

温和酸催化解聚木质素磺酸盐产物的分离与分析

方红霞^{1*}, 崔朋^{1,2}, 钱晨¹, 刘京凤¹, 刘同欢¹, 李丹丹¹, 胡小坡¹¹黄山学院应用化学研究所;²黄山学院分析测试中心, 黄山 245041

摘要:木质素解聚产物是异常复杂的混合物体系,本文以温和酸催化条件下的木质素磺酸盐解聚产物为研究对象,建立分离和分析测试木质素磺酸盐解聚产物和解聚效率的有效方法。采用超高效凝胶渗透色谱对解聚产物实现了高效分离,结果表明木质素磺酸盐高分子获得了高效解聚,解聚获得的产物分子量组成主要分布在三个低聚物区间;采用 GC-MS 鉴定了主要的木质素基单酚和双酚类官能团化合物 9 种,约占解聚液的 30 wt%,表明解聚产物中含有大量的单体化合物;采用 SEM 和 EDS 分析测试木质素解聚后残渣,其结果也进一步证实了在温和酸催化条件下,木质素磺酸盐在解聚过程中还原位脱除了磺酸盐。木质素磺酸盐由于具有特有的 C_α-SO₃M 基团,在酸催化条件下 β-O-4 键易于断裂,促进了木质素磺酸盐快速解聚,获得了解聚效率达 95 wt% 以上的解聚产物。

关键词:木质素磺酸盐;酸催化解聚;产物分析;木质素基酚类化合物

中图分类号:O63

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2018.10.020

Products Separation and Analysis of Depolymerized Lignosulfonate under Mild Acid-catalyzed Conditions

FANG Hong-xia^{1*}, CUI Peng^{1,2}, QIAN Chen¹, LIU Jin-feng¹, LIU Tong-huan¹, LI Dan-dan¹, HU Xiao-po¹¹Applied Chemistry Laboratory of Huangshan University; ²Analysis and Test Center of Huangshan University, Huangshan 245041, China

Abstract: Depolymerized lignin products are very complex mixtures. In this paper, based on depolymerization solution of commercially available sodium lignosulfonate under mild conditions, an efficient method for separation and analysis of depolymerized lignin products and evaluation of the yields of reaction products has been developed. The GPC result indicated that lignosulfonate was almost completely converted into small molecules, which mainly dispersed in three oligomer ranges. 9 of depolymerized aromatics products accounted for 30 wt% of depolymerized solution are identified by GC-MS. The study also indicated that under these mild conditions lignosulfonate was completely depolymerized, while its sulfonate functional groups were removed easily in situ to form salts, which were confirmed with SEM and EDS energy spectrum. Preliminary studies highlight that the secondary sulfo group (C_α-SO₃M) within real lignin help to promote alkyl aryl ether bond (β-O-4) cleavage, thus facilitated the lignin depolymerization reaction. Depolymerized products in high yields of more than 95 wt% were obtained.

Key words: lignosulfonate; acid-catalyzed depolymerization; products analysis; lignin-based aromatic compounds

木质素(Lignin)是一种无定型、三维天然高分子聚合物,约占细胞壁总含量的10%~35%,约占地球有机碳含量的30%,约占生物基能源的40%^[1]。木质素是由紫丁香基(Sinapyl),愈创木基(Coniferyl)和对羟苯基(*p*-Coumaryl)三种具有苯丙烷单元结构,通过C-O-C或C-C等键链接形成的复杂有机高分子,其中,大多为β-O-4型链接方式^[2]。

木质素分子结构上具有甲氧基、羟基和羰基等多种功能基团,以及不饱和双键、芳香环等活性位点,但由于木质素无定型聚集态结构的惰性,使得其反应活性受限,影响了木质素的高效和高值应用。鉴于木质素天然高分子结构的复杂性和惰性,与石油精炼过程不同,将木质素通过高效解聚转化为低分子物质即保留了天然高分子单元结构是对其最有效的高值应用途径^[3]。目前商业化木质素主要来源于造纸工业的木质素磺酸盐或硫酸盐木质素,但已被商业化应用的工业木质素也只有5%^[4]。而对木质素磺酸盐的解聚研究报道主要集中在采用氧化催化

