

# ICP-OES法同时测定煅炉甘石中氧化锌及13种金属元素杂质的含量<sup>Δ</sup>

谢凯<sup>1\*</sup>, 杨洋<sup>1</sup>, 薛汝增<sup>1</sup>, 徐单单<sup>2</sup>, 郑公铭<sup>2</sup>, 王如意<sup>2</sup>, 李志平<sup>1#</sup> (1. 南方医科大学皮肤病医院药剂科, 广州 510095; 2. 广东食品药品职业学院实验实训中心, 广州 510520)

中图分类号 R927.1; R282 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2018)16-2179-05

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2018.16.05

**摘要** 目的: 建立同时测定煅炉甘石中氧化锌及13种金属元素杂质含量的方法。方法: 经硝酸、氢氟酸微波消解后, 采用电感耦合等离子体发射光谱法测定。发射功率为1 300 W, 载气流量为15 L/min, 辅助气流量为0.1 L/min, 蠕动泵速为0.8 L/min, 雾化气流量为0.8 L/min, 雾化器压力为315 kPa, 以轴向观察方式在不同波长下检测。结果: 铝、砷、钡、钙、镉、钴、铬、铜、铁、汞、镁、锰、铅、锌检测质量浓度线性范围为0.001~4.000 μg/mL ( $r$ 为0.999 2~0.999 8); 定量限为0.000 7~0.044 0 μg/mL, 检测限为0.000 2~0.013 2 μg/mL; 中间精密性、稳定性、重复性试验的RSD均小于4%; 加样回收率为86.1%~116.9% (RSD为0.9%~3.6%); 耐用性试验的RSD均小于5%。结论: 该方法操作简便、准确, 精密性、稳定性、重复性、耐用性好, 可用于煅炉甘石中氧化锌及13种金属元素杂质含量的同时测定。

**关键词** 电感耦合等离子体发射光谱法; 煅炉甘石; 氧化锌; 金属元素杂质

## Simultaneous Determination of Zinc Oxide and 13 Metallic Element Impurities in Calcined Calamine by ICP-OES

XIE Kai<sup>1</sup>, YANG Yang<sup>1</sup>, XUE Ruzeng<sup>1</sup>, XU Dandan<sup>2</sup>, ZHENG Gongming<sup>2</sup>, WANG Ruyi<sup>2</sup>, LI Zhiping<sup>1</sup> (1. Dept. of Pharmacy, Dermatology Hospital of Southern Medical University, Guangzhou 510095, China; 2. Experimental Training Center, Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To establish a method for simultaneous determination of zinc oxide and 13 metallic element impurities in calcined calamine. METHODS: After microwave digestion of nitric acid and hydrofluoric acid, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) was used to determine the content of various metallic element in calamine with emissive power of 1 300 W, carrier gas current flow of 15 L/min, auxiliary gas current flow 0.1 L/min, peristaltic pump flow of 0.8 L/min, atomizing air current flow of 0.8 L/min, atomizer pressure of 315 kPa and axial observation at different wavelengths. RESULTS: The linear range of Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Zn in calamine were 0.001-4.000 μg/mL ( $r$  were 0.999 2-0.999 8). The quantitation limit ranged 0.000 7-0.044 0 μg/mL, detection limits ranged 0.000 2-0.013 2 μg/mL. RSDs of intermediate precision, stability and repeatability tests were all lower than 4%. The recoveries were 86.1%-116.9% (RSDs were 0.9%-3.6%). RSDs of durability tests were all lower than 5%. CONCLUSIONS: The method is simple, accurate, precise, stable, reproducible and durable, and it is can be used for simultaneous determination of zinc oxide and 13 metallic element impurities in calcined calamine.

**KEYWORDS** Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Calcined calamine; Zinc oxide; Metallic element impurity

[11] 张陆军, 丁怡, 陈芸芸, 等. 太子参多糖制备工艺研究[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(12): 1201-1203.

[12] LI Z, BING OH, LONG X, et al. Increased cardiomyocyte apoptosis during the transition to heart failure in the spontaneously hypertensive rat[J]. *Am J Physiol*, 1997, 272 (5 Pt 2): H2313-H2319.

[13] SCARABELLI TM, KNIGHT R, STEPHANOU A, et al.

