

RSD 为 0.83%。

2.8 回收率试验:精密称取已知含量的样品(批号为 0406232) 5 g,精密加入 0.100 4 mg/mL 九里香酮对照品溶液 2.5 mL,挥干,制成供试品溶液,依法进行测定,并计算加样回收率,结果平均回收率为 99.2%,RSD 为 1.10% (n=5)。

2.9 样品的测定:依 2.4 方法测定 10 批样品,每批测定 3 次,结果见表 1。

### 3 讨论

3.1 在实验过程中,发现甲醇-水比例的微小变动对分离效果有很大的影响,经过调整两者的比例,发现在 55:45 时待测组分与相邻峰有较好的分离。经考察,发现样品处理过程中的超声时间在 40 min 左右最佳。

表 1 三九胃泰颗粒中九里香酮的测定结果 (n=3)

Table 1 Determination of murrayone in Sanjiu Weitai Granule (n=3)

批号	九里香酮/(mg·g <sup>-1</sup> )	批号	九里香酮/(mg·g <sup>-1</sup> )
0405261	0.047 1	0409022	0.049 3
0406232	0.052 8	0409231	0.053 2
0407042	0.050 6	0410082	0.051 7
0408241	0.048 6	0410142	0.055 2
0408271	0.054 0	0410232	0.053 5

3.2 本法测定三九胃泰颗粒中九里香酮含量,结果可靠,且处理方法简便,流动相组成简单,可用于控制其质量。

### References:

[1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.  
 [2] Zhou L X, Zheng H C, Yang C R. Research progress in *Murraya exotica* L [J]. *J Pharm Pract* (药学实践杂志), 1997, 15(4): 214-219.

## 一元线性回归和偏最小二乘法在冰片研究中的对比

孙惠丽<sup>1</sup>,汪 曦<sup>1</sup>,徐可欣<sup>1\*</sup>,李 林<sup>2</sup>,凌宁生<sup>2</sup>

(1. 天津大学 精密测试技术及仪器国家重点实验室,天津 300072;

2. 天津中新药业集团股份有限公司技术中心,天津 300122)

冰片作为常用中药之一,具有开窍醒神、清热止痛的功效,用于热病神昏、痉厥、中风痰厥、昏迷目赤、口疮等症,在许多中成药中常作为“药引”,以增加其他药物的治疗效果<sup>[1]</sup>。天然冰片主要成分是龙脑(borneol),合成冰片为外消旋体,其中含有大量异龙脑(isoborneol)。

本实验采用傅里叶变换红外光谱法对冰片在中红外区域的特征吸收进行了研究,运用光谱技术对冰片进行了定量分析,并比较了一元线性回归和偏最小二乘法建模预测的结果。

### 1 材料与仪器

美国 Perkin-Elmer 公司 Spectrum GX 傅里叶变换红外光谱仪,中红外 DTGS 检测器,光谱采集范围 370~4 000 cm<sup>-1</sup>,8 次扫描累加,扫描分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,氟化钙样品池的光程长为 1 mm,蠕动泵自动进样系统。

所用冰片样品经中新药业技术中心孙培麟鉴定为冰片合成品。

### 2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备:称取冰片 10 g,精密称定,置于 200 mL 量瓶中,用氯仿溶解并稀释至刻度,摇匀,制成 50 mg/mL 母液。分别取不同量的母液(母液量的范围为 0.1~12.7 mL,相邻两样间隔 0.7 mL),放入 50 mL 量瓶中,用氯仿稀释至刻度,摇匀,即得。

2.2 冰片氯仿溶液的光谱分布:扫描有机溶剂氯仿和冰片的氯仿溶液的中红外光谱图,确定氯仿和冰片在中红外区域特征吸收的位置。氯仿的中红外吸收谱图(其中 3 020 cm<sup>-1</sup>和 1 213 cm<sup>-1</sup>附近已经饱和)见图 1。6.4 mg/mL 冰片溶液的中红外吸收光谱图见图 2。可以看出冰片在中红外区域特征吸收峰与冰片对照品吸收峰吻合较好,氯仿的吸收峰避开了冰片的吸收峰,是一种无背景干扰的溶剂,所以实验中选用氯仿为溶剂,为了减小氯仿挥发对实验造成的影响,实验采用透射方法。5 种不同质量浓度的冰片氯仿溶液在特征波段的光谱分布见图 3。

收稿日期:2004-05-18

作者简介:孙惠丽(1978—),女,山东省烟台市人,天津大学精密仪器与光电子工程学院生物医学工程专业在读研究生,研究方向为生物光学与应用光谱。Tel: (022) 81639533 Fax: (022) 27890629 E-mail: zeroshl@yahoo.com.cn

