

现代实用 中药质量控制技术

主编 苗明三 李振国

本书全面总结了400余种常用中药及部
分成药的质量控制技术方法（定性定量
分析），方法实用、科学、先进，且全面
汲取了中药质量研究的最新成果。

人民卫生出版社



现代实用

中药质量控制技术

主 审 冀春茹

主 编 苗明三 李振国

副主编 陈随清 陈天朝 贾永艳 刘秋鹤
李柏玲 樊银叶 刘艳鸿 段永红
张黎英 赵坤珠 张翠英 姬生国
焦红晓 朱军朝 张曦 杨怀霞
利顺欣 唐道生 卫 华 薛纯盛

人民卫生出版社

编 委 谢新年 画红顺 王 东 吴继章 申建明
史建荣 原宏斌 胡延峰 李 玮 李松林
王新杰 柴曼超 王超杰 卢光敬 杨国平
郑修生 刘金玲 苗泉清 胡玉荣 陈随清
陈天朝 贾永艳 刘秋鹤 李柏玲 樊银叶
焦红晓 朱军朝 张曦 杨怀霞 利顺欣
唐道生 刘艳鸿 段永红 张黎英 赵坤珠
张翠英 姬生国 卫 华 薛纯盛 苗明三
李振国

EV201611

现代实用中药质量控制技术

主 编：苗明三 李振国

出版发行：人民卫生出版社（中继线 67616688）

地 址：(100078) 北京市丰台区方庄芳群园3区3号楼

网 址：<http://www.pmph.com>

E-mail: pmph@pmph.com

印 刷：北京市安泰印刷厂

经 销：新华书店

开 本：787×1092 1/16 印张：74.5

字 数：1668 千字

版 次：2000年12月第1版 2000年12月第1版第1次印刷

印 数：00 001—3 050

标准书号：ISBN 7-117-03886-1/R·3887

定 价：97.00 元

版权所有，请勿擅自用本书制作各类出版物，违者必究

（凡属质量问题请与本社发行部联系退换）

前言

我国地大物博，蕴藏着极为丰富的中药资源。但药材种类繁多，来源复杂，既有同名异物、同物异名、一药多名等普遍现象；又有来源不同、地区习惯用药有别的客观事实。不但贵重稀有药材的伪劣品屡屡发现，一些常用普通中药也会有混淆品出现，并且同一种药材又有数种不同等级规格；即使同一药材其活性成分含量也有波动。所有这些都会影响中药的疗效，常使为医从药人员深感困惑和无奈。因此以活性成分为指标来鉴别中药材的真伪及质量，确定活性成分在单味药或复方中的含量，对中药的经营、生产、质量监督和控制及临床用药，都具有重要的意义和实用价值。

随着我国加入 WTO 的临近，药学行业愈来愈感到生存危机和发展机遇并存，感到迅速发展我国特有中药之必须，中药的现代化研究已成为迫在眉睫之事。加入世贸后，贸易的全球化、一体化，也要求中药应该、也必须走向国际市场，中药的疗效、质量是其走向世界的基础和桥梁，中药的生命力在疗效，疗效的根基在质量，而质量的优劣在其所含的活性成分。本书收录了 400 余味常用中药的定性定量控制质量的技术和方法，特别突出色谱技术、仪器分析和含量测定等内容，重在实用，重在促进中药的质量控制技术水平的提高。编写中博采众长，去芜存菁，历时二年余，反复修正，力求能反映现代中药质量控制之全貌，资料收集截止于 2000 年 3 月。该书可作为从事中药检验、监督、质量管理、加工、生产、研究等人员的重要参考书，也可作为药学、中药专业人员的工具书。

中药的现代研究已成为中药的发展方向，而中药的标准化、科学化、规范化则是其研究的重要方面。以期本书的出版能对中药现代化研究有所贡献。

由于常用中药定量控制技术和编著方式尚属探讨，错误和不足在所难免，恳望各位同仁多加指正，不胜感激。

最后向本书所引用文献的原作者，致以崇高的敬意和谢意。

编 者

2000 年 9 月

目 录

丁公藤.....	1	山茱萸	97
丁香.....	3	山药	99
丁香罗勒油.....	9	山楂.....	103
八角茴香.....	9	千年健.....	108
人参	12	千金子.....	110
人参叶	29	川木香.....	113
儿茶	32	川木通.....	114
三七	36	川贝母.....	116
三白草	43	川牛膝.....	120
三棱	46	川乌.....	121
三颗针	49	制川乌.....	125
干姜	51	川芎.....	126
土木香	53	川楝子.....	134
土贝母	55	广防己.....	135
土鳖虫	56	广藿香.....	138
大叶木兰	58	女贞子.....	140
大青叶	59	小茴香.....	148
大枣	64	小蓟.....	151
大黄	66	马齿苋.....	153
大蓟	86	马勃.....	155
大腹皮	88	马钱子.....	156
山麦冬	89	马兜铃.....	168
山豆根	90	天仙子.....	171
山柰	95	天冬.....	173