收稿日期:2018-01-24 接受日期:2018-04-12

基金项目:安徽省教育厅自然科学基金项目(KJHS2015B15);黄山学院科研启动项目(2015XKJQ006);安徽省创客实验室项目(2016ckjh190)

* 通信作者 E-mail: fhx@hsu.edu.cn

或金属盐催化解聚,以期获得单一的香草醛或几种酚类化合物的工艺研究^[4-8],而对木质素磺酸盐解聚及其产物的系统研究还未有报道。

β -O-4 键是木质素分子结构中最主要的连接方式,对木质素模型化合物酸催化氧化解聚及其机理的研究者认为,木质素分子结构中的 β -O-4 键易于发生酸性水解^[9]。本课题组近年来直接以来源广泛的木质素磺酸盐为解聚对象,其模型结构如图 1 所示,木质素磺酸盐大分子结构中存在大量的 C_{α} -SO₃M 基团^[10],利用该基团易于被酸性水解,从而活化 β -O-4 结构的特性,实现了在稀酸低温无金属的温和催化条件下,一步法解聚天然高分子木质素磺酸盐,获得了高活性木质素基酚类产物^[11]。但由于真实木质素解聚产物为复杂的混合物体系,解聚后样品存在显著的基质效应,很难直接采用色谱质谱方法进行分析,致使对木质素解聚的效率和解聚产物组成分布的研究很少有报道,而大多采用气质或液质对解聚产物中部分化合物做定性或定量分析^[12,13]。因此,木质素解聚产物的分离和表征技术已成为该研究领域要优先解决的关键问题。本文在先前工作的基础上,以特定条件下的木质素磺酸盐解聚产物为起点,初步探讨和建立科学可行的木质素基酚类产物分离分析和表征的研究方法,为木质素天然高分子的酸催化解聚影响因素和解聚机理研究提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 主要原料、试剂

商业木质素磺酸钠(Sodium lignosulfonate,简称 SL),采用本文作者已报道的方法^[14],测定磺酸盐含量约 20% 左右;苯酚、盐酸、硫酸、丙酮,四氢呋喃均为分析纯,由西陇化工股份有限公司提供。用于色谱测试的溶剂为色谱级。

1.2 分析测试方法

1.2.1 GC-MS 分析

采用安捷伦 7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪测试,仪器自带 NIST08 谱库;色谱柱为 Agilent HP-5MS 毛细管柱 30 m × 250 μ m × 0.25 μ m;氦气作载气;进样量 1 μ L。进样口温度为 280 $^{\circ}$ C。柱温程序为 50 $^{\circ}$ C (保温 3 min),以 4 $^{\circ}$ C/min 升高至 160 $^{\circ}$ C (保温 3 min),再以 3 $^{\circ}$ C/min 升高至 285 $^{\circ}$ C (保温 10 min)。离子源:EI (70 eV),EM 电压 1500;离子源温度 230 $^{\circ}$ C,四级杆温度 150 $^{\circ}$ C;溶剂延迟 3 min;

全扫描模式,扫描质量范围 30 ~ 500。定量分析采用 SIM 扫描模式,愈创木酚的监测质量碎片为 124、109、81;紫丁香醇的监测质量碎片为 154、139、111;内标 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚的监测质量碎片为 194、179。

1.2.2 凝胶渗透色谱分析分子量及其分布

采用美国 Waters 公司超高效聚合物色谱(APC)测试。测试解聚液时,使用聚苯乙烯标样做标准曲线,以 pH 为 7.5 的四氢呋喃作流动相,采用三根油溶性的 ACQUITY APC XT 色谱柱串联,具体为孔径 200 \AA (粒径 2.5 μ m, 4.6 mm × 150 mm) 的 1 根和孔径 45 \AA (粒径 1.7 μ m, 4.6 mm × 150 mm) 的 2 根;测试未解聚的木质素磺酸盐时,使用聚葡萄糖标样做标准曲线,以超纯水作流动相,采用三根水溶性的 ACQUITY APC AQ 色谱柱:45 \AA (4.6 × 150 mm), 200 \AA (4.6 × 150 mm), 450 \AA (4.6 × 150 mm)。测试在柱温和示差检测器温度均为 40 $^{\circ}$ C,进样量为 10 μ L,流速为 0.5 mL/min 的条件下进行。样品经充分溶解静置后过滤待测。

