

全国高等中医药院校配套教材
供中药类、药学类、制药类、中医类专业用

中药商品学实验

主 编 周凤琴

 人民卫生出版社

全国高等中医药院校配套教材
供中药类、药学类、制药类、中医类专业用

中药商品学实验

主 编 周凤琴

主 审 张贵君

副主编 辛 宁 图 雅 都晓伟

编 者 (以姓氏笔画为序)

王荣祥(辽宁中医药大学)

乌莉娅·沙衣提(新疆医科大学)

方成武(安徽中医学院)

尹春梅(吉林农业大学)

刘 芑(贵阳中医学院)

刘 娟(佳木斯大学)

闫永红(北京中医药大学)

李成义(甘肃中医学院)

李 佳(首都医科大学)

肖井雷(长春中医药大学)

辛 宁(广西中医学院)

张贵君(北京中医药大学)

陈代贤(大连市药品检验所)

陈科力(湖北中医学院)

陈淑欣(哈尔滨医科大学)

陈随清(河南中医学院)

图 雅(内蒙古民族大学)

金哲雄(哈尔滨商业大学)

周凤琴(山东中医药大学)

郑玉光(河北医科大学)

孟根杜希(内蒙古医学院)

赵 越(广东药学院)

都晓伟(黑龙江中医药大学)

崔亚君(上海中医药大学)

隋 宏(宁夏医科大学)

雷国莲(陕西中医学院)

裴香萍(山西中医学院)

潘清平(湖南中医药大学)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

中药商品学实验/周凤琴主编. —北京:
人民卫生出版社, 2009. 5
ISBN 978-7-117-11739-5

I. 中… II. 周… III. 中药材-商品学-高等学校-
教学参考资料 IV. F762.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 049359 号

中药商品学实验

主 编: 周凤琴
出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-67616688)
地 址: 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼
邮 编: 100078
网 址: <http://www.pmph.com>
E - mail: pmph@pmph.com
购书热线: 010-67605754 010-65264830
印 刷: 北京市文林印务有限公司
经 销: 新华书店
开 本: 787×1092 1/16 印张: 3.75
字 数: 88 千字
版 次: 2009 年 5 月第 1 版 2009 年 5 月第 1 版第 1 次印刷
标准书号: ISBN 978-7-117-11739-5/R·11740
定 价: 15.00 元

版权所有, 侵权必究, 打击盗版举报电话: 010-87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

前 言

中药商品学实验是普通高等教育“十一五”国家级规划教材《中药商品学》(第2版)的配套教材。适用于中药类、药学类、制药类、中医类专业的本科生和专科生实验教学使用,也可供从事药学和中药营销人员参考使用。中药商品学实验依据教材内容主要讲授中药商品的基本实验技术和方法。其教学内容紧密结合流通领域中药商品质量、经营管理,并根据商品特征和使用价值等方面的问题进行设计;围绕中药商品的特点、中药商品学的基本任务,将教材的内容按方法学的顺序编排,强调了中药商品间的相互联系、经营管理的基本方法、质量监督和检测的基本原理和基本操作技术。在难易结合、由浅入深的原则基础上,收录了中药商品的纯度、性状评价与内在物质检测、药材商品规格与道地性识别、安全性检测等方面的系统实验。使学生能够较为全面地掌握中药商品知识、开拓中药商品质量管理的思路,提高分析和解决实际问题的能力。

本书共设计了中药商品的纯度检查、鉴别、优良度的检查、安全性检测四大项内容,分为17个主要实验,每个实验中包含了基本实验和选择实验两部分内容,各院校可根据实验材料和实验条件适当调整授课内容。实验共计50学时,其中中药商品的纯度检查8学时、中药商品的鉴别10学时、中药商品优良度的检查16学时、中药商品的安全性检测16学时;各校可根据实际情况,建议按照基本实验内容36学时,选择实验内容14学时的比例选择授课,每个实验的课时分配详见本书的附录。附录部分收录了有关中药商品质量管理的必备知识,如检定通则、药材炮制通则、微生物限度标准等。