Δ 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.81702990); 广东省科技计划项目(No.2010B020312006); 广东省医学科学技术研究基金项目(No.B2014042)

\* 主管药师, 硕士研究生。研究方向: 药剂学。E-mail: 1870469778@qq.com

# 通信作者: 主任药师。研究方向: 药剂学。电话: 020-83027851。E-mail: 380696279@qq.com

Clinical implications of apoptosis in ischemic myocardium [J]. *Curr Probl Cardiol*, 2006, 31(3): 181-264.

[14] 汪学军, 董传仁. 细胞凋亡与缺血再灌注损伤[J]. 临床与病理杂志, 1997(2): 125-127.

[15] 焦俊霞, 高维娟. Bcl-2、Bax 和 Cyt-c 在神经系统疾病中作用机制的研究进展[J]. 中国老年学杂志, 2011, 31(24): 4982-4985.

[16] KORSMEYER SJ, SHUTTER JR, VEIS DJ, et al. Bcl-2/Bax: a rheostat that regulates an anti-oxidant pathway and cell death[J]. *Semin Cancer Biol*, 1993, 4(6): 327-332.

[17] 朱国萍, 程阳, 廖军, 等. 细胞凋亡中的 Caspase 家族[J]. 生物化学与生物物理进展, 2000, 27(2): 147-150.

(收稿日期: 2018-02-05 修回日期: 2018-06-22)

(编辑: 段思怡)

炉甘石洗剂是常用的皮肤科混悬型洗剂,局部外用具有敛疮、抑菌、止痒、消炎等作用<sup>[1-2]</sup>,临床多用于丘疹、湿疹、痱子、荨麻疹、褥疮等皮肤病的治疗。其主要原料煅炉甘石主要由炉甘石(菱锌矿、水锌矿等天然矿物加工)煅制而成<sup>[3]</sup>。研究表明,我国大部分地区的菱锌矿、水锌矿均为铅锌矿次生氧化矿物,因此在炉甘石中难免混有铅(Pb)、镉(Cd)等有害重金属元素<sup>[4]</sup>,长期用药可引起人体内重金属积蓄,引发毒副作用。此外,炉甘石中常混有镁(Mg)、铝(Al)、钙(Ca)、铁(Fe)、铜(Cu)等丰度较高的金属元素,可与复方制剂中的其他药物成分发生沉淀或络合反应,导致药效降低。目前,2015年版《中国药典》(一部)仅要求对炉甘石(煅炉甘石)中的有效成分氧化锌(ZnO)作含量测定,尚无对其他金属元素杂质作测定的规定<sup>[5-6]</sup>。因此,本课题组尝试采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)同时测定煅炉甘石中ZnO及Al、砷(As)、钡(Ba)、Ca、Cd、钴(Co)、铬(Cr)、Cu、Fe、汞(Hg)、Mg、锰(Mn)、Pb等13种金属元素杂质的含量,为提高炉甘石(煅炉甘石)的质量标准提供一定参考。

## 1 材料

### 1.1 仪器

Optima 7000DV型ICP-OES仪(美国PE公司);MDS-6型微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司);Milli-Q型超纯水系统(美国Millipore公司);XSE型十万分之一电子分析天平(瑞士Mettler-Toledo公司)。

### 1.2 药品与试剂

煅炉甘石粉末(上海京华化工有限公司,批号:201708271、201705031、201703281、201707041、201610251);Al、As、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Pb、Zn混合标准液(上海市计量测试技术研究院,批号:SGB-YYA220011,各元素质量浓度均为1 g/L);Hg标准液(中国计量科学研究院,批号:GBW08617,质量浓度:1 g/L);硝酸、氢氟酸为超高纯,其余试剂均为分析纯,水为纯化水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。

## 2 方法与结果

### 2.1 ICP-OES条件

发射功率:1 300 W;载气流量:15 L/min;辅助气流量:0.1 L/min;蠕动泵速:0.8 L/min;雾化气流量:0.8 L/min;雾化器压力:315 kPa;观察方式:轴向观察;检测波长:369.232 nm(Al)、197.185 nm(As)、233.527 nm(Ba)、315.887 nm(Ca)、226.502 nm(Cd)、228.616 nm(Co)、267.716 nm(Cr)、327.413 nm(Cu)、238.204 nm(Fe)、254.605 nm(Hg)、285.213 nm(Mg)、257.610 nm(Mn)、220.353 nm(Pb)、206.433 nm(Zn)。

