

好,且保留时间恰当;在甲醇-乙腈-1%磷酸(70:10:15)为流动相系统下,蒽醌类分离效果良好,且保留时间恰当。

References:

- [1] Shi G B. Study on the influence of concoction over active ingredients in *Polygonum multiflorum* [J]. *Chin Hosp Pharm J* (中国医院药学杂志), 2003, 23(2): 95-97.
- [2] Xie W J, Li I, Wei H F, et al. Effect of 2, 3, 4, 4'-tetrahydroxystilbene-2-O- β -D-glucoside on hippocampal genes expression in mimetic-dementia mice induced by D-galactose

[J]. *Chin J Pharmacol Toxicol* (中国药理学与毒理学杂志), 2005, 19(1): 24-28.

- [3] Song Y, Tang Y, Zhang Z Y, et al. Anti-inflammatory and bacteria inhibition effects of *Caulis Polygoni Multiflori* [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药理学杂志), 2003, 18(2): 114-116.
- [4] Li X D, Huang L Q. Influence of processing rhubara on it's anthraquinone contents [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(12): 904-943.
- [5] Jin B, Li W, Cai W. Study on extraction and purification process of total anthraquinone in *Rheum* [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2005, 16(8): 756-758.

电位滴定法测定五味子中总游离有机酸

吴建兵,王誉洁,赵 铁,赵爱华,贾 伟,邱明丰*

(上海交通大学药学院,上海 200240)

五味子为木兰科植物五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的干燥成熟果实,习称北五味子。其味酸、甘,性温,入肺、心、肾经,收敛固涩、益气生津、补肾宁心。用于久嗽虚喘、梦遗滑精、遗尿尿频、久泻不止、自汗、盗汗、津伤口渴、短气脉虚、内热口渴。五味子含多种有效成分如木脂素、有机酸、挥发油、多糖,木脂素类成分可滋补肝肾、治疗肝炎^[1],柠檬酸、苹果酸等多种有机酸具有祛痰和镇咳作用^[2,3],木脂素类成分检测方法较多,但尚无有机酸测定的文献报道。本实验采用直接电位滴定的方法测定五味子中总有机酸的量,避免酸碱滴定法中有有机酸提取液较深颜色对滴定终点的干扰。

1 仪器与试剂

雷磁 PHS-25 数显 pH 计(上海志威电器), 85-2 型恒温磁力搅拌器(上海志威电器), E-201-C-9 型 pH 复合电极(上海罗素科技公司)。五味子(上海华宇药业有限公司 3 份,标为上海华宇 1~3 号;安徽亳州药材市场 3 份,标为亳州药市 1~3 号;成都荷花池药材市场 3 份,标为荷花池药市 1~3 号),经上海交通大学药学院王梦月讲师鉴定,符合《中国药典》2005 年版一部的要求。邻苯二甲酸氢钾(基准级)、柠檬酸(质量数 99.5%,上海润捷化学试剂有限公司,批号 20000219),其他试剂试药均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 对照品溶液的配制:称取柠檬酸适量置 100 mL 量瓶中,加水溶解并稀释至刻度,摇匀,制成 12.8 mg/mL 的对照品溶液,备用。

2.2 供试品溶液的制备:取五味子 50 目粉,精密加入 30 倍去 CO₂ 蒸馏水和少许沸石至烧瓶中,精密称质量,煎煮提 40 min,放冷,加水补足质量,抽滤,弃去初滤液,收集续滤液待测。

2.3 测定方法:精密移取一定量待测溶液置于 250 mL 锥形瓶中,置电磁搅拌器上,将连接有 pH 计的 pH 复合电极插入液面下,放入搅拌子,开启搅拌,照《中国药典》2005 年版附录 VIII A 电位滴定法^[4],用 0.099 9 mol/L NaOH 滴定液滴定。采用 ORIGIN 软件绘制一阶导数曲线($\Delta E/\Delta V$)-V。一阶导数曲线最高点对应的体积即为滴定终点体积。将结果用空白实验校正,总游离有机酸量按柠檬酸折算,以占生药材的质量分数表示。每 1 mL NaOH 滴定液(0.099 9 mol/L)相当于 6.397 mg 的柠檬酸($M_r = 192.1$)。

2.4 柠檬酸对照品突跃范围试验:准确吸取柠檬酸对照品溶液 10 mL,加水 20 mL,按前述测定方法用 0.102 5 mol/L NaOH 滴定液测定,将结果用空白实验校正。柠檬酸对照品的一阶导数滴定曲线见图 1-A。

由图可见:曲线的极大值对应体积就是滴定终点,消耗碱量为 17.7 mL。由公式($V_{碱} = 3C_{酸} V_{酸}/$

收稿日期:2006-06-12

基金项目:上海市科委中药现代化专项(05DZ19733)

作者简介:吴建兵(1978-),男,湖北省武汉市人,上海交通大学在读硕士研究生,主要从事中药物质基础研究和新药开发。

*通讯作者 邱明丰 Tel & Fax:(021)62932292 E-mail:mfgiu@sytu.edu.cn

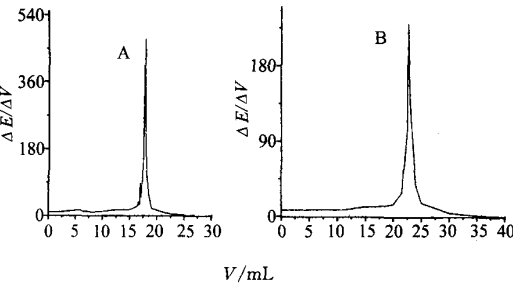


图 1 柠檬酸对照品(A)及五味子药材(B)
一阶导数滴定曲线
Fig. 1 Titration curve for one order derivative
of citric acid reference substance (A)
and Fructus Schisandrae Chinensis (B)