天花粉	175	石韦	293
天南星	177	石决明	295
天麻	181	石菖蒲	296
木瓜	188	石斛	300
木香	190	石榴皮	303
木贼	192	石膏	305
木鳖子	194	龙胆	307
瓦楞子	195	龙眼肉	311
王不留行	196	龙齿	312
五加皮	198	龙骨	313
五味子	199	北豆根	314
五倍子	208	北沙参	317
车前子	209	仙茅	320
车前草	212	仙鹤草	323
太子参	216	冬虫夏草	325
化橘红	218	白及	330
牛黄	222	白术	331
牛蒡子	229	白头翁	335
牛膝	232	白芍	338
升麻	238	白芷	348
乌药	241	白附子	354
乌梢蛇	243	白矾	355
乌梅	244	白果	357
丹参	247	白前	360
月季花	257	白鲜皮	362
火麻仁	258	白薇	363
巴豆	260	玄明粉	365
巴戟天	262	玄参	366
水牛角	267	半枝莲	368
水牛角浓缩粉	268	半夏	370
水蛭	269	丝瓜络	374
凤尾草	272	冬凌草	375
功劳木	273	地龙	377
艾叶	274	地黄	381
平贝母	277	地骨皮	386
玉竹	278	地榆	388
甘松	280	地锦草	389
甘草	281	芒硝	390

西红花·····	391	何首乌·····	541
西河柳·····	392	佛手·····	553
亚麻子·····	394	龟甲·····	555
百合·····	395	辛夷·····	557
百部·····	396	沙棘·····	558
当归·····	398	沉香·····	560
肉豆蔻·····	414	羌活·····	561
肉苁蓉·····	418	诃子·····	565
肉桂·····	420	补骨脂·····	566
肉桂油·····	431	阿魏·····	574
朱砂·····	432	阿胶·····	576
延胡索·····	434	陈皮·····	577
全蝎·····	449	附子·····	589
决明子·····	450	忍冬藤·····	591
冰片·····	454	芫荽子·····	592
安息香·····	467	灵砂(辰砂)·····	593
关木通·····	468	鸡内金·····	594
防己·····	470	鸡血藤·····	595
防风·····	475	鸡骨草·····	596
红花·····	478	青木香·····	598
红景天·····	479	青风藤·····	600
麦冬·····	482	青皮·····	603
远志·····	486	青果·····	605
杜仲·····	489	青箱子·····	606
豆蔻·····	490	青蒿·····	607
芫花·····	492	青黛·····	611
花椒·····	494	板蓝根·····	616
芥子·····	496	松节油·····	620
苍术·····	498	刺五加·····	621
芦荟·····	501	苦木·····	626
苏木·····	504	苦地丁·····	629
苏合香·····	505	苦杏仁·····	630
赤芍·····	508	苦参·····	635
两面针·····	513	郁李仁·····	640
连翘·····	515	郁金·····	642
吴茱萸·····	523	虎杖·····	643
牡丹皮·····	529	岩白菜·····	648
牡蛎·····	540	昆布·····	649

罗布麻叶·····	651	茯苓·····	742
罗汉果·····	654	砂仁·····	744
知母·····	656	牵牛子·····	747
垂盆草·····	661	厚朴·····	748
侧柏叶·····	663	厚朴花·····	757
佩兰·····	665	鸦胆子·····	758
败酱草·····	666	韭菜子·····	761
金荞麦·····	667	哈蟆油·····	761
金莲花·····	669	骨碎补·····	762
金果榄·····	670	钩藤·····	764
金钱白花蛇·····	671	香加皮·····	768
金钱草·····	672	香附·····	769
金银花·····	674	香薷·····	772
鱼腥草·····	686	重楼·····	774
炉甘石·····	690	禹州漏芦·····	776
泽兰·····	691	独活·····	777
泽泻·····	692	胖大海·····	780
降香·····	695	洋金花·····	782
狗鞭(狗肾)·····	696	前胡·····	787
油松节·····	697	穿心莲·····	790
相思子·····	698	穿山龙·····	793
细辛·····	700	姜黄·····	794
枳壳·····	701	秦艽·····	796
枳实·····	704	秦皮·····	800
梔子·····	708	桂枝·····	803
枸杞子·····	715	桔梗·····	804
胡芦巴·····	717	桃仁·····	808
胡黄连·····	719	莱菔子·····	810
胡椒·····	721	莲子心·····	811
荆芥·····	724	莪术·····	813
南沙参·····	726	夏天无·····	815
茜草·····	729	夏枯草·····	817
萆薢·····	730	柴胡·····	819
草乌·····	732	党参·····	823
制草乌·····	735	鸭趾草·····	831
草豆蔻·····	737	射干·····	832
草果·····	738	徐长卿·····	834
茵陈·····	739	高良姜·····	837

