峰高,进样量为20 μ l。结果:镍的质量浓度在0~20 ng/ml范围内与吸光度呈良好的线性关系($r=0.9997$);精密性、重复性试验的RSD $\leq 2.3\%$;平均加样回收率为104.5%,RSD=2.2%($n=3$);检测限、定量限分别为0.06、0.2 μ g/g。结论:该方法灵敏度高、准确、快捷,适用于棕榈酸中镍的残留量测定。

关键词 石墨炉原子吸收光谱法;棕榈酸;镍;微波消解法

Determination of Nickel in Palmitic Acid by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

CHEN Yang, PENG Ming, YANG Yong-jian (Shanghai Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201203, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a new method for the determination of nickel in palmitic acid. METHODS: Graphite furnace atomic absorption spectrometry was adopted, and microwave digestion was used for sample pretreatment. Coated graphite tube was decomposed with high temperature. The detection wavelength was set at 232.0 nm, the slit width was 0.2 nm, and current intensity of hollow cathode lamp was 10 mA. The mode of background correction was Zeeman effect, and peak height was used as measurement pattern. The sample volume was 20 μ l. RESULTS: The linear range of nickel was 0-20 ng/ml($r=0.9997$) with an average recovery of 104.5% (RSD=2.2%, $n=3$); RSDs of precision and reproducibility test were $\leq 2.3\%$. The limits of detection and quantification were 0.06 and 0.2 μ g/g. CONCLUSIONS: The method is specific, sensitive, accurate and rapid, and can be used for the determination of nickel in palmitic acid.

KEYWORDS Graphite furnace atomic absorption spectrometry; Palmitic acid; Nickel; Microwave digestion

棕榈酸是一种饱和高级脂肪酸,又称软脂酸、十六烷酸,存在于棕榈油、日本蜡、中国植物油及梓树籽油中。作为一种常用药用辅料,棕榈酸主要用作表面活性剂,例如制备非离子型的聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯和山梨糖醇酐单棕榈酸酯;此外,棕榈酸还可作为香料、食品消泡剂以及棕榈酸异丙酯、甲酯、丁酯等多种化工产品的原料^[1]。

棕榈酸的制法主要有直接提取、水解分离和化学合成等。其中化学合成是以油酸为原料,在350 $^{\circ}$ C下碱熔,使双键发生异构,与羧基处于共轭位置,进一步催化氧化,可分解获得;合成过程中使用雷尼镍金属催化剂^[1]。若其成品中的镍残留量过高,会对人体的重要脏器产生毒性,引起呼吸系统刺激症状、皮肤损害等,同时增加癌症发生的危险^[2]。

- [6] 唐坤,蔡应繁,李标,等.独一味提取方法的优化研究[J].中药材,2008,31(5):756.
- [7] 王超,王永,宋剑,等.正交试验优选独一味总黄酮的提取工艺[J].中国药业,2011,20(22):57.
- [8] 周国勤,王淑君,李迅,等.独一味根部药材总黄酮提取工艺的研究[J].现代中西医结合杂志,2009,18(22):2699.
- [9] 谷华.独一味颗粒剂提取工艺的优化[J].医药论坛杂志,2009,30(17):54.
- [10] 孙辉,蒋舜媛,冯成强,等.独一味 *Lamiophlomis rotata* 野生资源现状与存在的问题[J].中国中药杂志,2012,37(22):3500.
- [11] 刘玮玮,赵亮,邸多隆,等.藏药独一味提取工艺研究[J].

- 中国中药杂志,2007,32(15):1594.
- [12] 赖先荣,向永臣,苏醒.藏药独一味提取工艺优化研究[J].中国实用医药,2008,3(33):11.
- [13] 丁新爱.独一味提取工艺研究[J].河南中医学院学报,2006,21(2):40.
- [14] 邱建国,张泉龙,尉丽力,等.独一味不同提取物工业化提取分离纯化工艺研究[J].中草药,2013,44(15):2067.
- [15] 李瑞麟.HPLC法测定独一味分散片中木犀草素的含量[J].安徽医药,2010,14(9):1029.
- [16] 王晓燕.高效液相色谱法测定独一味颗粒中木犀草素、芦丁的含量[J].中医研究,2012,25(5):69.
- [17] 李毅,舒波,张康宁.不同厂家生产的独一味制剂中木犀草素含量的测定[J].成都医学院学报,2012,7(1):44.

