

## 微孔滤膜对 3 种常用中药指标成分 HPLC 测定结果的影响

王梓冰<sup>1</sup>, 甘春莉<sup>1</sup>, 浦益琼<sup>1,2\*</sup>, 张彤<sup>1\*</sup>

1. 上海中医药大学中药学院, 上海 201203

2. 上海中医药大学教学实验中心, 上海 201203

**摘要:**目的 研究采用不同尺寸和材质针式微孔滤膜处理中药饮片, 对其中指标性成分野黄芩苷、黄芩苷和甘草酸铵 HPLC 定量检测结果的影响, 以确定最适用的微孔滤膜类型。方法 以中药饮片半枝莲、黄芩、甘草为研究对象, 采用安谱、津腾、泰坦、岛津等不同品牌尼龙、聚四氟乙烯 (PTFE) 等不同材质及 0.45、0.22  $\mu\text{m}$  等不同尺寸的有机相微孔滤膜滤过以及高速离心进行样品前处理, 对 3 种中药成分 (野黄芩苷、黄芩苷、甘草酸铵) 分别按《中国药典》2020 年版方法进行 HPLC 定量测定; 同时还测定了经上述不同方法处理的不同质量浓度水平 (低、中、高) 对照品溶液, 得到的相应色谱峰的响应值。采用主成分分析 (principal component analysis, PCA) 进行统计分析, 比较采用不同微孔滤膜的处理方式对各定量测定结果的影响。结果 与经高速离心处理后的样品测定结果相比, 不同样品前处理的对照品溶液峰面积均呈现不同程度的降低。结论 微孔滤膜对 3 种指标成分均具有不同程度的吸附作用; 采用 PTFE 滤膜处理后的含量结果、峰面积结果与高速离心法更接近, 对定量测定结果影响更小, 更适用于进样前样品 (对照品、供试品) 溶液的滤过处理。

**关键词:** 微孔滤膜; 黄芩苷; 野黄芩苷; 甘草酸铵; 尼龙; 聚四氟乙烯; HPLC; 材质; 中药; 半枝莲; 黄芩; 甘草; 主成分分析; 高速离心

中图分类号: R283.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2022)01-0071-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.01.010

## Influences of millipore filters on the determinations of three traditional Chinese medicine indicative components detected by HPLC

WANG Zi-bing<sup>1</sup>, GAN Chun-li<sup>1</sup>, PU Yi-qiong<sup>1,2</sup>, ZHANG Tong<sup>1</sup>

1. School of Pharmacy, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

2. Experiment Center for Teaching and Learning, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

**Abstract: Objective** To study the influence of millipore filters of different sizes and materials on the determination results of scutellarin, baicalin and ammonium glycyrrhizinate detected by HPLC, and to determine the most appropriate millipore filters applied in the filtration before injected into HPLC analyzers. **Methods** Three kinds of traditional Chinese medicine (TCM) decoction pieces [Banzhilian (*Scutellariae Barbatae Herba*, SBH), Huangqin (*Scutellariae Radix*, SR), Gancao (*Glycyrrhizae Radix et Rhizoma*, GRR)] were used as the investigated subjects. The millipore filters with different brands (Anpel, Jinteng, Titan, Shimadzu), with different materials (Nylon, PTFE) and different micropore sizes (0.45, 0.22  $\mu\text{m}$ ) were used to filter the sample solutions, with the high-speed centrifugation as the reference treatment, the contents of the indicative components (scutellarin, baicalin, ammonium glycyrrhizinate) in the corresponding decoction pieces (SBH, SR, GRR) were detected according to the respective content-determination methods listed in *Chinese Pharmacopoeia* (2020 edition), respectively. Additionally, the response values of the corresponding peaks of the reference solutions with different concentration levels (low, medium, high) were obtained, which were treated with the above-mentioned different methods, respectively. Principal component analysis (PCA) was used for statistical analysis, and the influences of different millipore filters on the quantitative determination results were compared. **Results** Compared with the determination results of the samples

收稿日期: 2021-08-12

基金项目: “重大新药创制”科技重大专项 (2019ZX09201004-002); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (82003962); 上海市科委“科技创新行动计划”生物医药领域科技支撑项目 (1841931400)

作者简介: 王梓冰 (1997—), 硕士研究生, 主要从事中药复方新药研究。Tel: 18800318897 E-mail: 1343970767@qq.com

\*通信作者: 浦益琼, 副教授, 主要研究方向为中药新药与新剂型的研究。Tel: (021)51323068 E-mail: puyiq@163.com

张彤, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为中药新药研究。Tel: (021)51322318 E-mail: zhangtdmj@hotmail.com

treated by high-speed centrifugation, the peak areas of the reference solutions responded in HPLC, showed different degrees of reduction, which led to the simultaneous increase of the corresponding determination results of the decoction pieces. **Conclusion** All the above microporous filters have different degrees of adsorption on the three index components. The results of content and peak area after the treatment with PTFE filters (0.22  $\mu\text{m}$  or 0.45  $\mu\text{m}$ ), are closer to those treated by high-speed centrifugation, which indicate less influence of the filters on the quantitative determination results. PTFE millipore filters are more suitable for pre-treatment of the reference/test sample solutions in the HPLC determinations of the contents of scutellarin, baicalin or ammonium glycyrrhizinate.