浙贝母·····	838	断血流·····	979
海龙·····	842	密蒙花·····	981
海金沙·····	843	续断·····	983
海螵蛸·····	844	绵马贯众·····	985
海松子·····	846	绵萆薢·····	987
益母草·····	846	琥珀·····	988
益智·····	851	斑蝥·····	989
拳参·····	852	棕榈·····	992
娑罗子·····	853	篇蓄·····	993
预知子·····	854	葛根·····	994
桑白皮·····	855	葶苈子·····	1001
桑寄生·····	857	硫黄·····	1003
桑椹·····	858	雄黄·····	1004
蚕砂·····	859	紫石英·····	1006
狼毒·····	861	紫苏子·····	1007
梧桐子·····	862	紫苏叶·····	1009
雪胆·····	863	紫河车·····	1013
菟丝子·····	864	紫草·····	1015
菊花·····	867	紫菀·····	1020
黄芩·····	869	蛤壳·····	1023
黄芪·····	890	蛤蚧·····	1025
黄连·····	900	黑芝麻·····	1026
黄柏·····	921	锁阳·····	1027
黄精·····	930	鹅不食草·····	1030
常山·····	932	番泻叶·····	1031
蛇床子·····	933	滑石·····	1034
野菊花·····	938	湖北贝母·····	1037
银柴胡·····	939	槐花·····	1039
银杏叶·····	941	槐角·····	1042
猪苓·····	946	蒺藜·····	1045
商陆·····	947	蒲公英·····	1048
鹿角·····	951	蒲黄·····	1051
鹿茸·····	951	蜈蚣·····	1055
鹿鞭(鹿肾)·····	954	蜂房·····	1058
鹿衔草·····	955	蜂蜡·····	1059
麻黄·····	956	蜂蜜·····	1060
淫羊藿·····	966	满山红·····	1063
羚羊角·····	977	矮地茶·····	1067

槟榔	1069	颠茄草	1104
酸枣仁	1075	薤白	1106
蔓荆子	1080	薏苡仁	1108
蓼大青叶	1083	薄荷	1110
磁石	1084	薄荷油	1115
蝉蜕	1086	薄荷脑	1119
罂粟壳	1087	檀香	1124
漏芦	1091	藁本	1126
熊胆	1093	蟾酥	1130
槲寄生	1094	鳖甲	1142
赭石	1096	麝香	1144
蕲蛇	1097		
墨旱莲	1099	附录 中药有效成分含量测定方法	
僵蚕	1101	索引	1155
橘红	1102		

丁 公 藤

CAULIS ERYCIBES

本品为旋花科植物丁公藤 *Erycibe obtusifolia* Benth. 或光叶丁公藤 *Erycibe schmidtii* Craib. 的干燥藤茎。

【性味与归经】 辛，温；有小毒。归肝、脾、胃经。

【用法与用量】 3~6g，用作配制酒剂，内服或外搽。

【化学成分】

丁公藤和光叶丁公藤中均含香豆素成分茛菪亭 (Scopoletin) 和东茛菪苷 (Scopolin)。近年来，又从丁公藤中分得一茛菪烷类新成分丁公藤碱 II (2 β -羟基 6 β -乙酰氧基去甲茛菪烷，或称包公藤甲素)^[1]。

【显微鉴别】

光叶丁公藤粉末黄绿色。木栓细胞多角形，壁增厚，呈石细胞状。纤维成束或单个散在，长梭形，壁孔斜裂隙状。石细胞类圆形、方形或分枝状，壁厚，木化，层纹及孔沟明显。导管网纹或具缘纹孔。可见草酸钙棱晶和簇晶。

丁公藤粉末的主要鉴别点为：可见少数长柱形的石细胞，两端平截或一端斜尖^[2]。

【理化鉴别】

取本品粉末 2g，加甲醇 20ml，回流 30 分钟，滤过。滤液浓缩至 5ml。取 2ml，加入 1mol/L 盐酸羟胺试液与 1.5mol/L 氢氧化钾试液的等容混合液 1ml，置水浴加热 1~2 分钟。放冷后，滴加 1% 三氯化铁的盐酸溶液 1 滴，样品液呈紫红色 (检查香豆素)^[2]。

