

RSD= 0. 89%。

2. 4. 3 加样回收率: 取总藤黄酸 10 mg,精密称定,置 25 mL量瓶,加甲醇至刻度,精密取该液 0. 5 mL置 25 mL量瓶,按照高 (120%) 中 (100%) 低 (80%) 分别添加藤黄酸对照品,加流动相至刻度,按上述色谱条件测定,计算即得 结果 3水平平均回收率为 97. 2% ,RSD= 1. 5%。

2. 4. 4 重现性试验: 取本品一批 (20001015),按上述方法平行测定 6次,计算藤黄酸含量,结果藤黄酸含量为 867 mg /g, RSD= 0. 5%。

2. 4. 5 稳定性试验: 取含量测定样品溶液,隔 4 h 进样测定藤黄酸峰面积,连续考察 24 h,结果溶液在 12 h 内稳定 RSD= 1. 0%。

2. 5 样品的测定: 照上述方法分析制备供试品溶液与对照品溶液,各取 20 μ L分别注入液相色谱仪,测定峰面积,以外标法计算样品中藤黄酸的含量, 3个批号样品的含量测定结果见表 1,色谱图见图 1

表 1 样品的含量测定结果 (n= 5)

Table 1 Results of content of samples (n= 5)	
批 号	藤黄酸 / (mg $\cdot$ g ⁻¹)
20001015	860
20001021	871
20001027	841

3 讨论

3. 1 藤黄酸的紫外吸收图谱显示最大吸收为 290 nm和 360 nm,但考虑到 360 nm处溶剂的干扰小,故选择 360 nm为测定波长

3. 2 稳定性试验表明藤黄酸在甲醇中不稳定,甲醇溶液中回流 4 h,藤黄酸含量下降约 10% ,其降解或异构化产物正在进一步研究中。

3. 3 将藤黄酸置 60 $^{\circ}$ C 放置 10 d,含量下降 6% ,故应置阴凉处保存。

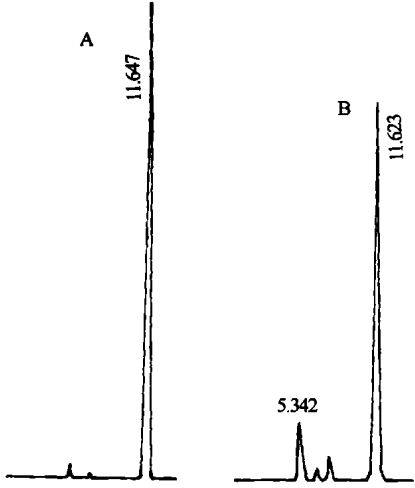


图 1 藤黄酸对照品 (A) 和总藤黄酸 (B) 色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of gambogic acid (A) and total gambogic acid (B)

References

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Part II. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher 1997.

[2] Chen B R. Study on anti-cancer composition in *Gamboge* [J]. *Acta Acad Med Jiangxi* (江西医学院学报), 1980 (2): 1-7.

[3] Anti-cancer Association on *Gamboge*. Anti-cancer experiment and clinical reports of *Gamboge* [J]. *Jiangxi J Med Pharm* (江西医药), 1982 (3): 1-5.

[4] Xiang S R, Chen T K, Huang Y C, *et al.* Effect on tumour 120 and ascites by gambogic acid [J]. *Acta Acad Med Jiangxi* (江西医学院学报), 1981(1): 17-21.

[5] Huang Q X, Peng G P, He Y W, *et al.* Analysis of gambogic acid in *Gamboge* by TLC scanning [J]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med* (南京中医药大学学报), 1991, 7(2): 102-103.

[6] Lü G B, Fang J. Determination of gambogic acid in *Gamboge* by HPLC [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1988, 19 (7): 10-11.

[7] Yang H, Cong X D, Jiang W L, *et al.* Determination of gambogic acid and derivatives in *Gamboge* by HPLC-ELSD [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1999, 30(3): 202-205.

