

## UAE-IC 法测定滇龙胆中 5 种阴离子

袁天军<sup>1</sup>, 金航<sup>2</sup>, 王元忠<sup>2</sup>, 杨美权<sup>2</sup>, 杨维泽<sup>2</sup>, 赵振玲<sup>2</sup>, 张金渝<sup>2\*</sup>  
(1. 云南民族大学化学与生物技术学院, 昆明 650031; 2. 云南省农业科学院  
药用植物研究所, 昆明 650223)

**[摘要]** 目的:建立了超声波辅助提取(UAE)-离子色谱(IC)法测定中药滇龙胆中  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  5 种阴离子含量的方法。方法:分别研究进样量、淋洗液配比、流速和温度等对 5 种离子分离效果的影响,同时考察去离子水和 NaOH 溶液( $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )不同提取时间对 5 种离子提取率的影响。结果:进样量  $100 \mu\text{L}$ , 淋洗液  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  ( $3.50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} + 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 流速  $1.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 柱温  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 检出限在  $0.0976 \sim 1.0984 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  5 种离子线性范围分别为  $2 \sim 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $2 \sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $2 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $10 \sim 55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $40 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 峰高 RSD 分别为  $0.98\%$ ,  $1.20\%$ ,  $0.77\%$ ,  $0.87\%$ ,  $2.26\%$ ; 峰面积 RSD 分别为  $0.58\%$ ,  $1.27\%$ ,  $0.73\%$ ,  $0.92\%$ ,  $2.33\%$ 。采用 NaOH ( $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 提取  $30 \text{ min}$ ,  $10\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心  $20 \text{ min}$ ,  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤处理;  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $PO_4^{3-}$  等 4 种离子加标回收率分别为  $110.38\%$ ,  $106.18\%$ ,  $96.47\%$ ,  $117.23\%$ ,  $NO_3^-$  未检出。结论:测定中药滇龙胆不同部位中 5 种阴离子含量的方法可行, 结果可信。

**[关键词]** 离子色谱; 超声提取; 滇龙胆; 无机阴离子

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)12-0065-05

## Determination of Five Anions in *Gentiana rigescens* by Ultrasonic Assisted Extraction-Ion Chromatography

YUAN Tian-jun<sup>1</sup>, JIN Hang<sup>2</sup>, WANG Yuan-zhong<sup>2</sup>, YANG Mei-quan<sup>2</sup>,  
YANG Wei-ze<sup>2</sup>, ZHAO Zhen-ling<sup>2</sup>, ZHANG Jin-yu<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, China;  
2. Institute of Medicinal Plant, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650223, China)

**[Abstract]** **Objective:** A method was established for the determination of five inorganic anions ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ) in *Gentiana rigescens* by ultrasonic assisted extraction-ion chromatography. **Method:** The effects of the sampling volume, eluent proportion, flow rate and column temperature on the separation of the anions were investigated. The effects of deionized water and NaOH ( $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in different extraction time were also investigated. **Result:** Under the following chromatographic conditions: sampling volume of  $100 \mu\text{L}$ , eluent of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  ( $3.50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} + 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), flow rate of  $1.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , column temperature of  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  and  $PO_4^{3-}$ , the detection limits of 5 anions were  $0.0976 \sim 1.0984 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the linear range of the calibration curves were  $2 \sim 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $2 \sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $2 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $10 \sim 55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $40 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the relative standard deviations (RSD) of the peak height were  $0.98\%$ ,  $1.20\%$ ,  $0.77\%$ ,  $0.87\%$ ,  $2.26\%$ , and the RSD of the peak width were  $0.58\%$ ,  $1.27\%$ ,  $0.73\%$ ,  $0.92\%$ ,  $2.33\%$ . With extraction for  $30 \text{ min}$  by NaOH ( $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

