

中药制剂成分 现代分析法

王绮秋 主编

贵州科技出版社

前 言

中药制剂是中华民族几千年来同疾病作斗争的经验积累和智慧结晶。尤其在新中国诞生以来,受到党和国家的重视,无论在剂型、品种,产量以及应用范围上均有迅速的发展和提高,成为我国主要医药保健之一大品类。中药制剂具有疗效可靠,服用方便,副作用小的特点,不但深为我国人民喜用,而且不少品种在国际上享有很高的声誉。但长期以来,其生产质量控制多凭经验判断,缺乏科学的分析方法。自《中华人民共和国药典》1985年版颁行以后,逐渐采用一些现代分析方法。然而直至1990年版所载,大多数中药制剂仍缺少灵敏、可靠、准确的检测方法和质控标准,尤以能反映活性成分含量的现代分析法则更少,以致药品内在质量难以控制,影响了中药制剂的进一步发展和提高。随着科学的发展,改革开放近十年来,我国广大药学工作者应用新技术、新方法对中药制剂分析进行了大量的探索研究,皆散见于有关文献资料之中。编者鉴于这些新技术、新方法在中药制剂的分析研究和生产方面的实用价值,将它们进行甄别筛选整理后编写成本书,供从事中药制剂研究、生产、检验工作者以及大专院校中药专业师生在实用和教学中作为参考。

本书收集中药制剂300种,既包括传统的成方制剂,也包括现代发展起来的新剂型、新品种。每个品种项下均有成分的鉴别和含量测定,重点介绍灵敏性高、准确可靠、简便易行的色谱、光谱分析等现代分析方法,力求具体和适用。

本书的鉴别与含量测定部分的参考文献皆列于该制剂之后,至于药材化学成分主要参考任仁安主编的《中药鉴定学》、沙世炎等编著的《中草药有效成分分析法》、王浴生主编的《中药药理与应用》、国家医药管理局中草药情报中心站编的《植物药有效成分手册》、苏中武等主编的《生药学》等,在此一一表示深切的谢意。

由于我们水平有限,如有疏漏和错误,敬请读者批评指示。

编著者

1991年3月

目 录

一捻金.....	(1)	川芎注射液.....	(78)
二至丸.....	(4)	川贝枇杷糖浆.....	(79)
二陈丸.....	(5)	口炎清冲剂.....	(80)
二妙丸.....	(6)	口腔清疡散.....	(81)
二母宁嗽丸.....	(10)	小儿牛黄散.....	(83)
十全大补丸.....	(12)	小儿风痰丸.....	(85)
七珍丹.....	(14)	小儿回春丸.....	(87)
七味散胶囊.....	(16)	小儿奇应丸.....	(88)
八珍丸.....	(18)	小儿惊风散.....	(89)
八珍益母丸.....	(21)	小儿清热解毒口服液.....	(93)
人參膏.....	(23)	小儿肺热咳喘口服液.....	(94)
人參精.....	(24)	小金丹.....	(95)
人參注射液.....	(27)	小儿解表冲剂.....	(96)
人參首烏精.....	(29)	小儿解热栓.....	(98)
人參蜂王漿.....	(31)	小活絡丸.....	(99)
力加寿片.....	(33)	小柴胡汤片.....	(106)
九分散.....	(34)	广东蛇药.....	(107)
九气拈痛散.....	(41)	马钱子散.....	(108)
九味羌活丸.....	(43)	女金丸(丹).....	(111)
三七片.....	(45)	元胡止痛片.....	(114)
三七伤药片.....	(46)	天麻丸.....	(117)
三黄片(一).....	(50)	天麻片.....	(118)
三黄片(二).....	(52)	天麻注射液.....	(119)
三妙丸.....	(58)	五子衍宗丸.....	(122)
三金片.....	(62)	五仁醇胶囊.....	(124)
万氏牛黄清心丸.....	(63)	五加参精.....	(125)
万花油.....	(67)	五仙回春胶囊.....	(126)
万应锭.....	(68)	五灵丸.....	(127)
大山楂丸.....	(71)	五散苓.....	(128)
大补阴丸.....	(73)	五味子丸.....	(130)
大黄清胃丸.....	(74)	五味子冲剂.....	(132)
大黄流浸膏.....	(75)	五味清浊散.....	(134)

