

# 电感耦合等离子原子发射光谱法测定珍珠粉、 玄明粉和炉甘石主成分元素

李丽敏, 王欣美, 季申\*, 王柯  
(上海市食品药品检验所, 上海 201203)

**[摘要]** 目的: 建立矿物药珍珠粉、玄明粉、炉甘石中主成分元素分析的电感耦合等离子原子发射光谱测定法。方法: 样品经微波消解后, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES) 分别测定珍珠粉、玄明粉、炉甘石中的钙、钠、锌元素。结果: 钙、锌、钠 3 种元素在 0~20 mg·L<sup>-1</sup> 线性关系良好( $r$  为 0.999 9~1.000 0), 重复性 RSD 分别为 1.4%, 1.5%, 0.8%; 加样回收率分别为 105.0%, 101.9%, 104.5%, 测定结果与火焰原子吸收光谱比较, 结果一致。结论: 该法简便、灵敏、可靠, 可较好的应用于矿物药及其复方制剂中的元素测定。

**[关键词]** 电感耦合等离子原子发射光谱法; 珍珠粉; 玄明粉; 炉甘石; 元素

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)21-0105-04

**[doi]** 10.11653/syfy2013210105

## Determination of Main Components Elements in Pearl Powder, Calamine and Weathered Sodium Sulfate by ICP-OES

LI Li-min, WANG Xin-mei, JI Shen\*, WANG Ke  
(Shanghai Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201203, China)

**[Abstract]** **Objective:** To develop a method for determination of the main components elements in mineral drugs such as pearl powder, calamine and weathered sodium sulfate. **Method:** Calcium in pearl powder, zinc in calamine and sodium in weathered sodium sulfate were determined by ICP-OES after the samples were digested by microwave digestion system. **Result:** Calcium, zinc and sodium have a good liner in 0-20 mg·L<sup>-1</sup> with the correlation coefficients 0.999 9-1.000 0, The RSD of repeatability for calcium, zinc and sodium were 1.4%, 1.5% and 0.8%, and the recoveries were 105.0%, 101.9% and 104.5%. The results matched the results of flame atomic absorption spectrometry. **Conclusion:** The method was simple, sensitive, and reliable. It can be applied in the determination of main components elements in pearl powder, calamine and weathered sodium sulfate and their componets.

**[Key words]** ICP-OES; pearl powder; calamine; weathered sodium sulfate; elements

炉甘石、玄明粉和珍珠粉是矿物类中药, 均收载于《中国药典》2010 年版一部, 三类药材主成分均为含不同元素的矿物, 如炉甘石主要成分为碳酸锌、玄明粉主要成分为硫酸钠; 珍珠粉的主要成分为碳酸

钙<sup>[1]</sup>。《中国药典》2010 年版一部中收载了玄明粉含量测定方法为质量法, 炉甘石含量测定方法采用容量法, 但其操作繁琐, 耗时长, 误差较大, 特别是这些矿物药作为中药复方成分时, 质量法和容量法就

**[收稿日期]** 20120218(003)

**[基金项目]** 《中国药典》2010 年版一部附录电感耦合等离子原子发射光谱法专项

**[第一作者]** 李丽敏, 副主任药师, 硕士, 从事中药质量标准研究和中药、食品中元素分析方法及标准研究, Tel: 021-3788965965-6609, Fax: 021-50798197, E-mail: Chinalilymin@yahoo. cn

**[通讯作者]** \* 季申, 主任药师, 博士, 从事中药质量标准研究、中药、天然产物代谢研究及中药安全性研究, Tel: 021-50798195, Fax: 021-50798195, E-mail: ji\_shen2006@yahoo. com. cn

不能适用于其所含元素的含量测定。由于该类矿物药应用范围少,故对其含量测定的研究较少。

近年,一些研究者采用原子吸收光谱(AAS)法对以上 3 类矿物药其进行含量测定<sup>[2-4]</sup>。AAS 仪器成本低,操作简单,但线性范围窄,且在测定钙元素必需加入镧盐或铯盐消除电离;也有研究者开发了紫外-可见分光光度法测定炉甘石中的氧化锌<sup>[5-6]</sup>,虽然操作简单,仪器成本较低,但所用锌试剂不稳定,需避光操作等给试验带来不确定因素。电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-OES)仪器虽然成本稍高,但由于具有检出限低、准确度高、线性范围宽、元素覆盖范围广、且可实现多种元素同时测定等优点,应用越来越广泛<sup>[7]</sup>。本文首次应用 ICP-OES 技术同时测定 3 种矿物药中不同元素的含量,建立了 3 种矿物药中主成分元素分析的 ICP-OES 方法,可用于该类矿物药及其复方制剂中主成分元素的含量测定。

