

# ICP-AES法测定矿物性中药滑石粉中金属元素

**摘要:** 本文参考2010年《中国药典》，湿法消解滑石粉矿物性中药，利用全谱型ICP-AES测定了滑石粉中的金属元素。实验结果表明：各元素的相关系数  $r > 0.99992$ ，加标回收率在92.0% ~ 106.4%之间，RSD小于3.32%。该方法操作简便、快速，样品前处理简单，可以满足《中国药典》对矿物性中药中重金属的测定要求。

**关键词:** 中国药典 ICP-AES 矿物性中药 滑石粉

食品级滑石粉隶属于中药中的一味矿物性药剂，味甘淡、性寒有清热利尿，敛汗祛痱之功效。一般用于胶囊（药丸）药物中，可以稀释药剂、增加药丸表面刚性爽滑度及降低成本。

《中国药典》2010版一部对某些矿物类中药的重金属限量做了规定。滑石粉标准项下规定了砷盐 $< 2$  mg/kg，重金属限量总量 $< 40$  mg/kg。本文参考2010年《中国药典》对重金属元素测定方法规程，湿法消解滑石粉样品，采用内标法，利用岛津公司全谱直读型ICPE-9000发射光谱仪测定了样品中金属元素含量。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津ICPE-9000全谱发射光谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃材料，用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用盐酸为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品的前处理

准确称取2.0 g（精确至0.1 mg）滑石粉样品置于三角烧瓶内，缓慢加入25 mL 5%的盐酸，置于电热板上加热回流2小时，冷却，将溶液转移至100 mL容量瓶内，加入内标元素Y，浓度为1.0 mg/L，用超纯水定容至刻度，取15 mL溶液离心后取清液待测。同法制备样品空白溶液和样品加标溶液。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 仪器参数

仪器工作条件见表1。

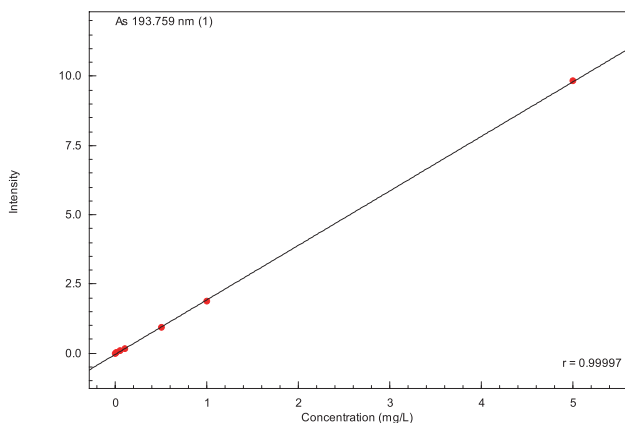
表1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	等离子气 (L/min)	辅助气 (L/min)	载气 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频功率 (kW)
轴向	同心	Mini	旋流	10	0.6	0.5	27.12	1.2

## 2.2 标准曲线

配制各元素的混合标准溶液，加入内标Y，其浓度为1.0 mg/L，用1.25%的盐酸定容至50 mL，混合标准溶液浓度系列为0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.50, 1.0, 5.0 mg/L。

各元素标准曲线见图1~ 16。

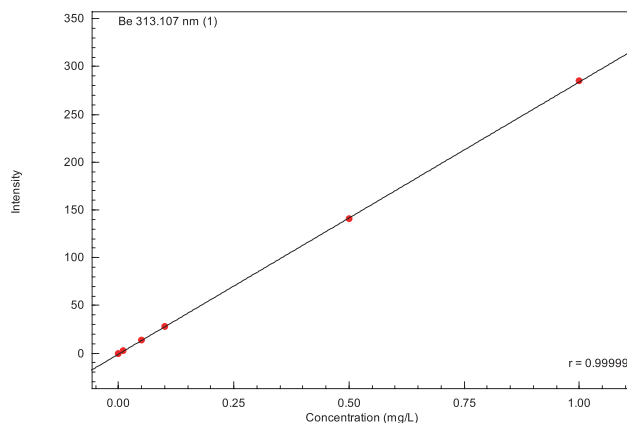


计算公式:  $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

系数: a = 0.0000000 c = 0.5079415 权重: 无  
b = 0.0000000 d = 0.0117220 零截距: 无  
检出限(3σ) = 0.0103868 定量下限(10σ) = 0.0346225

