

电感耦合等离子体质谱法测定冰硼散中硼、汞含量

王春丽
(郑州市骨科医院药剂科, 郑州 450052)

[摘要] 目的:建立了冰硼散中硼、汞的含量测定方法。方法:电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),样品经微波消解,以铋(Bi)、铍(Be)为在线内标,调节仪器测定参数,确定仪器最佳工作条件;配制各元素系列标准溶液,将试剂空白、标准系列、样品溶液分别引入仪器同时测定;加样回收率试验验证方法的准确度。结果:汞在 0~60 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性关系良好,平均回收率 99.7%;硼在 0~80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性关系良好,平均回收率 99.4%。结论:研究所建立的方法具有简便、快速、准确、灵敏度高的优点,可用于冰硼散的质量控制。

[关键词] 电感耦合等离子体质谱法;微波消解;冰硼散;汞;硼

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)06-0109-03

Determination of Boron and Mercury in Bingpeng San

WANG Chun-li

(Pharmacy Department of Zhengzhou Orthopaedic Hospital, Zhengzhou 450052, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for the determination of boron and mercury in Bingpengsan. **Method:** The samples were digested by microwave. Boron and mercury in Bingpengsan were directly analyzed by ICP-MS. Bi and Be were selected as the internal standard, and the instrument parameters were adjusted to the optimum working conditions. Serial standard solutions were prepared. The reagent blank, standard series and the sample solutions were added to equipment and detected. The accuracy of the method was validated by recovery rate. **Result:** Mercury was linear in the range of 0 – 60 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; the average recovery was 99.7%. Boron was linear in the range of 0 – 80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; the average recovery was 99.4%. **Conclusion:** This method is convenient, quick, accurate and highly sensitive. The method can be used for the quality control of Bingpengsan.

[Key words] ICP-MS; microwave digestion; Bingpengsan; mercury; boron

[收稿日期] 20100611(005)

[第一作者] 王春丽,本科,副主任中药师,研究方向:临床药学,E-mail:cyx1963@163.com

[参考文献]

[1] 陈林,陈鸿平,刘友平,等. 乌梅不同部位药理作用研究[J]. 中国药房,2007,18(27):2089.

[2] 卢祖庆,毛秀红,季申,等. 乌梅干浸膏的质量标准研究[J]. 儿科药学杂志,2008,14(3):36.

[3] 张飞,李劲松. 乌梅的研究进展[J]. 海峡药学,2006,04:21.

[4] 范成杰,刘友平,陈鸿平,等. 乌梅药材中齐墩果酸和熊果酸的高效液相色谱含量测定[J]. 时珍国医国药,2008,19(8):1843.

[5] 叶玉娣. 不同等级枸杞中枸杞多糖的含量测定与比较[J]. 浙江中医杂志,2009,44(12):921.

[6] 钟方晓,任海华,李岩,等. 多糖含量测定方法比较[J]. 时珍国医国药,2007,18(8):1916.

[责任编辑 蔡仲德]

冰硼散系《外科正宗》方,由玄明粉、硼砂、朱砂粉、冰片组成^[1],主要成分之一硼砂含量测定一般采用酸碱滴定法^[2]、分光光度法^[3],而朱砂中 HgS 的含量的测定一般采用滴定法^[4],但中药制剂处方复杂,干扰因素较多且操作繁琐,误差较大,采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定冰硼散中硼、汞,具有检出限低、干扰小、灵敏度高的特点。

1 材料

1.1 仪器 Agilent 7500 电感耦合等离子体质谱仪;MK-Ⅲ型光纤压力自控密闭微波消解系统。

1.2 样品来源 冰硼散(批号 20090301,20090303,20090307,河南天地药业股份有限公司)。

1.3 试剂和标准溶液 HNO₃(BVIII 级超高纯试剂),超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm⁻¹);硼(B)、汞(Hg)标准溶液(国家标准物质研究中心,500 mg·L⁻¹)。

调谐溶液:10 μg·L⁻¹锂、钇、锆、钴溶液。

内标溶液:10 μg·L⁻¹铋(Bi)、铍(Be)溶液。

2 方法与结果

2.1 样品预处理 称取 0.1g(精确到 0.001g)样品,置于 100 mL 聚四氟乙烯消解罐中,加入消解液(5 mL 盐酸、2.0 mL 30% 过氧化氢、5 mL 硝酸),盖紧消解罐,放入微波消解仪中,连接好温度传感器,启动微波消解,按照设定消解程序,进行样品消解,消解条件见表 1,消化完成后,将消解液转移入 50 mL 的量瓶中,2% 硝酸洗涤消解罐数次,并入 50 mL 的量瓶中,冷却后 5% 硝酸定容至刻度,摇匀,既得样品溶液,同时做空白实验。

表 1 微波消解条件			
步骤	P/W	T/℃	t/min
1	1 600	25 ~ 200	10
2	1 600	200	25

2.2 仪器工作条件 ICP-MS 工作条件:高频发生功率 1 250 W,载气流速 1.12 L·min⁻¹,采样深度 7 mm,积分时间 100 ms,分析泵速 20 r·min⁻¹,读数延时 100 ms,扫描次数 3 次,等离子体氩气流量 15 L·min⁻¹,辅助氩气流量 1.2 L·min⁻¹,雾化室温度 2℃,平均采集信号质谱。

2.3 标准曲线的绘制 根据不同元素测定的需要,精密吸取汞、硼标准储备液适量,用 5% 硝酸稀释配制成不同浓度的标准溶液。汞系列标准溶液浓度为

0,15,30,45,60,70 μg·L⁻¹;硼系列标准溶液浓度为 0,10,20,40,60,80 μg·L⁻¹,分别加入内标溶液铋、铍,按仪器工作条件对系列标准溶液进行测定,同时按试验方法对空白样品进行了 11 次测定,以 3 倍标准偏差计算各元素的检出限(S/N=3),结果见表 2。

