文章编号：1006－544X（2005）02－0221－04

ICP－MS 法测定药用滑石粉酸溶物杂质成分

农以宁[1]，吴群英[2]

（1. 桂林电子工业学院 电子工程系，广西 桂林 541004；2. 桂林工学院 数理系，广西 桂林 541004）

摘 要：为考察国内不同产区药用滑石粉酸溶物杂质组成情况，采用电感耦合等离子体质谱法（ICP－MS）分析药用滑石粉中酸溶物杂质成分的种类与含量，测定其中主要金属离子和代表性有害元素的含量. 主要酸提取物成分 Mg，Al，Ca，Fe 的含量（w_B）分别为（220～2 200）×10^{-6}，（9～65）×10^{-6}，（260～2 720）×10^{-6}和（28～100）×10^{-6}，As 的含量为（0.2～0.5）×10^{-6}，Pb 的含量为（0.1～0.3）×10^{-6}. 滑石粉酸提取物中杂质金属离子总量小于样品量的1%，检出的 As 和 Pb 在通常使用量下，不会达到人体中毒剂量.

关键词：药用滑石粉；酸溶物；杂质；ICP－MS

中图分类号：R282.76；P619.253；O657.63 **文献标识码**：B①

滑石粉是一种重要的医药、食品和化工原料，也是环境友好材料. 滑石粉主要成分为含水硅酸镁（$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$），在稀盐酸中溶解物的多少是反映滑石粉和药用滑石粉杂质情况及衡量其品质的重要技术指标之一. 目前这一指标在不同的国家标准和药用滑石粉标准中有不同的规定[1－6]. 滑石中的主要杂质为 SiO_2、MgO 以外的金属氧化物和无机盐类，分析方法主要为化学法，仅限于少量几种金属，较系统的分析未见报道. 为掌握药用滑石粉酸溶物杂质的总体情况，本文参考中国药典方法[2]对来自广西、辽宁、山东矿区生产企业的药用滑石粉样本进行处理后，以电感耦合等离子体质谱（ICP－MS）技术对其中酸溶物杂质成分进行了研究，借助于 ICP－MS 在元素分析上具有灵敏、可靠和同时测定多种元素的优越性，获得了有关药用滑石粉酸溶物杂质成分较为完整的信息.

1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪为安捷伦 7500a 型. 仪器灵敏度 Li（7）≥8000 cps/10^{-9}，Y（89）≥20 000 cps/10^{-9}，Ti（205）≥12 000 cps/10^{-9}（括号内数字为 m/z 值）；背景≤5 cps；氧化物干扰（CeO^+）≤1.0%；检测限（3σ，积分 3s），Be（9）≤2×10^{-12}，In（115）≤1×10^{-12}，Bi（209）≤1×10^{-12}；积分时间 0.1 s；稳定性（RSD）≤3%（20 min），≤4%（2 h）.

黛安 DIONIX DX－120 型离子色谱仪；METTLER AE200 电子天平. 计量器具均经法定计量检定.

盐酸为优级纯试剂，水为去离子水，滤材为中速滤纸和 0.45 μm 微孔滤膜.

Mg，Al，Ca，Fe，As，Pb 标准物由国家标准物质研究中心提供.

滑石粉样本分别采自广西龙胜、辽宁、山东矿区药用滑石粉生产企业.

2 方法、结果与讨论

2.1 ICP－MS 全谱定性与半定量分析

取 6 批药用滑石粉样本各 1 g，精密称定，加入 10%（体积分数）稀盐酸 20.0 mL，于 50 ℃水浴浸

① **收稿日期**：2004－09－28

基金项目：广西自然科学基金项目（桂科自 0229056）；广西科学研究与技术开发计划项目（桂科攻 0235022－2A）

作者简介：农以宁（1953－），男，教授，研究方向：天然有机化学分析、药物分析、仪器分析.

