

## 稀酸解离-原子吸收分光光度法测定甘草锌颗粒中锌的含量

孟庆山, 邢晔忠, 宋韶锦, 刘鑫, 王嘉伟, 巩腾飞, 楚合法, 马芳芳

(威海市食品药品检验检测中心, 威海 264200)

**摘要 目的:** 建立稀硝酸溶液做提取剂采用原子吸收分光光度法测定甘草锌颗粒中锌的含量。**方法:** 用2%硝酸溶液超声(功率:250 W, 频率:40 kHz)20min解离甘草锌颗粒中的锌, 然后采用原子吸收分光光度法测定锌的含量。元素灯为锌空心阴极灯, 波长:213.9 nm, 灯电流:3.0 mA, 光谱宽带:0.4 nm, 燃气流量:1 300 mL·min<sup>-1</sup>, 燃烧器高度:20 mm, 燃烧器位置:-3.0 mm, 燃烧器角度:20°。**结果:** 在0~5.0 μg·mL<sup>-1</sup>浓度范围内呈良好的线性关系( $r=0.9975$ ); 平均加样回收率为96%, RSD为0.78%; 测定样品3批, 结果分别为:2.74、2.60、2.64 mg·g<sup>-1</sup>。**结论:** 该法经方法学验证可用于甘草锌颗粒中锌的测定。

**关键词:** 甘草锌颗粒; 锌; 原子吸收分光光度法; 含量测定

中图分类号: R 921.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-3656(2019)-4-0000-0

doi: 10.19778/j.chp.2019.04.00?

## Determination of Zinc in Licorzine Granules by dilute acid separation-atomic absorption spectrophotometry

MENG Qingshan, XING Yezhong, SONG Shaojin, LIU Xin, WANG Jiawei,  
GONG Tengfei, CHU Hefa, MA Fangfang

(Weihai Center for Food and Drug Control, Weihai 264200, China)

**Abstract Objective:** To establish an atomic absorption spectrophotometry method for determination of Zinc in Licorzine Granules with dilute nitric acid as the extractant. **Methods:** The sample was extracted under ultrasonication for 20 minutes (power: 250 W, frequency: 40 kHz) with 2% nitric acid solution. FAAS method was used to determine the content of zinc. The working conditions are follow: zinc hollow cathode lamp, the wavelength 213.9 nm, light current 3.0 mA, spectral broadband 0.4 nm, gas flow 1 300 mL·min<sup>-1</sup>, burner height 20 mm, burner position -3.0 mm, and burner angle 20°. **Results:** The calibration curve of zinc had a good linearity within 0.5~5.0 μg·mL<sup>-1</sup> ( $r=0.9975$ ). The average recovery was 96% with RSD as 0.78%. The test results of 3 batches of samples were 2.74, 2.60, and 2.64 mg·g<sup>-1</sup>. **Conclusion:** The established method can be used for determination of zinc in licorzine granules.

**Key words:** Licorzine Granules; zinc; atomic absorption spectrophotometry; content determination

缺锌容易引起儿童厌食、生长发育不良, 寻常型痤疮, 口腔溃疡等症状。目前甘草锌颗粒是应用于临床的抗溃疡和补锌药物之一, 其主要成份为甘草根提取物甘草酸与锌结合的生成的药物,

具有抗炎、消肿、收敛及促进黏膜再生和加速溃疡愈合的作用<sup>[1]</sup>。该药中锌的含量测定的标准方法, 采用高温干法灰化-EDTA络合滴定法<sup>[2]</sup>, 该方法操作繁琐, 耗时长, 容易污染和损失, 试验终点

不明显。有文献报道通过高温、高压湿法消化、微波消解等方法处理样品,然后测定锌的含量<sup>[3-5]</sup>,但是这些方法涉及浓酸、高温高压,酸污染大,危险系数高。采用稀酸溶液超声解离提取样品中的锌元素,进而测定其含量,方法快速、安全、污染小,目前文献报道不多<sup>[6-8]</sup>。本文通过2%稀硝酸溶液解离提取甘草锌颗粒中的锌元素,采用火焰原子分光光度法测定。结果表明该法操作简单,经济环保,准确度高,专属性强,重现性好,适用于甘草锌颗粒中锌的含量分析。

## 1 仪器与试剂

### 1.1 仪器

普析通用 TAS-990 原子吸收分光光度计;锌空心阴极灯;梅特勒 MS105DU 型电子天平;KQ-250DA 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)

### 1.2 试剂

锌单元素标准溶液(1 000  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,国家有色金属及电子材料分析测试中心,国家标准样品标号:GSB 04-1761-2004;批号:179042-3);甘草锌颗粒(XXX 制药股份有限公司,批号 180101,180116,180201),硝酸为优级纯,水为超纯水。

## 2 方法与结果

### 2.1 仪器工作条件

锌元素原子吸收仪器工作条件:波长 213.9 nm;灯电流 3.0 mA;光谱宽带 0.4 nm;燃气流量 1 300  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;燃烧器高度 20 mm;燃烧器位置-3.0 mm;燃烧器角度 20°

