

$\Delta\sigma < 0.15\text{nm}$  时), 杂质存在与否确定。当相关性低于该限度后, 杂质的实际检测限随其与主成分的相关性降低而迅速下降。检测限下降到一定程度 ( $\Delta\mu > 1.5\text{nm}$ ,  $\Delta\sigma > 2.0\text{nm}$  时), 其趋势开始平缓以致达到杂质作为单一组分时检测限后不再变化。这说明, 主成分与杂质相关性极强时, 它对杂质的检出有强烈干扰, 导致检测限大幅升高甚至无法检出, 而两者相关性下降到一定程度后, 主成分对杂质检测的

干扰已迅即减少, 此时, 仪器噪声的干扰渐渐成为主导因素, 使其检测限最终趋于定值。此外, 在位置参数及  $|\text{Lg}(\sigma/10)|$  固定的情况下, 杂质变异度参数小于主成分变异度参数时, 所测得的检测限, 明显低于杂质变异度参数大时所测得的检测限, 表现为褶合光谱模式识别系统对较尖锐的采样信号较为敏感。

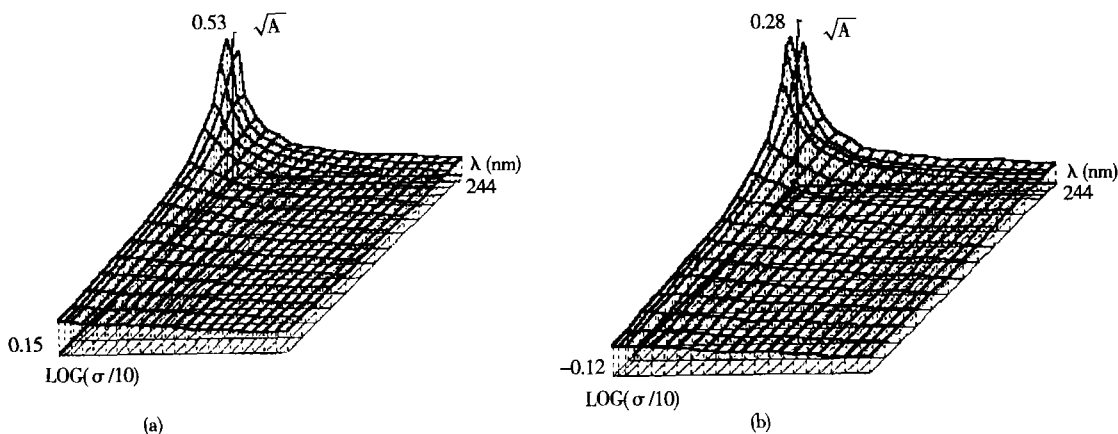


图 1 不同杂质检测限的变化趋势 (a)  $\sigma > 10$  (b)  $\sigma < 10$

### 3 讨论

**3.1 噪声水平对检测限的影响** 分别在测试中加入标准偏差为 0.0005、0.001、0.002 的正态随机噪声, 得出各种噪声情况下, 杂质检测限的变化, 发现随噪声水平的升高, 杂质的检测限上移, 这说明, 噪声水平越高, 对杂质的掩蔽效应越强。

**3.2 主成分浓度对检测限的影响** 分别设定主成分的峰值吸收为 0.55、0.65、0.85, 得各自的检测限随参数不同而变化的趋势, 发现随主成分浓度的升高, 造成杂质检测限也升高, 这表明, 主成分对杂质的掩

蔽效应大小与主成分的浓度也存在一定的关系。

### 参考文献:

[1] 李发美主编, 分析化学(第五版), 人民卫生出版社。  
 [2] 金文祥, 吴玉田, 朱洪杰, 等. 褶合光谱法在药物杂质检测中的应用 - 芦丁原料药中槲皮素的限量检测[J]. 第二军医大学学报, 1996, 17(1): 78.  
 [3] 郑红, 吴玉田, 方慧生, 等. 褶合光谱法用于 DNA 样品杂质的限量检查[J]. 药学学报, 2000, 35(1): 847.  
 [4] Liang Xu. Optimization method for simultaneous kinetic analysis [J]. Anal chem, 1996, 68: 1842.

