

醇溶解制成 2.5mg/ml 的溶液。精密吸取 0.50、0.75、1.00、1.25、1.50ml 于 10ml 量瓶中,加乙醇至刻度,摇匀,于 240~290nm 波长范围内分别测定一阶导数光谱,量取 269nm 与 273nm 的峰谷间振幅值(D)。以浓度(C)为横座标,以(D)值为纵座标,绘制标准曲线,得回归方程为:

$$C = 603.15D - 5.0822, r = 0.9999 (n = 5)$$

振幅(D)值与浓度(C)在 125~375 μ g/ml 范围内呈良好的线性关系。

2.3 重现性考察

取标准曲线项下某一浓度 IBF 溶液,每隔 30min 重复测定 1 次,2h 内振幅值及波长均未改变。

2.4 回收率试验

精密称定已恒重的 IBF 对照品适量,加到按处方比例配制的凝胶剂基质中,搅匀(含量约为 5%),照样品测定项下方法测定,将振幅(D)值代入回归方程计算回收率,结果见表 1。

表 1 回收率试验结果

序号	投入量 (μ g/ml)	测得量 (μ g/ml)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	232.23	234.97	101.18		
2	232.88	233.76	100.38		
3	239.55	241.61	100.86	100.70	0.619
4	240.34	240.39	100.02		
5	241.32	245.22	101.62		
6	246.01	246.43	100.17		

2.5 样品测定

取样品适量(约相当于 IBF 250mg),精密称定,加乙醇溶解并分次转移至 100ml 量瓶中,加乙醇至刻度,摇匀。在 240~290nm 波长范围内测定一阶导数光谱,量取 269nm 与 273nm 峰谷间振幅(D)值,由回归方程计算含量,结果见表 2。

表 2 样品测定结果($n = 3$)

样品	相当标示量(%)	RSD(%)
1	100.64	0.12
2	99.59	0.23
3	101.55	0.29

3 讨论

3.1 布洛芬凝胶剂作为一种新剂型,其质控方法未见报道。本文采用一阶导数分光光度法测定 IBF 含量,消除了基质对测定的影响,方法简便,结果准确,重现性好。

3.2 本法稳定性较好,测定液于室温放置 24h 其一阶导数光谱基本不变;测定的温度条件宽容,10~30 $^{\circ}$ C 下其测定值基本不变。

3.3 样品测定中,加乙醇溶解分次转移时应仔细操作,定量转移,否则会影影响结果。

参考文献

- 田薇,王茂义,杨亚惠等. 促渗剂对布洛芬透度吸收速率的影响. 中国医药工业杂志, 1996, 27(4): 161
- 王格林,张晓文,林志彬等. 布洛芬凝胶剂的药理作用. 北京医科大学学报, 1995, 27(2): 95
- 何光明,施震,陈书新等. 双氯芬酸钠凝胶剂含量的分光光度测定. 中国医药工业杂志, 1996, 27(6): 272

(收稿: 1998-12-21)

原子吸收分光光度法测定桃花散中朱砂与石膏的含量

王 锦 高 锦 李 阳 刘 一群(沈阳军区后勤部药品检验所 沈阳 110026)

摘要 目的: 建立测定桃花散中朱砂、石膏的含量测定方法。方法: 湿法消解样品,采用原子吸收分光光度法测定汞和钙含量后换算。结果: 加样回收率为(99.8 \pm 2.0)%和(99.6 \pm 2.2)%。结论: 本法操作简便,结果准确精密。可用于桃花散的定量标准。

关键词 原子吸收分光光度法; 桃花散; 汞; 钙

Assay of cinnabar and gypsum in taohua san (cinnabaris, gypsum, ect.) by atomic absorption spectrometry

Wang Jin, Gao Jin, Li Yang, Liu Yiqun (Institute for Drug Control of Shenyang Military Region, Shenyang 110026)

ABSTRACT OBJECTIVE: To determine cinnabar and gypsum in taohua san with atomic absorption spectrometer. **METHODS:** The sample was destroyed by pressure tank and moist heat method. **RESULTS:** The average reclamation rates were (99. 8 ± 2. 0) % and (99. 6 ± 2. 2) % respectively. **CONCLUSION:** The method had high sensitivity, good reappearance.