【薄层鉴别】

1. 取本品粉末 3g，置索氏提取器中，加乙醇 40ml，浸渍过夜，回流提取 6 小时，滤过。滤液加 6mol/L 盐酸溶液 6ml，加热回流 3 小时，置水浴上蒸干，残渣加乙醇 10ml 使溶解，作为供试品溶液。另取东茛菪素对照品，加乙醇制成每 1ml 含 0.25mg 的溶液，作为对照品溶液。吸取上述两种溶液各 3 μ l，分别点于同一以羧甲基纤维素钠为粘合剂的硅胶 G 薄层板上，以环己烷-氯仿-醋酸乙酯-甲酸 (6:10:7:1.2) 为展开剂，展开，取出，晾干，置紫外光灯 (365nm) 下检视。供试品色谱中，在与对照品色谱相应的位置上显相同的亮蓝色荧光斑点^[2]。

2. 茛菪亭类成分的鉴别 样品制备：取样品粉末 1g，加丙酮 5ml，冷浸 24 小时，滤过。取滤液 6 μ l 点样。吸附剂：0.6% CMC 硅胶 G (青岛) 铺板，晾干后于 105℃ 活化 1 小时。展开剂：氯仿-甲醇-甲酸 (8.5:1.5:0.5)，展距：15cm。显色剂：在紫外光灯 (365nm) 下观察。光叶丁公藤或丁公藤均可见两个蓝紫色荧光斑点，与茛菪亭及东

莨菪苷标准品的斑点一致^[2]。

3. 丁公藤碱Ⅱ的鉴别 样品制备: 取样品粉末 5g, 加乙醇 25ml, 冷浸 12 小时, 滤过。滤渣再加甲醇 15ml, 冷浸 12 小时, 滤过。合并两次滤液, 减压低温 (60℃ 以下) 蒸干溶剂。残渣用 0.5mol/L 盐酸 10ml, 溶解滤过。滤液用氯仿萃取两次, 每次 10ml, 弃去氯仿。酸水液用 5mol/L 氨水调 pH10~11, 再用氯仿萃取三次, 每次 10ml。合并氯仿液, 回收氯仿至干, 然后用氯仿 100 μ l 溶解, 供点样。吸附剂: 0.6% CMC 硅胶 G (青岛) 铺板。展开剂: 氯仿-无水乙醇-氨水 (9:3:0.3), 展距: 15cm。显色剂: 先在紫外光灯 (365nm) 下观察, 可见四个荧光斑点, 其中两个与对照品莨菪亭和东莨菪苷一致。再用 1% 四氯苯醌二氧六环液显色, 喷雾后在 100℃ 左右加热 5~10 分钟, 丁公藤显示出与对照品丁公藤碱Ⅱ一致的紫色斑点, 光叶丁公藤未检出此成分^[2]。

【含量测定】

HPLC 法测定丁公藤中总东莨菪内酯的含量

对照品溶液 精密称取东莨菪内酯对照品 50mg, 置 50ml 量瓶中, 加甲醇定容。精密吸取 0.2、0.4、0.6、0.8、1、2、4、8ml, 分置 10ml 量瓶中, 加丙酮 1ml, 甲醇定容, 避光冷藏。

供试品溶液 精密称取样品粗粉约 1g (过 60 目筛), 加乙醇 150ml, 加热回流 8 小时, 滤过, 滤液蒸干, 残渣加甲醇 2ml 溶解, 移置 20ml 具塞试管中, 水浴中挥干, 残渣加盐酸 (3mol/L) 10ml 溶解, 水浴中水解 3 小时, 取出放冷, 移置分液漏斗中, 容器用水适量洗涤 3 次 (10、5、5ml), 加氯化钠 2g 溶解, 氯仿提取 4 次 (每次 10ml), 合并提取液, 加无水硫酸钠 1g, 静置 1h 以上, 滤过, 滤液挥干, 残渣加甲醇 2ml 溶解, 移入 10ml 量瓶中, 甲醇洗涤容器并稀释至刻度, 避光冷藏。

色谱条件 流动相: 0.5% 冰醋酸甲醇-水 (26:55); 流速: 0.9ml/min; 柱温: 50℃。检测波长 310nm, 内标: 丙酮, AUFS0.02, 记录仪衰减 4, 纸速 4mm/min, 进样量 20 μ l。

系统适用性 对照品溶液 (40, 60, 80 μ g/ml), 各进样 5 次, 计算理论板数和分离度, 结果理论板数 (按东莨菪内酯峰计算), 不低于 1960 ($n=15$, $RSD=1.98\%$), 分离度不低于 5.5 ($n=15$, $RSD=1.25\%$)。

