

解,转移至分液漏斗中,用水饱和正丁醇萃取 3 次,每次 25 mL,合并正丁醇液,用氨试液洗涤 2 次,每次 25 mL,弃去氨液,正丁醇液水浴蒸干,用 30% 乙腈水溶液溶解并转移至 25 mL 量瓶中,摇匀,过 0.45 μm 滤膜,滤液作为供试品液。

2.5 线性关系的考察:取川续断皂苷 VI 对照品液,加 30% 乙腈水溶液制成 0.210 5、0.421、0.842、1.263、1.684 mg/mL 对照品溶液,在上述色谱条件下,分别取样 10 μL 注入液相色谱仪。以峰面积积分为纵坐标,进样量为横坐标作标准曲线,得回归方程: $Y=173.92 X+17.33$, $r=0.999 9$ 。实验结果表明川续断皂苷 VI 在 2.105~16.84 μg 与峰面积呈现良好的线性关系。

2.6 精密度试验:精密吸取川续断皂苷 VI 对照品溶液 10 μL ,连续进样 6 次,测定峰面积,结果以峰面积计算得 RSD 为 0.98%。

2.7 重现性试验:续断生品粉末平行称取 6 份,各 0.5 g,精密称定,制备供试品溶液,精密吸取 10 μL ,注入液相色谱仪,测定峰面积,计算川续断皂苷 VI 的质量分数,得其 RSD 为 1.12%。

2.8 稳定性试验:取续断生品供试品溶液,分别于 0、2、4、8、10、12 h 精密吸取 10 μL 注入液相色谱仪,测定川续断皂苷 VI 的峰面积,计算得其 RSD 为 0.89%。结果表明供试品溶液在 12 h 内稳定。

2.9 加样回收率试验:称取已知川续断皂苷 VI 质量

分数的续断生品粉末 0.25 g,精密称定,置离心管中,分别加入相当于续断生品中川续断皂苷 VI 对照品约 5 mg,制备供试品溶液,进样测定,计算得平均回收率为 97.51%,RSD 为 2.81% ($n=6$)。

2.10 样品测定:取川续断皂苷 VI 对照品溶液和续断各炮制品溶液 10 μL ,进样测定,采用外标法计算川续断皂苷 VI 的质量分数,结果见表 1。

表 1 续断不同炮制品中川续断皂苷 VI 的测定结果 ($n=3$)

Table 1 Asperosaponin VI in *Radix Dipsaci* by various processing methods ($n=3$)

批次	川续断皂苷 VI / %		
	续断生品	酒续断	盐续断
1	2.315	2.248	2.487
2	2.289	2.259	2.495
3	2.299	2.207	2.443

3 讨论

续断临床常用的饮片有续断、酒续断和盐续断。用不同辅料、不同方法加工炮制续断,其成分川续断皂苷 VI 没有明显变化。实验结果表明酒续断中川续断皂苷 VI 较续断生品略有下降,而盐续断的较生品的略有上升,但是临床疗效各有所长,提示续断发挥功效的成分是多样的,有待进一步深入研究。

Reference:

- [1] Gong Q F. *Chinese Materia Medica Preparation* (中药炮制学) [M]. Beijing: Chinese Press of Traditional Chinese Medicine, 2003.
- [2] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.

薄层扫描法测定桂麻合方中麻黄碱

张素华¹, 贾春华², 庞宗然², 李守拙², 辛春兰¹

(1. 承德医学院附属医院, 河北 承德 067000; 2. 承德医学院, 河北 承德 067000)

桂枝汤、麻黄汤是张仲景《伤寒杂病论》中著名的中药传统方剂。麻黄汤由麻黄 9 g、桂枝 6 g、苦杏仁 9 g、炙甘草 3 g 组成,具有发汗解表,宣肺平喘的功能,其方中君药为麻黄。桂枝汤由桂枝 9 g、白芍 9 g、炙甘草 6 g、生姜 9 g、大枣 12 枚组成,为解表之剂,亦属助阳滋阴之方。桂麻合方是由麻黄汤和桂枝汤合并而成的方剂,在临床应用中取得了较好的疗效。为了探讨桂麻合方中麻黄碱的变化,本实验采用薄层扫描法对桂麻合方中麻黄碱进行测定,为桂麻合方的质量控制提供依据。

1 仪器与材料

日本岛津 CS-930 双波长薄层扫描仪;瑞士梅特勒 AG-245 型电子分析天平;麻黄、桂枝、苦杏仁、白芍、炙甘草、生姜、大枣药材均购于中国药材集团承德分公司,由承德医学院中药研究所鉴定,符合《中国药典》2005 年版的相关规定。盐酸麻黄碱对照品购于中国药品生物制品检定所;高效硅胶 G 薄层板为烟台化工研究所产品;微量定量毛细管为美国 Drummond 公司产品;其他试剂均为 AR 级。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备:将麻黄汤按处方量采用传统方法煎煮,并定容为 100 mL,作为麻黄汤样品。将麻黄汤和桂枝汤处方中各味药材混合后按传统方法煎煮,定容为 100 mL,作为桂麻合方(先合后煎法)样品。分别将处方量的麻黄汤和桂枝汤按传统方法煎煮,合并煎液,定容为 100 mL,作为桂麻合方(先煎后合法)样品。分别精密吸取 1 mL 药液于 10 mL 量瓶中,加乙醇至刻度,混匀静置,用高速离心机分别进行离心(1.6×10^4 r/min)分离,得上清液,作为供试品溶液,备用。