三七化痔丸的质量标准研究

黎炳华,丘文珍*

(广州中一药业有限公司,广东 广州 510140)

三七化痔丸是由盐肤木、三七、千里光等数味中药组成的成方制剂,具有清热解毒、止血止痛等功效。为了更好地控制其质量,本实验对原千里光的薄层鉴别进行了改良,增加了盐肤木、三七的薄层鉴

别,并采用薄层扫描法对制剂中的人参皂苷 Rg1 进行含量测定^[1]。

1 材料 仪器与试剂

三七化痔丸为本公司产品,人参皂苷 Rg1对照

* 收稿日期: 2002-10-31

品、三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 对照药材、千里光 *Senecio scandens* Buch.-Ham. 对照药材 (中国药品生物制品检验所)、盐肤木 *Rhus chinensis* Mill. 对照药材 (本公司提供); 硅胶 G (60 型) (中国青岛海洋化工集团公司); CAMAG 薄层扫描仪; CAMAG 紫外双波长荧光分析灯; 定量毛细管; 实验中所用试剂、试药均为分析纯

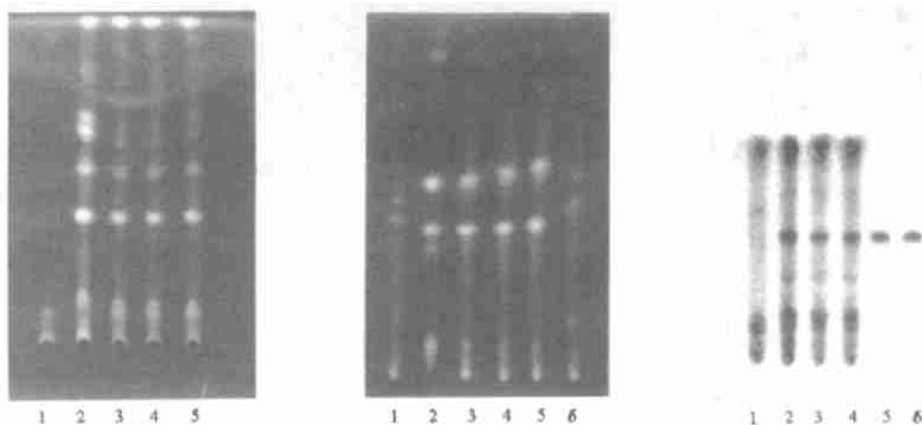
2 薄层鉴别

2.1 千里光薄层鉴别: 取本品 2.5 g, 研细, 加乙醇 50 mL, 超声 30 min, 过滤, 水浴蒸干, 用乙醇溶解成 2 mL, 得样品溶液。另取千里光对照药材 4 g, 缺千里光药材的阴性样品 2.4 g, 按样品处理方法制成对照药材溶液。缺千里光药材的阴性样品溶液。吸取上述 3 种溶液各 2 μ L 分别点于同一硅胶 G 板上, 以苯-醋酸乙酯 (14:1) 为展开剂, 展开, 取出, 晾干, 喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 在 105 $^{\circ}$ C 加热约 10 min, 置紫外光灯 (365 nm) 下检视。供试品色谱与对照药材色谱相应的位置上, 显相同颜色的斑点, 缺千里光药材的阴性样品无干扰 (图 1-A)

2.2 盐肤木薄层鉴别: 取盐肤木药材 10 g, 缺盐肤木药材的阴性样品 10 g, 按 2.1 项下方法同法制成对照药材溶液。缺盐肤木药材的阴性样品溶液。取 2.1 项下所得样品溶液与盐肤木对照药材溶液。缺盐肤木药材的阴性样品溶液各 1 μ L 点于同一 5% 磷酸二氢钠-0.3% CMC-Na 硅胶 G 板上, 展开, 取

