

甲醇、10%甲醇进行试验, HPLC 色谱结果显示川续断皂苷 VI 以甲醇为溶剂的情况下提取效果最好; 取同批次样品分别超声 10, 15, 20, 30, 40 min 后取样进行含量测定, 结果表明超声处理 30 min 效果最好; 制剂用量分别取 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 g 进行试验, 结果表明取样量为 0.3 g 时, 提取效果最好。因此, 取制剂约 0.3 g 选用超声提取法用甲醇提取 30 min 时提取效率较高。

川续断皂苷 VI 含量测定色谱条件的选择, 参照《中华人民共和国药典》2010 年版一部“续断”项下测定条件, 流动相为乙腈-水(30:70), 但制剂中其他成分在此条件下也会在与川续断皂苷 VI 相近的保留时间出峰, 两峰叠加会使最终测得的川续断皂苷 VI 的含量偏高, 本研究根据相关文献^[10]调整流动相比比例为乙腈-水(28:72)后, 能达到较好的分离效果, 且阴性对照在与川续断皂苷 VI 相同保留时间处无干扰。在色谱柱的选择方面, 选用反相的 HEDERA ODS-2 色谱柱, 以川续断皂苷 VI 计算柱效, 其理论塔板数均在 3000 以上。为使川续断皂苷 VI 达到基线分离, 确保定量分析的准确性, 在系统实验中川续断皂苷 VI 理论塔板数均不得低于 2000, 再重复 2 支 Lichrospher C₁₈

色谱柱, 均能达到上述分离指标。

参考文献:

- [1] 王海南, 殷海波, 刘宏潇. 中医药治疗骨关节炎临床研究进展[J]. 北京中医药, 2011, 30(11): 872-874.
- [2] 张协君, 朱开昕, 赵明惠, 等. 不同寄主来源的桑寄生药材槲皮苷与槲皮素含量分析[J]. 时珍国医国药, 2011, 22(7): 1604-1606.
- [3] 谭洪根, 林生, 张启伟, 等. 高效液相色谱法测定续断药材中川续断皂苷 VI 的含量[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(9): 726-727.
- [4] 彭英, 韦英杰, 陈宁, 等. HPLC-UV 及 ELSD 法测定续断皂苷 VI 的比较研究[J]. 中成药, 2010, 32(2): 267-269.
- [5] 吴春蕾, 李厚聪, 张志锋, 等. LC-MS 测定两种来源续断中的川续断皂苷 VI[J]. 华西药学杂志, 2010, 25(6): 738-740.
- [6] 刘京晶, 郭宝林, 黄文华, 等. HILIC-HPLC 测定续断药材中多种皂苷含量[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(17): 2367-2370.
- [7] 陈雪婷, 李素梅, 李养学. 祛风健骨片的质量标准研究[J]. 今日药学, 2012, 22(11): 690-692.
- [8] 廖芳, 张丹, 李敏, 等. 接骨续筋胶囊薄层色谱鉴别方法研究[J]. 江西中医药, 2012, 43(354): 62-64.
- [9] 章曙丹, 姜建民, 杨明华, 等. 怡心健脑软胶囊的质量控制[J]. 医药导报, 2011, 30(6): 780-784.
- [10] 夏立武, 唐晓霞, 刘亚军, 等. HPLC 测定熟参益气温气止血颗粒中川续断皂苷 VI 的含量[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(5): 941-943.

(编辑: 邓响潮)

湿法快速消解-石墨炉原子吸收光谱法测定藏力康胶囊中镉的含量

赵佳丽, 肖国栋, 邹燕, 徐宏祥(浙江省嘉兴市食品药品检验所, 浙江 嘉兴 314050)

