

(超声与回流)、提取溶剂(纯甲醇、50% 甲醇、80% 甲醇)及提取时间(20 40 60 90 min)对含量测定的影响。最后选择 80% 甲醇为溶剂, 超声提取 60 min, 同时考查了流动相乙腈-水的不同比例(12: 88 13: 87 14: 86 15: 85)及不同流速(0.8 1.0 1.2 ml min⁻¹)对分离结果的影响, 以流动相 14: 86 流速 1.0 ml min⁻¹最为理想。采用 HPLC法测定明目地黄胶囊中马钱苷的含量尚未见报道, 文中参照文献^[2]拟定的实验条件, 并根据制

剂的工艺特点, 建立和制定了明目地黄胶囊中所含马钱苷的含量监测指标。

参考文献:

- [1] 苗明三, 李振国. 现代实用中药质量控制技术[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000. 97
- [2] 中华人民共和国国家药典委员会. 中国药典[S]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 20

收稿日期: 2006-06

HPLC 测定老鹳草中的原儿茶酸

张善玉¹, 姜艳玲², 朴惠顺², 施溯筠¹

(1. 延边大学长白山天然资源与功能分子省部共建教育部重点实验室, 吉林 延吉 133000; 2. 延边大学药学院, 吉林 延吉 133000)

摘要: 目的 建立老鹳草中原儿茶酸含量的测定方法。方法 采用 HPLC法, 色谱柱为 Thermo 柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相为乙腈-0.1% 磷酸水溶液(3: 97); 流速 1.0 ml min⁻¹; 检测波长 260 nm。结果 原儿茶酸 0.0275~0.4400 μg ml⁻¹ 与峰面积呈良好的线性关系(r= 0.9998, n= 5); 平均回收率为 97.26%, RSD = 2.69% (n= 5)。结论 所建方法简便、准确、重复性好, 可测定老鹳草中的原儿茶酸。

关键词: 老鹳草; 高效液相色谱法; 原儿茶酸; 含量测定

中国分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 1006-0103(2007)04-0453-02

Determination of protocatechuic acid in *Geranium wilfordii* Maxim. by HPLC

ZHANG Shan-yu¹, JIANG Yan-ling², PIAO Hui-shun², SHI Su-yun¹

(1. Key Laboratory of Natural Resources of the Changbai Mountain and Functional Molecules Yanbian University, Ministry of Education, Yanji 133000, China; 2. College of Pharmacy, Yanbian University, Yanji 133000, China)

Abstract **OBJECTIVE** To establish a method for the content determination of protocatechuic acid in *Geranium wilfordii* Maxim. **METHODS** HPLC was carried out on thermo column(250 mm × 4.6 mm, 5 μm) with acetonitrile-0.1% phosphoric acid(3: 97) as mobile phase. The flow rate was 1.0 ml min⁻¹ and the UV detection was 260 nm. **RESULTS** The calibration curve was linear in the range of 0.0275-0.4400 μg ml⁻¹ (r= 0.9998). The average recovery was 97.26% with the RSD of 2.69%. **CONCLUSION** The method appears to be simple, accurate, reproducible and can be used to determine the content of protocatechuic acid in *Geranium wilfordii* Maxim.

Keywords *Geranium wilfordii* Maxim.; HPLC; Protocatechuic acid; Content determination

CLC number: R917

Document code: A

Article ID: 1006-0103(2007)04-0453-02

老鹳草为中国常用药材, 具有祛风湿、通经络、止泻痢的功效, 用于治疗风湿痹痛、麻木拘挛、筋骨酸痛、泄泻痢疾。《中国药典》2005年版中收载牻牛儿苗科植物牻牛儿苗 *Erodium stehlanum* Willd.、老鹳草 *Geranium wilfordii* Maxim.、或野老鹳草 *Gemina carolinianum* L. 的干燥地上部分为老鹳草^[1], 但药材标准中没有含量控制的方法。老鹳草的化学成分有鞣质、黄酮类、有机酸类和挥发油等^[2], 原儿茶酸为其中主要的有机酸类成分。

因此, 采用 HPLC法测定了老鹳草药材中原儿茶酸的含量, 为药材的质量标准提供了依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1100 高效液相色谱仪包括 1100 色谱工作站(美国惠普)。原儿茶酸对照品(中国药品生物制品检定所, 批号: 809-200102); 老鹳草购自吉林省延吉市

作者简介: 张善玉(1959-), 女, 吉林和龙, 副研究员, 从事中药制剂的研究工作。

(I)、安徽亳州药材市场 (II) 和吉林省长春医药药材公司 (III), 由延边大学药学院刘永镇教授鉴定药材为牻牛儿苗科植物牻牛儿苗 *Erodium stehalianum* Willd. 的干燥地上部分, 药材 I 和药材 II 均为牻牛儿苗科植物老鹳草 *Geranium wilfordii* Maxim. 的干燥地上部分; 乙腈为色谱纯; 水为重蒸水; 其他试剂均为分析纯。

1.2 方法与结果

1.2.1 色谱条件 色谱柱采用 Thermo 柱 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相为乙腈 - 0.1% 磷酸水溶液 (3:97); 流速 1.0 ml min⁻¹; 检测波长 260 nm。在此条件下原儿茶酸对照品和老鹳草药材供试品溶液的色谱图见图 1。