* 主管药师。研究方向:药物分析。电话:021-38839900。
E-mail:ycmirror@163.com

通信作者:主任药师,博士。研究方向:药物分析。电话:021-38839900。E-mail:yongjianyang@163.com

(收稿日期:2014-06-16 修回日期:2014-08-07)
(编辑:孙冰)

近年来,药用辅料对药品安全性的影响越来越引起人们的重视^[3-4]。一些国家对药品中所含金属杂质的量进行了严格规定,如欧洲药品管理局于2008年颁布了金属催化剂或金属试剂残留量限度规定的指导文件,将镍列为第一类金属,即具有显著已知的或怀疑的人体致癌性,或者具有其他显著的毒性^[5];《欧洲药典》8.0版收载的棕榈酸标准亦规定镍的限度为不得超过1 ppm^[6]。为此,笔者采用微波消解法前处理,石墨炉原子吸收光谱法测定样品,建立了测定棕榈酸中镍的新方法^[7-9]。

1 材料

AA240Z原子吸收分光光度计(配PSD120自动进样器,美国Agilent公司);MARS密闭式微波消解仪(配OmniTM12位高压聚四氟乙烯消解罐,美国CEM公司);A10纯水系统(美国Millipore公司);空心阴极灯(镍灯,日本日立公司);高纯氦气(上海成功气体工业有限公司,纯度:99.999%);AE200电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

水中镍标准物质(1.000 g/L,由上海市计量测试技术研究院提供,批号:131101);棕榈酸样品[益海(连云港)油化工业有限公司,批号:20130621-S01-04、20130621-S01-05、20130621-S01-06;泰柯棕化(张家港)有限公司,批号:3001DM99PPWB、0303DP98PPWB、0403DP98PPWA];硝酸(优级纯,由德国Merck公司提供);30%过氧化氢溶液(由上海凌峰化学试剂有限公司提供);水为去离子水。试验所用玻璃仪器使用前均用20%硝酸溶液浸泡过夜,并用去离子水冲洗干净。

2 方法与结果

2.1 工作参数

采用高温分解涂层石墨管,镍的检测波长为232.0 nm,狭缝宽度为0.2 nm,空心阴极灯工作电流强度为10 mA,扣背景方式为塞曼效应,测量模式为峰高,进样量为20 μl。石墨炉升温程序见表1。

表1 石墨炉升温程序

Tab 1 Temperature-rising program of graphite furnace

步骤	温度,℃	时间,s	气体流量,L/min	读数	阶段
1	85	5.0	0.3	否	干燥
2	100	30.0	0.3	否	干燥
3	120	10.0	0.3	否	干燥
4	800	6.0	0.3	否	灰化
5	800	20.0	0.3	否	灰化
6	800	2.0	0.0	否	灰化
7	2500	0.8	0.0	是	原子化
8	2500	3.0	0.0	是	原子化
9	2600	2.0	0.3	否	清除

2.2 溶液的制备

2.2.1 标准贮备溶液的制备 精密量取水中镍标准物质(1.000 g/L)1 ml,置于200 ml量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。精密量取5 ml,置于100 ml量瓶中,用2%硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,即得标准贮备溶液。

2.2.2 标准溶液的制备 精密量取“2.2.1”项下的标准贮备溶液1、2、3、4 ml,分别置于50 ml量瓶中,用2%硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,即得质量浓度分别为5、10、15、20 ng/ml的标准系列溶液。以2%硝酸溶液作为标准空白溶液。

2.2.3 供试品溶液的制备 取棕榈酸样品约0.25 g,精密称定,置于聚四氟乙烯消解罐内,加硝酸6 ml和30%过氧化氢溶液2 ml,盖好内盖,旋紧外套,置于微波消解仪内进行消解处

理,微波消解程序见表2。消解完毕,将内罐置电热板上缓缓加热至红棕色蒸气挥尽并近干,放冷,用水将内容物转移至25 ml量瓶中,用水洗涤消解罐数次,洗液并入量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,即得供试品溶液。另取硝酸6 ml和30%过氧化氢溶液2 ml,不加入样品,按上述操作步骤同时制备供试品空白溶液。

表2 微波消解程序

Tab 2 Program of microwave digestion

步骤	升温时间,min	温度,℃	保持时间,min	功率,kW
1	5	120	5	1.6
2	10	195	25	1.6

2.3 线性关系考察

精密量取“2.2.1”项下的标准贮备溶液0、1、1.5、2、2.5、3、4 ml,分别置于50 ml量瓶中,用2%硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,作为线性系列溶液,分别进样20 μl。每个浓度平行测定3次,取吸光度的平均值。以质量浓度(c , ng/ml)为横坐标、吸光度(A)为纵坐标进行线性回归,绘制标准曲线,得回归方程为 $A=0.00777c+0.01038$ ($r=0.9997$)。结果,镍的质量浓度在0~20 ng/ml范围内与吸光度呈良好的线性关系。

