



表2 16种溶液的系列标准使用液

元素	0	1	2	3	4	5
Li	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
B	0	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
Mg	0	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
Ti	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
Mn	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
Ni	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
Cr	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
Cd	0	0.02	0.04	0.08	0.10	0.20
Zn	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
Sn	0	0.02	0.04	0.08	0.10	0.20
Na	0	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
Al	0	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
Cu	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
Sr	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
Ba	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
Pb	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00

**1.3.3 样品消解及待测样品溶液的制备处理。**称取0.500 2 g干燥延胡索粉末于聚四氟乙烯材质的微波消解罐中,加入7 ml的浓硝酸和3 ml双氧水,于微波消解仪内消解,微波消解程序如表3所示。待样品消解完全后,在电炉上蒸发至近干,然后用2%的HNO<sub>3</sub>溶解消化产物并定容于50 ml的聚四氟乙烯材质容量瓶中备用,同时做空白试验。

表3 微波消解仪的消解程序

步骤	温度//℃	压力//×10 <sup>5</sup> Pa	时间//min	功率//W
1	150	5	10	1 000
2	200	10	10	1 000

**1.3.4 样品测定。**按表1仪器工作条件参数,分别用不同浓度金属元素标准溶液制作校准曲线,然后在相同条件下分别测定空白样品和样品液中各元素含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 方法学考察

**2.1.1 回归方程和相关系数。**从各元素的线性回归方程和相关系数(表4)可以看出,在工作范围内,线性关系良好。

表4 线性回归方程和相关系数

元素	线性方程	相关系数 <i>r</i>
Li	$A=0.0997C+0.0256$	0.9991
B	$A=0.0987C+0.0287$	0.9991
Mg	$A=0.0152C+0.0457$	0.9994
Ti	$A=0.1022C+0.0130$	0.9992
Mn	$A=0.1458C-0.0005$	0.9978
Ni	$A=0.2058C+0.0986$	0.9985
Cr	$A=0.0998C+0.0132$	0.9992
Cd	$A=0.0958C+0.2760$	0.9990
Zn	$A=0.2058C+0.1256$	0.9991
Sn	$A=0.1055C+0.1025$	0.9981
Na	$A=0.1044C+0.1123$	0.9981
Al	$A=0.0989C+0.0069$	0.9990
Cu	$A=0.1584C+0.0289$	0.9995
Sr	$A=0.1043C+0.1026$	0.9981
Ba	$A=0.1432C-0.0007$	0.9978
Pb	$A=0.0059C+0.0079$	0.9990

**2.1.2 精密度与回收率试验。**为了验证试验的准确性,在仪器的最佳工作状态下,对每个样品平行测定3次,计算各被测元素RSD的平均值;同时对样品进行了加标回收试验,16种元素的回收率均在97.9%~101.9%(表5),符合试验的要求。

表5 测定方法的精密度与回收率

元素名称	平均回收率//%	平均RSD//%
Li	99.9	1.18
B	100.9	1.78
Mg	101.2	2.00
Ti	97.9	1.89
Mn	100.2	1.99
Ni	101.7	2.08
Cr	100.6	1.13
Cd	99.7	1.01
Zn	99.7	1.86
Sn	101.9	1.10
Na	98.5	1.17
Al	98.9	1.12
Cu	99.6	1.03
Sr	99.8	1.02
Ba	100.7	1.79
Pb	101.9	1.12

**2.2 样品检测结果** 从延胡索中16种微量元素含量的测定结果(表6)看,延胡索样品中含有锂、铍、镁、钛、锰、镍、铬、镉、锌、锡、钠、铝、铜、锶、钡、铅等金属元素,其中以镁(Mg)、钠(Na)、铝(Al)、硼(B)含量最多,该延胡索样品中的重金属铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、铜(Cu)元素均符合国家标准。根据现行国内标准,该延胡索药材样品不存在重金属超标现象。药材中金属元素含量与生长环境,尤其是土壤环境关系密切,也可能与样品的贮存环境、前处理过程和仪器设备的检测灵敏度差异等有关。

表6 原子吸收光谱仪测试结果(*n*=5)

元素名称	含量 μg/g	元素名 称	含量 μg/g	元素名 称	含量 μg/g
Li	39.66	Cr	32.78	Cu	54.33
B	377.00	Cd	7.44	Sr	94.03
Mg	434.41	Zn	77.73	Ba	24.01
Ti	76.51	Sn	5.21	Pb	39.55
Mn	40.99	Na	605.43		
Ni	13.92	Al	607.74		

## 3 结论与讨论

延胡索药材中含有丰富的锂、铍、镁、钛、锰、镍、铬、镉、锌、锡、钠、铝、铜、锶、钡、铅等金属元素,其含量均符合人体对微量元素的需求,重金属元素含量均低于国家相应标准。该方法检测延胡索中的16种金属元素,操作简单,结果准确、可靠,为一种快捷、准确的金属元素检测方法。

该试验比较了HNO<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub>(8:2)、HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(7:3)3种体系对样品的消解效果,其中第3种体系对样品的消解最彻底,样品消解后溶液澄清,杂质较少。使用微波