线性关系 各对照品溶液分别进样并测定, 在 20~800 μ g/ml 范围内, 东莨菪内酯峰高和丙酮峰高的比值与东莨菪内酯含量线性良好^[3]。

参考文献

- [1] 中国医学科学院药用植物资源开发研究所. 中药志. 第 5 册. 北京: 人民卫生出版社, 1994
- [2] 中华人民共和国卫生部药典委员会编. 中华人民共和国药典. 1995 年版一部. 广东科技出版社、化学工业出版社, 1995
- [3] 李梅, 陆敏仪. HPLC 法测定丁公藤中总东莨菪内酯含量. 中国中药杂志, 1999, 24 (1): 41

丁 香

FLOS CARYOPHYLLI

本品为桃金娘科植物丁香 *Eugenia caryophyllata* Thunb. 的干燥花蕾。

【性味与归经】 辛，温。归脾、胃、肺、肾经。

【功能与主治】 温中降逆，补肾助阳。用于脾胃虚寒，呃逆呕吐，食少吐泻，心腹冷痛，肾虚阳痿。

【用法与用量】 1~3g。

【化学成分】

本品中含挥发油 15%~20%。主要成分为丁香酚 (Eugenol) 78%~95%、乙酰丁香酚 (Acetyl eugenol) 7.33%、 β -石竹烯即丁香烯 (β -Caryophyllene) 9%，以及少量甲基正戊酮、水杨酸甲酯、葎草烯 (Humulene)、苯甲醛、苧醇、间甲氧基苯甲醛、乙酸苧酯、胡椒酚 (Chavicol)、 α -依兰烯 (α -Ylangene)、甲基戊酮、1, 8-桉油精、香荆芥酚、环氧丁香烯、简单色原酮衍生物丁香色原酮、甲基丁香色原酮 (Eugenitin)、异甲基丁香色原酮 (Isoeugenitin)、去甲基异甲基色原酮、异丁香色原酮等。此外，还含黄酮类化合物如鼠李素、山柰酚等。

【显微鉴别】

本品粉末暗红棕色。纤维梭形，顶端钝圆，壁较厚，花粉粒众多，极面观三角形，赤道面观双凸镜形，具 3 萌发孔。草酸钙簇晶众多，直径 4~26 μ m，存在于较小的薄壁细胞中。油室多破碎，分泌细胞界限不清，含黄色油状物。

【理化鉴别】

1. 取本品粉末约 0.8g，置小玻管中，加氯仿 2ml，浸渍约 5 分钟，吸取氯仿浸液 2~3 滴于载玻片上，速加 3% 氢氧化钠的氯化钠饱和液 1 滴，加盖玻片，不久，即有簇状细针形丁香酚钠结晶产生^[1]。

2. 取本品切片直接滴加碱液，加盖玻片，可见油室内有针状丁香酚钠结晶形成^[2]。

3. 取本品粗粉 0.3g，加 2ml 氯仿，浸渍片刻，滤过。滤液蒸干，残渣加 2ml 乙醇溶解，加三氯化铁试液 1 滴，显绿色^[2]。

4. 取本品粗粉 0.2g，加 5ml 乙醚浸渍片刻，滤过。滤液加浓硫酸数滴，显红色^[2]。

5. 取本品粉末的氯仿提取液，加三氯化铁试剂，呈绿色至蓝色。

6. 取 1 项氯仿浸出液，滴加适量 50% 氢氧化钾溶液与丁香酚作用，形成丁香酚钾的针状结晶^[3]。

【薄层鉴别】

1. 取本品粉末 0.5g, 加乙醚 5ml, 振摇数分钟, 滤过, 滤液作为供试品溶液。另取丁香酚对照品, 加乙醚制成每 1ml 中含 16 μ l 的溶液, 作为对照品溶液。吸取上述两种溶液各 5 μ l, 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以石油醚 (60~90℃) - 醋酸乙酯 (9:1) 为展开剂, 展开, 取出, 晾干, 喷以 5% 香草醛硫酸溶液, 于 105℃ 烘干。供试品色谱中, 在与对照品色谱相应的位置上, 显相同颜色的斑点^[4]。

2. 取本品粉末 1g, 加适量甲醇振摇后静置半小时, 滤过, 供点样。吸附剂: 硅胶 G (青岛) 铺板, 于 105℃ 活化半小时。展开剂: 石油醚 (30~60℃) - 甲醇 (9:1), 展距 17.5cm。显色剂: 茴香醛-浓硫酸液喷雾后于红外灯下烘烤片刻, 即显示各种斑点^[3]。

