

离子色谱同时测定中草药中磷硫含量

杨绍美, 陆建平*, 曹家兴, 王 丽, 黄彦明

(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘 要: 应用离子色谱法同时测定了硫酸根和磷酸根的含量。用茶叶(GBW10016)、柑橘叶(GBW10020)和黄芪(GBW10028)标准物质来验证方法的准确性, 测定值与标准值基本吻合。磷在 $0.01 \sim 100.0 \mu\text{g/mL}$, 硫在 $0.01 \sim 60.00 \mu\text{g/mL}$ 范围内呈良好的线性关系 ($R^2 \geq 0.9993$)。磷和硫的检出限分别为 $0.00356 \mu\text{g/mL}$ 和 $0.00324 \mu\text{g/mL}$, 方法适用于同时测定中草药中磷硫含量。

关键词: 氧瓶燃烧; 离子色谱; 中草药; 硫; 磷

中图分类号: O657.8 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2011)07-119-04

中药材化学成分复杂, 其药效往往是多种活性成分共同作用的结果。现代中医理论认为中药的药效不仅同药材的有机成分有关, 也与无机离子有关^[1]。目前, 对中药中无机阳离子分析居多^[2,3], 而对无机阴离子的研究较少^[4]。

离子色谱法测定无机阴离子的方法, 在环境、食品、药物等领域得到了广泛的应用^[5-7]。近年来随着人们对中药成分分析的重视, 采用离子色谱对中药中无机离子的分析已有报道^[8,9]。磷和硫是中药材中常见的元素, 硫元素的测定方法主要有重量法, 电位滴定法^[10], ICP-AES^[11]等, 磷元素测定方法主要为钼酸铵分光光度法^[12]。离子色谱法测定硫虽有报道^[13], 但同时测定药物中磷硫元素含量的甚少^[14]。样品处理一般采用微波消解, 超声提取^[9]和干灰化-沸水浸取^[14]等方法。本文提出在样品中加入 Na_2O_2 , 通过氧瓶燃烧法处理样品, 解决了常规氧瓶燃烧法称样量少的问题, 实现了磷和硫元素的同时测定。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

Dionex ICS90 型离子色谱仪(美国戴安公司), Chromeleon6.60 色谱工作站, IonPac AG15 保护柱($50 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$), AS14 分离柱($250 \text{ mm} \times 4$

mm), WLK-6A 电化学再生抑制器, DS5 电导检测器。 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜, 500 mL 带铂丝石英氧瓶燃烧装置。

无水 K_2SO_4 (优级纯); 无水 Na_2HPO_4 、30% H_2O_2 、无水 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2O_2 (分析纯); 定量滤纸。标准储备液用无水 K_2SO_4 和无水 Na_2HPO_4 配制。所用水为离子交换水。

茶叶(GBW10016)、柑橘叶(GBW10020)、黄芪(GBW10028)标准物质; 黄芪、使君子、麦冬、白芍、柴胡、生地、甘草、枸杞、当归(市场购买), 经粉碎, 过 $70 \mu\text{m}$ 筛后, 80°C 烘干 4h。

1.2 离子色谱条件

柱温: 30°C ; 进样量: $25 \mu\text{L}$; 淋洗液: $1.8 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ 和 $1.7 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ 等体积混合溶液; 抑制器再生模式为外加水电抑制, 抑制电流为 30 mA ; 电导检测器检测; 以峰面积定量。

1.3 样品预处理方法

称取一定量的样品加入一定量的过氧化钠, 用剪成方形($30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$)的定量滤纸包裹好, 留出引火纸条, 放置于铂丝上, 在氧瓶中加入一定量的 H_2O_2 ^[15]作为吸收液之后, 急速通氧 1 min, 将引火纸条点燃, 放入氧瓶之中, 磨口处用水液封, 待燃

收稿日期: 2010-12-26; 修订日期: 2011-02-10

基金项目: 广西大学科研基金项目(X051108)资助

作者简介: 杨绍美(1985-), 女, 硕士研究生; E-mail: yangshaomei123@126.com

烧完全,晃动氧瓶,使铂丝落入吸收液之中,然后把氧瓶置于振荡器上,振荡 30 min 左右,使吸收完全(没有烟雾残留)。然后取下,用去离子水将瓶塞上残留的溶液洗下,加热煮沸约 10 min,冷却。定容至 100 mL,待用,同时做样品空白。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的确定