### 2.2 溶液的制备

2.2.1 标准溶液 精密量取“1.2”项下混合标准液适量,用5%硝酸溶液进行逐级稀释,得质量浓度分别为0.005、0.010、0.020、0.040、0.080、0.200、0.600、1.000、2.000、4.000  $\mu\text{g/mL}$ 的系列混合标准溶液。精密量取

“1.2”项下Hg标准液适量,用5%硝酸溶液稀释,得质量浓度分别为0.001、0.01、0.1、1、2、3、4、5  $\text{ng/mL}$ 的系列Hg标准溶液(为了降低Hg在检测中产生的记忆效应,需单独配制低质量浓度的标准溶液)<sup>[7]</sup>。

2.2.2 供试品溶液 精密称取煅炉甘石粉末样品1 g,置于聚四氟乙烯消解罐中,加6 mL硝酸和1 mL氢氟酸密封浸泡过夜,次日进行微波消解(消解程序<sup>[8]</sup>见表1)。消解完毕后在110  $^{\circ}\text{C}$ 下加热赶酸120 min,待冷却后取出。将消解液转移至25 mL量瓶中,用水定容,用于测定各金属元素杂质的含量;取上述溶液1.0 mL用水定容至50 mL,用于测定Zn的含量。

表1 微波消解程序

Tab 1 Microwave digestion program

步骤	压力,MPa	时间,min	功率,W
1	0.3	3	400
2	0.6	3	600
3	1.0	2	800
4	1.5	2	600
5	2.0	5	400

2.2.3 空白对照溶液 缺煅炉甘石粉末样品,其余按“2.2.2”项下方法从“加6 mL硝酸……”开始操作,制备空白对照溶液。

### 2.3 线性关系考察

精密量取“2.2.1”项下系列混合标准溶液和系列Hg标准溶液各适量,按“2.1”项下ICP-OES条件进样测定,记录仪器响应值。以待测元素质量浓度( $x, \mu\text{g/mL}$ )为横坐标,仪器响应值( $y$ )为纵坐标进行线性回归,回归方程、线性范围见表2。

表2 回归方程、线性范围与定量限、检测限

Tab 2 Regression equation, linear range and quantitation limit, detection limit

待测元素	回归方程	线性范围, $\mu\text{g/mL}$	$r$	定量限, $\mu\text{g/mL}$	检测限, $\mu\text{g/mL}$
Al	$y=6\ 011\ 327x-97\ 459.0$	0.200~4.000	0.999 3	0.044 0	0.013 2
As	$y=5\ 844x-7.2$	0.010~0.200	0.999 2	0.027 0	0.008 1
Ba	$y=300\ 125x-52.9$	0.010~0.200	0.999 6	0.001 7	0.000 5
Ca	$y=204\ 231x-4\ 580.5$	0.200~4.000	0.999 4	0.027 7	0.008 3
Cd	$y=685\ 707x-3\ 502.4$	0.010~0.200	0.999 7	0.007 7	0.002 3
Co	$y=173\ 202x-382.1$	0.010~0.200	0.999 4	0.001 3	0.000 4
Cr	$y=256\ 775x-1\ 430.4$	0.010~0.200	0.999 8	0.005 3	0.001 6
Cu	$y=19\ 925x+552.4$	0.200~1.000	0.999 2	0.018 7	0.005 6
Fe	$y=1\ 054\ 230x-100\ 253.4$	0.040~1.000	0.999 2	0.004 0	0.001 2
Hg	$y=48\ 712x-2\ 253.4$	0.001~0.005	0.999 2	0.003 3	0.001 0
Mg	$y=984\ 556x+5\ 023.7$	0.080~2.000	0.999 5	0.008 3	0.002 5
Mn	$y=20\ 147x+2\ 043.8$	0.040~1.000	0.999 6	0.002 7	0.000 8
Pb	$y=586\ 792x-3\ 542.6$	0.010~0.200	0.999 4	0.000 7	0.000 2
Zn	$y=41\ 280x+532.8$	0.200~4.000	0.999 5	0.009 3	0.002 8