**[收稿日期]** 20100930(002)

**[基金项目]** 科技部“十二五”支撑专项(2011BAI13B02-4); 云南省重大专项([2007]1718)

**[第一作者]** 袁天军, 硕士研究生, 从事中草药化学指纹图谱研究, Tel:13888747633, E-mail: yuantianj@126.com

**[通讯作者]** \* 张金渝, 副研究员, 博士研究生, 硕士生导师, 从事药用植物研究, Tel:0871-8060003, E-mail: jyzhang2008@126.com

$L^{-1}$ ), centrifuging with  $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  for 20 min, and filtration by  $0.45\ \mu\text{m}$  filter membrane, for  $F^{-}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $NO_3^{-}$  and  $PO_4^{3-}$ , the spike recovery were 110.38%, 106.18%, 96.47%, 117.23%, whereas, the spike recovery of  $NO_2^{-}$  was not detected. **Conclusion:** It is satisfied with using this method to determine the content of 5 anions in different parts of *G. rigescens*.

[Key words] ion chromatography; ultrasonic assisted extraction; *Gentiana rigescens*; inorganic anion

滇龙胆 *Gentiana rigescens* 为龙胆科 Gentianaceae 多年生宿根草本植物,含有龙胆苦苷、当药苷等多种活性成分及大量人体必需的矿质元素,具有保肝、利胆、健胃、降血压、抗炎、抗病原体、增强免疫功能等作用<sup>[1]</sup>,主治湿热黄疸,阴囊阴痒,带下,强中,湿疹瘙痒,目赤,耳聋,肋痛,口苦,凉风抽搐等疾病。植物中药和食品是人体吸收硝酸盐等阴离子的主要来源<sup>[2]</sup>,氟、氯、磷是人体必不可少的元素,对人体的骨骼、牙齿和机体酸碱平衡起着重要作用,但含量过高会导致氟化物中毒、骨骼硬化等副作用。 $NO_2^{-}$ ,  $NO_3^{-}$  2 种阴离子含量过高在人体内微生物的作用下会结合形成强致癌物亚硝胺,诱发食道癌、胃癌、肝癌等疾病。目前,分析水体和食品中氟离子的常见的方法有氟离子选择电极法、氟试剂分光光度法、极谱法、高效液相色谱法<sup>[7-12]</sup>;氯离子测定方法有硝酸银(硝酸汞)滴定法、氯化物共沉淀富集分光光度法、比浊法、间接原子吸收法、氯离子选择电极法<sup>[13-16]</sup>;硝酸根离子的测定方法有酚二磺酸光度法、紫外分光光度法、镉柱还原法、锌镉还原法、电极法<sup>[17-20]</sup>;磷酸根离子主要测定方法有分光光度法、钼锑抗分光光度法测定、钼蓝法等<sup>[21-22]</sup>;硫酸根离子测定方法主要有质量法、比浊法、分光光度法、电位法等<sup>[23-24]</sup>。上述方法均存在操作复杂、费时、测定单一、容易污染、线性范围较窄等缺点。离子色谱具有较高的分辨率和灵敏度、操作简单,可同时测定多种离子,采用离子色谱法对中药中阴离子含量的测定鲜有报道。本文建立了超声波辅助提取(UAE)-离子色谱(IC)法测定中药滇龙胆中  $F^{-}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $NO_2^{-}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $PO_4^{3-}$  5 种阴离子含量的方法,为中药滇龙胆质量评价提供参考。

### 1 仪器与试剂

WK-II 型离子色谱仪(江苏江分电分析仪器有限公司,配有自动再生抑制电导检测器)、CDMC-21 V3.0 色谱工作站、阴离子交换柱、往复平流泵、移液枪、SY3200-T 型超声波清洗机(上海声源超声仪器设备有限公司)、TGL-16B 型高速离心机(上海安亭

科学仪器厂)、 $0.45\ \mu\text{m}$  过滤膜(天津 Aulomatic science 公司)。所用试剂均为分析纯( $120\ ^\circ\text{C}$  干燥 2 h),去离子水(电阻率  $18.25\ \Omega\text{Mcm}$ )。

$NaF$ ,  $NaCl$ ,  $NaNO_2$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaH_2PO_4$  分别配制成  $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $F^{-}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $NO_2^{-}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $PO_4^{3-}$  标准储备液,使用时逐级稀释; $NaOH$  配制为  $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

淋洗液配制: $Na_2CO_3$  配制浓度为  $0.24, 0.35\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准储备液,  $NaHCO_3$  配制浓度为  $0.30, 0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准储备液。

