

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2020.19.013

滑石粉酸中可溶物元素组分与产地的关系*

余少文¹, 陈蕾², 陈英^{1△}

(1. 广东省药品检验所, 广东 广州 510700; 2. 国家药典委员会, 北京 100061)

摘要:目的 探讨滑石粉酸中可溶物元素组分与产地的关系。方法 通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对滑石粉酸中可溶物多种元素进行分析,并以各元素含量为变量进行聚类分析。结果 滑石粉酸中可溶物元素组分含量与滑石粉的产地有明显相关性。结论 滑石粉酸中可溶物元素组分具有明显的产地差异。

关键词:酸中可溶物;元素组分;电感耦合等离子体质谱;聚类分析

中图分类号:R932;R286.76

文献标识码:A

文章编号:1006-4931(2020)19-0046-04

Relationship Between Impurity Element Components of Acid-Soluble Substance Test and the Geographic Origin of Talc

YU Shaowen¹, CHEN Lei², CHEN Ying¹

(1. Guangdong Institute for Drug Control, Guangzhou, Guangdong, China 510700; 2. Chinese Pharmacopoeia Commission, Beijing, China 100061)

Abstract: Objective To discuss the relationship between impurity element components of acid-soluble substance test and the geographic origin of talc. **Methods** Inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) method was applied to analyze the components of elements in acid-soluble substances in talc; clustering analysis with the content of each element as a variable was conducted. **Results** The classification of the content of acid-soluble element components in talc showed a corresponding relationship with the geographic origin of talc. **Conclusion** The concentrations of the impurity elements in acid-soluble substances of talc are varied according to geographical region.

Key words: acid-soluble substance; element components; inductively coupled plasma mass spectrometry; cluster analysis

滑石粉是一种天然矿物成分,在各行业均有广泛应用^[1]。其主要成分为含水硅酸镁,以及少量的碳酸钙、碳酸镁、氧化铝、氧化铁等杂质^[2-3]。聚类分析是根据个体的一个或多个变量的值将其进行分组的手段,可用于描述、衡量不同数据源间的相似性,并对数据源进行分类分析^[4],可用于评价各类不同产地来源的食品、中药、农产品、矿物质等^[5-9]。本研究中采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对不同产地的药用级滑石粉元素成分进行分析,并对滑石粉不同元素的测定结果进行聚类分析,考察不同产地的滑石粉元素组成的地域差异情况。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Agilent 7900 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 Agilent 公司); Milli-Q 纯水处理系统(美国 Millipore 公司); CP 225D 型电子分析天平(德国 Sartorius 公司,精度为十万分之一); 0.45 μm 微孔滤膜(天津市津腾实验设备有限公司); VB24 型智能样品处理器(Labtech Ltd.)。

1.2 试剂

钙(Ca)标准液(含量为 1 000 μg/mL,批号为

18080863), 镁(Mg)标准液(含量为 1 000 μg/mL,批号为 18080863), 铁(Fe)标准液(含量为 1 000 μg/mL,批号为 18081463), 重金属混合标准液(含量为 1 000 μg/mL,批号为 16D7022), 钪(Sc)标准液(含量为 1 000 μg/mL,批号为 17011763), 锗(Ge)标准液(含量为 1 000 μg/mL,批号为 18070278), 铟(In)标准液(含量为 1 000 μg/mL,批号为 18081363), 铋(Bi)标准液(含量为 1 000 μg/mL,批号为 18101135), 均购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院; 优级纯盐酸(广州化试剂厂,批号为 20170904-1); 水为去离子水; 滑石粉来源与生产厂家见表 1。

表 1 样品来源与生产厂家

样品编号	来源	生产厂家
1#~3#	进口企业 1	南方 A 厂
4#~7#	南方 A 厂	南方 A 厂
8#~10#	国内中药厂 1	南方 B 厂
11#~12#	进口企业 1	意大利 C 厂
13#~14#	进口企业 2	意大利 C 厂
15#~16#	南方 B 厂	南方 B 厂
17#~18#	进口企业 2	法国 D 厂
19#	进口企业 3	意大利 C 厂