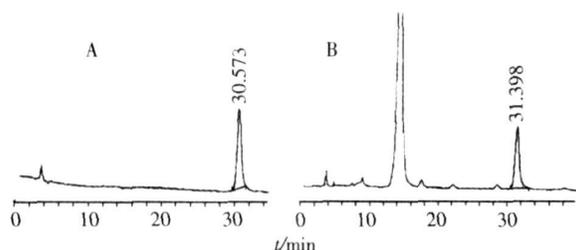


图 1 对照品溶液 (A) 和供试品溶液 (B) 的色谱图

Fig 1 HPLC Chromatograms of control solution (A) and sample solution (B)

1.2.2 溶液的制备 精密称取 2.2 mg 原儿茶酸对照品, 加甲醇溶解并定容至 50 ml 摇匀, 即得对照品溶液。老鹳草药材, 置 60℃ 干燥箱中干燥 6 h 粉碎过 40 目筛, 精密称取 2.0 g 药材粉末, 置园底烧瓶中, 精密加入 50 ml 0.1 mol L⁻¹ 盐酸溶液, 称定重量, 回流提取 40 min 冷却, 称定重量, 加 0.1 mol L⁻¹ 盐酸溶液补足减失的重量, 过滤, 取 25 ml 续滤液, 置分液漏斗中, 用乙醚萃取 (20 ml × 4), 合并乙醚提取液, 蒸干, 残渣用甲醇溶解并定容至 10 ml, 摇匀, 用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 取续滤液作为供试品溶液。

1.2.3 线性范围 精密吸取对照品溶液适量, 加甲醇配成 2.75、5.50、11.00、22.00、44.00 μg ml⁻¹ 的溶液, 分别进样 10 μl 以原儿茶酸对照品进样量为横坐标, 峰面积积分为纵坐标, 得回归方程为: $Y = 8.26 \times 10^3 X - 31.16$ ($r = 0.9998$)。原儿茶酸进样量 0.0275~0.4400 μg ml⁻¹ 与峰值面积呈良好的线性关系。

1.2.4 稳定性试验 精密吸取供试品溶液, 分别于 0、1、3、5、12 h 测定 1 次峰面积, 观察其稳定性, 峰面积的 $RSD = 2.07\%$, 供试品溶液在 12 h 内稳定。

1.2.5 精密度试验 取同一对照品溶液, 重复进样 5 次, 峰面积的 $RSD = 1.75\%$, 表明仪器精密度较好。

1.2.6 重复性试验 取同一样品 5 份, 按“1.2.2”

项方法制备, 在“1.2.1”项条件下测定。结果原儿茶酸分别为 85、87、83、88、83 μg g⁻¹, 平均为 85 μg g⁻¹, $RSD = 1.94\%$, 提示方法的重复性良好。

1.2.7 回收率试验 精密称取 85 μg g⁻¹ 的样品共 6 份, 分别精密加入一定量的原儿茶酸对照品, 混匀后, 按“1.2.8”项方法测定含量, 再计算平均回收率 (表 1)。

表 1 回收率测定结果 (μg n = 3)

Table 1 The Results of recovery test (μg n = 3)

Original	Added	Detected	Recovery %	\bar{X} %	RSD %
84	40	122	95.0	97.2	2.69
85	40	124	97.5		
85	40	123	95.0		
86	80	165	98.7		
87	80	164	96.2		
85	80	166	101.2		

1.2.8 样品的测定 取 3 批样品, 经干燥、粉碎后, 按“1.2.2”项方法处理。精密吸取供试品溶液, 进样 20 μl 用峰面积外标法测定含量, 结果 3 批药材中原儿茶酸含量分别为 92、85、72 μg g⁻¹。

2 讨论

曾试用乙腈 - 0.1% 磷酸水溶液 (3:97)^[3] 和乙腈 - 5 mol L⁻¹ 醋酸铵溶液 - 冰醋酸 (6:94:1)^[4] 两种流动相, 前者分离效果较好, 理论板数 5×10^3 以上, 分离度大于 1.5, 因此, 选其为流动相。根据原儿茶酸易溶于水、乙醇、甲醇、乙醚、丙酮的性质, 分别以甲醇、乙醇和 0.1 mol L⁻¹ 盐酸溶液回流提取后, 再用乙醚萃取。结果表明, 采用后者回流提取效果最好, 乙醚萃取液中夹带的其他成分少, 故采用 0.1 mol L⁻¹ 盐酸溶液回流提取后, 乙醚萃取的方法来进行样品的前处理。实验采用 HPLC 法测定老鹳草中原儿茶酸的含量, 方法简便、准确, 可作为测定老鹳草中原儿茶酸含量的有效方法。应用建立的方法测定了不同来源的 3 批老鹳草药材中原儿茶酸的含量, 差异不大。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家药典委员会. 中国药典 [S]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2005. 80.
- [2] 雷志勇, 刘岱琳, 胡迎庆, 等. 老鹳草的化学成分及药理学研究 [J]. 中药材, 2002, 25(10): 759.
- [3] 苏艳, 薛亚光. HPLC 法测定炎立消胶囊中原儿茶酸的含量 [J]. 人参研究, 2005, (1): 30-32.
- [4] 许育海, 晁若冰. RP-HPLC 法测定五味子中原儿茶酸的含量 [J]. 中草药, 2004, 35(7): 817-819.

收稿日期: 2006-06