本书收录的实验已经在全国大部分高等院校开设,具有一定的实践性和代表性。但由于编者水平有限,难免存在缺点和错误,敬请同行和广大读者提出宝贵意见,以便修订提高。

编著者

2009年3月

目 录

中药商品学实验规则	1
1 中药商品的纯度检查	3
1.1 杂质检查	3
1.2 水分测定	4
1.3 灰分测定	6
2 中药商品的鉴别	8
2.1 理化定性鉴别	8
2.2 光谱鉴别	10
2.3 薄层色谱鉴别	13
2.4 性状鉴别	15
3 中药商品优良度的检查	19
3.1 药材规格等级的划分	19
3.2 药材道地性鉴别	20
3.3 特定药用部位的检测	22
3.4 浸出物含量测定	23
3.5 挥发油含量测定	24
3.6 药效物质的含量测定	25
3.6.1 黄芩药材及其饮片中黄芩苷的含量测定	25
3.6.2 淫羊藿药材及其饮片中总黄酮的含量测定	26
3.6.3 丁香商品药材中丁香酚的含量测定	28
3.6.4 槟榔药材及其饮片中醚溶性生物碱的含量测定	29
3.6.5 二妙丸中盐酸小檗碱的含量测定	30
4 中药商品的安全性检测	32
4.1 农药残留量的测定	32

目 录

4.2 重金属的检查	33
4.3 砷盐的检查	35
4.4 微生物限度检查	36
5 附录	42
附录一 药材取样法	42
附录二 药材检定通则	42
附录三 药材炮制通则	44
附录四 理化鉴别常用试液	46
附录五 微生物限度检查常用的培养基及其试液	48
附录六 微生物限度标准	52
附录七 《中药商品学实验》内容及学时分配	54

中药商品学实验规则

一、实验教学的目的

1. 通过实验教学,使学生进一步掌握中药商品学的基本任务、基本理论和基本知识的科学内涵。学习和研究制定中药商品经营和质量管理标准的方法,掌握中药商品特征和质量评价的基本技能和技术。

2. 通过实验操作,锻炼学生观察问题、分析问题和解决问题的综合能力,培养学生独立的工作能力、熟练的实验操作技术、严谨的科学态度和实事求是的工作作风。

3. 通过实验,使学生能够具有熟练经营管理常用中药商品的能力,熟悉各种实验仪器的构造原理及使用方法。

4. 学习中药商品实验结果的分析方法,掌握实验报告的书写方法。

二、实验教学的主要内容

1. 中药商品纯度检查的内容及方法。

2. 中药商品鉴别的内容及方法。

3. 中药商品优良度检查的内容及方法。

4. 中药商品安全性检测的内容及方法。

三、实验教学的一般程序

1. 预习 学生在课前要认真预习实验内容及教材的有关章节,了解实验目的、基本原理、所需要的仪器材料和试剂、实验内容与操作方法,提出实验的要点和关键技术,解答该实验后的习题,准备好实验用品。

2. 讲解 教师对实验内容及注意事项进行讲解,并可通过多媒体等教学手段,使学生对实验内容有全面的了解,以便于操作。

3. 实验操作 除部分实验分组进行外,一般由学生独立进行操作。学生必须按照教学要求认真操作、仔细观察、做好记录。有关基本技能的训练,要按操作程序反复练习,以达到熟练的程度。

4. 示教 一般在每次实验中均应备有示教内容,帮助学生了解某些实验的重点和难点,扩大学生在有限的时间内获得更多感性知识的机会。

5. 实验报告 必须强调科学性和准确性,要实事求是地记录、分析和总结。在实验结束时提交实验报告。学生要认真阅读教师批改后的实验报告,提高学习质量。

6. 小结 实验结束后,师生共同总结本次实验的收获及今后注意的问题。

四、实验课的基本要求

1. 遵守实验室规则。
2. 提前 10 分钟进入实验室,带好实验教材和有关实验用品,穿好实验服,按指定的座位入座。
3. 实验开始前,要认真检查仪器、药品等是否齐备和完好,如有缺损应及时向指导教师报告,自己不得擅自调换或调整。要认真听取教师对实验的讲解,并做好必要的记录。
4. 实验过程中,要合理安排时间,注意力集中在主要问题上。整个实验要井然有序。要听从教师指导,爱护仪器设备,节约实验材料和能源等。
5. 实验结束后,要认真清理好实验用品,清洁实验台面,处理垃圾,关好水、电。
6. 值日生负责实验室的卫生工作。

