

ICP-AES 同时测定黄连上清片中 多种微量元素的研究

张胜帮, 郭玉生, 夏碧琪

(温州大学应用技术学院, 浙江温州 325035)

摘要: 采用硝酸-双氧水-高氯酸湿法消解样品, 用 ICP-AES 同时测定中成药黄连上清片中的钾、铁、铬、砷、铅、锰、锌、铜等微量元素. 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定中成药黄连上清片中多种微量元素含量的方法. 各元素回收率为 89.4%~111.5%, 变异系数为 0.8%~4.5%. 应用本方法测定实际样品, 结果令人满意.

关键词: ICP-AES; 黄连上清片; $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HClO}_4$ 消解; 微量元素

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-309(2004)05-0066-15

中草药中微量元素含量的报道较多^[1-2], 但对于复方中成药所含多种微量元素的报道较少^[3]. 研究表明, 复方中成药中微量元素的含量与药物功效有密切关系. 黄连上清片主要成份包括黄连、大黄、栀子、黄芩、菊花、连翘、薄荷、黄柏、蔓荆子等 17 味中药, 主治功能为清热通便, 散风止痛. 用于内热火盛引起的头昏脑胀, 牙龈肿痛, 口舌生疮, 咽喉红肿, 耳痛耳鸣, 暴发火眼, 大便干燥, 小便色黄^[4].

本实验研究了用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 同时测定中成药黄连上清片中的钾、铁、铬、砷、铅、锰、锌、铜等元素的方法, 各元素回收率在 89.4%~111.5% 之间, 检测限为 $0.0003\mu\text{g/mL}\sim 0.0693\mu\text{g/mL}$, 结果良好. 同时发现黄连上清片中钾含量达到 3060mg/g , 砷含量为 5.43mg/g .

一、实验部分

(一) 仪器

IRIS DUO TJA. 双向全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国热电); BP190S 电子天平(德国 Sartorius); Milli-Q 型水纯化系统 (Millipore).

(二) 实验试剂和标准溶液

硝酸, 高氯酸, 双氧水, 铜粉, 盐酸, 氯化锌, 氯化铬, 氯化锰, 铁粉、铅粒, 以上均为 AR; 三氧化二砷, CP; 高纯水; 黄连上清片 (温州海鹤有限公司).

钾、铁、铬、砷、铅、锰、锌、铜等各微量元素标准储备液浓度均为 $1000\mu\text{g/ml}$.

(三) 实验方法

1. 消解

采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HClO}_4$ 消解法进行实验.

将中成药放入研磨中磨成粉状; 精确称取中成药 1.0000g , 置于 100ml 锥形瓶中, 加入 5ml 硝酸,

收稿日期: 2004-03-22

作者简介: 张胜帮(1964-), 男, 浙江乐清人, 副教授, 学士, 研究方向: 分析化学

放置过夜;再加 5ml 硝酸,放在电热板上加热,80℃消化 2-4 小时,然后升温至 180℃加热,蒸至近干;取下,稍冷,滴加 2ml H₂O₂,加 H₂O₂ 时需注意勿使反应太剧烈,加热,待棕色 NO₂ 烟冒尽后,再重复操作加 3-4 次(加 H₂O₂ 时必需将溶液先冷却),加 H₂O₂ 的次数可适当增减,根据溶液表面有否油脂小珠漂浮在上面,如有油脂小珠则应补加 HNO₃ 或 H₂O₂ 分解,直至没有油脂小珠后,进行下一步操作,以避免 HClO₄ 和残留的有机物发生爆炸,此时溶液为无色或浅黄绿色;加 5ml HClO₄,在 180℃下加热 1 小时,使 HClO₄ 冒烟,蒸干至 1ml 左右;将溶液冷却 1 分钟,分多次加入 3-5ml H₂O₂,每加 1ml H₂O₂,再加热至不再冒泡为止.溶液冷却后加入 15ml 高纯水,微热至溶液清亮;稍后过滤定容至 50ml 容量瓶中.同时平行做一份空白试液.

2. 测定

采用 ICP-AES 法测定,功率 1150w,频率 27.12MHz,载气流速 1.0 L/min,样品提升量 1.85 mL/min,长波段积分时间为 5s,短波段 30s;各元素测定波长:K 766.4nm、Fe 238.2 nm、Mn 259.4 nm、Pb 220.3 nm、Zn 213.8nm、As 193.7 nm、Cu 324.7 nm、Cr 359.3nm.