1.2.3 扫描电镜能谱分析

采用日立(Hitachi)S-3400N 型扫描电镜做形貌表征,S-3400N 型扫描电镜附带 AMETEK OCTANE PLUS 型能谱仪做能谱分析。取一定量的样品于无水乙醇中超声分散 30 min,随后将含有样品的无水乙醇溶液滴在干净的铜片上,静置过夜自然晾干后做扫描和能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 特定条件下酸催化解聚木质素磺酸盐

在带有冷凝装置的圆底烧瓶中加入约 50 mL 苯酚溶剂,在油浴 60 $^{\circ}$ C 和搅拌条件下,加入复合的无机酸催化剂(摩尔比为硫酸:盐酸 = 1:4)约 5.0 mL 和 5.00 g 木质素磺酸盐(木酚比 10%),90 $^{\circ}$ C 常压反应半小时后停止,冷却至室温。反应过程中瓶壁可观察到有灰白色固体沉淀析出,直接转移上层溶液,获得木质素解聚液(Depolymerized SL,简称 DSL),采用丙酮溶剂对固体沉淀进行洗涤和高速离心,重复两次,获得约占木质素总量的 18 wt% 的灰白色滤渣。酸催化解聚反应以及初步的产物分离过程如图式 1 所示。

木质素磺酸钠具有很好的水溶性,难溶或不溶于有机溶剂。经本实验条件下酸催化反应后,解聚液在苯酚、甲醇、乙醇、丙酮和四氢呋喃等有机溶剂

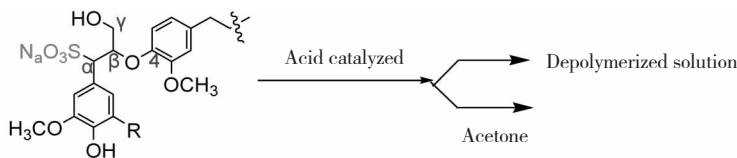


图1 酸催化解聚木质素磺酸盐及其产物分离示意图

Fig. 1 The acid catalyzed lignosulfonate and the product separation process scheme

中均具有较好的溶解性,初步可以判定木质素磺酸盐获得了很大程度的解聚。本研究在温和酸催化条件下催化解聚木质素获得的解聚液具有较好的流动性,稳定性很好,无炭化残渣,在有机相中的溶解性较好,且原位生成的白色滤渣很容易从丙酮液中洗涤分离,为解聚液产物的分离分析及解聚效率的研究提供了便利。