*基金项目:广东省中医药局科研项目[20201040]。

第一作者:余少文,女,大学本科,主管药师,研究方向为药物分析,(电子信箱)14939810@qq.com。

△通信作者:陈英,女,硕士研究生,主任药师,研究方向为药物及药用辅料质量,(电子信箱)764162739@qq.com。

2 方法与结果

2.1 测定条件^[10-11]

ICP-MS 工作参数:射频功率为 1 550 W;等离体氩气流速为 15 L/min;雾化气流速为 1.0 mL/min;雾化室温度为 2 ℃。

2.2 溶液制备

取样品约 1 g,精密称定,置具塞四氟乙烯管中,精密加入稀盐酸 20 mL,50 ℃加热 30 min,用 0.45 μm 微孔滤膜滤过,精密量取续滤液 10 mL,置 50 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(1→8)稀释至刻度,摇匀,作为供试品溶液。同供试品溶液制备方法,但不加样品,即得空白溶液。分别量取 Ge,In,Bi 及 Sc 标准溶液各适量,加(1→8)盐酸溶液稀释,得每 1 mL 中含 Ge,In,Bi 均为 0.01 μg,含 Sc 20 μg 的内标溶液。

2.3 方法学考察

线性关系与检测限考察:精密量取钙、镁标准液各 9 mL,铁标准液 2.5 mL,置 100 mL 容量瓶中,加盐酸溶液(1→8)稀释至刻度,摇匀,作为标曲母液 I;精密量取钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)、铅(Pb)标准溶液适量,置同一容量瓶中,用盐酸溶液(1→8)稀释为每 1 mL 中各含 Co,Ni,As,Cd,Cr,Pb 10 μg,含 Cu 100 μg、含 Hg 1 μg,含金(Au)1 μg(作为汞稳定剂)的混合标准贮备液。取混合标准贮备液 5 mL,加盐酸溶液(1→8)稀释至 50 mL,作为标曲母液 II。分别精密量取标曲母液 I 1,2.5,5,10,12.5 mL,标曲母液 II 0.05,0.125,0.25,0.5,1.25 mL,分别加入 25 mL 容量瓶中,加盐酸溶液(1→8)稀释至刻度,作为系列标准溶液。取空白溶液、系列标准溶液及内标溶液,按拟订条件测定,同时连续测定不少于 7 份空白溶液,以连续测定空白溶液响应值的 3 倍标准偏差(3SD)所对应的待测元素浓度作为检测限。结果见表 2。

精密度试验:取 2.2 项下对照品溶液适量,按拟订条件测定,连续进样 6 次。各元素测定结果的 RSD 均小于 1.50% (n=6),表明仪器精密度良好。

稳定性试验:取 2.2 项下供试品溶液适量,于室温

表 2 各元素线性范围及检测限考察结果

元素	回归方程	r	线性范围	检测限
Ca	$Y=0.081X+0.0244$	1.000 0	3.6~45 μg/mL	0.013 0 μg/mL
Mg	$Y=1.506X+0.0141$	0.999 9	3.6~45 μg/mL	0.004 7 μg/mL
Fe	$Y=1.656X+0.1294$	0.999 9	0.1~12.5 μg/mL	0.000 3 μg/mL
Cr	$Y=2.673X+0.1771$	0.999 8	2~50 μg/mL	0.217 1 ng/mL
Ni	$Y=1.117X+0.1953$	0.999 7	2~50 ng/mL	0.082 9 ng/mL
Cu	$Y=3.159X+1.2480$	0.999 9	20~500 ng/mL	0.127 8 ng/mL
As	$Y=0.499X+0.2963$	0.999 9	2~50 ng/mL	0.148 5 ng/mL
Cd	$Y=0.143X+0.0005$	1.000 0	2~50 ng/mL	0.007 1 ng/mL
Hg	$Y=0.371X+0.1954$	0.999 6	0.2~5 ng/mL	0.148 4 ng/mL
Pb	$Y=0.336X+0.1691$	0.999 8	2~50 ng/mL	0.223 9 ng/mL

下放置 0,1,3,5,8 h 时,按拟订条件测定。各元素含量结果的 RSD 均小于 1.50% (n=5),表明供试品溶液在室温条件下放置 8 h 内基本稳定。