开胸顺气丸.....	(135)	生脉饮.....	(215)
丹参注射液.....	(137)	生脉饮(党参方).....	(216)
丹黄口服液.....	(139)	生脉注射液.....	(217)
止咳喘热参片.....	(140)	生脉散煎剂.....	(219)
止嗽定喘丸.....	(142)	生脉胶囊.....	(221)
牛黄上清丸.....	(144)	白花油.....	(221)
牛黄清心丸.....	(145)	白带丸.....	(223)
牛黄消炎丸.....	(148)	归脾丸.....	(224)
牛黄清热散.....	(152)	加味左金丸.....	(225)
牛黄解毒丸.....	(154)	西洋参精口服液.....	(226)
牛黄解毒片.....	(155)	地下明珠注射液.....	(229)
牛黄降压丸.....	(165)	当归龙荟丸.....	(230)
牛黄冠心丸.....	(167)	当归浸膏片.....	(232)
风油精.....	(168)	当归调经露.....	(233)
风湿骨痛丸.....	(170)	当归静脉注射液.....	(234)
毛冬青片.....	(172)	华山参片(热参片).....	(235)
乌连散.....	(173)	华佗再造丸.....	(237)
六应丸.....	(174)	伤湿止痛膏.....	(238)
六和定中丸.....	(178)	血尿胶囊.....	(240)
六味地黄丸.....	(178)	朱砂安神丸.....	(241)
六味枸杞糖浆.....	(183)	关节止痛膏.....	(244)
六神丸.....	(184)	关节炎丸.....	(246)
云芝肝泰.....	(192)	关节灵丸.....	(247)
心可宁胶囊.....	(193)	安胃片.....	(248)
心律片.....	(195)	安宫牛黄丸.....	(249)
双黄连注射液.....	(196)	安宫牛黄栓.....	(254)
左金丸.....	(196)	安宫牛黄散.....	(255)
平喘止咳膜.....	(199)	安络宁片.....	(258)
石斛夜光丸.....	(200)	灯盏花注射液.....	(259)
可达宁片.....	(201)	冰硼散.....	(261)
龙胆苏打片.....	(201)	导赤丸.....	(262)
龙胆泻肝片.....	(204)	妇炎灵胶囊.....	(265)
戊己丸.....	(205)	红花油.....	(266)
片仔癀片.....	(208)	红药片.....	(268)
冬凌草片.....	(210)	更年安片.....	(270)
四妙丸.....	(211)	麦味地黄丸.....	(272)
四味高山辣根菜糖浆(藏药).....	(212)	护肝片.....	(273)
田基黄注射液.....	(214)	抗骨髓炎片.....	(274)

抗衰灵胶囊·····	(276)	速效救心丸·····	(339)
杞菊地黄丸·····	(279)	茵栀黄注射液·····	(340)
杞菊地黄口服液·····	(280)	肺露·····	(342)
芫花根注射液·····	(280)	脉络宁注射液·····	(345)
连胆注射液·····	(283)	咽喉消炎丸·····	(347)
附子理中丸·····	(283)	骨折挫伤散·····	(348)
附片注射液·····	(287)	胃特灵片·····	(349)
陈香露白露片·····	(289)	胃康灵胶囊·····	(352)
肝泰灵片·····	(293)	保赤散·····	(353)
利胆冲剂·····	(294)	复方川贝精片·····	(355)
利胆排石片·····	(296)	复方三生注射液·····	(358)
利眼膏·····	(297)	复方丹参片·····	(361)
龟龄集·····	(298)	复方丹参注射液·····	(368)
辛芩冲剂·····	(300)	复方中药橡皮膏·····	(372)
补骨脂注射液·····	(301)	复方甘草片·····	(373)
灵仙跌打丸·····	(302)	复方白芍片·····	(378)
青叶胆片·····	(303)	复方杜仲片·····	(379)
刺五加片·····	(304)	复方明目道遥散冲剂·····	(381)
刺五加冲剂·····	(306)	复方祖师麻注射液·····	(382)
板蓝根注射液·····	(307)	复方补骨脂冲剂·····	(383)
板蓝根冲剂·····	(309)	复方罗布麻片·····	(384)
苦参素注射液·····	(311)	复方连翘注射液·····	(385)
砂肺宁·····	(312)	复方柴胡注射液·····	(387)
国公酒·····	(314)	复方黄连软膏·····	(389)
固本咳喘片·····	(315)	香连化滞丸·····	(390)
肾炎四味片·····	(317)	香砂养胃丸·····	(391)
虎杖浸膏片·····	(319)	香连丸·····	(392)
金莲花片·····	(320)	参麦注射液·····	(398)
参芪燕宁注射液·····	(321)	活力宝胶囊·····	(399)
参附注射液·····	(322)	活心丹·····	(400)
知柏地黄丸·····	(324)	活血壮筋丹·····	(401)
罗汉金丹口服液·····	(326)	活络镇风丸·····	(402)
驻车丸·····	(327)	祖师麻注射液·····	(403)
珍黛散·····	(329)	首乌片·····	(404)
珍珠胃安丸·····	(330)	首乌补益丸·····	(408)
栀子金花丸·····	(331)	冠心丹参片·····	(408)
枳术丸·····	(334)	冠心苏合丸·····	(410)
速效伤风胶囊·····	(336)	冠安片·····	(419)