2.2 解聚残渣 (White residue) 的分析

解聚液经分离后的剩余残渣采用丙酮洗提后获

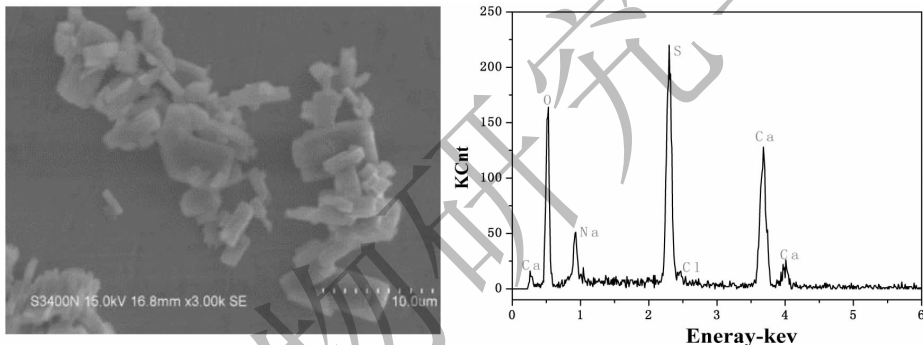


图2 木质素磺酸盐解聚后残渣的电镜照片和 EDS 分析

Fig. 2 The SEM image and the EDS spectrum of the solid residue

2.3 解聚液 (Depolymerized solution) 的分离分析

2.3.1 解聚液的分子量及其分布

凝胶渗透色谱(GPC)已被广泛地应用在分析测试木质素分子量的研究^[15,16],但由于木质素解聚产物组成异常复杂,存在显著的基质效应,对色谱(含凝胶色谱)、质谱分析技术要求很高,将 GPC 直接用于木质素解聚产物的研究还少有报道。本研究由于采用温和条件解聚木质素,无金属催化剂和高温炭化的影响,且解聚液分离残渣后流动性和稳定性好,给色谱分析提供可行性。在前期研究工作的基础上^[17],选用 Waters 公司的小孔径小粒径刚性填料柱串联,利用其测试低聚物具有高分辨率高分离度的优势,通过优化色谱测试条件,建立分离测试木质素解聚液的 GPC 方法(见实验部分)。首先取分离白色残渣后获得的解聚液适量,稀释于 10 倍的四氢呋喃溶剂中,在室温条件下静置过夜。可观察到并

得了白色固体,易溶于水,从图 2 所示的电镜照片中可以观察到该粉状固体为片状晶体,从图中所示的 EDS 能谱测试结果表明该晶体具有较强的 S、O、Ca 和 Na 信号,但没有 C 信号,由此可以初步推断该白色固体已不含有机组分,主要含有钙盐和钠盐,且其质量与磺酸盐的含量相近,可以推定,本实验催化反应时,木质素解聚的同时原位脱除了木质素原有的钙和钠盐。

分离出微量黑色固体(仅约占木质素总量的 4.0 wt%),表明解聚液能较好的溶解于 THF 溶剂。采用超高效凝胶色谱测试溶解过滤后的样品,结果如图 3 和表 1 所示。由于最低分子量组分(图 1b 中 Pk3)的信号较强,图谱分两个时间段(图 3a 和 3b)进行分析:可以看出,GPC 对解聚液实现了高效的分离,图 3a 中 7.6 min 前分离产物出现了两个峰 Pk1 和 Pk2,其平均分子量(Mp)分别为 728 和 477,且分子量分布很窄(表 1 中所示分散指数 DPI 接近 1)。由于高效凝胶色谱分离的分子量下限在 200 左右,图 3b 可观察到的保留时间为 7.9 min 左右的 Pk3 峰,由于标样范围所限,不能获得平均分子量数据,初步判定是具有更低分子量的解聚产物或与溶剂苯酚共流,即为单酚或双酚类化合物。而本实验采用系列水性色谱柱测得的木质素磺酸盐原料的分子量分布在八个区间(图 4),平均分子量大多在几

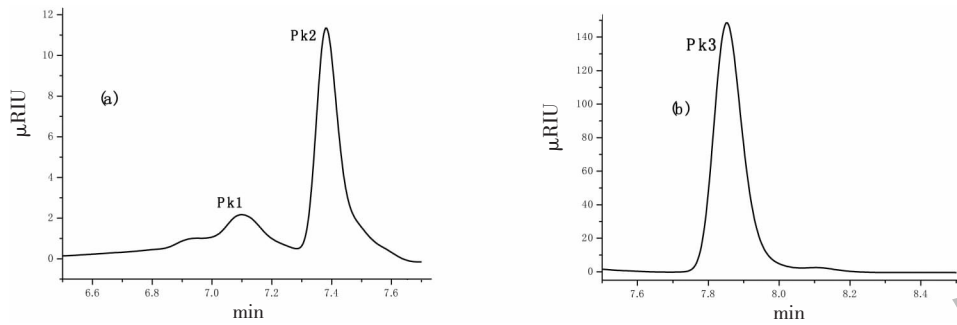


图3 GPC 测试解聚液的分子量及其分布:保留时间:(a)0~7.6 min;(b)7.6~8.5 min

Fig. 3 Gel-permeation chromatograms of the depolymerized lignin solution R. T. :(a)0-7.6 min;(b)7.6-8.5 min