3. 取本品粉末适量, 按常法提取挥发油, 挥发油用乙醚稀释后, 点于硅胶 G 板上, 以环己烷-醋酸甲酯 (5:1) 或环己烷-苯-丙酮 (12:8:0.2) 为展开剂, 展开后, 喷以 5% 香草醛浓硫酸液或 3% 三氯化铁乙醇液显色^[5]。

4. 取本品粉末适量, 按常法提取挥发油, 点于硅胶 G 板上, 以己烷或己烷-醋酸乙酯 (85:15) 为展开剂, 展开后, 用 5% 香草醛硫酸液显色。以丁香酚为对照品^[5]。

5. 取本品粉末适量, 按常法提取挥发油, 点于硅胶 G 板上, 以 (I) 正己烷-氯仿 (3:2)、(II) 正己烷-醋酸乙酯 (17:3) 或 (III) 苯-醋酸乙酯 (1:1) 为展开剂, 展距 15cm, 喷以香草醛浓硫酸液, (I) 于 105℃ 烘烤 10 分钟显色, (II) 放置 15 分钟显色^[5]。

6. 取 3 项乙醚稀释液点在浸有二甲基甲酰胺-丙酮 (1:3) 的硅胶 G 薄层板 (60℃ 干燥) 上, 用己烷-醋酸乙酯 (17:3) 或环己烷-醋酸乙酯 (5:1) 展开, 可使丁香酚与异丁香酚分开。或喷 0.5% 香草醛或茴香醛的硫酸液而检出 (喷后薄板在 105℃ 加热 15 分钟)。

7. 取 3 项乙醚稀释液点于由硅胶 G 25g 与 12.5% 磷酸银溶液 70ml 混合、铺成 0.3mm 的薄层板 (60℃ 活化 30 分钟), 用含 1% 甲醇的苯展开后, 喷香草醛试剂, 在 140℃ 加热而检出丁香酚和异丁香酚。

8. 取 3 项乙醚稀释液 5~10 μ g 点在硅胶 F₂₅₄ 薄层上, 用正己烷-氯仿 (3:2) 展开剂展开后, 喷下列显色剂。

8.1 CNTNF-9-二氰次甲基-2, 4, 7-三硝基苄苯 2g 溶于丙酮 100ml, 用前制备。

8.2 TNB-1, 3, 5-三硝基苯 2g 溶于丙酮 100ml, 用前制备。

8.3 DPPH-2, 2-二苯基-1-苯基肼 15mg 溶于 25ml 氯仿, 喷后立即将板于 110℃ 加热 5~10 分钟。

8.4 Gibb 试剂-2, 6 二溴醌氯胺 0.4g 溶于甲醇 100ml。喷后, 薄板在氨气中熏。

8.5 香草醛-硫酸-香草醛 1g 溶于 100ml 硫酸。

8.6 浓硫酸

8.7 呋喃-硫酸-20%呋喃溶于62.5%硫酸, 喷后薄板在110~120℃加热15~30分钟。

8.8 变色酸试剂-浓硫酸15ml慢慢加到含变色酸1g的15ml水中。喷后薄层板在110~120℃加热15~20分钟。

8.9 三氯化铈-五氯化铈试剂-25%三氯化铈氯仿液与20%五氯化铈氯仿液等量混合。

8.10 NBDF-对硝基偶氮氟硼酸盐1g溶于丙酮100ml。喷后薄层再喷0.1mol/L氢氧化钾甲醇溶液。

丁香酚与以上各显色剂可显各种颜色而检出。

9. 样品点在 Schleicher 或 Schiill No.2045b 纸上, 用含10%水的正丙醇或正丁醇展开, 显色剂为醋酸2-萘胺。此法很灵敏, 0.05mg 丁香酚(橙色点)、0.01mg 异丁香酚(黄色点)即可检出。

10. 绿雪散中丁香的鉴别 用硅胶 G-CMC 硬板薄层色谱, 绿雪散的乙醚冷浸液为供试品溶液, 丁香挥发油的乙醚稀溶液为对照品溶液, 以环己烷-醋酸甲酯(5:1)为展开剂, 上行展开, 以5%香草醛浓硫酸乙醇液为显色剂。供试品溶液中至少有3个斑点可以和丁香油对照品相对应, 颜色相同, R_f值近似, 说明绿雪散中有丁香存在。

11. 痧药中丁香的鉴别 取丁香粉1g, 加无水乙醇20ml, 回流提取约1小时, 滤过, 滤液浓缩至约5ml, 作对照药材溶液。另取丁香酚(Eugenol)约0.2ml, 加氯仿1ml溶解, 作对照品溶液。取痧药0.65g研细, 置索氏提取器中, 加氯仿适量回流提取至无色, 浓缩至5ml, 作供试品溶液。取供试品溶液及两种对照品溶液各10μl, 分别点于同一硅胶G薄层板上, 以苯-醋酸乙酯(75:5)为展开剂, 展开约10cm, 取出, 晾干, 喷香草醛-硫酸-无水乙醇(0.13g:20ml:5ml), 105℃烘2分钟, 供试品色谱与对照品色谱相应的位置上显相同颜色的斑点。