**Key words:** millipore filter; baicalin; scutellarin; ammonium glycyrrhizinate; nylon; PTFE; HPLC; material; traditional Chinese medicine; *Scutellariae Barbatae Herba*; *Scutellariae Radix*; *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma*; principal component analysis; high-speed centrifugation

中药成分的定量测定是中药学研究中的重要组成部分, 样品溶液的前处理过程则是成分定量测定关键环节之一<sup>[1]</sup>。目前应用较广泛的含量测定方法包括 HPLC 法、气相色谱法、超临界液相色谱法等, 其中 HPLC 法的应用最为广泛<sup>[2-3]</sup>。采用 HPLC 法测定中药中的有效成分时, 制备完成的样品(对照品、供试品)溶液在注入液相色谱仪之前, 一般均需采用微孔滤膜滤过或高速离心法去除溶液中的不溶性粒子, 以免堵塞色谱系统, 同时有效消除杂质干扰, 获得理想的色谱分离结果<sup>[4-5]</sup>。

本课题组前期实验研究<sup>[6]</sup>发现, 微孔滤膜处理饮片供试品溶液时对黄芩苷具有一定吸附性, 而且不同材质的吸附性有所差异; 同时, 本项目组在依照《中国药典》测定部分饮片品种(半枝莲、黄芩、甘草)中的指标性成分野黄芩苷、黄芩苷或甘草酸铵的实验研究中发现, 上述对照品溶液在经不同有机相针式滤器(微孔滤膜)滤过后, 滤膜对这些成分亦会呈现不同程度的吸附, 且与高速离心处理(不滤过)相比, 所得的峰面积响应值有较大差异。

因此, 为了考察不同(材质、尺寸)滤膜对上述成分在 HPLC 定量测定时的影响作用, 本研究采用不同品牌(安谱、津腾、泰坦、岛津)的不同材质[尼龙(Nylon)、聚四氟乙烯(PTFE)]、不同滤膜尺寸(0.45、0.22  $\mu\text{m}$ )的有机相针式微孔滤膜以及高速离心(不滤过)法, 处理含上述中药指标成分(野黄芩苷、黄芩苷、甘草酸铵)的对照品溶液及对应中药饮片(半枝莲、黄芩、甘草)的供试品溶液进行相应处理, 并将处理后的样品(供试品、对照品)溶液进行 HPLC 定量测定, 评价这些影响因素对定量结果(以高速离心处理样品所得结果为参比值)的影响。本研究旨在探究不同类型(尺寸或材质)有机相针式微孔滤膜对中药有效成分的影响作用, 为相关中药饮片样品的前处理操作规范提供参考。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器

Agilent Technologies 1260 Series 高效液相色谱仪, 美国安捷伦公司; XS105DU 型电子天平(十万分之一)、XS104 型电子天平(万分之一), 瑞士梅特勒-托利多公司; Multifuge X1R 型离心机, 美国 Thermo Scientific 公司; 超声波清洗机, 上海科导超声仪器有限公司。

### 1.2 饮片

黄芩(H1~H3, 批号分别为 190215、2006059、191101266)购于四川新荷花中药饮片有限公司, 甘草(G1~G3, 批号分别为 181221、2005072、191101056)购于上海虹桥中药饮片有限公司, 半枝莲(B1~B3, 批号分别为 170909、160728、171211)购于上海虹桥中药饮片有限公司。上述饮片均经上海中医药大学中药学院张红梅博士鉴定, 黄芩为唇形科黄芩属植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的干燥根, 半枝莲为唇形科黄芩属植物半枝莲 *S. barbata* D. Don 的干燥全草; 甘草为豆科甘草属植物甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. 的干燥根和根茎。

### 1.3 试剂与药物

对照品黄芩苷(批号 110715-201821, 质量分数 95.4%)、野黄芩苷(批号 110842-201709, 质量分数 91.7%)、甘草酸铵(批号 110731-202021, 质量分数 96.2%), 均购自中国食品药品检定研究院。微孔滤膜信息见表 1。甲醇、乙腈为色谱纯, 美国 Honeywell 公司; 无水乙醇、磷酸、醋酸均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

## 2 方法与结果

### 2.1 色谱条件

迪马-C<sub>18</sub> 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ )。野黄芩苷: 以甲醇-水-醋酸(35:61:4)为流动相; 体积流量为 1 mL/min, 柱温为 30  $^{\circ}\text{C}$ , 进样量为 10  $\mu\text{L}$ , 检测波长为 335 nm。黄芩苷: 以甲醇-水-磷酸

