

利用拉曼光谱法检测饮料中的甲基苯丙胺

张金萍, 鲁心安*, 杨 洁, 杨桂梅, 朱文杰

(华东师范大学生命科学学院, 上海 20062)

摘 要: 利用拉曼光谱技术建立了快速检测饮料中甲基苯丙胺的方法。对市场出售的可乐、脉动、橙汁三种饮料进行甲基苯丙胺不同加标浓度的表面增强拉曼光谱检测, 结果表明加标饮料的拉曼光谱对比未加标饮料出现了明显的变化, 在 991 cm^{-1} 、 1016 cm^{-1} 、 1201 cm^{-1} 处出现了强烈的拉曼信号, 这些特征稳定存在, 可以作为鉴定此 3 种饮料中是否含有甲基苯丙胺的依据。拉曼光谱的检测结果, 与利用超高效液相色谱串联飞行时间质谱方法检测甲基苯丙胺得到的定性试验结果相一致。该方法准确、快速、操作方便, 有很广阔的应用前景。

关键词: 拉曼光谱; 甲基苯丙胺; 加标试验; 表面增强技术; 超高效液相色谱串联飞行时间质谱连用

中图分类号: O 657.37; O 437.3 文献标志码: A

文章编号: 0367-6358(2011)08-0465-05

Detecting Amphetamine in Drinks Using Raman Spectroscopy

ZHANG Jir ping, LU Xir an*, YANG Jie, YANG Gu mei, ZHU Wen jie

(College of Life Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: This article introduced a method that can rapidly detect whether drinks in the market contain methamphetamine. Three kinds of popular drinks, Coca Cola, Mizone and orange juice were selected as samples. The Raman spectra of the sample drinks before and after adding methamphetamine were compared, and there were characteristic peaks at 991 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} , 1201 cm^{-1} appeared in the Raman spectra of the sample drinks added methamphetamine. The results of Raman test were consistent with the methamphetamine detection by using UPLC-Q TOF MS. Thus Raman spectroscopy with surface-enhanced technology is an accurate, quick and user-friendly treating method and it has a broad application prospect.

Key words: Raman spectroscopy; methamphetamine; sample adding test; surface-enhancement technique; UPLC-Q TOF MS

毒品时时刻刻危害着人们的生命安全, 随着科技的发展, 毒品的种类也越来越多。近年来, 我国毒品日益泛滥, 蔓延到全国的大部分地区, 吸毒、贩毒、种毒、制毒的犯罪活动同时存在, 对我国的禁毒工作形成了严峻挑战^[1]。

甲基苯丙胺 (methamphetamine, MA), 俗称“冰毒”, 是一种人工合成的兴奋剂。属苯乙胺类, 其

结构式如图 1。分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$, 相对分子质量为 149.23。

该物质呈对映体异构现象, 分别为左、右旋甲基苯丙胺。其右旋异构体 *d*-methamphetamine (*d*-MA) 生理活性和药理活性要比左旋异构体 *l*-methamphetamine (*l*-MA) 大, 国际上管制的甲基苯丙胺主要是指具有高滥用潜力 *d*-MA。*d*-MA 的盐