12. 六应丸中丁香的鉴别 取本品30丸, 研碎, 加氯仿振摇提取3次, 每次15ml, 滤过, 滤液浓缩至近干, 加氯仿0.5ml, 作为供试品溶液。另取丁香酚对照品, 加氯仿制成每1ml含1mg的溶液, 吸取上述2种溶液各4μl, 分别点于同一硅胶G薄层板上, 以苯-丙酮(9:1)为展开剂, 展开, 取出, 晾干, 喷以5%香草醛硫酸溶液, 热风吹至斑点显色清晰, 供试品色谱中, 在与对照品丁香酚色谱相对应的位置上, 显相同的棕色斑点。

【气相色谱鉴别】

色谱柱长3m, 内径4mm, 柱温180℃或200℃, Shimalite B(30~60目)为担体, 涂有30%沥青为固定相, 用氮气为流动相, 流速为60ml/min可检出丁香酚, 另有油中及制剂中丁香酚的鉴别。

【其它鉴别】

1. 样品入水, 则萼管垂直下沉, 直立水中或沉入水底。保存时间长或去油后的干品入水则浮于水面^[6]。

2. 样品粉末少许, 进行常规微量升华, 当炽灼至焦黑色时, 可在表面产生大量

白毛状结晶,且常呈簇存在;显微镜下观察,呈细长棒状或针状,表面有多数纵顺直条纹。结晶遇氢氧化钠试剂溶解成黄色溶液;加1%的三氯化铝试剂显深黄色,于254nm紫外光下呈亮黄绿色荧光;若加5%硫酸乙醇溶液,微热,结晶溶解呈紫红色^[7]。

【含量测定】

1. 提取法测定挥发油含量

取本品,照挥发油测定法(《中国药典》1995年版一部附录XD),加入二甲苯2ml测定。

本品含挥发油不得少于16.0%(ml/g)^[4]。

2. 滴定法

2.1 丁香及制剂中丁香酚的测定

此法测甲氧基。制剂样品与碘、碘化钾、磷酸混合,在二氧化碳中15℃加热1.5小时,用溴液吸收蒸馏出的碘化甲烷,加25%醋酸钠,用水稀释,加三滴甲酸破坏多余的溴液,加1mol/L硫酸酸化,加碘化钾,5分钟后用0.025mol/L硫代硫酸钠标准液滴定所释放出的碘,淀粉为指示剂。

2.2 丁香中丁香酚的测定

2.2.1 游离丁香酚的测定

丁香粉末水蒸气蒸馏,馏出液用氯化钠饱和,石油醚提取三次,提取液合并,用氢氧化钾提取三次,合并碱液,石油醚洗,加热除去溶剂,加0.2mol/L碘-碘化钾溶液25ml,放置30分钟,用硫代硫酸钠标准液滴定。

2.2.2 总丁香酚的测定

上述石油醚提取液加10%氢氧化钾,蒸去石油醚,再在蒸汽浴上加热1小时(乙酰丁香酚皂化丁香酚),放冷,用石油醚提取三次,合并提取液,用10%氢氧化钾洗,同上法测定。

2.2.3 丁香油中丁香酚的测定

油1g于具塞玻瓶中,加3%氢氧化钠溶液25ml,振摇(如丁香酚含量高,则油可完全溶解,否则液体变成混浊),加溴化钠22g,振摇5分钟,放置30分钟,时时振摇,用干滤纸滤过,取滤液20ml,用0.5mol/L或0.2mol/L盐酸溶液滴定,甲基橙为指示剂,滴定至近终点时加一层乙醚以除去混浊。

3. 临界溶液温度法

丁香油中游离及总丁香酚的测定:取样品(5~10mg)置于毛细管中与适当的参比液体如丙二醇,乙二醇或液体石蜡混合,在微量熔点测定器中测定弯液面消失时的温度。样品中丁香酚的含量可用校正曲线计算。此测定仅用15分钟,误差±0.45%。

4. 重量法测定丁香油中丁香酚

取丁香油1.5g,加5%碳酸钠溶液20ml,在水浴上加热15分钟,冷却,用20ml低沸点石油醚振摇,分去石油醚。丁香酚钠盐置于带塞量筒中,用5%碳酸钠溶液稀释至30ml,再用硫酸盐及戊烷的混合液分解,吸出一定量置已知重量的称量瓶中,蒸去溶剂,称重。

