

## GC 法测定禹州漏芦中 $\alpha$ -三联噻吩含量

李喜凤<sup>1\*</sup>, 胡利欣<sup>1</sup>, 胡春月<sup>1</sup>, 余云辉<sup>2</sup>, 邱天宝<sup>1</sup>

(1. 河南中医学院, 郑州 450008; 2. 濮阳市中医院, 河南 濮阳 457000)

**[摘要]** 目的: 建立禹州漏芦中  $\alpha$ -三联噻吩的气相色谱含量测定方法。方法: 采用 GC 法, 色谱柱为 DA-INOWAX 聚乙二醇毛细管柱(0.25  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm}, 30 \text{ m}$ ), FID 检测器; 载气为氮气, 进样口温度、柱温、检测器温度均为 240  $^{\circ}\text{C}$ , 不分流进样, 进样量 1  $\mu\text{L}$ , 柱流量 1.9  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。结果: 在此条件下, 禹州漏芦中  $\alpha$ -三联噻吩在 0.142 9 ~ 1.429 0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  呈良好线性关系,  $r = 0.999 6$ , 平均回收率 98.56%, RSD 0.77% ( $n = 6$ )。结论: 该方法准确、简便、重复性好, 可用于禹州漏芦中  $\alpha$ -三联噻吩的含量测定。

**[关键词]** 禹州漏芦;  $\alpha$ -三联噻吩; 含量测定; 气相色谱法

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)14-0114-03

## Determination of $\alpha$ -terthienyl in Radix Echinopsis by GC

LI Xi-feng<sup>1\*</sup>, HU Li-xin<sup>1</sup>, HU Chun-yue<sup>1</sup>, YU Yun-hui<sup>2</sup>, QIU Tian-bao<sup>1</sup>

(1. Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China;

2. Puyang Hospital of Traditional Chinese Medicine, Puyang 457000, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a method for determination of  $\alpha$ -terthienyl in Radix Echinopsis by GC. **Method:** A simple GC method was developed with DA-INOWAX polyethylene glycol capillary column (0.25  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm}, 30 \text{ m}$ ) with FID detector.  $\text{N}_2$  was carrier gas, injection port temperature, column temperature and FID detector were used at 240  $^{\circ}\text{C}$ , splittless mode. The sample size was 1  $\mu\text{L}$  and column flow rate at 1.9  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . **Result:** On this condition, good linear within the concentration range of 0.142 9-1.429 0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $r = 0.999 6$ ), with an average recovery rate of 98.56%. (RSD 0.77%,  $n = 6$ ). **Conclusion:** This method is accurate, simple, and good reproducibility, which can be used for the determination of  $\alpha$ -terthienyl in Radix Echinopsis.

**[Key words]** Radix Echinopsis;  $\alpha$ -terthienyl; determination; GC

禹州漏芦为菊科植物蓝刺头或华东蓝刺头的干燥根, 其味苦、性寒、归胃经, 具有清热解毒、消痈、下乳、舒筋通脉的功效, 用于治疗乳痈肿痛、痈疽发背、瘰疬疮毒、湿痹拘挛等症<sup>[1]</sup>。

现代研究表明, 噻吩类成分是禹州漏芦中主要的脂溶性成分<sup>[2]</sup>, 作为菊科植物中特有的天然产物, 噻吩类化合物已显示出对癌症及病毒性感染等多种恶性疾病的光化学治疗潜力<sup>[3]</sup>。 $\alpha$ -三联噻吩是禹州漏芦中主要的活性成分之一。作者曾用 HPLC

法对禹州漏芦中  $\alpha$ -三联噻吩的含量进行测定<sup>[4]</sup>, 本文采用 GC 法, 对 10 批不同产地禹州漏芦中  $\alpha$ -三联噻吩含量进行测定, 从而为更好控制禹州漏芦质量提供依据。

### 1 材料

**1.1 仪器** Agilent Technologies 6890N 气相色谱仪, YUEPNG FA2004b 型电子天平(上海越平科学仪器有限公司), KQ-100E 型数控超声清洗器(巩义市英峪予华仪器厂), 药典筛(浙江上虞市五四仪器筛具厂), FW100 型高速药材粉碎机(北京中兴伟业仪器有限公司)。

**1.2 试药**  $\alpha$ -三联噻吩对照品(美国 Sigma 公司提供, 批号 371073), 禹州漏芦 10 批(市售)经本学院生药教研室董诚明教授鉴定为菊科蓝刺头属植物

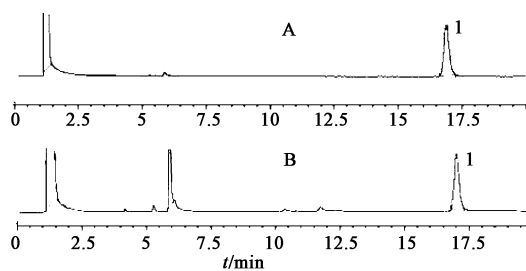
**[收稿日期]** 20110805(009)

