

中药分析学

王强 主编



ZHONGYAO

FENXIXUE

(闽)新登字 03 号

中药分析学

王 强 主编

丛晓东、余伯阳 副主编

*

福建科学技术出版社出版、发行

(福州得贵巷 59 号)

福建省新华书店经销

福建省科发电脑排版服务公司排版

三明日报社印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/16 22.25 印张 4 插页 555 千字

1996 年 8 月第 1 版

1996 年 8 月第 1 次印刷

印数:1—2 000

ISBN 7—5335—0980—3/R·203

定价:26.50 元

书中如有印装质量问题,可直接向承印厂调换

前 言

为了保证用药的安全、有效，自有中药以来，即有对中药质量的研究。但直至数十年前，中药的质量检查主要是处于对外形、气味、颜色等外观指标的鉴别阶段。随着时代的发展和科学的进步，中药的质量分析研究也逐步进入对内在指标检测和分析阶段，不少分析方法和手段，如化学分析、显微分析、仪器分析、生物学分析、生化分析、计算分析等相继被成功地运用，使得中药分析的研究水平达到了一个全新的时期。有关中药分析的论文大量发表，对于某种中药分析方法或某类中药成分分析的专著也不断出版。另外，中医药事业的发展、人民防病治病的需求和中医药正进入国际经济大循环等也都十分需要更切实可靠的中药质量控制作为保证。我们认为，经过人类几千年的探索，尤其是近数十年的发展提高，中药质量分析已取得了长足进步，迫切需要使之系统化、条理化、科学化，为此确立一门新的学科——中药分析学（Analysis Science of Chinese Materia Medica）是完全必要和可能的。

中药分析学是利用物理、化学、生理化学、生物学、药理学、生物化学和其它相关学科的方法、技术研究分析中药（天然药物）、中药制剂及其有关联产品质量的一门学科。中药分析学是高等医药院校中药学专业（包括中药分析鉴定专业、中药制剂专业）教学计划中的一门专业课；同时也可作为中药药理、中药资源和药学等专业学生的教材或参考书；并且是药检，药厂，药房，药材收购、销售、贸易部门，中药研究部门的参考用书。本书正是为着这些目的而编写的。

编写内容力图条理性、系统性和实用性，尽可能反映当前中药分析方面的先进科技成果。主要包括分析方法、各类中药分析和中药制剂分析三大部分。第一章为绪论，介绍中药分析学的性质和任务，国内外药典比较以及中药分析工作实施程序。第二章至第六章为分析方法，着重介绍现代分析方法在中药方面的应用，尤其是对分析测定复杂组分行之有效的方法，如光谱分析法（包括可见-紫外分光光度法、红外分光光度法、荧光分析法）、薄层色谱法、气相色谱法和高效液相色谱法、体内中药分析法，另外还涉及重量法、容量法、库伦滴定法、极谱分析法等其它分析方法。第七章至第十六章是各类中药分析，着重介绍对中药中有效成分、主要化学成分分析和定量分析。内容包含植物药各类成分（蒽醌、香豆素、强心甙、黄酮、皂甙、生物碱、挥发油及其它类化学成分）分析、动物药分析和矿物药分析。编写按主要定量分析方法、其它定量分析方法和定性分析方法顺序进行。第十七章为中药制剂分析，讲述了中药制剂分析存在的问题、分析方法和一般程序、定性和定量分析；另外还扼要介绍了中药制剂的稳定性检测。第十八章谈及中药及中药制剂质量标准的制订。

本书在编写过程中参考了国内外大量文献和资料，并根据编写需要作了适当取舍和修改，在此，谨向有关书籍和论文的编著者、出版单位表示谢意。由于本书参考文献众多，为了体现新颖和先进，所列参考文献均为80年代以后论著，80年代以前的文献内容请读者参阅有关专著。

本书的主要参考书籍有：《中草药学》（南京药学院），《生药学》（徐国钧等），《中草药有效成分分析》（沙世炎等），《纸上色谱及其在中草药分析中的应用》（林启寿），《药用植物化学分类学》（周荣汉等），《中成药分析》（孟宪舒等），《中药制剂分析》（魏璐雪等），《中药制剂分析》（阚毓铭等），《药物分析》（安登魁等），《中成药质量标准与标准物质研究》（王宝栗等），《计算药理学》（相秉仁等），《薄层层析法和薄层扫描法》（章育中等），《高效液相色谱》（张仁斌等），《生药分析》（桥本庸平），《Chromatography of Alkaloids》（Svendse AB），《Pranctice High Performance Liquid Chromatography》（Simpson CF）等。

本书部分内容初稿始于70年代末，后多次修订和增补，并经校内印刷，作为本科生教材，不少教师为此付出了辛勤的劳动。此次得以出版发行，又得到了多方面的大力支持、帮助和指导，尤其是中国药科大学的领导和有关同志。著名药学专家徐国钧教授、安登魁教授、金蓉鸾教授等审阅了本书，并提出了宝贵的修改意见。在编著过程中，还得到了郑维刚、胡声隆、郭蓓、母泽波、俞剑平、巫弘罡、张勇、臧学新等同志的帮助，中国药科大学中药学院九0年级和九一年级不少同学协助收集资料，在此一并致谢。

由于《中药分析学》系首次出版，而本学科所含内容丰富博大，以至我们在编写时深感心大力薄，总觉得有很多不尽之处。加之水平和时间等原因，本书难免存在不少缺点和错误，敬请各方面人士多加指正。