### 2.2 溶液的制备

**2.2.1 标准溶液** 精密量取锌单元素标准溶液(1 000  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 10 mL 置 100 mL 量瓶中,用 2% 硝酸溶液(取约 300 mL 超纯水加入至 1 000 mL 量瓶中,然后精密量取 65% 的浓硝酸 30.8 mL 缓慢加入量瓶中,摇匀,待放热完全,用超纯水稀释至刻度,即得。)稀释至刻度,摇匀,作为标准储备液;精密量取标准储备液 0.1、2、3、4、5 mL 置 100 mL 量瓶中,用 2% 硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,即得。

**2.2.2 供试品溶液** 取本品细粉约 0.2 g,精密称定,置 200 mL 量瓶中,加入 2% 硝酸溶液 70 mL,超声(功率:250 W,频率:40 kHz) 20 min 使甘草锌溶解,放冷至室温,然后用 2% 硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,过滤,作为供试品溶液。同时做试剂空白。

**2.2.3 阴性样品溶液** 阴性样品溶液按甘草锌颗

粒处方比例制备不含甘草锌的阴性样品,照“2.2.2”项下方法制成阴性样品溶液。

### 2.3 测定方法

取上述溶液,照原子吸收分光光度法(《中华人民共和国药典》2015 年版四部通则 0406 第一法)在 213.9 nm 波长处测定。

### 2.4 方法学考察

**2.4.1 线性关系** 吸取标准溶液进样,以进样浓度  $C$  为纵坐标,吸收值  $A$  为纵坐标,进行线性回归。求得回归方程为(仪器数据处理系统自带的标准曲线):

$$C = 11.4930A - 0.1855 \quad r = 0.9975$$

结果表明,在 0 ~ 5.0  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  浓度范围内呈良好的线性关系。

**2.4.2 灵敏度** 在与“2.4.1”完全相同的条件下,对空白溶液进行 11 次空白溶液测量,定量限按下式计算<sup>[9]</sup>,定量限为 1.4  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

$$\text{LOQ} = 10\delta/S$$

式中:LOQ - 定量限; $\delta$  - 响应值的偏差(测定空白值的标准偏差);S - 标准曲线的斜率。

**2.4.3 专属性试验** 取阴性样品溶液,照“2.3”项下方法进行测定,测得阴性样品吸光度为 0.001,说明处方中其他成分不影响锌的含量测定。

**2.4.4 重复性试验** 取同一批样品(批号:180101),按“2.2.2”项下方法平行制备 6 份供试品溶液,依法测定。结果锌的含量分别为 2.73、2.72、2.74、2.76、2.72、2.75  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均值为 2.74  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,RSD 为 0.60%,表明该方法重复性良好。

**2.4.5 中间精密度试验** 取同一批样品(批号:180101),由不同试验者,在不同时间,测定锌的含量,分别为 2.74、2.76  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,RSD 为 0.26%,说明精密度良好。

**2.4.6 供试品溶液稳定性考察** 取样品(批号:180101),按“2.2.2”项下方法制备 1 份供试品溶液,照“2.3”项下方法分别在 0、1、2、3、4、5、6、7 h 测定锌的含量,结果分别为 2.73、2.78、2.74、2.75、2.78、2.76、2.75、2.75  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,RSD 为 0.64%。结果表明,供试品溶液室温放置 7 h 内稳定性良好。

**2.4.7 加样回收试验** 精密称取已知含量的同一批样品(批号:180101)约 0.1 g,共 6 份,分别精密加入标准储备液 3 mL,按供试品溶液制备方法制备,依法测定锌的含量,计算加样回收率,结果见表 2。

**2.4.7 方法对比** 取样品 3 批,分别按照标准方

法<sup>[2]</sup> (容量分析法)及本文章方法(原子吸收分光光度法)测定锌的含量,每个批号平行测3次,计算锌

的平均含量,结果见表3。经均值  $t$  检验,  $t=0.90$ ,查  $t$  界值表,得  $P>0.05$ ,说明两种方法无显著差别。

表2 加样回收试验结果

Tab.2 The spiked recovery test results

取样量 (sampling)/g	原有量 (original)/mg	加入量 (added)/mg	测得量 (detected)/mg	回收率 (recovery)/%	平均回收率 (average recovery)/%	RSD/ %
0.1123	0.3077	0.3	0.5546	97		
0.1109	0.3039	0.3	0.5490	96		
0.1074	0.2943	0.3	0.5575	95	96	0.78
0.1112	0.3047	0.3	0.5524	96		
0.1057	0.2896	0.3	0.5574	97		
0.1043	0.2858	0.3	0.5732	96		

表3 样品中锌的含量测定结果对比( $n=3$ )

Tab.3 Comparison of test results of zinc in the samples

批号 (batch number)	锌的含量(原子吸收分光光度法) zinc content(atomic absorption spectrophotometry) / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	锌的含量(容量分析法) zinc content/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ volumetric analysis)	RSD/ %
180101	2.74	2.71	0.78
180116	2.60	2.63	0.81
180201	2.64	2.66	0.53