收稿日期: 2003 - 10 - 28

## 萃取比色法测定昆布中碘的含量

张 俊(江苏省淮安药品检验所, 江苏 淮安 223001)

**摘要 目的:** 建立萃取比色法测定昆布中碘含量的方法。**方法:** 在弱酸性条件下, 用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  将  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ , 以氯仿定量萃取并进行比色, 测定波长  $(511 \pm 1)\text{nm}$ 。**结果:** 在氯仿中碘浓度与吸收度的线性范围为  $0.024 \sim 0.24\text{mg/mL}$  ( $r = 0.9999$ ,  $n = 5$ ), 萃取比色误差(重复性)为  $\pm 0.5\%$  ( $n = 5$ ), 平均加样回收率为  $99.4\%$  ( $n = 5$ ), 样品测定  $RSD = 0.8\%$  ( $n = 5$ )。**结论:** 方法简便, 结果准确。

**关键词** 昆布; 碘; 含量测定

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 1006 - 0111(2003)06 - 0337 - 03

昆布为海带科植物海带 *Laminaria japonica* Are-

sch. 或翅藻科植物昆布 *Ecklonia kurome* Okam. 的干

燥叶状体。昆布被收载于历版药典,自1985年版起又增加了含量测定项目,这对控制昆布药材的质量起到了积极的作用。但药典中的含量测定方法较为繁琐,而且在 $I^-$ 氧化过程中,用到溴试剂,溴试剂的毒性和刺激性很大,污染环境并直接影响操作者的健康。本文在弱酸性条件下,以 $K_2Cr_2O_7$ 将 $I^-$ 氧化为 $I_2$ ,用氯仿定量萃取 $I_2$ ,再进行比色的方法测定昆布中碘的含量,取得了满意的效果。

### 1 实验仪器与材料

UV-250 紫外分光光度计(日本岛津公司),试剂均为分析纯,试液均按中国药典2000年版附录方法配制,昆布由淮阴市药材站提供。

### 2 实验方法与结果

**2.1 供试品溶液的制备** 取昆布样品10g,剪碎,精密称定,置瓷皿中,缓缓加热焯灼,温度每上升 $100^\circ C$ 维持10min,升温至 $400 \sim 500^\circ C$ 时维持40min,取出,放冷。焯灼残渣置烧杯中,加水100mL,煮沸约5min,滤过,残渣用水重复处理2次,每次100mL,滤过,合并滤液,残渣再用热水洗涤3次,洗液与滤液合并,加热浓缩至80mL,放冷,浓缩液转移至100mL量瓶中,加水至刻度。

**2.2 碘对照溶液的制备** 精密称取 $105^\circ C$ 干燥至恒重的基准碘酸钾0.5g,于100mL量瓶中,加水40mL使溶解,加稀盐酸3mL,滴加亚硫酸钠试液至 $I_2$ 的黄色退尽,缓缓加入碳酸钠试液至无气泡产生,加水稀释至刻度,摇匀(每mL含 $I_2$ 约3mg;密塞避光贮存;放置后溶液变黄不影响使用)。精密吸取10mL于100mL容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀即得(每mL含 $I_2$ 约0.3mg)。

**2.3 测定方法** 精密吸取供试品溶液20mL于分液漏斗中,加6mol/L硫酸溶液5mL、重铬酸钾试液2mL,分别用氯仿15、10、10、5mL依次萃取4次,分取下层氯仿萃取液,经无水硫酸钠(2g)滤层缓缓过滤于50mL量瓶中,加氯仿稀释至刻度,摇匀。必要时,转移至另器中再用少量无水硫酸钠脱水一次。于 $(511 \pm 1)$ nm波长处,以氯仿为空白测定吸收度。

另精密吸取碘对照溶液20mL,如法操作并测定吸收度。根据样品溶液与KI对照溶液的吸收度,用比较法计算出碘的含量。

**2.4 线性试验** 分别精密量取每毫升含 $I_2$ 约0.6mg的 $I_2$ 对照溶液2.5、10、15、20mL于分液漏斗中,依次加水18、15、10、5、0mL,以下按2.3项下自“加6mol/L硫酸溶液5mL”起,如法操作并测定吸收度。以试验中 $I_2$ 的毫克数为横座标,吸收度为纵