**[通讯作者]** \* 李喜凤, 教授, 学士学位, 硕士生导师, 从事中药新药及质量标准的研究, Tel: 0371-65575823, E-mail: lxf\_52@yeah.net

*Echinops latifolius* Tausch 单个品种,除去须根和泥沙,晒干,粉碎,过3号筛,4℃保存备用,乙醇、甲醇为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

**2.1 色谱条件** DA-INOWAX(30 m×0.25 mm×0.25  $\mu$ m)毛细管柱(Agela公司),聚乙二醇为固定相,FID检测器,载气为高纯度氮(纯度>99.999%),进样口温度、柱温、检测器温度均为240℃,气压为0.5 psi,不分流进样,进样量1  $\mu$ L,柱流量1.9 mL·min<sup>-1</sup>。见图1。



A. 对照品; B. 供试品; 1.  $\alpha$ -三联噻吩

图1 禹州漏芦 HPLC

**2.2 对照品溶液的制备** 精密称取 $\alpha$ -三联噻吩对照品适量,加甲醇制成1.429 0 g·L<sup>-1</sup>的溶液即得。

**2.3 供试品溶液的制备** 精密称定禹州漏芦粉末(过3号筛)1 g,置具塞锥形瓶中,精密加入甲醇10 mL,密塞,称定质量,超声30 min(功率300 W,频率40 kHz),放冷,再称定质量,用甲醇补足减失质量,摇匀,取续滤液,过0.45  $\mu$ m的滤膜,即得。

**2.4 线性关系考察** 精密移取1.429 0 g·L<sup>-1</sup>的 $\alpha$ -三联噻吩对照品储备液0.2,0.5,0.8,1.2,1.6 mL,置于2 mL的量瓶中,加甲醇稀释至刻度并摇匀,分别精密吸取1  $\mu$ L进样。以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,计算得回归方程 $Y = 723.9X - 11.593$ ( $r = 0.9996$ ),表明 $\alpha$ -三联噻吩在0.1429~1.429 0 g·L<sup>-1</sup>与峰面积有良好的线性关系。

**2.5 精密度考察** 精密吸取同一对照品溶液,每次1  $\mu$ L,连续进样6次,测定 $\alpha$ -三联噻吩的峰面积,RSD 0.72%,表明该方法精密度良好。

**2.6 重复性试验** 精密称取同一批次样品1 g,共6份,按2.3项制备供试品溶液,按2.1项测定并计算含量,样品中 $\alpha$ -三联噻吩RSD 1.07%,表明该方法可靠,重复性良好。

**2.7 稳定性试验** 取供试品溶液,室温避光放置0,2,4,6,8,10 h,用上述确定的色谱条件进性测定,

计算得RSD 1.34%,表明室温避光放置10 h,供试品溶液稳定。

**2.8 加样回收率试验** 精密称取已知含量的同一批次禹州漏芦药材6份,每份约1 g,按低、中、高3种质量浓度分别加入 $\alpha$ -三联噻吩对照品溶液适量,按2.3项下制备样品溶液,按2.1项下的色谱条件进行测定并计算含量,测得回收率在97%~100%,RSD 0.77%。

表1 禹州漏芦中 $\alpha$ -三联噻吩的加样回收率测定

样品量/g	样品含量/mg	加入量/mg	测得量/mg	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
1.002 4	4.512 2	3.610 3	8.068 3	98.50		
1.000 3	4.510 3	3.610 2	8.099 9	99.43		
0.997 6	4.489 6	4.490 4	8.934 6	98.99	98.56	0.77
1.006 7	4.531 2	4.529 6	8.995 6	98.56		
0.997 3	4.488 3	5.385 7	9.722 1	97.18		
0.999 5	4.498 7	5.397 3	9.826 9	98.72		

**2.9 样品含量测定** 根据上述供试品处理方法,对10批不同产地的禹州漏芦药材进行提取,在限定条件下对 $\alpha$ -三联噻吩的含量进行测定,并用外标法计算,10批样品含量结果见表2。

表2 禹州漏芦药材中 $\alpha$ -三联噻吩的含量测定( $n = 10$ )

No.	样品来源	样品量/g	$\alpha$ -三联噻吩含量/%
1	济源	1.016 6	0.563 2
2	焦作	1.043 8	0.518 4
3	洛阳	1.003 2	0.363 1
4	南阳	1.032 6	0.372 5
5	湖北	1.068 1	0.448 7
6	南阳(饮片)	1.002 8	0.331 7
7	山西	1.013 2	0.572 8
8	山东	1.045 6	0.401 3
9	陕西	1.031 3	0.423 5
10	内蒙古	1.027 4	0.361 6