收稿日期: 2011-05-20; 修回日期: 2011-06-22

基金项目: 上海市科委科技创新行动计划(10DZ2212702)。

作者简介: 张金萍(1985~), 女, 硕士生, 主要从事分析生物化学工作。* 联系人, E-mail: xinanio@163.com

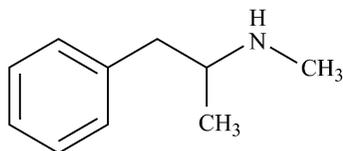


图 1 甲基苯丙胺

酸盐呈白色或无色,为结晶体或粉末状,易溶于水,即通常所说的“冰毒”。不同来源的 *d*-MA 纯度不同,一般粉末状的纯度约为 10%,潮湿油状的游离 *d*-MA 纯度约为 20%。适宜蒸发吸入的晶体状 *d*-MA 纯度较高,是目前吸毒者使用的主要剂型^[2],它具有兴奋中枢神经,抑制食欲,使吸食者产生欣快、幻觉等作用,多次使用会成瘾。甲基苯丙胺作为毒品中的新生儿,与可卡因等传统毒品相比其合成原料易于获得,制作工艺和加工过程较简单,贩毒的手段也越来越狡猾、隐蔽,凡此种种使得甲基苯丙胺在当今社会日益泛滥。因此,能否及时有效地检测出甲基苯丙胺,将甲基苯丙胺犯罪消灭在萌芽之中,已经成为了摆在我们面前的一个重大社会问题。目前对甲基苯丙胺进行常规检测的方法有:色谱分析法、色谱质谱联用法^[3]和免疫分析法^[4]等。这些方法对检测甲基苯丙胺都有着各自的优点,然而,对于混合物中的甲基苯丙胺检测,使用色谱分析法较为费时,样品预处理过程繁琐,费用高昂。且设备投入高,对操作人员的技术要求也高;使用免疫分析法会受多种干扰因素的影响,易产生假阳性,同时需要较多的纯化标准品,花费较大,并且难以进行准确的定量检测^[5]。

拉曼光谱分析技术作为检测物质分子结构的一种方法,可以快速、简单地进行,且主要优点是这是一种无损伤分析技术。多数情况下,样品无需预处理,可直接通过光纤探头进行测量。另外,随着全息滤光器、多通道检测技术、高灵敏的光电接收系统和电子计算机等在拉曼光谱系统中的应用,以及多种新型拉曼光谱技术的出现,促使激光拉曼光谱技术迅猛发展,其研究对象从液态扩展到固态、气态和多相态,样品用量也从过去十几毫克下降到毫克,甚至微克的数量级^[6]。迄今为止,已有很多研究者将拉曼光谱应用于实物的检测,如用于苹果汁、类胡萝卜素及脂肪、甲醛等的快速检测^[7-9]。有文献报道采用拉曼光谱对甲基苯丙胺实现了良好的定性检测^[10-11],但对于混合物中的甲基苯丙胺检测,至今未见报道。本试验以常见饮料为原料,采用加标的方法^[12],观察加标饮料的拉曼光谱,根据拉曼光谱的图谱特点来检测饮料中甲基苯丙胺的存在,同时利用超高效液相色谱-串联飞行时间质谱的方法加以

验证。

1 材料与方法

1.1 材料

盐酸甲基苯丙胺(纯度为 60%,白色或无色的晶体 特别供应);

碳酸类饮料,可口可乐,可口可乐公司生产;

维生素类饮料,脉动,乐百氏集团生产;

果汁类饮料,橙汁,杭州顶津食品有限公司生产;

拉曼光谱表面增强试剂:OTR202 试剂、OTR103 试剂欧普图斯光学纳米科技有限公司(OptoTrace Technologies, Inc.);

HPLC 级甲酸,乙腈,国药集团化学试剂有限公司;

去离子水自制。

1.2 仪器

RamTracer 200 WF 多用途激光拉曼光谱仪(配有稳频激光器、CCD、显微镜、Nanodog 纳米增强技术模块、Raillan Analyzer 分析软件)欧普图斯光学纳米科技有限公司出品;

Waters Acquity™ 超高效液相色谱仪、XEVO Q TOF 质谱仪(美国 Waters 公司);色谱柱:Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 柱(50 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)。

1.3 方法

1.3.1 甲基苯丙胺不同浓度饮料溶液的制备

(1)称取纯度为 60%的盐酸甲基苯丙胺白色粉末 0.1 g,用可乐溶解,定容 10 mL 制得 6 mg/mL 的可乐加标母液;(2)用可乐稀释 6 mg/mL 的母液,稀释倍数分别为 2、4 和 60,制得甲基苯丙胺浓度为 3 mg/mL、1.5 mg/mL、100 μg/mL 的可乐加标溶液。其中 1.5 mg/mL、3 mg/mL、及 6 mg/mL 母液这 3 种浓度的可乐加标溶液作为拉曼光谱的检测样品。100 μg/mL 的可乐加标溶液与未加标可乐溶液经过 0.22 μm 滤膜过滤,用于超高效液相色谱-飞行时间质谱试验;(3)不同浓度的甲基苯丙胺加标脉动和加标橙汁的配制方法同(2)。