渍 15 min 后,用中速滤纸和微孔滤膜滤过,取续滤液 10.0 mL 作试品溶液(编号 W1. D, W2. D, …, W6. D),每 mL 滤液相当于滑石粉 50 mg. 以等稀释度的稀盐酸作空白溶液,进样测定.

各批样品酸溶物所含元素或离子种类基本相同,检出元素共计 57 种,除表 1 所列成分外,在含量水平为 μg · L^{-1} 级的成分中,尚检出有 Li(7)、Be(9)、B (11)、Sc(45)、V(51)、Ni (60)、Ga(69)、Ge(72)、Rb(85)、Y(89)、Zr(90)、Sn(118)、Sb(121)、Cs (133)、La(139)、Ce(140)、Pr(141)、Nd (146)、Sm(147)、Gd 157)、Dy (163)、Er (166)、Th (232)、U(238)等元素,测定浓度大多在 10 μg/L 以下;在 ng · L^{-1} 级的成分中,尚有 Nb(93)、Pd(105)、In(115)、Lu(175)、Ti (205)、Bi (209)等元素,测定浓度大多在 100 ng · L^{-1} 以下.

以上结果显示, 药用滑石粉溶于稀盐酸的主要金属离子 Mg, Al, Ca, Fe 占测得的总质量 90% 以上, 测得的总质量在样品质量 1% 以下.

表 1 6 批样品 ICP – MS 定性与半定量分析结果

Table 1 Analysis of 6 samples qualitative and semi-quantity by ICP – MS

	元素	m/z	ρ_B	w_B
Ⅰ组 (mg/L)	Na	23	3.3 ~ 4.2	66 ~ 84
	Mg	24	11.0 ~ 110.0	220 ~ 2200
	Al	27	0.5 ~ 3.2	9 ~ 65
	Si	29	1.0 ~ 1.5	19 ~ 30
	Ca	43	13.0 ~ 136.0	260 ~ 2720
	Fe	57	1.4 ~ 5.0	28 ~ 100
	Zn	66	0.3 ~ 1.3	6.2 ~ 26
Ⅱ组 (μg/L)	K	39	340 ~ 830	6.8 ~ 16.6
	Ti	47	20.0 ~ 52.0	0.4 ~ 1.0
	Cr	53	16.0 ~ 57.0	0.3 ~ 1.1
	Mn	55	84.0 ~ 790.0	1.7 ~ 15.8
	Cu	63	60.0 ~ 88.0	1.2 ~ 1.8
	As	75	7. 5 ~ 25.0	0.2 ~ 0.5
	Br	79	23.0 ~ 32.0	0.5 ~ 0.6
	Sr	88	37.0 ~ 98.0	0.7 ~ 2.0
	Ba	137	15.0 ~ 41.0	0.3 ~ 0.8
	Pb	208	4.6 ~ 15.0	0.1 ~ 0.3
Ⅲ组 (ng/L)	Se	82	0 ~ 510	0 ~ 10
	Mo	95	580 ~ 870	12 ~ 17
	Cd	111	130 ~ 180	3 ~ 4
	Eu	153	110 ~ 650	2 ~ 13
	Tb	159	160 ~ 410	1 ~ 8
	Ho	165	220 ~ 520	4 ~ 10
	Tm	169	77 ~ 180	2 ~ 4
	Yb	172	420 ~ 970	8 ~ 19
	Hf	175	230 ~ 760	5 ~ 15
	W	182	63 ~ 510	1 ~ 10

注:①m/z 为测定元素的质荷比;②ρ_B 单位,Ⅰ组—mg/L,Ⅱ组—μg/L,Ⅲ组—ng/L;③w_B 单位,Ⅰ组、Ⅱ组—10^{-6},Ⅲ组—10^{-9}

离子色谱分析经适当稀释的上述样品溶液,只得到 Mg 和 Ca 2 个色谱峰; 阴离子分析除检出引入成分 Cl^- 强峰外, 只检出 NO_3^- 的微弱小峰.

