

• 基层园地 •

高效毛细管电泳及其在中药成分分析中的应用

王 瑞¹, 梁生旺¹, 卫军波², 刘显峰²

(1 河南中医学院, 河南 郑州 450008; 2 河南省宛西制药股份有限公司, 河南 西峡 474500)

1 高效毛细管电泳(HPCE)简介

1.1 HPCE 的原理 在实际工作中, 结合传统电泳的工作方式与色谱技术的特点, HPCE 有以下几种分离模式: 毛细管区带电泳(Capillary Zone Electrophoresis, CZE)、毛细管胶束电动色谱(Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography, MECC)、毛细管等速电泳(Capillary Isotachopheresis, CIMP)、毛细管凝胶电泳(Capillary Gel Electrophoresis, CGE)、毛细管等电聚焦电泳(Capillary Isoelectric Focusing, CIEF)及毛细管电色谱(Capillary Electrochromatography, CEC)。

毛细管区带电泳(CZE)是高效毛细管电泳的最基本模式。它是通过在充满具有一定缓冲能力的电解质溶液的毛细管中, 依靠样品中不同荷质比大小的组分在外加电场的作用下迁移速度的不同而实现分离。在高电场作用下, 溶液相对于毛细管壁向负极方向移动, 这就是电渗流。由于电渗流的存在, 被分离组分在毛细管内电解质中的迁移速度等于电泳速度和电渗流的矢量和。正离子的运动方向和电渗流方向一致, 故将最先流出; 中性粒子的电泳速度为零, 故其迁移速度相当于电渗速度; 负离子的运动方向和电渗流方向相反, 但因电渗速度一般都大于电泳速度, 故将在中性粒子之后流出, 从而实现分离。毛细管区带电泳中, 离子的迁移顺序与所带电荷的类型(正、负)、荷电量的多少及离子半径的大小有关。CZE 一般采用磷酸盐或硼酸盐缓冲液, 所考察的实验条件包括缓冲液的浓度、pH 值、电压、温度和改性剂(如甲酸、尿素等)。需特别指出的是 CZE 不能分离中性粒子。

毛细管胶束电动色谱法(MECC)是把一些离子型表面活性剂(如十二烷基磺酸钠, 简称 SDS) 加到缓冲液中, 形成有一疏水内核的胶束, 待测离子依据疏水性的不同在水相和胶束之间进行多次分配, 其中疏水性强的中性粒子与胶束结合比较牢固, 洗脱时间长, 就会与水溶性较好的中性粒子分离。在 MECC 中, 中性粒子的分离机理只是它与胶束间的相互作用, 而对于带电离子则同时有电泳迁移、静电作用、两相分配等多种分离机理。

毛细管等速电泳(CIMP)的分离机理也是依据样品组分电泳淌度的不同来进行分离。它使用两种电解质, 一种为前导电质, 含有比所有样品组分淌度都大的前导离子; 另一种为尾随电解质, 含有比所有样品组分电泳淌度都小的尾随离子, 样品组分加在两种电解质的界面。施加电压后, 样品

组分夹在前导离子和尾随离子之间移动, 并随步分离。当达到电泳稳定时, 各组分按其电泳淌度的大小依次相连, 并都以与前导离子相同的速度移动。

毛细管凝胶电泳(CGE)是分离效率最高的一种毛细管电泳模式。由于毛细管内填充有凝胶, 样品组分在分离过程中不仅受电场力的作用, 而且受到凝胶的尺寸排阻效应的作用。从理论上讲, 凝胶是毛细管电泳的理想介质, 它粘度大, 抗对流, 能减小溶质的扩散, 因此能限制谱带的展宽, 所得的峰形尖锐, 柱效极高, 且由于溶质和凝胶(或加在凝胶基质中的添加剂)生成络合物, 又能使分离度增加, 同时它能防止溶质在毛细管管壁的吸附并减少电渗流。鉴于上述原因, 毛细管凝胶电泳有可能使组分在短柱上实现极好的分离。它的主要缺点是柱制备较困难, 寿命较短。

