

离子色谱法同时分析中药中的碱金属与碱土金属离子*

王宗花** 丁明玉*** 陈培榕

(清华大学化学系 北京 100084)

提 要 用离子色谱法简单快速地分析了中药中的阳离子。分析结果表明,川芎和酸枣仁中 5 种常见阳离子 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的含量比例不同。各离子的检出限($S/N=3$)为 0.001~0.013 mg/L,线性范围达 3 个数量级。

关键词 离子色谱法,碱金属,碱土金属,川芎,酸枣仁

分类号 O658/R93

1 前言

无机元素对人类健康的作用已引起世人的广泛关注。无机元素与中药方剂药理作用关系的研究近年来发展很快^[1~3]。越来越多的研究证实,中药的疗效不仅与其有机成分有关,而且与它们所含无机元素的种类及含量有密切关系^[4,5]。测定阳离子常用的方法有原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光法等。中药中含有大量的有机成分,在测定时往往要进行预处理。但这些有机物在离子色谱柱上通常不被保留,且对电导检测器无响应。离子色谱法还具有分析速度快、灵敏度高、能实现多组分同时分离定量、线性范围宽等优点,因而被广泛应用于各个领域,在药物分析中也逐步被采用。本文旨在建立药物中常见阳离子的快速分析方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

所用离子色谱仪为 HIC-6A(日本岛津公司),由 LP-6A 输液泵、CTO-6AS 色谱柱恒温箱、CDD-6A 电导检测器和 C-R4A 数据系统构成。淋洗液的脱气用 Branson B-52 型超声波脱气装置。

均苯四甲酸淋洗液及阳离子均用分析纯试剂配制。所用水为重蒸去离子水。

2.2 色谱分离条件

色谱柱为阳离子交换柱 ICS-C25(4.6 mm i. d. ×150 mm,硅胶基质, -COOH 功能基)。均苯四甲酸淋洗液浓度 2.5 mmol/L,流速 0.6 mL/min,色谱柱温度 40 °C,进样量 20 μL,电导检测器灵敏度 1 μS/cm。

2.3 川芎及酸枣仁浸取液的制备

称取一定量市售中药材川芎和酸枣仁,用体积

分数为 20% 的乙醇水溶液(川芎)或纯去离子水(酸枣仁)加热浸取(控制为低沸状态)。重复浸取 1~2 次,合并浸取液,浓缩制成浸膏(每 8.3 g 生药川芎制得 1 g 川芎浸膏,每 3.8 g 生药酸枣仁制得 1 g 酸枣仁浸膏)。分析时,称取 1 g 浸膏用体积分数为 50% 的甲醇水溶液溶解,定容于 100 mL 容量瓶中。用 0.45 μm 滤膜过滤,滤液[ρ(浸膏)=10 g/L]待用。必要时用流动相稀释成 1 g/L 的水溶液进样。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择

有机酸是非抑制型离子色谱法分离阳离子最常用的淋洗液。我们试验了草酸、酒石酸、柠檬酸、均苯四甲酸等常用有机酸,结果表明,以 2.5 mmol/L 的均苯四甲酸作淋洗液时,各离子的分离度及出峰时间都比较合适。流速增大时, Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 出峰提前,但柱压过高,且 NH_4^+ 与 Na^+ 分离效果不理想。最终选择流速 0.6 mL/min,柱温 40 °C。

3.2 样品的定性分析

图 1 和图 2 分别为川芎和酸枣仁浸取液的阳离子色谱图。从图中可见川芎及酸枣仁中都含有 5 种阳离子,根据保留时间进行定性分析,这 5 个峰分别是 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 。由于样品溶液中含有甲醇,甲醇的羟基与硅胶基质的固定相残留硅羟基相互作用,故在柱中有保留。另外,对几种过渡金属阳离子进行了试验, Fe^{3+} 在此柱上无保留, Mn^{2+} 的峰介于 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 之间, Al^{3+} 介于 NH_4^+ 与 K^+ 之间, Zn^{2+} 出峰在 Ca^{2+} 之前, Cu^{2+} , Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的峰与 Ca^{2+} 重叠。不过,这些过渡金属离子的含量远低于碱金属和碱土金属离子,不影响碱金属和碱土金属的分离和定量测定。