二、结果

(一) 精密度和检出限

空白溶液采用 HNO₃-H₂O₂-HClO₄ 消解法消解后,用 ICP-AES 法测定空白溶液 10 次,其结果的 3 倍标准偏差作为检出限.计算标准偏差和各元素的检测限,得到待测元素 As, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn 和 K 的检出限分别为 0.0693mg/ml、0.0375mg/ml、0.0069mg/ml、0.0228mg/ml、0.0003mg/ml、0.0078mg/ml、0.0057mg/ml、0.0693mg/ml,相应的变异系数依次为 4.5%, 0.8%, 3.9%, 2.7%, 1.5%, 2.1%, 4.2%, 2.1%.

(二) 试样的测定

准确称取黄连上清片粉末 1.000g,采用 HNO₃-H₂O₂-HClO₄ 消解法消解,定容为 50mL,测定结果见表 1 中.黄连上清片中各元素的含量计算结果列于表 1 中.

元素	测定值 (μg/mL)	原样含量(μg/g)
As	0.1087±0.0108	5.435
Cr	0.8848±0.0114	44.24
Cu	0.00978±0.00101	0.489
Fe	0.8956±0.0700	44.78
K	61.20±5.25	3060
Mn	0.01636±0.00090	0.818
Pb	0.01684±0.00040	0.842
Zn	0.1184±0.0067	5.920

从表 1 可知,黄连上清片中钾元素的含量很高,达到 3060mg/g.铬、铁含量也比较高.

(三) 回收率实验

准确称取黄连上清片粉末 1.000g 五份于 50mL 锥型瓶中,再在各份样品中准确加入标准液,加入量见表 2 中的标准加入量,然后置于电热板上,同样采用 HNO₃-H₂O₂-HClO₄ 消解法消解,定容至 50mL,用 ICP-AES 同时测定各元素回收率,结果如表 2.

从表 2 可以看出用 HNO₃-H₂O₂-HClO₄ 消解法消解,各元素的回收率在 89.4%~111.5%,结果良好,令人满意.

表2 回收率的测定 (n=5)

元素	标准加入量 ($\mu\text{g/mL}$)	试样 ($\mu\text{g/mL}$)	测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)
As	1.000	0.1087	1.219	110.9
Cr	2.000	0.8848	2.852	98.4
Cu	1.000	0.0098	1.080	106.9
Fe	2.000	0.8956	2.684	89.4
K	100.0	61.20	162.8	101.6
Mn	1.000	0.0164	1.131	111.5
Pb	1.000	0.0168	1.072	105.5
Zn	1.000	0.1184	1.204	108.6

三、讨论

样品 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HClO}_4$ 消解后, 采用标准加入法对本方法进行考察. 结果表明, 以 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HClO}_4$ 消解法消解, 采用 ICP-AES 法测得各元素的回收率, 各元素的回收率在 89.4%~111.5%, 结果良好, 令人满意.

参考文献

- [1] 李风, 廖振环, 丁健华等. 中草药中多种微量元素的 ICP-AES 同时测定研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(1): 58-60
- [2] 蒋淑艳, 张伟玲. 几种中草药中痕量锆的同步荧光法测定[J]. 药物分析杂志, 1999, 19(2): 91
- [3] 张奇凤, 彭珊珊, 李丽. 石墨炉法测定牛黄解毒片中中药的 As、Hg、Mo [J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(3): 392-393
- [4] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995. 440-441

Study on Determination of Inorganic Elements in Huanglian Shangqing Tablets by ICP-AES

ZHANG Shengbang, GUO Yusheng, XIA Biqi

(School of Applied Technology, Wenzhou University, Wenzhou China 325035)

Abstract: ICP-AES method was established for the determination of metal elements in Chinese medicine Huanglian Shangqing tablets. Method: Sample was digested by $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HClO}_4$. Multiplex inorganic elements were measured by ICP-AES at the same time. Results: The average recovery of the method for K, Cr, Fe, As, Pb, Mn, Zn, Cu in Huanglian Shangqing tablets were found to be 89.4%~111.5%, with relative standard deviations (RSD) of 0.8%~4.5% (n=5) for the inorganic elements. Conclusion: The method was applied to the analysis of some practical samples and the results obtained were satisfactory.

Key words: ICP-AES; Huanglian Shangqing tablets; $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HClO}_4$ digestion; Inorganic elements