绞股蓝胶囊·····	(420)	银翘解毒片(九)·····	(485)
独活浸膏·····	(422)	清宁丸·····	(488)
夏天无注射液·····	(423)	清音丸·····	(490)
泰癌注射液·····	(424)	清凉油·····	(493)
真心平冲剂·····	(425)	清肝利胆注射液·····	(495)
速效枣仁安神胶囊·····	(427)	淫羊藿注射液·····	(496)
珠黄吹喉散·····	(428)	痧药·····	(498)
桂附地黄丸·····	(429)	断血流片·····	(500)
热症心痛气雾剂·····	(431)	绿雪散·····	(502)
救心油·····	(432)	越鞠丸·····	(504)
骨刺消痛液·····	(435)	葛根片·····	(506)
柴胡注射液·····	(439)	葛根苓连片·····	(507)
柴黄注射液·····	(440)	喉症丸·····	(508)
健腰丸·····	(442)	喉痛消炎丸·····	(511)
健儿糖浆·····	(444)	喘咳平气雾剂·····	(513)
消咳喘·····	(446)	跌打丸·····	(514)
道遥丸·····	(449)	紫草油·····	(515)
消痔液·····	(451)	紫雪散·····	(516)
宽胸气雾剂·····	(452)	集神口服液·····	(518)
养阴清肺膏·····	(454)	舒肝片·····	(519)
养阴清肺糖浆·····	(455)	舒脉宁冲剂·····	(521)
益母草冲剂·····	(456)	舒筋丸·····	(522)
益母草注射液·····	(457)	鹅掌风药水·····	(523)
益母草流浸膏·····	(459)	痛贴灵·····	(525)
益母草浸膏片·····	(460)	寒证心痛气雾剂·····	(527)
益母草膏·····	(461)	雷公藤片·····	(529)
益肝灵片·····	(462)	感冒安·····	(531)
通宣理肺丸·····	(464)	感冒清热冲剂·····	(532)
桑菊感冒片·····	(466)	感冒咳嗽冲剂·····	(534)
黄芪注射液·····	(471)	槐角丸·····	(535)
黄连上清丸·····	(472)	腰痛宁胶囊·····	(539)
黄护糖浆·····	(474)	锡类散·····	(540)
黄藤素注射液·····	(475)	愈风宁心片·····	(543)
婴儿素·····	(476)	新清宁片·····	(546)
蛇胆川贝液·····	(477)	痰咳净·····	(547)
蛇胆川贝散·····	(478)	解毒消炎丸·····	(551)
银黄片·····	(480)	疏风定痛丸·····	(552)
银黄注射液·····	(482)	磁珠丸·····	(554)

熟三七粉.....	(556)	麝香活血化痰膏.....	(567)
藏因陈片.....	(558)	麝皮搽剂.....	(568)
藏青果冲剂.....	(559)	索引.....	(571)
藿香正气水.....	(560)	药品名称索引.....	(571)
麝香保心丸.....	(564)	药材索引.....	(576)
麝香虎骨膏.....	(565)	化学成分索引.....	(579)

一 捻 金

【组成成分】

本品由大黄、牵牛子、槟榔、人参、朱砂组成。

大黄含蒽醌 (Anthraquinone)、大黄酚 (Chrysophanol, Chrysophanic acid)、大黄酸 (Rhein)、芦荟大黄素 (Alo modin)、大黄素 (Emodin)、大黄素甲醚 (Physcin, Emodinmonomthylether) 及番泻甙 A, B, C, D (Sennoside A, B, C, D)。牵牛子含牵牛子甙、脂肪油、色素多糖等。槟榔含槟榔碱 (Arecoline)、槟榔次碱 (Arecaidine 或 Arecaine)、去甲槟榔次碱 (Guvacine)、去甲槟榔碱 (Guvacoline)、槟榔副碱 (Arecolidine)、和异去甲槟榔次碱 (Isoguvacine)。人参含十多种人参皂甙 (Ginsenoside), 水解后产物主要为人参二醇 (Panaxdiol)、人参三醇 (Panaxtriol) 等。朱砂主含 HgS。

【鉴 别】

大黄的鉴别

薄层色谱法 取本品3g, 加25%硫酸溶液10ml, 加热30分钟; 再加氯仿10ml, 加热回流30分钟, 放冷后滤过, 分取氯仿层, 蒸干。残渣加甲醇1ml使溶解, 作为供试品溶液。另取大黄对照药材0.6g, 同法制成对照药材溶液。吸取上述两种溶液各10 μ l, 分别点于同一硅胶G薄板上, 以苯-甲酸乙酯-甲酸-甲醇-水 (6:2:0.1:0.4:1) 的上层溶液为展开剂, 展开, 展距约7.5cm。取出, 晾干。供试品色谱中在与对照药材色谱相应的位置上, 显相同的5个黄色斑点, 置氨气中熏后, 斑点变为红色。

人参 (人参二醇与人参三醇) 的鉴别

薄层色谱法 取本品3g, 加7%硫酸的45%乙醇溶液15ml, 加热回流1小时, 放冷, 滤过。取滤液加氯仿10ml, 振摇片刻, 分取氯仿层, 加无水硫酸钠适量, 摇匀, 滤过, 滤液浓缩至约0.5ml, 作为供试品溶液。另取人参二醇与人参三醇对照品, 加无水乙醇制成每1ml中各含1mg的混合溶液, 作为对照品溶液。吸取上述两种溶液各10 μ l, 分别点于同一硅胶G薄层板上, 以氯仿-乙醚 (1:1) 为展开剂, 展开。取出, 晾干, 喷以硫酸甲醇溶液 (1 $\rightarrow$ 2), 在105 $^{\circ}$ C烘约10分钟, 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, 显相同颜色的荧光斑点。人参二醇呈黄褐色斑点, 人参三醇呈深黄色斑点。