中药商品的纯度检查

1.1 杂质检查

【实验目的】

1. 掌握中药商品中杂质检查的基本方法。
2. 熟悉中药商品中常见的杂质类型及种类。
3. 了解中药商品中杂质检查的意义。

【基本原理】

中药商品中常会混有或多或少的杂质,而杂质含量的多少,会直接影响到临床疗效和用药的安全性。检查中药商品中的杂质含量,对保证其纯度和质量具有重要意义。

药材商品中混有的杂质系指:来源(指原植物、原动物学名或原矿物)与规定相同,但其性状或药用部位与规定不符;来源与规定不同的物质;无机杂质,如砂石、泥块、尘土等。

药材的杂质检查是用手工分离并检测中药商品中混杂的外来物、非药用部位或泥沙等肉眼可见杂质的检查方法,用以确定中药商品的纯净度。

【仪器与材料】

1. 仪器 天平、实体镜、放大镜、标准药筛、显微镜、烧杯、蒸发皿、水浴锅、干燥箱、玻璃棒等。
2. 材料 番泻叶、红花、丁香、蒲黄、山茱萸、酸枣仁等药材;麸炒苍术等饮片。
3. 其他 称量纸等。

【实验内容与操作方法】

1. 取规定量的供试品,摊开,用肉眼或放大镜(5~10倍)观察,将杂质拣出;如其中含有可以筛分的杂质,可通过适当孔径的药筛,将杂质筛分出。
2. 将各类杂质分别称重,计算其在供试品中的含量(%)。
3. 粉末状供试品中泥沙的检查,可取供试品适量,用水漂去供试品,剩余部分(泥沙)干燥后称重,计算杂质在供试品中的含量(%)。

基本内容

1. 番泻叶 杂质主要包括小枝、叶轴或小叶片等。
2. 红花 杂质主要包括叶片、苞片、杂草等。
3. 山茱萸 杂质主要包括果核、果梗、泥沙等。
4. 酸枣仁 杂质主要包括果壳、泥沙等。
5. 麸炒苍术灰屑的检查 取麸炒苍术 50~100g,称定重量,分次置于三号药筛内往返筛动 2 分钟,倾出不能通过三号筛的供试品,合并称重。计算减失重量占供试品总量的

比例(%),即得(注:每次取3份供试品分别测定,取其平均值)。

选做内容

1. 丁香 杂质主要包括花梗、泥沙等。
2. 蒲黄 杂质主要包括花药、花丝及泥沙等。

【要点及难点解析】

1. 所用供试品的量,除另有规定外,按药材取样法称取。
2. 若杂质与正品相似,外观鉴别困难,可称取适量,进行显微和理化鉴别,证明其为杂质后,计入杂质重量中。较大的供试品,必要时可破开,检查有无虫蛀、霉烂或变质现象。

3. 蒲黄检查可用合适的药筛筛出花药及花丝等杂质。

4. 2005年版《中华人民共和国药典》(简称《中国药典》)的杂质限量:番泻叶不得过6%;红花不得过2%;丁香不得过4%;蒲黄不得过10%;山茱萸不得过3%;酸枣仁不得过5%;麸炒苍术灰屑不得过3%。

5. 杂质限量检查。在不影响有效性和安全性的前提下,国家标准允许中药商品中的杂质在一定限度范围内存在。杂质的限量,即指所含杂质的最大允许量。

【习题与作业】

1. 总结中药商品中杂质检查的适用对象,考察杂质的来源及主要类型。
2. 简述杂质检查的实验方法及步骤,记录并分析实验结果,总结实验中发现的问题。

1.2 水分测定

【实验目的】

1. 掌握丹参、白芷水分测定的方法。
2. 熟悉中药商品中水分测定的基本方法和适用对象。
3. 了解芒硝等中药商品干燥失重的测定方法。

【基本原理】

中药商品中通常含有安全水分,在一定的条件和时期内保持稳定。但是当中药商品中水分超过安全线,在贮藏、运输和使用等过程中,其内在物质会发生变化,出现霉烂等变质现象,失去药效。测定中药商品中的水分含量,可以有效地监测中药商品的质量变化状况,保证其稳定性。中药商品中的水分测定通常采用以下4种方法:

1. 烘干法 本法是指供试品在规定的条件下烘干,根据减失的重量,计算中药商品中的水分含量。减失的重量包括水分及少量挥发性成分。

2. 甲苯法 本法是指利用蒸馏的方法使中药商品中的水分和挥发性成分随甲苯蒸汽蒸馏出来,待冷却后,水分与甲苯相互分离,而挥发性成分溶于甲苯中,可以直接读取样品中水分的含量。

3. 减压干燥法 是将供试品置于减压干燥器内,用新鲜的五氧化二磷作为干燥剂,吸收供试品中的水分,减压至2.67kPa(20mmHg)以下保持30min,室温放置24h后,迅速称定重量,计算供试品中的含水量。

4. 气相色谱法 采用气相色谱仪,以无水乙醇作为溶剂,使供试品中的水分汽化后

进入色谱柱得到分离。含水量用外标法计算。

干燥失重法原理与水分的烘干法相似,减失的重量包括水分及挥发性物质。

【仪器、材料与试剂】

1. 仪器 标准药筛、小型粉碎机、分析天平、干燥箱、电热套(500ml)、干燥器、水分测定装置、短颈圆底烧瓶(500ml)、直形冷凝管、扁形称量瓶、试管、量筒、培养皿等。

2. 材料 丹参药材、饮片等;川白芷、祁白芷药材及饮片;芒硝。

3. 试剂 三氯化铁醇溶液、甲苯、亚甲蓝等。

4. 其他 圆形滤纸、称量纸、长毛刷、铜丝、玻璃珠等。

【实验内容与操作方法】

基本内容

1. 丹参不同市售品的水分测定(烘干法) 取丹参颗粒 2~5g,平铺于干燥至恒重的扁形称量瓶中,厚度不超过 5mm(疏松的供试品不超过 10mm),精密称定。打开瓶盖在 100~105℃干燥 5h,将瓶盖盖好,移置干燥器中,冷却 30min,精密称定重量。再在上述温度下干燥 1h,置于干燥器中冷却,称重。至连续两次称重的差异不超过 5mg 为止。根据减失的重量,计算供试品中含水量(%)。

2. 白芷不同市售品的水分测定(甲苯法)

仪器装置:如图 1 A 为 500ml 的短颈圆底烧瓶;B 为水分测定管;C 为直形冷凝管,外管长 40cm。使用前,全部仪器应清洁,并置烘箱中烘干。

测定法:取供试品适量(相当于含水量 1~4ml),精密称定,置 A 瓶中,加甲苯约 200ml,必要时加入干燥、洁净的沸石或玻璃珠数粒,将仪器各部分连接,自冷凝管顶端加入甲苯,至充满 B 管的狭细部分。将 A 瓶置电热套中或用其他适宜方法缓缓加热,待甲苯开始沸腾时,调节温度,使每秒钟馏出 2 滴。待水分完全馏出,即测定管刻度部分的水量不再增加时,将冷凝管内部先用甲苯冲洗,再用饱蘸甲苯的长刷或其他适宜的方法,将管壁上附着的甲苯推下,继续蒸馏 5min,放冷至室温,拆卸装置,如有水黏附在 B 管的管壁上,可用蘸甲苯的铜丝推下,放置,使水分与甲苯完全分离(可加亚甲蓝粉末少量,使水染成蓝色,以便分离观察)。检读水量,并计算供试品中的含水量(%)。

注:用化学纯甲苯直接测定,必要时甲苯可先加少量水,充分振摇后放置,将水层分离弃去,经蒸馏后使用。

选做内容

芒硝干燥失重的测定:取芒硝约 1g,精密称定,平铺于干燥至恒重的扁形称量瓶中,厚度不超过 5mm。放入 100~105℃干燥箱内至恒重,取出,置于干燥器内至室温,精密称定重量。根据减失重量计算干燥失重(%)。