2.2 对照品溶液的制备:精密称取盐酸麻黄碱对照品适量,用乙醇溶解,制成含盐酸麻黄碱 92 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的溶液,作为对照品溶液。

2.3 色谱条件选择

2.3.1 展开剂的选择:经反复多次摸索,以氯仿-甲醇-浓氨水(10:2:0.1)展开效果较好,麻黄碱的 R_f 值为 0.35,分离良好。

2.3.2 展开温度对分离的影响:用高效硅胶 G 薄层板和氯仿-甲醇-浓氨水(10:2:0.1)为展开系统,分别在 10、20、30 $^{\circ}\text{C}$ 下进行色谱分离,表明在此温度范围内 R_f 值均无显著影响。

2.3.3 测定波长的选择:取盐酸麻黄碱对照品溶液于高效硅胶 G 薄层板上,同前展开,喷 1% 茚三酮乙醇溶液为显色剂,105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,以 $S_x=3$,狭缝 1.2 mm \times 1.2 mm,进行全波长扫描,选择测定波长和参比波长,结果盐酸麻黄碱的最佳测定波长 λ_s 为 520 nm,参比波长 λ_R 为 600 nm。

2.4 线性范围和回归方程:取 92 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 盐酸麻黄碱对照品溶液 0.5、1、2、4、6、8 μL 于高效硅胶 G 薄层板上,以氯仿-甲醇-浓氨水(10:2:0.1)展开,取出,晾干,喷以 1% 茚三酮乙醇溶液,于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘至斑点显色清晰,取出,在薄层板上覆盖同样大小的玻璃板,周围用胶带固定好,斑点分离良好。照薄层色谱法(《中国药典》2005 年版一部附录 VI B)进行扫描,测定波长 $\lambda_s=520$ nm,参比波长为 $\lambda_R=600$ nm,显色后测定麻黄碱的积分值。以积分值对点样量绘制标准曲线,计算回归方程。结果点样量在 0.046~0.736 μg 时与其斑点积分值呈良好的线性关系,回归方程为 $Y=1463 X+206, r=0.9997$ 。

2.5 干扰因素考察:将先合后煎法和先煎后合法制

备的不含麻黄药材的合方煎剂制成阴性样品溶液后,点样,展开后显色,在盐酸麻黄碱对照品的对应位置上,未发现明显斑点,以测定波长扫描无吸收峰,表明无干扰。

2.6 精密度试验:取桂麻合方供试品溶液各 2 μL 点样于同一高效硅胶 G 薄层板上,重复 8 次,展开,显色后测定麻黄碱的积分值,结果 RSD 分别为 2.12%(先合后煎法)和 1.86%(先煎后合法)。

2.7 稳定性试验:取桂麻合方供试品溶液点样于高效硅胶 G 薄层板上,展开,显色,每隔 20 min 测定麻黄碱斑点的积分值,结果麻黄碱斑点积分值的 RSD 为 2.7%($n=10$),表明溶液在 3 h 内测定基本稳定。

2.8 重现性试验:分别按先合后煎法和先煎后合法制备 5 份桂麻合方供试品展开,显色后测定麻黄碱,以麻黄碱的质量浓度计的 RSD 分别为 2.3%(先合后煎法)和 2.23%(先煎后合法)。

2.9 加样回收率试验:精密称取约 0.2 mg 盐酸麻黄碱对照品 5 份,分别加入到 5 份 10 mL 含麻黄碱 1.2 mg/mL 的桂麻合方煎液中,制备供试品溶液,展开后显色,测定回收率,结果平均回收率为 99.7%,RSD 为 2.04%。

2.10 样品测定:分别吸取供试品溶液和盐酸麻黄碱对照品溶液各 2 μL ,分别交叉点样于同一高效硅胶 G 薄层板上,展开后显色,测定供试品溶液和对照品的积分值,计算,即得,结果见表 1。

表 1 麻黄汤和桂麻合方中麻黄碱的测定结果($n=5$)
Table 1 Determination of ephedrine in Mahuang Decoction and Guima Mixture Decoction ($n=5$)

样 品	麻黄碱/(mg·mL ⁻¹)
麻黄汤	1.38
桂麻合方(先合后煎法)	0.60
桂麻合方(先煎后合法)	0.67

3 讨论

桂麻合方的药味较多,麻黄碱的提取较繁琐,但是通过本实验结果表明薄层扫描法测定桂麻合方煎剂中麻黄碱的重现性好,其他组分无干扰,方法简单快速,可作为桂麻合方剂中麻黄碱的检测手段。

通过对桂麻合方用先合后煎法和先煎后合法制备的煎剂中麻黄碱的测定,发现在桂麻合方煎剂中麻黄碱的量明显低于麻黄汤中的量,其原因有待于进一步研究。