摘要: 目的 建立石墨炉原子吸收光谱法测定藏力康胶囊中镉含量的方法。方法 采用湿法快速消解法消解样品, 用石墨炉原子吸收光谱法测定镉的含量。结果 镉的线性范围为 0~10 ng·mL⁻¹; 标准曲线方程式为非线性通过零点, $r=0.9994$; 平均回收率为 105.1%, RSD=2.1% ($n=6$), 仪器检出限为 0.4 pg。3 批藏力康胶囊镉的含量均低于中国药典和美国 FDA 对药品与功能性食品镉限量标准的要求 ($Cd \leq 0.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。结论 该方法准确、可靠, 适用于藏力康胶囊等保健食品中镉的含量测定。

关键词: 藏力康胶囊; 石墨炉原子吸收分光光度法; 镉

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1003-9783(2014)05-0618-04

doi: 10.3969/j.issn.1003-9783.2014.05.024

Determination of Cadmium in Zanglikang Capsules by Wet Digestion Method and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Method

ZHAO Jiali, XIAO Guodong, ZOU Yan, XU Hongxiang(Jiaxing Institute for Food and Drug Control, Jiaying 314050 Zhejiang, China)

收稿日期: 2014-04-25

作者简介: 赵佳丽, 女, 主管药师, 研究方向: 药品检验工作。Email: 627113375@qq.com。

Abstract: Objective To develop a graphite furnace atomic absorption spectrometric (GFAAS) method for the determination of cadmium (Cd) in *Zanglikang* Capsules. **Methods** The wet digestion was used for the treatment of samples. The content of cadmium was determined by GFAAS. **Results** The linear range of *Zanglikang* Capsules was 0~10 ng·mL⁻¹. The standard curve equation was nonlinear with zero, the correlation coefficient was 0.9994. The average recovery was 105.1%, RSD=2.1 % (n=6). The detection limit was 0.4 pg. The Cd content of the three batches of *Zanglikang* Capsules was no higher than 0.3 μg·g⁻¹, the limit of Cd required by Chinese Pharmacopeia and FDA of USA. **Conclusion** The established method is accurate, reliable, and is suitable for the determination of cadmium in *Zanglikang* Capsules.

Keywords: *ZangliKang* Capsules; Graphite furnace atomic absorption spectrometry; Cadmium

藏力康胶囊是以蝙蝠蛾拟青霉菌丝体粉(冬虫夏草菌粉)为主要原料制成的保健品,具有增强免疫的保健功能^[1-2]。近几年媒体曝光部分保健食品镉、铅、砷、汞等重金属含量超标事件,镉是一种用途广泛的金属,又是一种十分有害的金属。镉可在生物体内富集,通过食物链进入人体引起慢性中毒,造成骨质疏松、萎缩、变形等一系列症状,严重者发生休克、死亡。本研究采用湿法快速消解-石墨炉原子吸收光谱法,检测藏力康胶囊中镉元素。

1 仪器与试剂

AA800 型原子吸收光谱仪,珀金埃尔默仪器有限公司; AE200 电子天平,瑞士 Mettler 公司; MilliQ-H-1-416 密理博超纯水器,美国密理博公司; Multiwave 3000 型微波消解仪,奥地利安东帕有限公司; BWH-09A 型恒温消解仪、空心阴极灯(镉),珀金埃尔默仪器有限公司; 高纯度氩气,嘉兴市工业气体有限公司; 优级纯硝酸,德国默克公司; 磷酸二氢铵,分析纯; 曲拉通,上海国药集团,进口分装; 实验用水为超纯水。镉单元素标准储备溶液,国家标准溶液,浓度 1000 μg·mL⁻¹,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院,批号: 11052732; 样品为藏力康胶囊,市售,批号: 20120102、20120420、20121006,西藏金牦牛生物制品有限公司; 所用容器用大于 20 %硝酸溶液浸泡 24 h,超纯水洗涤,晾干备用。

2 方法与结果^[3-6]