【要点及难点解析】

1. 各种水分测定方法适用对象 烘干法适用于不含或少含挥发性成分的中药商品;甲苯法适用于含挥发性成分的中药商品;减压干燥法适用于含挥发性成分的贵重中药商

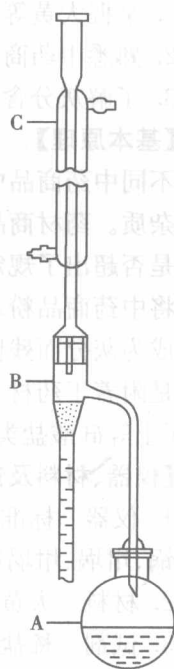


图 1 水分测定装置

品;气相色谱法适用于水分含量低的化学单体及其制剂。

2. 水分测定用供试品,应先粉碎成直径不超过 3mm 的颗粒或碎片;直径或长度在 3mm 以下的花类、果实或种子类中药商品,可不破碎。减压干燥法需要通过二号筛。

3. 每个供试品需做 3 个平行样。

4. 2005 年版《中国药典》中水分限量 丹参不得过 13.0%;白芷不得过 15.0%;芒硝干燥失重应为 51.0%~57.0%。

【习题与作业】

1. 总结中药商品水分测定的主要方法与适用对象。
2. 简述丹参、白芷水分测定的实验步骤。
3. 记录并分析实验结果,总结实验中发现的问题。

1.3 灰分测定

【实验目的】

1. 掌握大黄等中药商品中总灰分和酸不溶性灰分的含量测定方法。
2. 熟悉中药商品中总灰分和酸不溶性灰分测定的基本方法和适用对象。
3. 了解灰分含量与中药商品质量的关系。

【基本原理】

不同中药商品中灰分的含量均应有一定的范围,超出此范围,说明其含有无机物或泥沙等杂质。药材商品中最常见的杂质是泥土、沙石,测定灰分用于检测中药商品中泥沙等杂质是否超出了规定的限量,以保证其纯度。

将中药商品粉末,经加热、高温炽灼至灰化,细胞组织及其内含物和外来杂质的无机物等成为灰分而残留,称之为总灰分。总灰分中一部分是供试品本身的生理灰分,另一部分则是附着于药材表面的泥沙。将总灰分加入稀盐酸处理,可以得到不溶于稀盐酸的砂石、泥土等硅酸盐类,称之为酸不溶性灰分。

【仪器、材料及试剂】

1. 仪器 标准药筛(二号筛)、小型粉碎机、分析天平、电炉、电阻炉、干燥器、干燥箱、水浴锅、坩埚、坩埚钳、移液管、表面皿、滴管、烧杯、漏斗等。
2. 材料 大黄、金银花商品药材粗粉。
3. 试剂 稀盐酸、1%硝酸银试液、三氯化铁醇溶液等。
4. 其他 定量滤纸、称量纸等。

【实验内容与操作方法】

1. 总灰分测定法 取供试品粉末(通过二号筛)3~5g,置炽灼至恒重的坩埚中,称定重量(准确至 0.01g),缓缓炽热,注意避免燃烧,至完全炭化时,逐渐升高温度至 500~600℃,使完全灰化并至恒重。称定残渣重量,计算供试品中总灰分的含量(%)。

如果供试品不易灰化,可将坩埚放冷,加热水或 10%硝酸铵溶液 2ml,使残渣湿润,然后置水浴上蒸干,残渣照前法炽灼,至坩埚内容物完全灰化。

2. 酸不溶性灰分测定法 取上项所得的灰分,在坩埚中小心加入稀盐酸约 10ml,用表面皿覆盖坩埚,置水浴上加热 10min,表面皿用热水 5ml 冲洗,洗液并入坩埚中,用无灰

滤纸滤过,坩埚内的残渣用水洗于滤纸上,并洗涤至洗液不显氯化物反应为止。滤渣连同滤纸移至同一坩埚中,干燥,炽灼至恒重。称定残渣重量,计算供试品中酸不溶性灰分的含量(%)。

【要点及难点解析】

1. 供试品在测试前,需经粉碎并能通过二号筛,混合均匀后依法取样测定。
2. 每个供试品需做3个平行样。
3. 2005年版《中国药典》中灰分限量:大黄药材总灰分不得过10.0%、酸不溶性灰分不得过0.8%,金银花药材总灰分不得过10.0%、酸不溶性灰分不得过3.0%。

【习题与作业】

1. 总结中药商品中灰分测定的主要方法和适用对象。
2. 简述大黄、金银花商品药材灰分测定的实验步骤。
3. 记录并分析实验结果,总结实验中发现的问题。

中药商品的鉴别

2.1 理化定性鉴别

【实验目的】

1. 掌握大黄等中药商品理化定性鉴别的主要方法与鉴别特征。
2. 熟悉中药商品理化定性鉴别的常用方法。

【基本原理】

中药商品的理化定性鉴别,是利用中药商品中所含的某些化学成分能够与某些特定的试剂产生不同的颜色、结晶、沉淀或气味,或遇热能够升华,或遇水、火可以产生某些特殊现象等,作为中药商品专属性的鉴别特征。常用的理化定性鉴别的方法有:微量升华法、显微化学法、化学反应法(显色、沉淀等)、火试和水试法等。