毛细管等电聚焦电泳(CIEF)是依据样品组分(主要是两性化合物)的等电点不同而实现分离。在电场作用下, 带电的分子会在电介质中作定向的迁移, 这种迁移和分子的电荷状况有关, 对于类似于蛋白质这样一类分子而言, 其荷电状况视介质的 pH 值而异。在某一个 pH 值时, 蛋白质分子的表现电荷数为零, 通常把这一 pH 值称为蛋白质的等电点(pI), 不同的蛋白质等电点不同。如果这一类分子处于 pH 值和其等电点一致的介质中时, 迁移就停止进行。如果介质内的 pH 值是位移的函数, 即有一个 pH 值的位置梯度, 那么有可能使有不同等电点的分子分别聚集在不同的位置上, 不作迁移而彼此分离, 这就是等电聚焦分离过程。毛细管的等电聚焦是在毛细管内实现的等电聚焦过程, 具有极高的分辨率, 通常可以分离等电点差值小于 0.01pH 值单位的两种蛋白质。

毛细管电色谱(CEC)是主要基于色谱分离机制进行分离的电泳技术, 它在毛细管中填充了液相色谱用的固定相载体, 使被分离组分在这些固定相载体上进行保留和分配, 它与液相色谱技术的区别之处在于前者是以电渗力为驱动力, 而后者是以压力为驱动力。

1.2 HPCE 的特点及优越性 目前, 分离测定中药中非挥发性成分最常用的方法是高效液相色谱法, 其有诸多的优点, 如柱效较高、选择性好、适用面广等, 但也存在下列不利因素: (1) 由于中药成分不但复杂且往往不甚清楚, 增加了样品前处理的困难, 药样通过色谱柱时, 容易造成污染, 影响柱寿命。(2) 消耗溶剂量大。(3) 每根柱的柱效实际上不足 1 万塔板。(4) 所需分析时间一般较长。

与 HPLC 相比, HPCE 在中药分析中具有下列优越性: (1) HPCE 所采用的毛细管柱易于全面清洗, 不必担心柱污染而报废。(2) 简化对样品前处理的要求。(3) 分析时间短。(4) 由于柱效高, 有可能使同一分离条件适合多种样品中多组分的分析。(5) 所用化学试剂少, 价廉, 分析成本低。(6) 分离模式多, 适合于中药中各类化学成分的分析。

2 HPCE 在中药成分分析中的应用

2.1 含生物碱类药材及其制剂

2.1.1 药材 生物碱类成分能解离带上正电荷, 一般用 CZE 模式分析。朱萱萱等^[1]建立了测定麻黄中 6 种生物碱: 麻黄碱、伪麻黄碱、去甲麻黄碱、去甲伪麻黄碱、甲基麻黄碱、甲基伪麻黄碱的 CZE 方法, 对不同产地的麻黄首次进行分离定量测定。张金兰等^[2]采用 CZE 分离模式, 以毛细管柱 50 μ m \times 37cm, 缓冲液 0.1mol/L 磷酸二氢钾溶液, 分离电压 11KV, 检测波长 192nm, 分离时间 10 分钟, 柱温 20 $^{\circ}$ C, 阳极压力进样 8s 为分离条件, 测定了北京、天津、大连提供的河豚毒素相对百分含量。纪秀红等^[3]运用 CZE 模式, 以马钱子碱为内标化合物, 测定了十大功劳属植物中小檗碱、巴马汀和药根碱的含量, 并考察了不同品种、不同产地、不同采收时间的植物中生物碱含量的差别。李琴韵等^[4]采用 HP3D 全自动毛细管电泳仪于 254nm 波长处对药典收录的三个品种的 14 个吴茱萸样品中所含吴茱萸碱进行含量测定。电泳条件为石英毛细管柱(50 μ m \times 56cm), 缓冲液为 20mmol/L 硼砂溶液 pH9.18, 分离电压 30KV, 温度为 25 $^{\circ}$ C。结果表明吴茱萸碱在 1.94~ 7.78 μ g 范围内呈良好的线性关系。袁炜等^[5]建立了槟榔中槟榔碱和槟榔次碱的毛细管电泳分析方法, 考察了电解质溶液 pH 值变化对分离的影响, 在 25mmol/L 磷酸二氢钠溶液 pH3.2 的缓冲体系中, 两组分得到了很好的分离。赵霞等^[6]用内标法分析了 9 中贝母药材中浙贝乙素、西贝素、西贝苷等生物碱的含量。以石英毛细管柱(75 μ m \times 50cm), 柱温 25 $^{\circ}$ C, 二极管阵列检测器(检测波长 200nm), 运行缓冲液 50mmol/L 含 10% 甲醇磷酸盐溶液 pH2.5, 恒定电压 23KV 为测定条件, 使三种生物碱完全分离, 并有较好的回收率和重现性。

