

表1 几种含川芎当归汤剂中阿魏酸含量的测定 ( $n=3$ )  
Table 1 Ferulic acid in several preparations ( $n=3$ )

| 方剂            | 阿魏酸/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ |
|---------------|-------------------------------------------|
| 川芎单煎汤(临床型)    | 283.32                                    |
| 川芎单煎汤(实验型)    | 307.49                                    |
| 当归单煎汤(实验型 I)  | 374.59                                    |
| 芎归合煎汤(实验型)    | 562.25                                    |
| 血府逐瘀汤(实验型)    | 158.72                                    |
| 补阳还五汤(实验型)    | 214.59                                    |
| 四物汤(实验型)      | 575.88                                    |
| 当归单煎汤(实验型 II) | 167.74                                    |

物方剂分析药效学和药动学研究以及临床治疗药物监测的参考。这比仅考虑药物的不同配伍全面、合理、科学。

4.2 严格控制多种实验条件,当归单煎汤加水量增多时,阿魏酸含量明显增加,表明在煎煮当归时最好改传统的6倍水为10~12倍水;川芎单煎汤实验室煮法中阿魏酸的量比临床煎煮法的明显增多。临床煎煮法主要是加水量过少,煎煮时间过长导致阿魏酸不能充分溶出或随水蒸气损失。本实验证明煎煮15 min比30 min更好,但不足的是未进行煎煮5 min与15 min的对比观察,有待于进一步研究。

4.3 四物汤中阿魏酸的量在各组中最高,且增加的地黄、赤芍并没有减少阿魏酸的量,而本实验室以往

研究结果表明当赤芍单独与川芎合煎时则使阿魏酸的含量降低。本结果为四物汤组方的科学性提供了直接的化学成分基础。

4.4 目前国内外对单味中药及其提取物的研究较多,而对复方的研究较少。黄熙教授提出生物方剂分析中医药学研究的设想<sup>[2]</sup>,即在方剂吸收入生物体内成分分析的指导下,进行方剂在体-离体药效学研究、方剂药动学实验、方剂质量控制标准、中药植物化学、中药制剂学和证本质方面的研究。本实验的研究结果为生物方剂分析药效学研究从物质角度提供间接依据,为生物方剂分析药动学研究提供比较、对照的标准。

#### References:

- [1] Huang X, Ren P. The difficulty and breakthrough of preventing the hypertension and coronary heart disease [J]. *Chin J Integrated Tradit Chin West Med* (中国中西医结合杂志), 1997, 17(9): 515-518.
- [2] Huang X. The hypothesis, background, and significance of the study on the bioanalysis of TCM recipe [J]. *Chin J Integrated Tradit Chin West Med* (中国中西医结合杂志), 2002, 22(4): 251-252.
- [3] Huang X, Ren P, Wang L L, et al. Effect of different decocting methods and compatible medicinal herbs on concentration of ferulic acid in decoctions [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(5): 411-413.

## 方波伏安法间接测定甘草和复方甘草片中甘草酸的含量

严金龙

(盐城工学院 化学工程系, 江苏 盐城 224003)

甘草的活性成分为甘草酸,其定量测定方法报道较多<sup>[1]</sup>。甘草酸与 $\text{Pb}^{2+}$ 定量生成沉淀,方波伏安法测定沉淀后上清液中 $\text{Pb}^{2+}$ 可间接确定甘草酸的含量,不用沉淀手工分离、洗涤或稀释。本实验研究了方波伏安法的测定条件和甘草及其制品处理方法,结果表明,方法简单快速、灵敏度高。

### 1 仪器与试剂

CHI832 电化学分析仪(上海辰华仪器公司),采用三电极系统,参比电极为 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,辅助电极为光亮铂片,工作电极为汞膜电极(自制)。SRD—1 微型磁力搅拌器(盐城工学院制)。pHS—2 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)。其余试剂皆为分析纯试剂,实验用水为二次蒸馏水。甘草细粉和复方甘草片由

盐城市中医院提供。

### 2 实验方法

2.1 铅标准溶液的制备:准确称取0.2072 g高纯金属铅于100 mL烧杯中,用10 mL  $\text{HNO}_3$  加热溶解,加入5 mL浓 $\text{HCl}$  重复蒸干两次,置100 mL量瓶中,并加至刻度,即得。实验所用其他的铅标准溶液,用水稀释制备。

2.2 甘草酸对照品溶液的制备:准确称取100 mg甘草酸(纯度大于99%,盐城市中医院提供)溶于15 mL无水乙醇中,移入100 mL量瓶中,用水稀释至刻度(1 mg/mL)。

2.3 测定:将一定量的甘草酸溶液与已知过量的硝酸铅溶液置于10 mL电解池中,加入5%  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶

液 5 mL 后, 70 ℃ 水浴加热反应 10 min, 用水稀释至刻度, 摇匀。放置 10 min 后置入电极, 进行方波伏安测定扫描。相应参数: 起始电位 -0.30 V, 终止电位 -0.7 V, 电位增量 0.004 V, 方波频率 15 Hz, 静止时间 5 s, 灵敏度 10  $\mu$ A。

### 3 结果与讨论

3.1 反应体系及测定底液的选择:  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液为中性介质时甘草酸与  $\text{Pb}^{2+}$  定量生成沉淀且物质的量比为 1:1<sup>[1]</sup>。同时, 在实验所选择的时间及温度条件下能够充分反应。对反应后上清液中剩余  $\text{Pb}^{2+}$  的方波伏安法测定研究发现, -0.45 V 处出现的铅离子还原峰峰形尖锐而对称, 峰电流稳定。故不必进行其他的分离或处理手段实现直接测定上清液中剩余  $\text{Pb}^{2+}$ , 间接计算甘草酸含量。

3.2 标准曲线的制作: 准确移取 0.01 mol/L 硝酸铅溶液 0.2 mL 于电解池中, 分别加入不同量的甘草酸。按前述实验方法进行测定。以 -0.45 V 处峰电流  $I(\mu\text{A})$  对甘草酸质量浓度  $C(\text{mg/L})$  作图, 得回归方程  $I = 98.28 - 0.4846C$ ,  $r = 0.9984$ 。结果表明, 甘草酸在 3~160 mg/L 与电流呈良好的线性关系。

3.3 干扰试验: 甘草的浸取物除主要成分甘草酸外, 还有部分水解产物甘草次酸、黄酮类化合物如芦丁, 甘草制剂中常加入的辅料为樟脑或苯甲酸钠。本研究考察了上述物质对测定的影响, 结果表明: 等量的甘草次酸和芦丁不影响测定, 5 倍量的樟脑和苯甲酸钠亦不影响测定。而实际甘草制品中上述共存物含量不会太高, 因而此法可用于甘草及其制品中甘草酸含量的准确测定。

3.4 精密度试验: 在上述实验条件下, 对甘草酸对照品溶液 (50 mg/L) 进行了 6 次平行测定, 结果峰电流 RSD 为 0.60%。

3.5 回收率试验: 精密称取已知含量的同一批样品适量 (约含甘草酸 5.0 mg), 分别加入甘草酸对照品 1~2 mg, 置于 50 mL 量瓶中, 进行了 6 次平行测定, 结果平均回收率为 98%。

3.6 样品测定: 将甘草细粉和复方甘草片按照文献方法<sup>[1]</sup>提取样液, 并进行测定。结果见表 1。

表 1 样品中甘草酸分析结果 ( $n=6$ )

Table 1 Results of glycyrrhizic acid in samples ( $n=6$ )

| 样 品     | 本法/% | 药典法 <sup>[2]</sup> /% |
|---------|------|-----------------------|
| 甘草细粉 1  | 10.2 | 9.8                   |
| 2       | 8.4  | 8.2                   |
| 复方甘草片 1 | 78.6 | 78.2                  |
| 2       | 85.2 | 84.2                  |

### 4 讨论

方波伏安法用于方波伏安活性较好的铜、铅等离子的分析具有极高的灵敏度, 同时分析不受样品浑浊、颜色等干扰。因此, 一些有机化合物在一定条件下若能够与铜、铅等离子定量生成沉淀, 可以通过在线测定上清液离子含量, 间接定量分析这些有机化合物。分析过程简单、快速、准确, 为原料和制剂的质量控制提供参考。

### References:

- [1] Lang H Y, Xie Z H, Zhao Y Z. Application of atomic absorption spectrometry in organic analysis (V) — Determination of glycyrrhizic acid in *Glycyrrhizae* and its products [J]. *Chem Res Appl* (化学研究与应用), 1995, 7 (1): 75.
- [2] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.

## HPLC 法测定虎杖提取物中白藜芦醇和大黄素的含量

汪冬庚, 刘文英, 沈于兰

(中国药科大学 药物分析教研室, 江苏 南京 210009)

虎杖提取物具有抗炎、预防心血管疾病等多种药理活性, 其主要活性成分为白藜芦醇 (resveratrol) 和大黄素 (emodin)。白藜芦醇是一种天然植物抗毒素, 存在于葡萄、花生、桑树、虎杖等植物中。葡萄酒、花生中白藜芦醇的含量测定方法已有

报道<sup>[1,2]</sup>。大黄素是一种存在于多种植物中的蒽醌类化合物, 其测定方法主要有薄层扫描色谱法、HPLC 法<sup>[3,4]</sup>。为了有效地控制虎杖提取物的内在质量并探讨其质量控制方法, 本实验对虎杖提取物中白藜芦醇和大黄素采用 HPLC 法同时进行测定。

收稿日期: 2003-12-28

作者简介: 汪冬庚 (1965—), 男, 湖南醴陵人, 中国药科大学药物分析专业 2001 级在读博士生。Tel: (025) 83271251