### 2 方法

**2.1 样品处理** 滇龙胆样品采自临沧市云县掌龙山,分为根(D1)、茎(D2)、叶(D3)、花(D4)4 部分,烘干至恒重,粉碎,过 100 目筛,精密称取各样品  $0.5000\text{ g}$ ,加至装有  $50\text{ mL NaOH}(3.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1})$  的  $100\text{ mL}$  量瓶中,超声提取 30 min,放至室温,取  $5\text{ mL}$  于  $50\text{ mL}$  量瓶中定容,离心 20 min,过  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,备用。

**2.2 色谱条件** 淋洗液  $Na_2CO_3$ - $NaHCO_3$  ( $3.50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}:1.00\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),流速  $100\ \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,柱温  $30\ ^\circ\text{C}$ ,电导检测器量程  $1.0\times 10^4\ \mu\text{S}$ ,进样体积  $100\ \mu\text{L}$ ,柱压  $<5\text{ MPa}$ 。

### 3 结果与讨论

**3.1 离子不同浓度配比的选择** 分别取 5 种阴离子标准溶液,配制成不同浓度的混合溶液 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII(表 1),考察  $SO_4^{2-}$  对各离子分离度的影响及相互之间的干扰。由图 1 可知, $SO_4^{2-}$  对  $NO_3^{-}$ ,  $PO_4^{3-}$  分离度有影响, $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  浓度较高时,

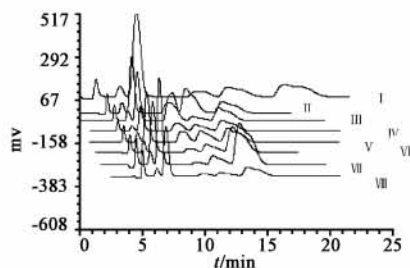


图 1 离子不同浓度配比分离子谱

表1 不同离子浓度配比  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 

离子	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\text{F}^-$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
$\text{Cl}^-$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
$\text{NO}_2^-$	30.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	30.0	30.0
$\text{PO}_4^{3-}$	20.0	50.0	5.0	30.0	30.0	20.0	20.0	5.0
$\text{NO}_3^-$	5.0	10.0	30.0	20.0	10.0	2.0	2.0	4.0
$\text{SO}_3^{2-}$	15.0	15.0	15.0	30.0	15.0	30.0	50.0	4.0

离子间相互干扰,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  ( $2.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ :  $3.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 洗脱拖尾明显, 离子间分离度  $R < 1.5$ 。本试验选择  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度比为 V ( $1.5:2.0:20.0:30.0:10.0:15.0$ ), 离子分离度  $R > 1.5$ , 效果较好。

**3.2 淋洗液不同配比的选择** 配制不同  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  摩尔浓度配比 ( $2.40:3.00$ ,  $3.50:1.00$ ,  $4.80:6.00$ ) 的淋洗液, 并考察标准混合溶液 V 离子分离效果。结果表明, 淋洗液离子浓度越高, 溶质阴离子在固定相中交换越快, 洗脱时间越短。随着洗脱时间的缩短, 导致离子峰部分或完全重叠, 影响分离度。采用浓度配比为  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  ( $3.5:1.0$ ) 的淋洗液时, 各离子分离度较好,  $R > 1.5$ 。

**3.3 淋洗液流速的选择** 以  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  ( $3.50:1.00$ ) 为淋洗液, 考察流速分别为  $0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  时离子分离效果。如图 2 所示, 随着流速加快, 标准混合溶液 V 出峰时间提前, 分离度减小。流速为  $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 离子分离效果较好。

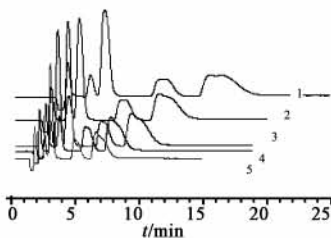


图2 不同流速对离子分离情况的影响

1.  $0.6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 2.  $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 3.  $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  
4.  $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 5.  $1.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