分别考察了 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 混合溶液和 NaOH 溶液作为淋洗液时 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 的分离效果。综合实验情况, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 混合溶液作为淋洗液最为合适。同时验证了 $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaHCO}_3 = 3.5:1, 2.5:1, 1.8:1.7, 1.5:1$ 配比的淋洗液,发现最佳浓度配比为 $1.8:1.7$, HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 的峰完全分开。

2.2 样品前处理的优化

2.2.1 Na_2O_2 对样品燃烧结果的影响 把标准茶叶样品直接用氧瓶燃烧法处理,离子色谱检测后发现标准茶叶中硫含量测定值与标准值相吻合,但磷含量测定值很低。本实验尝试将 Na_2O_2 加入茶叶中混合,按照“1.3 节”样品处理方法,经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤,进样测定。分别试验了样品中加入 Na_2O_2 和不加入 Na_2O_2 两种情况,结果表明,样品中不加入 Na_2O_2 ,标准茶叶中硫含量在标准值范围内,而磷含量低于标准值;当加入 Na_2O_2 ,标准茶叶中磷硫元素含量测定值与标准值相吻,同时加入量为 $20\sim 30\ \text{mg}$ 时,磷硫元素含量的测定值与标准值最吻合。综合实验结果及燃烧情况, Na_2O_2 的质量控制在 $20\sim 30\ \text{mg}$ 范围内为最佳,结果见图 1 与图 2。

2.2.2 样品量的控制 在样品中定量加入 Na_2O_2 ,改变标准茶叶样品量,其它同实验方法,实验结果见表 1,可以看出,样品量至 $0.12\ \text{g}$ 时仍能获得与参考值一致的结果,考虑到样品量过大会造

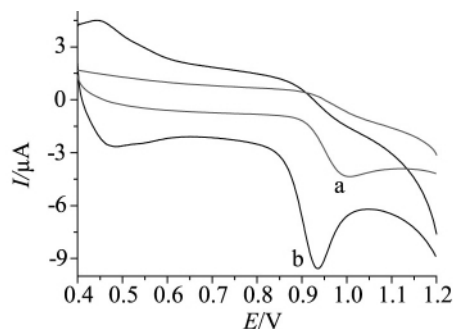


图 1 样品中不加入 Na_2O_2 (a) 与样品中加入 Na_2O_2 (b) 的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of the sample without addition of Na_2O_2 (a) and the sample with Na_2O_2 (b)

分离柱: IonPac AG15, AS14; 流速: $1.0\ \text{mL/min}$; 进样体积: $25\ \mu\text{L}$; 柱温: 30°C
淋洗液: $1.8\ \text{mmol/L}\ \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1.7\ \text{mmol/L}\ \text{NaHCO}_3$;
检测器: 抑制型电导; 抑制电流: $30\ \text{mA}$

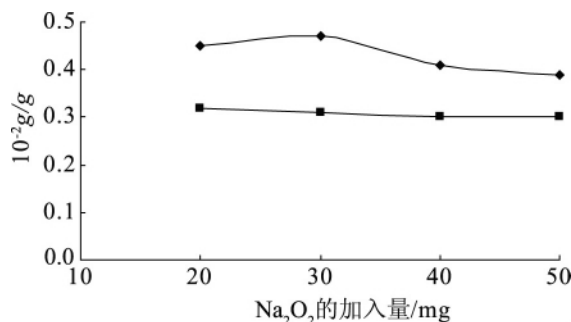


图 2 加入 Na_2O_2 对标准茶叶中磷硫元素含量的影响

Fig. 2 The effect of Na_2O_2 added on in the standard tea the contents of phosphorus and sulfur

造成定量滤纸包裹样品操作比较困难,适宜的样品量控制在 $0.1200\ \text{g}$ 以内。

表 1 改变标准茶叶样品量对测定结果的影响

Tab. 1 The effect of contents of the certified standard material on determination results