$C_{碱}$)计算消耗碱量为 17.8 mL,相对误差为 0.56%,二者相吻合,曲线显示滴定终点非常明显。

2.5 五味子药材突跃范围模拟试验:取五味子 50 目粉 10 g,称定,制备供试品溶液,准确吸取续滤液 30 mL 按前述测定方法测定,五味子药材的一阶导数曲线见图 1-B。由图可见:五味子水提液滴定至氢氧化钠消耗体积为 35 mL($E=300$ mV)时存在一个非常明显的滴定突跃,一阶导数曲线两边分布较为对称。

2.6 精密度试验:准确精密吸取柠檬酸对照品溶液 10 mL 6 份,按前述测定方法测定,测定总有机酸的量,计算 RSD 为 0.3%,表明本法精密度良好。

2.7 重现性试验:准确称取五味子粉 10 g,按 2.2 项下制备溶液,平行 6 份。精密吸取续滤液 30 mL 按前述测定方法测定,计算 RSD 为 0.5%,表明本法重现性良好。

2.8 稳定性试验:取五味子粉 10 g,按 2.2 项下制备供试品溶液,分别于 0、4、8、12、24 h 吸取续滤液 30 mL 按前述测定方法测定,计算 RSD 为 0.69%,表明供试液在 24 h 内稳定。

2.9 回收率试验:取五味子粉,每份 5 g,共 9 份,分别按低、中、高 3 个水平加入 0.561 3、0.704 5、0.843 8 g 柠檬酸对照品,按 2.2 项下制备供试品溶液。精密吸取续滤液一定量,加水稀释定容,准确吸取 30 mL 按前述测定方法测定,结果回收率均值为 100.3%,RSD 为 1.3%。

2.10 样品测定:取 9 份五味子药材 50 目粉,每份 10 g,按 2.2 项下制备样品溶液,分别准确吸取续滤液 30 mL 按前述测定方法测定总有机酸的量,结果见表 1。

3 讨论

3.1 有机酸作为五味子祛痰和镇咳的主要有效成分,尚无检测方法进行质量控制,因此十分必要进行

表 1 样品总游离有机酸量测定($n=3$)
Table 1 Determination of total free organic acid
in various samples ($n=3$)

样品号	药材标号	总有机酸/%
1	上海华宇 1 号	13.80
2	上海华宇 2 号	13.56
3	上海华宇 3 号	13.65
4	亳州药市 1 号	13.71
5	亳州药市 2 号	13.44
6	亳州药市 3 号	13.42
7	荷花池药市 1 号	13.59
8	荷花池药市 2 号	13.48
9	荷花池药市 3 号	13.41

有机酸的量测定方法的研究,建立检测方法,以控制药材质量、保证临床疗效。

3.2 有机酸一般采用酸碱滴定法进行定量,在五味子总游离有机酸含量测定方法研究时,曾尝试采用以酚酞为指示剂的普通酸碱滴定法,并同时记录电位变化,结果发现提取液颜色过深,在电位最大突跃时颜色变化不明显,滴定终点判断十分困难,故采用普通酸碱滴定法无法进行五味子总游离有机酸测定,而选择电位滴定法,柠檬酸对照品和五味子的滴定过程均有明显突跃,而且方法灵敏、准确可靠,可作为五味子总游离有机酸的定量测定方法之一。

3.3 供试品提取工艺考察

3.3.1 加水量考察:取上海华宇 1 号五味子 50 目粉 4 份,每份 5 g,分别加水 10、20、30、40 倍,煮提 40 min,测定 4 份样品中总游离有机酸的量,分别为 10.36%、12.27%、13.80%、13.81%。结果表明:煮提 40 min,加水 30 倍时总有机酸提取基本完全,故加水量选择 30 倍。

3.3.2 提取时间考察:取上海华宇 1 号五味子 50 目粉 4 份,每份 5 g,加水 30 倍,分别煮提 20、30、40、50 min,测定 4 份样品中总游离有机酸的量,分别为 7.53%、11.68%、13.80%、13.82%。结果表明:煮提 40 min 时总有机酸提取基本完全,故煮提时间选择为 40 min。

References:

[1] Zhao T, Qiu M F, Zhang Y Y, et al. Preparation and dissolution of solid dispersion of Fructus Schisandrae Chinese extracts [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2005, 36 (7): 998-1002.
[2] Zhang C L, He X L. Advances in research on Schisandra chinensis (Turcz.) Baill. [J]. J Baoding Teach Coll (保定师范专科学校学报), 2004, 17(4): 36-39.
[3] Zhao Y D, Cui H L, Li J. Pharmacological effect and clinical application of Schisandra chinensis (Turcz.) Baill. [J]. Chin Clin Med Nurs (中华临床医药与护理), 2005, 6: 41-42.
[4] Ch P (中国药典) [M]. Vol 1. 2005.