### 2.4 定量限与检测限考察

取“2.2.3”项下空白对照溶液适量,按“2.1”项下ICP-OES条件连续进样测定11次,记录仪器响应值并计算其标准偏差,分别以10倍、3倍标准偏差对应的各待测元素质量浓度作为定量限、检测限,结果见表2。

## 2.5 中间精密度试验

由2名分析员分别在不同日期精密称取煅炉甘石粉末样品(批号:201708271)适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,各6份,再按“2.1”项下ICP-OES条件在不同仪器上连续进样测定,记录仪器响应值。结果,Al、As、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Mg、Mn、Pb、Zn仪器响应值的RSD为1.2%~3.6%( $n=6$ ),表明本方法中间精密度良好。

## 2.6 稳定性试验

取“2.2.2”项下供试品溶液(批号:201708271)适量,分别于室温下放置0、2、4、6、12、24 h时按“2.1”项下ICP-OES条件进样测定,记录仪器响应值。结果,Al、As、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Mg、Mn、Pb、Zn仪器响应值的RSD为1.9%~3.3%( $n=6$ ),表明供试品溶液

在室温下放置24 h内基本稳定。

## 2.7 重复性试验

精密称取煅炉甘石粉末样品(批号:201708271)适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,共6份,再按“2.1”项下ICP-OES条件进样测定,记录仪器响应值。结果,Al、As、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Mg、Mn、Pb、Zn仪器响应值的RSD为2.0%~3.5%( $n=6$ ),表明本方法重复性良好。

## 2.8 加样回收率试验

取已知含量的煅炉甘石粉末样品(批号:201708271)适量,共9份,分别加入低、中、高质量浓度的待测元素标准溶液,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下ICP-OES条件进样测定,记录仪器响应值并计算加样回收率,结果见表3。

表3 加样回收率试验结果( $n=9$ )  
Tab 3 Results of recovery tests( $n=9$ )

待测元素	取样量,g	样品含量,ng	加入量,ng	测得量,ng			加样回收率,%			平均加样回收率,%	RSD,%
				1	2	3	1	2	3		
Al	1.000	526.32	250	781.14	780.09	778.56	101.9	101.5	100.9	100.8	1.5
	1.000	526.32	500	1020.80	1 027.37	1 053.00	98.9	100.2	105.3		
	1.000	526.32	750	1271.85	1 278.03	1 269.27	99.4	100.2	105.3		
As	1.000	85.99	60	143.28	147.44	144.53	95.5	102.4	97.8	98.4	2.0
	1.000	85.99	80	162.67	163.62	170.96	95.9	97.0	106.2		
	1.000	85.99	100	189.70	180.41	178.55	103.2	94.4	92.6		
Ba	1.000	19.07	10	30.53	29.36	28.78	114.5	102.9	97.1	103.3	2.2
	1.000	19.07	20	39.29	40.64	39.25	107.1	107.8	100.9		
	1.000	19.07	40	60.25	59.60	59.71	103.0	100.6	101.6		
Ca	1.000	948.80	500	1 491.24	1 423.29	1 434.31	108.5	99.9	97.1	100.2	3.4
	1.000	948.80	1 000	2 809.83	2 026.75	2 087.27	86.1	107.8	113.8		
	1.000	948.80	1 500	2 497.78	2 385.34	2 360.85	103.3	95.8	94.1		
Cd	1.000	22.76	10	33.40	32.09	32.43	106.4	93.3	96.7	99.9	1.4
	1.000	22.76	20	40.90	43.47	44.04	90.7	103.6	106.4		
	1.000	22.76	40	65.02	60.88	63.25	105.6	95.3	101.2		
Co	1.000	4.32	2	6.34	6.39	6.36	100.8	103.2	101.8	102.7	0.9
	1.000	4.32	4	8.48	8.46	8.37	103.8	103.3	101.2		
	1.000	4.32	8	12.57	12.64	12.53	103.1	104.0	102.6		
Cr	1.000	14.82	10	24.17	24.97	24.58	93.4	101.5	97.5	98.5	1.8
	1.000	14.82	20	34.73	34.82	34.87	99.5	100.0	100.2		
	1.000	14.82	30	44.72	43.88	44.23	99.7	96.9	98.0		
Cu	1.000	51.55	25	78.87	77.31	75.78	109.3	103.1	96.9	101.8	3.3
	1.000	51.55	50	104.52	100.46	104.59	105.9	97.8	106.1		
	1.000	51.55	100	154.58	149.00	148.49	103.0	97.5	96.9		
Fe	1.000	838.32	400	1 280.23	1 220.70	1 225.93	110.5	95.6	96.9	99.3	2.1
	1.000	838.32	800	1 625.55	1 623.85	1 627.47	98.4	98.2	98.6		
	1.000	838.32	1 200	2 079.08	1 996.17	1 986.79	103.4	96.5	95.7		
Hg	1.000	3.84	2	6.13	5.90	5.72	114.6	102.9	94.1	102.9	1.2
	1.000	3.84	4	7.69	8.06	8.04	96.1	105.4	104.9		
	1.000	3.84	6	10.04	10.55	9.45	103.3	111.7	93.4		
Mg	1.000	2 272.43	1 000	3 316.05	3 255.15	3 239.71	104.4	98.3	96.7	101.6	3.6
	1.000	2 272.43	2 000	4 236.98	4 453.33	4 401.60	98.2	109.0	106.5		
	1.000	2 272.43	3 000	5 389.88	5 214.26	5 261.53	103.9	98.1	99.6		
Mn	1.000	210.55	100	316.08	313.66	307.44	105.5	103.1	96.9	101.9	2.0
	1.000	210.55	200	402.34	426.97	422.87	95.9	108.2	106.2		
	1.000	210.55	300	520.76	505.23	510.13	103.4	98.2	99.9		
Pb	1.000	119.23	50	177.69	170.92	167.54	116.9	103.4	96.6	104.3	1.5
	1.000	119.23	100	214.85	228.00	225.81	95.6	108.8	106.6		
	1.000	119.23	150	274.61	271.15	278.46	103.6	101.3	106.2		
Zn	1.000	468 412.00	200 000	6 818.33	6 850.97	6 617.28	106.7	108.3	96.7	102.0	2.3
	1.000	468 412.00	400 000	8 510.44	8 831.49	8 844.65	95.7	103.7	104.0		
	1.000	468 412.00	600 000	10 897.81	10 563.60	10 756.76	103.6	98.0	101.2		