R=0.99997

图1 As元素的标准曲线

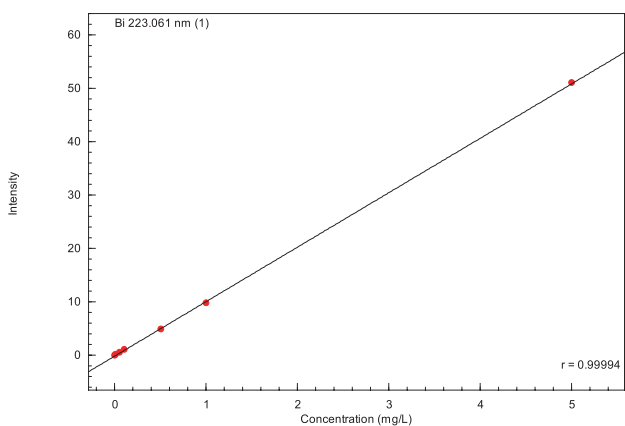


计算公式:  $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

系数: a = 0.0000000 c = 0.0035107 权重: 无  
b = 0.0000000 d = 0.0015304 零截距: 无  
检出限(3σ) = 3.636720e-004 定量下限(10σ) = 0.0012122

R=0.99999

图2 Be元素的标准曲线

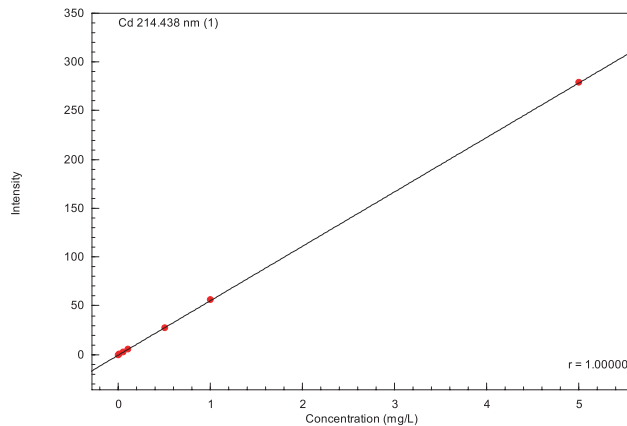


计算公式:  $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

系数: a = 0.0000000 c = 0.0981199 权重: 无  
b = 0.0000000 d = 0.0059755 零截距: 无  
检出限(3σ) = 0.0090296 定量下限(10σ) = 0.0300986

R=0.99994

图3 Bi元素的标准曲线

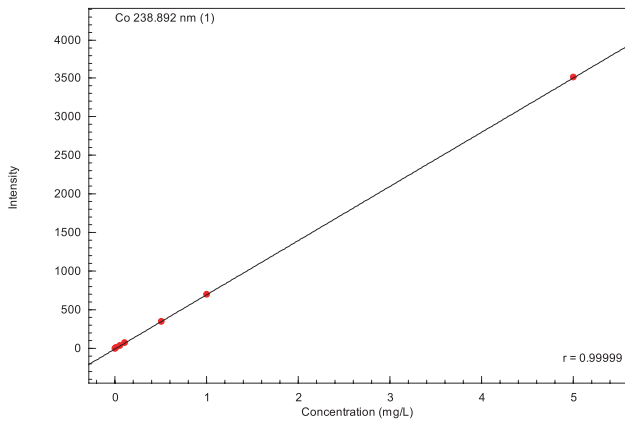


计算公式:  $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

系数: a = 0.0000000 c = 0.0179216 权重: 无  
b = 0.0000000 d = -0.0012462 零截距: 无  
检出限(3σ) = 0.0010565 定量下限(10σ) = 0.0035216

R=1.00000

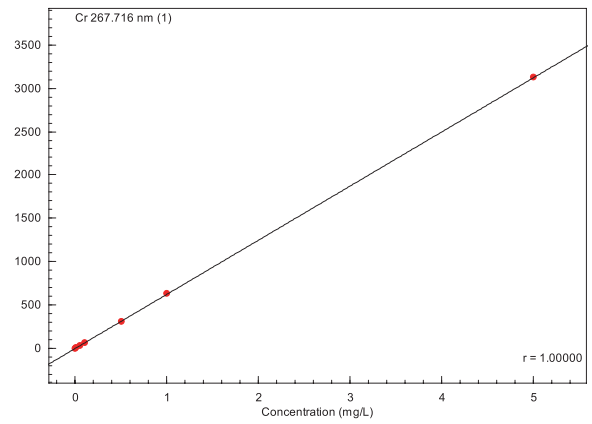
图4 Cd元素的标准曲线



计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数:  $a = 0.0000000$   $c = 0.0014217$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = 0.0060678$  零截距: 无  
 检出限( $3\sigma$ ) =  $5.661353e-004$  定量下限( $10\sigma$ ) =  $0.0018871$

