离子色谱法测定中药西瓜霜硫酸盐的含量

滕南雁,梁飞燕
(广西壮族自治区食品药品检验所,南宁 530021)

摘要 目的:建立离子色谱法测定中药西瓜霜硫酸盐的含量。方法:采用 IonPac® AS11 - HC 色谱柱和 DIONEX ASRS® 300 4 - mm 抑制器,以 30 mmol·L^{-1} 氢氧化钠为淋洗液,流速为 1.0 mL·min^{-1},进样量 100 μL,电导检测器进行检测,西瓜霜的含量以硫酸钠计。结果:硫酸钠进样量在 1.1 ~ 111.7 μg·mL^{-1} 范围内线性关系良好($r = 1.000$);平均加样回收率为 99.9%($n = 9$)。结论:本方法操作简单,灵敏度和准确性较高,可用于西瓜霜的质量控制。

关键词:硫酸盐; 西瓜霜; 离子色谱; 测定
中图分类号:R917 文献标识码:A 文章编号:0254 - 1793(2011)08 - 1549 - 03

Ion chromatography quantitative determination of sulfates in mirabilitum praeparatum

TENG Nan - yan,LIANG Fei - yan
(Guangxi Institute for Food and Drug Control,Nanning 530021,China)

Abstract **Objective:** To establish a new method for determination of mirabilitum praeparatum by ion chromatography. **Method:** The IonPac® AS11 - HC column was eluted with 30 mmol·L^{-1} of NaOH solution at the flow rate of 1.0 mL·min^{-1},injection volume was 100 μL,and analytes were detected conductively with DIONEX ASRS® 300 4 - mm suppressor. The content of the preparation was calculated in sulfates. **Results:** A good linearity of sodium sulfate in water melon frost was obtained at 1.1 - 111.7 μg·mL^{-1} with the correlation coefficent of 1.000. The average recovery was 99.9% ($n = 9$). **Conclusion:** The developed method was proved to be simple,sensitive,accurate,appropriate for the quality control of sulfates content in mirabilitum praeparatum.

Key words: sulfates; mirabilitum praeparatum; ion chromatography; determination

西瓜霜在中国有着 200 多年的历史,为葫芦科植物西瓜的成熟果实与芒硝经加工而制成的白色至黄白色结晶性粉末,气微,微咸,有清凉感。西瓜能清热解暑,芒硝能清热泻火,两药合制,性味改变起到协同作用,使药物更加纯洁,可以清热泻火、消肿止痛。常用于咽喉肿痛、喉痹、口疮等疾病的治疗[1,2],为许多中成药制剂的原料。

中国药典 2010 年版一部收载的西瓜霜,其含量以硫酸钠(Na_2SO_4)计,采用重量法测定[3]。传统的硫酸钡重量法,操作复杂,较费时。离子色谱应用于测定硫酸根,方法灵敏度高,操作简单,重现性好[4]。本文建立了离子色谱法测定中药西瓜霜中硫酸钠的含量,简便易行,专属性强,可为西瓜霜及其制剂的质量控制提供参考依据。

离子色谱法(ion chromatography,IC)是美国 Small 等人于 20 世纪 70 年代在离子交换色谱法的基础上建立起来的一种离子分离分析液相色谱技术[5,6],主要有电导检测器、安培检测器、紫外检测器等,常用于有机、无机阴阳离子、有机酸、糖醇类、氨基酸、蛋白质、糖蛋白等方面定性和定量分析。具有操作简便、快速灵敏、抗干扰能力强、分析结果准确可靠,对离子分离选择性更好,少用有毒试剂、环保等优点。2010 年版中国药典将离子色谱法收载入附录中,对推动其在药品检测中的应用具有十分重要意义。

1 仪器、试剂和样品

离子色谱仪:DIONEX ICS - 3000 型(美国戴安公司),电导检测器;工作站:Chromeleon 色谱工作

第一作者 Tel:(0771)2635052;E - mail:tangnanyan@ sina. com

站。

西瓜霜原料：批号 100702、100705、100703、100708、100714、100709，桂林三金药业提供。

硫酸钠纯度标准物质：国家标准物质中心，标准编号 GBW(E)060319，标示纯度为：99.96%；

试验用水为去离子水，电阻率为：18.2 MΩ·cm^2。

2 方法与结果

2.1 色谱条件 色谱柱：IonPac® AS11－HC，抑制器：DIONEX ASRS® 300 4－mm，以 30 mmol·mL^{-1} NaOH 为淋洗液，流速为 1.0 mL·min^{-1}，柱温 30 ℃；进样量 100 μL；电导检测器；在上述色谱条件下，理论塔板数按硫酸钠(Na_2SO_4)计不低于 5000。

2.2 标准品溶液的配制 取硫酸钠标准物质适量，精密称定，用水配制成浓度为 1.117 mg·mL^{-1}的标准品储备溶液。精密量取标准品储备溶液 5 mL，加水稀释制成 111.7 μg·mL^{-1}的溶液，作为标准品溶液。

2.3 供试品溶液的配制 取供试品约 10 mg，精密称定，置 100 mL 量瓶中，加水超声(600 W，45 kHz) 10 min 溶解并稀释至刻度，摇匀，过滤，即得。