编 者

1994年11月11日

目 录

第一章 绪论	(1)	一、薄层色谱实验技术	(41)
第一节 中药分析学的内涵	(1)	二、薄层扫描仪简介	(46)
一、中药分析学的确立和性质	(1)	三、薄层色谱定性鉴别	(49)
二、中药分析学的研究内容和主要任务	(2)	四、薄层色谱定量分析	(50)
第二节 中药分析课程的主要内容和要求	(3)	五、高效薄层色谱 (HPTLC) 简介	(53)
第三节 国内外药典有关天然药物分析的比较	(4)	第四章 气相色谱法的应用	(56)
一、药典发展概况	(4)	第一节 基本概念和理论	(56)
二、药典收录的天然药物的比较与分析	(5)	一、基本原理	(56)
第四节 中药分析工作实施程序	(8)	二、塔板理论	(57)
一、取样	(8)	三、速率理论	(59)
二、供试溶液的提取	(9)	第二节 气相色谱实验技术	(60)
三、供试溶液的精制	(10)	一、色谱系统	(60)
四、鉴别与检查	(12)	二、实验技术的要点	(61)
五、含量测定	(12)	三、毛细管柱气相色谱	(67)
第二章 光谱分析法的应用	(14)	四、程序升温气相色谱	(71)
第一节 可见-紫外分光光度法的应用	(14)	五、闪蒸-毛细管气相色谱和裂解-毛细管气相色谱	(74)
一、分析测定方法	(16)	六、衍生物的制备	(76)
二、可见分光光度法分析	(25)	第三节 气相色谱法的分析应用	(77)
三、紫外分光光度法分析	(27)	一、定性分析	(77)
第二节 红外分光光度法的应用	(30)	二、定量分析	(79)
一、定性分析	(30)	第五章 高效液相色谱法的应用	(82)
二、定量分析	(30)	第一节 基本概念和理论	(83)
第三节 荧光分析法的应用	(33)	第二节 高效液相色谱实验技术	(88)
一、基本原理和仪器	(33)	一、HPLC 装置	(88)
二、定量分析方法和应用	(36)	二、色谱分离方式	(91)
第三章 色谱分析法的应用	(38)	三、流动相的选择	(97)
第一节 柱色谱法和纸色谱法的应用	(39)	第三节 高效液相色谱的分析应用	(109)
一、柱色谱法的应用	(39)	一、分析前样品的预处理	(109)
二、纸色谱法的应用	(40)	二、色谱柱的保护	(110)
第二节 薄层色谱法的应用	(40)	三、应用实例	(110)
		第六章 其它分析方法的应用	(111)
		第一节 重量法的应用	(111)

一、重量法的应用概况	(111)	三、高效液相色谱法	(153)
二、重量法应用实例	(111)	第三节 其它定量分析方法	(159)
第二节 容量法的应用	(112)	一、紫外分光光度法	(159)
一、酸碱滴定法	(112)	二、极谱法	(159)
二、两相滴定法	(113)	三、重量法	(160)
三、其它容量法的应用	(114)	四、容量法	(160)
第三节 库仑滴定法的应用	(114)	第四节 定性分析	(160)
一、原理	(114)	一、化学定性	(160)
二、库仑滴定装置	(116)	二、色谱定性 ^[1~4]	(161)
三、在中药分析中的应用	(117)	三、显微定性	(163)
第四节 极谱分析法的应用	(119)	第九章 香豆素分析	(164)
一、常规直流极谱的基本原理	(119)	第一节 结构、分布及理化性质	(164)
二、脉冲极谱的基本原理	(121)	一、结构类型与分布 ^[1,2]	(164)
三、在中药分析中的应用	(125)	二、理化性质	(165)
第五节 体内中药分析测定	(127)	第二节 主要定量分析方法	(166)
一、生物利用度的评价方法	(127)	一、荧光分光光度法	(167)
二、中药的化学成分体内代谢	(128)	二、薄层色谱法	(167)
三、样品种类与采制	(129)	三、紫外分光光度法	(168)
四、常用的测定方法	(129)	第三节 其它定量分析方法	(169)
五、应用举例	(130)	一、比色法	(169)
第七章 挥发油分析	(132)	二、纸色谱法	(169)
第一节 结构、分布及理化性质	(132)	三、极谱法	(170)
第二节 主要定量分析方法	(133)	四、气相色谱法	(171)
一、气相色谱法	(133)	五、高效液相色谱法	(171)
二、薄层色谱法	(139)	第四节 定性分析	(173)
第三节 其它定量分析方法	(140)	一、化学定性	(173)
一、挥发油总量测定(蒸馏法)	(141)	二、薄层色谱定性	(173)
二、化学法	(141)	三、纸色谱定性	(174)
三、紫外分光光度法	(142)	四、气相色谱定性	(175)
四、容量法	(142)	五、高效液相色谱定性	(175)
五、极谱法	(142)	六、显微定性	(175)
六、高效液相色谱法	(142)	第十章 强心甙分析	(177)
第四节 定性分析	(143)	第一节 结构、分布及理化性质	(177)
一、化学定性	(143)	一、基本结构类型	(177)
二、色谱定性	(144)	二、强心甙的分布	(178)
三、显微定性	(145)	三、理化性质	(180)
第八章 蒽醌分析	(146)	第二节 主要定量分析方法	(182)
第一节 结构、分布及理化性质	(146)	一、比色法	(182)
一、结构类型与分布	(146)	二、高效液相色谱法	(186)
二、理化性质	(147)	第三节 其它定量分析方法	(187)
第二节 主要定量分析方法	(148)	一、荧光法	(187)
一、比色法	(149)	二、紫外分光光度法	(188)
二、薄层色谱法	(151)	三、极谱法	(189)

