

HPCE 法测定中药石膏中钠和钙离子含量

许金国 李 祥 陈建伟

[摘要] 目的 建立一种快速测定石膏提取液中钠、钙离子含量的有效方法。方法 以钠、钙离子标准溶液为对照, 采用 HPCE 法测定石膏提取液中钠、钙离子含量。结果 钠、钙离子分别在 0~14.5313 $\mu\text{g/ml}$ 、0~1.4977 mg/ml 呈良好的线性关系; 钠、钙离子平均回收率分别为 102.18%、101.11%; RSD 分别为 1.26%、1.37%。结论 此方法可作为快速测定石膏提取液中钠、钙离子含量的方法。

[关键词] HPCE 法; 石膏; 钠离子; 钙离子

[中图分类号] R917 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-9926(2012)01-077-03

[DOI] 10.3969/j.issn.1008-9926.2012.01.23

Determination of Na^+ and Ca^{2+} Contents in Gypsum by HPCE

XU Jin-guo, LI Xiang, CHEN Jian-wei

Nanjing University of TCM Pharmacy, Nanjing 210046, China

[Abstract] **Objective** To establish a fast and effective method for determination of Na^+ and Ca^{2+} contents in gypsum. **Methods** Na^+ , Ca^{2+} contents in gypsum were determined by HPCE with Na^+ , Ca^{2+} standard solution as control. **Results** The linear calibration curves were obtained over the range of 0-14.5313 $\mu\text{g/ml}$, 0-1.4977 mg/ml , respectively. The average recovery of Na^+ , Ca^{2+} content in gypsum was 102.18%, 101.11%, RSD 1.26% and 1.37%, respectively. **Conclusion** This method has proved to be suitable for detecting the content of Na^+ , Ca^{2+} in gypsum, with advantages in specificity, speed, and sensitivity.

[Key words] HPCE; gypsum; Na^+ ; Ca^{2+}

石膏为硫酸盐类矿物硬石膏族石膏,是《中国药典》记载的临床常用药。生石膏主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。始载于《神农本草经》列为中品。味辛、甘;性大寒;归肺、胃经。主要功效为清热泻火、除烦止渴。用于外感热病、高热烦渴、肺热喘咳、胃火亢盛、头痛、牙痛。

钠与钙离子的比例,在体温调节中有重要作用,钠离子浓度升高,可使体温升高;钙离子浓度升高,则可使体温降低^[1]。文献报道,生石膏的解热作用可能与调节体内钠/钙比例有关。

本文采用 HPCE 法,能快速、准确的测定石膏提取液中的钠、钙离子含量,为临床用药提供一定的依据^[2-6]。

1 仪器与材料

1.1 仪器 Agilent7100 高效毛细管电泳仪(安捷

伦公司);未涂层熔融石英毛细管(55 $\text{cm} \times 75 \mu\text{m}$,有效长度 47 cm ,河北永年光纤厂)。

1.2 试药 石膏样品(购于湖北应城,经南京中医药大学药学院陈建伟教授鉴定为硫酸盐类矿物石膏,批号分别为:SG0201、SG0202、SG0203、SG0204)。咪唑(纯度:99%,上海青析化工科技有限公司,批号:071026),酒石酸(纯度:99.9%,上海美兴化工股份有限公司,批号:080501),盐酸(纯度:36.5%,上海化学试剂有限公司,批号:080302),氢氧化钠(纯度:96%,上海实意化学试剂有限公司,批号:20030628),氯化钙(纯度:96%,上海奉贤试剂厂,批号:20030710),氯化钠(纯度:99.5%,南京化学试剂厂,批号:080922)均为分析纯,水为重蒸馏水。

2 方法与结果

2.1 溶液的制备 (1)对照品溶液 精密称取氯化钠 115.5 mg ,用水定容至 25 ml ,再取 10 ml 水定容至 100 ml ,作为钠离子贮备液。精密称取氯化钙 2078 mg ,用水定容至 25 ml ,作为钙离子贮备液。临用前用水稀释至所需浓度,过 0.45 μm 微孔滤膜,

作者简介:许金国,讲师。研究方向:中药化学物质基础研究。E-mail: xjg12026@163.com

作者单位:210046 江苏南京 南京中医药大学药学院

通讯作者:李 祥 Tel: (025) 85811542; E-mail: lixiang_8182@163.com

超声脱气。(2) 提取溶液的配制 精密吸取盐酸 234 ml, 加水定溶至 1000 ml, 配制成稀盐酸。精密吸取稀盐酸 16.4 ml, 加水定溶至 1000 ml。此提取溶剂是模拟不含胃蛋白酶的人工胃液。(3) 供试品溶液 称取石膏细粉约 3 g, 精密加入提取溶剂 10 ml, 称重, 37℃ 水浴提取 30 min, 冷却至室温, 滴水补足重量, 抽滤, 精密吸取滤液 5 ml 至量瓶, 加水 4.5 ml, 氨水 30 μ l, 并用水定容至 10 ml, 用 0.45 μ m 微孔滤膜滤过, 超声脱气, 作为供试品溶液。