2.1.2 制剂 林梅等^[7]选择 CZE 分离模式, 以麻黄素为内标建立了适合颠茄酞剂及片剂定量分析的高效毛细管电泳方法。电泳分离条件为毛细管 40cm \times 50 μ m, 运行电压 11KV, 柱上检测 UV200nm, 结果表明, 该法简便、快速、重现性好, 可用于含莨菪类生物碱中药制剂的质量分析。王桂芳等^[8]建立了一种用 HPCE 同时测定苦参药材及其复方制剂夜夜安洗液中槐定碱、苦参碱、氧化苦参碱含量的方法。以 60mmol/L 硼砂缓冲溶液作为电泳液, 氯霉素为内标, 200nm 检测, 三组分完全分离且呈良好线性关系。

2.2 含黄酮类药材及其制剂

2.2.1 药材 黄酮类化合物一般不带电, 多用 MECC 模式分离测定, 也可以利用黄酮类化合物含有邻羟基, 可与硼砂复合成带电粒子, 再用于 CZE 分离模式。柴逸峰等^[9]用 70 μ m \times 100cm 毛细管, 30mmol/L 硼砂缓冲溶液含 70% 乙腈, 运行

电压 25KV, 检测波长 254nm, 双氯灭痛为内标, 测定淫羊藿中淫羊藿苷的含量, 线性范围 25~ 250 μ g/L。宋秀荣等^[10]用甲醇、水、乙酸混合液提取样品。75 μ m \times 50.6cm 毛细管, 10mmol/L 磷酸盐和 20mmol/L 硼砂混合液, pH8.6, 运行电压 20KV, 检测波长 254nm, 测定桑叶中有效成分, 槲皮素和紫槲皮苷线性范围分别是 0.04~ 40mmol/L 和 0.02~ 15mmol/L。林海等^[11]以毛细管 50 μ m \times 40cm, 缓冲液 50mmol/L 磷酸二氢钠 12.5mmol/L 硼砂 pH8.0: 乙醇: β -环糊精(7: 1: 2), 电压 20KV, 检测波长 275nm。同时快速测定中药黄芩中 6 种黄酮类有效成分。杨瑛等^[12]用甲醇回流提取样品。以苯甲酸钠为内标, 石英毛细管柱(50 μ m \times 40cm), pH9.0, 20mmol/L 硼砂, 50mmol/LSDS, 10% 乙腈, 电压 20KV, 检测波长 275nm, 用 MECC 测定药材柑橘中柚皮苷和橙皮苷。线性范围柚皮苷 200~ 1000ng/ml, 橙皮苷 100~ 600ng/ml。杨永华等^[13]以 MECC 分离模式测定了蒲黄中异鼠李素-3-O-新橙皮糖苷和香蒲新苷的含量。用缓冲液 0.02mol/L 硼砂- 0.05mol/L 十二烷基硫酸钠(SDS) 的 10% 乙腈, 电压 20KV, 柱温 30 $^{\circ}$ C, 检测波长 270nm, 两种黄酮苷含量在 0.1%~ 0.6%。