表1 解聚液的平均分子量及其分布指数

Table 1 The average molecular and polydispersity index of depolymerized solution

峰号 Peak No.	保留时间 t_R (min)	重均分子量 M_w (Daltons)	数均分子量 M_n (Daltons)	峰分子量 M_p (Daltons)	多分散指数 PDI
Pk1	7.099	810	778	728	1.04
Pk2	7.382	460	455	477	1.01

千到几万(表2)。由此可以判定, GPC 测试结果有效地证明了在该特定的温和酸催化条件下 SL 获得了高效解聚, 解聚效率按木质素有机质计算, 高达 95% 以上。

本实验采用系列水性色谱柱测得的木质素磺酸盐原料的分子量分布在八个区间(图4), 平均分子量大多在几千到几万(表2)。由此可以判定, GPC 测试结果有效地证明了在该特定的温和酸催化条件下 SL 获得了高效解聚, 解聚效率按木质素有机质计算, 高达 95% 以上。

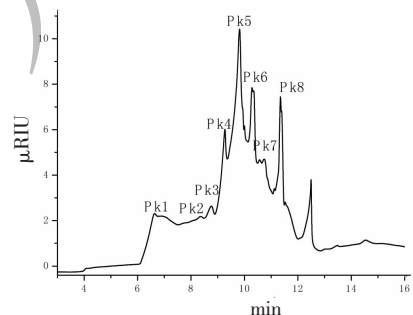


图4 GPC 测试木质素磺酸盐的分子量及其分布

Fig. 4 Gel-permeation chromatograms of lignosulfonate

表2 木质素磺酸盐的平均分子量及其分布指数

Table 2 The average molecular and polydispersity index of lignosulfonate

峰号 Peak No.	保留时间 t_R (min)	重均分子量 M_w (Daltons)	数均分子量 M_n (Daltons)	峰分子量 M_p (Daltons)	多分散指数 PDI
Pk1	6.637	88677	75826	112869	1.169
Pk2	8.356	25053	23197	17250	1.080
Pk3	8.766	12898	12782	12083	1.009
Pk4	9.270	8738	8650	8057	1.010
Pk5	9.821	4849	4504	5113	1.077
Pk6	10.425	2385	2368	2743	1.007
Pk7	10.743	1555	1497	1773	1.039
Pk8	11.350	556	474	543	1.174

2.3.2 GC-MS 分析测试解聚液

采用 GC-MS 分析测试解聚液中易挥发和极性相对较弱的组分。通过检索质谱数据库,按各色谱的质谱裂解碎片图,对基峰、质荷比和相对丰度等进行比较,可被 GC-MS 检出的主要产物分布在保留时间 14.5 ~ 50 min (苯酚在 10 min 左右,初步鉴定出含量较高的 9 种化合物列于表 3 中。可以看出这些化合物分子量均在 212 及以下,且均为单酚类(含木质素单元结构)和双酚类化合物;双酚类的化合物主要是亚甲基、亚乙烯和乙烯基的双酚,初步推测木质素大分子结构中存在以上观察到的结构单元。而对在苯酚溶剂中不加木质素磺酸盐的酸催化反应产物进行空白实验,其 GC-MS 图谱中未观察到有明显的目标化合物;而在木质素磺酸盐不加酸催化的苯酚体系中也只观察到木质素沉淀后与溶剂分层的现象。

以愈创木酚 (Phenol, 2-methoxy-)、紫丁香醇 (Phenol, 2,6-dimethoxy-) 和双酚类结构类似化合物双酚 A 三种化合物为标准物质,采用 GC-MS 的 SIM (Single Ion Monitor) 方法,作标准曲线,根据表已鉴定化合物的峰面积,可以相对推算出 9 种单酚和双酚类化合物含量约为 24 mg/mL,约占解聚液(扣除残渣后木质素约为 76 mg/mL)组成的 30 wt% 左右,进一步证实了解聚产物中存在大量的单酚或双酚类化合物(还有气质未检出的极性相对较强难挥发的单体化合物)。结合 GPC 的测试结果,可以进一步