1.3.2 拉曼光谱检测

(1)加样流程:向样品瓶中依次加入 500 μL OTR202 试剂、100 μL OTR103 试剂、20 μL 样品,摇匀。

(2)参数设定:激光波长 785 nm,激光功率 200 mW;Integration(s):10;Average:2;Boxcar:1。

(3)测试:每种样品的各个浓度均取三个平行样本检测,在上述条件下每个样本重复扫描 3 次。

1.3.3 超高效液相色谱-飞行时间质谱检测^[13]

流动相 A 为甲酸溶液($\text{H}_2\text{O} + 0.1\%$ 甲酸), 流动相 B 为乙腈; 梯度洗脱: $0 \sim 5 \text{ min}$, 95% A 线性降到 0% A, 并保持到 6.00 min ; $6.00 \sim 6.50 \text{ min}$, 0% A 线性升到 95% A, 并保持到 9 min 。流速为 0.4 mL/min ; 柱温: $40 \text{ }^\circ\text{C}$; 进样量: $5 \mu\text{L}$ 进样温度: $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。TOF MS ES+ 模式; 多重反应监测(MRM); 检测离子 m/z $100 \sim 1000$; 毛细管电压: 3 kV ; 锥孔电压: 40 V ; 离子源温度: $100 \text{ }^\circ\text{C}$; 脱溶剂温度: $350 \text{ }^\circ\text{C}$; 以 N_2 作为雾化气和辅助气; 碰撞能量为 4 eV 。

2 结果与讨论

2.1 甲基苯丙胺的水溶液、可乐、脉动、橙汁的拉曼光谱

图 2 为 6 mg/mL 的甲基苯丙胺的水溶液、可乐、脉动、橙汁的拉曼光谱图, 横坐标表示拉曼位移(Raman shift/ cm^{-1}), 与物质的结构有关, 纵坐标为拉曼散射光强度(Intensity)与物质的浓度相关。下文图的纵、横坐标意义均相同。由图 2 可见, 甲基苯丙胺的水溶液在 785 nm 激光的激发下, 在 1001 cm^{-1} 左右具有强烈清晰的拉曼信号, 在 835 cm^{-1} 、 1018 cm^{-1} 、 1209 cm^{-1} 左右有中等强度的拉曼信号, 并且在 1600 cm^{-1} 附近出现了双峰。这些谱线相对稳定出现, 可作为甲基苯丙胺存在的特征峰^[10]。脉动在同样条件下拉曼光谱只在 1026 cm^{-1} 处有明显的峰出现, 可乐和橙汁无任何可以清晰辨认的峰出现。因此, 可以从拉曼光谱图中将这四种物质区分开来。

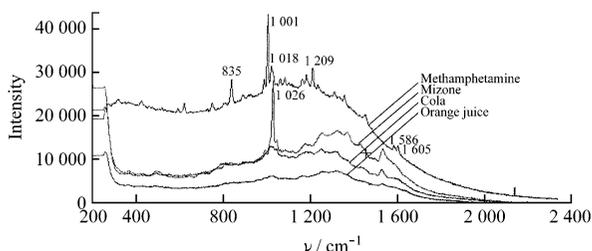


图 2 可乐、脉动、橙汁、 6 mg/mL 甲基苯丙胺水溶液的拉曼光谱图

2.2 不同浓度甲基苯丙胺可乐加标溶液的拉曼光谱

图 3 为小同浓度的甲基苯丙胺可乐加标溶液的拉曼光谱图。图中 6 mg/mL 、 3 mg/mL 、 1.5 mg/mL 分别表示在可乐中甲基苯丙胺的加标浓度为 6 mg/mL 、 3 mg/mL 、 1.5 mg/mL 而 0 mg/mL 表示未加甲基苯丙胺的可乐。结合对图 2 和图 3 的分析, 可以发现以下两点: 一是与没有加标的可乐相比, 在不同浓度甲基苯丙胺加标可乐中, 991 cm^{-1} 、

