

• 药物分析 •

薄层扫描法测定降粘活血饮中大黄素的含量

柴佩华(上海雷允上药业有限公司,上海 200062)

摘要 目的: 研究测定降粘活血饮中大黄素含量的方法。方法: 采用薄层扫描法对降粘活血饮中有效成分大黄素进行含量测定。结果: 测得每克降粘活血饮粉末中的大黄素平均含量为 0.70mg。结论: 该法快速简便, 准确可靠, 可作为降粘活血饮质量控制指标。

关键词 降粘活血饮; 薄层扫描法; 大黄素

中图分类号: R927.2 文献标识码: A 文章编号: 1006-0111(2004)01-0026-03

Determination of emodin in Jiangnianhuoxueyin by TLC-scanning

Chai Pei-hua(Shanghai Leiyunshang Pharmaceutical Co. Ltd, Shanghai 200062, China)

ABSTRACT Objective: To develop a method for determining the contents of emodin in Jiangnianhuoxueyin. **Methods:** The emodin in Jiangnianhuoxueyin was determined by TLC-scanning. **Results:** The average content of emodin in Jiangnianhuoxueyin's powder was 0.70mg/g. **Conclusion:** This method can be used to control Jiangnianhuoxueyin's quality with the advantage of simplicity, rapidity, accuracy and reliability.

KEY WORDS Jiangnianhuoxueyin; TLC scanning; emodin

降粘活血饮由大黄、银杏叶、沙苑子、茶叶组成, 具有活血化瘀、降低血粘度, 改善血液循环的功效, 用于瘀血内阻引起的胸痹、眩晕、胸闷、乏力等。本品中大黄为君药, 主要含蒽醌类化合物, 如大黄素、大黄酚、大黄酸等, 能起到泻热毒、破积滞、行瘀血之功效^[1]。有关大黄素有效成分含量测定方法的报道较多, 有比色法、薄层-紫外分光光度法、薄层扫描法^[2]、HPLC 法等, 大黄中以大黄素较稳定且易于检测, 故本文旨在应用薄层扫描法测定降粘活血饮中大黄素的含量作为质量控制标准。并且经方法学考察, 认为该方法较简便, 准确可靠, 重复性好。

1 仪器与材料

CS-90 型薄层扫描仪(日本岛津), 定量毛细管(美国 Drummond Scientific Co), 硅胶 G 薄层板(中国烟台科技工业研究所)。试剂: 甲醇、盐酸、氯仿、苯、醋酸乙酯、冰醋酸均为分析纯, 大黄素对照品(中国药品生物制品检定所), 降粘活血饮(上海雷允上药业有限公司, 批号: 20000507, 20000508, 20000509)。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备^[2] 取本品 2g, 精密称定,

置具塞锥形瓶中, 精密加甲醇 50mL, 密塞, 称定重量, 加热回流 30min, 放冷, 称定重量, 用甲醇补足减失的重量, 摇匀, 滤过, 精密量取续滤液 25mL, 置 100mL 圆底烧瓶中, 挥去甲醇, 残渣加水 20mL, 加盐酸 2mL, 超声处理 5min, 再加氯仿 20mL, 加热回流 1h, 冷却, 移置分液漏斗中, 用少量氯仿洗涤容器, 并入分液漏斗中, 分取氯仿层, 水层再用氯仿振摇提取 3 次, 每次 10mL, 合并氯仿液, 挥去氯仿, 残渣加甲醇溶解, 移置 10mL 量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 作为供试品溶液。

2.2 对照品溶液的制备 取大黄素对照品, 加甲醇制成每 1mL 含 0.15mg 的溶液, 作为大黄素对照品溶液。

2.3 薄层扫描测定方法 分别吸取供试品溶液 3 μ L, 对照品溶液 1 μ L 与 2 μ L, 交叉点于同一硅胶 G 薄层板上, 以苯-醋酸乙酯-冰醋酸(15:5:0.3)为展开剂, 展开, 取出、晾干, 置薄层扫描仪中扫描测定含量。扫描条件: 单波长反射法锯齿扫描。检测波长 $\lambda = 445\text{nm}$ 。

2.4 线性关系的考察 精密吸取大黄素对照品溶液 1、2、3、4、5 μ L, 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以苯-醋酸乙酯-冰醋酸(15:5:0.3)为展开剂, 展开, 取出、晾干, 分别测定峰面积积分值。以峰面积积分值为纵坐标, 大黄素量为横坐标, 绘制标准曲线。试验数据见表 1。经线性回归, 得回归方程如下: $Y = 3.032X - 6.4$, $r = 0.9999$ ($n = 5$)