表 1 微孔滤膜信息

Table 1 Information on used millipore filters

编号	尺寸/ $\mu\text{m}$	材质	生产商
①	0.22、0.45	尼龙、PTFE	上海安谱实验科技股份有限公司
②	0.22、0.45	尼龙、PTFE	天津津腾实验设备有限公司
③	0.22、0.45	尼龙、PTFE	上海泰坦科技股份有限公司
④	0.22、0.45	尼龙、PTFE	日本岛津公司

(47:53:0.2) 为流动相; 体积流量为 1 mL/min, 柱温为 25  $^{\circ}\text{C}$ , 进样量为 10  $\mu\text{L}$ , 检测波长为 280 nm。甘草酸铵: 以乙腈-0.05%磷酸水溶液为流动相, 梯度洗脱: 0~8 min, 19%乙腈; 8~35 min, 19%~50%乙腈; 35~36 min, 50%~100%乙腈; 36~40 min, 100%~19%乙腈; 40~45 min, 19%乙腈; 体积流量为 1 mL/min, 柱温为 30  $^{\circ}\text{C}$ , 进样量为 10  $\mu\text{L}$ , 检测波长为 237 nm。

## 2.2 半枝莲、黄芩和甘草饮片中相关成分含量测定

**2.2.1 对照品溶液的制备** 参照《中国药典》2020 年版<sup>[7]</sup>一部“半枝莲”“黄芩”“甘草”含量测定项下规定, 分别取野黄芩苷、黄芩苷、甘草酸铵对照品适量, 精密称定, 分别加甲醇制成 80.1  $\mu\text{g/mL}$  的野黄芩苷对照品溶液、60.4  $\mu\text{g/mL}$  的黄芩苷对照品溶液; 加 70%乙醇制成 204.6  $\mu\text{g/mL}$  的甘草酸铵对照品溶液。

**2.2.2 供试品溶液的制备** 分别取半枝莲饮片(B1~B3) 参照《中国药典》2020 年版一部“半枝莲”含量测定项下规定处理, 即得半枝莲供试品溶液。取 3 批黄芩饮片(H1~H3), 参照《中国药典》2020 年版一部“黄芩”含量测定项下规定处理, 即得黄芩供试品溶液。取 3 批甘草饮片(G1~G3), 参照《中国药典》2020 年版一部“甘草”含量测定项下规定处理, 即得甘草供试品溶液。

**2.2.3 样品处理及测定** 将制备后的各对照品溶液和各供试品溶液, 分别采用不同品牌的不同尺寸(0.22、0.45  $\mu\text{m}$ ) 和不同材质(尼龙、PTFE) 微孔滤膜进行滤过处理; 同时采用高速离心处理(10 000 r/min, 离心半径 5 cm, 10 min) 作为对照; 分别注入高效液相色谱仪中进行测定, 并计算各批中药饮片中相关成分含量。

## 2.3 微孔滤膜对不同质量浓度对照品溶液的影响

取野黄芩苷对照品适量, 加甲醇制成不同质量浓度水平的对照品溶液, 质量浓度分别约为 0.005 mg/mL (低)、0.050 mg/mL (中) 和 0.500 mg/mL

(高); 取黄芩苷对照品适量, 加甲醇制成不同质量浓度水平的对照品溶液, 质量浓度分别约为 0.005 mg/mL (低)、0.050 mg/mL (中) 和 0.500 mg/mL (高); 取甘草酸铵对照品适量, 加 70%乙醇制成不同质量浓度水平的对照品溶液, 质量浓度分别约为 0.01 mg/mL (低)、0.20 mg/mL (中) 和 0.40 mg/mL (高)。将上述对照品溶液分别采用不同品牌的不同尺寸(0.22、0.45  $\mu\text{m}$ ) 和不同材质(尼龙、PTFE) 的 4 种微孔滤膜进行滤过处理; 同时采用高速离心处理(10 000 r/min, 离心半径 5 cm, 10 min) 作为对照处理, 分别注入高效液相色谱仪中定量测定。

## 2.4 统计分析

主成分分析(principal component analysis, PCA) 是最常用的多指标线性降维压缩和多变量分析方法, 具有可信度高、灵活性强, 侧重于综合评价信息的贡献影响力的特点<sup>[8-10]</sup>。本研究的 PCA 利用 SIMCA 14.1 软件(Umetrics, 瑞典) 完成。分别对采用不同微孔滤膜滤过的处理方式与高速离心法(无滤过处理, 作为参照处理法) 得到的饮片含量、对照品溶液的峰面积响应值依次进行 PCA, 提取出特征值大于 1 的主成分, 累积贡献率均大于 85%, 可以解释原始数据的大部分信息。