四、薄层扫描法	(189)	第四节 定性分析	(220)
第四节 定性分析	(190)	一、化学定性	(220)
一、化学定性	(190)	二、色谱定性	(221)
二、色谱定性	(190)	三、显微定性	(222)
三、显微定性	(191)	第十三章 生物碱分析	(224)
第十一章 黄酮分析	(193)	第一节 理化性质及提取分离	(225)
第一节 结构、分布及理化性质	(193)	一、理化性质	(225)
一、结构类型与分布	(193)	二、生物碱的提取	(226)
二、理化性质	(195)	三、生物碱试样的精制	(227)
第二节 主要定量分析方法	(197)	第二节 主要定量分析方法	(228)
一、比色法	(197)	一、高效液相色谱法	(228)
二、紫外分光光度法	(198)	二、比色法	(234)
三、薄层色谱法	(199)	三、薄层色谱法	(235)
四、高效液相色谱法	(200)	第三节 其它定量分析方法	(237)
第三节 其它定量分析方法	(200)	一、其它比色法	(237)
一、荧光法	(200)	二、紫外分光光度法	(237)
二、非水滴定法	(200)	三、重量法	(237)
三、络合滴定法	(201)	四、容量法	(238)
四、电化学方法	(201)	五、气相色谱法	(239)
五、放射免疫分析法 ^[99]	(202)	六、极谱法	(239)
六、TLC-差示动力学方法 ^[41]	(202)	第四节 定性分析方法	(240)
第四节 定性分析	(203)	一、生物碱定性分析的主要目的	(240)
一、化学定性	(203)	二、含生物碱中药的定性鉴别	(240)
二、薄层色谱定性	(203)	三、生物碱成分的鉴别	(242)
三、纸色谱定性	(205)	四、生物碱色谱	(242)
四、显微定性	(206)	五、显微定性	(244)
第十二章 皂甙分析	(208)	第十四章 其它类化学成分分析	(247)
第一节 结构特征、分布及理化性质	(208)	第一节 氨基酸分析	(247)
一、甾体皂甙的结构特征及分布	(208)	一、常用氨基酸分析方法	(247)
二、三萜皂甙的结构特征及分布	(210)	二、含氨基酸常用中药分析实例	(250)
三、皂甙的理化性质	(211)	第二节 蛋白质分析	(251)
第二节 主要定量分析方法	(212)	一、用蛋白质电泳分析沙苑子及其混淆品	(252)
一、薄层色谱法	(212)	二、贝母属植物新鲜鳞茎同工酶谱分析	(253)
二、比色法	(215)	第三节 多糖分析	(254)
三、高效液相色谱法	(216)	一、黄芪多糖的含量测定	(255)
第三节 其它定量分析方法	(218)	二、石斛多糖的含量测定	(255)
一、气相色谱法	(218)	第四节 有机酸分析	(257)
二、紫外分光光度法	(219)	一、金银花中有机酸的分析	(258)
三、极谱法	(219)	二、马兜铃中有机酸的分析	(259)
四、酸碱滴定法	(219)	第五节 环烯醚萜类分析	(259)
五、库仑滴定法	(219)	一、地黄中环烯醚萜甙的分析	(260)
六、重量法	(220)	二、梔子中环烯醚萜甙的分析	(261)

三、龙胆中裂环烯醚萜甙的分析	(262)	二、中药制剂分析存在的问题	(292)
第六节 木脂素类分析	(264)	三、中药制剂分析的方法	(295)
一、五味子中木脂素类成分的分析	(264)	四、中药制剂的一般程序	(296)
二、厚朴中木脂素类成分的分析	(266)	五、各类剂型的一般质量控制	(296)
第十五章 动物药分析	(269)	第二节 中药制剂的定性分析	(297)
第一节 概述	(269)	一、理化定性分析	(297)
第二节 常用动物类中药分析实例	(269)	二、色谱定性分析	(300)
一、牛黄、熊胆分析	(269)	三、显微定性分析	(305)
二、麝香分析	(276)	第三节 中药制剂的定量分析	(307)
三、蟾酥分析	(279)	一、比色法	(307)
第十六章 矿物药分析	(284)	二、分光光度法	(310)
第一节 概述	(284)	三、薄层色谱法	(316)
一、矿物药的特点	(284)	四、气相色谱法	(319)
二、矿物药的分类	(284)	五、高效液相色谱法	(321)
三、矿物药的分析方法	(285)	六、容量法	(324)
第二节 矿物药的常用理化分析方法	(285)	七、其它定量分析方法	(327)
一、容量法	(285)	第四节 中药制剂的稳定性	(328)
二、重量法	(287)	一、影响中药制剂稳定性的因素	(328)
三、红外分光光度法	(287)	二、中药制剂稳定性考察的基本要求	(329)
四、热分析法	(288)	第十八章 中药质量标准的制订	(332)
五、其它理化分析方法	(289)	第一节 概述	(332)
第三节 常用矿物药含量测定实例	(289)	一、质量标准的特性	(332)
第十七章 中药制剂分析	(291)	二、质量标准制订的前提	(333)
第一节 中药制剂分析概况	(291)	第二节 中药质量标准的内容	(335)
一、中药制剂的历史沿革和中药制剂分析	(291)	一、中药质量标准的内容	(335)
的任务	(291)	二、质量标准起草说明	(347)

第一章 绪 论

第一节 中药分析学的内涵

一、中药分析学的确立和性质

中药是我国医药宝库中的重要组成部分，是几千年来我国人民防治疾病的重要武器，有着悠久应用历史。中药品种繁多，天然药源丰富，在国际上享有很高的声誉。为了保证中药用药的安全、可靠、合理、有效，鉴定中药的真伪优劣、控制中药及其制剂的质量是至关重要的。

这里所讲的“中药”是广义的，不仅包含中医传统理论所讲述、在历代中医书籍或本草文献中所记载的中药，还包括民间用的草药、少数民族药物、国外民间用药、其它天然产物，以及用中药作成的制剂（在中国称为中成药）。另外随着人们对自身保健的重视和“回归自然”的寻求，含有中药（天然产物）的产品不断涌现，如保健食品、保健用品、香料、色素、天然物化妆品、药膳等，这些也给中药研究增添了新的内容。

