

ICP-AES 测定葡萄糖酸钙中 Pb、As、Cd 等 9 个杂质元素

胡洁 方卫 赵云昆^①

(昆明贵研铂业股份有限公司检测中心 昆明市 650221)

摘要 本文应用 ICP-AES 直接测定了葡萄糖酸钙中的 Pb、As、Cd 等 9 个杂质元素, 对样品的消解方法、基体和酸介质的影响等进行了讨论。用基体匹配法消除钙基体的干扰, 9 个杂质元素测定的测定范围为: Pb 0.0008%—0.08%, Cu、Mg 0.0001%—0.01%, 其余元素 0.0003%—0.03%。加标回收率为 95.8%—100.0%, 相对标准偏差为 0.16%—3.61%。

关键词 电感耦合等离子体-原子发射光谱法, 葡萄糖酸钙, 杂质元素, Pb, As, Cd。

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2006)05-1031-04

1 前言

钙是体内含量最大的无机物, 是维持人体神经、肌肉、骨骼系统、细胞膜和毛细血管通透性等正常功能所必需的。钙离子还是许多酶促反应的重要激活剂, 对许多生理过程也是必需的, 如神经冲动传递、平滑肌和骨骼肌的收缩、肾功能、呼吸和血液凝固等。人体所需要的钙, 除从日常饮食进行补充外, 还有一些单独补钙方式, 其中葡萄糖酸钙口服液、葡萄糖酸钙片、葡萄糖酸钙含片、葡萄糖酸钙注射液等是最常用的几种。作为补品或药物, 其主要成分及其杂质含量必须有严格的控制, 尤其是 Pb、As、Cd 等对人体有害的重金属元素。从目前所查阅到的资料来看, 还没有一个完整的同时测定葡萄糖酸钙中多个杂质元素的方法, 药典所用方法^[1,2]是滴定法、分光光度法和色谱法等几种手段相结合, 对砷盐、铁盐、重金属盐等项目进行测定^[1,2], 涉及的方法多且不能很好的满足要求。本文用无机酸消解样品、基体匹配消除干扰、ICP-AES 同时测定 Pb、As、Cd、Cu、Ni、Cr、Fe、Ni、Mg 等 9 个杂质元素。方法便捷、准确, 基本能满足原料药和成品药检测的要求。

2 实验部分

2.1 仪器和主要试剂

ICPQ-1012 型多道等离子体光谱仪(日本岛津公司);

仪器工作条件: 入射功率 1.0W, 反射功率小于 5W; 氩气流量(L/min): 冷却气 12、辅助气 1.0、载气 0.85; 观察高度为感应圈上方 15mm; 积分时间 20s; 每次测量积分 3 次; 玻璃气动雾化器。

分析波长见表 1。

^① 联系人, 电话: (0871) 8316562(办); 手机: (0) 13064268543; E-mail: ykzhao@sohu.com

作者简介: 胡洁(1979—), 女, 安徽省砀山县人, 在读硕士研究生, 研究方向: 贵金属冶金分析。

方卫(1965—), 女, 贵州省清镇市人, 高级工程师, 主要从事贵金属检测分析工作。

赵云昆(1965—), 男, 云南省大理市人, 研究员, 主要从事贵金属催化剂分析。

收稿日期: 2006-06-19; 接受日期: 2006-07-11

表 1 元素的分析波长

元素	As	Zn	Cr	Pb	Cd	Ni	Fe	Mg	Cu
分析线(nm)	193.759	202.548	205.552	220.353	226.502	231.604	259.940	279.553	324.754

所用试剂均为优级纯,实验用水为亚沸蒸馏器制备的超纯水;葡萄糖酸钙原料药由昆明贵金属研究所制备;葡萄糖酸钙片剂(江苏黄河药业股份有限公司)、弘泰牌葡萄糖酸钙颗粒冲剂(哈尔滨儿童制药厂)、灵泰葡萄糖酸钙口服液(牡丹江灵泰药业股份有限公司)、三精牌葡萄糖酸钙口服液(哈药集团三精制药有限公司)为市售成品药。

2.2 标准溶液的配制

标准储备液:9元素均采用光谱纯或高纯氧化物、金属或盐类配制成 1.000mg/mL 的单元元素溶液,均为 10%(V/V)的 HCl 介质。

混合标准工作溶液用单元元素的标准储备液配制混合标准溶液系列,其浓度见表 2。

上述标准均为 10%(V/V)的 HCl 介质,并且每一个混合标准溶液中含有与样品溶液同量的 Ca,即 4.0mg/mL。

2.3 样品的处理

葡萄糖酸钙原料药、葡萄糖酸钙片和葡萄糖酸钙颗粒剂用玛瑙乳钵研细后称取。葡萄糖酸钙口服液用移液管移取。

准确称取相当于 1.00g 钙的葡萄糖酸钙粉样或移取相当于 1.00g 钙的口服液于 150mL 烧杯中,加入 5mL HNO₃、2mL HClO₄,于电热板上低温加热消解,至溶液变无色澄清,有少量白烟冒出时止,取下并冷却至室温,加入 2.5mL HCl,转入 25mL 容量瓶中,以水定容。