1016 cm^{-1} 、 1201 cm^{-1} 处出现了强烈而稳定的拉曼信号; 二是在 3 种浓度的加标可乐中, 甲基苯丙胺的加标浓度与峰强度并不成剂量效应关系, 以 992 cm^{-1} 处的峰为例, 各个加标浓度的可乐峰强度大小顺序为 $1.5 \text{ mg/mL} > 6 \text{ mg/mL} > 3 \text{ mg/mL}$ 。

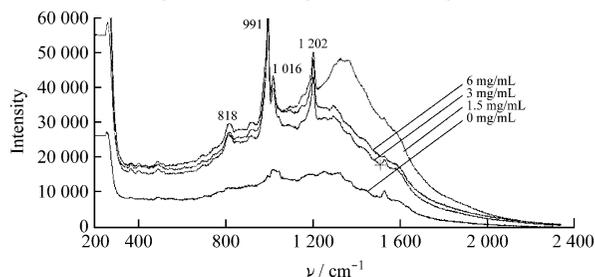


图 3 不同浓度甲基苯丙胺加标可乐拉曼图谱

2.3 不同浓度甲基苯丙胺加标脉动的拉曼光谱

图 4 反映了不同浓度的甲基苯丙胺加标脉动的拉曼光谱特征。图中各个浓度表示在脉动中甲基苯丙胺的不同加标浓度。与没有加标的脉动相比, 不同加标浓度的脉动拉曼光谱发生了很大的变化: 其一, 在 991 cm^{-1} 、 1202 cm^{-1} 处出现了强烈的拉曼信号; 其二, 6 mg/mL 加标脉动荧光背景较弱, 在 1016 cm^{-1} 处出现了拉曼峰; 其三, 不同加标浓度的脉动, 仍以 991 cm^{-1} 处的峰为例, 其强度大小顺序为 $1.5 \text{ mg/mL} > 3 \text{ mg/mL} > 6 \text{ mg/mL}$ 。

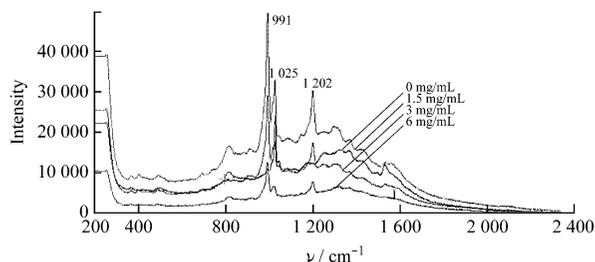


图 4 不同浓度甲基苯丙胺加标脉动拉曼光谱图

2.4 不同浓度甲基苯丙胺加标橙汁的拉曼光谱

从图 5 中可以看出, 未加标的橙汁没有显现任何拉曼特征峰, 而不同加标浓度的橙汁在 992 cm^{-1} 、 1018 cm^{-1} 、 1202 cm^{-1} 处出现了明显的拉曼峰, 1.5 mg/mL 的加标橙汁在 1202 cm^{-1} 处的峰不明显。另外, 992 cm^{-1} 处各个加标浓度的橙汁峰强度大小顺序为 $6 \text{ mg/mL} > 1.5 \text{ mg/mL} > 3 \text{ mg/mL}$ 。

2.5 超高效液相色谱-串联飞行时间质谱检测饮料中的甲基苯丙胺

在流动注射状态下, 将 $100 \mu\text{g/mL}$ 的甲基苯丙胺标准溶液在正离子模式下进行全扫描, 获得其总离子流色谱图及质谱图(图 6); 甲基苯丙胺加标浓度为 $100 \mu\text{g/mL}$ 的可乐、脉动、橙汁及未加标的可乐、脉动、橙汁的提取离子流图见图 6。结果表明甲

甲基苯胺在正离子模式下产生 $[M+H]^+$ 的强峰。

图 6a 为全扫描模式下, 甲基苯胺标准溶液的总离子流图。其中横坐标为洗脱时间, 与分子结构有关, 纵坐标为离子所占的百分比, 与分子含量有关。图 6b 为甲基苯胺标准溶液的质谱图, 横坐标为质荷比(m/z) 值, 在本实验质谱条件下, 分子发生一级电离, 产生单电荷离子, 获得的是一级质谱图。横坐标表示的数值为离子的质量; 纵坐标表示离子

