

# 多种前处理方法对明胶空心胶囊中铬元素进行定量分析

魏攀, 龚治湘, 张玉玺

(珀金埃尔默仪器(上海)有限公司, 上海 201203)

**摘要** 目的: 对比不同的前处理方法在明胶空心胶囊中铬元素分析中的优劣, 寻找能够提高检测效率的途径。方法: 采用 4 种不同的前处理方式即微波消解, 部分消解, 干法灰化和湿法消解, 使用石墨炉原子吸收或火焰原子吸收对 7 批次明胶空心胶囊中的铬元素定量分析。结果: 通过不同前处理方法的结果比对, 采用部分消解的方式可以将传统检测明胶空心胶囊的时间由 4 ~5h 减少到半 h 左右。结论: 部分消解的前处理方式可提升食品药品重金属快速检测能力。

**关键词:** 部分消解; 原子吸收; 明胶空心胶囊; 铬元素;

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 0254 - 1793(2012) 06 - 0 - 04

## Quantitative analysis of chromium in the gelatin empty capsules with a variety of pre - treatment methods

WEI Pan, GONG Zhi - xiang, ZHANG Yu - xi

(PerkinElmer Instruments (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 201203, China)

**Abstract Objective:** Comparing the characteristics of different pretreatment methods in analysis of chromium in the gelatin empty capsules, and looking for the special way to improve the detection efficiency. **Method:** Applying four pretreatment methods to deteriorate the sample, including microwave digestion, part digestion, dry ashing and wet digestion. Use graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) and flame atomic absorption spectrometry (FAAS) to determine Cr content in seven batches of gelatin empty capsules. **Result:** Applying part digestion pretreatment and graphite furnace atomic absorption spectrometry can use only about half an hour to complete the analysis of one sample, this method also use less acid solution consumption. **Conclusion:** Part digestion method will enhance the rapid detection of heavy metals ability of the Food and Drug.

**Key word:** part digestion, atomic absorption spectrometry, gelatin empty capsules, chromium

目前我国针对药用, 食用明胶或相关产品检测的标准除了 2010 年版药典对明胶空心胶囊专属检测要求外, 还有中华人民共和国轻工业标准, 药用明胶 QB 2354 - 2005 食用明胶 QB 4087 - 2010; 食品安全国家标准, 食品中铬的测定 GB 5009.123 - 201x 征求意见稿; 山东省地方标准, 食品中铬的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法 DB37/T 1092 - 2008 等。在众多标准中涉及到的检测方法有原子吸收<sup>[1,2]</sup>, 电感耦合等离子质谱法<sup>[3]</sup>等; 前处理方式一般均为微波消解, 但是该方法处理繁琐和耗时长。本文通过实验比对 4 种不同的前处理方式对胶囊中铬检测结果的影响, 提出部分消解前处理方法, 可以有效的压缩样品前处理时间, 快速准确检测胶囊中铬。

### 1 仪器与试剂

**1.1 仪器** PerkinElmer PinAAcle 900T 原子吸收光谱仪; PerkinElmer Optima 800DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪; Anton Paar Multiwave 3000 微波消解仪; 分析天平: 精度 0.0001; SPB 50 - 24 样品消解器; 微波马弗炉 (上海屹尧仪器科技发展有限公司); 微型多功能进样器 (专利号: ZL 2004 2 0084256.7); Lab Tech 莱伯泰科高温石墨电热板; 50 mL 石英坩埚; 50 mL 聚四氟乙烯烧杯; 15 mL 聚丙烯离心管。

**1.2 试剂** 超纯水 (Millipore, Milford, MA, USA); 浓硝酸 (苏州晶瑞化学有限公司); 氢氟酸 (苏州晶瑞化学有限公司); Triton X - 100; 铬标准溶液; 铬测定抑制剂; 样品: 7 批次明胶空心胶囊购自中国市

场。

## 2 方法

**2.1 样品微波消解石墨炉原子吸收** 称取 0.2 g 样品于微波消解罐中, 加入浓硝酸 2 mL、氢氟酸 2 mL, 置于微波消解仪中按表 1 程序进行消解。消解结束后, 将消解罐取出, 置于样品消解器上进行赶酸, 赶酸至样品溶液小于 1 mL 后, 转移使用去离子水定容至 20 mL。同法准备试剂空白。按照表 3 给出的仪器条件, 使用原子吸收光谱仪进行分析, 石墨炉升温程序见表 2。

表 1 明胶空心胶囊消解程序

Tab 1 Digestion program for gelatin empty capsule

能量 (power)	升温时间 (time of increasing temp) / min	保持时间 (holding time) /min
600W	5	10
1000 W	10	15
0	0	15