2.2 定量分析

2.2.1 线性关系 对 Mg, Al, Ca, Fe 及与应用安全性有关的代表性成分 As, Pb 进行 ICP – MS 线性范围考察, 结果显示, 在药用滑石粉酸溶物通常所含 Mg, Al, Ca, Fe, As 和 Pb 浓度范围内, 测定值与浓度的线性关系良好 (表 2).

2.2.2 精密度 取 2.1 项下试品溶液 W5. D,重复测定 5 次,考察方法的精密度(表 3).

2.2.3 回收率试验 为评估方法的准确性,取不同药用滑石粉样品进行加标回收率试验,结果见表 4.

2.2.4 样品定量分析 为减少基体影响,对药用滑石粉样品酸溶物中 Mg, Al, Ca, Fe, As, Pb 的含量采用标准加入法进行测定. 取某批号样品 3 g,精密称定,置 100 mL 塑料瓶中,准确加入稀盐酸 60 mL,按 2.1 项下方法处理后,准确吸取 10 mL,4 份,分别放入编号为 0,1,2,3 号的 25 mL 量瓶中,按表 5 所列容量加入 Mg, Al, Ca, Fe, As 和 Pb 标准溶液,再加水至刻度,摇匀,分别进样测定,结果见表 5.

2.3 讨 论

(1) 药用滑石粉杂质检查与控制的手段为常规理化性质检查[1,7-8],其中水和稀盐酸中溶解

表 2 测定值与浓度的线性关系

Table 2 Linearity of 6 elements by ICP – MS

成分	浓度范围	线性方程 $Y = aX + b$	相关系数 r
Mg	10 ~ 200 mg · L^{-1}	$Y = 6.646 \times 10^3 X + 209\ 700$	0.998 8
Ca	5 ~ 140 mg · L^{-1}	$Y = 1.711 \times 10\ X + 17.31$	0.999 9
Al	0.5 ~ 10 mg · L^{-1}	$Y = 8.367 \times 10^3 X + 7.485 \times 10^2$	0.999 7
Fe	0.5 ~ 10 mg · L^{-1}	$Y = 7.804 \times 10^2 X + 1.927 \times 10^2$	0.998 9
As	1 ~ 50 μg · L^{-1}	$Y = 3.501X + 17.09$	0.999 9
Pb	1 ~ 50 μg · L^{-1}	$Y = 1.340 \times 10X + 13.36$	0.999 8

表 3 精密度试验结果

Table 3 Result of precision experiment ρ_B

测定次数	Mg	Al	Ca	Fe	As	Pb
1	11.07	0.61	20.26	2.50	14.60	14.63
2	11.10	0.61	20.63	2.57	14.69	15.63
3	11.17	0.61	20.88	2.49	15.16	15.75
4	10.96	0.60	20.44	2.39	13.56	14.91
5	10.96	0.61	20.67	2.43	14.15	15.16
平均值	11.05	0.61	20.58	2.48	14.43	15.22
RSD / %	0.83	0.74	1.15	2.79	4.19	3.11