槟榔 (槟榔碱) 的鉴别

薄层色谱法 取本品5g, 置锥形瓶中, 加氯仿20ml和氢氧化铵0.5ml, 置水浴上回流1小时。放冷, 滤过, 滤液中加入5%盐酸20ml, 振摇提取。弃去氯仿, 取酸液加氢氧化铵碱化, 调节pH 9~10, 再用氯仿20ml振摇提取。取氯仿层, 在水浴上蒸干, 残渣加氯仿1ml溶解, 作为供试液。另取药材槟榔粉末1g (按供试液制备方法制备), 及槟榔碱纯品适量制备成溶液。吸取上述3种溶液适量, 分别点于同一硅胶G薄层板上, 以氯仿-甲醇 (20:1) 展开约10cm。取出, 晾干、用稀碘化铋钾试液显色, 供试品与对照品在相应的位置上显橙斑点。

大黄、牵牛子、槟榔和人参的鉴别

薄层扫描法

1. 供试液的制备: 称取本品5g, 于索氏提取器中, 加甲醇250ml, 回流提取6小时。取出提取液, 回收甲醇至干, 放冷, 加氯仿100ml, 重新溶解, 过滤, 得氯仿液。于分液漏斗中, 加水60ml, 充分振摇, 分取氯仿层 (弃去水层) 回收氯仿至约1ml。过滤, 滤液供点样用。

2. 对照药材液 (阳性对照液) 的制备: 取大黄、人参、槟榔药材粉末各1g, 牵牛子粉末2g, 分别置于索氏提取器中, 按上述“供试液”方法制备即得。

3. 缺一散剂液 (阴性对照液) 的制备: 按本品处方先自制各缺一散剂, 然后将各缺一散剂按“供试液”方法制备即得。

4. 薄层色谱条件: 薄板为硅胶H加0.5%CMC; 展开剂为苯-乙酸乙酯 (85:15); 展距14cm; 定位, 于紫外灯下观察。

5. 薄层扫描条件: 仪器为CS-910双波长薄层扫描仪, 波长 $\lambda_R = 400\text{nm}$, $\lambda_S = 280\text{nm}$ 。灵敏度 $\times 1$, 机速20mm/min, 纸速10mm/min, 反射式锯齿扫描。测定结果共有6个特征峰。各峰归宿见表1, 扫描图谱见图1、2、3。

表1

检 品	色 谱 峰						检 品	色 谱 峰					
	a	b	c	d	e	f		a	b	c	d	e	f
成药	✓	✓	✓	✓	✓	✓	槟榔 (+)				✓		
大黄 (+)		✓	✓			✓	槟榔 (-)	✓	✓	✓		✓	✓
大黄 (-)	✓			✓	✓		人参 (+)					✓	
牵牛子 (+)	✓						人参 (-)	✓	✓	✓	✓		✓
牵牛子 (-)		✓	✓	✓	✓	✓							

(+) 为阳性对照; (-) 为阴性对照。

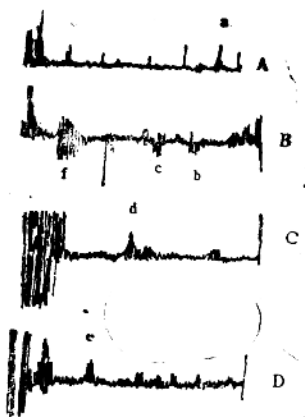


图1 单味药阳性对照

A. 牵牛子 B. 大黄 C. 槟榔 D. 人参

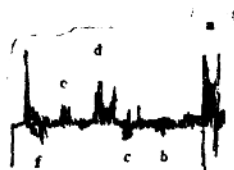


图2 一捻金成药

a. 牵牛子 b. c. f 大黄 d. 槟榔 e. 人参



图3 阴性对照

A. 缺牵牛子, a峰消失 B. 缺大黄, b, c, f峰消失 C. 缺人参, e峰消失
D. 缺槟榔, d峰消失

【含量测定】

大黄酸的含量测定

双波长薄层扫描法

1. 样品液的制备: 取本品5.3g, 加15%硫酸50ml, 氯仿100ml, 回流4小时, 分出氯仿层; 水层再加氯仿50ml回流2小时, 用水洗氯仿, 至水层无色, 浓缩氯仿至25ml, 备用。

2. 标准品液的制备: 精密取大黄酸标准品1mg, 于50ml容量瓶中, 加氯仿至刻度 (使成0.02mg/ml)。

3. 薄层层析: 取样品液5 μ l, 标准品液25 μ l, 分别点于同一硅胶G板上 (自然干燥后于100 $^{\circ}$ C活化1小时)。用甲苯-二氯甲烷-冰醋酸(6:3:1)展开后, 于自然光下观察斑点。

4. 薄层扫描条件: 仪器为CS-910薄层扫描仪, 波长 $\lambda_s=460\text{nm}$, $\lambda_R=550\text{nm}$ 。透射式锯齿扫描。灵敏度为 $\times 0.5$, 狭缝1.25 $\times$ 1.25mm。机速20mm/min, 纸速20mm/min。

5. 样品测定: 取样品液5 μ l, 标准品液25 μ l, 点于同一硅胶G板上, 按上述层析条件

及薄层扫描条件测定，并按下式计算每袋（0.6g）一捻金中大黄酸含量（mg）。

$$\text{大黄酸含量(mg)} = \frac{\text{样品峰面积(格)}}{\text{标准品峰面积(格)}} \times$$

$$\text{标准品重(每斑}\mu\text{g)} \times \frac{\text{样品溶解体积(ml)}}{\text{样品点样量}(\mu\text{l)}} \times \frac{\text{每袋重}}{\text{样品量(g)}}$$