表 3 石墨炉测定胶囊壳中 Cr 分析条件

Tab 3 Instrument Parameters of graphite furnace atomic absorption spectrometry

项目 (program)	微波消解石墨炉原子吸收 (microwave digestion GFAAS)	部分消解石墨炉原子吸收 (part digestion GFAAS)
波长 (wavelength) / nm	357.87	357.87
狭缝 (slit) / nm	0.7	0.7
灯电流 (lamp current) / mA	10	10
信号类型 (signal type)	AA - BG	AA - BG
信号计算 (signal calculation)	峰面积 (peak area)	峰面积 (peak area)
积分时间 (integration time) / s	6	6
校准标样浓度 (standard concentration) / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	2, 4, 6, 8	2.5, 5, 7.5
基体改进剂 (matrix modifier)	0.3% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , 5 $\mu\text{L}$	0.3% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , 5 $\mu\text{L}$
样品体积 (sample volume) / $\mu\text{L}$	20	16
稀释液体积 (dilution volume) / $\mu\text{L}$	10	16

表 4 样品部分消解法分析胶囊壳中 Cr 石墨炉升温程序

Tab 4 Temperature raising procedure of graphite furnace in part digestion method

步骤 (step)	温度 (temp) /	升温时间 (time increasing temp) / min	保持时间 (hold time) / min	内部流量 (internal flow) / 单位	气体类型 (gas type)
1	110	5	30	250	Normal
2	130	15	30	250	Normal
3	500	15	15	50	Normal
4	1000	10	20	250	Normal
5	2500	0	6	0	Normal
6	2550	1	5	250	Normal

表 2 石墨炉升温程序

Tab 2 Temperature raising procedure of graphite furnace

步骤 (step)	温度 (temp) /	升温时间 (time of increasing temp) / min	保持时间 (hold time) /min	内部流量 (internal flow) / 单位	气体类型 (gas type)
1	110	5	30	250	Normal
2	130	15	30	250	Normal
3	1000	10	20	250	Normal
4	2500	0	6	0	Normal
5	2550	1	5	250	Normal

## 2.2 样品部分消解石墨炉原子吸收

称取 0.1 g 样品于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入浓硝酸 0.5 mL, 置于 SPB 50 - 24 样品消解器上, 120 加热 10 ~15 min 至样品完全溶解分散, 取下稍冷, 加入 0.1% Triton X - 100 (聚乙二醇辛基苯基醚) 定容至 50 mL, 按照表 3 给出的仪器条件, 使用原子吸收光谱仪进行分析, 石墨炉升温程序见表 4。

**2.3 样品干法灰化火焰原子吸收** 称取 2 g 样品于石英坩埚中, 置于马弗炉内, 700 ℃ 灰化 45 min 后, 取出冷却至室温, 分次加入浓硝酸 3 mL 溶解灰分残渣, 将其全部转移至聚四氟乙烯烧杯中, 再加入氢氟酸 2 mL, 置于石墨电热板上 180 ℃ 加热, 待残渣完全溶解后转移至聚丙烯离心管中, 用超纯水定容至 10 mL, 摇匀按表 5 仪器分析条件进行分析。同法制备试剂空白。

表 5 干法灰化火焰原子吸收测定胶囊壳中 Cr 分析条件

**Tab 5 Instrument parameters of flame atomic absorption spectrometry**

项目 (programme)	分析条件 (instrument parameters)
波长 (wavelength) / nm	357.87
狭缝 (slit/nm)	0.7
灯电流 (lamp current) / mA	10
信号类型 (signal type)	AA
延时时间 (delay time) / s	3
读数时间 (read time) / s	3
火焰 (flame)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Air
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 流量 (acetylene flux) / L · min <sup>-1</sup>	4
Air 流量 (air flux) / L · min <sup>-1</sup>	5
样品体积 (sample volume) / μL	20
标样浓度 (standard concentration) / mg · L <sup>-1</sup>	0.25, 0.5, 1.2

表 6 不同前处理方法对胶囊壳中 Cr 含量测定结果比对( ×10<sup>-4</sup> /%)

**Tab 6 Different pretreatment methods for the determination results of the Cr content in the capsule shell**

样品序列 (series)	微波消解石墨炉原子吸收 (microwave digestion GFAAS)	部分消解石墨炉原子吸收 (part digestion GFAAS)	干法灰化火焰原子吸收 (dry ashing FAAS)	湿法消解石墨炉原子吸收 (wet digestion GFAAS)	电感耦合等离子体发射光谱仪 (inductive coupling plasma emission spectrograph)
1	0.371 ±0.011	0.366 ±0.012	0.377 ±0.016	0.380 ±0.019	0.365 ±0.010
2	4.675 ±0.021	4.513 ±0.13	4.655 ±0.013	4.645 ±0.058	4.715 ±0.13
3	0.822 ±0.018	0.869 ±0.042	0.824 ±0.006	0.830 ±0.008	0.841 ±0.024
4	17.02 ±0.28	17.4 ±0.41	17.14 ±0.077	17.26 ±0.23	17.01 ±0.42
5	0.554 ±0.006	0.583 ±0.025	0.543 ±0.011	0.547 ±0.034	0.526 ±0.017
6	2.645 ±0.053	2.538 ±0.094	2.668 ±0.028	2.679 ±0.078	2.634 ±0.011
7	2.729 ±0.019	2.716 ±0.022	2.708 ±0.063	2.781 ±0.43	2.705 ±0.074