* 本工作获国家留学回国人员研究经费和博士后基金资助

** 访问学者(青岛大学化学系)

*** 通讯联系人

本文收稿日期:1997-11-23,修回日期:1998-02-23

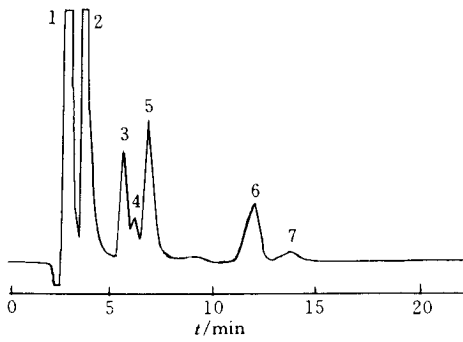


图 1 川芎浸取液中阳离子色谱图

Fig. 1 Chromatogram of cations in *rhizoma chuanxiong* extractive

1. 系统峰(system peak); 2. 甲醇(methanol); 3. Na⁺; 4. NH₄⁺; 5. K⁺; 6. Mg²⁺; 7. Ca²⁺。

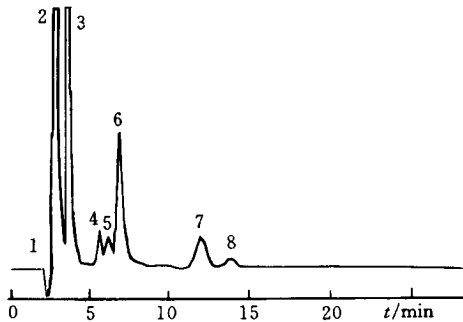


图 2 酸枣仁浸取液中阳离子色谱图

Fig. 2 Chromatogram of cations in *semen zizyphi spinosae* extractive

1, 2. 系统峰 (system peak); 3. 甲醇 (methanol); 4. Na⁺; 5. NH₄⁺; 6. K⁺; 7. Mg²⁺; 8. Ca²⁺。

3.3 定量参数

检出限(S/N=3)、相对标准偏差和线性范围等

定量参数的实验结果见表 1。检出限是将各阳离子标准溶液适当稀释后,根据噪声大小与峰高,取信噪比为 3 时计算得到的。相对标准偏差为阳离子标准混合溶液连续进样 7 次测得。

表 1 主要定量参数

Table 1 Quantitative parameters

阳离子 Cation	检出限 Detection limit (mg/L)	RSD (%)	线性范围 Linear range (mg/L)	r
Na ⁺	0.001	0.99	1~1000	1.0000
NH ₄ ⁺	0.010	0.90	1~1000	0.9995
K ⁺	0.013	1.04	1~2000	1.0000
Mg ²⁺	0.003	1.02	1~800	0.9998
Ca ²⁺	0.003	1.11	1~1000	0.9996

3.4 样品定量分析

分别用乙醇水溶液和纯水溶解川芎及酸枣仁浸膏时,各阳离子的分析结果基本一致。考虑到同一样品要进行阴离子(包括有机酸)的离子色谱分析和其它有机化合物的高效液相色谱分析,而用纯水溶解时不溶残渣较多,会影响有机物的测定结果,因此本实验用乙醇水溶液溶解浸膏。将浸膏样品溶液测得值换算成生药中阳离子的质量比,结果列于表 2。用标准添加法测定了川芎及酸枣仁样品溶液(含浸膏 1 g/L)中阳离子的质量浓度,结果见表 3。

表 2 生药中阳离子的质量比

Table 2 Content of cations in crude drugs

阳离子 Cation	生药川芎 Crude drugs <i>rhizoma chuanxiong</i> (mg/g)	生药酸枣仁 Crude drugs <i>semen zizyphi spinosae</i> (mg/g)
Na ⁺	0.47	0.28
NH ₄ ⁺	0.095	0.31
K ⁺	2.04	4.26
Mg ²⁺	0.38	0.50
Ca ²⁺	0.11	0.23