1. 微量升华法 是利用某些化学成分,在一定温度下能够升华,镜检升华物的结晶形状、颜色及化学反应作为鉴别特征。适用于含有升华物的中药商品的鉴定。

2. 显微化学法 是将中药商品的粉末、饮片或浸出物,置于载玻片上,加某些试剂使产生沉淀、结晶或特殊颜色,在显微镜下观察进行鉴别的一种方法。

3. 化学反应法

(1) 显色反应 是利用某些试剂,能够与某些化学成分产生特殊的颜色反应来鉴别。

(2) 沉淀反应 是利用某些试剂能与某些化学成分产生特殊的沉淀反应来鉴别。

4. 水试法 是利用某些药材在水中产生各种特殊的变化或现象进行鉴别。

5. 火试法 是利用某些药材火烧发生特殊的现象进行鉴别。如闪光、烟雾、气味、响声等。

【仪器、材料与试剂】

1. 仪器 分析天平、超声波提取器、水浴锅、微量升华装置、加热回流提取装置、电炉、生物显微镜、载玻片、盖玻片、研钵、白瓷板、蒸发皿、试剂瓶、量筒、滴管、漏斗、三角瓶、烧杯、具塞试管、试管、玻璃棒等。

2. 材料 大黄、牡丹皮、薄荷叶、黄连、槟榔、牛膝、甘草、天麻、茯苓、猪苓、五倍子、龙胆、蟾酥、朱砂、青黛、自然铜、苦参饮片、苦杏仁、马钱子、牛黄解毒片、乳香、没药、蟾酥、石膏、血竭、冰片等。

3. 试剂 氢氧化钠试液、氢氧化钾试液、三氯化铁醇溶液、三氯化铁试液、新配制的1%香草醛硫酸溶液、硝酸、30%硝酸、80%硫酸、浓硫酸、5%硫酸溶液、稀盐酸、盐酸-硝酸(3:1)的混合溶液、冰醋酸、醋酐、1%钒酸铵硫酸溶液、5%没食子酸乙醇溶液、碘试液、碘化钾试液、碘化钾碘试液、碘化铋钾试液、10%酒石酸锑钾溶液、甲醇、乙醇、三氯甲烷(氯仿)、

氯化钡试液、铵盐、醋酸铅试液、蒸馏水、香草醛结晶、含氯石灰、二甲氨基苯甲醛固体。

4. 其他 滤纸、三硝基苯酚试纸、pH 试纸、称量纸、圆形滤纸、白纸、石棉网、火柴、铁丝等。

【实验内容与操作方法】

1. 微量升华法

基本内容

(1) 大黄: 取粉末少量, 进行微量升华, 低温得黄色针状结晶, 高温得羽毛状结晶。加碱试液, 结晶溶解并显红色。

(2) 牡丹皮: 取粉末少量, 进行微量升华, 升华物为长柱状、针状、羽状结晶。滴加三氯化铁醇溶液, 结晶溶解呈暗紫色。

(3) 牛黄解毒片: 取供试品 1 片, 研细, 进行微量升华, 升华物白色, 加新配制的 1% 香草醛硫酸溶液 1~2 滴, 液滴边缘渐显玫瑰红色。

选做内容

薄荷叶: 取薄荷叶粉末, 进行微量升华, 得油状物, 加硫酸 2 滴及香草醛结晶少许, 初显黄色至橙黄色; 再加蒸馏水 1 滴, 即变紫红色。

2. 显微化学法

基本内容

(1) 黄连: 取粉末或薄切片于载玻片上, 加乙醇 1~2 滴及 30% 硝酸 1 滴, 加盖玻片, 放置片刻, 镜检, 有淡黄色针状或针簇状结晶析出。加热, 结晶消失, 并显红色。

(2) 槟榔: 取粉末 0.5g, 加水 3~4ml 与 5% 硫酸溶液 1 滴, 微热数分钟, 滤过。取滤液 1 滴于载玻片上, 加碘化铋钾试液 1 滴, 即显混浊, 放置。镜检, 有石榴红色球晶或方晶产生。