2.2.2 制剂 扬新等^[14]以硝基苯甲酸为内标, 50 μ m \times 40cm 毛细管, 25mmol/L 硼砂缓冲液 pH8.5, 运行电压 25KV, 检测波长 310nm, 分离分析银黄冲剂中黄芩苷, 黄芩苷线性范围 160~ 960mg/L。孙立华等^[15]以双氯灭痛为内标物, 运行缓冲液 30mmol/L 硼砂 pH9.37, 操作电压 30KV, 紫外检测波长 254nm, 分离分析脑得生片中葛根素含量, 葛根素线性范围为 10~ 100 μ g/ml, 平均回收率为 100.64%, RSD 0.28% ($n=3$)。杨更亮等^[16]以 MECC 法测定了安神补脑液中淫羊藿苷的含量。毛细管 75 μ m \times 55cm, 缓冲液为 25mmol/L 磷酸盐+ 10mmol/L 十二烷基硫酸钠(SDS), 电压 15KV, 线性回归方程 $Y=5.20 \times 10^{-3} + 2.53X$, $r=0.999$ 。

2.3 含蒽醌类药材及其制剂

2.3.1 药材 蒽醌类化合物结构中多有羟基和羧基, 用 CZE 和 MECC 都能分析。宗玉英等^[17]以含 25mmol/L 十二烷基硫酸钠(SDS) 的 25mmol/L 3-环己氨基-1-丙烷磺酸-乙腈(100: 10) pH10.96 为缓冲液, 内标 1,8-二羟基蒽醌, 分离测定了掌叶大黄、唐古特大黄和藏边大黄中的大黄素、芦荟大黄素、大黄酸的含量, 线性范围芦荟大黄素 0.0025~ 0.0175mg/ml ($r=0.9999$), 大黄素 0.005~ 0.05mg/ml ($r=0.9999$), 大黄酸 0.005~ 0.035mg/ml ($r=0.9996$)。

2.3.2 制剂 张艳等^[18]采用 MECC 分离模式测定瞿黄液中大黄素、大黄酚、大黄酸和大黄素甲醇的含量。以对氨基苯磺酸为内标, 缓冲液为 0.05mol/LSDS 0.1mol/L 三羟甲氧氨基甲烷(Tris) 0.03mol/L 磷酸氢二钠 pH8.2, 温度为 25 $^{\circ}$ C, 恒定电压 25KV, 检测波长 254nm, 结果表明该方法的精密性、线性关系和回收率均较好。

2.4 含有机酸类药材及其制剂

2.4.1 药材 有机酸类成分解离后带负电荷, 以 CZE 模式分析时, 在中性成分后出峰, 分析时间较长。沈红梅等^[19]以毛细管等速电泳法, 前导电解液为 10mmol/L, 0, 25% 羟炳基

甲基纤维素(HPMC)加 β -丙氨酸调 pH 至 3.3; 终末电解质为 10mmol/L 丙酸, 电导检测, 分析用聚四氟乙烯毛细管 0.5mm \times 230mm, 电流 150~100mA, 电压 500mV, 工作温度 20 $^{\circ}$ C, 对不同采收期乌梅中的柠檬酸和苹果酸含量的动态变化进行了分析。李蓓等^[20]采用 MECC 分离模式, 石英毛细管柱 75 μ m \times 57cm, 缓冲液为 20mmol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -4mmol/L NaH_2PO_4 -60mmol/L SDS, 用 6mol/L NaOH 调 pH 至 11.2, 运行电压 20KV, 分离时间 22min, 温度 21 $^{\circ}$ C, 检测波长 210nm, 以水杨酸为内标物测定了苏合香和枫香脂中总桂皮酸的含量。王德先等^[21]以 CZE 法测定金银花中绿原酸含量。采用 Waters Guar-ta 4000E 毛细管电泳仪, 毛细管柱 75 μ m \times 60cm, 214nm 紫外检测, 16KV 电压, 缓冲液 10% 乙醇 + 10mmol/L 硼酸盐 + 19mmol/L 磷酸盐, pH = 8.86, 线性范围 0.236~0.008mg/ml, $RSD = 2.98\%$ ($n = 5$)。范国荣等^[22]选择 CZE 分离模式以肉桂酸为内标, 建立了适合板蓝根药材中抗内毒素活性成分 5 种有机酸优化分离与定量分析的毛细管电泳方法。电泳分离条件为毛细管 50 μ m \times 40cm, 运行缓冲液 pH9.5 磷酸二氢钠-硼砂 150mmol/L: 12.5mmol/L (内含 β -丙氨酸), 操作电压 18KV, 柱上在线检测 UV200nm, 柱温 25 $^{\circ}$ C。陈赞光等^[23]采用反相毛细管区带电泳的操作模式, 以 20mmol/L 三羟甲氨基(Tris) + 80mmol/L H_3BO_3 + 0.8mmol/L 十六烷基三甲基溴化氨(CTAB) (电渗流改向剂) 为缓冲液, 温度 28 $^{\circ}$ C, 负极进样, 分离电压-10.0KV, 极谱仪二电极系统正极检测。测得当归饮片阿魏酸含量为 0.415mg/g, $RSD 2.3\%$ ($n = 6$), 线性范围 0.01~0.4mg/ml。芮建中等^[24]以毛细管柱 75 μ m \times 34.5cm, 含 0.5mmol/L CTAN 的 20mmol/L 磷酸盐-乙睛(20:5)的缓冲液, 10KV 电迁移进样, 运行电压 8KV, 柱温 20 $^{\circ}$ C, 内标对羟基苯甲酸(P-HBA), 对丹参中水溶性有效成分丹参素(DDS)、原儿茶醛(PAH)、原儿茶酸(PA)进行分离分析, 在 8min 内将以 20% 乙睛-水为溶剂的内标物、DSS、PAH 和 PA 完全基线分离。