## 3 结果

### 3.1 饮片中相关成分含量测定结果及分析

采用不同处理方式的 3 种饮片的不同批次样品(半枝莲饮片 B1~B3; 黄芩饮片 H1~H3; 甘草饮片 G1~G3) 含量测定结果的 PCA 结果, 见图 1~3。经不同处理方式的 3 种指标成分(野黄芩苷、黄芩苷、甘草酸铵) 含量测定结果的 PCA 得分图, 见图 1~3。

结果显示, 采用 0.22  $\mu\text{m}$  PTFE 微孔滤膜、0.45  $\mu\text{m}$  PTFE 微孔滤膜与高速离心处理的结果接近, 提示这 3 个处理方式之间差异较小, 即采用 PTFE 滤膜滤过与高速离心处理的饮片含量结果接近; 采用 0.22  $\mu\text{m}$  尼龙微孔滤膜、0.45  $\mu\text{m}$  尼龙微孔滤膜与高速离心处理的结果有差异, 提示这 3 个处理方式之间差异较大, 即采用尼龙滤膜滤过与高速离心处理的饮片含量结果有差异。将经不同处理方式的 3 种指标成分含量测定结果的 PCA 结果(图 1~3) 汇总分析, 结果显示不同批次(各 3 批) 的 3 种饮片含量测定结果, 均呈现上述情况。

### 3.2 相关对照品含量测定结果及分析

采用不同处理方式的 3 种不同质量浓度对照品

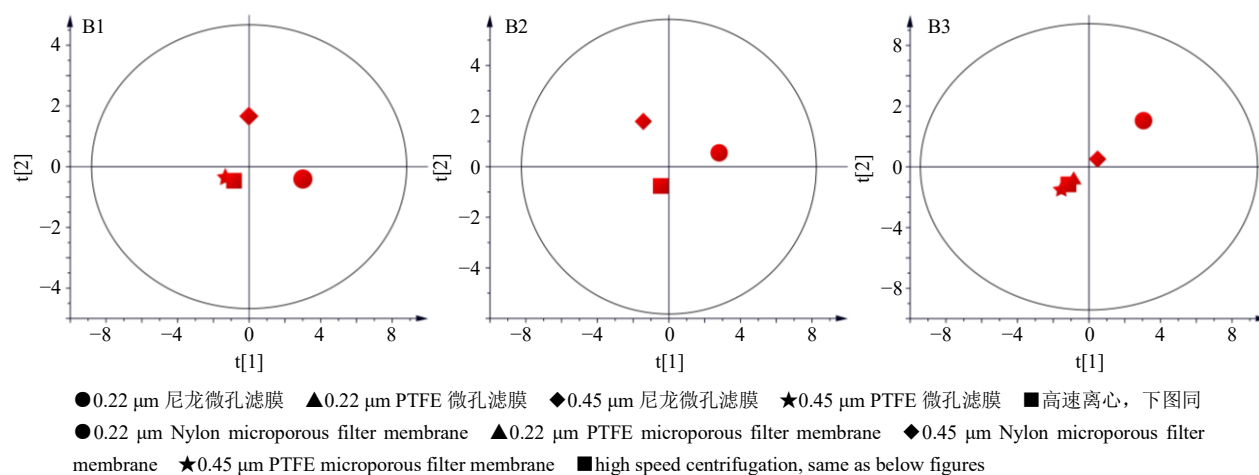


图 1 经不同处理方式的野黄芩苷含量测定结果的 PCA 得分图 (B1 中▲和■, B2 中▲、★和■呈现完全重合趋势)

Fig. 1 PCA score plots of determination results of scutellarin contents with different treatments (▲ and ■ in B1, and ▲, ★ and ■ in B2 show a perfect coincidence trend)

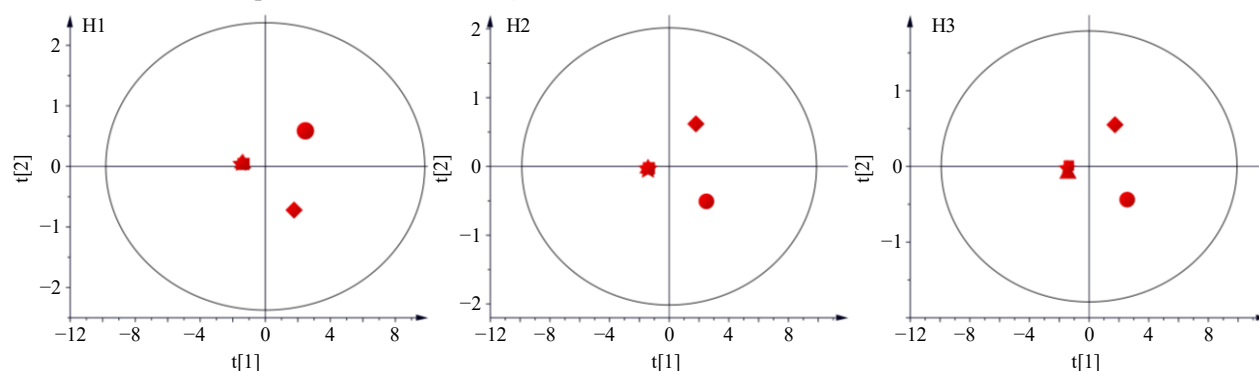


图 2 经不同处理方式的黄芩苷含量测定结果的 PCA 得分图

Fig. 2 PCA score plots of determination results of baicalin contents with different treatments