对于中药质量的分析控制研究，自有中药以来即有之，如相传的神农尝百草即为一例。南北朝陶弘景的《神农本草经集注》中就有对药用植物的鉴别，如对白术、苍术的区别，曰“术有两种，白术叶大有毛而作桎，根甜而少膏，可做丸散用。赤术叶细而无桎，根少的而多膏，可作煎用。”明代官修本草《本草品汇精要》中，在各药中均记有质（质地和形态）、色（药材颜色）、味（药材气味）、代（代用品种）、膺（伪品和真、伪品的鉴别方法）等项目。可以看出早期的中药分析研究主要为外形，气味等外观指标的鉴别。

随着时代和科学的发展，人们对客观事物的认识在不断深化，对于中药质量的分析研究也逐步进入内在指标的分析阶段，其它学科的分析方法和手段相继被引入，如着眼于组织细胞结构和内含物形态的显微分析；利用天然产物中所含化学成分的特征和有关化学反应的化学分析；采用现代分析测试仪器和方法进行的仪器分析；使用生物、生化手段进行的药物构效关系及体内中药分析；应用计算机技术开展的计算分析等等。这一切促使中药的分析研究整体水平达到了一个全新的高度。

近数十年，特别是近十几年，国内外对天然药物的分析研究取得了突飞猛进的进展。中药分析亦是如此，如《中华人民共和国药典》（1990年版）一部就收载有分光光度法、薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法等现代分析方法。国内外许多杂志，如国内的《药学学报》、《中草药》、《中国药学杂志》、《中国中药杂志》、《中成药》、《中药材》、《药物分析杂志》等，国外的《Planta Medica》、《Journal of Natural Products》、《Phytochemical Analysis》、《Analytical Chemistry》、《Journal of Chromatography》、《Phytochemistry》、《Chemical & Pharmaceutical Bulletin》、《药学杂志》（日）、《生药学杂志》（日）等都发表了大量有关中药及天然药物分析的论

文。此外，有关中药分析方法或某一类中药分析的论著也不断出版，如《中药材粉末显微鉴定》、《中药材薄层色谱鉴别》、《薄层色谱法和薄层扫描法》、《高效液相色谱在中药分析中的应用》、《矿物药分析》、《中成药分析》、《中药制剂分析》、《汉方制剂分析》、《生药分析》等。

以上研究内容几乎包括了中药质量分析的各个方面。从研究对象来看，绝大部分常用中药和近年来出现的疗效显著的天然药物都有分析内容的报道，例如人参、甘草、大黄、黄连、牛黄、麝香等常用中药分析论文都多达数百篇。从分析方法看，众多的分析方法都被采用，从性状分析、显微分析到仪器分析、体内中药分析、计算机分析等。中药制剂分析方面更是百花齐放。这些众多的研究成果向人们展示了这个领域光辉的未来，同时也为中药分析学这门学科的建立提供了坚实的基础和先决条件。

这门学科经过人类几千年的摸索探求，尤其是近数十年的发展提高，已取得长足进步，迫切需要使之条理化、系统化、科学化。在这样的形势下，中药分析学这一学科的确立自然就是水到渠成之事了。

中药分析学(Analysis Science of Chinese Materia Medica)是利用物理、化学、物理化学、生物学、药理学、生物化学及其他相关的方法和技术研究分析中药(天然药物)、中药制剂及其有关联产品质量的一门科学，亦可称为生药分析学(Pharmacognostical Analysis)或天然药物分析(Analysis of Natural Medicinal Products or Analysis of Crude Drugs)。

中药分析学和其它姐妹学科，如药用植物学、中药鉴定学、中药化学(天然药物化学)、中药制剂学、中药药理学等一样，同为中药学科的分支学科。它除了研究中药的质量外，还为相关学科的研究提供必要的基础和服务，共同为中药学的发展和提高做出贡献。从另一个角度看，中药分析学也可以视为药物分析学的一个分支学科，所不同的仅是分析对象，一个是化学药物，一个是天然药物，当然在分析中西结合药物时，则需要两者结合应用。

二、中药分析学的研究内容和主要任务

中药分析学的研究内容有以下几方面：

(1) 鉴别中药真伪，解决品种混乱问题。我国中药品种繁多，明代李时珍撰写的《本草纲目》已有 1892 种，《中药大辞典》收载有 5767 种，而目前全国正在使用的中草药，估计在万种以上，如此繁杂的品种，由于历代本草记载，地方用药习惯不同，类似品、代用品和民间用药的不断涌现，以及同科属来源的中药外形相似等原因，使中药品种混乱现象普遍存在。有关调查表明，我国中药中品种较确切的仅有 135 种。鉴别中药真伪的方法和手段有多种，如性状鉴定、显微鉴定、生物检定等，中药分析(主要是理化鉴定)也是方法之一，可通过化学成分的分析研究确定中药真伪，解决品种混乱问题。

(2) 定性分析检查，提高中药鉴定水平。过去中药鉴定，常以直观的方法，凭经验进行，而现在对中药采用定性分析方法越来越多，不少已收载至药典或其它质量标准中，如泡沫试验、化学显色反应、沉淀反应、荧光观察、薄层分析定性检查等，提高中药鉴定水平。

(3) 定量分析的应用，更好地控制中药质量。中药的定量分析，能使中药的优劣得到确切和客观的指标。定量分析常强调要分析中药的有效成分，通常把具有生物活性并有医疗作用的化学成分者称为有效成分或主成分。如生物碱类、黄酮甙类、蒽甙类、强心甙类、皂甙类、挥发油类、香豆素类、鞣质类以及多糖、氨基酸等，中药中一些生物活性不显著成分者称为辅成分，如树脂、色素、无机盐等，但这种区分是相对的。另外所谓有效，也并不能完全代表中药的疗效。由于中药种类多，所含化学成分复杂，还有不少中药未作深入研究，对