5. 比色法测定丁香或油中丁香酚

5.1 丁香油 1ml 溶于异丙醇 5ml, 加 pH8.6 的磷酸盐缓冲液 2ml 及试剂 (0.05% 3, 5-二氯-对-苯醌-氯亚胺的异丙醇溶液) 1ml, 混匀, 5 分钟后颜色最深, 再放 15 分钟, 在波长 635nm 测吸收度。

5.2 取丁香油 500mg 置分液漏斗中, 加 5% 氢氧化钠溶液 10ml 及乙醚 10ml, 振摇 10 分钟, 静置, 分出醚层; 水层用稀硫酸酸化, 用乙醚振摇提取丁香酚, 醚提取液减压蒸干, 残渣用 0.5% 乙醇溶解并稀释至 1L。取此液 20ml, 用 0.5% 乙醇稀释至 100ml, 吸取 2ml 置具塞试管中, 加 pH8.0 Sorensen 磷酸盐缓冲液 (1/15mol/L 磷酸氢二钠溶液 9.5ml 与 1/15mol/L 磷酸二氢钾溶液 0.5ml 混匀) 2ml 及 0.05% 盐酸二甲基-对-苯二胺溶液 0.5ml 及异丁醇 3ml 混匀, 加 0.02% 次氯酸钠溶液 0.2ml, 剧烈振摇 5 分钟, 室温放置 5 分钟, 分出异丁醇层于试管中, 加无水乙醇 0.2ml, 在 610nm 测吸收度, 用蒸馏水同样操作为空白。

5.3 样品的二甲基甲酰胺溶液 (含丁香酚 50~100mg) 分次加入离子交换柱 (10g 弱碱性阴离子交换树脂 Amberlite IR-45, 用水湿润装柱, 用 50ml 4% 碳酸钠溶液再生, 用水洗柱, 再用 30ml 二甲基甲酰胺洗, 除去水) 中, 用二甲基甲酰胺洗, 收集洗脱液 100ml 于量瓶中, 摇匀, 用偶氮磺酸试剂 (F. Feigl, Spot tests in Organic analysis, 5th ed, 1956; 308) 显色, 即取 3ml 亚硝酸钠溶液加 3ml 磺胺酸溶液、0.1ml 样品溶液及 3ml 碳酸氢钠溶液, 15 分钟后在 500nm 测定吸收值。

5.4 丁香粉 250mg 置于 500ml 烧瓶中, 加水 250ml 进行水蒸气蒸馏, 收集馏出液 150~175ml, 加水使成 200ml。取此液 100ml 入比色管中, 加 25 滴试剂 (0.074% 三氯化铁液与 0.1% 铁氰化钾液等量混合), 另一比色管放 100ml 丁香酚溶液 (20mg/100ml), 加 25 滴试剂作为对照, 放置 15 分钟后比色测定。

6. 紫外分光光度法测定丁香油或制剂中丁香酚

6.1 丁香油 0.08g 与 95% 乙醇 25ml 混合, 取 5ml, 用乙醇稀释至 50ml。吸取此液 10ml 两份, 分别注入 50ml 量瓶中 (一瓶加有 5ml 1mol/L 氢氧化钾乙醇溶液), 用乙醇稀释至刻度, 在波长 296nm 测吸收度 (以不含碱的溶液作空白)。

6.2 取丁香油或制剂 60mg 与 1mol/L 氢氧化钠溶液 3ml 及醇 15ml 混合, 振摇 5 分钟, 在沸水浴上加热 15 分钟, 时时振摇, 放冷, 用乙醇稀释至 250ml, 吸取此液 10ml 两份, 1 份加 1mol/L 氢氧化钠溶液 1ml, 用水稀释至 100ml (另一份加 0.1mol/L 硫酸溶液 2ml 并稀释至 100ml, 作为空白)。在波长 296nm 测碱溶液的吸收度。

7. 红外光谱法测定丁香酚 (Eugenol) 及邻丁香酚

丁香酚及邻丁香酚的最大吸收分别在 1078cm^{-1} 及 1150cm^{-1} , 可分别作丁香酚及邻丁香酚的定量。

8. 薄层扫描法测定制剂中丁香酚

样品研细, 用乙醚振摇提取, 滤过, 取滤液点样。色谱条件: 硅胶 G-CMCNa 板, 105℃ 活化 1 小时, 醋酸乙酯-石油醚 (1:9) 展开, 5% 香草醛硫酸液喷雾, 105℃ 烘 5~10 分钟显色 (丁香酚显黄褐色)。扫描条件: $\lambda_s = 446\text{nm}$, $\lambda_R = 670\text{nm}$, 反射法锯齿扫