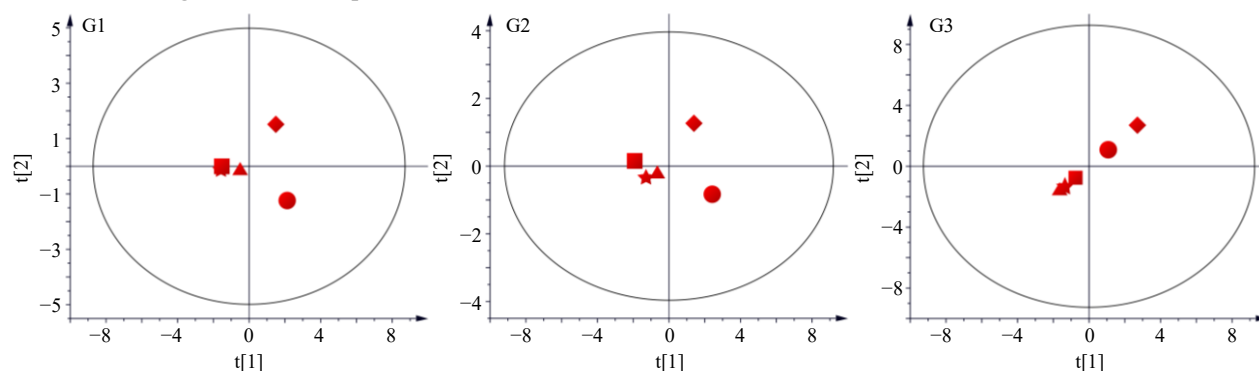


图 3 经不同处理方式的甘草酸铵含量测定结果的 PCA 得分图

Fig. 3 PCA score plots of determination results of ammonium glycyrrhizinate contents with different treatments

溶液 (野黄芩苷 0.005、0.050、0.500 mg/mL; 黄芩苷 0.005、0.050、0.500 mg/mL; 甘草酸铵 0.01、0.20、0.40 mg/mL) 峰面积响应值的 PCA 得分图见图 4~6。结果显示, 采用 0.22  $\mu\text{m}$  PTFE 微孔滤膜、0.45  $\mu\text{m}$  PTFE 微孔滤膜与高速离心处理的结果接近, 提示这 3 个处理方式之间差异较小, 即采用 PTFE 滤膜滤过与高速离心处理的对照品溶液的响应值接

近; 采用 0.22  $\mu\text{m}$  尼龙微孔滤膜、0.45  $\mu\text{m}$  尼龙微孔滤膜与高速离心处理的结果差异偏大, 提示这 3 个处理方式之间存在较大差异, 即采用尼龙滤膜过滤与高速离心处理的对照品溶液的响应值有差异。

将经不同处理方式的 3 种指标成分对照品峰面积值的 PCA 结果 (图 4~6) 汇总分析, 结果显示不同质量浓度水平 (低、中、高) 的 3 种对照品的

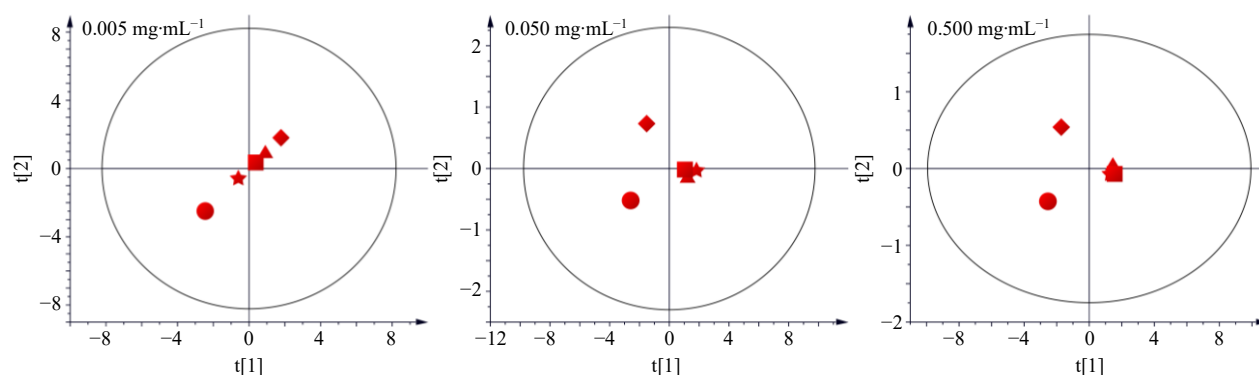


图 4 经不同处理方式的野黄芩苷对照品峰面积值的 PCA 得分图

Fig. 4 PCA score plots of peak areas of scutellarin references with different treatments