2.1 石墨炉原子吸收分光光度计仪器参数 采用峰面积读数方式,塞曼背景校正,试验条件见表 1~表 2。

2.2 标准溶液的制备 精密量取镉单元素标准储备溶液 1 mL,用 0.2 %硝酸+0.1 %曲拉通溶液稀释成浓度为 10 ng·mL⁻¹ 的标准溶液。

2.3 供试品溶液的制备 取批号为 20120102 的样品

表 1 石墨炉原子吸收分光光度法测定条件

Table 1 Determination conditions of absorption spectrophotometry

元素	波长/nm	灯电流/mA	狭缝/Å	读数时间/s	进样体积/μL
Cd	228.8	5	0.7	3.0	10

表 2 石墨炉原子吸收分光光度计工作程序

Table 2 Working procedures of graphite furnace atomic absorption spectrophotometer

温度/℃	坡升时间/℃·s ⁻¹	保留时间/min	内部流量
110	1	30	250
130	15	30	250
500	10	20	250
1500	0	3	0
2450	1	3	250

50 粒,分别倾出内容物并混匀,取内容物约 0.3 g,精密称量,置聚四氟乙烯消解罐内,采用以下 3 种前处理方法:

2.3.1 硝酸湿法快速消解 加硝酸 1 mL,于恒温消解仪上 120 ℃回流 30 min,至样品溶解,用 0.1 %曲拉通溶液稀释至 25 mL 量瓶中,并定容至刻度,摇匀,作为供试品溶液。同时平行做空白对照溶液。

2.3.2 硝酸-双氧水湿法快速消解 加硝酸 1 mL,加双氧水 1 mL,于恒温消解仪上 120 ℃回流 30 min,至样品溶解,用 0.1 %曲拉通溶液稀释至 25 mL 量瓶中,并定容至刻度,摇匀,作为供试品溶液。同时平行做空白对照溶液。

2.3.3 微波消解 加硝酸 6 mL,浸泡过夜,置微波消解炉内,按设定的程序进行微波消解,消解升温程序见表 3。消解完成后,取消解内罐置电热板上缓缓加热至红棕色气挥尽并近干(约 1~2 mL),用 0.2 %硝酸转移至 25 mL 量瓶中,并用 0.2 %硝酸稀释至刻度,摇匀,作为供试品溶液。同时平行做空白对照溶液。

表 3 微波消解仪消解升温程序

Table 3 Microwave digestion procedure			
功率 /W	升温时间 /min	保留时间 /min	风扇
600	10	5	1
800	10	25	1
0		15	3

2.4 标准曲线的制备 取镉标准溶液(10 ng·mL⁻¹)放入样品盘中, 设置进样量, 加入一定体积的基体改进剂, 仪器自动智能稀释制备 0, 2, 4, 6, 8, 10 ng·mL⁻¹ 的标准溶液。进样测定吸光度, 列出回归方程为非线性通过零点, 仪器自动绘制标准曲线, $r=0.9994$, 线性范围为 0~10 ng·mL⁻¹。

2.5 检出限 按照 2.1 项下条件, 分别对空白溶液和标准溶液进行 3 次重复测定, 取 3 次测定的平均值, 按非线性通过零点方程式, 求出工作曲线斜率, 即为仪器测定的灵敏度(S), 再将空白溶液进行 11 次吸光度测量, 求出其标准偏差 (SA), 按照下式计算仪器的检出限: $DL=3 SA/ S=0.4 \text{ pg}$ 。

2.6 精密度试验 取 2.4 项下进样器自动稀释的 8 ng·mL⁻¹ 标准溶液, 按照 2.1 项下仪器条件进样测定, $RSD=2.4 \%(n=6)$, 表明仪器精密度良好。

2.7 稳定性试验 取上述制备的批号为 20120102 的供试品溶液, 在 0, 2, 4, 8, 12 h 进样测定镉的含量, RSD 分别为 0.82 %, 2.8 %, 2.1 %, 1.8 %, 2.3 %, 表明供试品溶液在 12 h 内稳定。

2.8 重复性试验 取同一批藏力康胶囊样品(批号: 20120102), 按照 2.3.1 项下方法平行制备供试品溶液 6 份, 按照 2.1 项下仪器条件进样测定, 镉平均含量为 $0.0760 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, RSD 为 0.82 $\%(n=6)$, 表明方法重现性良好。