R=0.99999

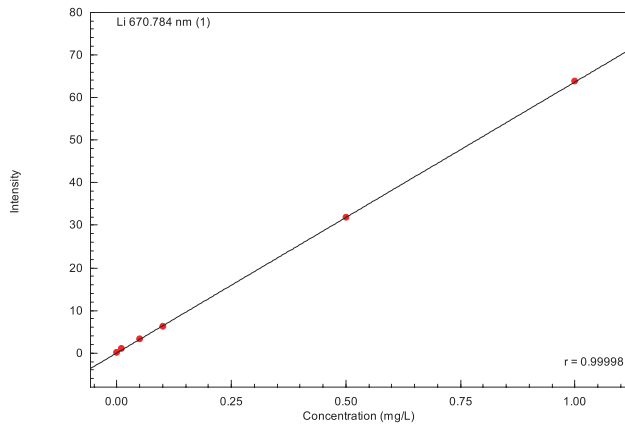
图5 Co元素的标准曲线



计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数:  $a = 0.0000000$   $c = 0.0015986$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = -0.0011438$  零截距: 无  
 检出限( $3\sigma$ ) =  $6.534126e-004$  定量下限( $10\sigma$ ) =  $0.0021780$

R=1.00000

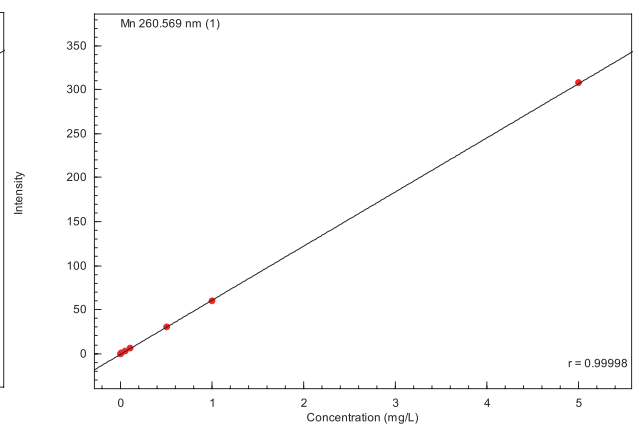
图6 Cr元素的标准曲线



计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数:  $a = 0.0000000$   $c = 0.0157276$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = -0.0023482$  零截距: 无  
 检出限( $3\sigma$ ) =  $0.0017836$  定量下限( $10\sigma$ ) =  $0.0059454$

R=0.99998

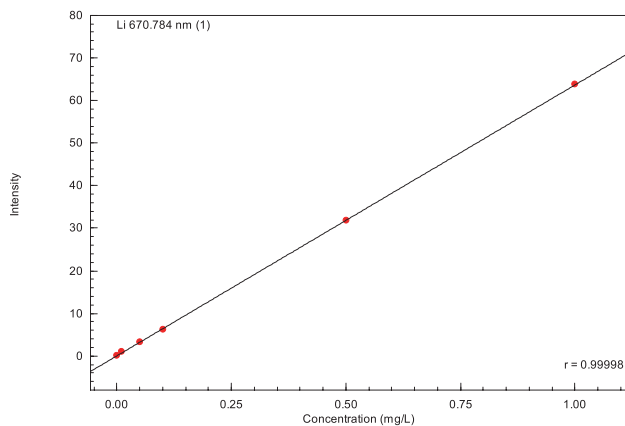
图7 Li元素的标准曲线



计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数:  $a = 0.0000000$   $c = 0.0162406$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = 0.0049412$  零截距: 无  
 检出限( $3\sigma$ ) =  $1.161491e-004$  定量下限( $10\sigma$ ) =  $3.871637e-004$