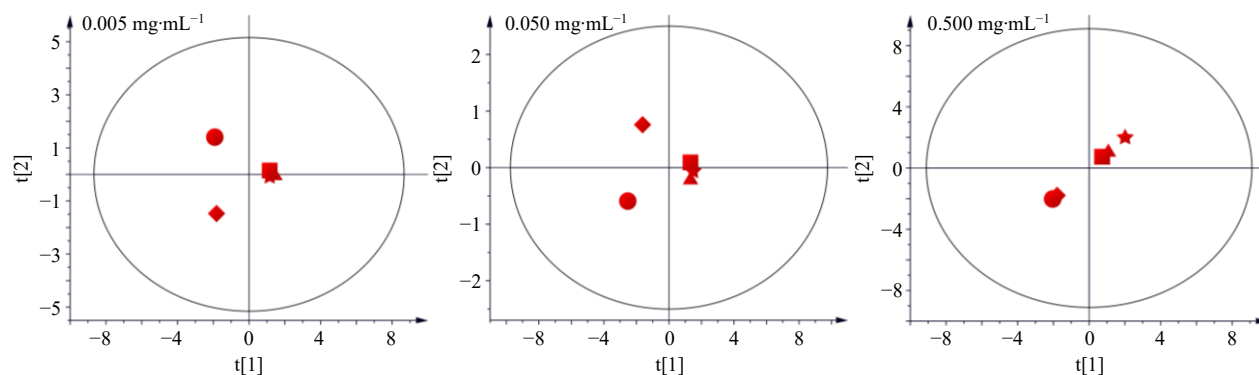


图 5 经不同处理方式的黄芩苷对照品峰面积值的 PCA 得分图

Fig. 5 PCA score plots of peak areas of baicalin references with different treatments

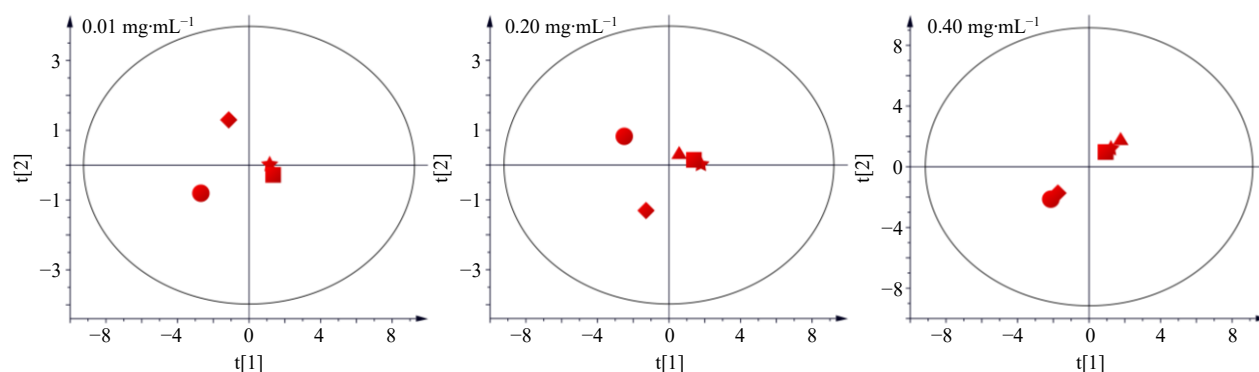


图 6 经不同处理方式的甘草酸铵对照品峰面积值的 PCA 得分图

Fig. 6 PCA score plots of peak areas of ammonium glycyrrhizinate references with different treatments

峰面积测定结果，均呈现上述情况。

综上所述，采用 PTFE 滤膜处理的供试品溶液、对照品溶液较高速离心处理的结果而言，均相对更接近，提示该材质的微孔滤膜更适用于 HPLC 检测前的样品溶液的滤过操作。

#### 4 讨论

##### 4.1 微孔滤膜对不同质量浓度对照品峰面积值的影响

本研究在现行《中国药典》相关饮片项下“含量测定”方法的基础上，分别考察了不同滤膜对定

量测定结果的影响。结果显示，将《中国药典》2020 年版一部中药饮片含量测定项下规定的对照品质量浓度：半枝莲中的野黄芩苷为 80  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、黄芩中的黄芩苷为 60  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、甘草中的甘草酸铵为 0.2  $\text{mg}/\text{mL}$ ，采用不同滤膜处理后的峰面积结果有较大差异，因而计算得到的各个批次的饮片含量也均有较大不同。