回收试验:取本品约 1 g,精密称定,置具塞四氟乙烯管中,分别精密加入 Ca、Mg 标准液各 0.9 mL,Fe 标准液 0.4 mL,加入标曲母液 II 1.0 mL,再加入稀盐酸至 20 mL,在 50 ℃加热 30 min,用 0.45 μm 微孔滤膜滤过,取续滤液 10 mL,置 50 mL 容量瓶,用盐酸溶液(1→8)稀释至刻度,摇匀,作为回收率测定溶液,按拟订条件测定。结果见表 3。

重复性试验:取样品(编号为 1#~19#)适量,各 6 份,精密称定,依法制备供试品溶液,按拟订条件测定。结果样品含量的 RSD 为 0.65%~9.49% (n=6),表明方法重复性良好。

2.4 样品测定

取供试品溶液、空白溶液及内标溶液,按拟订条件对各元素进行测定。结果见表 4。

2.5 结果聚类分析^[12-14]

为有效区分不同批次滑石粉酸溶性元素间的差异,采用 SPSS 19.0 统计学软件,基于 ward 系统聚类法,对滑石粉酸中可溶物元素含量进行系统聚类分析,将元素含量相近的滑石粉归为一类,聚类树状图见图 1。通过对 19 批样品的 Ca,Mg,Fe,Cr,Ni,Cu,As,Cd,Hg,Pb 的测定结果进行聚类分析,19 批样品被分为 3 类,第一类

表 3 回收试验结果(%)

序号	Mg	Ca	Fe	Cr	Ni	Cu	As	Cd	Hg	Pb
1	114.19	97.84	101.31	108.92	108.34	97.52	83.44	89.13	91.43	85.75
2	106.64	102.25	95.94	113.93	111.16	93.24	85.80	84.64	92.10	85.90
3	109.96	96.22	98.16	117.51	118.11	94.39	89.41	87.05	92.34	83.94
4	113.59	98.26	99.42	107.72	107.60	96.04	83.63	89.11	91.12	84.33
5	114.01	96.93	100.36	107.67	107.42	97.32	84.62	90.13	92.09	84.12
6	109.66	97.67	96.04	110.68	110.03	93.61	85.09	86.86	93.02	82.41
$\bar{X}$	111.34	98.20	98.54	111.07	110.44	95.35	85.33	87.82	92.02	84.41
RSD	2.76	2.15	2.27	3.54	3.65	1.96	2.56	2.30	0.73	1.53

表4 样品测定结果(%)

样品编号	Ca	Mg	Fe	Cr	Ni	Cu	As	Cd	Hg	Pb
1#	0.17	0.14	0.010	0.001	0.000 2	0.000 1	0.004	0.000 007	0.000 12	0.000 5
2#	0.11	0.11	0.008	0.001	0.000 2	0.006 4	0.004	0.000 017	0.000 04	0.001 0
3#	0.11	0.12	0.009	0.001	0.003 2	0.000 5	0.004	0.000 007	0.000 03	0.000 7
4#	0.11	0.11	0.009	0.001	0.000 3	0.000 2	0.004	0.000 003	0.000 01	0.000 2
5#	0.11	0.11	0.009	0.002	0.001 1	0.000 2	0.004	0.000 006	0.000 01	0.000 9
6#	0.12	0.11	0.009	0.002	0.000 2	0.000 3	0.004	0.000 010	0.000 02	0.001 0
7#	0.15	0.14	0.010	0.001	0.000 1	0.000 1	0.004	0.000 004	0.000 01	0.000 5
8#	0.23	0.17	0.010	0.001	0.000 3	0.000 1	0.005	0.000 005	0.000 02	0.000 6
9#	0.23	0.17	0.010	0.001	0.001 4	0.000 1	0.004	0.000 009	0.000 01	0.000 8
10#	0.23	0.17	0.010	0.001	0.000 1	0.000 3	0.004	0.000 003	0.000 01	0.000 3
11#	0.46	0.36	0.029	0.001	0.000 7	0.000 4	0.005	0.000 007	0.000 02	0.000 7
12#	0.48	0.38	0.030	0.001	0.000 5	0.000 2	0.005	0.000 005	0.000 01	0.000 5
13#	0.35	0.31	0.024	0.001	0.000 4	0.001 3	0.005	0.000 016	0.000 03	0.000 9
14#	0.36	0.32	0.024	0.001	0.000 4	0.000 2	0.005	0.000 006	0.000 01	0.000 6
15#	0.18	0.15	0.013	0.001	0.000 3	0.000 4	0.004	0.000 006	0.000 00	0.000 3
16#	0.21	0.18	0.015	0.001	0.000 1	0.000 1	0.004	0.000 004	0.000 00	0.005 8
17#	0.11	0.36	0.030	0.003	0.002 3	0.008 4	0.005	0.000 006	0.000 02	0.000 5
18#	0.13	0.39	0.034	0.003	0.004 5	0.006 8	0.006	0.000 006	0.000 02	0.000 6
19#	0.31	0.26	0.017	0.001	0.000 4	0.000 3	0.005	0.000 042	0.000 01	0.000 5