R=0.99998

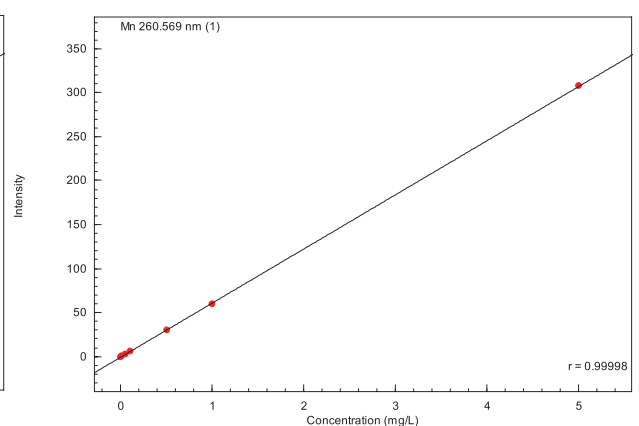
图8 Mn元素的标准曲线



计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数:  $a = 0.0000000$   $c = 0.0157276$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = -0.0023482$  零截距: 无  
 检出限( $3\sigma$ ) =  $0.0017836$  定量下限( $10\sigma$ ) =  $0.0059454$

R=0.99999

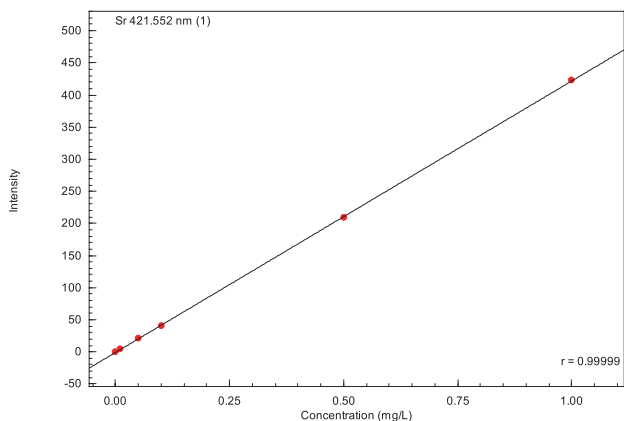
图9 Ni元素的标准曲线



计算公式:  $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$   
 系数:  $a = 0.0000000$   $c = 0.0162406$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = 0.0049412$  零截距: 无  
 检出限( $3\sigma$ ) =  $1.161491e-004$  定量下限( $10\sigma$ ) =  $3.871637e-004$

R=0.99997

图10 Pb元素的标准曲线

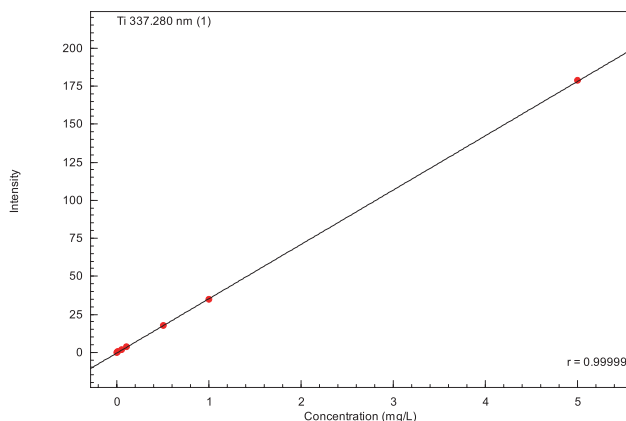


计算公式:  $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

系数:  $a = 0.0000000$   $c = 0.0023663$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = 3.383442e-004$  零截距: 无  
 检出限( $3\sigma$ ) = 0.0013707 定量下限( $10\sigma$ ) = 0.0045690

R=0.99999

图11 Sr元素的标准曲线

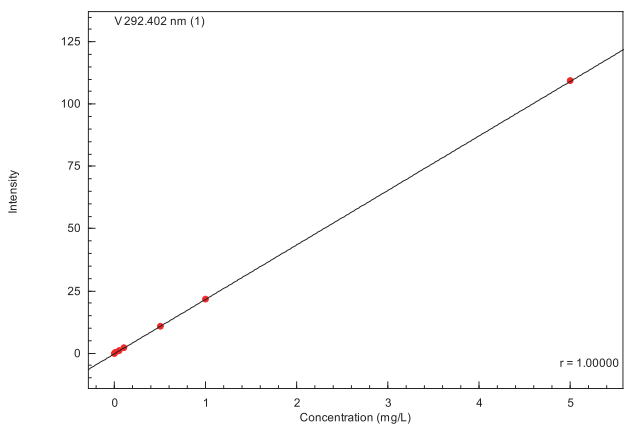


计算公式:  $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

系数:  $a = 0.0000000$   $c = 0.0279878$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = 0.0025998$  零截距: 无  
 检出限( $3\sigma$ ) = 7.770484e-004 定量下限( $10\sigma$ ) = 0.0025902