表 3 样品溶液中 5 种阳离子的分析结果

Table 3 Analytical results of five cations in sample solution

阳离子 Cation	川芎 <i>rhizoma chuanxiong</i>				酸枣仁 <i>Semen zizyphi spinosae</i>			
	样品值 content (mg/L)	加入值 added (mg/L)	测定值 found (mg/L)	回收率 recovery (%)	样品值 content (mg/L)	加入值 added (mg/L)	测定值 found (mg/L)	回收率 recovery (%)
Na ⁺	3.94	10	14.14	101.43	1.05	10	11.32	102.41
NH ₄ ⁺	0.79	3.6	4.64	105.69	1.17	3.6	4.66	97.74
K ⁺	16.97	15.64	31.91	97.85	16.19	15.64	29.87	93.85
Mg ²⁺	3.18	9.72	12.74	98.75	1.90	9.72	11.19	96.32
Ca ²⁺	0.88	3.21	4.08	99.96	0.88	3.21	4.01	98.04

对比以上分析结果可见,生药酸枣仁中除 Na⁺ 外,其它元素含量皆高于川芎中的相应元素含量,且

两种中药中各阳离子的含量之比也是不相同的,这种差异对中药疗效的影响有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 李恩宽,管竞环,江宝林等. 中医杂志,1993,34(6):362~364
- 2 杨本明. 中草药,1993,24(4):215~216
- 3 王水生,唐玉蓉,胡继明. 中草药,1993,24(1):19~21
- 4 李奇海. 山西中医,1987,3(5):48~49
- 5 杨永华. 中药通报,1987,12(2):40~42

Simultaneous Analysis of Alkali Metals and Alkaline Earth Metals in Chinese Herbal Medicine by Ion Chromatography

Wang Zonghua, Ding Mingyu* and Chen Peirong

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing, 100084)

Abstract A simple and rapid method for the analysis of cations by using ion chromatography was developed. The results showed that the content ratio of Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in *rhizoma chuanxiong* and *semen zizyphi spinosae* are different. The detection limits of cations ($S/N=3$) were 0.001~0.013 mg/L. The calibration curves of peak areas for all analytes were linear over two or three orders of magnitude with a regression coefficient (r^2) of 0.9995~1.0000.

Key words ion chromatography, alkali metals, alkaline earth metals, *rhizoma chuanxiong*, *semen zizyphi spinosae*

《色谱》(2000年)

欢迎向各地邮局订阅 邮发代号 8-43

本刊承办广告业务

《色谱》(国际标准刊号 ISSN 1000-8713, 国际 CODEN 码 SEPUER, 国家统一刊号 CN21-1185/O6)是中国化学会主办、中科院大连化学物理研究所和国家色谱研究分析中心承办、科学出版社出版的专业性学术期刊,于1984年创刊,国内外公开发行。主要报道我国色谱学科的最新科研成果,反映国内外色谱学科前沿与进展,介绍色谱基础理论及其在石油、煤炭、化工、能源、冶金、轻工、食品、制药、化学、生化、医疗、环保、防疫、公安、农业、商检等部门的应用情况。设有研究报告、研究快报、研究简报、文献综述、知识介绍、讲座、经验交流、应用实例、来稿摘登等多种栏目,并载有色谱方面的书评与书讯、国内学术活动简讯(包括会议征文及报道)等内容。适于广大分析工作者及大专院校师生阅读,也是图书、情报部门必备资料。

《色谱》是我国自然科学核心期刊,已被美、英等国和国内10余种刊物检索系统收录。从1985年起年年入选国际权威文摘——美国《化学文摘》(CA)“千种表”。

《色谱》为双月刊,胶版纸印刷,国内单价7.50元,全年订价45元,邮发代号8-43。

漏订的读者可直接与色谱编辑部联系补订(全年外加邮费6.00元)。

色谱编辑部地址:大连市中山路457号,邮编:116023,电话:(0411)4665097, E-mail: xiongbh @ ms. dicp. ac. cn。