2.2 电泳条件 分离电压 5 kV; 进样时间 5 s; 检测波长 214 nm; 电泳缓冲溶液 10 mmol/L 咪唑, 4 mmol/L 酒石酸, 以 0.1 mol/L 的 HCl 和氨水调节 pH 至 4.5。

2.3 电泳操作 缓冲溶液超声脱气, 毛细管柱在使用前依次用 0.1 mol/L 盐酸、0.1 mol/L 氢氧化钠、水和缓冲溶液清洗。两次进样之间用缓冲溶液冲洗 3 min, 在分离电压下平衡 3 min。

2.4 线性考察 精密吸取上述钠离子贮备液 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 ml, 水定容至 10 ml; 精密吸取上述钙离子贮备液 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 ml, 水定容至 10 ml。按上述电泳条件进行测定, 见表 1。

表 1 钠离子和钙离子线性关系考察

钙离子		钠离子	
峰面积	含量 (mg/ml)	峰面积	含量 (mg/ml)
0.2995	0	1771.0	0
0.0018	0	6.2	0
3728.9	0.5991	12.9	0.0036
5390.6	0.8986	24.7	0.0073
7134.0	1.1981	35.6	0.0109
8888.0	1.4977	47.7	0.0145

以样品进样量 (X) 为横坐标, 峰面积 (Y) 为纵坐标, 绘制标准曲线, 计算得钠、钙离子回归方程为:

$$\text{Na}^+: Y = 3.2586X + 0.4671, r = 0.9997$$

$$\text{Ca}^{2+}: Y = 5932.08X + 43.2778, r = 0.9998$$

结果表明, 钠、钙离子分别在 0~14.5313 μ g/ml, 0~1.4977 mg/ml 呈良好的线性关系。

2.5 精密度试验 分别吸取钠、钙离子标准溶液, 按上述电泳条件重复进样 6 次, 钠、钙离子峰面积平均值分别为 13.07、2077.45; RSD 分别为 2.25%、1.77%。结果表明精密度较好。

2.6 稳定性试验 取同一批石膏粉末 (批号: SG0202) 按 2.1(3) 项下方法处理后, 按上述电泳

条件于 0、2、4、6、8、10、12、24、36 h 进样, 钠、钙离子峰面积平均值分别为 16.72、3782.79, RSD 分别为 1.4%、1.98%。结果表明样品在 36 h 内稳定性较好。

2.7 重复性试验 取同一批 (批号: SG0202) 石膏粉末 6 份, 按 2.1 项下方法处理后, 按上述电泳条件重复进样 6 次, 钠离子平均含量为 0.0324 mg/g, RSD 为 1.97%, 钙离子平均含量为 4.2702 mg/g, RSD 为 2.35%。结果表明该方法重复性较好。

2.8 加样回收率试验 取同一批石膏粉末 (批号: SG0202) 6 份, 精密吸取钠离子 (0.1816 mg/ml)、钙离子 (29.9532 mg/ml) 标准溶液适量, 加入已知含量的样品中, 按 2.1(3) 项下方法处理后, 按上述电泳条件进行含量测定。结果见表 2。

表 2 钠离子和钙离子加样回收率试验结果

成分	样品量 (mg)	加入量 (mg)	测得量 (mg)	回收率 (%)	$\bar{x}$ (%)	RSD (%)
Na ⁺	0.0487	0.0581	0.1076	101.39		
	0.0486	0.0581	0.1076	101.47		
	0.0486	0.0472	0.0971	102.76	102.18	1.26
	0.0487	0.0472	0.0966	101.03		
	0.0488	0.0363	0.0867	104.57		
	0.0486	0.0363	0.0855	101.55		
Ca ²⁺	6.4087	7.4883	13.9132	102.22		
	6.4023	7.4883	14.1115	102.95		
	6.4044	6.2902	12.8209	102.01	101.11	1.37
	6.4143	6.2902	12.8242	101.90		
	6.4190	5.0921	11.5286	100.34		
	6.4015	5.0921	11.4554	99.25		

2.9 含量测定 选取了 4 个批次的石膏样品, 每批 3 分共 12 份, 依照上述条件方法, 测定钠钙离子含量。结果见表 3。

表 3 不同批次石膏钠离子和钙离子含量测定 (n = 3)