\* 通讯作者 Tel: (022) 27406379

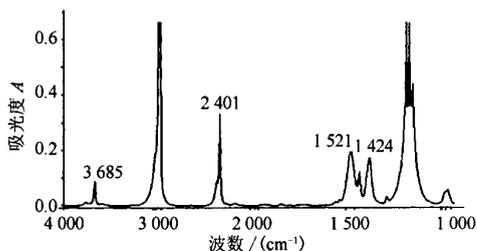


图 1 氯仿的中红外吸收光谱

Fig. 1 Mid-infrared absorption spectrum of chloroform

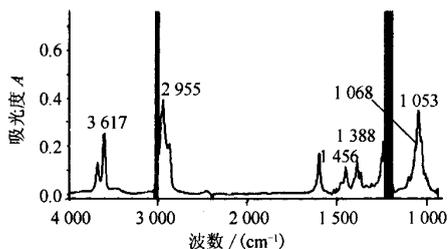
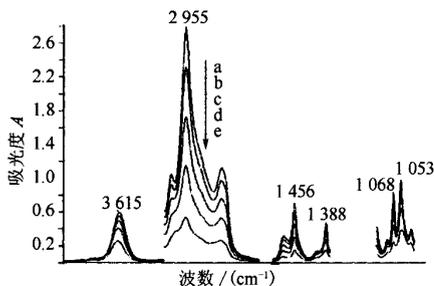


图 2 冰片的中红外吸收光谱

Fig. 2 Mid-infrared absorption spectrum of borneol



a-12.7 mg/mL b-10.6 mg/mL c-7.8 mg/mL  
d-5 mg/mL e-2.2 mg/mL

图 3 冰片氯仿溶液在特征波段的光谱分布

Fig. 3 Spectrum distribution of borneol chloroform solution on characteristic wave band

2.3 一元线性回归分析:根据朗伯-比尔定律,对不同质量浓度的冰片氯仿溶液进行一元线性回归分析,结果见表 1。可见,不同质量浓度的冰片氯仿溶液在特征峰位置处呈现较好的线性。

2.4 建模预测:回归分析采用光谱数据量化分析最常用的偏最小二乘法<sup>[2,3]</sup>,采用交互验证法<sup>[4]</sup>来帮助确定模型的主成分数,即每次将一个样品作为验证集,其他的样品为校正集,用校正集样品建立校正模型,并对校正模型中的参数进行估计,然后用此校正模型对验证集的一个样品进行验证,将各个样品轮流作一次验证集样品,经样品数次校正-验证过程,就可以用所建立模型的预测标准偏差 RMSEP 的值作为评价指标来评价模型的预测能力。RMSEP 值

表 1 线性分析结果

Table 1 Linear analysis results

峰位置/(cm <sup>-1</sup> )	相关系数	预测值
3 615	0.962 4	1.163 3
2 955	0.999 7	0.113 8
1 456	0.999 1	0.180 8
1 388	0.986 9	0.692 1
1 068	0.992 1	0.538 7
1 053	0.971 6	1.011 8

越小,证明模型的预测能力越好。

本实验在 370~4 000 cm<sup>-1</sup>间隔 2 cm<sup>-1</sup>选取波长进行建模预测。冰片在 3 615、2 955、1 456、1 388、1 068、1 053 cm<sup>-1</sup>附近有明显的吸收峰。冰片氯仿溶液在不同波段建模结果见表 2。在不同波段建模,冰片的预测值和标称值的相关性较好,预测标准偏差较小。将 4 个波段综合考虑,效果最好。

960~1 170、1 260~1 500、2 870~2 990、3 550~3 710 cm<sup>-1</sup> 4 个波段综合考虑建立偏最小二乘法校正模型所得的冰片预测值和真实值见表 3,相关图见图 4。该波段冰片的预测值和实际值的相关性达到 0.999 9,预测标准偏差 RMSEP 为 0.061 07 mg/mL。

表 2 不同波段建模结果

Table 2 Modeling results on different wave bands

波段/(cm <sup>-1</sup> )	相关系数	RMSEP/(mg·mL <sup>-1</sup> )
3 550~3 710	0.999 5	0.123 4
2 870~2 990	0.999 7	0.101 3
1 260~1 500	0.999 6	0.115 3
960~1 170	0.999 5	0.123 6
960~1 170、1 260~1 500	0.999 9	0.061 07
2 870~2 990、3 550~3 710		

表 3 冰片的真实值和预测值

Table 3 Real value and predicted value of borneol

真实值	预测值	真实值	预测值
0.1	0.172	7.1	7.103
0.8	0.817	7.8	7.807
1.5	1.587	8.5	8.491
2.2	2.213	9.2	9.223
2.9	2.899	9.9	9.927
3.6	3.56	10.6	10.540
4.3	4.394	11.3	11.110
5.0	4.988	12.0	12.129
5.7	5.747	12.7	12.714
6.4	6.453		

