

份按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,按上述色谱条件测定,结果三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g_1} 、人参皂苷 R_{b_1} 平均含量 ($n=6$) 分别为 5.83、28.77、19.21 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,RSD 分别为 3.3%、0.5%、1.9% 表明方法重复性良好。

表2 三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g_1} 、人参皂苷 R_{b_1} 的加样回收率结果 ($n=6$)

化合物	原有量 /mg	加入量 /mg	测得量 /mg	回收率 /%	平均回收率 /%	RSD /%
三七皂苷 R_1	0.6835	0.8188	1.4802	97.3	96.3	0.8
	0.6900	0.8188	1.4822	96.8		
	0.6999	0.8188	1.484	95.8		
	0.7098	0.8188	1.4978	96.3		
	0.6946	0.8188	1.4861	96.7		
	0.7039	0.8188	1.4827	95.1		
人参皂苷 R_{g_1}	3.3753	2.9697	6.2442	100.4	96.1	1.2
	3.4069	2.9697	6.3011	99.2		
	3.4559	2.9697	6.3298	104.2		
	3.5048	2.9697	6.3537	105.0		
	3.4300	2.9697	6.2583	101.8		
	3.4760	2.9697	6.2797	102.2		
人参皂苷 R_{b_1}	2.2539	2.2524	4.5153	100.4	102.1	2.2
	2.2750	2.2524	4.5085	99.2		
	2.3077	2.2524	4.6546	104.2		
	2.3403	2.2524	4.7036	105.0		
	2.2904	2.2524	4.5832	101.8		
	2.3211	2.2524	4.6229	102.2		

2.2.10 回收率试验:精密称取已知含量的同一批样品(批号:20090519)6份,每份约0.15g,分别精密加入0.4094 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 三七皂苷 R_1 对照品2.0mL、0.9899 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 人参皂苷 R_{g_1} 对照品3.0mL、1.1262 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 人参皂苷 R_{b_1} 对照品2.0mL,再按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,并按2.1.1项色谱条件进行测定,计算回收率。结果三七皂苷 R_1 、人参

皂苷 R_{g_1} 、人参皂苷 R_{b_1} 平均回收率($n=6$) 分别为 96.3%、96.1%、102.1% ,RSD 分别为 0.8%、1.2%、2.2% (见表2)。

2.2.11 样品测定:取本品3批,批号为20090519、20090603、20091210,每批平行测定2次,按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,并按上述色谱条件进行测定,计算三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g_1} 及人参皂苷 R_{b_1} 的含量,结果(见表3)。

表3 样品测定结果 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

批号	三七皂苷 R_1	人参皂苷 R_{g_1}	人参皂苷 R_{b_1}
20090519	5.79	28.73	19.14
20090603	5.32	29.67	20.42
20091210	4.70	26.46	18.12

3 讨论

3.1 冠心丹参滴丸处方由丹参、三七、降香油三味药组成,本研究建立了丹参、三七、降香油的薄层鉴别;建立了三七的高效液相含量测定方法。标准制定较完善,能较好地控制产品质量。

3.2 三七含量测定中,比较了提取溶剂、提取方法、提取时间、提取溶剂量,结果正文方法为最终比较得到的最适宜方法。

3.3 三七含量测定中,比较了3种不同品牌的色谱柱。结果表明,不同品牌色谱柱,均能获得较好的分离,且测定结果基本一致,说明本方法耐用性较好。

参考文献

- (1) 国家药典委员会编. 中国药典2010年版一部(S). 2010, 966-967.
- (2) 张宏,谷伟玲,陈颖,等. 冠心丹参滴丸中人参皂甙 R_{g_1} 的含量测定(J). 中国实验方剂学杂志, 2000, 6(2): 14-15.
- (3) 宋茹,袁继民,刘欣. 高效液相色谱法测定三七药材中人参皂甙 R_{g_1} 和三七皂苷 R_1 的含量(J). 中国现代应用药学杂志, 2005, 22(1): 69-71.
- (4) 王德民,孙大雨,王彦波,等. 高效液相色谱法测定冠心丹参滴丸中三七皂苷 R_1 的含量(J). 黑龙江医药, 2014, 27(2): 243-246.