推断,木质素磺酸盐在本实验特定温和酸催化条件下获得了高效的解聚,且解聚获得的化合物分子量组成主要集中在三个分布区间。在本课题组正在进行的实验中也已发现该催化反应在一定的条件下可以在更低的温度数分钟内进行,也将进一步验证 β -O-4 键易于在酸性温和条件下能被快速断裂,从而促进天然的木质素在酸性条件下可以被快速解聚的研究结论^[18]。

以愈创木酚 (Phenol, 2-methoxy-)、紫丁香醇 (Phenol, 2,6-dimethoxy-) 和双酚类结构类似化合物双酚 A 三种化合物为标准物质,采用 GC-MS 的 SIM (Single Ion Monitor) 方法,作标准曲线,根据表已鉴定化合物的峰面积,可以相对推算出 9 种单酚和双酚类化合物含量约为 24 mg/mL,约占解聚液(扣除残渣后木质素约为 76 mg/mL)组成的 30 wt% 左右,进一步证实了解聚产物中存在大量的单酚或双酚类化合物(还有气质未检出的极性相对较强难挥发的单体化合物)。结合 GPC 的测试结果,可以进一步推断,木质素磺酸盐在本实验特定温和酸催化条件下获得了高效的解聚,且解聚获得的化合物分子量组成主要集中在三个分布区间。在本课题组正在进行的实验中也已发现该催化反应在一定的条件下可以在更低的温度数分钟内进行,也将进一步验证 β -O-4 键易于在酸性温和条件下能被快速断裂,从而促进天然的木质素在酸性条件下可以被快速解聚的研究结论^[18]。

表 3 GC-MS 鉴定的解聚液中酚类化合物

Table 3 The depolymerization phenolic products identified by GC-MS

序号 No.	保留时间 t_R (min)	化合物名称 Compound name	分子量 Molecular weight	峰面积 Peak area
1	14.722 6	Phenol, 4-methyl-	108.14	2.21E + 07
2	14.992 7	Phenol, 2-methoxy-	124.14	7.89E + 07
3	23.068 7	Phenol, 2,6-dimethoxy-	154.16	4.46E + 08
4	32.732 8	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	194.23	1.38E + 07
5	42.910 1	2,4'-Dihydroxy-stilbene	212.24	5.76E + 07
6	45.092 5	Phenol, 2,2'-methylenebis-	200.23	1.47E + 08
7	46.075 7	Phenol, 2-[(4-hydroxyphenyl) methyl]-	200.23	5.09E + 08
8	48.441 7	Phenol, 4,4'-methylenebis-	200.23	7.93E + 08
9	49.770 6	4,4'-Ethylidenediphenol	212.24	2.07E + 09

3 结论

本研究初步建立了系统表征木质素磺酸盐催化解聚产物解聚效率和产物分离与分析的方法。分析结果

表明,木质素磺酸盐在酸性温和条件下实现快速解聚,获得高产率的低分子量酚类解聚产物。研究结论也表明了温和酸催化木质素获得的解聚产物较好地保留了天然酚类高分子单元结构,可以直接替代石油酚类化

学品制备生物基来源的高性能聚合物。

由于 GC-MS 对低聚物的结构分析均存在一定的局限性,本研究后续的工作将结合高分辨液质联用、核磁共振等分析技术全面分析鉴定解聚产物,深入探讨本实验酸催化解聚的影响因素和反应机理,为天然高分子木质素解聚技术和应用研究提供极有价值的理论基础。