### 3 讨论

3.1 本实验采用 FTIR 技术,扫描具有一定梯度浓度的 19 个冰片氯仿溶液的中红外光谱图。实验测得的冰片吸收峰和已知冰片对照品吸收峰吻合较好,一定梯度浓度的冰片谱图在特征吸收峰处具有比较好的光谱分布。由此可见,浓度信息在光谱图上有一

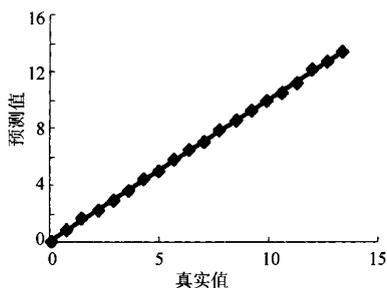


图 4 冰片真实值和预测值的相关性  
Fig. 4 Correlations between real value and predicted value of borneol

定的反映, 以此为依据, 可以采用光谱法对冰片含量进行预测。

3.2 对光谱数据进行一元线性回归分析, 不同质量浓度的冰片氯仿溶液在特征峰位置处呈现较好的线

性。在特征波段对数据进行偏最小二乘法建模, 冰片的预测值和标称值的相关性较好, 预测标准偏差较小。将几个特征波段综合考虑建立模型, 冰片的预测值和实际值的相关性达到 0.999 9, 预测标准偏差 RMSEP 为 0.061 07 mg/mL。光谱法和偏最小二乘法结合用来预测冰片含量, 可以达到较高的精度, 有望应用于在线检测。

References:

[1] Wu S R, Cheng G, Feng Y. Progress in studies on pharmacology of borneol [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(12): 143-145.  
[2] Lu W Z, Yuan H F, Xu G T. *Modern Analyses Technique of NIR* (现代近红外光谱分析技术) [M]. Beijing: China Petrochemistry Press, 2000.  
[3] Xu L. *Chemometrics* (化学计量学方法) [M]. Beijing: Science Press, 1995.  
[4] Lu X H. *Chemometrics* (化学计量学方法) [M]. Wuhan: Huazhong Science and Engineering College Press, 1997.

## 非水反相液相色谱法测定三黄片中大黄酸、大黄素、大黄酚和大黄素甲醚的含量

蒋 晔, 郝晓花, 刘红菊

(河北医科大学药学院, 河北 石家庄 050017)

三黄片是一种常用中成药, 大黄为君药, 而大黄的主要活性成分为大黄酸、大黄素、大黄酚和大黄素甲醚等蒽醌类成分。《中华人民共和国药典》2000 年版采用反相高效液相色谱法测定三黄片中大黄素、大黄酚的含量, 采用的流动相为甲醇-0.1%磷酸水溶液 (85:15)。其他文献也报道了多种测定蒽醌类成分的方法, 如薄层色谱法<sup>[1]</sup>、反相高效液相色谱法<sup>[2]</sup>等, 最为常用的是反相液相色谱法, 其流动相均含一定比例的水, 测定蒽醌类成分所需时间长、峰对称性差、理论板数低。本实验采用非水反相液相色谱法测定三黄片中的大黄酸、大黄素、大黄酚和大黄素甲醚的含量, 缩短了分析时间, 4 种物质在 10 min 内达到完全分离, 提高了色谱峰对称性及理论板数。

### 1 仪器与试剂

高效液相色谱仪: LC5500 高压泵, LC5500 紫外检测器 (北京东西电子仪器厂), 千谱色谱工作站 (南京千谱软件有限公司), 甲醇为色谱纯, 其他试剂均为分析纯, 大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚对照

品由中国药品生物制品检定所提供, 三黄片由广西半宙制药厂提供, 批号为 020816、021103、030410。

### 2 方法与结果

2.1 色谱条件: 色谱柱: Kromasil C<sub>18</sub> 柱 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 柱温: 室温; 测定波长: 254 nm; 体积流量: 1.0 mL/min; 流动相: 甲醇-冰醋酸 (99.9:0.1); 进样量: 20 μL。

2.2 对照品溶液的配制: 精密称定大黄酸对照品 7.90 mg、大黄素对照品 8.4 mg、大黄酚对照品 20.04 mg 及大黄素甲醚对照品 10.50 mg, 分别置 50 mL 量瓶中, 用少量氯仿溶解后用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 得储备液。临用时, 吸取各储备液 1 mL 置 5 mL 量瓶中, 用甲醇稀释至所需质量浓度, 即得混合对照品溶液。

2.3 系统适用性试验: 在上述色谱条件下, 取混合对照品溶液进样, 理论板数以大黄酸计不低于 4 000、以大黄素计不低于 13 200、以大黄酚计不低于 14 500、以大黄素甲醚计不低于 18 600。在上述色