2.4 检测限和定量限

取“2.2.3”项下的供试品空白溶液,按“2.8”项下的方法连续进样20次,根据吸光度的标准偏差计算镍的最低检测浓度和最低定量浓度,并按“2.2.3”项下方法操作,计算本方法的检测限和定量限,结果分别为0.06 μg/g和0.2 μg/g。

2.5 精密度的试验

取“2.2.2”项下质量浓度为20 ng/ml的标准溶液,分别按“2.8”项下方法连续进样6次,计算其中镍的吸光度。结果,镍吸光度的RSD=1.4%,表明仪器的精密度良好。

2.6 重复性试验

取供试品(批号:0403DP98PPWA)6份,每份约0.25 g,精密称定,分别置于聚四氟乙烯消解罐内,加硝酸6 ml和30%过氧化氢溶液2 ml,精密加入“2.2.1”项下的标准贮备溶液2.0 ml,混匀,按“2.2.3”项下的方法,自“盖好内盖……”起同法制备重复性试验溶液。结果,镍吸光度的RSD=2.3%,表明本方法的重复性良好。

2.7 加样回收率试验

取供试品(批号:0403DP98PPWA)9份,每份约0.25 g,精密称定,分别置于聚四氟乙烯消解罐内,加硝酸6 ml和30%过氧化氢溶液2 ml,其中3份精密加入“2.2.1”项下的标准贮备溶液1.6 ml,3份精密加入2.0 ml,3份精密加入2.4 ml,混匀,按“2.2.3”项下的方法,自“盖好内盖……”起同法制备加样回收溶液,分别按“2.8”项下方法测定,计算加样回收率,结果见表3。

2.8 样品中镍的测定

取6批样品,按“2.2”项下方法分别制备标准空白溶液、标准系列溶液、供试品空白溶液和供试品溶液,依次进样测定,采用标准曲线法以吸光度计算样品中镍的量,结果见表4。

3 讨论

3.1 样品前处理

微波消解法具有快速高效、耗酸量少和空白值低等特点,已取代传统的湿法消解和干法灰化,广泛应用于多个分析领域^[9]。棕榈酸在水中不溶,无法采用溶解后直接进样的方式测

表3 加样回收率试验结果($n=3$)
Tab 3 Results of recovery tests($n=3$)

序号	已知含量,ng/ml	加入量,ng/ml	测得量,ng/ml	加样回收率,%	平均加样回收率,%	RSD,%
1	0.795 3	8	9.286 2	106.14		
2	0.783 4	8	9.070 9	103.59		
3	0.764 3	8	9.080 9	103.96		
4	0.768 2	10	10.750 2	99.82		
5	0.781 0	10	11.255 8	104.75	104.5	2.2
6	0.773 4	10	11.069 8	102.96		
7	0.798 0	12	13.580 6	106.52		
8	0.790 7	12	13.737 6	107.89		
9	0.781 6	12	13.323 0	104.51		

表4 样品中镍的测定结果($n=2$)

Tab 4 Determination results of nickel in samples($n=2$)

序号	批号	镍含量, $\mu\text{g/g}$
1	20130621-S01-04	未检出
2	20130621-S01-05	未检出
3	20130621-S01-06	<0.2
4	3001DM99PPWB	<0.2
5	0303DP98PPWB	未检出
6	0403DP98PPWA	<0.2

定,故改用微波消解法进行样品前处理,以硝酸和过氧化氢为氧化剂,可获得澄清透明的溶液,满足仪器测定的要求,方法准确度令人满意。消解前后分别进行预消解和赶酸操作,前者可缓解反应的剧烈程度,保证消解过程的安全;后者可降低供试品溶液的酸浓度,延长石墨管的使用寿命。

3.2 工作参数的确定

3.2.1 石墨管 按表面物质分类,石墨管主要有普通和高温分解涂层两种,前者表面空隙率高,多次使用后表面变化大、易疏松、样品易渗入、原子化效率降低,同时易产生记忆效应;而后者则表面光滑致密、样品液不易渗入、记忆效应低、使用寿命更长,更重要的是其灵敏度往往要大大高于普通石墨管^[10]。故本试验采用高温分解涂层石墨管。

3.2.2 检测波长 镍的特征谱线主要有3条,分别为232.0、351.5、352.5 nm,第1条谱线的灵敏度远高于后2条。故本试验采用232.0 nm波长进行测定。