## 2.3 栀子苷的含量测定

**2.3.1 色谱条件及系统适应性试验。**在该色谱条件下检测,绘制供试品、栀子苷对照品和缺栀子阴性对照品色谱图(图3)。由图3可见,供试品和栀子苷对照品在相同的保留时间(32.5 min),缺栀子阴性对照品在相对应的保留时间没有影响。供试品所测定主峰附近无明显杂峰,经计算,样品主峰与其他组分峰的分离度 > 1.5。

**2.3.2 标准曲线的制备及线性考察。**通过“1.3.3.1”色谱条件测定栀子苷对照品,以栀子苷进样量( $X$ )为横坐标、峰面积( $Y$ )为纵坐标进行线性回归,得出线性回归方程为  $Y = 925\ 558X - 11\ 386$  ( $r = 0.999\ 9$ ),结果表明,栀子苷在 0.151 1 ~ 2.518 0 mg 范围内呈良好的线性关系。

**2.3.3 稳定性试验。**按“1.3.3.7”项,分别于 0、2、4、8、12、24 h 测定续骨酒中的栀子苷。测得 24 h 内平均峰面积为 662 523,  $RSD = 2.1\%$  ( $n = 6$ ),表明被测样品在 24 h 内稳定。

**2.3.4 精密密度试验。**按“1.3.3.8”项,连续测定 6 次,测得平均峰面积为 590 545,  $RSD = 1.1\%$ ,表明在此试验条件下精密密度良好。

**2.3.5 重复性试验。**按“1.3.3.9”项,连续测定 6 次。测得同一批号中,平均峰面积为 660 066,栀子苷平均浓度为 173.7  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,  $RSD = 1.2\%$ ,结果显示重复性良好。

**2.3.6 加样回收试验。**由表 1 可见,该试验方法中栀子苷的平均回收率达 99.4%,  $RSD$  为 1.4%,表明该方法准确、可靠,可用于续骨酒中栀子苷的含量测定。

表 1 续骨酒中栀子苷加样回收率试验

序号	样品含量 $\mu\text{g}$	对照品加入量 $\mu\text{g}$	测得总量 $\mu\text{g}$	测得量 $\mu\text{g}$	回收率 %	平均回收率 %	$RSD$ %
1	877.5	881.1	1 737.4	859.9	97.6	99.4	1.4
2	877.5	881.1	1 745.5	868.0	98.5		
3	877.5	881.1	1 745.0	867.5	98.5		
4	877.5	881.1	1 761.3	883.8	100.3		
5	877.5	881.1	1 766.2	888.7	100.9		
6	877.5	881.1	1 762.9	885.4	100.5		

**2.3.7 样品测定。**由表 2 可知,3 批续骨酒中栀子苷含量为 155.1 ~ 176.6  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,平均含量为 163.6  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,  $RSD$  为 0.20% ~ 0.49%。

表 2 3 批续骨酒中栀子苷含量测定

药材批号	样品含量 $\mu\text{g}/\text{ml}$	平均含量 $\mu\text{g}/\text{ml}$	$RSD$ %
20140101	176.2 177.0 176.6	176.6	0.20
20140201	154.9 154.8 155.5	155.1	0.25
20140301	158.2 159.1 159.8	159.0	0.49

## 3 小结与讨论

(1) 栀子的薄层色谱鉴别中,按药典方法的展开系统分离效果较差,经查阅文献,改用乙酸乙酯-丙酮-氨水-甲

醇-水(5:5:1:0.5:0.5)为展开剂,结果显示斑点清晰、分离度好,可作为续骨酒的定性鉴别指标。

(2) 地黄的薄层色谱鉴别中,按药典方法的展开系统分离效果较差,斑点模糊,经查阅文献,改用正丁醇-冰醋酸-水-甲醇(6:3:3:2)为展开剂,结果显示斑点清晰、分离度好,可作为续骨酒的定性鉴别指标。

(3) 该研究采用 HPLC 法测定了续骨酒中栀子苷的含量,样品分离度高,测定方法重复性良好、回收率高、专属性强,可作为该制剂质量控制的含量测定指标。

(4) 该研究测得续骨酒中栀子苷的平均含量为 163.6  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,考虑到药材来源、制剂生产等因素,暂规定本品每毫升中含栀子以栀子苷( $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ )计,不得少于 90  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

## 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010:231, 附录 34-35.
- [2] 方道硕, 钟亚玲, 宋英. 清热泻火胶囊的质量标准[J]. 中国药师, 2008, 11(4): 406-408.
- [3] 冯文涛, 谢颖, 张榕. 凉血颗粒所用药材的薄层鉴别[J]. 华西药学杂志, 2008, 23(4): 502.

(上接第 46 页)

消解系统处理样品,具有消解速度快、分解完全、试剂用量少,从而污染小、空白值低、操作简单、安全可控等优点,是较为理想的中草药样品处理办法。

## 参考文献

- [1] 贺凯, 高建莉, 赵光树. 延胡索化学成分、药理作用及质量控制研究进

展[J]. 中草药, 2007, 38(12): 1909-1911.

- [2] 张晓丽, 曲扬, 侯家鸣, 等. 延胡索的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(7): 537-540.
- [3] 冯自立. 微波增压溶样-原子吸收光谱法测定延胡索样品中微量铅镉[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(4): 1418-1419.
- [4] 王兆华, 张大军, 杜桂芝, 等. 延胡索及水煎液中 14 种无机元素的测定[J]. 广东微量元素科学, 1998, 5(11): 34-35.