### 1 试验部分

**1.1 仪器与试剂** OPTIMA-DV5300 型电感耦合等离子原子发射光谱仪(美国珀金埃尔默公司),Marsxp 型微波消解仪(美国 CEM 公司);Milli-Q 型超纯水系统(美国 Millipore 公司);Sartorius BT224S 型电子天平(德国 Sartorius 公司)。

硝酸(HNO<sub>3</sub>),优级纯(德国 Merck 公司);超纯水由 Millipore 公司 Milli-Q 纯水器(电阻率 18.2 MΩ·cm)制得;1.000 g·L<sup>-1</sup> 钠、锌、钙标准溶液,购自上海市计量测试技术研究院;玄明粉、炉甘石、珍珠粉均由上海华宇药业有限公司提供。

**1.2 测定条件** ICP-OES 仪器工作参数如下:RF 功率 1 300 W,雾化气流量 0.8 L·min<sup>-1</sup>,辅助气流量 0.2 L·min<sup>-1</sup>,等离子气流量 15 L·min<sup>-1</sup>,溶液提升量 15 mL·min<sup>-1</sup>,积分时间 1~20 s。各元素的分析谱线及观测方式见表 1。

表 1 各元素的分析谱线及观测方式

元素	测定波长/nm	观测方式
钠	589.592	径向
钙	422.673	径向
锌	206.200	径向

**1.3 标准溶液的制备** 取钠、钙、锌的标准溶液,用 5% 硝酸溶液制备 0,5,10,20,50 mg·L<sup>-1</sup> 的钠、钙、锌混合标准系列工作溶液。

**1.4 供试品溶液的制备** 取试样 0.05 g,精密称定,置耐高温压力微波消解罐中,加优级纯硝酸 5 mL,放置 30 min,将消解罐密封后置于高温压力

微波消解仪中,按照表 2 所示程序进行样品消解。

表 2 微波消解程序

步骤	温度/°C	升温时间/min	维持时间/min
1	初始温度 ~ 75	5	1
2	75 ~ 100	3	3
3	100 ~ 150	7	3
4	150 ~ 170	5	3
5	170 ~ 190	5	10

待消解罐冷却后,将消解液转移至 50 mL 的量瓶中,用去离子水洗涤罐盖及罐壁数次,洗液合并入量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,即得。同时制备试剂空白。

**1.5 专属性研究** 在选定测定波长处,分别对钠、钙、锌的标准溶液及各样品供试品溶液进样分析,样品在与其待测元素对照品测定波长处,均具有相同的吸收峰,供试品溶液在特征吸收峰且无其他杂峰干扰(图 1~6),方法专属性较好。

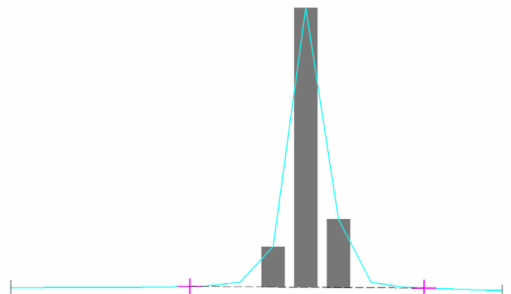


图 1 钠标准溶液(20 mg·L<sup>-1</sup>)光谱

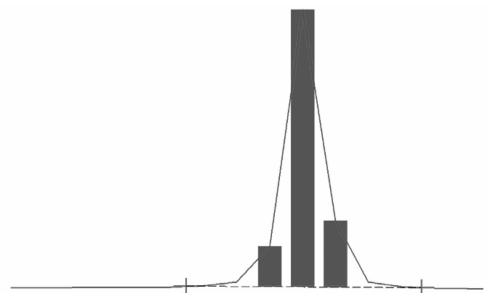


图 2 玄明粉供试品溶液光谱

## 2 结果与讨论

**2.1 样品前处理方法的选择** 在各类标准中,钠、钙、锌测定的样品前处理方法有干法灰化、湿法及微波消解法<sup>[8-9]</sup>,由于干法和湿法消解的成本较低,故其应用较广,但由于其操作繁琐、耗时长、易污染等缺点,近年来逐渐被微波消解法所代替;微波消解法消化效率高、操作简便,密闭系统不易造成元素的损失,本文采用微波消解技术,以硝酸对 3 种矿物药进