R=0.99999

图12 Ti元素的标准曲线

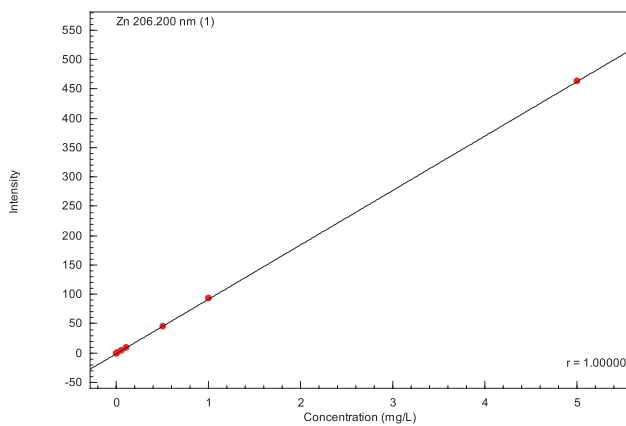


计算公式:  $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

系数:  $a = 0.0000000$   $c = 0.0457175$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = 4.818636e-004$  零截距: 无  
 检出限( $3\sigma$ ) = 5.244896e-004 定量下限( $10\sigma$ ) = 0.0017483

R=1.00000

图13 V元素的标准曲线



计算公式:  $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$

系数:  $a = 0.0000000$   $c = 0.0107863$  权重: 无  
 $b = 0.0000000$   $d = 3.184225e-004$  零截距: 无  
 检出限( $3\sigma$ ) = 8.903838e-004 定量下限( $10\sigma$ ) = 0.0029679

R=0.99992

图14 Zn元素的标准曲线

由各元素的标准曲线可以看出, 在0.00 ~ 5.0 mg/L浓度范围内, 各元素标准曲线有着良好的线性关系, 相关系数为r在0.99992~1.00000之间。

## 2.4 谱线轮廓图

各元素谱峰轮廓见图17~ 33。

As 193.759 Best  
条件1

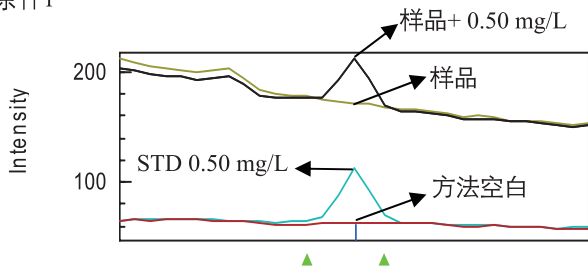


图15 As谱峰轮廓图

Be 313.107 Best  
条件1

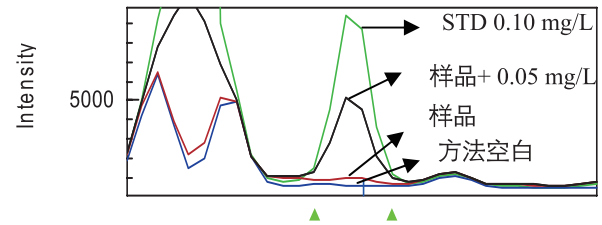


图16 Be谱峰轮廓图

Bi 223.061 Best  
条件1

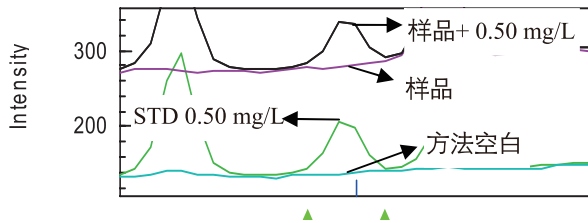


图17 Bi谱峰轮廓图

Cd 214.438 Best  
条件1

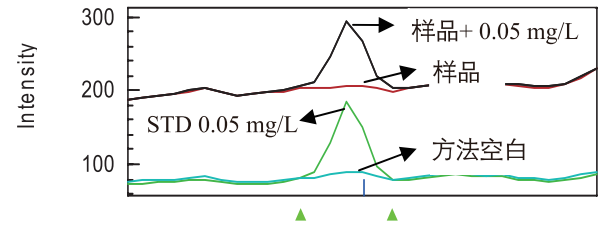


图18 Cd谱峰轮廓图

## 2.5 方法检出限

按照实验方法，对空白溶液重复测定10次，取3倍强度的标准偏差除以曲线斜率求得各元素在溶液中的检出限；取10倍强度的标准偏差除以曲线斜率求得各元素在溶液中的测定下限；根据样品的称样量及定容体积，求得该方法的检出限及方法测定下限，见表2。