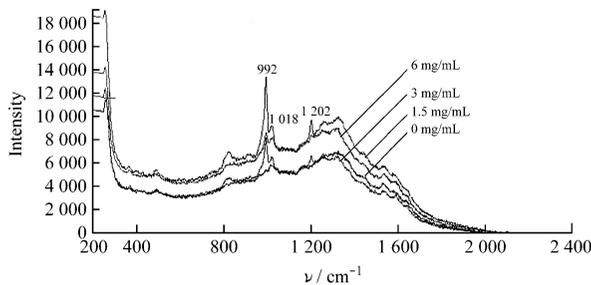


图 5 不同浓度甲基苯胺加标橙汁拉曼光谱图

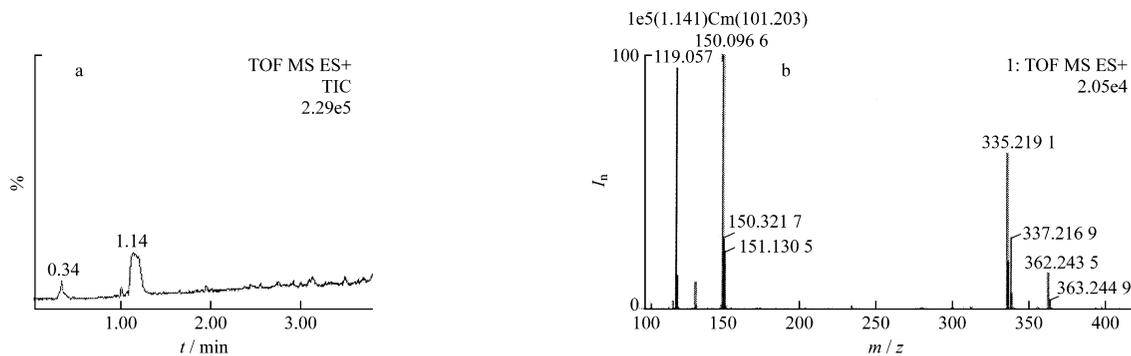


图 6 全扫描下的甲基苯胺水溶液的总离子流图(a) 和 质谱图(b)

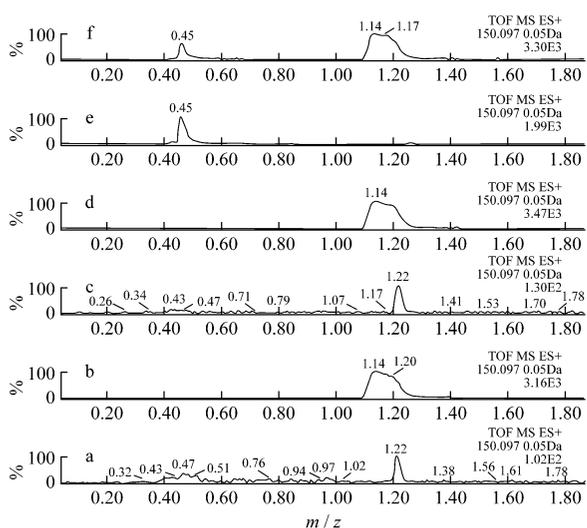


图 7 不同溶液 m/z 150.0966 Da 的提取离子流图

a. 可乐; b. 100 μ g/mL 的甲基苯胺加标可乐; c. 脉动; d. 100 μ g/mL 的甲基苯胺加标脉动; e. 橙汁; f. 100 μ g/mL 的甲基苯胺加标橙汁

流的强度, 与分子的数量相关。从图 6a 可以看出, 100 μ g/mL 的甲基苯胺标准溶液在保留时间为 1.14 min 时出现了很强的峰。提取此处离子的质谱信息后发现, 此处离子流的(m/z) 为 150.0966Da (图 6b) 这与甲基苯胺正离子的相对分子质量相吻合。提取 3 种唯苯丙胺加标饮料、未加标饮料 (m/z) 150.0966Da 处的离子流, 结果发现, 未加标饮料在该处的响应值比加标饮料在此处的响应值要小得多。其中加标可乐、加标脉动和加标橙汁的响