其所含有效成分了解甚少，故也可采用有效部位定量，另外也可选用专属性化学成分的分析，作为鉴定的指标。

(4) 对不同药用部位及生长年限、采收、加工炮制、贮藏等环节的质量分析，可用于指导生产。

(5) 通过化学成分分析，寻找新药源。一般来说，同科属植物中，往往含有相类似的成分，具有类同的生物活性。利用定性、定量方法，可以从中寻找更优良的生药，或原生药的代用品。另外不同科属生药如具有相同成分，也可以开发利用。

(6) 配合药理、生化测试，推动药物研究。现已陆续有中药药物代谢动力学及中药体内分析的研究报道，中药分析已成为药物研究工作者必备的手段。

(7) 应用传统的中医药理论和现代的分析方法相结合，对中药制剂进行质量控制的研究，是中药制剂全面质量管理的重要环节。对于其它的含有中药或由中药制取的产品（如保健品、香料、色素等）的质量分析，也是中药分析研究的一个新领域。

中药分析学作为一门新学科，在理论体系、研究内容和实验方法等方面都有待于完善、充实和提高。对于目前的研究目标，我们认为应着重强调以下几点：

(1) 着重强调对中药及其制剂中所含有效成分或主要化学成分的研究。这是因为化学成分是药物活性的物质基础，中药之所以有效，是由于其中所含的化学成分参与了机体的生理、生化变化，也就是说它含有能起治疗作用的有效物质。对于化学成分的活性及构效关系的深入研究必将为中药的质量控制提供客观而具体的指标。

(2) 着重强调定量分析研究。在进行中药分析时，一般用定性分析来鉴别中药的真伪，用定量分析来评价中药的质量，而后者更为重要。因为中药中有效成分的多少与中药质量的优劣有直接关联，而且有生理活性的成分只有达到一定量才能确保药效，如口服制剂和注射剂只有达到一定的血药浓度才有效。另外含剧毒成分的中药，控制其剧毒成分的含量，则是保障临床用药安全、有效的关键步骤。

(3) 着重强调现代分析方法的应用。中药中所含的化学成分的复杂程度远非西药所能比，由多味中药组成的复方中药制剂更是如此。采用经验分析或经典分析方法很难完成这一复杂的分析任务，这也是中药分析鉴定工作长期以来进展不大的主要原因。现代分析方法则为这个问题的解决提供了有效的分析武器，故在中药分析中多种现代分析方法，如光谱分析法、色谱分析法、电化学分析法、计算分析等都大有用武之地。

(4) 着重强调多学科手段对中药的综合分析研究。中药是一个复杂的物质组合，而所作用的人体内环境则更为复杂的靶向，要想全面评估中药质量，除了对化学成分等因素进行静态分析外，还需配合药理、生物、生化、临床等进行中药的动态分析，为中药的研究提供更丰富、可靠的科学依据。

第二节 中药分析课程的主要内容和要求

中药分析学是中药学专业（包括中药鉴定、中药制剂等专业）教学计划中的一门专业课，是在已学过有机化学、分析化学、生药学、中药鉴定学、天然药物化学等课程的基础上进行的。本课程主要围绕中药的品质评价、质量控制问题组织教学。

讲授的内容主要有以下方面：药典检测项目及经典方法（重量法、容量法）的应用；光

谱分析法（可见紫外分光光度法、红外分光光度法等）的应用；色谱分析法（薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法）的应用；常用植物药所含化学成分分析（蒽醌类、黄酮类、香豆素类、皂甙类、强心甙类、挥发油类、生物碱类等）；动物类中药分析；矿物类中药分析；中药制剂分析；中药及中药制剂质量标准的制订；各国药典有关天然药物（生药）的收载内容及分析方法的比较等。

中药分析学是一门综合性应用学科，通过本课程的学习，要求学生树立完整、牢固的中药质量观念，掌握常用的质量分析方法和常用中药的质量分析；能够根据常用中药化学成分的性，选择和设计分析方法；对中成药及其它复方制剂能综合分析，能起草中药及中成药质量标准；配合其它课程学习，将学生培养成具有一定独立工作能力的中药质量分析和质量管理人才。

本课程的基本要求：

- (1) 掌握常用检测分析方法在中药分析工作中的应用。
- (2) 掌握中药主要活性成分类型的分析方法，能针对中药的主要化学成分的结构、理化特征，设计有效的分析方法。
- (3) 掌握常用中药（中国药典收载或有效成分较明确的中药）的质量标准及分析方法，能胜任中药的质量分析工作。
- (4) 掌握中药制剂的分析方法。
- (5) 了解中药质量标准的制订方法及国外药典中天然药物的质量标准。
- (6) 了解常用分析检测方法和技术在中药分析应用中的动向和进展。

第三节 国内外药典有关天然药物分析的比较

药典是国家对药品质量标准及其检验方法所作的技术规定，是药品生产、供应、使用、检验和管理部门共同遵循的法定依据。药典收载品种的审定和质量控制，直接关系到全国人民的健康。因此，国家药典必须根据本国医药卫生事业的现状和发展，认真遴选和收载防病治病必须的疗效确切的品种，并规定它的质量要求和准确、灵敏、快速的科学检验方法，以保证人民用药的安全有效。同时，药典也反映出一个国家的药品生产和医药科学水平。我国药典收载药品种类中，中药材和成方制剂（中成药）是重要的组成部分，这是我国药典的一个特点。

一、药典发展概况

我国历史上记载药物的著作，大多称为“本草”。唐显庆四年（公元659）颁布的《新修本草》，是我国最早的药典，也是世界上最早的药典，比欧洲1498年出版的《佛罗伦斯药典》要早800多年，比欧洲第一部全国性药典《丹麦药典》早1100多年。《新修本草》有正文20卷，目录一卷，另加药图25卷，图经7卷，共53卷，收载药物844种，此书系由唐高宗指定大臣苏恭、李勣、长孙无忌等22人集体编纂后印行公布。