KEY WORDS atomic absorption spectrometry, taohua san, cinnabar, gypsum

桃花散为临床上常用的消热祛痰、止咳定喘中成药。收载于卫生部标准^[1]以及部分地方标准^[2,3], 收载的处方略有不同, 但均主含朱砂、石膏, 质量标准中无含量测定项。本文用压力消解器, 湿法消解样品, 用原子吸收分光光度法测定消解过的样品液中的汞和钙, 求得朱砂与石膏的含量。本法操作简便, 测得结果准确、可靠, 可用于桃花散的定量标准。

1 仪器与测试条件

1.1 实验仪器和材料

原子吸收光度计 AA-670(日本岛津), 25ml 压力消解器(北京分析仪器配件厂), 汞钙空心阴极灯均为 HTV-L 型(日本)。硝酸、高氯酸、氯化汞、均为分析纯试剂, 碳酸钙为基准物, 水为四重蒸馏水。

桃花散(沈阳天益堂中药厂产品, 批号 890905, 920314, 950701)。

空气——乙炔火焰。

1.2 仪器条件

光谱通带均为 3.8 Å 空气流量为 8.0L/min, 乙炔流量为 2.0L/min, 预喷雾时间为 3s 积分时间为 10s, 其它条件见表 1。

表 1 测定条件

参数	Hg	Ca
波长(nm)	253.7	422.7
灯电流(ma)	2	6
燃烧头高度	6	10
狭缝(nm)	0.7	0.5

2 标准曲线的制备

2.1 标准溶液的制备

将碳酸钙基准物于 120℃烘箱中烘 1h 冷却后精密称取 0.25g, 于石英烧杯中, 加入少量

盐酸(1⁻2)使其溶解, 移入 100ml 量瓶中用水稀释至刻度, 摇匀, 作为 Ca²⁺ 储备液(1mg/ml)。另精密称取 0.1354g 氯化汞, 加水适量使溶解后移入 100ml 量瓶中, 用水稀释至刻度摇匀, 作为 Hg²⁺ 储备液(1mg/ml)。

2.2 标准曲线的制备

2.2.1 汞标准曲线的制备 分别精取汞储备液 2.0、4.0、6.0、8.0 和 10.0ml, 置 5 个 25ml 量瓶中, 加 2% 硝酸溶液至刻度。摇匀, 制成系列浓度溶液, 以水为空白, 用原子吸收分光光度法, 依法测定结果见表 2。

表 2 汞吸收度与浓度的关系

吸收度(n=3)	浓度(μg/ml)					RSD(%)
	80	160	240	320	400	
0.121	0.234	0.343	0.444	0.55	0.14	

回归方程: $C = 735.8A - 8.111$ $r = 0.9997$

表明浓度在 80~400μg/ml 范围内吸收度与浓度线性关系良好。

2.2.2 钙标准曲线的制备 分别精密量取钙储备液适量, 用水制成含 Ca²⁺ 分别为 4, 8, 12, 16 和 20μg/ml 的系列浓度溶液, 依法测定, 结果见表 3。

表 3 钙吸收度与浓度的关系

吸收度(n=3)	浓度(μg/ml)					RSD(%)
	4	8	12	16	20	
0.109	0.185	0.266	0.338	0.404	0.18	

回归方程: $C = 53.76A - 1.999$ $r = 0.9994$

表明浓度在 4~20μg/ml 范围内, 吸收度与浓度线性关系良好。

3 回收率试验

3.1 试验第一法

精密吸取一定量的汞, 钙标准液, 按上述方

表 4 回收率试验结果

	汞			$\bar{X} \pm RSD$	钙			$\bar{X} \pm RSD$
	加入量 ($\mu\text{g/ml}$)	测得值 ($\mu\text{g/ml}$)	回收率% ($n=3$)		加入量 ($\mu\text{g/ml}$)	测得值 ($\mu\text{g/ml}$)	回收率% ($n=3$)	
1	134.7	137.4	102.0	100.2 \pm 1.3	14.5	14.2	97.9	99.9 \pm 1.7
2	174.8	175.0	100.1		17.5	17.3	98.9	
3	214.7	213.8	99.6		15.5	15.3	98.7	
4	254.8	258.9	101.6		18.5	18.6	100.5	
5	294.7	292.6	99.3		19.5	19.7	101.0	
6	220.6	217.7	98.7		16.5	16.9	102.5	