2.9 回收率试验 见表 4。取已知含量的藏力康胶囊(批号: 20120102)约 0.15 g, 共 6 份, 精密称量, 置聚四氟乙烯消解内罐内, 分别加入含 60 ng 镉的标准溶液, 按照 2.3.1 项下方法, 制备供试品溶液, 按照 2.1 项下仪器条件进样测定, 计算镉回收率。

表 4 镉的加样回收试验结果($n=6$)

Table 4 Recovery test results of cadmium							
取样量	样品含量	加入量	测得量	回收量	回收率	平均回	RSD
/g	/ng	/ng	/ng	/ng	/%	收率 /%	/%
0.1517	11.53	60	74.60	63.07	105.12	105.1	2.1
0.1532	11.64	60	73.71	62.07	103.45		
0.1516	11.52	60	74.79	63.27	105.45		
0.1516	11.52	60	73.70	62.18	103.63		
0.1529	11.62	60	77.10	65.48	109.13		
0.1517	11.53	60	73.77	62.24	103.73		

2.10 样品测定结果 见表 5。取藏力康胶囊样品 3 批, 按照 2.3.1 项下方法制备供试品溶液, 按照 2.1 项下仪器条件进样测定, 按照标准曲线法计算样品含量。

表 5 藏力康胶囊镉含量测定结果($n=3$)

Table 5 Determination of cadmium in Zanglikang Capsules	
批号	镉 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
20120102	0.0760
20120420	0.0738
20121006	0.0769

3 讨论

3.1 消解方式的选择 取同一批藏力康胶囊样品(批号: 20120102), 采用了不同前处理方法得到的结果见表 6, 每个样品均做了 3 个平行样品。

表 6 不同消解方式的结果($n=6$)

Table 6 Results of different digestion methods		
消解方式	镉 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/%
硝酸湿法快速消解	0.0736	1.5
硝酸-双氧水湿法快速消解	0.0742	2.1
微波消解	0.0738	1.8

从表 6 结果看, 不同消解过程对镉含量的结果的影响不大, 由于湿法快速消解法操作简单, 效率比较高, 而且一步到位, 减少了使用器皿对消解的影响, 方法准确, 平行性和稳定性良好, 故选用湿法快速消解法消解样品。

3.2 基体改进剂的选择 适宜的基体改进剂可以改善基体性能, 使基体转化为易挥发的形态或提高待测易挥发元素的稳定性, 以允许提高灰化温度而消除或减少基体干扰, 并改善被测元素性能。镉属于低温挥发性元素, 在灰化阶段易损失, 本实验选择磷酸二氢铵为基体改进剂, 加基体改进剂后可以提高灰化温度、消除背景干扰、提高灵敏度, 在原子化阶段分解为原子而不致损失。

3.3 不同厂家硝酸消解后的空白样品比较 分别选用德国默克(Merck)公司、国药集团化学试剂有限公司、浙江中星化工有限公司的硝酸对样品进行消解, 对其空白对照溶液进行测定, 空白响应值分别为 0.0011、0.0180、0.0327。由此可见, 选择本底低的硝酸处理样品是整个分析过程的关键, 如果背景值过高很可能对样品测定的准确度产生影响。

3.4 测定结果分析 镉摄入会引起慢性中毒, 对人体造成危害。《中华人民共和国药典》2010 年版一部附录 IXB 通则中关于无机杂质元素检测的要求和美国 FDA《药品与功能性食品要求标准》规定, 药品与功能性食

品镉限量(Cd) $\leq 0.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ [7-9]。3 批藏力康胶囊镉的含量均低于上述标准的要求。

本研究采用湿法快速消解-石墨炉法测定藏力康胶囊中镉的含量,该试验方法快速简单易行,灵敏度高,结果准确、可靠,可以作为测定藏力康胶囊等保健食品中镉元素的一种可行的方法。

参考文献:

- [1] 沈南英,柯传奎. 青海冬虫夏草菌粉研究概况[J]. 中国现代应用药学, 1986, (3):44-45.
- [2] 祝希媛. 人工培养冬虫夏草菌粉对细胞免疫的抑制作用[J]. 中西医结合杂志, 1990, 10(8): 485-487.
- [3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 附录 32.
- [4] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T5009.15-2003. 食品中镉的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 111-120.
- [5] 刘绮丽, 农炫明. 石墨炉原子吸收光谱法测定明目地黄胶囊中重金属镉的含量[J]. 海峡药学, 2008, 20(4): 44-45.
- [6] 俞辉, 陈超, 等. 石墨炉原子吸收光谱法检测胶囊中铬元素的含量[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(11): 1644.
- [7] 李敏, 刘渝, 周睿, 等. 国内外有关中药中重金属和砷盐的限量标准及分析[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(11): 2859-2860.
- [8] 贾敏如, 陈家春. 中、美、英、日和欧洲药典中植物药重金属和农药残留量的规定及分析[C]. 中医药现代化国际科技大会论文集, 2002: 157.
- [9] 陆龙根. 植物类中药材中砷、镉和铅的含量及安全性评价[J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20(1): 51.

(编辑: 邓响潮)

HPLC 法同时测定金归洗液中绿原酸和蛇床子素的含量

毛菊华¹, 王伟影¹, 张玲丽², 王君莺², 薛薇³ (1. 丽水市食品药品检验所, 浙江 丽水 323000; 2. 浙江圣华药业有限公司, 浙江 缙云 321402; 3. 广西中医药大学附属瑞康医院药学部, 广西 南宁 530011)

摘要: **目的** 建立同时测定金归洗液中绿原酸和蛇床子素含量的高效液相色谱(HPLC)法。**方法** 采用 HPLC 法, 色谱柱为 Agilent ZORBAX SB-C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm); 流动相为乙腈-0.2%磷酸水溶液(梯度洗脱), 流速为 1.0 mL·min⁻¹; 检测波长为 324 nm; 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。**结果** 金归洗液中绿原酸和蛇床子素分别在 15.23~152.27 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($r=0.9999$), 4.35~43.52 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($r=0.9999$) 范围内浓度与峰面积呈良好线性关系, 其平均加样回收率分别为 98.13%, RSD=1.51%; 98.69%, RSD=0.92% ($n=6$)。**结论** 该方法简单、准确、重复性好, 可用于金归洗液中绿原酸和蛇床子素含量的同时测定。

关键词: 金归洗液; 绿原酸; 蛇床子素; 高效液相色谱法

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-9783(2014)05-0621-03

doi: 10.3969/j.issn.1003-9783.2014.05.025

Simultaneous Determination of Chlorogenic Acid and Osthole in Jingui Lotion by HPLC

MAO Juhua¹, WANG Weiying¹, ZHANG Lingli², WANG Junying², XUE Wei³ (1. Lishui Institute for Food and Drug Control, Lishui 323000 Zhejiang, China; 2. Zhejiang Shenghua Pharmaceutical Co., Ltd., Jinyun 321402 Zhejiang, China; 3. Dept. of Pharmacy, Ruikang Hospital Affiliated to Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530011 Guangxi, China)

Abstract: **Objective** To establish a HPLC method for the simultaneous determination of chlorogenic acid and osthole in Jingui Lotion. **Methods** The HPLC method was performed on a ZORBAX SB - C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) column. The mobile phase was a solution of acetonitrile -0.2 % phosphoric acid solution (gradient elution) at a flow rate of 1.0 mL·min⁻¹. The detection wavelength was 324 nm, and the column temperature was 30 $^{\circ}\text{C}$. **Results** A good

收稿日期: 2014-04-23

作者简介: 毛菊华, 女, 硕士, 中药师, 研究方向: 中药与天然药物活性成分及质量评价研究。Email: maomaotou198712@163.com。通讯作者: 王伟影, 主管中药师, 研究方向: 中成药、中药材(饮片)、兽药质量分析。Email: onlyying0508@gmail.com。