基于上述研究结果，本研究还考察了 3 种成分对照品溶液的不同质量浓度与吸附作用之间的相关性。在《中国药典》2020 年版一部中，含量测定项

下涉及到黄芩苷的药材 1 种、提取物 1 种、复方制剂 161 种；涉及到野黄芩苷的药材 2 种、提取物 1 种、复方制剂 7 种；涉及到甘草酸铵的药材 2 种、提取物 2 种、复方制剂 47 种，分别参考药典对上述品种的对照品溶液制备中的规定质量浓度范围，本研究分别设置了“低、中、高”3 个质量浓度：野黄芩苷 0.005 mg/mL（低）、0.050 mg/mL（中）和 0.500 mg/mL（高）；黄芩苷 0.005 mg/mL（低）、0.050 mg/mL（中）和 0.500 mg/mL（高）；甘草酸铵：0.01 mg/mL（低）、0.20 mg/mL（中）和 0.40 mg/mL（高），作为质量浓度研究的基准，分别考察对照品溶液质量浓度对吸附作用的影响。

#### 4.2 微孔滤膜对饮片含量测定结果的影响

与高速离心处理结果相比，不同材质的微孔滤膜对不同质量浓度水平的野黄芩苷、黄芩苷对照品溶液均有不同程度的吸附，特别是对 0.005 mg/mL 的低质量浓度吸附更为严重。而《中国药典》2020 年版一部半枝莲饮片含量测定项下的“80  $\mu\text{g/mL}$ ”的对照品质量浓度较低，也存在相应吸附，由此计算得到的半枝莲饮片中的野黄芩苷在 0.53%~1.15%（B1）、0.53%~1.08%（B2）、0.94%~1.74%（B3）；黄芩饮片含量测定项下的“60  $\mu\text{g/mL}$ ”的对照品质量浓度较低，也存在相应吸附，由此计算得到的黄芩饮片中的黄芩苷在 12.09%~19.25%（H1）、13.54%~22.12%（H2）、14.09%~21.82%（H3），同一批的饮片含量就存在较大差异，因此用药典规定的由“较低质量浓度对照品溶液”计算药材含量时，对饮片含量结果影响较大。

不同材质的微孔滤膜对不同质量浓度水平的甘草酸铵对照品溶液均有不同程度的较轻吸附。而《中国药典》2020 年版一部甘草饮片含量测定项下规定的是“0.2 mg/mL”的对照品质量浓度，由此计算得到的甘草饮片中的甘草酸在 4.31%~4.88%（G1）、2.41%~2.61%（G2）、3.74%~4.01%（G3），同一批的饮片含量结果相近，但仍存在差异，因此用药典规定的由“较高质量浓度对照品溶液”计算药材含量时，对饮片含量影响较小。

经本研究的实验研究和数据统计分析显示，采用 PTFE 滤膜处理的供试品含量测定结果、对照品峰面积响应值均与高速离心处理的结果更接近，提示更适用于 HPLC 前处理的滤过处理环节。

在《中国药典》2020 年版中有关中药饮片、复方制剂等的供试品溶液的制备的描述中均未涉及到

具体的处理方式或滤膜性质，而在《香港中药材标准》<sup>[11]</sup>中半枝莲、黄芩、甘草、香附、当归、人参等中药饮片中供试品溶液的制备项下要求，明确写到“0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜（PTFE）或 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜（nylon，尼龙）或 0.2  $\mu\text{m}$  微孔滤膜（PTFE）”。本研究结果提示，如能明确部分品种的滤膜材质或尺寸，可更加完善《中国药典》相关品种的定量检测方法。

#### 4.3 微孔滤膜材料性质的特征分析

尼龙化学名为聚酰胺（PA）<sup>[12-14]</sup>，是分子主链上含有重复酰胺基团（-NHCO-）的杂链聚合物。由于分子中含有强极性的酰胺基团，具有较好的耐热性、耐油性和耐有机溶剂性既可以作为氢键给体，也可以作为氢键受体，因此可以和含 F、O 和 N 的物质形成氢键，这类膜亲水性好，较耐碱而不耐酸。

PTFE 可以认为是聚乙烯（PE）分子中的氢原子全被氟原子取代所得的，呈长链状，无支链<sup>[15-16]</sup>。另外，由于氟原子紧紧地排列在碳链周围，且原子半径较大会把主链遮挡起来，碳链较难被破坏，C-F 键的强键能使其具备优异的化学稳定性、耐腐蚀性、高机械强度<sup>[17]</sup>。对大多数化学药品和溶剂表现出惰性，能耐强酸强碱、水和各种有机溶剂，但由于 PTFE 分子中所含的 C-F 键能高、结构高度对称，导致其材料具有较强的疏水性（约 136°）和较低的表面能（约 21.4 mN/m），从而限制了其在膜分离技术中的应用<sup>[18]</sup>。因此，近年来为了提高 PTFE 的表面能及其亲水性，使其更好地发挥膜分离技术，对疏水的 PTFE 微孔膜进行了亲水改性，如湿化学法、等离子体处理辐照、原子层沉积和高温熔化等，以提高膜的亲水性、防污性以及附加性能的功能化。改性技术的选择取决于膜应用的要求<sup>[19-20]</sup>。在本研究中使用的 PTFE 微孔滤膜为亲水性 PTFE（依据生产产品说明上的标注“亲水性 PTFE”），既能够发挥优异的化学稳定性、耐腐蚀性，又能对有效成分较少的吸附，更好地发挥膜分离技术。

