

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2021.21.021

微波消解电感耦合-等离子体发射光谱法同时测定 复方氢氧化铝片中铝和镁含量

王董云,赵 慧,段希英,吴 珺,李 珏[△]

(江苏省泰州市药品检验院,江苏 泰州 225300)

摘要:目的 建立同时测定复方氢氧化铝片中铝和镁含量的电感耦合-等离子体发射光谱(ICP-OES)法。方法 微波消解处理样品,以钪元素为内标元素;微波消解条件,微波消解仪功率为800 W,程序升温。ICP-OES工作条件,等离子体射频功率为1150 W,载气流速为0.5 L/min,冷却气流速为12 L/min,辅助气流速为0.5 L/min,蠕动泵转速为50 r/min,观测模式为Radial,重复测定3次,铝、镁、钪分析谱线波长分别为396.152,279.553,361.384 nm。对比该方法和传统滴定法的含量测定结果。结果 铝、镁质量浓度分别在3~15 μg/mL和0.5~2.5 μg/mL范围内与相应仪器信号强度线性关系良好($r=1.0000, 0.9999$),精密度、稳定性、重复性试验的RSD均小于1.0%,平均加样回收率分别为98.64%和99.43%,RSD分别为1.70%和2.00% ($n=9$);2种含量测定方法所得结果无显著差异($P>0.05$)。结论 该方法操作简便,结果准确、可靠,可用于同时测定复方氢氧化铝片中铝和镁的含量。

关键词:电感耦合-等离子体发射光谱法;微波消解;铝;镁;含量测定

中图分类号:R975+.2;R927.2

文献标志码:A

文章编号:1006-4931(2021)21-0076-03

Simultaneous Determination of Aluminum and Magnesium in Compound Aluminum Hydroxide Tablets by Microwave Digestion-ICP-OES

WANG Dongyun, ZHAO Hui, DUAN Xiyang, WU Jun, LI Jue

(Taizhou Institute for Drug Control, Taizhou, Jiangsu, China 225300)

Abstract: Objective To establish an inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry(ICP-OES) method for simultaneous determination of the content of aluminum(Al) and magnesium(Mg) in the Compound Aluminum Hydroxide Tablets. **Methods** The sample was treated by microwave digestion, and scandium(Sc) was used as the internal standard, the microwave digestion conditions were as follows: the power of the microwave digestion instrument was 800 W with temperature-programmed. The working conditions of ICP-OES were as follows: the radio frequency(RF) power of plasma was 1150 W, the flow rate of carrier gas was 0.5 L/min, the flow rate of cooling gas was 12 L/min, the flow rate of auxiliary gas was 0.5 L/min, the speed of peristaltic pump was 50 r/min, the observation mode was Radial, the determination was repeated for three times, and the analytical line wavelengths of Al, Mg and Sc were 396.152, 279.553, 361.384 nm, respectively. The results of this method and traditional titration were compared. **Results** The mass

第一作者:王董云,女,硕士,主管药师,研究方向为药物分析,(电子信箱)mh.wang.hi@163.com。

[△]通信作者:李珏,女,硕士,主管药师,研究方向为药物分析,(电子信箱)lijue20088@163.com。

中国医药科技出版社,2015:1146-1157.

- [3] 田彩蝶,吕 健,谢雁鸣,等. 茵栀黄口服液治疗新生儿黄疸的系统评价与Meta分析[J]. 中国中药杂志,2019,44(24):5303-5312.
- [4] 程德勇,丁晓玲,陈 浩,等. 茵栀黄颗粒治疗新生儿黄疸的临床效果观察[J]. 中国生化药物杂志,2017,37(6):99-101.
- [5] 曹锦花. 茵陈的化学成分和药理作用研究进展[J]. 沈阳药科大学学报,2013,30(6):489-494.
- [6] 史永平,孔浩天,李昊楠,等. 栀子的化学成分、药理作用研究进展及质量标志物预测分析[J]. 中草药,2019,50(2):281-289.
- [7] 姚 雪,吴国真,赵宏伟,等. 黄芩中化学成分及药理作用研究进展[J]. 辽宁中医杂志,2020,47(7):215-220.
- [8] 吴 娇,王 聪,于海川. 金银花中的化学成分及其药理作用研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(4):225-234.
- [9] 范建伟,李艳芳,闫光军,等. HPLC同时测定茵栀黄颗粒中4个环烯醚萜苷类成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(20):46-49.
- [10] 刘金宇,李艳芳,范建伟,等. HPLC同时测定茵栀黄颗粒中4种黄酮类成分[J]. 药学研究,2019,38(1):19-21.
- [11] 邱小玉,刘玉萍,刘 辉,等. HPLC法同时测定茵栀黄口服液中10种有效成分[J]. 中草药,2019,50(15):3648-3653.
- [12] 刘 芳. HPLC测定茵栀黄口服液中木犀草素的含量[J]. 中国社区医师,2017,33(20):13.
- [13] 李艳芳,黄传亮,范建伟,等. 一测多评法测定茵栀黄颗粒中4个黄酮类成分的含量[J]. 食品与药品,2019,21(1):32-36.
- [14] 张玉珊,孙一斐,罗 莉,等. HPLC测定茵栀黄方剂中4味药材的主要成分及含量[J]. 河北大学学报(自然科学版),2020,40(5):500-509.
- [15] 彭明丽,寇冠人,温筱煦. HPLC法同时测定茵栀黄颗粒中黄芩苷、木犀草素和绿原酸的含量[J]. 中国药房,2015,26(6):837-839.
- [16] 张玉珊,刘谢英,姚新成,等. 高效液相色谱法同时测定茵栀黄颗粒中14个化学成分[J]. 药物分析杂志,2019,39(7):1229-1238.