3.2.3 石墨炉升温程序 石墨炉升温程序主要由干燥、灰化、原子化和清除等4个阶段组成,其中灰化温度和原子化温度直接影响检测灵敏度。选择合适的灰化温度,可以在不损失待测元素的前提下消除大部分干扰物质;提高原子化温度,可以提高灵敏度,但过高的温度会缩短石墨管寿命,影响试验的重复性。本试验在仪器工作站推荐的升温程序基础上适当调整,最终确定干燥温度为85~120℃,灰化温度为800℃,原子化温度为2500℃,清除温度为2600℃。

3.2.4 基体改进剂 基体改进剂能够提高灰化温度,降低或消除基体干扰,提高检测灵敏度,拓宽测定的线性范围,延长石墨管寿命,但亦可能带来诸如增加空白本底、引入外源性污染等问题,因此,选择基体改进剂时应格外慎重^[11]。本试验采用20 ng/ml的镍标准溶液,在其他参数不变的条件下分别不加基体改进剂和加0.02%硝酸镁、0.2%磷酸二氢铵混合溶液基体改进剂进行试验,结果两种方法的线性均良好。不加基体改进剂时镍的吸光度为0.166 6,空白本底的吸光度为0.010 9,检测限为0.06 $\mu\text{g/g}$;而加入基体改进剂后镍的吸光度为0.184 2,空白本底的吸光度为0.018 4,检测限为0.16 $\mu\text{g/g}$ 。故最终试

验时未使用基体改进剂。

3.3 应用前景

石墨炉原子吸收光谱法具有灵敏度高、专属性强、分析精度高、样品用量少等优点,特别适合痕量元素的限度检查,目前已经作为一种常规分析手段广泛应用于化学化工、地质矿物、金属材料、环境检测及生物样品等多个分析领域^[12-13]。本文建立了棕榈酸中催化剂镍的石墨炉原子吸收光谱测定方法,采用微波消解法进行样品前处理,同时在参考文献[8]基础上调整了对照品和供试品溶液的质量浓度,优化了标准曲线的线性范围,获得了更佳的标准曲线相关系数,大大提高了标准曲线校正的准确性。总之,该方法灵敏度高、准确、快捷,能够有效控制药用辅料棕榈酸中镍的残留量,亦可拓展到其他药物辅料的金属杂质检测。

参考文献

- [1] 安家驹.实用精细化工辞典[M].北京:中国轻工业出版社,2000:1 021.
- [2] 陈家堃,吕嘉春,宾晓农,等.镍化合物对培养人支气管上皮细胞的致癌性研究[J].环境与职业医学,2003,20(6):392.
- [3] 汪丽,贾娜,张柯良,等.我国药用辅料的现状及监管建议[J].中国药事,2013,27(7):678.
- [4] 杨锐,孙会敏,于丽娜,等.药用辅料对药品安全性的影响[J].药物分析杂志,2012,32(7):1 309.
- [5] European Medicines Agency. Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents (Doc. Ref. EMEA/CHMP/SWP/4446/2000) [EB/OL]. (2008-02-21) [2014-05-05]. <http://wenku.baidu.com/link?url=7XO6T3tQSLxbLdYeCwSiv9DLsZULoPsJr-CkjETU0sc-MjBg1K4yLbzqyYxMZIXZht7JcDDIUBSDkjwQpIio-Kd0GGcCfyIkV43YV7Ku2AJuy>.
- [6] European Directorate for the Quality of Medicines & Healthcare. *European pharmacopoeia* 8.0: volume II [S]. Strasbourg: EDQM-Council of Europe, 2014:2 956.
- [7] 程小宁,余敏灵,黄琳.石墨炉原子吸收分光光度法测定维生素C原料中微量铅、镍含量[J].中国药业,2012,21(3):12.
- [8] 李樾,贺瑞玲,石岩,等.石墨炉原子吸收光谱法测定山嵛酸甘油酯中镍的含量[J].中国药事,2012,26(5):487.
- [9] 沈梅,马安德.微波消化在药品微量元素测定中的应用[J].中国测试技术,2007,33(4):123.
- [10] 李浩,朱斌,黄宝贵.石墨炉原子吸收光谱法测定枸橼酸中的铝[J].药物分析杂志,2010,30(3):530.
- [11] 韦义拢,欧松.石墨炉原子吸收法测定尿中镍的基体改进剂优化[J].中国卫生检验杂志,2013,23(6):1 611.
- [12] 曹珺,赵丽娇,钟儒刚.原子吸收光谱法测定食品中重金属含量的研究进展[J].食品科学,2012,33(7):304.
- [13] 杨大勇,余敏灵.石墨炉原子吸收分光光度法测定阿莫西林胶囊中微量铅、镉的含量[J].中国药房,2011,22(16):1 519.

(收稿日期:2014-05-28 修回日期:2014-07-16)

(编辑:周 箫)