出, 晾干, 置紫外光灯 (365 nm) 下检视。供试品色谱与对照药材色谱相应的位置上, 显相同颜色的斑点, 缺盐肤木药材的阴性样品无干扰 (图 1-B)。

2.3 三七薄层鉴别: 取本品粉末 2.5 g, 加乙醚 50 mL 回流 1 h, 弃去乙醚, 残渣挥去醚, 加甲醇 30 mL 浸过夜, 超声 20 min, 静置, 过滤, 残渣再加甲醇 20 mL 超声 15 min, 过滤, 用甲醇洗涤残渣 2 次, 每次 10 mL, 合并滤液, 水浴蒸至约 1.5 mL, 加中性氧化铝 3 g, 拌匀, 水浴挥去甲醇至粉末状。将吸收了样品中的氧化铝加至大孔树脂柱 (2.0 cm $\times$ 8 cm, 加中性氧化铝 1.5 g), 先用 8 mL 水洗涤, 弃去水液, 再加 30% 乙醇液, 静置 5 min, 用 30% 乙醇洗涤 70 mL, 弃去 30% 乙醇, 最后用 60% 乙醇洗涤 120 mL, 收集 60% 乙醇液。水浴蒸干, 用甲醇溶解至 2 mL。另取三七对照药材 0.5 g, 缺三七药材的阴性样品 5 g, 同法制成对照药材溶液。缺三七药材的阴性样品溶液。取人参皂苷 Rg1 对照品, 加甲醇制成 0.5 mg/mL 的溶液, 作为对照品溶液。吸取上述 4 种溶液各 5 μ L 分别点于同一硅胶 G 板上, 以氯仿-甲醇-正丁醇-水 (2:1:4:2) 混合液冰箱分层, 取下层溶液为展开剂, 展开, 取出, 晾干, 喷以 30% 硫酸乙醇溶液, 于 105 $^{\circ}$ C 烘 5 min, 在日光下检视。供试品与对照药材、人参皂苷 Rg1 对照品在相应的位置上, 显相同颜色的斑点, 缺三七药材的阴性样品溶液无干扰 (图 1-C)。



1 缺千里光阴性
2 千里光对照药材
3-5 三七化痔丸
1-sample without *S. scandens*
2-*S. scandens* crude drug
3-5-Sanqi Huazhi Pill

1, 6 缺盐肤木阴性
2 盐肤木对照药材
3-5 三七化痔丸
1, 6-sample without *R. chinensis*
2-*R. chinensis* crude drug
3-5-Sanqi Huazhi Pill

1 缺三七阴性
2-4 三七化痔丸
5, 6 人参皂苷 Rg1
1-sample without *P. notoginseng*
2-4-Sanqi Huazhi Pill
5, 6-ginsenoside Rg1

图 1 千里光 (A)、盐肤木 (B) 和三七 (C) 的 TLC 图谱

Fig. 1 TLC chromatograms of *S. saussureoides* (A), *Rhus chinensis* (B) and *P. notoginseng* (C)

3 含量测定

3.1 薄层扫描条件: 吸附剂为高效硅胶 G板 (10 cm× 20 cm); 展开剂: 氯仿-甲醇-正丁醇-水 (2∶ 1∶ 4∶ 2)混合液冰箱分层, 取下层^[2]; 展开方式: 上行展开; 显色剂: 30% 硫酸乙醇溶液, 105℃加热显色约 5 min; 双波长扫描; 检测波长 510 nm, 参比波长 700 nm; 扫描速度 20 mm/min; 狭缝 10 mm× 0.40 mm

3.2 对照品溶液的制备: 精密称取人参皂苷 Rg1 4.984 mg, 加甲醇溶解并置 10 mL量瓶中稀释至刻度, 摇匀, 作为对照品溶液

3.3 供试品溶液的制备: 精密称取本品粉末 2.5 g, 加乙醚 50 mL回流 1 h, 弃去乙醚, 残渣挥干乙醚, 加甲醇 30 mL浸过夜, 超声 15 min, 滤过, 再用甲醇洗涤残渣 2次, 每次 10 mL, 合并滤液, 水浴蒸至约 1.5 mL, 加中性氧化铝 3 g, 拌匀, 水浴挥去甲醇至粉末状。将吸收了样品中的中性氧化铝加至大孔树脂柱 (2.0 cm× 8 cm, 中性氧化铝 1.5 g), 先用 8 mL水洗涤, 弃去水液, 再加 30%乙醇液, 静置 5 min, 用 30%乙醇洗涤 70 mL, 弃去 30%乙醇, 最后用 60%乙醇洗涤 120 mL, 收集 60%乙醇液。水浴蒸干, 用甲醇溶解至 2 mL, 作为供试品溶液。

3.4 线性关系考察: 精密吸取对照品溶液 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 μL点于同一硅胶 G高效薄层板上, 在上述展开条件下展开, 显色, 于 105℃烘至显色, 取出用同样大小的玻璃板覆盖, 胶布固定, 放冷。在上述扫描条件下测定, 以扫描面积为纵坐标, 点样量为横坐标, 绘制标准曲线, 得人参皂苷 Rg1的回归方程为 $Y=713.970+2956.538X$, $r=0.9991$ 线性范围为 4.984~24.92 μg 曲线不经过原点, 用外标两点法定量