批次	钠离子平均含量 (mg/g)	钙离子平均含量 (mg/g)
SG0202	32.5039	4.2692
SG0201	33.2039	3.9606
SG0203	38.1135	4.4627
SG0204	36.6720	4.3368

3 讨论

3.1 钠离子和钙离子测定方法比较 《中国药典》中的 EDTA 滴定法是目前测定石膏中钙离子的主要方法,但操作繁琐、准确度也不够。原子吸收光谱法^[8-9]也是常见的测定无机阳离子的方法,此法虽然操作简单但常规仪器一次只能测定一种元素。离子选择电极法^[10]测定阳离子选择性较高,也存在类似原子吸收光谱法的缺点。等离子体发射光谱虽能够同时分析样品中共存的多种元素,但对于只测定钠、钙两种离子来说,仪器价格相对昂贵,实际应用不便^[10]。

我们现在使用的毛细管电泳法能够一次完成多种离子的测定,且分析速度快、样品用量少、专属性好。在无机离子分析方面得到广泛的应用^[11-12]。

3.2 缓冲溶液 pH 的选择 溶液的酸度影响金属离子与络合剂之间的络合平衡,并影响本底溶液的电渗流。综合考虑分离度、分离时间等因素,选择缓冲溶液 pH 为 4.5 为适宜。

3.3 酒石酸浓度的选择 金属离子大多具有高电荷、低质量、迁移率相近等特点,一般很难做到直接分离,加入络合剂可以增大不同金属离子间荷质比的差异,以达到分离的目的。本文以酒石酸为络合剂,能有效地分开迁移率接近的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。同时考虑分离时间、峰形等因素,选择酒石酸浓度为 4 mmol/L。

3.4 咪唑浓度的选择 咪唑作为间接紫外检测的背景试剂,其浓度直接影响离子的迁移时间^[6-11],但相比而言,咪唑的浓度对峰面积的影响更为显著,当选择咪唑浓度为 10 mmol/L 时,达到最大的峰面积值。

3.5 样品提取方法的选择 根据临床用法用量,石膏的水煎液浓度较低,考虑到在服用中石膏混悬进

入胃液消化,因此考察了模拟胃液(加入了胃蛋白酶)以及模拟胃酸 pH 范围的提取液(不含胃蛋白酶)。本实验表明:有无胃蛋白酶对石膏煎出液的浓度影响并不大,这可能是因为胃蛋白酶对无机物的作用不大,所以选择直接用模拟胃酸溶液 37℃ 提取。

[参考文献]

- [1] 韩济生. 中枢神经介质概论[M]. 科学出版社, 1980. 403-4040
- [2] 王清萍, 陈国南, 林金明. 毛细管电泳法间接测定茶水、矿泉水中金属离子[J]. 分析测试技术与仪器, 2009, 3(15): 135-139
- [3] 陈昌国, 范玉静, 李雷光, 等. 毛细管电泳离子色谱法快速检测碱金属和碱土金属离子[J]. 理化检验—化学分册, 2010, 6(46): 636-638
- [4] Liu BF, Liu LB, Cheng JK. Analysis of inorganic cations as their complexes by capillary electrophoresis [J]. *J Chromatogr A*, 1999, 848(3): 473-484
- [5] Timerbaev AR. Element speciation analysis by capillary electrophoresis [J]. *Talanta*, 2000, 52(4): 573-606
- [6] 楚国栋, 胡显智. 毛细管电泳及在金属阳离子分析中的应用[J]. 现代矿业, 2009, 478(2): 126-129
- [7] Sprung C, Siren H, Rovio S, et al. On-line flowinjection-capillary electrophoresis instrument with contactless conductivity detection for sensitive cation analyses [J]. *Sep Sci Technol*, 2008, 43(15): 3856
- [8] 李雯, 杜秀月. 原子吸收光谱法及其应用[J]. 盐湖研究, 2003, 11(4): 67-72
- [9] 阮尚全, 冯洁, 汪建红. 原子吸收光谱法测定几种花粉中的金属元素含量[J]. 微量元素与健康研究, 2009, 26(5): 51-52
- [10] Malon A, Maj-zurawska. The new methods of determination of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} and K^{+} ions in erythrocytes by ion selective electrodes [J]. *Actuat B: Chem*, 2005, 108(1-2): 828-831
- [11] 屈锋, 王敏, 林金明. 微量金属元素的毛细管电泳分析方法及应用[J]. 分析化学, 2005, 33(4): 562-568
- [12] 倪莹. 论毛细管电泳技术的应用[J]. 中国科教创新导刊, 2009, 4(2): 82

(收稿日期: 2011-05-11; 修回日期: 2011-07-11)

(本文编辑 魏萍)