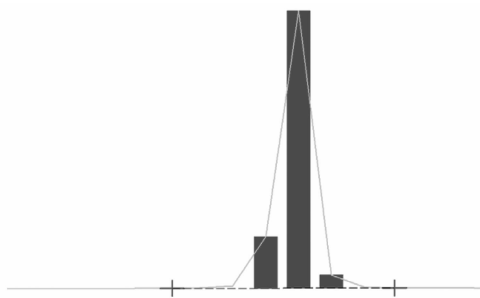
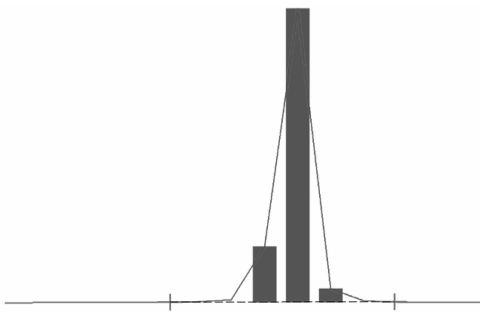
图3 钙标准溶液(20 mg·L<sup>-1</sup>)光谱

图4 珍珠粉供试品溶液光谱

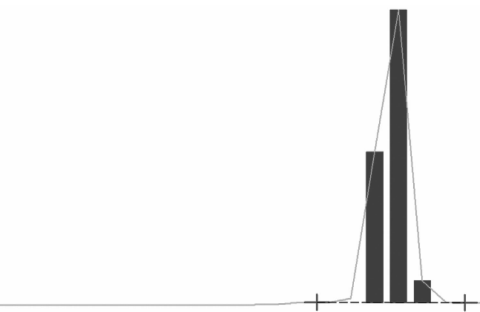
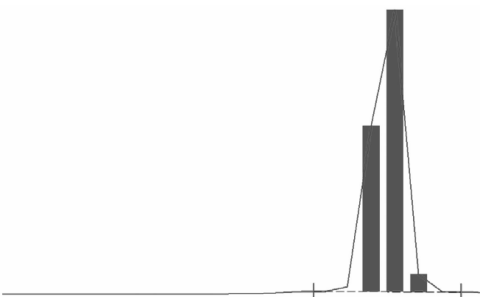
图5 锌标准溶液(20 mg·L<sup>-1</sup>)光谱

图6 炉甘石供试品溶液光谱

行消化。

**2.2 ICP-OES 测定条件的选择** ICP-OES 测定时,合适的谱线和观测方式是分析中的重要参数,本文根据样品实际对测定元素选取多条谱线进行观察,选择干扰小,灵敏度高的谱线进行分析(表1),径向观测方式进行测定。径向观测方式可有效消除碱金属和碱土金属的电离效应及基体中的干扰。如样品中某些元素含量较低,可通过使用轴向观测增加测

定灵敏度。

**2.3 线性范围考察** 取系列标准溶液,按照既定条件进样分析,以标准溶液质量浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )与相应元素的发射强度绘制标准曲线,各待测元素标准曲线及相关系数为见表3。

表3 各元素工作曲线及相关系数

元素	回归方程	相关系数
Na	$Y = 6.841X - 130.9$	1.000 0
Ca	$Y = 10.240X - 515.8$	1.000 0
Zn	$Y = 2.593X + 132.9$	1.000 0

**2.4 检测限与定量限** 在最佳实验条件下,连续测定11份空白溶液11次,以11次空白值标准偏差的3倍作为各元素检测限,以11次空白值标准偏差的10倍作为定量限。结果本方法中钠、钙、锌的检测限和定量限分别如表4所示。

表4 各元素检测限及定量限

元素	检测限 $\text{mg}\cdot\text{L}$	定量限/ $\text{mg}\cdot\text{L}$
Na <sup>-1</sup>	0.012	0.041
Ca <sup>-1</sup>	0.200	0.668
Zn	0.019	0.064

**2.5 重复性试验** 按照拟定的方法平行实验6份,测定并计算各元素的含量和RSD,结果各元素含量RSD在2.0%~6.5%,表明方法重复性良好(表5)。

表5 3种元素重复性试验

元素	No.	样品测得量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/%
Na	1	338.6	341.3	0.8
	2	344.3		
	3	338.9		
	4	342.2		
	5	339.2		
	6	344.3		
Ca	1	399.4	393.7	1.5
	2	394.8		
	3	395.5		
	4	383.0		
	5	397.8		
	6	391.9		
Zn	1	526.3	519.9	1.4
	2	525.6		
	3	514.9		
	4	524.2		
	5	507.2		
	6	521.1		

**2.6 回收率试验** 取各待测样品0.02 g按照样品中含量低、中、高浓度各一式3份,分别精密加入一定量的各元素对照品(6,8,10 mg),按照拟定的方法试验,测定并计算回收率,结果平均回收率95.0%~103.7%,说明方法准确可靠(表6)。