宋代《太平惠民和剂局方》是太平惠民和剂局的药方，由陈师文等编纂校正，于绍兴二十一年（公元1151）成书，以后又经增添。此书有处方788种，依主治病症分作10类，每类作1卷，共10卷，另有局方总论3卷，叙述药物的性味、修治、禁忌等，此书是宋代以来著

名方书，对国外的影响也较大。如日本的药典一直称“药局方”。

本世纪，1931年编印了《中华药典》。新中国成立后编制出版了《中华人民共和国药典》1957年版、1963年版、1977年版、1985年版、1990年版。现正开始编订下版药典（1995年版）。

在欧洲各国，首先出现的是地方性药典。《佛洛伦斯药典》是由意大利佛洛伦斯医科大学所编纂。《丹麦药典》是第一部全国性药典。此后其它国家相继出版药典，列举如下：

药典名称	初版年代	药典名称	初版年代
《丹麦药典》	1772	《德意志药典》	1872
《瑞典药典》	1775	《墨西哥药典》	1873
《西班牙药典》	1794	《葡萄牙药典》	1876
《奥地利药典》	1812	《日本药局方》	1886
《法兰西药典》	1818	《意大利药典》	1892
《芬兰药典》	1819	《阿根廷药典》	1898
《美利坚药典》	1820	《巴西药典》	1929
《荷兰药典》	1851	《土耳其药典》	1930
《比利时药典》	1854	《南斯拉夫药典》	1933
《挪威药典》	1854	《捷克药典》	1947
《罗马尼亚药典》	1862	《埃及药典》	1953
《不列颠药典》	1864	《印度药典》	1955
《瑞士药典》	1865	《国际药典》	1951
		(世界卫生组织编)	
《俄罗斯药典》	1866	《欧洲药典》(1~3卷)	1969~1975
		(欧洲共同体编)	
《匈牙利药典》	1871		

二、药典收载的天然药物的比较与分析

《中华药典》(1931)：收载的中药寥寥无几，只有大黄、甘草、薄荷、龙胆等数种，都是作为西医处方应用的制剂原料药。

《中华人民共和国药典》(简称《中国药典》)1953年版：收载中药的范围很窄。只有大黄、半夏、甘草、苦杏仁、桂皮、麻黄、黄连、远志、龙胆、薄荷、槟榔等20多种。除了甘草有剂量外，其它只用作为制剂的原料药，连最常用的当归、黄芪、党参等均未收载。

《中国药典》1963年版：分一二两部。一部收载了常用的中药材446种及中药成方制剂197种。这是药典中增收中药及其制剂在数量上的飞跃，反映了我国医药特点和用药状况，不足点是缺少鉴别品质和检验质量的科学内容。

《中国药典》1977年版：一部收载药材733种，其中包括了一定数量的草药和少数民族药材，增加了鉴别品质的规定，例如有显微鉴定的267种，占36.4%；有理化鉴别的267种，占36.4%；有含量测定的23种，占3.1%；有浸出物测定的2种，占0.3%。收载中成药(丸

散类)共220种,其中有显微鉴别的124种,占56%;有显微和理化鉴别的60种,占27%;有理化鉴别的13种,约占6%。从保证药材和中成药的真实性来看,较之1963年版有了很大提高,尤其是中成药增加了显微鉴定,填补了鉴别项目空白,这是国外药典所少见的。这版药典还增收了中草药的提取物、有效成分及其制剂(片剂、注射剂、冲剂、合剂、酏剂等)约150种。

《中国药典》1985年版:对一些少常用,疗效不确切的药物进行了调整,一部共收载中药材446种,其中植物药325种,占72.9%;动物药37种,占8.3%;矿物药19种,占4.3%;其它类65种,占14.5%。有理化鉴别项目的222种,占药材总数的49.8%;有理化检查项目的144种,占32.3%;有含量测定项目的63种,占14.1%,与1977年版药典比较,有理化鉴别检查项目的品种有很大提高,含量测定更是如此,而且分析方法也更先进。在含量测定中,挥发油测定11种,占含量测定项目总数的17.5%;重量法9种,占14.3%;容量法28种,占44.4%;分光光度法12种,占19.0%;薄层层析-分光光度法3种,占4.8%。

《中国药典》1990年版一部共收载784种,其中中药材、植物油脂等509种,中药成方及中药制剂275种。与1985年版相比,无论从中药材或中药制剂定性、定量方面都有很大改变,如高效液相色谱法在中药材定量分析中开始应用,已有4种生药的3种成分用此法测定;薄层色谱法的应用更加广泛,已逐渐成为中药材、中药制剂定性的主要方法。中药材中横切面显微定性的有136种,粉末显微定性的有147种,化学鉴别法的有177种,薄层色谱法的有81种,其它鉴别方法的70种,浸出物测定的25种,含量测定的82种;而中药制剂中有显微定性要求的178种,薄层定性的80种(137项),其它鉴定法定性的140种,含量测定的24种。

现将同时期外国药典收载天然药材的质量标准规定概况比较如下:

1. 《日本药局方》

第九改正《日本药局方》(1976)二部收载生药约110种,其中同时以粉末药品为名的50种。有显微鉴定内容的80种,约占72%;有理化鉴定的73种,约占66%;有含量测定的26种,约占24%;有浸出物测定的14种,约占13%。许多生药规定有杂质、灰分水分等检查。例如牛黄,规定有胆甾醇、胆汁酸、胆红素的理化鉴别,还规定了胆红素含量在12%以上,水分在10%以下。麝香作毛细管分析在紫外光下观察荧光,并规定纯度试验。黄柏规定小檗碱含量在1%以上。人参规定稀乙醇浸出物在14%以上,灰分在4%以下。大黄规定纯度检查土大黄甙,灰分10%以下,稀乙醇浸出物在30%以上。日本药局方也收载一些复方散剂,例如三黄末(散),系由大黄粉末、黄芩粉末和黄连粉末组成,但无鉴别内容。有些散剂是由生药粉末与化学药品组成,如龙胆粉末加碳酸钠。