**3.4 柱温的选择** 以  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  ( $3.5:1.0$ ) 为淋洗液, 标准混合溶液 V ( $\text{F}^-:\text{Cl}^-:\text{NO}_2^-:\text{PO}_4^{3-}:\text{NO}_3^-$  为  $1.5:2.0:20.0:30.0:10.0$ ), 流速  $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下, 考察柱温为  $20, 25, 30, 35, 40\text{ }^\circ\text{C}$  时离

子分离效果。结果表明, 随着柱温的升高, 离子出峰时间提前, 基线漂移, 分离效果较差。柱温在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  时, 基线平稳, 分离效果较好。

**3.5 进样体积的选择**  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  ( $3.5:1.0$ ) 为淋洗液, 标准混合溶液 V, 流速  $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 柱温  $30\text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 分别进  $20, 50, 80, 100, 120\text{ }\mu\text{L}$  的标准溶液, 考察离子分离效果。结果表明, 进样体积为  $20, 50, 80\text{ }\mu\text{L}$  时离子峰型较小, 效果较差。进样体积为  $100\text{ }\mu\text{L}$  时, 效果较好。

### 3.6 样品测定

**3.6.1 不同提取方法对提取率的影响** 精密称取滇龙胆花 D4  $0.5000\text{ g}$  10 份 (分成 2 组, 各 5 份), 分别溶于含有  $50\text{ mL}$  去离子水和  $50\text{ mL}$   $\text{NaOH}$  ( $3.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的  $100\text{ mL}$  量瓶中, 放置过夜, 分别超声提取  $10, 20, 30, 40, 50\text{ min}$ , 放至室温, 取  $5\text{ mL}$  于  $50\text{ mL}$  量瓶中定容, 离心  $20\text{ min}$ , 过  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤, 测定。结果表明 (图 3, 4),  $30\text{ min}$  时提取率最高, 除  $\text{NO}_2^-$  未检出外, 其余离子 ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )  $\text{NaOH}$  比水提取效果明显。

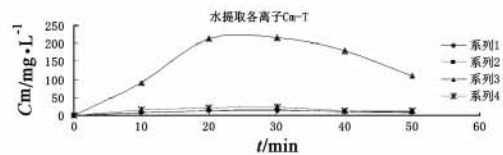


图3 水提取离子浓度随时间变化趋势

1.  $\text{F}^-$ ; 2.  $\text{Cl}^-$ ; 3.  $\text{NO}_3^-$ ; 4.  $\text{PO}_4^{3-}$

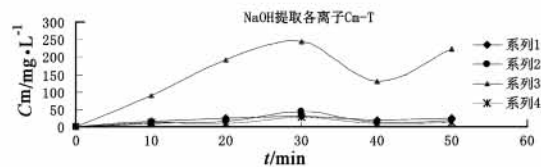


图4 NaOH提取离子浓度随时间变化趋势

1.  $\text{F}^-$ ; 2.  $\text{Cl}^-$ ; 3.  $\text{NO}_3^-$ ; 4.  $\text{PO}_4^{3-}$

**3.6.2 检出限、线性范围和精密性** 线性范围, 精密性, 回归方程, 相关系数见表 2。当标准混合样品浓度逐渐稀释至  $R_{\text{SN}} = 3$  时, 将仪器灵敏度调至较高档, 所测得的各离子峰高与噪音峰高计算检出限  $\text{DL} = 3\text{S}/\text{H}$ , 5 种阴离子最小检出限分别为:  $\text{F}^-$  ( $0.0976\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $0.13646\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{NO}_2^-$  ( $1.09836\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $0.14150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $0.50756\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  5 种离子线性范围分别为  $2\sim 25, 2\sim 20, 2\sim 100, 10\sim 55, 40\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 峰高 RSD 分别为  $0.98\%, 1.20\%$ ,

0.77%, 0.87%, 2.26%; 峰面积 RSD 分别为 0.58%, 1.27%, 0.73%, 0.92%, 2.33%。

**3.6.3 加样回收率** 结果见表 3。采用 NaOH (3.0 mmol·L<sup>-1</sup>) 提取 30 min, 10 000 r·min<sup>-1</sup> 离心 20 min,

经 0.45 μm 滤膜过滤处理; F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 4 种离子加标回收率分别为 110.38%, 106.18%, 96.47%, 117.23%, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 未检出。