应值分别为 3.16×10^3 、 3.47×10^3 、 3.30×10^3 , 未加标的可乐、脉动、橙汁的响应值为 1.02×10^3 、 1.30×10^3 、 1.99×10^3 (图 7), 两者相差 1~3 倍, 差别明显。可以得知: 在本试验梯度洗脱的条件下, 甲基苯胺的保留时间为 1.14 min, 在正离子检测模式下 m/z 值为 150.0966Da。表明该方法可以检测出上述 3 种饮料中混入的甲基苯胺, 拉曼光谱的检测结果与此检测结果相吻合。

2.6 可乐、脉动、橙汁中的甲基苯胺的拉曼光谱的比较

从本试验的结果中可以看出, 甲基苯胺的水溶液与可乐、脉动、橙汁三种饮料, 及三种饮料在加标前后的拉曼光谱区别都非常明显(表 1)。3 种饮料未加标前, 只有脉动在 1026 cm^{-1} 处有明显的拉曼峰, 推测可能是 B 属维生素或者维生素 C 在拉曼光谱中的反映, 氮杂和氧杂环的振动会在 1026 cm^{-1} 附近产生拉曼信号, 而 B 属维生素和维生素 C 恰巧含有此类结构。但 1026 cm^{-1} 处的拉曼峰并不影响甲基苯胺的鉴定, 在甲基苯胺的拉曼光谱中, 只有 1016 cm^{-1} 的拉曼峰与 1026 cm^{-1} 相距最小, 但也已相差 10 个波数, 两者是完全可以被区分的; 另外加标脉动除 1026 cm^{-1} 处的拉曼峰, 同时还在 991 cm^{-1} 、1201 cm^{-1} 处出现了拉曼峰。因此只有当此 3 处均出现拉曼峰时, 才能认定它是含有甲基苯胺的脉动。对于可乐和橙汁来讲, 区别更为明显: 加标之前, 两种饮料没有任何拉曼特征峰; 加

标之后,两者均在 991 cm^{-1} 、 1016 cm^{-1} 、 1202 cm^{-1} 处出现了强烈的拉曼信号。另外加标可乐还在 818 cm^{-1} 处有较弱的拉曼信号出现。表 1 归纳了上述拉曼峰的结果与差别。

表 1 不同溶液的拉曼特征峰

6 mg · mL ⁻¹ 溶液名称	拉曼特片峰/cm ⁻¹					
甲基苯丙胺	835	1001	1018	1209	1586	1604
可乐	无拉曼光谱峰出现					
甲基苯丙胺加标可乐	818	991	1016	1202		
脉动	1026					
甲基苯丙胺加标脉动	991	1025	1202			
橙汁	无拉曼光谱峰出现					
甲基苯丙胺加标橙汁	992	1018	1202			

与甲基苯丙胺的水溶液的标准图谱相比,甲基苯丙胺加标的 3 种饮料在 $800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 之外的区间拉曼信号很少,而且 1600 cm^{-1} 处的双峰在混合物光谱中不再出现。这可能是荧光干扰的原因。饮料本身含有一些荧光物质,如可卡因、色素、维生素等。荧光在激光的作用下会产生荧光光谱,荧光的存在,有时会将微弱的拉曼信号掩盖。另外,甲基苯丙胺在 3 种饮料中, 1000 cm^{-1} 、 1018 cm^{-1} 、 1209 cm^{-1} 的拉曼频移都发生了变化,但这种变化是稳定存在的。拉曼频移发生变化说明分子的振动-转动能级发生了改变,温度、不同溶剂中的溶质都会对拉曼频移产生影响^[14,15]。

通过图谱比较,还可看出 992 cm^{-1} 等处的特征峰强度与甲基苯丙胺插标浓度并不存在良好的函数关系。这可能与荧光干扰和背景噪声有关。在本实验中,荧光的存在抬高了谱线的基底,谱线的基底被抬高后,拉曼峰也往往会被抬高,例如从图 4 可以看出,具有最高峰强的 1.5 mg/mL 的加标可乐,其谱线基底也是最高的。这就严重影响到正确定量。另外背景噪声也会给实验结果带来误差。比如在进行表面增强拉曼散射光谱试验时,溶液浓度会随所加试剂的金属胶体颗粒团聚,或激光长时间照射等因素而发生变化,而且使用的金属纳米颗粒及光纤本身也会产生拉曼光谱,这些都会对所检测的拉曼信号造成干扰^[16,17]。陈安宇等也提出了相似的看法^[18]。