(收稿日期:2020-11-20;修回日期:2021-03-24)

concentrations of Al and Mg showed a good linear relationship with the signal intensity of the corresponding instruments in the ranges of 3–15 $\mu\text{g/L}$ ($r=1.000\ 0$) and 0.5–2.5 $\mu\text{g/L}$ ($r=0.999\ 9$), respectively. The RSDs of precision, stability and repeatability tests were less than 1.0%, and the average recoveries of Al and Mg were 98.64% and 99.43% with RSDs of 1.70% and 2.00% ($n=9$), respectively. There was no significant difference between the two methods ($P>0.05$). **Conclusion** The method is simple, accurate and reliable, which is suitable for the simultaneous determination of Al and Mg in Compound Aluminum Hydroxide Tablets.

Key words: ICP–OES; microwave digestion; aluminum; magnesium; content determination

电感耦合–等离子体发射光谱(ICP–OES)法是元素分析的常用手段之一,2020年版《中国药典》、第43版《美国药典》、第10版《欧洲药典》等均有收录,现已广泛用于分析药品和食品检验中的元素^[1–5]。复方氢氧化铝片主要成分为氢氧化铝、三硅酸镁和颠茄流浸膏,目前执行标准中采用传统滴定法分别测定前两者(三硅酸镁按氧化镁计)含量^[6],对样品分别进行2次复杂的前处理,操作过程既烦琐又费时。ICP–OES法可同时测定多种元素,具有精密度好、检测限低、灵敏度高、快速、线性范围宽等优点^[7–9]。本研究中建立了同时测定复方氢氧化铝片中铝和镁含量的微波消解 ICP–OES 法。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

iCAP7400 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司);MARS 型微波消解仪(美国 CEM 公司);XPE105 型电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司,精度为 0.01 mg)。

1.2 试剂

铝、镁、钪元素标准溶液(批号分别为 188032–3, 17102, 181006),均购自中国计量科学研究院,含量均为 1 000 mg/L;复方氢氧化铝片(广东一力集团制药股份有限公司,批号为 1171201;上海青平药业有限公司,批号为 01180206, 01180423, 01170843);65% 硝酸(优级纯,德国 Merck 公司);水为超纯水。

2 方法与结果

2.1 试验条件

微波消解条件:微波消解仪功率为 800 W 时,10 min 内升温至 120 $^{\circ}\text{C}$,并保持 5 min;5 min 内升温至 140 $^{\circ}\text{C}$,并保持 5 min;5 min 内升温至 160 $^{\circ}\text{C}$,并保持 20 min。

ICP–OES 条件:等离子体射频功率为 1 150 W,载气流速为 0.5 L/min,冷却气流速为 12 L/min,辅助气流速为 0.5 L/min,蠕动泵转速为 50 r/min,观测模式为 Radial,重复测定 3 次,铝、镁、钪分析谱线波长分别为 396.152, 279.553, 361.384 nm。

2.2 溶液制备

精密量取钪标准溶液 1 mL,置 100 mL 容量瓶中,用 2% 硝酸制成含钪 10 $\mu\text{g/mL}$ 的内标溶液。精密量取铝、镁标准溶液各 10.5 mL,分别置 100 mL 容量瓶中,