表2 各元素的检出限和测定下限

分析元素	分析波长 (nm)	溶液检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	溶液测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	方法检出限 (mg/kg)	方法测定下限 (mg/kg)
As	193.759	10.39	34.62	0.52	1.73
Be	313.107	0.36	1.21	0.02	0.06
Bi	223.061	9.02	30.1	0.45	1.51
Cd	214.438	1.06	3.52	0.05	0.18
Co	238.892	0.57	1.89	0.03	0.09
Cr	267.716	0.59	1.96	0.03	0.10
Li	670.784	1.78	5.95	0.08	0.26
Mn	260.569	0.12	0.39	0.01	0.02
Ni	231.604	0.75	2.49	0.04	0.12
Pb	220.353	2.72	9.08	0.14	0.45

Sr	421.552	1.37	4.57	0.07	0.23
Ti	337.28	0.78	2.59	0.04	0.13
V	292.402	0.52	1.75	0.03	0.09
Zn	206.2	0.89	2.97	0.04	0.15

## 2.6 分析结果

应用本方法测定市购矿物药样品，每个样品重复测定3次，其结果见表3。

表3 分析结果

元素	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD( n=3 ) (%)	样品含量 (mg/kg)	元素	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD( n=3 ) (%)	样品含量 (mg/kg)
As	N.D	--	N.D	Mn	477	0.43	26.65
Be	3.80	0.34	0.19	Ni	33.20	1.35	1.65
Bi	N.D	--	N.D	Pb	30.30	2.28	1.50
Cd	N.D	--	N.D	Sr	168	0.30	8.32
Co	34.40	0.79	1.70	Ti	1224	0.30	56.1
Cr	89.70	0.65	4.44	V	62.10	0.27	3.08
Li	67.90	1.78	3.36	Zn	17.00	1.43	0.84

## 2.7 方法准确度和精密度实验

为了验证本方法的准确性，以同样的方法进行前处理，称取滑石粉平行样2份，分别向其中加入2.5 mg/kg和25 mg/kg的混合标准溶液，对滑石粉样品进行加标回收率实验；并对同一样品重复测定3次，确定方法的精密度，其结果见表4。

表4 样品加标回收率和精密度

元素 名称	添加前 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	添加后 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	元素 名称	添加前 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	添加后 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
As	N.D	2.5	2.32	92.6	3.32	Mn	26.7	--	--	--	--
		25	26.1	104.4	1.06			25	51.3	98.6	0.81
Be	0.19	2.5	2.53	101.3	1.36	Ni	1.65	2.5	4.19	101.6	0.
		25	25.9	103.7	0.94			25	26.7	100.2	0.35
Bi	N.D	2.5	2.42	96.7	2.40	Pb	1.50	2.5	3.80	92.0	0.76
		25	25.2	100.7	1.41			25	25.30	95.2	0.13
Cd	N.D	2.5	2.30	92.2	1.45	Sr	8.32	2.5	10.9	103.2	0.35
		25	24.2	96.9	0.69			25	33.9	102.3	0.10
Co	1.70	2.5	4.14	97.6	0.87	Ti	56.1	--	--	--	--
		25	26.3	98.4	0.18			25	82.0	103.6	0.85
Cr	4.44	2.5	6.95	100.4	0.47	V	3.08	2.5	5.74	106.4	0.65
		25	30.4	103.8	0.23			25	27.9	99.3	0.66
Li	3.36	2.5	5.98	104.8	2.20	Zn	0.84	--	--	--	--
		25	28.3	99.8	1.54			25	25.7	99.4	0.85

实验结果表明，矿物药品各元素加标回收率在92.0%~106.4%之间；相对标准偏差小于3.32%，即该方法的实验数据准确可靠。

### 3. 结论

采用岛津公司电感耦合等离子体发射光谱ICPE-9000测定矿物药中金属元素含量，各元素线性关系及重复性良好，定量准确。线性相关系数在0.99956~1.0000，加标回收率在92.0%~106.4%之间，RSD小于3.32%。该方法操作简便、快速，样品前处理简单，可以快速测定矿物性中药中金属元素含量。