座标作图,得回归方程: $Y = 0.0835X - 0.0024$ , $r = 0.9999$ ,见图1。

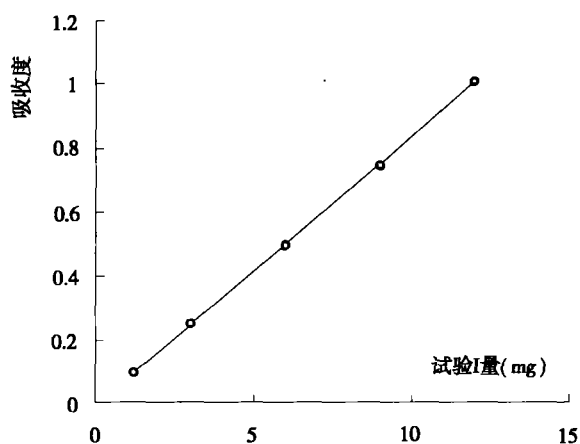


图1 碘量与吸收度的关系曲线图

**2.4 精密度试验** 精密吸取每毫升含 $I_2$ 约0.3mg的 $I_2$ 对照溶液20mL,按“2.3测定方法”项下,自“加6mol/L硫酸溶液5mL”起,如法操作并测定吸收度。试验重复5次,计算 $RSD = 0.5\%$ 。

**2.5 重复性试验** 按“2.3测定方法”项下操作,测定同一样品;结果 $RSD = 0.8\%$ 。

**2.6 回收率试验** 分别精密吸取已知 $I_2$ 含量的供试品溶液0.5、10、15、20mL,依次精密加入 $I_2$ 对照溶液(含 $I_2$ 0.3017mg/mL)25、20、15、10、5mL于分液漏斗中,按“2.3测定方法”项下,自“加6mol/L硫酸溶液5mL”起,如法测定 $I_2$ 量并计算回收率,结果见表1。

表1 碘加样回收率试验测定结果

样品量 (mg)	加入量 (mg)	测得总量 (mg)	测得加入量 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
0	7.543	7.490	7.490	99.3		
2.056	6.034	8.077	6.022	99.8		
4.111	4.526	8.646	4.535	100.2	99.4	0.61
6.167	3.017	9.159	2.993	99.2		
8.222	1.509	9.709	1.487	98.6		

**2.7 样品测定** 取昆布药材适量,剪碎; $105^\circ C$ 干燥2h,放冷,粉碎成粗粉,混匀(避光密闭保存)。分别用萃取比色法和药典方法测定 $I_2$ 的含量,结果见表2。

表2 昆布含量测定结果

样品	萃取比色法 (%)			药典法 (%)		
	n1	n2	均值	n1	n2	均值
1	0.374	0.369	0.372	0.387	0.395	0.391
2	0.497	0.502	0.500	0.521	0.507	0.514
3	0.429	0.426	0.428	0.443	0.449	0.446
4	0.394	0.389	0.392	0.413	0.401	0.407

### 3 讨论

**3.1 氧化剂 $K_2Cr_2O_7$ 的用量** 以测定 $I_2$ 量10mg

计,则  $K_2Cr_2O_7$  的用量在 0.02mmol 已经足够,为确保过量并使反应能够迅速进行,故取重铬酸钾试液(约 0.25mol/L) 2mL。

**3.2 氧化酸度**  $I^-$  的氧化还原电位不受溶液酸度的影响,但  $Cr_2O_7^{2-}$  受溶液酸度的影响较大,为确保  $Cr_2O_7^{2-}$  具有足够的电位值,故反应液的酸度以硫酸计应不低于 1mol/L。

**3.3 氧化时间** 量取每 mL 含  $I_2$  约 0.5mg 的 KI 溶液 20mL,加氯仿 30mL、6mol/L 硫酸溶液 5mL 及重铬酸钾试液 2mL,猛力振摇,每隔 1min 取出上层液 5mL 并加入 0.5mL 淀粉指示液混匀,以不出现蓝色者为氧化完全<sup>[1]</sup>。结果在 5min 内反应已达到完全。

**3.4 测定波长** 取“2.3 测定方法”项下的氯仿溶液,加无水硫酸钠脱水,过滤并用氯仿稀释至适宜的浓度,于 600~430nm 波长范围内描记吸收光谱,可知  $I_2$  在氯仿中的最大吸收波长为  $(511 \pm 1)$  nm。见图 2。