### 3 讨论

#### 3.1 线性浓度的选择

标准曲线制备过程中,标准溶液浓度不宜过高。试验发现锌的原子吸收曲线在较低浓度呈现良好的线性关系,浓度越高线性越差。经过试验摸索,在  $0 \sim 5.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  浓度范围内线性关系良好。

#### 3.2 是否过滤对供试品溶液的影响

甘草锌纯品为白色结晶,本文所用甘草锌为黄棕色颗粒,文献报道受成本和工艺限制,甘草锌主要是用甘草浸膏与硫酸锌反应制得的粗品<sup>[10]</sup>,样品照本方法处理后并不澄清,因此,考察了供试品溶液过滤前后的结果,结果表明,是否过滤并不影响锌的测定,为防止原子吸收分光光度计进样系统堵塞,选择过滤后进样检测。

#### 3.3 不同检测方法的对比分析

甘草锌颗粒锌含量测定的标准方法,需首先采用高温炉  $700^\circ\text{C}$  加热 5h,干法灰化,然后采用容量法分析,此法耗时长容易造成样品污染、损失,终点判断不明显,重现性差。而湿法灰化往往用到浓酸、强酸<sup>[11]</sup>,污染较大,危险性高。本文采用稀硝酸解离,超声提取锌元素,环保高效、安全快捷,与其他方法相比,具有其鲜明优势。

#### 3.4 小结

本方法操作简单,方法准确,重现性好,样品前处理方便,辅料对测定无干扰,专属性强,与标准方法相比无差异,对甘草锌颗粒的质量控制具有一定的参考价值。

#### 参考文献

- [1] 金芝贵,吴飞华,吴岚,等. 甘草锌颗粒治疗复发性口腔溃疡疗效观察[J]. 上海中医药杂志,2005,39(7):33  
JIN ZG, WU FH, WU L, et al. Clinical observation of lincorzine granule in treating recurrent oral ulcer[J]. Shanghai J Tradit Chin Med, 2005, 39(7):33
- [2] 卫生部药品标准[S]. 新药转正标准. 第九册,1997:89  
New Drug Specifications Promulgated by the Ministry of Public Health, P R China. Vol IX[S]. 1997:89
- [3] 黄宗玉,金耀楚. 原子吸收法测定甘草锌胶囊中的锌[J]. 中成药,1990,12(2):9  
HUANG ZY, JIN YC. Determination of Zinc in licorzine capsule by atomic absorption spectrometry[J]. Chin Tradit Pat Med, 1990, 12(2):9
- [4] 周志,唐巧玉,汪兴平,等. 微波消解-原子吸收法快速测定莼菜中铜、锌的含量[J]. 食品科学,2007,28(6):285  
ZHOU Z, TANG QY, WANG XP, et al. Determination of Zinc and copper in braseniaschreber J. F. Gmel by microwave digestion and atomic absorption spectrometry[J]. Food Sci, 2007, 28

- (6):285
- [ 5 ] 沈赤霞. 原子吸收光谱法测定甘草片剂中铁和锌[J]. 化学与黏合, 2006, 28(4):287  
SHEN CX. Determination of Fe and Zn in liquor ice troche by flame atomic absorption spectrometry[J]. Chem Adhes, 2006, 28(4):287
- [ 6 ] 万进, 马永贵, 王文清, 等. 火焰原子吸收法测定可乐宝林中锌的含量[J]. 中国医院药学杂志, 2012, 30(4):310  
WAN J, MA YG, WANG WQ, *et al.* Determination of Zinc in kelebaolin (clonidine hydrochloride and zinc gluconate) tablets by flame atomic absorption spectrometry[J]. Chin Hosp Pharm J, 2012, 30(4):310
- [ 7 ] 陈莹洁, 吴俊, 朱霞石. 火焰原子吸收光谱法测定消朦胶囊中的锌[J]. 光谱实验室, 2009, 26(5):1126  
CHEN YJ, WU J, ZHU XS. Determination of zinc in xiaomeng capsule by FAAS[J]. Chin J Spectsc Lab, 2009, 26(5):1126
- [ 8 ] 于玲. 火焰原子吸收光谱法测定葡萄糖酸锌颗粒中锌的含量[J]. 中国药师, 2007, 10(3):252  
YU L. Determination of zinc in zinc granules by flame atomic absorption spectrometry[J]. Chin Pharm, 2007, 10(3):252
- [ 9 ] 中华人民共和国药典 2015 年版. 四部[S]. 2015:374  
ChP 2015. Vol IV[S]. 2015:374
- [ 10 ] 王效山, 丁小平. 甘草锌制备方法探讨[J]. 安徽中医药学院学报, 1996, 15(2):51  
WANG XS, DING XP. Study on the preparation method of licorzine[J]. Anhui J TCM Coll, 1996, 15(2):51
- [ 11 ] 刘同祥, 张宗申. 原子吸收光谱法测定肾宁散胶囊中微量元素锌的含量[J]. 中国中医药信息杂志, 2009, 16(8):50  
LIU TX, ZHANG ZS. Determination of Zn in shenningsan capsules by ICP-AES capsules by atomic absorption spectrometry[J]. Chin J Inf TCM, 2009, 16(8):50

(收稿日期:2019-01-15)