3.5 空白试验: 精密称取不含三七的空白样品约 2.5 g, 提取, 点样, 展开, 显色, 在人参皂苷 Rg1的位置上, 未见干扰斑点, 并不显示其他三七皂苷的斑点, 光谱扫描未见有吸收

3.6 精密度试验: 在同一硅胶 G高效薄层板上, 点5个相同浓度的对照品溶液, 展开, 显色, 扫描测定, 结果人参皂苷 Rg1峰面积积分值 $RSD=0.32\%$ 。在5块硅胶 G高效薄层板上, 点相同浓度的对照品溶液, 在上述条件下测定, 结果人参皂苷 Rg1峰面积积分值 $RSD=0.86\%$ 。

3.7 稳定性试验: 对同一硅胶 G高效薄层板每隔 1 h测定一次, 结果 5 h内人参皂苷 Rg1斑点峰面积积分值稳定, $RSD=1.79\%$ 。

3.8 重现性试验: 精密称取同一批号样品 5份, 分

别测定人参皂苷 Rg1的含量 结果人参皂苷 Rg1含量的 $RSD=1.42\%$ 。

3.9 回收率试验: 取已测定含量的供试品 5份, 加入人参皂苷 Rg1对照品, 依法操作, 结果平均回收率为 98.93%, $RSD=0.99\%$ 。

3.10 样品测定: 按照提取方法项下操作, 测定样品的含量, 结果见表 1

表 1 三七化痔丸中人参皂苷 Rg1的含量测定结果 (n=2)
Table 1 Ginsenoside Rg1 in Sanqi Huazhi Pill (n=2)

批号	人参皂苷 Rg1/(mg·g ⁻¹)
99040015	0.198
99060035	0.220
00060056	0.260
00060062	0.194
01050070	0.238
01050085	0.181

4 讨论

4.1 在千里光的鉴别中, 采用原方法, 斑点分离度不好且不清晰。分别试用方法: ①用原展开剂, 改用硅胶 G板展开, 以 1% FeCl₃乙醇溶液显色; ②用苯-醋酸乙酯 (14∶ 1)为展开剂, 薄层板为硅胶 G, 显色剂为 10%硫酸乙醇溶液, 加热显色。经多次比较试验后, 结果发现②法重现性好, 分离度好且缺千里光的阴性样品未见干扰斑点。

4.2 在盐肤木的鉴别中, 取盐肤木药材, 样品分别用乙醇回流提取, 乙醇超声提取; 展开剂用氯仿-乙酸乙酯-丙酮 (8.5∶ 0.5∶ 1)与甲苯-乙酸乙酯-甲酸 (5∶ 4∶ 1); 薄层板用硅胶 G与 5%磷酸二氢钠的 0.3% CM C-Na硅胶 G板交叉试验。结果发现用乙醇超声提取, 展开剂用甲苯-乙酸乙酯-甲酸 (5∶ 4∶ 1), 薄层板用 0.5%磷酸二氢钠的 0.3% CM C-Na硅胶 G板, 展开效果最好。

4.3 在人参皂苷 Rg1含量测定^[3]中, 将层析显色后的薄层板, 置薄层扫描仪中, 分别对成药中的人参皂苷 Rg1的斑点和对照品人参皂苷 Rg1进行光谱扫描, 结果图谱基本一致, 表明分离完全并无其他杂质干扰; 在光谱图中, 两者均在 532 nm波长处有最大吸收, 与选定的波长 $\lambda_s=510\text{ nm}$, $\lambda_r=700\text{ nm}$ 处进行扫描相比较, 结果 $\lambda_s=510\text{ nm}$ 处扫描的峰形较好, 故选用 510 nm作为测定波长。

References

[1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. VolII .
[2] Liu W Q, Long X H. Identification of Crude Drugs in Chinese Patent Drugs by TLC (中成药中的药材薄层色谱鉴别) [M]. Beijing, People's Medical Publishing House, 1997.
[3] Wang X M, Rao Z P. Determination of ginsenoside Rb1 in Shuxiong Tablet by double wavelength TLC scanning [J]. China Pharm (中国药师), 2000, 4(3): 210-211.