3 结论

试验表明,与未加标饮料溶液相比,加标溶液的拉曼光图谱在 992 cm^{-1} 、 1016 cm^{-1} 、 1201 cm^{-1} 处出现了明显的拉曼光谱峰,此可作为鉴定三种饮料

中是否含有甲基苯丙胺的有力依据。但由于荧光干扰和背景噪声等的影响,在本试验中,无法根据拉曼特征峰的强度确定甲基苯丙胺的浓度大小。由于各种饮料的成分不一样,其相应的拉曼光谱图也会不一样,但不管是何种饮料,只要其中含有主感一定量的甲基苯丙胺,理论上讲其拉曼谱图中都会出现甲基苯丙胺的特征峰。所以通过本试验的结果可以推断出,利用拉曼光谱法检测饮料中是否含有甲基苯丙胺是可行的。另外,该试验结果与超高效液相色谱-串联飞行时间质谱检测常见饮料中甲基苯丙胺的结果是一致的,表明利用拉曼光谱技术检测饮料中甲基苯丙胺是可靠的。且无需样品预处理、检测时间短,操作简单,结果重现性好。相信随着研究的进一步深入,拉曼检测技术在毒品检测方面会有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 袁博,苗翠英,翟博. 中国人民公安大学学报[J]. 2004, 2(40): 48-51.
- [2] 张开镛. 药物不良反应杂志[J]. 2010, 12(3): 194.
- [3] 倪玉霞,李美红,任周阳,等. 云南警官学院学报[J]. 2009, 1(72): 39-41.
- [4] 张海鹏. 读与写杂志[J]. 2008, 5(8): 183.
- [5] 彭亦如,张绍雨,林昌铨. 福建公安高等专科学校学报[J]. 2003, 2(72): 65-66.
- [6] Bardow A, Marquardt W, Coke V, et al. AICHE[J]. 2003, 49(2): 323-331.
- [7] 马寒露,董英,张孝芳,等. 分析测试学报[J]. 2009, 28(5): 535-58.
- [8] Woldjp, Marouarot B J. Appli Spect[J]. 2004, 58(4): 395-403.
- [9] 陶家友,黄鹰,廖高. 光散射学报[J]. 2008, 20(4): 346-349.
- [10] 赵金涛,陈大鹏,张鹏翔,等. 光谱学与光谱分析[J]. 1999, 19(5): 687-690.
- [11] 梁鲁宁,徐丽娜,周恒智等. 光谱学与光谱分析[J]. 2003, 1: 17-19.
- [12] Scant'Ana A C, Rocha T C R, Santos P S, et al. Raman Spectroscopel[J]. 2009, 40: 183.
- [13] Urraca J L, Benito Pefia E, Perez- Conde C, et al. J Agric Food Chem[J]. 2005, 53(9): 3338.
- [14] 尹建华,高淑琴,徐欣锋. 高等学校化学学报[J]. 2002, 23(12): 2300-2302.
- [15] 孙秀平,冯克成,张喜和. 光谱学与光谱分析[J]. 2007, 27(10): 2049-2052.

(下转第 474 页)

在 Site II (Subdomain IIIA) 位上。

参考文献:

[1] Matei I, Hillebrand M. J Pharm Biomed Anal [J], 2010, 51: 768 773.

[2] Zhang G, Guo J, Zhao N, *et al.* Sens Actuators B: Chem [J], 2010, 144: 239 246.

[3] MacPherson L, Matthews J. Cancer Lett [J], 2010, 299 (2): 119 129.

[4] Labbé D, Proverçal M, Lamy S, *et al.* J Nutr [J], 2009, 139 (4): 646 652.

[5] Olson R E, Christ D D. Ann Rep Med Chem [J], 1996, 31: 327 336.

[6] Carter D C, Ho J X. Adv Protein Chem [J], 1994, 45: 153 - 203.