3 结果与讨论

3.1 样品预处理方法的选择

药典上用炽灼残渣法或用浓硫酸消解法处理样品^[1,2],这两种方法都费时且条件不太容易控制。采用灼烧灰化处理,由于在加热过程中热膨胀极其严重,样品散落不好收集,容易造成样品损失。采用湿法消解可避免此问题^[3,4]。通过实验,选择用 HNO₃和 HClO₄来消解样品。

3.2 酸度对各元素测定的影响

实验发现:HCl 介质在 0—20%(V/V)的范围内,HClO₄ 介质在 4%—10%(V/V)范围内对各元素的测定强度几乎没有影响。HNO₃ 介质在 5%—20%(V/V)范围内,当硝酸浓度增大时除 Mg 和 Zn 强度增大外其他几个元素的强度均稍微降低。为充分消解样品,选择加入 5mL HNO₃和 2mL HClO₄,而样品溶液最终测定介质选用 10% HCl(V/V)。

3.3 基体钙对待测元素的光谱干扰及消除方法

由于消解后的样品溶液中存在大量的钙,考察了其

对杂质元素测定的干扰情况,见图 1。从图 1 中可以看出:随着 Ca 浓度从 0—5mg/mL 的增加,As

表 2 混合系列标准液中各元素的浓度值(μg/mL)

元素名称	STD-4	STD-3	STD-2	STD-1
Pb	0	0.3	3.0	30.0
Fe	0	0.1	1.0	10.0
As	0	0.1	1.0	10.0
Ni	0	0.1	1.0	10.0
Cd	0	0.1	1.0	10.0
Cu	0	0.05	0.5	5.0
Ni	0	0.1	1.0	10.0
Mg	0	0.05	0.5	5.0
Cr	0	0.1	1.0	10.0

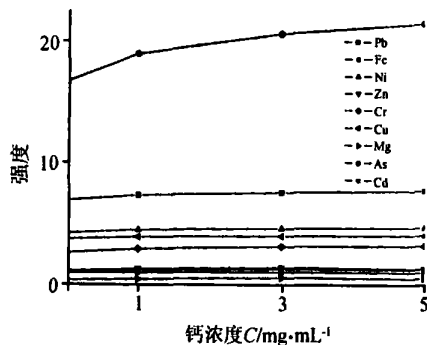


图 1 钙基体干扰情况

的测定强度值几乎成正比增加, Ca 对 As 存在谱线叠加干扰; 而 Cr、Pb 的强度值略有上升, 可能存在谱线羽翼的叠加干扰或物理干扰(粘度等所引起); 其余元素只存在很轻微的干扰, 可以忽略不计。对上述干扰, 本实验通过在标准溶液中加入与样品溶液等量的钙进行基体匹配消除。

3.4 方法的检出限

在仪器最佳工作条件下, 以低浓度的混合标准溶液重复测定 11 次, 用测得的各元素标准偏差的 3 倍计算各元素的检出限, 并与文献值作比较, 一并列入表 3 中。

表 3 测得各元素的检出限并与文献值比较 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

元素	Pb	Fe	Ni	Zn	Cr	Cu	Mg	As	Cd
检出限	0.074	0.021	0.102	0.060	0.025	0.030	0.0067	0.060	0.021
文献值	0.054	0.0062	0.015	0.004	0.0061	0.0054	0.0002	0.053	0.034

3.5 方法的精密度

平行称取同一份样品共 6 份, 在上述选定的条件下进行处理测定, 计算各元素测定的精密度, 结果见表 4。

表 4 样品中各元素测定的精密度 (%)

元素	Pb	Fe	Ni	Zn	Cr	Cu	Mg	As	Cd
RSD	3.33	1.80	0.42	0.43	3.61	0.62	2.09	0.23	0.16

3.6 加标回收试验

平行称取样品两份, 向其中一份加入混合标准液, 与上述条件下同时处理测定, 计算其回收率, 结果见表 5。

表 5 样品加标回收 (μg)

元素	Pb	Cu	Fe	Ni	Zn	Cr	Mg	As	Cd
加入值	37.50	6.25	12.50	12.50	12.50	12.50	62.50	12.50	12.50
测定值	36.07	6.00	12.38	12.06	11.98	12.16	62.49	12.04	11.99
回收率(%)	96.2	96.0	99.0	96.5	95.8	97.3	100.0	96.3	95.9