表 2 线性范围和精密度

阴离子	线性方程	R <sup>2</sup>	线性范围/mg·L <sup>-1</sup>	峰高 RSD/%	峰面积 RSD/%
F <sup>-</sup>	Y = 7.226 8X - 7.731 8	0.991 6	2 ~ 25	0.98	0.85
Cl <sup>-</sup>	Y = 5.201 6X + 6.029 6	0.995 0	2 ~ 20	1.20	1.27
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Y = 3.313 3X - 4.785 7	0.996 1	2 ~ 100	0.77	0.73
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Y = 3.238 8X - 13.245	0.995 2	10 ~ 55	0.87	0.92
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Y = 1.349 3X + 74.611	0.995 0	10 ~ 100	2.26	2.33

表 3 回收率试验测定 (n = 6)

离子	加标量 Cm/mg·L <sup>-1</sup>	实测量 Cm/mg·L <sup>-1</sup>	加标后测定值 Cm/mg·L <sup>-1</sup>	回收率/%	RSD/%
F <sup>-</sup>	1.2	18.245	19.575	110.8	1.65
Cl <sup>-</sup>	1.4	9.708	11.194	106.18	0.88
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3.5	11.506	14.883	96.47	3.27
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50	233.768	394.510	117.23	1.72

**3.6.4 样品含量** F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 标准样品色谱图见图 5, 由图 5a 可知, 对照品基线平稳、峰型对称、分离效果好, 磷酸根由于基体组成复杂, 干扰物质较多, 导致离子出峰时间延迟, 拖尾变形。由图 5b 可见, 滇龙胆中 5 种阴离子除 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 未检出外, 其余离子分离较好。从表 4 可知, 滇龙胆根中含 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > Cl<sup>-</sup> > F<sup>-</sup>; 茎中含 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > Cl<sup>-</sup> > F<sup>-</sup>; 叶中含 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>; 花中含 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>。滇龙胆各部位中 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 平均质量分数分别为 0.465, 0.361, 2.185, 32.775 mg·g<sup>-1</sup>。

表 4 中药滇龙胆不同部位离子含量 mg·g<sup>-1</sup>

部分	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
滇龙胆根 D1	0.47	0.74	1.87	25.84
滇龙胆茎 D2	0.30	0.34	2.70	19.13
滇龙胆叶 D3	0.46	0.235	2.85	37.46
滇龙胆花 D4	0.63	0.13	1.32	48.67
平均	0.465	0.361	2.185	32.775

本文建立了超声波辅助提取 (UAE)-离子色谱 (IC) 法测定中药滇龙胆中 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 5 种阴离子含量的方法。对混合对照品进行淋洗液不同配比、不同离子浓度配比、进样量、淋洗液流速和柱温等进行优化, 结果表明在淋洗液

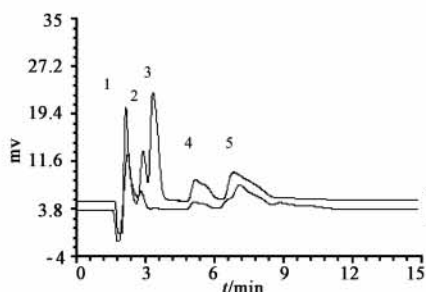


图 5 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子色谱

(1. F<sup>-</sup>; 2. Cl<sup>-</sup>; 3. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; 4. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; 5. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; a. 标准品; b. 样品)

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub> (3.5 : 1.0), F<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1.5 : 2.0 : 20 : 30 : 10), 进样体积为 100 μL, 洗脱速度 1.2 mL·min<sup>-1</sup>, 柱温 30 ℃ 时, 各离子分离度 R > 1.5, 相关系数和回收率均较高。样品的前处理分别采用去离子水和 3.00 mmol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶剂提取, 与水提取相比, NaOH 提取 30 min 后, 经离心、过滤测定各离子的回收率较高。在优化处理条件下对滇龙胆不同部位中各离子含量进行测定, 除 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 未检出外, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子均能同时测定, 根、茎、叶、花各部位平均质量分数分别为 0.465, 0.361, 2.185, 32.775 mg·g<sup>-1</sup>。

[参考文献]

[1] 中国药典. 一部[S]. 2010.