《日本药局方》第十改正(1981)二部收载生药(包括细胞内容物、分泌物在内)119种,其中同时以粉末药品为名的有46种,生药的记载格式及内容,大体上与上版相似。

《日本药局方》第十一改正(1986, JP XI)和第十二改正(JP XII)收载的品种与第十改正品种无多大的变化,但质量要求在不断提高。以表1-1、表1-2可见,JP XI和JP XII收载生药的品种数及鉴别、纯度检查、含量测定的品种十分接近,但对含量要求和测定的具体方法变动较大。如蟾酥的含量测定,JP XI是用萃取重量法,而JP XII是用HPLC测定蟾蜍甾体的含量;JP XI中芍药、甘草无质量要求,而JP XII则要求用HPLC法测定芍药甙、甘草酸的含量。

表 1-1 [JPXI]和[JPXI]收载生药的质量控制比较

项目	[JPXI]		[JPXI]	
	数量	%	数量	%
收载总数	191		192	
鉴别	115	60.2	113	58.9
纯度检查	147	77.0	147	76.6
含量测定	19	9.95	14	7.29

表 1-2 [JPXI]与[JPXI]收载生药的鉴别方法比较

鉴别方法	品种数	
	[JPXI]	[JPXI]
薄层层析	44	38
呈色反应	72	72
沉淀反应	17	17
分光光度法	2	2
其它	19	19

从表中可看出,显色、沉淀反应等化学方法仍不失为有效的鉴别手段。具有专属性强、灵敏高的薄层色谱法被广泛采用,JP XI收载的生药增加了6种薄层色谱鉴别,即山椒、山椒末、车前草、橙皮、龙胆、龙胆末。

2. 《英国药典》

1973年版收载植物药(包括少数浸出物类)约30种,其中同时以粉末药为品名的有13种。收载的植物药基本上都有横切面和粉末特征,描写得比较详细,其它项目也较全面而简明。例如大黄规定有与土大黄的荧光区别,酸不溶性灰分,有机杂质,醇(45%)浸出物含量不少于35%。芦荟规定好望角芦荟的无水芦荟甙不少于30%。又如洋地黄叶及洋地黄粉,除规定检查酸不溶性灰分、有机杂质、水分外,还规定微生物污染的限度,即1克中不得检出大肠杆菌,10克中不得检出沙门氏菌。

1980年版《英国药典》增加生药近10种,品质及质量标志有所增加和更改。例如大黄增加了规定羟基蒽苷衍生物的含量以大黄酸计不得少于3%,并有含量测定方法;去掉了醇浸出物含量;鉴别项中增加了薄层层析的内容。好望角芦荟规定羟基蒽苷衍生物的含量以无水芦荟甙计不少于18%,库拉索芦荟不少于28%。洋地黄叶增加了规定总强心甙类的含量以洋地黄毒甙计不得少于0.3%,并有详细的含量测定方法;鉴别项中增加了薄层层析;删去了微生物污染的内容。

又《英国草药典》(British Herbal Pharmacopoeia),系英国草医协会科学委员会编订的。第一部(1976)收载草药129种,多是英国药典以外的生药,每种生药的记载格式,分药名、别名、定义、性状(描述)、治疗等项。“定义”项中包括来源、药用部分、采制加工、产地分布、植物形态特征和主要化学成分;“性状”项包括外形特征及气味,显微特征(几乎全是粉末或表面观)、薄层层析、纸层析(均列文献、无具体内容)、灰分;“治疗”项包括作用、适应症、特殊适应症、复合用药、制剂和剂量、注意(个别药有之)。从记载内容看,较一般药典详细,但缺质量标志的规定。

3. 《美国药典》

第19版(1975)收载的生药约10种,质量标准规定的较明确。例如吐根,先标明制备符合药用要求的粉末吐根;在来源中规定有3种商品吐根,即巴西吐根、尼加拉瓜吐根和巴拿马吐根;在性状项下较详细地描述了根的组织构造及与根茎的区别(注:外国药典一般把显微鉴别列入性状项目);规定地上茎不得超过5%,异性有机物不超过5%;规定了吐根总醚溶性生物碱含量不少于2%,其中含吐根碱和吐根酚碱一起不少于90%,吐根酚碱的含量相等或不多于吐根碱的两倍,并分别记载了吐根碱和吐根酚碱含量测定方法,吐根作为原料药,无剂量。

粉末吐根系供制备吐根糖浆用,在性状项下较详细地描述了粉末的显微鉴别特征,规定

了总醚溶性生物碱不少于1.9%和不多于2.1%，测定方法同吐根，粉末吐根亦不记载剂量。

吐根糖浆规定每100ml含不少于123mg，不多于157mg的吐根总醚溶性生物碱，测定方法同吐根，规定含乙醇量为1%~2.5%，一般剂量每次15ml，对用法有详细说明，并注明不能与吐根流浸膏相混淆，后者强14倍。