3.7 样品测定结果

按样品处理方法, 对 5 种样品测定的结果列入表 6 中。

表 6 试样中杂质元素的测定含量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)

测定对象	Fe	Mg	Pb	As	Cd	Ni	Cr	Cu	Zn
葡萄糖酸钙原料	16.5	51.6	< 7.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 1.2	< 2.5
钙片	23.4	528.3	< 7.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 1.2	< 2.5
弘泰颗粒剂	13.2	29.6	< 7.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 1.2	< 2.5
灵泰口服液	30.5	272.6	< 7.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 1.2	< 2.5
三精口服液	15.8	96.6	< 7.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 1.2	< 2.5

4 结论

采用湿法消解样品、基体匹配法消除钙基体的干扰、ICP-AES 法同时测定葡萄糖酸钙系列药品中 9 个杂质元素含量, 方法简便、快速, 能基本满足生产原料药和成品药分析的要求。

参考文献

- [1] 马广慈主编. 药物分析方法与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] 中华人民共和国药典委员会编. 中华人民共和国药典. 二部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 刘伟, 方卫. ICP-AES 法测定高甲醚中 Cu、Pb、Zn、As、Pd 和 Cd[J]. 光谱实验室, 2002; 19(3): 377-378.

[4] 钟汉鹏,汪静玲.植物组织中微量元素的 ICP-AES 法测定[J].光谱实验室,1991,8(3):33—35.

Determination of 9 Elements in Calcium Gluconate by ICP-AES

HU Jie FANG Wei ZHAO Yun-Kun

(Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, P. R. China)

Abstract Nine elements in calcium gluconate were simultaneously determined with ICP-AES. Major constituent interference was calibrated by matrix matching. The dissolution methods of samples, and the effects of matrix and acid conditions were also discussed. The detection ranges are 0.0008%—0.08% for Pb, 0.0001%—0.01% for Cu, and Mg, and 0.0003%—0.03% for As, Cd, Ni, Cr, Fe, Ni. The recoveries are in the range of 95.8%—100.0%. The relative standard deviation are in the range of 0.16%—3.61%. The Results are satisfactory.

Key words ICP-AES, Calcium Gluconate, Impurity Elements, Pb, As, Cd.

致本期及以往各期每篇论文的联系 人 拟赠《光电光谱分析》一书的通知

各有关同志:

《光电光谱分析》是我们编辑出版的一套丛书,共分4册(净重1.7kg),主要内容如下文所述。如果你认为对你有参考价值的话,可以赠送你一套(邮资自付,普通印刷品8元,挂号另加3元,请用邮票支付),有意者来信告知收件人和详细地址,同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

2006年9月25日

电话:(010)62452937, 电邮:gpsys@263.net; gpsys81@citiz.net; gpsysh@public.sti.ac.cn,

联系地址:北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,邮编:100095

《光电光谱分析》主要内容如下:

本书(增刊)由周开亿主编,韦雅文、谢荣厚等为技术顾问。由《光谱实验室》编辑部编辑,已出版。1套4册,16开,共1236页,185万字。

第1册:光电光谱分析原理,30万字。论述了光电光谱分析的特点和应用范围、激发光源、分光系统、接收系统、计算机、定量分析方法、数据处理等。主要执笔者为南开大学翁永和教授。

第2册:光电光谱仪,70万字。介绍了国产的和进口的(美、英、日、德、瑞士等国)光电光谱仪的仪器结构,特点,功能,软件,日常操作等。由各个公司提供材料,主要执笔者有长城铝业公司金海泉高级工程师、贵阳钢厂李锦光高级工程师、华山机械厂郝庚民高级工程师、天津师范大学高宝岩副教授、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、大连耐酸泵厂王春德高级工程师、钢铁研究总院谢荣厚教授等。

第3册:光电光谱分析方法和应用,65万字。其中有钢铁分析、有色金属分析、地质物料分析、化工环保试样分析、同位素分析等。主要执笔者由钢铁研究总院韦雅文高级工程师、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师、河南岩石矿物测试中心陈方伦高级工程师、北京铀矿地质研究所谭世源高级工程师、复旦大学杨之昌教授等。

第4册:附录.光电光谱分析简明手册,20万字。介绍了从事光电光谱分析常用的物理-化学常数,常用分析线波长,谱线和背景干扰状况,试样化学处理方法,计量单位的换算等。由沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师编写,中国科学院物理研究所赵玉珍研究员等审校。

本书(增刊)比较全面地总结了三十年来我国光电光谱分析工作的经验,比较集中地反映了各种高新技术和电子计算机在光谱分析中的应用,是理论与实际密切结合并兼有手册性的著作。

《光电光谱分析》1套4册,价值110元。