2.4.2 制剂 蔡梅等^[25]以苯甲酸为内标, 用 CZE 测定了香丹注射液中丹参素和原儿茶醛的含量。采用未涂层毛细管 75 μ m \times 27cm, 运行缓冲液 20mmol/L 硼砂-3mmol/L β -CD Ph9.0, 操作电压 6KV, 柱上检测 209nm, 柱温 25 $^{\circ}$ C。丹参素的线性范围为 4.06~48.72 μ g/ml ($r = 0.9994$), 原儿茶醛的线性范围为 3.59~43.08 μ g/ml ($r = 0.9978$)。

2.5 含皂苷类药材及其制剂

2.5.1 药材 皂苷类化合物不带电荷, 一般采用 MECC 分离模式。岩上等^[26]采用 MECC 分离人参中的人参皂苷 Rb1、Rg1、Re 等 7 种皂苷。缓冲溶液为 25% 乙睛和 75mmol/L 胆酸钠 pH7, 毛细管柱 50 μ m \times 102cm, 电压 30KV, 214nm 紫外检测波长 200nm, 柱温 25 $^{\circ}$ C。Iwagami 等^[27]报道用 MECC 模式分析甘草酸的方法。在 0.1mol/LSDS 和硼砂/磷酸缓冲体系中, pH9 进行分离。同时, 用丁基对羟基苯甲酸酯作内标, 实现对化合物的定量。在上述体系中加入胆酸钠, 可在 25min 同时分析芍药苷和甘草酸^[28]。Chen 等^[29]利用 50% 20mmol/L 磷酸二氢钠, 加入 20% 乙睛, pH7.5, 10min 分离了甘草中甘草次

酸和甘草酸。Iwagami 等^[30]用 MECC 分离模式分析了人参甲醇提取液中的皂苷成分。在 20mmol/L 磷酸, pH7 的缓冲体系中, 用 75mmol/L 胆酸钠作胶束, 加入 25% 乙睛作改性剂, 可成功地分离人参皂苷的 Rb1、Rb2、Rc、Rd、Re、Rf、Rg1 等成分。**2.5.2 制剂** 许重远等^[31]采用 MECC 法, 以熔融石英毛细管 75 μ m \times 60cm, 电解缓冲液 25mmol/L 硼砂溶液 + 100mmol/LSDS, 运行电压 20KV, 紫外检测波长 254nm, 温度 25 $^{\circ}$ C 测定甘草栓中甘草酸、甘草次酸的含量, 在上述条件下, 甘草酸、甘草次酸得到较好分离, 丹线性范围为 25~300 μ g/ml。彭军等^[32]分别采用 CZE、MECC 法测定了甘草制品中甘草酸的含量, 并将测定结果与 HPLC 法相比较, 表明 CZE 法测定误差较大, MECC 法比 HPLC 法分离效率高, 适宜于甘草制品中甘草酸的分离测定。