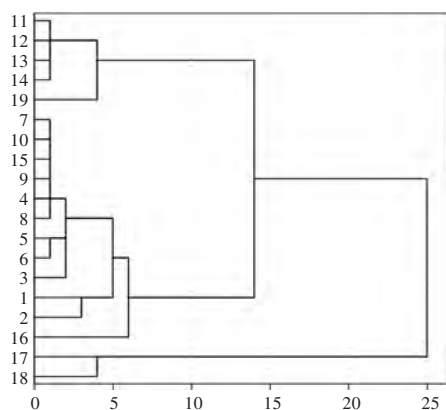


图1 聚类树状图

为1#~10#,15#,16#;第二类为11#~14#,19#;第三类为17#~18#。

2.6 产地调研

经对样品产地来源进行调研,结果见表1。

3 讨论

基于聚类分析,采用 Ward 法对多个批号滑石粉酸中可溶物元素组分进行聚类,在不人为干扰预设组数量的前提下,系统根据测定结果将 19 批样品自动划分为 3 类。聚类分析的分类结果与产品的产地调研结果一致,提示酸中可溶物元素组分的含量与产地有明显的相关性。

由于聚类分析的计算目标是确保组内相似,而组间不相似,该分析结果提示南方 A 厂、意大利 C 厂及法国 D 厂的滑石粉具有明显的地域差异。

比较 3 类不同产地的滑石粉可见,我国南方的产品酸中可溶物 Ca, Mg, Fe 元素含量较低;法国的产品虽 Ca 含量较低,但 Mg 及 Fe 杂质含量较高;意大利的产品则 Ca, Mg, Fe 元素含量均较高。

中国南方与意大利产品 Cr, Hg, Cu, As, Cd, Hg, Pb 重金属元素无显著差异,但法国产品酸中的 Ni 及 Cu 等元素稍高于中国南方与意大利产品。我国现行药典标准^[15]中仅对 Pb 和 As 盐进行限量控制,未对总体重金属限度进行控制,可考虑对滑石粉中重金属进行考察,必要时加以控制。

参考文献:

- [1] GB/T 15343-2012, 食品添加剂·滑石粉[S].
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 598-599.
- [3] ROWE RC, SHESKEY PJ, QUINN ME. Handbook of Pharmaceutical Excipients(Fifth edition)[M]. Pharmaceutical Press and American Pharmacists Association, 2009: 767-769.
- [4] BOSLAUGH S. Statistics in a Nutsell[M]. Second Edition. O'Reilly Media, Inc, 2013: 299-302.
- [5] BENEDETTA B, CLAUDIO B, MARIA BH, et al. Geographical identification of Chianti red wine based on ICP-MS element composition[J]. Food Chemistry, 2020(315): 126248.
- [6] 先春, 陈仁远, 王 俊, 等. 近红外光谱结合聚类分析对不同风格酱香型白酒的研究[J]. 酿酒科技, 2016(3): 49-51.
- [7] 吕世懂. GC-MS 结合化学计量学方法研究茶叶挥发性成分[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [8] 黎氏文梅, 陶爱恩, 赵飞亚, 等. 基于红外光谱结合化学计量