样品质量 m/mg	$w_{\text{硫}}/(\times 10^{-2}\ \text{g/g})$		$w_{\text{磷}}/(\times 10^{-2}\ \text{g/g})$	
	测定值	参考值	测定值	参考值
74.6	0.33 ± 0.01	0.33 ± 0.03	0.42 ± 0.01	0.45 ± 0.03
80.4	0.33 ± 0.00		0.44 ± 0.00	
90.6	0.30 ± 0.00		0.45 ± 0.00	
100.6	0.31 ± 0.00		0.45 ± 0.01	
109.5	0.32 ± 0.00		0.44 ± 0.01	
120.5	0.30 ± 0.00		0.43 ± 0.01	
140.0	0.30 ± 0.00		0.38 ± 0.01	

2.2.3 吸收液的影响 吸收液中加入 H_2O_2 的作用主要是增强溶液的氧化能力,确保把样品中的硫磷元素转化成为 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 。分别考察了 H_2O , $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 这 3 种不同吸收液的吸收情况。

结果表明:用 H_2O 作为吸收液时,吸收不是很完全,且吸收时间长;用 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ 作吸收液时能完全吸收,但是过量的 NaOH 使水负峰产生较严重的干扰。综合考虑选用 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 作为吸收液可得到较好的效果和色谱图。

2.3 线性范围、检出限和定量限

分别配制不同质量浓度的混合标准溶液进行测定,并绘制峰面积 Y (μS) 对样品质量浓度

ρ ($\mu\text{g}/\text{mL}$) 的标准曲线,结果显示硫酸根浓度在 $0.01 \sim 60.00 \mu\text{g}/\text{mL}$ 呈线性 ($Y = 3.7176\rho + 0.0283$, $R^2 = 0.9993$);磷酸根浓度在 $0.01 \sim 100.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 呈线性 ($Y = 0.3402\rho - 0.037$, $R^2 = 0.9996$)。对样品空白溶液测定 10 次,得硫元素的检出限(3S)为 $0.00324 \mu\text{g}/\text{mL}$,磷元素的检出限(3S)为 $0.00356 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.4 方法验证

通过分析茶叶(GBW10016)、柑橘叶(GBW10020)和黄芪(GBW1002)国家标准物质来验证方法的准确度,结果表明,测定值与标准值无显著差异,表明该方法用于同时测定中药样品中的磷硫元素含量,见表 2。

表 2 标准物质中磷硫元素含量($n=6$)

Tab. 2 The contents of phosphorus and sulfur in standard materials($n=6$)

标准物质	$w_{\text{硫}} / (\times 10^{-2} \text{ g/g})$		$w_{\text{磷}} / (\times 10^{-2} \text{ g/g})$	
	测定值	参考值	测定值	参考值
茶叶	0.43 ± 0.01	0.45 ± 0.03	0.29 ± 0.03	0.30 ± 0.03
柑橘叶	0.126 ± 0.005	0.125 ± 0.009	0.43 ± 0.01	0.41 ± 0.03
黄芪	0.229 ± 0.007	0.225 ± 0.012	0.196 ± 0.009	0.193 ± 0.012

2.5 中药药材样品分析

从药店购买了若干种中药药材样品,按照“1.3”样品处理,经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,进样,按

“1.2”色谱条件测定,分析结果见表 3。其中黄芪样品谱图以及标准茶叶谱图见图 3。

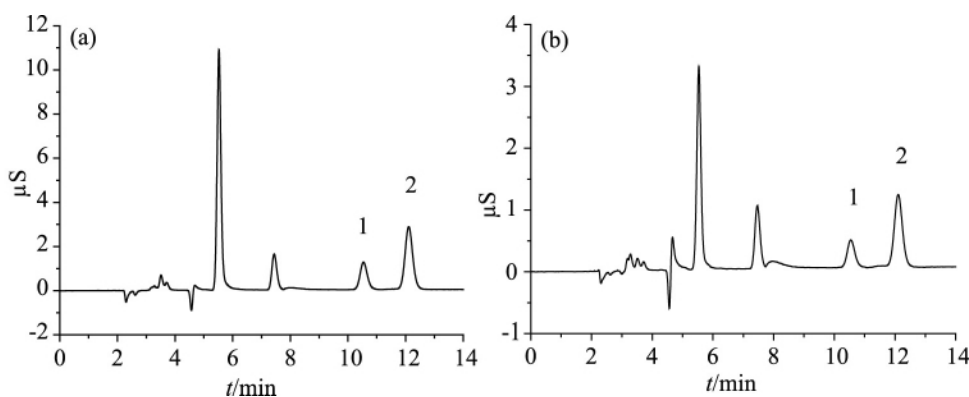


图 3 标准茶叶色谱图(a)与黄芪样品色谱图(b)