2.6 蛋白多肽类成分 蛋白质、多肽类化合物在除等电点以外的 pH 值条件下带有电荷, 因而可以用 CZE 模式进行分离测定。胡平等^[33]采用酸性和碱性抽提液分别提取菟丝子中的蛋白质, 以石英毛细管 75 μ m \times 57cm, 背景电解质 300mmol/L 硼酸盐缓冲液 pH8.5, 30KV 分离, 200nm 检测, 分析同属不同种菟丝子蛋白在成分和含量上的差异。胡平等^[33]采用酸性和碱性抽提液分别提取菟丝子中的蛋白质, 以石英毛细管 75 μ m \times 57cm, 背景电解质 300mmol/L 硼酸盐缓冲液 pH8.5, 30KV 分离, 200nm 检测, 分析同属不同种菟丝子蛋白在成分和含量上的差异。张朝晖等^[34]以大孔树脂柱洗脱液为样品, 以 12 种海马、海龙类药材采用 CZE 法进行鉴别研究。测定条件为毛细管 20 μ m \times 20cm, 缓冲液 0.05mol/L 磷酸盐 pH3.5, 操作电压 11KV, 紫外检测波长 200nm, 结果表明种间区别较明显。谢立等^[35]对龙眼肉及其混滑品进行蛋白多肽电泳鉴别。石英毛细管 75 μ m \times 60cm, 300mmol/L 硼酸盐缓冲液 (pH8.5), 电压 20KV, 温度 20 $^{\circ}$ C, 紫外检测波长 200nm, 认为龙眼肉中蛋白多肽的电泳图谱可以作为龙眼肉生药的鉴别方法。李绍平等^[36]采用 BeckmanP/ACE System5010 高效毛细管电泳仪, Beckman 无涂层毛细管 75 μ m \times 57cm, 检测波长 254nm, 电压 20KV, 温度 20 $^{\circ}$ C, 运行缓冲液为 0.2mol/L 磷酸 pH8.5, 测定了冬虫夏草中腺苷、鸟苷和尿苷的含量。

2.7 其他成分 丁岗等^[37]采用 CZE 模式对不同来源的诃子及其易混淆品种中的可水解丹宁-诃子酸、诃黎勒酸进行定量分析。石英毛细管 50 μ m \times 81.5cm, 混合缓冲液 20mmol/L 磷酸氢二钠 + 60mmol/L 硼酸, 运行电压 24KV, 检测波长 280nm。诃子酸和诃黎勒酸线性范围分别为 0.0842~0.842mg/mL 和 0.0940~0.940mg/mL。周蓉等^[38]采用水提醇沉淀过滤所得样品, 以缓冲液 50mmol/L 硼砂 pH10.2, 电压 20KV, 紫外检测 254nm 为条件, 对甘草中的多糖进行分离测定。结果表明该多糖由鼠李糖、葡萄糖、阿拉伯糖和半乳糖组成。杨更亮等^[39]用胶束毛细管电泳 (MECC) 测定牡丹皮、白芍、赤芍及其不同炮制品中单萜类化合物牡丹酚、芍药苷的含量。以 30mmol/L 磷酸盐缓冲液中含 20mmol/LSDS 的表面活性剂作电解质, pH6.85, 于 254nm 紫外检测。实验结果线性关系良好, 为牡丹皮、白芍、赤芍三种中药的质量评定和

鉴别提供了一种快速检测方法。沈琦等^[40]采用流动注射与毛细管电泳联用技术,以 30mmol/L 磷酸盐缓冲液含甲醇 10%, pH10.1, 电压 11.4KV, 紫外检测波长 254nm 为分离条件,对中药厚朴进行分析,有效成分厚朴酚及和厚朴酚与其他杂质得以基线分离。