用 2% 硝酸分别制成含铝、镁 100, 50 $\mu\text{g/mL}$ 的单一对照品溶液。取样品 20 片,研细,取 0.1 g,精密称定,置微波消解管中,加 5 mL 硝酸,置微波消解仪中消解,待消解完全后,赶酸,转移至 50 mL 容量瓶中,用水洗涤消解管 3 次,合并洗液至 50 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,离心,取上清液;精密量取上清液与内标溶液各 1 mL,置 50 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,作为供试品溶液。同法制备不含样品的空白溶液。

2.3 方法学考察

线性关系及检测限考察:精密量取铝标准溶液 1.5, 3.0, 4.5, 6.0, 7.5 mL, 镁标准溶液 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mL, 内标溶液 1 mL, 分别置 50 mL 容量瓶中,加 2% 硝酸制成含铝 3, 6, 9, 12, 15 $\mu\text{g/mL}$, 镁 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 $\mu\text{g/mL}$ 的系列混合对照品溶液。按 2.1 项下试验条件进样测定,以铝、镁质量浓度(X , $\mu\text{g/mL}$)为横坐标、仪器信号强度为纵坐标(Y)进行线性回归。结果得回归方程,铝为 $Y_1=1\ 071.481\ 8X_1+83.277\ 8$ ($r=1.000\ 0$, $n=5$), 镁为 $Y_2=44\ 889.408\ 5X_2+124.211\ 1$ ($r=0.999\ 9$, $n=5$),表明铝和镁的质量浓度分别在 3~15 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.5~2.5 $\mu\text{g/mL}$ 范围内与相应的仪器信号强度线性关系良好。

精密度试验:取 2.2 项下供试品溶液,按 2.1 项下试验条件连续进样 6 次,记录仪器信号强度。结果铝和镁的 RSD 分别为 0.59% 和 0.72% ($n=6$),表明仪器精密度良好。

稳定性试验:取同一批(批号为 01180206)样品适量,按 2.2 项下方法制备供试品溶液,室温下分别于 0, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24 h 时按 2.1 项下试验条件进样测定,记录仪器信号强度。结果铝和镁的 RSD 分别为 0.73% 和 0.51% ($n=8$),表明供试品溶液在室温下 24 h 内稳定。

重复性试验:取同一批(批号为 01180206)样品适量,共 6 份,按 2.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下试验条件进样测定。结果铝和镁含量的 RSD 分别为 0.89% 和 0.73% ($n=6$),表明方法重复性良好。

加样回收试验:取已知含量的样品(批号为 01180206),共 9 份,分别加入低、中、高质量浓度的铝和镁标准溶液,按 2.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下试验条件进样测定,计算加样回收率。结果见表 1。

2.4 样品含量测定

取样品各适量,分别按 2.2 项下方法制备供试品溶

表1 铝和镁加样回收试验结果 ($n=9$)

Tab. 1 Results of the recovery tests of Al and Mg ($n=9$)

样品含量(mg)		加入量(mg)		测得量(mg)		回收率(%)		$\bar{X}$ (%)		RSD(%)	
铝	镁	铝	镁	铝	镁	铝	镁	铝	镁	铝	镁
0.344 0	0.067 0	0.276 8	0.053 6	0.617 7	0.119 6	98.88	98.13				
0.344 0	0.067 0	0.276 8	0.053 6	0.622 9	0.118 6	100.76	96.27				
0.344 0	0.067 0	0.276 8	0.053 6	0.615 8	0.120 2	98.19	99.25				
0.344 0	0.067 0	0.345 0	0.067 0	0.687 8	0.134 2	99.65	100.30				
0.344 0	0.067 0	0.345 0	0.067 0	0.689 0	0.134 5	100.00	100.75	98.64	99.43	1.70	2.00
0.344 0	0.067 0	0.345 0	0.067 0	0.677 0	0.136 2	96.52	103.28				
0.344 0	0.067 0	0.414 0	0.080 4	0.758 8	0.145 7	100.19	97.89				
0.344 0	0.067 0	0.414 0	0.080 4	0.747 9	0.147 2	97.56	99.75				
0.344 0	0.067 0	0.414 0	0.080 4	0.741 5	0.146 8	96.01	99.25				

表2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 MgO 含量测定结果 (g/片)

Tab. 2 Results of content determination of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and MgO (g/tablet)

批号	$\text{Al}(\text{OH})_3$		MgO	
	滴定法	ICP-OES法	滴定法	ICP-OES法
01180206	0.196	0.196	0.021	0.022
01180423	0.195	0.197	0.021	0.023
01170843	0.196	0.197	0.021	0.022
1171201	0.193	0.196	0.020	0.021

液,按2.1项下试验条件进样测定,计算每片样品中铝和镁的含量,从而计算 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 MgO 的含量;同时根据现行标准中的检验方法(滴定法),分别测定相同样品中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 MgO 的含量。结果见表2。采用 SPSS 18.0 统计学软件比较2种方法的含量测定结果,差异无统计学意义 ($P>0.05$)。