表 2 各元素的回归方程和检出限				
元素	回归方程	线性范围 /μg·L ⁻¹	r	检出限 /μg·L ⁻¹
Hg	Y=0.328 7ρ+0.001 7	0 ~ 60	0.999 8	0.02
B	Y=0.121 8ρ+0.004 8	0 ~ 80	0.999 9	0.02

2.4 方法的精密度 称取 0.1 g(精确到 0.001 g)样品,按照 2.1,2.2 的工作条件进行 5 次平行测定。计算汞的 RSD 0.77%,硼的 RSD 1.12%,表明仪器精密度良好。

2.5 方法回收率 精密称取同一样品约 0.050 g(批号 20090301)6 份,置于消解罐中,加入 1 mL 浓度分别为 150,200,250 mg·L⁻¹的标准溶液,参照 2.1,2.2 进行微波消解和 ICP-MS 测定,见表 3。结果显示,平均加样回收率为 99.4% ~ 99.7%,RSD 0.98% ~ 0.99%,能够满足冰硼散中硼、汞的含量分析。

表 3 汞、硼的加样回收率试验(n=6)							
测定元素	称样量 /g	样品量 /mg	加入量 /mg	检出量 /mg	回收率 /%	平均值 /%	RSD /%
Hg	0.050	0.200	0.150	0.349	99.4	99.7	1.33
	0.051	0.204	0.150	0.352	98.7		
	0.049	0.196	0.200	0.399	101.3		
	0.051	0.204	0.200	0.402	99.3		
	0.048	0.192	0.250	0.442	100.0		
	0.052	0.208	0.250	0.456	99.3		
B	0.050	0.237	0.150	0.384	98.3	99.4	1.87
	0.051	0.242	0.150	0.394	101.0		
	0.049	0.232	0.200	0.430	99.1		
	0.051	0.242	0.200	0.441	99.6		
	0.048	0.227	0.250	0.474	98.9		
	0.052	0.246	0.250	0.494	99.3		

2.6 样品分析结果 按照试验方法精密称取不同批次样品 0.100 g 进行测定,结果见表 4。结果显示汞的质量分数为 40.01 ~ 40.11 mg·g⁻¹,硼的含量为 4.928 ~ 4.941 mg·g⁻¹。

表 4 冰硼散中硼、汞($n=5$)

	批次	测定值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/%
B	20090301	4.941	1.01
	20090303	4.939	1.04
	20090307	4.928	1.03
Hg	20090301	40.01	1.03
	20090303	40.03	1.02
	20090307	40.11	1.02

3 讨论

3.1 同位素及内标溶液的选择 由于冰硼散中冰片含量较高,消解后产生的高强度¹²C峰容易干扰B峰,选择¹¹B为分析同位素,并以Be作内标补偿基体效应。汞的同位素选择²⁰²Hg,选择²⁰⁹Bi为内标物。这样可以有效克服各种谱线的干扰,补偿基线效应。

3.2 干扰影响与校正方法

3.2.1 记忆干扰 记忆效应主要由于ICP炬管、取样锥、雾化室、泵管和进样管吸附过量分析物的挥发引起的。采用增加冲洗时间或彻底清洗进样系统可解决记忆干扰。汞的记忆效应较强,同等时间采用酸性乙醇水溶液清洗进样系统较好地解决了汞的记忆干扰。

3.2.2 非质谱干扰 由于样品的盐浓度增加,汞、硼等离子流信号不断降低,造成灵敏度下降。选择10倍稀释体积进行测定,并采用在线内标进行校正,选择高丰度、无干扰元素铋、铍为内标补偿基线效应,并通过优化仪器工作参数使得基体干扰效应的程度得以改善,保证测量的准确性。

3.3 微波消解条件优化

3.3.1 消解体系和用量的选择 采用硝酸体系、硝

酸-双氧水(1:1)体系、硝酸-双氧水-盐酸(2.5:1:2.5)体系进行消解,实验过程中发现前2个体系中样品消解不完全,表现为消解液存在一些沉淀或悬浮物。选用硝酸-双氧水-盐酸体系(5 mL盐酸、2.0 mL 30%过氧化氢、5 mL硝酸)进行消解,在同等的微波条件,能完全消解样品,实验结果较理想。

4 结论

《中国药典》2010年版规定了冰硼散中HgS主要采用滴定法进行相关含量的测定^[4],测定显示HgS质量分数40~60 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (汞质量分数为34.497~51.657 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),由于该方法主要采用肉眼判断,一般的测定的结果有一定的差异性;而硼砂的测定一般采用分光光度法,干扰因素较多,误差较大。而本研究采用ICP-MS法可同时测定冰硼散中硼、汞,所测定汞含量40.01~40.11 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)符合《中国药典》2010年版规定范围,而冰硼散中硼的含量为4.928~4.941 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与其他文献报道结果基本相同^[3]。通过本实验研究,优化了实验条件,该方法准确性好,快速、灵敏,适用于冰硼散中硼、汞含量的测定。

[参考文献]

[1] 庄志铨,侯连兵.冰硼散临床应用进展[J].时珍国医国药,1999,10(3):29.

[2] 姜若英,王丽华.复方硼砂溶液测定方法改进[J].药物分析杂志 1989,9(5):314.

[3] 董晓萍,代建明.冰硼散中硼砂的分光光度法测定[J].中成药,1996 18(4):15.

[4] 中国药典.一部[S].2010:702.

[责任编辑 蔡仲德]