注:As 和 Pb 的单位为 μg · L^{-1},其余为 mg · L^{-1}

表 4　回收率试验

Table 4　Test of recovery

元素	原样品测定值	加入量	加标后测得值	回收率/ %
Mg	20.88	10.00	31.03	101.5
	11.6	10.00	22.32	107.0
	39.69	10.00	50.31	106.2
	40.31	10.00	49.99	96.8
	35.72	10.00	45.28	95.6
	22.33	10.00	32.51	101.8
Ca	29.91	20.00	50.83	104.6
	29.91	20.00	51.22	106.6
	18.29	20.00	39.52	106.2
	124.90	20.00	144.60	98.5
	27.89	20.00	47.35	97.3
	135.70	20.00	155.90	101.0
Mg	0.47	0.50	1.02	110.0
	0.47	0.50	0.99	104.0
	1.57	0.50	2.12	110.0
	1.35	0.50	1.89	108.0
	1.47	0.50	1.99	104.0
	0.78	0.50	1.29	102.0
Fe	1.60	2.00	3.65	102.5
	1.36	2.00	3.37	100.5
	1.41	2.00	3.50	104.0
	0.79	2.00	2.88	104.5
	0.80	2.00	2.90	105.0
	1.41	2.00	3.52	105.5
As	25.40	2.00	27.33	96.5
	13.47	2.00	15.55	104.0
	14.87	2.00	17.08	110.5
	7.54	2.00	9.54	100.0
	7.33	2.00	9.44	105.0
	6.80	2.00	9.05	112.5
Pb	4.24	2.00	6.32	104.0
	4.52	2.00	6.56	102.0
	4.49	2.00	6.48	99.5
	4.06	2.00	6.06	100.0
	4.03	2.00	6.00	101.5
	3.96	2.00	6.01	102.5

注：As，Pb 的单位为 $\mu g \cdot L^{-1}$，其余为 $mg \cdot L^{-1}$

的物质质量的测定是主要项目，但此类检测项目只能反映一定处理条件下滑石粉杂质的总量，不能反映杂质的组成情况，采用 ICP－MS 方法则能较好地解决这一问题，可提供其它测试方法无法得到的产品质量信息.

（2）根据表 1 的结果，测得的酸溶物成分总量（各批样品中最大值之和）以质量百分数计算为滑石粉取样量的 0.524%，其中 Mg，Al，Ca，Fe 和 Na 占绝大部分（0.517 %），可见酸溶物中的杂质总量在 1% 以下. As 和 Pb 的含量分别为 $(0.2 \sim 0.5) \times 10^{-6}$ 和 $(0.1 \sim 0.3) \times 10^{-6}$，远低于国内标准规定的 3×10^{-6} 和 10×10^{-6} [9]，表明检测的药用滑石粉样品具有较高的生物安全性.

表 5　样品标准加入法分析与结果

Table 5　Analysis of of samples determination by standard－add

元素	编号	标准加入量	测定	含量(w_B)
Mg	0	0.00	29.10	0.14%
	1	10.00	39.05	
	2	20.00	49.15	
	3	40.00	69.12	
Ca	0	0.00	53.60	0.27%
	1	20.00	73.65	
	2	40.00	93.55	
	3	80.00	133.95	
Al	0	0.00	1.30	0.01%
	1	0.50	1.82	
	2	1.00	2.33	
	3	2.00	3.26	
Fe	0	0.00	1.89	0.01%
	1	2.00	3.89	
	2	5.00	6.90	
	3	10.00	11.86	
As	0	0.00	9.74	0.49×10^{-6}
	1	2.00	11.70	
	2	5.00	14.70	
	3	10.00	19.65	
Pb	0	0.00	4.15	0.21×10^{-6}
	1	2.00	6.14	
	2	5.00	9.16	
	3	10.00	14.11	

注：As，Pb 的标准加入量及测定值单位为 $\mu g \cdot L^{-1}$，其余元素的单位为 $mg \cdot L^{-1}$

（3）Mg 和 Si 在滑石粉中的赋存状态绝大部分是在 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 晶格中，这些 Mg 和 Si 通常不以游离的离子态存在于水溶液中，也不溶于稀酸[2]；但也有微量的 Mg，Si 分别以其它可溶性盐（如碳酸镁、硅酸钠或硅酸钾）的形式存在[9]，在样品处理时溶出. 实际上，在用稀盐酸加热处理过程中，$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 晶格也有可能受到破坏而释放出 Mg 和 Si 离子，尽管这种晶格破坏和离子释放的程度很小. 因此，表 1 中测得的 Mg 和 Si 含量似乎应该包括以上两种存在形式的 Mg 和 Si. 然而，分析数据显示：6 批样品 Mg 的含量是 $(220 \sim 2\,200) \times 10^{-6}$，Si 的含量是 $(19 \sim 30) \times 10^{-6}$，如果是由于晶格破坏，显然与晶格中元素组成比例不符. 另外，来自不同产地的样品，在同一条件下处理的稀酸溶液中 Mg 和 Si 含量差别如此之大，其中 Mg 的含量竟相差 10 倍，均表明酸溶物中的 Mg，Si 离子主要来自滑石中的可溶性盐类，亦即伴生的杂质. 国内外长期以来以酸溶物的限度作为产品质量控制的主要手段之一，是有其充分根据的.