选做内容

马钱子: 取干燥种子的胚乳切片, 加 1% 钒酸铵硫酸溶液 1 滴, 胚乳即显紫色。加发烟硝酸 1 滴, 胚乳即显橙红色。

3. 化学反应法

基本内容

(1) 甘草: 取粉末置白瓷板上, 加 80% 硫酸 1~2 滴, 显橙黄色。

(2) 苦参: 取饮片, 加氢氧化钠试液数滴, 栓皮即呈橙红色, 渐变为血红色, 久置不消失。木质部不呈颜色反应。

(3) 黄连: 取粗粉约 1g, 加乙醇 10ml, 加热至沸腾, 放冷, 滤过。取滤液 5 滴, 加稀盐酸 1ml 与含氯石灰少量, 即显樱红色; 另取滤液 5 滴, 加 5% 没食子酸乙醇溶液 2~3 滴, 蒸干, 趁热加硫酸数滴, 即显深绿色。

(4) 天麻: 取粉末约 1g, 加水 10ml, 浸渍 4h, 随时振摇, 过滤。滤液加碘试液 2~4 滴, 显紫红色或酒红色。

(5) 苦杏仁: 取种子数粒捣碎, 取约 0.1g 置试管中, 加水湿润, 试管中悬 1 条三硝基苯酚试纸, 加塞, 温浴 10min, 试纸显砖红色。

(6) 茯苓与猪苓: 取饮片或粉末, 加碘化钾碘试液 1 滴, 茯苓显深红色; 猪苓显棕褐色。

(7) 五倍子: 取粉末 0.5g, 加水 4ml, 微热, 滤过。取滤液 1ml, 加三氯化铁试液 1 滴, 即产生蓝黑色沉淀; 另取滤液 1ml, 加 10% 酒石酸锑钾溶液 2 滴, 即产生白色沉淀。

选做内容

(1) 龙胆: 取粉末 2g, 加甲醇 10ml, 冷浸过夜, 滤过。滤液浓缩至 4ml, 取 2ml, 加酸化, 再滴加碘化铋钾试液呈橘红色沉淀。

(2) 蟾酥: 取粉末 0.1g, 加甲醇 5ml, 浸泡 1h, 滤过。滤液加对二甲氨基苯甲醛固体少量, 滴加硫酸数滴, 即显蓝紫色。取粉末 0.1g, 加三氯甲烷 5ml, 浸泡 1h, 滤过。滤液蒸干, 残渣加醋酐少量使溶解, 滴加硫酸, 初显蓝紫色, 渐变为蓝绿色。

(3) 冰片: 取本品 10mg, 加甲醇数滴使溶解, 加新制的 1% 香草醛硫酸溶液 1~2 滴, 即显紫色。

(4) 朱砂: 取粉末 2g, 加盐酸-硝酸(3:1)的混合溶液 2ml 使溶解, 蒸干, 加水 2ml 使溶解, 滤过。①滤液加氯化钡试液, 产生白色沉淀, 沉淀不溶于盐酸或硝酸; 滤液加醋酸铅试液, 产生白色沉淀(硫酸盐)。②滤液加入氢氧化钠试液, 产生黄色沉淀; 调整滤液至 pH 7, 加碘化钾试液, 产生猩红色沉淀, 加过量碘化钾试液则猩红色沉淀溶解; 再加氢氧化钾试液碱化, 加铵盐产生红棕色沉淀(汞盐)。

4. 火试、水试法

基本内容

(1) 牛膝: 取粉末 0.5g, 置试管内, 加水 10ml, 激烈振摇, 可产生持续性泡沫。

(2) 苦杏仁: 取种子数粒加水共研, 即产生苯甲醛的特殊香气。

(3) 乳香和没药: 取乳香加水研磨, 成白色乳状液; 取没药加水研磨成黄棕色乳状液。

(4) 血竭: 取颗粒置于白纸上, 用火烘烤则熔化, 但无扩散油迹; 对光照视呈血红色; 火燃之则发生呛鼻烟气。

(5) 青黛: 取粉末少量, 用火灼烧, 有紫红色烟雾产生。

选做内容

(1) 蟾酥: 取断面沾水, 放置, 即呈乳白色隆起。

(2) 石膏: 取碎块少量, 置于具小孔软木塞的试管内, 灼烧, 管壁有水生成, 小块变为不透明体。

(3) 自然铜: 灼烧产生蓝色火焰, 并产生二氧化硫的刺激性气体。

【要点及难点解析】

中药商品的理化定性鉴别是常用的鉴别方法, 应选择中药商品中的药效成分或特征性成分等作为鉴别指标, 所选择的实验内容应有专属性, 所设计的实验步骤应简便、快捷, 实验结果应灵敏、准确, 重现性和稳定性好。