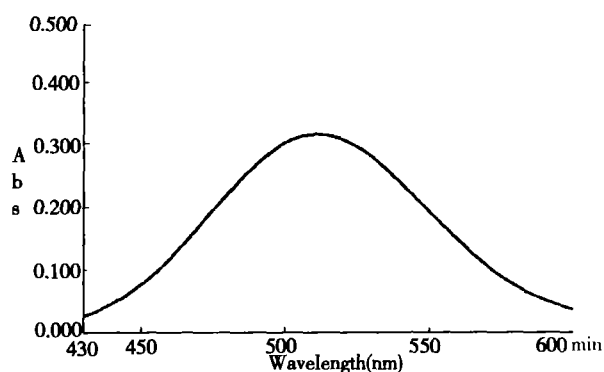


图 2  $I_2$  在氯仿中的紫外吸收光谱

**3.5 脱水与过滤对吸收度的影响** 取“2.3 测定方法”项下的氯仿溶液 25mL,加无水硫酸钠 2g,密塞,轻摇 5min,过 3 层滤纸过滤,分段收集滤液,每次 5mL,并立即于  $(511 \pm 1)$  nm 处测定吸收度,结果与原液相比无变化。

#### 参考文献:

- [1] 王伯涛. 昆布中碘含量测定方法的改进[J]. 中药材, 1999, 22(4): 194.

收稿日期: 2003-10-28

## 大孔树脂吸附法提取丹酚酸 B 的应用研究

周永刚<sup>1</sup>, 李翔<sup>2</sup>, 赵亮<sup>3</sup>, 柴逸峰<sup>4</sup> (1. 中国人民解放军第 81 医院, 江苏 南京 210000; 2. 中国人民解放军第 1 医院药剂科, 甘肃 兰州 730030; 3. 东方肝胆外科医院药材料, 上海 200438; 4. 第二军医大学药学院, 上海 200433)

**摘要** 目的:改进丹酚酸 B 的提取工艺,促进丹参制剂的发展。方法:采用 SIPI905 型大孔树脂用于丹酚酸 B 的提取分离,用毛细管电泳法测定含量,考察大孔树脂的最佳工艺条件。结果:丹酚酸 B 的吸附容量为 8.72mg/g,洗脱液为 4 倍量 20% 乙醇。结论:大孔树脂对丹酚酸 B 的洗脱率为 96.28%,精制程度为 251.82%。该方法能明显提高丹酚酸 B 的收率和纯度。

**关键词** 丹酚酸 B; 大孔树脂; 提取工艺

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 1006-0111(2003)06-0339-03

丹参系唇形科植物丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge. 的干燥根及根茎,具有祛瘀止痛,活血通经,清心除烦等功效<sup>[1]</sup>。总丹酚酸是丹参的水溶性有效成分之一,具有抗肝纤维化、抗动脉粥样硬化和改善记忆功能障碍等作用,是目前临床上治疗冠心病、慢性肝炎等疾病的常用药物之一,其中丹酚酸 B 的含量最高,且活性最强,对脂质过氧化引起的细胞膜损伤有明显的保护作用<sup>[2]</sup>。如何寻找一种高效、实用的提取工艺是丹酚酸 B 进一步开发研究的重要环节,实验证明, SIPI905 型大孔吸附树脂对丹酚酸 B

有较好的吸附能力,可用于丹酚酸的提取分离,能明显提高丹酚酸 B 的纯度和收率。

### 1 药材与对照品

丹参药材由第二军医大学药学院提供,经生药教研室陈万生副教授鉴定为唇形科植物丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge. 的干燥根。丹酚酸 B 对照品自制,其 ESI-MS、UV、<sup>1</sup>HNMR 和 <sup>13</sup>CNMR 数据与文献相符,经 HPLC 检查,纯度为 99.06% (面积归一化法)。

### 2 仪器与试剂

Agilent<sup>3D</sup>CE 高效毛细管电泳仪; DAD 检测器; AgiLent ChemStation 工作站; 未涂渍熔融石英毛细

基金项目:上海市科技发展基金项目(01DJ19012)