2.4 线性关系考察 分别精密量取对照品储备溶液适量，加水稀释制成含硫酸钠为 1.117～111.7 μg·mL^{-1}的系列浓度对照溶液 6 份，分别进样 100 μL 测定峰面积。以标准品溶液浓度(X，μg·mL^{-1})为横坐标，峰面积 Y 为纵坐标，绘制标准曲线，得线性回归方程为：

$$Y=0.6036X+0.0392 \quad r=0.9999$$

结果表明，硫酸钠在上述浓度范围内与峰面积呈良好的线性关系。

2.5 精密度试验 取 11.09 μg·mL^{-1}硫酸钠标准溶液 100 μL，在上述色谱条件下，连续重复进样 6 次测定，计算硫酸钠峰面积的 RSD 为 0.24%，表明本法的精密度良好。

2.6 稳定性试验 取同一供试品溶液(批号：100702)，分别在 1，2，4，6，8 h 按上述色谱条件分别进样 100 μL，测定峰面积，计算 RSD 为 0.67%(n=5)。表明供试品溶液在 8 h 内稳定性良好。

2.7 重复性试验 取同一供试品(批号：100702)6 份，按“2.3”项下的方法制备供试品溶液，在上述色谱条件下测定，计算含量，结果硫酸钠含量的平均值为 91.0%， RSD 为 0.70%(n=6)。表明本法重复性良好。

2.8 加样回收率试验 分别精密称取已测知硫酸钠含量的西瓜霜 9 份，各约 10 mg，分别加入标准品储备液 0.5，1.0，1.5 ml，平行制备低、中、高 3 种浓度的溶液，按上述色谱条件进样，测定，计算回收率，结果分别为 101.5%(RSD=1.7%)，98.9%(RSD=1.2%)和 99.2%(RSD=1.9%)；平均回收率为 99.9%(n=9)，表明本法回收率良好。

2.9 样品测定 分别取标准品溶液和各供试品溶液各 100 μL，按上述色谱条件进样，测定，样品色谱峰见图 1，测定结果见表 1。

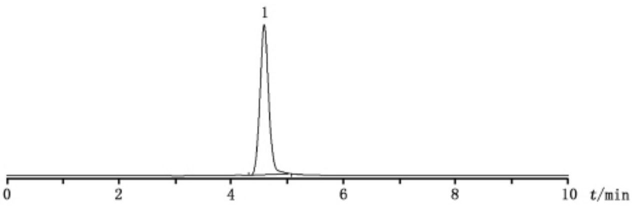

图 1 西瓜霜样品离子色谱图

Fig 1 IC of mirabilitum praeparatum samples

1. Na_2SO_4

表 1 样品测定结果(按干燥品计)

Tab 1 Determination of samples (calculated on the dried)

批号 (Lot No.)	含量 (content)	RSD /%
100702	91.05	1.1
100705	91.67	1.9
100703	89.99	0.9
100708	90.02	1.0
100714	90.05	0.8
100709	90.64	0.9

3 讨论

3.1 本方法的特点 经离子色谱法测定中药西瓜霜主成分硫酸钠的含量，前处理采用超声法提取，样品进样后色谱分离测定在 10 min 内完成。因此该法操作简单，灵敏度和准确性较高，具有较好的应用价值，可为西瓜霜、芒硝、玄明粉等含有硫酸盐的中药材及其制剂的检测提供一个更好的方法。

3.2 供试品溶液制备方法的确定 本研究采用单因素试验，对提取方法(超声)、提取溶剂(水)、提取时间(5，10，15，30 mim)和提取溶剂用量(15，25，50，100 mL)依次进行考察，结果表明，水 25 mL，超声 10 min，可提取完全。

3.3 淋洗液和色谱柱选择 淋洗液浓度过高，会造

成较大的背景电导,影响检出结果的准确性,浓度过低,则会造成离子的洗脱不完全,也会影响检出结果的准确性。淋洗液配制参考文献[7]进行,配制简单,浓度合适。本研究曾尝试采用 ICE－AS1 柱,但对照品的峰形明显拖尾,最终使用 AS11－HC 柱,使用 30 mmol·L^{-1}氢氧化钠 洗液,峰形良好,达到基线分离。

参考文献

1 ZHANG Xue－hong(张学红). Processing and assay for mirabilitum praeparatum(西瓜霜的炮制与含量测定). *J Yuncheng Univ*(运城学院学报),2006,24(2):36

2 LI Zhong－wen,CAI Shao－song,WEI Hong,*et al*. Study on the quick determination of berberine hydrochloride in Guilin watermelon forst(桂林西瓜霜喷剂中盐酸小檗碱快速含量测定方法的研究), *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志),2009,29(4):659

3 ChP(中国药典). 2010. Vol Ⅰ(一部). 120

4 WU Shao－ping(吴少平),LIU Xiao－qin(柳小秦),XU Chang－gen(徐长根),*et al*. Ion chromatography determination of the content of the sulfate in vitriol of carraghenates and its suppository(离子色谱法测定角菜酸酯及其栓剂中硫酸根的含量). *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志),2008,28(11):1931

5 Small H,Stevens T,Baunann W. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetrie detection. *Anal Chem*,1975,47(11):1801

6 MU Shi－fen(牟世芬),LIU Ke－na(刘克纳),DING Xiao－jing(丁晓静). Method and application of ion chromatography(离子色谱方法及应用). 2nd Ed(第2版). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2005

7 ZHANG Li－ping(张利平),XING Zhi(邢志),FENG Lu(冯璐),*et al*. Determination of standard value of sulfate standard solution by ion chromatography(离子色谱用于标准物质硫酸根定值的方法研究). *Chin J Chromatogr*(色谱),2007,25(2):241

(本文于2010年3月17日收到)