本法线性范围在0.1~0.8 μ g之间。

参 考 文 献

- [1] 中国药典，一部，349页，1990版。
- [2] 郭允珍等，中成药研究，(3)：7，1985
- [3] 孟宪纾等，中成药分析，335页，人民卫生出版社

二 至 丸

【组成成分】

本品由女贞子、墨旱莲组成。

女贞子含三萜类成分，齐墩果酸（Oleanolic acid）、乙酰齐墩果酸、熊果酸、甘露醇、葡萄糖等。墨旱莲含蟛蜞菊内酯（Wedelolactone）、去甲基蟛蜞菊内酯（Demethyl Wedelolactone）、及其葡萄糖甙、异黄酮甙类及菸碱等。

【鉴 别】

齐墩果酸的鉴别

薄层色谱法 取本品粉末0.5g，加乙醇回流提取，滤过，蒸干，残渣加无水乙醇10ml使溶解，作为供试品溶液。另取齐墩果酸对照品，加无水乙醇制成每1ml含1mg的溶液，作为对照品溶液。吸取上述两种溶液各5 μ l，分别点于同一羧甲基纤维素钠为粘合剂的硅胶G薄层板上，以氯仿-甲醇（40：1）为展开剂，展开。取出，晾干，喷以磷钼酸试液，在105℃烘约5分钟。供试品色谱中，在与对照品色谱的位置上，显相同的蓝色斑点。

【含量测定】

总磷脂含量测定

比色法

1. 样品的提取，精密称取50℃干燥48小时的二至丸粉末（40目）5g，置层析柱中先以Forch试剂渗滤2小时。关闭柱，浸泡过夜，再缓慢恒速渗滤18小时，得渗滤液共250ml（至磷脂反应阴性）。渗滤液低温（<50℃）氮气减压回收溶剂。残渣以适量氯仿溶解并转移于有

塞离心管中，加5倍量的石油醚于蒸发皿中。残渣如法重复3次。合并上清液，置真空干燥器中，挥干溶剂。残渣以氯仿溶解，转移并定容于10ml容量瓶中，置冰箱（-10℃以下）中保存备用。

2. 样品测定：精密吸取上述提取液0.5ml于1.5×15cm硬质试管中，水浴上挥干溶剂，加消化液（70%高氯酸）0.25ml。另取试管2只为标准管及空白管，分别加消化液0.25ml。在标准管中再加入磷标准液（用磷酸二氢钾配成含磷0.01mg/ml）0.4ml。将各管放试管架上，置电炉上消化，观察测定管由棕黑色变无色透明为止。冷后小心将内容物以显色剂[3mol/L硫酸-水-2.5%钼酸铵-10%抗坏血酸（1：2：1：1）]配时按上述顺序混合，当天使用]冲洗并转移至10ml容量瓶中，以显色剂定容，放入60~70℃水浴中恒温10分钟。取出冷却至室温，以空白管调零，于700nm波长处比色测定样品中磷脂磷，再根据公式^[3]换算成磷脂（以卵磷脂计）含量。

参 考 文 献

- [1] 中国药典，一部，305页，1990年版
- [2] 许益民等：中成药，（11）：1989
- [3] 上海市医学化验所：临床生化检验，上册，185页，上海科技出版社，1979

二 陈 丸

【组成成分】

二陈丸由陈皮、半夏、茯苓、甘草4味中药组成。

陈皮含挥发油，其中主要成分为右旋柠檬烯（d-Limonene）、柠檬醛（Citral），并含橙皮甙（Hesperidin）、新陈皮甙（Neohesperidin）、川陈皮素（Nobiletin）等。半夏含β-谷甾醇及其葡萄糖甙、胆碱（Choline）、高龙胆酸（尿黑酸、Homogentisic acid）以及天冬氨酸（Aspartic acid）、谷氨酸（Glutamic acid）等多种氨基酸。茯苓含β-茯苓聚糖（β-Pachyman）、茯苓酸（Pachymic acid）。甘草含甘草甜素（Glycyrrhizin）、甘草次酸（Glycyrrhetic acid），此外还含甘草甙（Liquiritin）、异甘草甙（Isoliquiritin）、新甘草甙（Neoliquiritin）等。

【含量测定】

陈皮甙的测定

三波长分光光度法

1. 总干扰成分和陈皮甙的吸收光谱

（1）陈皮中陈皮甙与其他成分的分离：取陈皮粉用0.1%NaOH的75%乙醇液（以下简称溶剂）提取。提取液经薄层分离，刮取除陈皮甙以外的所有斑点洗脱，得陈皮其他成分（X）。

(2) 二陈丸中其它药物的配制:按处方比例分别称取甘草、半夏(制)、茯苓、生姜配成二陈丸空白粉。取空白粉用溶剂提取,得提取液Y。

(3) 吸收光谱的测定:将X和Y按处方比例混合,得二陈丸总干扰组分Z。用岛津UV-265自动记录分光光度计,分别测定陈皮甙和Z的紫外光谱(图4)。由图可见,其他成分对陈皮甙的测定有干扰。用6批不同来源的药材,同上法制备Z,其紫外光谱相似,据此,故考虑用三波长法消除干扰。