表 1 大黄素线性范围考察结果

	大黄素对照品溶液(μL)				
	1	2	3	4	5
$X(\mu\text{g})$	0.15	0.30	0.45	0.60	0.75
$Y(\text{峰面积积分值})$	443	912	1363	1798	2274

结果表明, 大黄素在 0.15~ 0.75 μg 范围内与吸收峰峰面积积分值呈良好的线性关系。

2.5 稳定性试验 通过对同一样品在一段时间内的含量测定来考察其稳定性。精密吸取一定量的同一供试品点于同一硅胶 G 薄层板上, 依法展开, 取出, 晾干后开始扫描, 测定峰面积积分值并计算含量, 而后每隔 30min 测定 1 次, 结果表明, 样品中大黄素在 4h 内测定基本是稳定的。

2.6 精密度试验

2.6.1 同板精密度试验 精密吸取同一供试品溶液 5 份, 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 依法展开, 测定峰面积积分值依法计算含量, 结果见表 2。

表 2 同板精密度试验结果

	供试品编号					\bar{x}	RSD (%)
	1	2	3	4	5		
峰面积积分值	502	505	499	498	493	499.4	
含量(mg/g)	0.63	0.63	0.62	0.62	0.62	0.62	0.88

结果表明, $RSD < 3\%$, 本法精密度好。

2.6.2 异板精密度试验 精密吸取同一供试品溶液, 分别点于不同硅胶 G 薄层板上, 且同一薄层板上点若干点, 依法展开, 测定峰面积积分值依法计算含量, 结果见表 3。

表 3 异板精密度试验结果

	供试品编号						\bar{x}	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6		
平均峰面积积分值	462.8	464.5	492	509	489.4	480	482.9	
含量(mg/g)	0.64	0.61	0.63	0.64	0.62	0.64	0.63	2.00

结果表明, $RSD < 3\%$, 本法精密度较好。

描测定 6 次, 结果见表 4。

2.6.3 仪器精密度 对同一个样品点连续反复扫

表 4 仪器精密度试验结果

	供试品编号						\bar{x}	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6		
峰面积积分值	570	571	569	570	570	570	569.8	0.13

结果表明, 该薄层扫描仪精密度好。

2.7 加样回收率试验 在已知含量的样品中, 精密加入一定量的大黄素对照品, 依法测定含量, 并计算加样回收率, 结果见表 5。其中平均回收率 $\bar{x} = 98.30\%$, $RSD = 1.46\%$ ($n = 6$)。

表 5 加样回收率试验结果

编号	取样量 (g)	样品中大黄素含量(mg)	大黄素添加量(mg)	测得量 (mg)	回收率 (%)
1	1.1021	0.7825	2.4001	3.0932	97.19
2	1.0411	0.7704	3.5019	4.1732	97.68
3	1.0699	0.6847	1.6100	2.3014	100.29
4	1.5712	1.1156	2.3910	3.4102	97.25
5	1.4690	1.0871	3.4700	4.4372	97.37
6	1.6012	1.0248	1.7002	2.7245	99.98

2.8 样品测定 分别吸取供试品溶液 3 μL , 对照品溶液 1 μL 与 2 μL , 交叉点于同一硅胶 G 薄层板上, 依法展开, 测定, 计算 3 批样品中大黄素的含量, 结果见表 6。其中最低值为 0.64mg/g, 最高值为

0.74mg/g。

表 6 供试品中大黄素含量测定结果

批号	大黄素含量(mg/g)	\bar{x} (mg/g)
20000507	0.71	
20000508	0.74	0.70
20000509	0.64	

3 讨论

3.1 曾用紫外分光光度法测定大黄素含量, 可简化操作, 但试后发现, 单大黄素和大黄酚标准液在测定时两者各自最大吸收峰中彼此相互干扰, 况且大黄药材中含此两种成分外尚含蒽醌类物质, 由于此方法成分干扰会使样品提取更复杂, 故不宜采用。薄层扫描法测定大黄素含量文献较多, 此方法较成熟, 有一定的可行性, 实验结果也表明了该方法的准确可靠且简便, 重复性好。