3 展望

HPCE 作为一种新的分离手段,在中药及其复方制剂分析中有广泛的应用前景。它的微量,解决了中药提取的困难;它的高效,使中药及其复方中多种成分的同时分离成为可能;它的快捷,提高了分析效率。另外,将 HPCE 技术与其他技术联用,拓宽了其应用范围,目前主要有四种类型:(1)不同电泳技术之间的联用;(2)HPLC-CZE 二维技术;(3)HPCE-MS 联用;(4)HPLC-PCE-MS 联用。联用技术既可建立中药或复方药物指纹图谱,又可进行多种有效成分或指标成分定量,还可用于体内药物分析。相信 HPLC 作为一种强有力的分析技术,势必在中药成分分析中发挥更大的作用,为实现中药现代化作出贡献。

参考文献:

[1] 朱萱萱,陈福林,茅咏霞,等.毛细管电泳法测定麻黄中生物碱的含量[J].中国中药杂志,1996,21(10):587.

[2] 张金兰,周同惠.高效毛细管区带电泳测定河豚毒素[J].药物分析杂志,1998,18(4):231.

[3] 纪秀红,李奕,刘虎威,等.十大功劳属部分植物茎中生物碱的高效毛细管电泳法测定[J].药学学报,2000,35(3):220.

[4] 李琴韵,洪筱坤,王智华,等.高效毛细管电泳法测定吴茱萸中吴茱萸碱的含量[J].药物分析杂志,2000,20(6):370.

[5] 袁炜,吕建德,傅小芸.槟榔中槟榔碱和槟榔次碱的毛细管电泳分析[J].分析化学,2000,28(6):749.

[6] 赵霞,陆阳,陈泽乃.毛细管电泳法定量分析贝母中几种生物碱[J].中草药,2002,32(2):116.

[7] 林梅,张正行,范国荣,等.高效毛细管电泳分离测定颠茄制剂中莨菪类生物碱[J].中草药,1998,29(8):518.

[8] 王桂芳,张守尧,郭正国,等.高效毛细管电泳法测定苦参药材及其制剂夜夜安洗液中 3 种生物碱的含量[J].药物分析杂志,2000,20(5):331.

[9] 柴逸峰,纪松岗.高效毛细管电泳法分离测定淫羊藿及其制剂中淫羊藿苷的含量[J].毛细管电泳进展(第三卷).第三届全国毛细管电泳及相关微分离技术学术报告会文集.大连,1998:167-168.

[10] 宋秀荣,杨更亮.毛细管电泳法测定桑叶中药效成分[J].中成药,2000,22(2):158.

[11] 林海,张正行.中药黄芩黄酮类有效成分的胶束电动毛细管色谱[J].毛细管电泳进展(第三卷).第三全

国毛细管电泳及相关微分离技术学术报告会文集.大连,1998:177.

[12] 杨瑛,王实强.胶束电动毛细管电泳测柑橘属药材中柚皮苷和橙皮苷的含量[J].中草药,1999,30(3):181.

[13] 杨水华,王实强,张水寒.HPCE 法和 HPLC 法测定蒲黄中黄酮甙的含量[J].中国中药杂志,1999,24(11):682.

[14] 扬新,韩凤梅,程智勇,等.银黄冲剂中黄芩甙和绿原酸的毛细管电泳分离分析色谱[J].1999,17(6):573.

[15] 孙立华,胡永明,邹德禄等.高效毛细管电泳法测定葛根及其制剂脑得生片中葛根素含量[J].中国药学杂志,2000,20(6):370.

[16] 杨更亮,王德先,张红医,等.胶束毛细管电泳法测定安神补脑液中淫羊藿甙的含量[J].河北大学学报(自然科学版),1997,17(4):55.

[17] 宗玉英,余满堂,朱志强,等.胶束毛细管色谱法分离和测定几种大黄含量[J].药学学报,1995,30(8):594.

[18] 张艳,王实强,仇湘中.胶束电动毛细管电泳法测定瞿黄液中 2 种蒽醌的含量[J].湖南中医学院学报,2000,20(1):24.