## 3 讨论

考察了甲醇、乙醇、乙酸乙酯、丙酮4种提取溶剂,结果甲醇对 $\alpha$ -三联噻吩的提取率最高;回流、索氏、超声3种提取方法,以超声提取0.5 h最佳。采用程序升温时对照品出峰较晚,恒温时考察了160,180,200,220,240℃等柱温时的色谱图,结果在240℃,17 min左右即可出峰,且峰形较好。考察了柱流

## 逍遥丸(水丸)质量标准

韩慧琴, 曾春萍\*, 谢颖, 丁杰, 荆燕燕  
(河北省张家口市药品检验所, 河北 张家口 075000)

**[摘要]** 目的: 建立 HPLC 测定逍遥丸(水丸)甘草中甘草酸铵的含量。方法: 采用 HPLC 测定甘草中甘草酸铵的含量, 色谱柱 Agilent(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), YMC(4.6 mm × 250 mm, 5 μm); 流动相甲醇-0.2 mol·L<sup>-1</sup> 醋酸铵缓冲液 [0.2 mol·L<sup>-1</sup> 醋酸铵-冰醋酸(33:1)](62:38) 为流动相, 流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 检测波长 250 nm, 柱温 30 ℃。结果: 甘草酸在 0.039 74 ~ 3.972 μg 呈良好的线性关系( $r=0.999\ 9$ ), 平均回收率为 101.8%, RSD 1.4% ( $n=9$ )。结论: 建立的 HPLC 操作简便、结果准确、重复性好, 耐用性好, 可用于逍遥丸丸的质量控制。

**[关键词]** 逍遥丸; 高效液相色谱法; 甘草酸铵

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)14-0116-03

## Quality Standard of Xiaoyao Pills

HAN Hui-qin, ZENG Chun-ping\*, XIE Ying, DING Jie, JING Yan-yan  
(Zhangjiakou Institute for Drug Control of Hebei Province, Zhangjiakou 075000, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a quality standard of Xiaoyao pills, Glycyrrhiza Radix et Rhizoma was determined by HPLC method. **Method:** HPLC Separation was achieved on a Agilent PAK-C<sub>18</sub> (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) column as fixed phase and methanol-0.2 mol·L<sup>-1</sup> ammonium acetate buffer [0.2 mol·L<sup>-1</sup> ammonium acetate-Acetic anhydride(33:1)] (62:38) as mobile phase was adopted. The flow rate of 1.0 mL·min<sup>-1</sup> and the detective wave length was 250 nm. Column temperature 30 ℃. **Result:** The linearity range was 0.039 74-3.972 μg ( $r=0.999\ 9$ ), the average recovery of was hesperidin was 101.8%, RSD 1.4% ( $n=9$ ). **Conclusion:** The established HPLC method is simple, accurate and repeatable and sensitive. It is can be used for quality control of Xiaoyao pills.

**[Key words]** Xiaoyao pills; HPLC; Glycyrrhiza Radix et Rhizoma

**[收稿日期]** 20111201(805)

**[第一作者]** 韩慧琴, 主管中药师, 学士, 从事中药检验及方法研究, Tel:13363139796, E-mail:497905208@qq.com

**[通讯作者]** \* 曾春萍, 副主任药师, 学士, 从事药品检验及方法研究, Tel:15033663112, E-mail:hnhqiq668899@sohu.com

量为 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.9 mL·min<sup>-1</sup> 的色谱峰, 结果柱流量 1.9 mL·min<sup>-1</sup> 时出峰快且峰形较好。

$\alpha$ -三联噻吩的结构中含有不饱和共轭链, 具有高消光系数的近紫外吸收及氧的量子产额, 使其具有光活化性能<sup>[5]</sup>, 本实验最好避光操作。

### [参考文献]

[1] 中国药典. 一部[S]. 2010:244.

[2] Lin Y L, Huang R L, Kuo Y H, et al. Thiophenes from *Echinops grijisii*. Hance [J]. Chin Pharm J, 1995, 51 (3):201.

[3] 汪毅, 李铤, 张鹏. 禹州漏芦化学成分及药理活性的研究进展[J]. 中草药, 2005, 36(2):309.

[4] 李喜凤, 余云辉, 胡春月, 等. RP-HPLC 法测定不同产地禹州漏芦中  $\alpha$ -三联噻吩含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(6):60.

[5] Marles R J, Hudson J B, Graham E A, et al. Structureactivity studies of photoactivated antiviral and cytotoxic tricyclic thiophenes [J]. Photochem Photobio, 1992, 56(4):479.

[责任编辑 顾雪竹]