（4）由于不同产地、不同矿脉的滑石杂质伴

生情况存在较大差异，样品酸溶物中的杂质组成较为复杂. 样品溶液按规定为稀盐酸介质，个别元素的测定可能会受到氯的多原子离子干扰. 此外，样品溶液中各分析元素之间也有相互干扰的可能，这些因素将对样品成分特别是低含量成分的 ICP－MS 分析结果产生一定的影响，其影响程度和控制方法还有待进一步的研究.

3 结 论

（1）采用 ICP－MS 分析药用滑石粉，在仪器经校正和不用标准品情况下，可作全谱定性和半定量分析，以了解样品杂质种类与数量的基本情况；采用标准品，根据样品情况选择适当的定量方法，则可以对某些特定杂质成分的含量进行准确的测定.

（2）作为一项较为成熟和先进的分析技术，近年来 ICP－MS 已在国内地质、环境、冶金、半导体、陶瓷等新材料和中药现代化、生物样品分析方面得到应用[10]，其所具有的高灵敏度、高可靠性和同时测定多种元素的优越性，为药用滑石粉成分的深入分析、产品的质量对比和控制，以及标准拟订提供了条件.

参考文献

[1] GB/T 15343－94，滑石化学分析方法［S］.
[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典一部（2000 年版）［K］. 北京：化学工业出版社，2000：1287－1288.
[3] 美国药典委员会. United States PharmacopoeiaXXV［K］. 1764.
[4] 日本药典委员会. 日本藥局方(第十四改正版)［K］. 2002：913.
[5] 英国药典委员会. British Pharmacopoeia Vol. Ⅱ［K］. 2002：1787－1789.
[6] 欧洲药典委员会. Pharmacopoeia of Europe［K］. Elec Release，2002.
[7] 农以宁. 药用滑石粉的质量控制［J］. 中国医学文摘·肿瘤学，2002，16（3）：281－284.
[8] 农以宁，曾令民. 药用滑石粉 X 射线衍射研究［J］. 中国中药杂志，2002，27（7）：524－527.
[9] GB 15342－94，滑石粉［S］.
[10] 李冰，杨红霞. 电感耦合等离子体质谱技术最新进展［J］. 分析实验室，2003，22（1）：94－100.

Impurity Determination in Acid-Solution of Medical Talc Powder by ICP-MS

NONG Yi-ning[1]，WU Qun-ying[2]

（1. *Department of Electronic Engineering*，*Guilin University of Electronic Industry*，*Guilin* 541004，*China*；
2. *Department of Mathematics and Physics*，*Guilin University of Technology*，*Guilin* 541004，*China*）

Abstract：To determine the impurity composition，medical talc powder（MTP）is analyzed by ICP－MS for the contents of the main elements and the harmful elements in acid－solution of MTP. The contents of main elements Mg，Al，Ca，Fe are（220～2 200）$\times10^{-6}$，（9～65）$\times10^{-6}$，（260～2 720）$\times10^{-6}$，（28～100）$\times10^{-6}$and As is（0.2～0.5）$\times10^{-6}$，Pb is（0.1～0.3）$\times10^{-6}$. The total impurity elements of the sample are less than 1%. The quantity of As，Pb at normal MTP dosage will not do harm to human body.

Key words：medical talc powder（MTP）；acid-soluble substances；impurity；ICP－MS