- [ 2 ] Pennington J AT. Dietary exposure models for nitrates and nitrites [J]. Food Control,1998,9(6):385.
- [ 3 ] Yang J E, Skogley E O, Schaff B E, et al. A simple spectrophotometric determination of nitrate in water, resin and soil extracts [J]. Soil Sci Soc Am. J, 1996, 62:1108.
- [ 4 ] Wu C, Siems W F, Hiu H H, et al. Analytical determination of nicotine in tobacco by supercritical fluid chromatography-ion mobility detection [J]. J Chromatography A,1998,811(1-2):157.
- [ 5 ] 徐霞,应兴华,段彬伍. 植物样品中痕量氟的离子色谱法分析[J]. 分析测试学报,2008,27(1):57.
- [ 6 ] 黄建如,陈修年,王中富,等. 施用B、Zn、Ca肥对浙江山区香料烟产质影响的分析[J]. 中国烟草科学,1994(2):41.
- [ 7 ] 牟世芬,刘克纳,丁晓静. 离子色谱方法应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:56.
- [ 8 ] 秦巧燕,贾陈忠,陈慧. 水样中氟化物的测定方法比较[J]. 安徽农业科学,2007,3(11):3333.
- [ 9 ] 张玉明,石庆. 氟试剂分光光度法测定氟化物的方法分析[J]. 水文,2002,22(6):50.
- [ 10 ] AOAC. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists ( 15 th ed ) [ S ]. Philadelphia; association of official analytical chemists, 1990, Section 944. 08.
- [ 11 ] 陈文,汪模辉,李锡坤,等. 单扫描极谱法测定土壤、蔬菜、水样中痕量氟[J]. 分析化学研究报告,2007,35(5):663.
- [ 12 ] 丁朝武,李华斌. 反相高效液相色谱法测定氟离子[J]. 分析化学,1998,26(3):369.
- [ 13 ] 田秀君,杨鸿,陶若虹. 褪色光度分析法测定水中微量氯离子[J]. 工业水处理,2000,20(1):37.
- [ 14 ] 肖华,于西全. 饮用水中硝酸盐含量测定两种方法的比较[J]. 中药与天然药物,2005,17(4):87.
- [ 15 ] 钱初洪,梁巧荣,黄志明. 用原子吸收法间接测定己二酸铵中的微量氯离子[J]. 应用化工,2003,32(3):39.
- [ 16 ] 王卫星,郭朝辉,张玉萍. 饮用水中氯化物的氯离子选择电极测定法[J]. 环境与健康杂志,2003,20(3):172.
- [ 17 ] 霍峰,鲍正荣,黄会林. 离子色谱法同时测定南充市西河水中的 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ [J]. 太原师范学院学报:自然科学版,2006,5(3):101.
- [ 18 ] 孙西艳,洪陵成,刘爱平,等. 双流路互干扰流动注射在线同时测定水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮[J]. 化学分析计量,2009,18(3):30.
- [ 19 ] 赵萍,陈金辉,肖靖泽. 在线镉柱还原——流动注射分析法测定水中硝酸盐/亚硝酸盐氮[J]. 生命科学仪器,2007,5(6):19.
- [ 20 ] 吴国柱,王景慧. 饮用水中硝酸盐氮的测定[J]. 河北化工,2008,31(1):75.
- [ 21 ] 钟国清. 饲料中无机磷和有机磷的测定方法[J]. 饲料工业,2003,24(7):33.
- [ 22 ] 丁春荣,石慧. 钼锑抗分光光度法测定总磷问题的讨论[J]. 污染防治技术,2009,22(4):106.
- [ 23 ] 孙怀文,孙本良. 水样中比浊法测定硫酸根方法的改进[J]. 理化检验-化学分册,2001,37(4):178.
- [ 24 ] 白莉,王静斌,李树华,等. 水中磷酸盐快速测定方法研究[J]. 河南科学,2002,20(4):364.

[责任编辑 蔡仲德]