**4 讨论**

共采用了 4 种不同的前处理方式配合石墨炉或者火焰原子吸收对明胶空心胶囊中的 Cr 含量进行

**2.4 标准曲线与检出限** 按照不同前处理方法配制相应浓度的标准溶液。分别以配置的 Cr 元素的浓度 (X) 对应吸收强度 (Y) 作线性回归, 得到不同前处理方式对应的校准曲线。微波消解石墨炉原子吸收法, 部分消解石墨炉原子吸收法和干法灰化火焰原子吸收法 3 种方法的回归方程分别为:

$$Y=0.02066X+0.00146 \quad r=0.999802$$

$$Y=0.01182X \quad r=0.999304$$

$$Y=0.10425X+0.00110 \quad r=0.999598$$

部分消解石墨炉原子吸收法和干法灰化火焰原子吸收法的检出限分别为 0.042 μg · L<sup>-1</sup>, 0.0066 mg · L<sup>-1</sup>; 采用不同的前处理方法均能满足药典对明胶空心胶囊中 Cr 限量(0.0002%) 检测的需求。

**3 结果**

**3.1 样品检测结果** 按照不同样品前处理方式, 采用石墨炉原子吸收, 火焰原子吸收和电感耦合等离子体发射光谱仪对 7 批次明胶空心胶囊中的 Cr 元素进行测定, 不同方法对应的测试结果见表 6。使用电感耦合等离子体发射光谱仪对 7 批次样品的检测结果进行验证, 发现不同前处理方式或者检测方法均能得到较为一致的检测结果。其中样品 2, 4, 6, 7 均超过国家药典的限定值。

测定。不同的前处理方式对应不同的处理时间, 酸液消耗以及方法优势。特点对比见表 7。

表 7 不同前处理方式特点对比  
**Tab 7 The comparison of different pretreatments methods**

前处理方法 (pretreatment)	部分消解 (part digestion)	干法灰化 (dry ashing)	微波消解 (microwave digestion)	湿法消解 (wet digestion)
称样时间 (weighing time)			一样 (same)	
消化时间 (digestion time)	20 - 30 min	60 - 90 min	60 min(digestion) 60 - 120 min 赶酸 (remove the remaining acid)	60 - 90 min
定容时间 (constant volume time)			一样 (same)	
器皿 (vessel)	塑料管 (plastic pipe)	坩埚 (crucible) 聚四氟乙烯烧杯 (polytetra - fluoroethylene beaker) 塑料管 (plastic pipe)	聚四氟乙烯烧杯 (polytetra - fluoroethylene beaker) 塑料管 (plastic pipe)	聚四氟乙烯烧杯 (polytetra - fluoroethylene beaker) 塑料管 (plastic pipe)
酸 (acid)	0.5 mLHNO <sub>3</sub> ; 0.01 mL Triton X - 100; 2 mL HNO <sub>3</sub>	2 mL HF 2 mL HNO <sub>3</sub>	2 mL HF; 3 mL HNO <sub>3</sub> ; 2 mL HF; 1 mL HClO <sub>4</sub>	
仪器检测时间 (detection time)	3 min	3 s	3 min	3 min
优势 (advantage)	最大限度减少整个分析测试时间 (minimize the analysis of test time)	应用火焰原子吸收 (using FAAS)	依照药典要求 (follow the pharmacopoeia requirements)	提供更多辅助检测的选择 (more testing options)

#### 参考文献

- 1 YU Hui(俞辉), CHEN Chao(陈超), CHEN Yu(陈瑜). Determination of Cr in vacant capsules by graphite furnace atomic absorption spectrometry(石墨炉原子吸收分光光度法检测空心胶囊中铬元素的含量). *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志). 2006, 26(11): 1644
- 2 SHI Yan(石岩), XIAO Xin - yue(肖新月), SHI Shang - mei(石上梅), et al. Determination of chromium in commercial sources of donkey - hide glue by microwave digestion - graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. 微波消解 - 石墨炉原子吸收法测定阿

胶中铬含量. *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志). 2011; 31(8): 1527

- 3 JIA Ai - ling(贾艾玲), WANG Hong - mei(王红梅), LI Ling - ling(李玲玲). ICP - MS determination of 6 hazard elements in Colla Corii Asini(Ejiao) (电感耦合等离子体质谱法检测阿胶中 6 种有害元素的含量). *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志). 2012, 32(3): 434

(本文于 2012 年 5 月 3 日收到)