2. 测定波长和组合波长的选择:根据陈皮甙与总干扰组分(Z)的紫外光谱,先用作图法粗选三波长,然而在此三波长处分别测定(Z)的吸收度 A_1 、 A_2 、 A_3 。按公式 $\Delta A = A_2 - \frac{(\lambda_2 - \lambda_3)A_1 + (\lambda_1 - \lambda_2)A_3}{\lambda_1 - \lambda_3}$,求 ΔA 值,精选三波长。选定总干扰成分 ΔA 值为零处的三波长组为 $\lambda_1 = 318.0\text{nm}$, $\lambda_2 = 286.0\text{nm}$, $\lambda_3 = 275.0\text{nm}$ 。

配制不同浓度干扰组分Z,在选定的三波长处测定吸收度并计算 ΔA 值,结果均等于或几乎等于零,表明采用三波长法能基本消除干扰。

3. 标准曲线的制备:取不同浓度的陈皮甙标准液(溶剂同前),在选定的三波长处分别测定吸收度并计算 ΔA 值,对 ΔA 值与浓度C进行直线回归,其回归方程为:

$$C = 0.10096\Delta A + 0.0002437 \quad r = 0.9999$$

4. 样品的测定:精密称取二陈丸粗粉约0.1g,加100.0ml溶剂浸泡提取15小时,过滤。弃去初滤液,取续滤液2.0ml用溶剂稀释至5.0ml,分别于318.0nm、286.0nm和275.0nm波长处测定吸收度,计 ΔA 值,按回归方程计算二陈丸中陈皮甙的含量。

加样回收试验,测得平均回收率为98.28% ($n = 6$),变异系数为2.12%。

提取液分别在5、10、20、40分钟,1、2、8、30小时后测定其三波长处的吸收度,基本无变化,表明提取液稳定性良好。

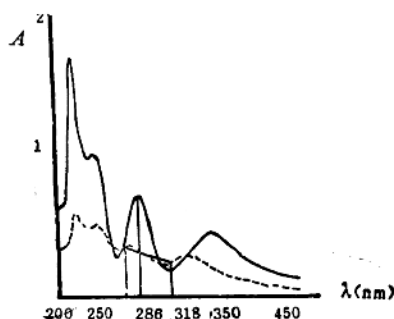


图4 陈皮甙与二陈丸总干扰组分紫外光谱

——陈皮甙二陈丸总干扰组分

参 考 文 献

[1] 薛漓等:中成药, 13(2):14, 1991

二 妙 丸

【组成成分】

本品由苍术(炒)、黄柏组成。

苍术含挥发油,油中主成分有茅术醇(Hinesol)、苍术素(Atractylodin)、 β -桉油醇(β -Eudesmol)、苍术酮(Atractylon)。黄柏含小檗碱(Berberin)、黄柏碱

(Phellodendrine)、掌叶防己碱 (Palmatine) 等。

【鉴·别】

黄柏 (小檗碱) 的鉴别

薄层色谱法 (一) 取本品0.1g, 研碎, 加甲醇5ml, 置水浴上加热回流15分钟, 滤过, 滤液补加甲醇使成5ml, 作为供试品溶液。另取黄柏对照药材0.1g, 同法制成对照药材溶液。再取盐酸小檗碱对照品, 加甲醇制成每1ml含0.5mg的溶液, 作为对照品溶液。吸取上述三种溶液各1 μ l, 分别点于同一硅胶G薄层板上, 以苯-醋酸乙酯-甲醇-异丙醇-浓氨溶液(6:3:1.5:1.5:0.5)为展开剂, 置氨蒸气预饱和的层析缸内, 展开, 取出晾干, 置紫外光灯(365nm)下检视。供试品色谱中, 在与对照药材和对照品色谱相应的位置上, 显相同的黄色荧光斑点。

薄层色谱法 (二) 取本品粉末2g置具塞试管中, 加乙醇10ml振摇10分钟, 倾取上清液置水浴上浓缩至约2ml, 作为供试品溶液。另取盐酸小檗碱对照品, 加甲醇制成每1ml含1mg的溶液, 作为对照品溶液。吸取上述两种溶液各10 μ l 分别点于同一硅胶G薄层板上, 用正丁醇-冰醋酸-水(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位置上, 显一相同黄色的荧光斑点。

苍术和黄柏的鉴别

薄层扫描图象分析法

1. 供试品溶液的制备: 取本品粉末约5g置索氏提取器中, 加乙醇50ml, 浸泡12小时, 再回流提取4小时, 浓缩提取液至约5ml。上清液作为供试品溶液。

2. 对照药材溶液的制备: 取苍术和黄柏对照药材各2.5g, 制成粉末, 同法提取浓缩至5ml。上清液作为对照药材溶液。

3. 色谱扫描条件: 光源为氘灯; 波长 $\lambda_s = 270\text{nm}$, $\lambda_R = 370\text{nm}$; 狭缝, $1.25 \times 1.25\text{mm}$; 反射式锯齿扫描; 纸速10mm/min; 扫描速度20mm/min; 灵敏度1/5。

4. 样品鉴别: 吸取上述两种溶液各2 μ l点于同一硅胶GF₂₅₄薄层板上(用0.2%CMC-Na制板)用氯仿-甲醇(15:2)100ml, 30ml氨水饱和为展开剂。上行法(展开前饱和30分钟)展开, 约需50分钟, 展距约17cm, 取出晾干。薄层扫描, 样品与对照应有相同的图象, 见图5。