3.2 提取方法^[2-3] 采用甲醇提取, 盐酸水解, 氯仿萃取可得到总大黄素, 此外加入盐酸水解同时也加

入氯仿一起加热回流,使得有效成分解离出后立即被提取,提高了提取的完全性。

3.3 展开剂选择时曾比较了石油醚(60~90℃)-甲酸乙酯-甲酸(15:5:1)的上层溶液^[2]和苯-醋酸乙酯-冰醋酸(15:5:0.3)^[3,4]两种展开剂,前者对大黄酚有良好的分离效果,而对大黄素则较差,后者展开剂对大黄素的分离效果明显优于前者,故选用了后者作为展开剂。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典(上册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977. 102~108.
- [2] 中国药典 2000 年版. 一部 [S]. 2000: 18~19, 472~473.
- [3] 王仁英. 薄层扫描法测定化浊轻身颗粒中大黄素的含量 [J]. 中成药, 2000, 22(4): 269.
- [4] 刘玉珍, 钱本余, 弥升堂. 脂可清胶囊中有效成分测定 [J]. 中成药, 1991, 13(7): 16.

收稿日期: 2003-08-22

马应龙麝香痔疮膏质量标准的改进

孙德友¹, 李弘毅² (1. 武汉马应龙药业集团公司; 2. 湖北药检高等专科学校, 湖北 武汉 430064)

摘要 目的: 在现有基础上, 改进马应龙麝香痔疮膏的质量标准。方法: 对方剂中的珍珠进行显微鉴别, 对人工牛黄进行薄层鉴别, 对方剂中的冰片进行气相色谱含量测定。结果: 平均回收率 101.7%, RSD 0.92%。结论: 方法简便、快速、灵敏度高、重现性好, 可作为马应龙麝香痔疮膏质量标准项目。

关键词 马应龙麝香痔疮膏; 珍珠; 冰片; 气相色谱法

中图分类号: R92 文献标识码: A 文章编号: 1006-0111(2004)01-0028-03

Improvement on quality standard of musk hemorrhoids ointment

SUN De-you¹, LI Hong-tao² (1. Wuhan Mayinglong Pharmacy Co. Ltd; 2. Hubei Pharmacy and Clinic Laboratory College, Wuhan 430064, China)

ABSTRACT **Objective:** To improve the quality standard of musk hemorrhoids ointment on the present basis. **Methods:** The microscopical identification of pearl and TLC of artificial bezoar were carried out. The content of borneol was determined by GC. **Result:** The average recovery was 101.7%. RSD was 0.92%. **Conclusion:** The methods are simple, rapid, sensitive and good reproducibility. It is suggested that they be used for quality control of musk hemorrhoids ointment.

KEY WORDS musk hemorrhoids ointment; pearl; borneol; GC

马应龙麝香痔疮膏由武汉马应龙药业集团有限公司生产, 原质量标准收载于原部颁标准中药成方制剂第十六册^[1], 为了保证药品疗效, 更加科学有效地控制产品质量, 我们对质量标准进行了研究改进。改进后的标准增加了珍珠和人工牛黄的鉴别项以及冰片的含量测定。

1 仪器和试剂

3420 型气相色谱仪(北京分析仪器厂)采用氢火焰离子检测器, 超声波发生器(上海超声波仪器分析厂)。冰片、胆酸、猪去氧胆酸对照品均为中国生物制品检定所提供, 萘、环己烷、氯仿、95%乙醇等溶剂均为分析纯。

2 质量控制

2.1 珍珠的显微特征 珍珠是生药粉末, 由于基质的影响, 取样品直接装片难以观察, 故加氯仿搅拌, 使基质溶解, 静置, 取沉淀部分装片观察, 珍珠的显微特征清晰可见。经与药材粉末比较, 以氯仿长时间(24h)处理, 结果对粉末特征无改变。

2.2 人工牛黄薄层层析^[3] 参照原卫生部批准的“龙珠软膏试行标准”中人工牛黄鉴别项制定。

2.2.1 对照溶液的制备 取胆酸和猪去氧胆酸对照品, 加 95%乙醇制成每 1mL 中各含 0.5mg 的混合溶液, 作为对照品溶液。

2.2.2 供试液的制备 取样品约 19g, 加乙醇 20mL, 置水浴上加热至本品呈熔融状, 搅拌约 5min, 在冰浴上冷却片刻, 取出, 滤过, 取滤液置水浴