参考文献

- Rahimi A. Chemoselective metal-free aerobic alcohol oxidation in lignin. *J Am Chem Soc* [J]. 2013, 135:6415-6418.
- Li C, Zhao X, Wang A, *et al.* Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and Fuels [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115:11559-11624.
- Alireza R, Arne U, Coon JJ, *et al.* Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics [J]. *Nature*, 2014, 515:249-252.
- Pacek AW, Ding P, Garrett M, *et al.* Catalytic conversion of sodium lignosulfonate to vanillin: engineering aspects. part 1. Effects of processing conditions on vanillin yield and selectivity [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52:8361-8372.
- Santos SG, Marques AP, Lima DLD, *et al.* Kinetics of Eucalypt lignosulfonate oxidation to aromatic aldehydes by oxygen in alkaline medium [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50:291-298.
- Bjørsvik HR, Minisci F. Fine chemicals from lignosulfonates. 1. synthesis of vanillin by oxidation of lignosulfonates [J]. *Org Process Res Dev*, 1999, 3:330-340.
- Bjørsvik HR, Norman K. Fine chemicals from lignosulfonates. 2. Synthesis of veratric acid from acetovanillon [J]. *Org Process Res Dev*, 1999, 3(5):341-346.
- Geng LL (耿莉莉), He W (何伟), Wei T (魏婷), *et al.* Preparation and catalytic oxidation performance of Au /C catalyst for lignin model compound [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2017, 29:601-604.
- Yokoyama T, Revisiting the mechanism of β -O-4 bond cleavage during acidolysis of lignin. part 6: a review [J]. *J Wood*

Chem and Technol, 2014, 35(1):27-42.

- Jia S, Cox BJ, Guo X, *et al.* Cleaving the β -O-4 bonds of lignin model compounds in an acidic ionic liquid, 1-h-3-methylimidazolium chloride: an optional strategy for the degradation of lignin [J]. *Chem Sus Chem*, 2010, 3:1078-1084.
- Fang HX (方红霞), Wu QL (吴强林), Yan XN (晏秀男). A method for preparation of phenolic lignin-based adhesive (一种酚化木质素胶粘剂及其制备方法): CN201410264173.4 [P]. 2015-4-1.
- Huang XM, Korányi TI, Boot MD, *et al.* Catalytic depolymerization of lignin in supercritical ethanol [J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7:2276-2288.
- Wang, YY, Ling, LL, Jiang, H. Selective hydrogenation of lignin to chemical commodities by a biochar supported Ni-Mo2C catalyst obtained from biomass [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18:4032-4042.
- Fang HX (方红霞), Cui P (崔朋), Qian C (钱晨), *et al.* Preliminary analysis of components and of sulfonate in sodium lignosulfonate [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2017, 29:82-86.
- Sun, YC, Wang, M, Sun, RC. Toward an understanding of inhomogeneities in structure of lignin in green solvents biorefinery. Part 1: Fractionation and characterization of lignin [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2015, 3:2443-2451.
- Sulaeva I, Zinovyev, G Plankelee JM, *et al.* Fast track for quantitative isolation of lignosulfonates from spent sulfite liquors [J]. *Chem Sus Chem*, 2017, 8:629-642.
- Cui P (崔朋), Fang HX (方红霞), Wu QL (吴强林), *et al.* Relative molecular mass determination of phenolated depolymerized sodium lignosulfonate by advanced polymer chromatography system [J]. *Chin J Chromatogr* (色谱), 2015, 33:314-317.
- Sturgeon MR, Kim Lawrence SK, Paton RS, *et al.* A mechanistic investigation of acid-catalyzed cleavage of aryl-ether linkages: implications for lignin Depolymerization in acidic environments [J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 2:472-485.

(上接第 1757 页)

- Zhang GM (张贵明), Zhao QY (赵余庆). The development of modern pharmacology and biological activity of Panaxadiol [J]. *Mod Chin Med* (中国现代中药), 2008, 10:8-10.
- Ding W (丁望), Ma CX (马传新). Determination the content of panaxadiol in BQXS granule by HPLC [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2006, 9:1401-1402.
- Shi LL (石李梁), Qin WM (钦维民), Zhu ZJ (朱智甲), *et al.* RP-HPLC determination of panaxadiol in ginseng with

pre-column derivatization [J]. *Phys Test Chem Anal, Part B: Chem Anal* (理化检验:化学分册), 2010, 5:482-484.

- Shi LL (石李梁). A pre-column derivatization RP-HPLC method for determination of panoxadiol and panaxatriol in the cosmetics [D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2009.
- Liang SW (梁生旺), Wang L (万丽). Instrumental analysis (仪器分析) [M]. Beijing: Chinese Traditional Chinese Medicine Press, 2013:309-310.