表 6 3 种矿物回收率试验

样品	样品 中量 /mg	测得量 /mg	对照品 加入量 /mg	回收率 /%	平均	RSD /%
玄明粉	1 8.154	14.352	6	103.322	104.5	2.4
	2 9.085	15.109	6	100.411		
	3 8.911	15.294	6	106.387		
	4 8.604	16.923	8	103.998		
	5 9.232	17.605	8	104.668		
	6 9.188	17.940	8	109.410		
	7 9.560	20.057	10	104.978		
	8 9.280	19.783	10	105.041		
	9 9.048	19.298	10	102.512		
珍珠粉	1 8.154	14.352	6	103.322	105.0	1.8
	2 9.085	15.109	6	100.411		
	3 8.911	15.294	6	106.387		
	4 8.604	16.923	8	103.998		
	5 9.232	17.605	8	104.668		
	6 9.188	17.940	8	109.410		
	7 9.560	20.057	10	104.978		
	8 9.280	19.783	10	105.041		
	9 9.048	19.298	10	102.512		
炉甘石	1 14.053	19.800	6	95.785	101.9	4.1
	2 13.762	19.925	6	102.721		
	3 13.159	19.200	6	100.689		
	4 13.325	21.125	8	97.500		
	5 14.302	22.900	8	107.469		
	6 13.991	21.863	8	98.400		
	7 12.992	23.300	10	103.077		
	8 13.881	24.350	10	104.687		
	9 13.081	23.775	10	106.943		

2.7 稳定性试验 取 2.5 项下供试品溶液,分别在 0,1,2 d 进行测定,考察溶液的稳定性,结果 3 个样品中所测的不同元素钠、锌、钙在 2 d 内溶液稳定(表 7)。

表 7 玄明粉、炉甘石、珍珠粉稳定性

样品/元素	0 d	1 d	2 d	RSD/%
	/mg·g <sup>-1</sup>	/mg·g <sup>-1</sup>	/mg·g <sup>-1</sup>	
玄明粉/Na	338.6	355.1	341.6	2.6
炉甘石/Zn	589.3	572.6	586.7	1.5
珍珠粉/Ca	399.4	408.9	398.1	1.5

结果表明,供试品溶液 2 d 内各元素含量基本保持稳定。

2.8 方法比较实验 取上述 3 个试样,用本法与火焰原子吸收光谱法进行比对实验,结果见表 8。数据表明,本法与火焰原子吸收方法的测定结果基本吻合。但在原子吸收方法中钠、钙、锌的线性范围窄,且测定钙时使用了氧化镧以消除干扰,氧化镧在

测定过程中若时间较长,易现沉积在燃烧头,造成结果偏差较大。

火焰原子吸收的线性范围较窄,测定时需要根据线性范围,将供试品溶液进行稀释,如果供试品溶液含有较高浓度的待测元素,则需要稀释倍数过大或稀释步骤增加,易造成测定误差较大。而 ICP-OES 的线性范围较宽(可达到 2~3 个数量级),因此可根据供试品中待测元素浓度范围配制合适的标准曲线,或将供试品溶液简单稀释即可,测定步骤更加简单,使操作引入误差的可能减小。

表 8 ICP-OES 法与原子吸收光谱法比对试验

样品	元素	测定值/mg·g <sup>-1</sup>	
		ICP-OES	FAAS
玄明粉	Na	341.3	340.2
珍珠粉	Ca	519.9	510.1
炉甘石	Zn	393.7	395.8

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:108,211,215.

[2] 栾成章,孙立华,王立,等. 原子吸收分光光度法测定中药玄明粉中硫酸钠的含量[J]. 山东医药工业. 1999,18(2):8.

[3] 冯振兴,陈祝军. 原子吸收分光光度法测定炉甘石洗剂中氧化锌的含量[J]. 中国现代应用药学,2010,27(9):844.

[4] 金黎明,姜波,岳玉莲,等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定市售 3 种珍珠粉中金属元素[J]. 食品与发酵工业,2011,37(8):152.

[5] 杨连菊,冯学锋,徐子芳,等. 炉甘石药材及饮片中氧化锌紫外-可见测定方法研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(22):89.

[6] 杨连菊,冯学锋,徐子芳,等. 紫外-可见分光光度法测定马应龙痔疮膏中氧化锌的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(21):60.

[7] 马强,苏琨,盛振华,等. ICP-AES 法研究不同配伍条件下白虎汤中钙离子溶出规律[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(8):86.

[8] 中华人民共和国卫生部中国国家标准化管理委员会. 中华人民共和国国家标准[M]. 北京:中国标准出版社,2003:105,651,655.

[9] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:化学工业出版社,2005:附录 48.

[责任编辑 顾雪竹]