《美国药典》20版（1980）、21版（1985）收载生药均10多种，内容与19版药典相似，例如吐根、粉末吐根糖浆的生物碱含量规定未变。

4. 《苏联药典》

第10版（英文版）收载植物药52种，品种大多同我国药典，或是我国有生长的同属植物。质量控制比较全面，其中有显微鉴别内容（横切面以及大多还有粉末特征）的48种，占92%。在大黄的纯度试验中，有检查黑海大黄（即土大黄）、土大黄甙的试验，并规定醇溶性浸出物不少于33%，水分不多于12%，总灰分不多于8%，醇不溶性灰分不多于1%，有机杂质不多于0.5%，根及根茎断面黑色者不得多于5%。指出了辽东槲木、刺五加、刺参与人参的区别，并规定70%乙醇浸出物不少于20%，根表面变暗色及棕色者不得多于10%。对贮藏及包装容器有较详细的规定。

5. 《欧洲药典》

第2部（1971）收载了一些植物药，标准规定比较具体，大多应用薄层层析法进行检定。例如甘草，显微观察描述较详，粉末特征较明确，规定了灰分、酸不溶性灰分的限度，水浸出物不少于25%，并采用薄层层析法检查甘草次酸，用显微化学法检查用姜粉末着色的甘草。

从以上几个药典的粗略比较，在鉴别生药真实性方面大体相仿，都是采用性状、显微（组织、粉末）、理化试验等手段，水平比较接近，在纯度要求和质量检定方面，外国药典比较全面、具体。

第四节 中药分析工作实施程序

中药分析工作的实施程序一般为取样、供试溶液的制备、鉴别与检查、含量测定等。

一、取样

1. 药材取样法

药材取样法是指选取检测用药材样品的方法。分析任何药品都有取样问题。取样虽很简单但很重要。要从大量的样品中取出少量样品进行分析，要考虑到取样的科学性、起初真实性和代表性，否则将直接影响到检测结果的正确性。因此，取样的基本原理则应是均匀、合理。对中药材下述环节应予以重视。

1.1 取样前，应注意品名、产地、规格等检查包装的完整性，有无水迹、霉变。

1.2 从同批药材包件中抽取检测用样品，原则应是：药材总包件数在100件以下，取样5件；100~1000件，按5%取样；超过1000件的，超过部分按1%取样，不足5件或贵重药材，逐件取样。

1.3 对破碎的，粉末状的或大小在1cm以下的药材，可用采样器取代，每件至少在不同部位抽取2~3份样品；包件少的抽取总量应不少于实验用量的3倍；包件多时，每包件取样量一般是普通药材100~500g；粉末状药材25g；贵重药材5~10g；个体大的药材要根据实际

情况制取。

1.4 将取得样品混合均匀,即为总样品,可采用四等分法反复数次直至最后剩余量足够试验为止,即为平均样品量,平均样品量一般不得少于实验所需要的3倍,即1/3供实验分析,1/3供复核,1/3则为留样保存,保存期至少一年。

2. 中药制剂取样法

各类中药制剂取样量至少够3次检测的用量,贵重药可酌情取样。

2.1 粉状中药制剂(散或颗粒剂)一般取样100g,可在包装的上、中、下3层或间隔相等部位取样若干。将取出的供试样品混匀,然后按“四分法”从中取出所需供试量。

2.2 液体中药制剂(口服液、酏剂、酒剂、糖浆),一般取样数量200ml,同时须注意容器底是否有沉渣,如有应彻底摇匀,均匀取样。

2.3 固体中成药(丸剂、片剂)一般片剂取量200片,未成片前已制成颗粒可取100g。丸剂一般10丸。胶囊按药典规定取样不得少于20个胶囊,倾出其中药物并仔细将附着在胶囊上的药物刮下,合并,混匀称定空胶囊的重量,由原来的总重量减去,即为胶囊内药物的重量,一般取样量100g。

2.4 注射液取样要经过2次,配制后在灌注、熔封、灭菌前进行一次取样,经灭菌后的注射液须按原方法进行,分析检验合格后方可供药用。已封好的安瓿取样量一般为200支。

2.5 其它剂型的中药制剂,可根据具体情况随意抽取一定数量作为随机抽样。

二、供试溶液的提取

中药及中药制剂所含的化学成分种类较多,为了鉴别测定其中的有效成分或主成分,必须尽可能地排除无效成分和非检测成分的干扰,以提高分析的准确度和灵敏度。选用适当的方法和试剂进行得分析样品的提取和分离,制备成可进行有效分析的供试溶液,是中药分析成败的关键步骤之一。

1. 溶剂提取法

选用适合的溶剂将中药材和中成药中的待测成分溶出的方法称溶剂提取法。所谓适合的溶剂就是对待测成分溶解度大,对不需要的成分溶解度小或不溶的溶剂。

中药中的化学成分在溶剂中的溶解度与溶剂性质有关,一般遵循“相似相溶”的原则。通过对待测主成分的结构分析来选用合适的溶剂。如甙类比其甙元的亲水性强,甙往往由于分子中结合多个糖分子,羟基数目多,故有较强的亲水性,可选用极性较强的溶剂提取,而甙元则为亲脂性强的化合物,较多用极性小的溶剂提取;游离生物碱大多为亲脂性化合物,如提取,多用极性小的溶剂,而游离生物碱与酸结合盐后,能离子化,就具有亲水的性质,提取溶剂的极性也应增强。

一般选择溶剂时,要求溶剂对待测成分溶解度大,而杂质溶解度小;所选择溶剂不能与中药中待测成分起化学变化;溶剂要求易得,使用安全。

1.1 常用提取溶剂:常用的提取溶剂按极性大小可分为3类:极性溶剂、非极性溶剂和中等极性溶剂。

(1) 极性溶剂:水是典型的极性溶剂,它能溶解离子型成分,如生物碱盐、有机酸盐及其它成分(如糖、糖甙、淀粉、蛋白质、氨基酸、多羟基化合物、鞣质和无机盐等)。为了增加某些成分的溶解度,还可以采用酸水或碱水作为提取溶剂。水虽然价廉、安全,但水提取液中杂质较多,给进一步分离带来许多麻烦,往往因泡沫或粘液很多,浓缩也很困难。此外,