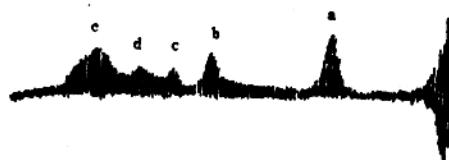


图5 色谱峰归属综合图

a. 黄柏 b~e. 苍术

【含量测定】

小檗碱的测定

双波长薄层扫描法

1. 扫描条件: 测定波长420nm, 参比波长700nm, 狭缝1.25×1.25mm。

2. 标准曲线的绘制: 精密称取盐酸小檗碱对照品适量, 加甲醇溶解使成每1ml含2mg的溶液。用微量进样器吸取1.0、3.0、5.0 μ l分别点于同一硅胶G-CMC-Na薄层板上, 以正丁醇-醋酸-水(7:1:2)为展开剂, 展距15cm。取出立即吹干, 紫外灯下定位, 用上述条件扫描。其浓度与积分值之间, 在2~10 μ g浓度范围内成良好的线性关系。

3. 样品测定: 样品经80℃干燥2小时, 研成细粉, 精密称取3g置索氏提取器内。先以乙醚25ml脱脂1小时, 取出滤纸筒, 挥尽乙醚, 再用甲醇提取至无色或微黄色。提取液蒸干, 准确加入甲醇5ml溶解, 作为供试品溶液。用微量进样器点一定量于薄层板上, 为了克服不同薄层板的差异, 在同一板上点标准溶液(2mg/ml)1.0、3.0、5.0 μ l, 经展开后进行薄层扫描测定。根据同一薄层板上对照品浓度与积分值所绘出的标准曲线, 读出供试品溶液浓度并计算样品含量即得。

荧光扫描法

1. 扫描条件: 激发波长365nm, 荧光波长550nm, 狭缝1×10mm, 灵敏度×1, 扫描速度40mm/min, 外标一点法计算。

2. 标准曲线的绘制: 精密称取盐酸小檗碱对照品适量, 以甲醇为溶剂配成每1ml含0.1g的溶液。用微量点样器点1.0、2.0、3.0 μ l于同一薄层板上, 以前法所用的展开剂展开。取出晾干, 进行荧光线性扫描, 由微处理机得到的积分值, 绘制浓度-积分值曲线, 在0.05~0.30 μ g范围内, 可成线性关系。

3. 样品测定: 样品经80℃干燥2小时后, 研成细粉, 精密称取1.5g, 同上法以乙醚脱脂后, 甲醇提取至无色或微黄色。提取液浓缩后, 定量移入25ml量瓶中, 加甲醇至刻度, 摇匀作为供试品溶液。在同一薄层板上点供试品溶液一定量 and 对照品溶液(0.1mg/ml)一定量, 同上法展开至15cm, 取出立即吹干, 进行荧光薄层扫描, 用微处理机计算结果。

薄层层析-比色法

1. 标准曲线的绘制: 精密称取盐酸小檗碱对照品适量, 加无水乙醇溶解制成每1ml含0.1mg的溶液。分别精密称取0.25、0.5、1.0、1.5……4.0ml于10ml容量瓶中, 用无水乙醇为空白, 用分光光度计在波长421nm处测定吸收度。以浓度C为横坐标, 吸收度A为纵坐标绘制标准曲线图。其回归方程为

$$A = 0.1257C + 0.005$$

2. 供试品溶液的制备与测定: 精密称取二妙丸4g(三妙丸取6g), 置索氏抽提器中, 加无水乙醇25ml, 于水浴上抽提至无色(约8小时)。提取液置25ml容量瓶中, 用无水乙醇稀释至刻度, 用微量进样器取提取液200 μ l点于厚度为0.3mm左右的硅胶G薄层板上, 用正丁醇-冰醋酸-水(7:1:2)展开。薄层层离后挥去溶剂, 在254nm紫外灯下观察定位。刮下小檗碱斑点, 置微量提取器中加无水乙醇10ml于水浴中洗脱至无色(约5小时)。洗脱液

置10ml容量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度,然后倒入离心管中,用3500转/min离心15分钟。取出,用72型分光光度计在421nm波长处测定其吸收度。根据测得的吸收度对照标准曲线计算小檗碱含量。

季胺碱类生物碱的测定

高效液相色谱法

1. 供试品溶液的制备:将二妙丸磨成粉末状,精密称取200mg,放入10ml烧杯中,加甲醇5ml浸泡2小时。用样品过滤器将浸泡液直接吸入25ml容量瓶中,再用2ml甲醇洗残渣一次,同样吸入容量瓶中。然后过滤器置于残渣烧杯中加入4ml甲醇,在超声波清洗器中超声处理15分钟,提取液吸入容量瓶中。如此反复超声4次即可。用甲醇加至容量瓶刻度,摇匀,作为供试品溶液。

2. 对照品溶液的制备:取药根碱(Jatrorrhizin)、巴马亭(Palmatine)、小檗碱(Berberine)对照品各适量,加甲醇溶解最后制成每1ml中含5~10 μ g的溶液作为对照品溶液。