本项目研究过程中，由于在规定了滤膜尺寸和滤膜材质后，不同品牌的滤膜具有一定的同质性，故在统计过程中忽略品牌的差异，以不同品牌的规定滤膜作为平行样品处理。本研究中采用不同尺寸的“尼龙”“PTFE”材质的微孔滤膜进行考察，涉及的 3 种指标成分（野黄芩苷、黄芩苷和甘草酸铵）均含有吡喃葡萄糖基团，为半缩醛结构，含有酚羟基，显示出弱酸性或酸性。当微孔滤膜材质为尼龙，

会与其中的酰胺基团发生反应,产生较强的吸附作用,且由于对照品溶液与供试品溶液的吸附程度不同,对照品溶液的质量浓度越低吸附作用越强、滤膜尺寸越小吸附越严重。经相同材质的 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜较 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜的峰面积较小,提示吸附量较大。因此,采用微孔滤膜处理与高速离心处理的峰面积会有较大差异,从而导致药材含量结果有差异。当微孔滤膜材质为 PTFE,较高速离心处理的峰面积值接近,提示吸附量较小。因此,无论何种尺寸的 PTFE 微孔滤膜,均较适用于上述 3 种指标成分的滤过操作。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 段明慧,马晋芳,张陈,等. 中药活性成分样品前处理方法研究进展 [J]. 中药材, 2017, 40(6): 1495-1498.
- [2] 李宗师. 色谱技术在农药残留检测中的应用分析 [J]. 食品安全导刊, 2020(6): 162.
- [3] 荆文光,程显隆,郭晓晗,等. 中药及天然药物质量分析样品前处理技术研究进展 [J]. 药物分析杂志, 2021, 41(9): 1487-1504.
- [4] 黄维妮,林子俺. 色谱分析中样品前处理技术的发展动态 [J]. 色谱, 2021, 39(1): 1-3.
- [5] 赵杰. 现代色谱技术在中药检验中的运用研究 [J]. 中国医疗器械信息, 2016, 22(2): 22-23.
- [6] 张依,李婷,丁越,等. 苈麻颗粒前处理工艺的优化 [J]. 中成药, 2020, 42(2): 465-468.
- [7] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 88-89, 122-123, 314-315.
- [8] Gad H A, El-Ahmady S H, Abou-Shoer M I, *et al.* Application of chemometrics in authentication of herbal medicines: A review [J]. *Phytochem Anal*, 2013, 24(1): 1-24.
- [9] 吴美佳,余僧,黎洪霞,等. 基于聚类分析和主成分分析的洋槐蜜成熟过程中主要成分变化研究 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(24): 112-118.
- [10] 杨敏娟,杨小龙,黄银平,等. 基于 HPLC 指纹图谱和主成分分析方法评价不同产地延胡索的质量 [J]. 亚太传统医药, 2021, 17(10): 46-50.
- [11] 香港特别行政区中医药卫生事务部. 香港中药材标准(第四册) [S]. 2014: 297.
- [12] 董文洪,杨海,令狐文生. 尼龙材料在吸附分离方面的应用研究 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(8): 13-14.
- [13] 张俊伟,邹凯伦. 微孔滤膜在实验室研究与分析检测中的应用 [J]. 山东化工, 2018, 47(6): 86-88.
- [14] 董建勋,何泽涵,杨光杰,等. 我国尼龙 6 和尼龙 66 发展研究 [J]. 能源与环保, 2018, 40(6): 162-164.
- [15] 余佳彬,潘金峰,周诚,等. 覆膜滤料用聚四氟乙烯微孔膜的制备及其性能研究 [J]. 玻璃纤维, 2021(4): 27-33.
- [16] 夏俊,王学军,王维东. 聚四氟乙烯材料相关标准现状与趋势 [J]. 塑料工业, 2014, 42(4): 124-129.
- [17] 徐玉康,朱尚,靳向煜. 聚四氟乙烯耐腐蚀过滤材料结构特征及发展趋势 [J]. 纺织学报, 2017, 38(8): 161-171.
- [18] 李成才. 聚四氟乙烯平板微滤膜的后交联法亲水改性研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.
- [19] 李旭东. 聚四氟乙烯膜的表面改性研究进展 [J]. 山东化工, 2021, 50(12): 61-64.
- [20] 王捷琪. 交联法亲水改性聚四氟乙烯平板微滤膜的研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020.

[责任编辑 郑礼胜]