## 2.9 耐用性试验

2.9.1 发射功率考察 精密称取样品(批号:201707041)适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下 ICP-OES 条件(分别设置发射功率为 1 200、1 300、1 400 W)进样测定,记录仪器响应值并计算其中各元素含量。结果,Al、As、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Mg、Mn、Pb、Zn 含量平均值分别为 511.80、84.30、18.27、936.32、21.75、4.44、13.91、48.80、823.82、3.92、2 246.94、207.29、119.52、474 868.25 ng/g, RSD 为 1.3%~3.9%,表明当发射功率发生一定程度变化时,本方法能满足试验要求,耐用性良好。

2.9.2 载气流量考察 精密称取样品(批号:201707041)适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,

再按“2.1”项下 ICP-OES 条件(分别设置载气流量为 14、15、16 L/min)进样测定,记录仪器响应值并计算样品中各元素含量。结果,Al、As、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Mg、Mn、Pb、Zn 含量平均值分别为 527.15、86.83、18.22、954.41、22.40、4.51、14.33、50.27、838.53、4.04、2 284.35、213.50、120.11、475 325.08 ng/g, RSD 为 2.2%~4.3%,表明当载气流量发生一定程度变化时,本方法能满足试验要求,耐用性良好。

## 2.10 样品含量测定

取 5 批样品各适量,分别按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下 ICP-OES 条件进样测定,平行测定 3 次,记录仪器响应值并计算样品中 ZnO 及各元素杂质的含量,结果见表 4、表 5。

表 4 样品中 Zn 含量测定及 ZnO 金属换算值结果( $n=15$ )

Tab 4 Content determination of Zn and conversion into content of ZnO( $n=15$ )

指标	批号					平均值
	201708271	201705031	201703281	201707041	201610251	
Zn,ng/g	474 241.61	476 553.23	473 244.32	480 037.47	477 636.90	476 342.71
ZnO,ng/g	608 905.58	611 873.60	607 625.10	616 347.21	613 264.98	611 603.29
ZnO百分含量,%	60.89	61.19	60.76	61.63	61.33	61.16