[7] Hu Y J, Ou yang Y, Dai C M, *et al.* Biomacromolecules [J], 2010, 11 (1): 106 112.

[8] Lázaro E, Lowe P J, Briand X, *et al.* J Med Chem [J], 2008, 51: 2009 2017.

[9] Hu Y J, Liu Y, Zhang L X, *et al.* J Mol Struct [J], 2005, 750 (1-3): 174 178.

[10] Lakowicz J R. Principles of Fluorescence Spectroscopy [M], 3rd ed, New York: Springer, 2006.

[11] 许金钩, 王尊本. 荧光分析法[M], 第三版, 北京: 科学出版社, 2006, 64 68.

[12] Lehrer S S. Biochemistry [J] 1971, 10: 3254 3263.

[13] Scatchard G. Ann N Y Acad Sci [J] 1949, 51: 660 672.

[14] Hu Y J, Liu Y, Xiao X H. Biomacromolecules [J], 2009, 10 (3): 517 521.

[15] Ross P D, Subramanian S. Biochemistry [J], 1981, 20: 3096 3102.

[16] Timaseff S N. Thermodynamics of protein interactions, in: Peeters H (Ed.), Proteins of biological fluids [M], Oxford: Pergamon Press, 1972, 51 519.

[17] Sudlow G, Birkett D J, Wade D N. Mol Pharmacol [J], 1975, 11: 824 832.

[18] Sudlow G, Birkett D J, Wade D N. Mol Pharmacol [J], 1976, 12: 1052 1061.

(上接第 464 页)

2.7 工作曲线

采用红景天苷为对照品, 绘制工作曲线。分别吸取一定浓度的标准溶液 6.0、8.0、10.0、12.0 和 14.0 mL, 按 1.2 进行; 然后以吸光度为纵坐标, 红景天苷的质量浓度为横坐标, 绘制工作曲线, 回归方程为 $A = 5.7849c - 0.005$, $r = 0.9995$ ($n = 5$)。

2.8 样品分析

按 1.2, 对醇提液、水提液中红景天苷进行测定, 结果见表 1。对样品进行加标回收实验, 测定结

果见表 2。

由表 1 和表 2 可见, 方法的准确度良好; 此外, 所建方法简便快捷, 为红景天苷的提取、测定提供了一条新途径。

表 1 实际样品的分析结果

样品	测定值 $w / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	平均值 $w / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	RSD / %
醇提液	14.26, 14.34, 13.78, 14.52, 14.34	14.248	1.95
水提液	12.06, 12.38, 12.22, 12.33, 11.97	12.192	1.43

表 2 样品的加标回收率

样品	测定值 $w / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	加入量 $w / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	测得总量 $w / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	回收率 / %	RSD / %
醇提液	4.25	7.12, 14.00, 21.12	21.67, 28.21, 35.76	104.21, 99.71, 101.85	2.21
水提液	12.19	6.42, 12.83, 19.25	18.86, 25.13, 32.11	103.89, 100.86, 103.48	1.60

参考文献:

[1] 吉欣, 等. 化学研究 [J]. 2007(12): 55 58.

[2] 魏平平, 等. 时珍国医国药 [J]. 2008(6): 1320 1323.

[3] 张俊钰, 等. 中药材 [J]. 2003(12): 908 910.

[4] Cheng Q, Dong H R. Microchim. Acta [J]. 2005, 150 (1): 59 65.

[5] 董慧茹, 王士辉. 分析化学 [J]. 2004(4): 503 506.

[6] 范新美, 董慧茹. 分析实验室 [J]. 2006(9): 88 92.

[7] 唐睿, 等. 分析化学 [J]. 2009(4): 593 596.

[8] 毕鹏禹, 等. 分析化学 [J]. 2008(5): 658 662.

(上接第 469 页)

[16] 赵志刚, 赵伟, Claire Gu, 等. [J]. 2010, 30 (8): 2146.

[17] Westad F, Martens H. Chemometr. Intell. Lab. Syst

[J]. 1999, 45(1-2): 361.

[18] 陈安宇, 焦义, 刘春伟, 等. [J]. 2009, 19(8): 1712.