Fig. 3 Chromatograms of certified reference materials tea (a) and astragalus samples (b)

分离柱: IonPac AG15 AS14; 流速: $1.0 \text{ mL}/\text{min}$; 进样体积: $25 \mu\text{L}$; 柱温: 30°C
淋洗液: $1.8 \text{ mmol}/\text{L Na}_2\text{CO}_3 + 1.7 \text{ mmol}/\text{L NaHCO}_3$; 检测器: 抑制型电导; 抑制电流: 30 mA

表 3 中药药材中硫磷元素的含量 (n=6)
Tab.3 The contents of phosphorus and sulfur
in Chinese herbal medicines

样品	$w_{\text{磷}} / (\times 10^{-2} \text{ g/g})$	$w_{\text{硫}} / (\times 10^{-2} \text{ g/g})$
黄芪	0.28 ± 0.01	0.15 ± 0.01
使君子	0.45 ± 0.02	0.26 ± 0.04
麦冬	0.14 ± 0.01	0.21 ± 0.02
白芍	0.14 ± 0.02	0.29 ± 0.03
柴胡	0.13 ± 0.01	0.79 ± 0.01
生地	0.15 ± 0.02	0.11 ± 0.01
甘草	0.12 ± 0.01	0.19 ± 0.01
枸杞	0.28 ± 0.02	0.17 ± 0.01
当归	0.64 ± 0.03	0.29 ± 0.01

参考文献

- [1] 卢 竞, 顾兴平, 顾永祚. 成都中医药大学学报, 2004, 27 (4): 53
- [2] 顾永祚, 谢 君. 分析试验室, 1991, 10(3): 42
- [3] 寇兴明, 徐 敏, 顾永祚. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1197

- [4] 刘亚娇, 周桂霞. 分析化学, 1993, 21 (2): 209
- [5] 林华影, 林 风 华, 盛 丽 娜, 等. 色 谱, 2007, 25 (1): 107
- [6] 陈青川, 牟世芬. 药物分析杂志, 1997, 17 (1): 54
- [7] 周梅素, 郭东龙. 山西食品工业, 1997, 2: 31
- [8] 符继红, 解成喜, 张丽静. 色谱, 2004, 22 (1): 72
- [9] 张胜利, 魏永宁. 理化检验: 化学分册, 2008, 44 (2): 166
- [10] 林英战, 许东航, 李 新, 等. 现代应用药学, 1994, 11 (5): 41
- [11] 蒋天成, 刘守廷. 光谱实验室, 2007, 24 (2): 99
- [12] 封悦科, 史 箴, 何鸿治. 中国环境监测, 2005, 21 (5): 29
- [13] 江锦花, 蔡郁蓓. 光谱实验室, 2005, 22 (2): 404
- [14] 寇兴明, 卢铁刚, 胡常伟, 等. 四川大学学报(自然科学版) 2001, 38(3): 449
- [15] érico M. M. Flores, Juliano S Barin, Márcia F. Mesko *et al.* Spectrochim Acta Part B 2007 62: 1051

Simultaneous determination of sulfur and phosphorus contents in traditional chinese herbal medicine by ion-exchange chromatography

YANG Shao-mei, LU Jian-ping*, CAO Jia-xing, WANG Li and HUANG Yan-ming (College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004), Fenxi Shiyanshi 2011, 30(7): 119 ~ 122

Abstract: The content of sulfate and phosphate were simultaneously determined by ion chromatographically. The method is validated using certified reference materials GBW10016 (tea), GBW10020 (citrus leaf) and GBW10028 (astragalus), and the results are in good agreement with the certified values. Phosphorus and sulfur show good linear relationships in the ranges of 0.10 ~ 100.0 $\mu\text{g/mL}$ and 0.01 ~ 60.00 $\mu\text{g/mL}$ with the correlation coefficients no less than 0.9993, individually. The detection limits of 0.00356 $\mu\text{g/mL}$ and 0.00324 $\mu\text{g/mL}$ were achieved for phosphorus and sulfur, respectively. The method can be applied to the determination of sulfur and phosphorus contents in traditional Chinese herbal medicine.

Keywords: Oxygen combustion flask; Ion chromatography; Traditional Chinese herbal medicine; Sulfur; Phosphorus