样品按上述方法消化后, 再精密加入汞钙标准液, 定容, 测定汞, 钙含量, 计算加样回收率, 结果见表 5。

4 样品中可溶性汞盐的测定

表 5 加样回收率试验结果

	汞					钙				
	样品含量 ($\mu\text{g/ml}$)	加入量 ($\mu\text{g/ml}$)	测得量 ($\mu\text{g/ml}$)	回收率% ($n=3$)	$\bar{X} \pm RSD$	样品含量 ($\mu\text{g/ml}$)	加入量 ($\mu\text{g/ml}$)	测得量 ($\mu\text{g/ml}$)	回收率% ($n=3$)	$\bar{X} \pm RSD$
1	214.7	120.0	333.3	98.8	99.8 \pm 2.0	15.3	14.0	29.4	100.7	99.6 \pm 2.2
2	214.7	120.0	331.2	97.1		15.3	14.0	29.5	101.4	
3	214.7	120.0	336.5	101.5		15.3	14.0	28.9	97.1	
4	134.5	160.0	294.8	100.2		8.9	18.0	27.3	102.2	
5	134.5	160.0	298.5	102.5		8.9	18.0	26.4	97.2	
6	134.5	160.0	292.0	98.5		8.9	18.0	26.7	98.9	

表 6 桃花散中可溶性汞盐含量的测定($n=3$)

批号	可溶性汞盐含量($\mu\text{g/g}$)	RSD
890905	19.54	0.61
920314	20.21	0.49
950701	17.04	1.18

5 样品测定

取桃花散 1 包, 倾出内容物, 精密称定, 置 25ml 压力消解器内, 加硝酸 10ml, 高氯酸 2ml 浸泡 1h, 于 120℃ 消化 1h, 转移至 200ml 容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀, 此液可直接测汞, 测钙时再用水稀释 25 倍。按上述条件以水为空白用原子吸收分光光度法依法测定, 求出含汞、钙的含量、换算为含 HgS、CaSO₄·2H₂O 百分含量, 结果见表 7。

表 7 样品测定结果($n=3$)

批号	百分数			
	HgS	RSD	CaSO ₄ ·H ₂ O	RSD
890905	5.66	1.13	30.25	1.4
920314	6.02	0.91	29.59	0.78
950701	8.89	1.21	44.01	1.62

法消解, 定容, 测定汞, 钙含量, 计算回收率, 结果见表 4。

3.2 试验第二法

取本品 20 包, 精密称定, 加入人工胃液 100ml 浸渍 2h, 过滤, 残渣用人工胃液洗 2 次, 每次 10ml, 滤过, 合并滤液, 低温蒸干, 残渣用 5.00ml 稀硝酸溶解, 依法测定, 结果见表 6。

6 讨论与小结

原子吸收分光光度法测定桃花散中朱砂、石膏的含量, 方法简单, 测定迅速, 结果可靠。此法填补了桃花散无定量标准的空白, 值得推广。另外, 汞在消化热解阶段容易损失, 故采用少量 HNO₃ 和 HClO₄ 浸泡 1h, 再在高压密封罐中 120℃ 消化 1h 的方法, 以尽量避免损失。此外, 本法采用乙炔—空气火焰, 温度较低, 可克服因温度过高而引起汞或钙原子的离子化致使的电离干扰。

参考文献

- 1 卫生部药典委员会. 卫生部药品标准中成药成方制剂, 第四册, 1991: 145
- 2 辽宁省卫生厅. 辽宁省药品标准, 1987: 234
- 3 黑龙江省卫生厅. 黑龙江省药品标准, 1986: 208

(收稿: 1998-08-25)