3 讨论

目前常用的样品前处理方法有干法灰化、湿法消解、微波消解法等,本研究中选择了微波消解法,该方法操作简便,元素损失较少^[10],已广泛用于药品、食品、化妆品等各个分析领域^[11-12]。微波消解前,将样品浸泡于5 mL 硝酸中预消解过夜,使样品与硝酸充分接触,提高消解效果,溶液更接近澄清。

加内标元素校正后,回收率为96.0%~103.3%;而未加内标校正时,回收率大于110.0%,含量测定结果偏高,故本研究中选择加内标元素。目前最常用的内标元素有钪、铈、铋、锆、铟等,本研究中选择了与铝和镁质量数较近的钪元素作为内标元素加以校正,有效消除了基体元素的影响^[13-14],使测定结果更加准确、可靠。

分析谱线波长的选择直接影响 ICP-OES 法的准确度,仪器中铝的谱线波长有394.401,396.152,167.079 nm等,镁的谱线波长有285.213,279.553,280.270 nm等。通过比较特征谱线的干扰情况和灵敏度,参考文献[1,8,10,14],最终选择铝和镁的分析谱线波长分别为396.152 nm和279.553 nm。

采用传统的容量法测定 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 MgO 含量时,操作烦琐,且需分别通过二甲酚橙和铬黑T指示剂的颜色变化来判断终点。原子吸收光谱法以单元素测定为主,不能同时测定多元素。ICP-MS法可同时测定多种元素,但成本较高。

综上所述,该方法操作简便,结果准确、可靠^[15-16],可用于同时测定复方氢氧化铝片中铝和镁的含量。

参考文献

- [1] 钱晓翠,蔡鹏.电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铝碳酸镁混悬液中铝、镁的含量[J].中南药学,2019,17(7):1068-1070.
- [2] 袁园园,周玉碧,孙菁,等.基于ICP-OES对不同产地大白刺果实矿质元素的主成分分析[J].中国中药杂志,2017,42(12):2334-2338.
- [3] GOMEZ MR, CERUTTI S, SOMBRA LL, et al. Determination of heavy metals for the quality control in Argentinian herbal medicines by ETAAS and ICP-OES [J]. Food & Chemical Toxicology, 2007, 45(6):1060-1064.
- [4] 姜鹰雁,耿志鹏,刘燕,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定艾斯奥美拉唑镁中镁的含量[J].中国药师,2017,20(1):154-156.
- [5] 杨小珊,赵博.电感耦合等离子体发射光谱法检测蜂蜜中铝含量[J].中国药业,2019,28(8):22-23.
- [6] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(二部)[M].北京:中国医药科技出版社,2020:974.
- [7] 陈阳,金薇,杨永健.电感耦合等离子体发射光谱法在国内药物分析中的应用现状[J].药物分析杂志,2013,33(6):907-914.
- [8] 赵慧,朱琼,钱忠义,等.ICP-OES法同时测定门冬氨酸钾镁注射液中钾离子和镁离子的含量[J].药物分析杂志,2018,38(3):172-176.
- [9] 石雅静.电感耦合等离子体发射光谱法在各个领域的应用综述[J].当代化工研究,2018(5):82-84.
- [10] 徐佳,戴冬艳,吴璐. ICP-OES法同时测定复方木香铝镁片中3种成分含量[J].中国新药杂志,2020,29(5):571-574.
- [11] 康壁,朱琼,吴云,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定十全大补丸中12种微量元素含量的方法研究[J].中国药房,2018,29(5):637-629.
- [12] 杨雁芳,张友波,杨秀伟.基于微波消解的ICP-OES和ICP-MS法测定中药独活中的24种微量元素[J].药物分析杂志,2016,36(11):2004-2008.
- [13] 马超,孟策,张彩霞,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定右旋糖酐铁中重金属元素时的基体效应和内标校正方法研究[J].药物评价研究,2017,40(8):1098-1102.
- [14] 朱琼,严家文,钱保勇,等.电感耦合等离子体发射光谱法检测碘海醇原料药中铜、铁、铝含量[J].中国药业,2018,27(15):24-26.
- [15] 国家药典委员会.中国药典分析检测技术指南[M].北京:中国医药科技出版社,2017:79.
- [16] 宋华玲,谭红琳,祖思东.黄羊角及其角塞的鉴别与化学成分分析[J].华西药学杂志,2020,35(1):62-66.

(收稿日期:2021-01-20;修回日期:2021-04-29)