【习题与作业】

1. 简述中药商品理化定性鉴别的基本方法。
2. 记录大黄等中药商品理化定性鉴别的结果, 并进行分析。
3. 总结实验中出现的问题。

2.2 光谱鉴别

【实验目的】

1. 掌握三七、牛膝等中药商品光谱鉴别的特征。

2. 熟悉中药商品荧光、可见-紫外和红外光谱鉴别方法的基本原理。

【基本原理】

荧光鉴别法是利用中药商品的某些化学成分(通常具有共轭双键或芳香环),在一定波长光线下,能产生一定颜色的荧光性质进行鉴别。鉴别对象包括中药商品的表面、新鲜断面、粉末、提取物或浸出液等。

可见-紫外光谱鉴别法是通过被测物质在特定波长或一定波长范围内光的吸收度,对该物质进行定性和定量分析的方法。凡是主成分或有效成分在紫外光区(200~400nm)或可见光区(400~760nm)有最大吸收的中药商品,均可利用可见-紫外光谱法进行鉴定。可见光区通常适用于本身具有颜色、或在一定条件下经处理或能与显色试剂显色的化学成分的测定;紫外光区不仅能测定有色物质,对有共轭双键结构、芳香环或发色基团的无色物质也能精确测定。

红外光谱鉴别法是利用红外辐射使物质分子内部产生振动和转动,从而引起对特定频率红外辐射的选择性吸收,形成特征性很强的红外吸收光谱。气态、固态或液态的供试品均可采用红外光谱法进行鉴别。

【仪器、材料与试剂】

1. 仪器 分析天平、超声波提取器、紫外分析仪(365nm、254nm)、可见-紫外分光光度计、红外分光光度计、溴化钾压片机、水浴锅、标准药筛、小型粉碎机、电炉、漏斗、小烧杯、蒸发皿、磨口锥形瓶、加热回流装置、具塞刻度试管、滴管、试管、试剂瓶、具塞锥形瓶、分液漏斗、容量瓶等。

2. 材料 粉末:大黄、茜草、补骨脂、芦荟、香加皮、进口血竭(皇冠牌或手牌)、赤芍、板蓝根、当归、黑顺片及白附片。药材或饮片:秦皮、黄柏、珍珠、当归、麻黄。

3. 试剂 乙醇、稀乙醇溶液、乙醚、氢氧化钠试液、氨试液、硼砂、硝酸、0.25mol/l 硫酸溶液、溴化钾。

4. 其他 滤纸、圆形滤纸、称量纸等。

【实验内容与操作方法】

1. 荧光鉴别法

基本内容

(1)大黄:取稀乙醇浸出液点于滤纸上,置紫外光灯(365nm)下观察,显棕红色荧光(不得显持久的亮紫色荧光)。

(2)板蓝根:取水煎液,置紫外光灯(365nm)下,显蓝色荧光。

(3)茜草:取粉末0.2g,加乙醚5ml,振摇数分钟,滤过,滤液加氢氧化钠试液1ml,振摇,静置使分层,水层红色,醚层无色,置紫外光灯(365nm)下观察,显天蓝色荧光。

(4)秦皮:取秦皮少许,加水浸泡,浸出液在日光下可见碧蓝色荧光。

(5)黄柏:取折断面,置紫外光灯(365nm)下观察,显亮黄色荧光。

(6)补骨脂:取补骨脂的乙醇浸出液点于滤纸上,挥干后,置紫外光灯(254nm)下观察,可见斑点边缘为蓝紫色,中央为暗红色;熏氨后,边缘亮蓝色,中央灰棕色。

(7)珍珠:取本品置紫外光灯(365nm)下观察,显浅蓝紫色或亮黄绿色荧光,通常环周部分较明亮。