表 5 样品中各金属元素杂质的含量测定结果( $n=15$ ,ng/g)

Tab 5 Content determination of impurity elements in samples( $n=15$ ,ng/g)

待测元素	批号					平均值	平均百分含量,%
	201708271	201705031	201703281	201707041	201610251		
Al	518.86	525.36	520.44	519.01	527.54	522.24	0.052 2
As	86.34	85.87	86.03	85.63	86.25	86.02	0.008 6
Ba	18.55	19.36	18.88	18.43	17.98	18.64	0.001 9
Ca	947.56	953.20	974.06	941.24	961.70	955.43	0.095 5
Cd	22.30	21.98	22.46	22.14	22.08	22.19	0.002 2
Co	4.59	4.46	4.62	4.50	4.49	4.53	0.000 5
Cr	14.08	13.85	13.68	14.72	14.65	14.20	0.001 4
Cu	48.58	50.37	49.56	48.36	52.13	49.80	0.005 0
Fe	840.63	839.96	841.52	839.78	841.27	840.63	0.084 1
Hg	4.12	3.97	3.92	3.94	4.06	4.00	0.000 4
Mg	2 224.29	2 297.24	2 280.90	2 283.89	2 277.65	2 292.79	0.229 3
Mn	211.14	212.03	210.87	210.98	212.56	211.52	0.021 2
Pb	122.36	121.83	122.02	121.67	121.94	121.96	0.012 2

## 3 讨论

样品消解是 ICP-OES 法测定前处理的关键步骤,为了使样品完全消解,除了使用高纯度的硝酸,还需根据样品理化性质特点额外加入其他强酸作进一步处理,包括盐酸、硫酸、高氯酸和氢氟酸等。考虑到煅炉甘石的原料菱锌矿和水锌矿常与硅锌矿形成共生矿物,难以彻底分离<sup>[9]</sup>,本试验在消解过程中加入氢氟酸,目的是溶解样品中混有的硅酸盐、二氧化硅等杂质,通过反应生成易挥发的四氟化硅,从而避免硅元素对测定造成干扰<sup>[10]</sup>。由于氢氟酸对玻璃具有强腐蚀性,而 ICP-OES 仪器中的等离子炬管由石英制成,为了避免石英炬管在测定过程中受到腐蚀,因此样品消解后须进行较长时间加热,尽可能使残留的氢氟酸挥发完全。

ICP-OES 测定按分光器设置的方向不同,可分为轴向和径向两种观察方式。两种观察方式各有优缺点,需

根据样品的理化性质特点进行选择才能获得理想的测定结果。一般而言,轴向观察采集的是样品在原子化或离子化过程中的所有信号,包括等离子火焰的分析区、尾焰等部分,灵敏度较高,但干扰较大,适合观察基体相对简单、待测成分含量较低的样品。径向观察主要采集火焰分析区中较强的信号,灵敏度相对较低,但由于排除了尾焰中低能量谱线的影响,因此背景干扰较小,适合分析基体复杂、待测成分含量较高的样品或碱金属和碱土金属等易电离的元素<sup>[11-12]</sup>。由于本研究意在测定煅炉甘石中各种含量各异的杂质金属元素,综合考虑检测波长、灵敏度等因素,选择轴向观察较为适合。

在 2015 年版《中国药典》中炉甘石(煅炉甘石)归类于药材饮片收载于一部,而药用 ZnO 则归为化学药品收载于二部。由于炉甘石的药效成分主要为 ZnO,因此同药用 ZnO 一样均可采用乙二胺四乙酸二钠(EDTA-Na<sub>2</sub>)