[19] 沈红梅,乔传卓,苏中武,等.乌梅中主要有机酸的定量动态分析[J].中国药学杂志,1995,30(3):133.

[20] 李蓓,车镇涛,郭济贤.胶束电动毛细管色谱法测定苏合香和枫香脂中总桂皮酸的含量[J].上海医科大学学报,1999,26(5):380.

[21] 王德先,赵敬湘,杨更亮,等.CZE 法测定金银花中有效成分绿原酸含量[J].中草药,2000,31(6):155.

[22] 范国荣,胡晋红,李博华,等.四倍体板蓝根中五种有机酸成分的毛细管电泳法分离分析[J].中国药科大学学报,2000,31(2):111.

[23] 陈赞光,张敏生,莫金垣,等.毛细管电泳测定当归饮片中阿魏酸含量[J].药物分析杂志,2000,20(6):370.

[24] 芮建中,袁倚盛,邹汉法,等.毛细管电泳法分离丹参水溶性有效成分-丹参素、原儿茶醛和原儿茶酸[J].中草药,2000,31(5):337.

[25] 蔡梅,赵陆华,胡昌勤,等.高效毛细管电泳法测定香丹注射液中丹参素和原儿茶醛的含量[J].中国药科大学学报,2001,32(2):130.

[26] 岩上正藏,他[J].生药杂志(日),1992,46:339.

[27] Iwagami S, Swabe Y, Nakagawa T. Micellar ilitrolinetic chromatography for the analysis of crude drugs(I) [J]. Shoyakugaku zasshi, 1991, 45: 232.

[28] Iwagami S, Swabe Y, Nakagawa T. Micellar ilitrolinetic chromatography for the analysis of crude drugs(II) [J]. Shoyakugaku zasshi, 1992, 46: 49.

[29] Chen CT, Shen SJ. Separation by micellar electrokinetic capillary chromatography [J]. J Chromatogr A, 1995, 710: 323.

[30] Iwagami S, Swabe Y, Nakagawa T. Micellar ilitrolinetic chromatography for the analysis of crude drugs(III) [J].

- Shoyakugaku zasshi, 1992, 46: 339.
- [31] 许重远, 李国锋, 陈志良, 等. 高效毛细管电泳法测定甘草栓中甘草酸和甘草次酸的含量[J]. 中成药, 2000, 22(11): 792.
- [32] 彭军, 王复, 朱明华. 高效液相色谱法和毛细管电泳法测定甘草制品中甘草酸的含量[J]. 色谱, 1999, 17(1): 90.
- [33] 胡平, 罗国安, 王如骥, 等. 中药菟丝子的高效毛细管电泳法鉴别[J]. 药学学报, 1997, 32(7): 549.
- [34] 张朝晖, 范国荣, 徐国钧, 等. 12 种海马、海龙内药材高效毛细管电泳法鉴别[J]. 中国中药杂志, 1998, 23(5): 259.
- [35] 谢立, 陈振德, 陈志良, 等. 龙眼肉及其混淆品蛋白多肽高效毛细管电泳法鉴别[J]. 中成药, 2000, 22(6): 436.
- [36] 李绍平, 李萍, 季晖, 等. 毛细管电泳法测定冬虫夏草中核苷类的含量[J]. 药物分析杂志, 2001, 21(2): 77.
- [37] 丁岗, 陆蕴如, 冀春茹, 等. 诃子及其易混淆品中二种丹宁成分的高效毛细管电泳分析[J]. 药学学报, 2001, 36(4): 292.
- [38] 周蓉, 齐莉, 王雅芬, 等. 甘草多糖的分离纯化及高效毛细管电泳分析[J]. 分析化学, 1999, 27(2): 245.
- [39] 杨更亮, 宋秀荣, 张红医, 等. 胶束毛细管电泳法测定牡丹皮及芍药中牡丹酚和芍药甙[J]. 分析化学, 1999, 27(1): 1.
- [40] 沈琦, 方肇伦. 流动注射与毛细管电泳联用在中药厚朴分析中的应用研究[J]. 分析实验室, 1998, 17(2): 1