3. 色谱条件:色谱柱,5 μ m C₁₈为固定相, ϕ 4mm $\times$ 25cm不锈钢柱,每m理论塔板数为40000。流动相为24%乙腈的0.1%磷酸溶液。紫外吸收检测器,检测波长为282nm。Range 0.04为满刻度灵敏度,柱温22~25 $^{\circ}$ C,阀进样,CR-2AX色谱数据处理机,外标法峰高计算含量。

4. 样品测定:精密量取供试品溶液和对照品溶液各5 μ l,由数据处理机计算含量。色谱分离图见图6B。

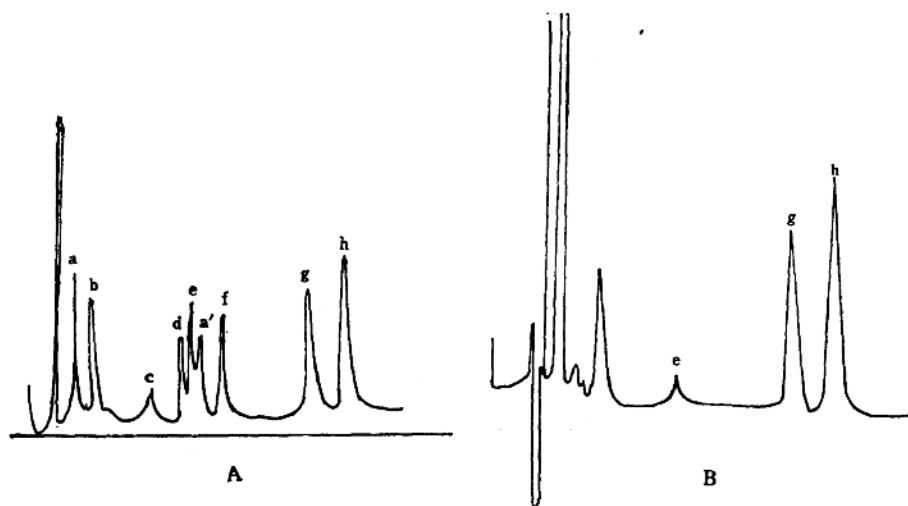


图6 二妙丸高效液相色谱图

本法可以将9个季胺生物碱分离,流出顺序为:a为木兰花碱(Magnoflorine)、b为小檗胺(Berberamine)、c为异特船君(Isotetrandrine)、d为非洲防己碱(Columbamine)、e为药根

碱 (Jatrorrhizine)、a'为表小檗碱 (Epiberberine)、f为黄连碱 (Coptisine)、g为巴马亭 (Palmatine)、h为小檗碱 (Berberine)。见图10A。

参 考 文 献

- [1] 中国药典, 一部, 351页, 1990年版
- [2] 周素娣等: 中药通报, 10 (1): 36, 1985
- [3] 潘扬等: 中成药, (5) 11, 1990
- [4] 冯非妇等: 中成药研究, (10): 12, 1984
- [5] 李清翠等: 薄层色谱扫描法在中草药及其制剂中的应用论文汇编, 1987
- [6] 李百龙等: 全国中成药现代分析法学术讨论会资料集, 1985

二 母 宁 嗽 丸

【组成成分】

本品由知母、川贝母、黄柏、熟地黄、山茱萸、牡丹皮、山药、茯苓、泽泻等制成。

知母含多种甾体皂甙, 曾分离出知母皂甙 (Timosaponin) A-I、A-II、A-III、A-IV、B-I、B-II等。其皂甙元为蓼萜皂甙元 (Sarsapogenin)、马可甙元 (Markogeinin)、新支皂甙元 (Neogitogenin); 结合糖有D-葡萄糖和D-半乳糖; 此外尚含黄酮、鞣质等。黄柏含小檗碱 (Berberine)、黄柏碱 (Phellodendrine)、木兰碱 (Magnoflorine)、掌叶防己碱 (Palmatine)等。山茱萸含苦味素莫诺甙 (Morroneiside)、熊果酸以及皂甙等。地黄含梓醇甙等。山药含淀粉、粘液质、糖蛋白、氨基酸, 多巴胺 (Dopamine) 和山药素 I (Batatasin I) 等。牡丹皮含丹皮酚 (Paeonol)、芍药甙 (Paeoniflorin)、挥发油等; 茯苓含多糖, 泽泻含多种四环三萜醇如泽泻醇 (Alisol) A、B、C及其乙酸酯等。

【鉴 别】

牡丹皮 (丹皮酚) 的鉴别

薄层色谱法

1. 供试品溶液的制备: 取本品密丸9g (水密丸6g), 切碎, 加乙醚15ml, 振摇15分钟, 放置1小时, 滤过。滤液挥去乙醚, 残渣加丙酮1ml溶解, 作为供试品溶液。
2. 对照品溶液的制备: 取丹皮酚对照品适量, 加丙酮制成每1ml含1mg的溶液, 作为对照品溶液。
3. 样品鉴别: 吸取上述两种溶液各10 μ l 分别点于同一硅胶G薄层板上, 使成条状。以环己烷-醋酸乙酯 (3:1) 为展开剂。展开, 取出晾干, 喷以盐酸酸性5%三氯化铁乙醇溶液, 热风吹至斑点显色清晰。供试品溶液色谱中在与对照品相应位置上显相同的蓝褐色斑点。