络合滴定法测定 ZnO 的含量<sup>[5]</sup>。药用 ZnO 除了要求测定药效成分 ZnO 的含量(不小于 99.0%),还需使用比色法检查铁盐、铅盐、砷盐等杂质,而对煅炉甘石却未作出相似的要求,可见煅炉甘石的质控项目少于药用 ZnO。严格的质量控制是保证药品安全、有效的前提,除了确保煅炉甘石中的有效成分 ZnO 含量达标,对其他金属元素杂质的控制也非常重要,若 As、Pb、Cr、Hg 等重金属元素的含量超标可能会引发毒性反应;此外, Ca、Cu、Fe、Mn 等金属元素可能与复方制剂中的其他成分发生化学反应,包括生成难溶性盐或者络合物,导致药效降低。由此可见,增加检测项目控制煅炉甘石中金属元素杂质的含量具有实际意义。由于 ICP-OES 法只能测定金属离子的含量,并不能直接测定 ZnO 的含量,因此需将 Zn 的含量换算成 ZnO 的含量。本研究结果表明,各批样品 ZnO 的含量均达到 60% 以上,符合 2015 年版《中国药典》中 ZnO 含量不少于 56% 的规定<sup>[5]</sup>,同时, Ba、Ca、Fe、Pb 等金属元素杂质的含量也符合相关规定<sup>[13-14]</sup>。由此说明,本课题组采购的煅炉甘石中含量较高的杂质是 Mg、Ca、Fe、Al 等丰度较高的元素。而含量较高的重金属元素主要为 Pb。这是由于炉甘石的原料菱锌矿主要产于铅锌矿床的氧化带,且菱锌矿中的 Zn 常被 Mg、Ca、Fe、Al 和 Pb 等元素所取代,因而导致这几种金属元素较多地被引入到药材中,由此可见,要提高药材的质量,降低杂质的含量,生产企业需对采集原料的矿源进行优选和提高矿物的分选技术。

本研究采用 ICP-OES 法对煅炉甘石中 ZnO 及 13 种金属元素杂质进行测定,经各项方法学验证表明,本方法能够同时准确、灵敏地测定其中多种金属元素,可作为提高炉甘石(煅炉甘石)质量标准的有效检测方法。

### 参考文献

[1] GUPTA M, MAHAJAN VK, MEHTA KS, et al. Zinc Therapy in dermatology: a review[J]. *Dermatol Res Pract*,

2014. DOI:10.1155/2014/709152.

- [2] 周灵君,张丽,丁安伟. 炉甘石敛口生肌的药效学研究[J]. *中药新药与临床药理*,2013,24(4):333-337.
- [3] 张杰红,施学骄,韦正,等. 炉甘石炮制前后成分分析及热稳定性[J]. *中国实验方剂学杂志*,2011,17(24):16-18.
- [4] 杨连菊,张志杰,李尧尧,等. 中药炉甘石的成分分析[J]. *中国中药杂志*,2012,37(3):331-334.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2015 年版. 北京:中国医药科技出版社,2015:227.
- [6] 马佩杰,马聪,马俊强,等. 《中国医院制剂规范》中炉甘石洗剂质量标准执行缺陷文献分析[J]. *中国医院药学杂志*,2016,36(14):1212-1216.
- [7] 舒凤,张远志,王宏磊,等. ICP-MS 测定汞的记忆效应的研究[J]. *中国卫生检验杂志*,2016,26(2):189-191.
- [8] 周伟明,王如意,陈柳生,等. ICP-OES 法测定马缨丹不同部位中 22 种无机元素的含量[J]. *中药材*,2014,37(9):1545-1549.
- [9] 丁治英,敬珊珊,陈启元. 含锌矿物的微观结构与反应活性[J]. *中国科技论文*,2015,10(18):2178-2181.
- [10] 陈虹,夏晶,杨新华,等. 赭石质量标准研究[J]. *中药新药与临床药理*,2016,27(6):851-855.
- [11] 陈和平,沙艳梅,赵学沛,等. 电感耦合等离子体发射光谱法多向观测同时测定碳酸盐中常量和微量元素[J]. *岩石测试*,2009,28(4):367-369.
- [12] 周伟明,李华锦,程国华. ICP-OES 法快速测定复方氯化钠注射液中氯化钾和氯化钙的含量[J]. *中国药房*,2016,27(18):2538-2540.
- [13] 卫生部. 卫生部颁药品标准:二部:第五册[S]. 北京:人民卫生出版社,1996:42.
- [14] 卫生部药政局. 中国医院制剂规范:西药制剂[S]. 2 版. 北京:中国医药科技出版社,1995:96.

(收稿日期:2018-03-01 修回日期:2018-03-21)

(编辑:张静)

《中国药房》杂志——中文核心期刊,欢迎投稿、订阅