HPLC 法测定维生素 B 族片中 3 种组分的含量

李彩霞¹, 苏智阳², 袁文杰² (1. 厦门大学附属第一医院药学部 厦门 361000; 2. 厦门市食品药品审评认证与不良反应监测中心 厦门 361000)

摘要:目的 采用高效液相色谱法同时测定维生素 B 族片中三种维生素 B(维生素 B_1 、维生素 B_2 、维生素 B_6) 的含量。方法 采用 C_{18} 柱,以 0.005 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 庚烷磺酸钠溶液(含 0.5% 冰醋酸和 0.05% 三乙胺)-甲醇(65:35, v: v) 为流动相,流速为 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。紫外检测波长为 280nm。结果 本实验中维生素 B_1 、 B_2 、 B_6 线性范围分别为 2.964 ~ 74.1 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、2.934 ~ 73.35 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、2.996 ~ 74.9 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,回收率分别为 97.5%、99.7%、100.5%,RSD 分别为 1.21%、1.5%、0.9%。结论 本法快速、简便、分离效果好,适用于多维片中维生素 B_1 、维生素 B_2 、维生素 B_6 的质量控制。

关键词: HPLC 法; 维生素 B 族片; 维生素 B_1 ; 维生素 B_2 ; 维生素 B_6

中图分类号: R927 文献标识码: B 文章编号: 1006-3765(2017) 06-04197-054-04

作者简介: 李彩霞,女,学历: 本科。职称: 主管药师。联系电话: 0592-2139606, E-mail: 1326207893@qq.com

Determination of Three Vitamins in Compound Vitamin B Tablets by HPLC

LI Cai-xia¹, SU Zhi-yang², YUAN Wen-jie² (1. Department of pharmacy, the First Affiliated Hospital of Xiamen University, Xiamen 361000, China; 2. Xiamen food and drug inspection certification and adverse reaction monitoring center, Xiamen 361000, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To develop an HPLC method for the determination of three vitamin B in compound vitamin tablets. **METHODS** HPLC, C₁₈ column was used, a mixture of 0.005 mol · L⁻¹ sodium heptanesulfonate (containing 0.5% glacial acid and 0.05% triethylamine) - methanol (72:28, v/v) as mobile phase at a flow rate of 1.0 mL · min⁻¹. The UV detection wavelength was 280 nm. **RESULTS** The calibration curves showed good linearity in the range of 2.964 ~ 74.1 mg · mL⁻¹, 2.934 ~ 73.35 mg · mL⁻¹, 2.996 ~ 74.9 mg · mL⁻¹, recovery rate of vitamins were 97.5%, 99.7%, 100.5%, and RSDs were 1.15%, 0.77%, 0.80% respectively. **CONCLUSION** The method is rapid, convenient and reliable and could be used for quality control of compound vitamin B tablets.

KEY WORDS: HPLC; Compound vitamin tablets; Vitamin B₁; Vitamin B₂; Vitamin B₆

维生素类药物是维持人体正常代谢机能所必须的物质,体内维生素过多或过少则会引起各种维生素失衡症。其中,B族维生素是维持机体正常代谢必需的一类重要的水溶性维生素。由于其本身的水溶性质,除满足机体生理、生化作用外,任何多余量都会完全排出体外,为避免耗尽,需要经常地由外界来供给,因此测定食品和药品中的B族维生素的含量是分析工作者研究的重要内容之一。

维生素B族片正是用于防治因缺乏多种B族维生素所致的各种疾病,同时也常作为营养及能量补充剂。该品种标准中大多数无含量测定方法或仅分别对各种维生素测定,而对B族维生素分析检测有些报导则采用分光光度法^[1]、电化学法^[2]、荧光法^[3]、微生物法^[4]等,操作繁琐费时。目前虽有不少报道对多组分维生素进行同时测定,但维生素类化学结构复杂,多数稳定性差,异构体种类多,在实际操作中仍是分析测试的难点。为此,采用HPLC法对含有多种维生素的片剂中维生素B₁、维生素B₂、维生素B₆的含量同时进行测定,得到满意结果,该方法简便、准确、快速、重现性好,可用于同时对维生素B₁、维生素B₂、维生素B₆进行质量控制。

1 实验仪器与试剂

1.1 仪器 Agilent 1200 高效液相色谱仪

1.2 试剂 冰醋酸、三乙胺为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;庚烷磺酸钠为色谱纯,东京化成工业株式会社;甲醇为色谱纯,TECIA COMPANY,LOT 001917。试验用水为蒸馏水;维生素B₁对照品(批号100390-201501)、维生素B₂对照品(批号100369-201502,含量98.7%)、维生素B₆对照品(批号100116-201502)均由中国食品药品检定研究院提供。

1.3 试药 B族维生素片(20160101,20160102,20160103,福建某公司)。

2 实验前处理

2.1 对照品溶液的制备 分别精密称取维生素B₁、维生素B₂(105℃干燥2h)、维生素B₆对照品15mg,置于100mL量瓶中,加水适量,置65℃水浴振摇15min,冷至室温,定容至刻

度,摇匀,作为对照品溶液。

2.2 供试品溶液的制备 取样品20片,精密称定,研细,精密称取约2g,置50mL量瓶中,加水适量,置65℃水浴振摇15min,冷至室温,定容至刻度,摇匀,作为供试品溶液。

2.3 样品与对照品预处理 将“2.1.2.2”项下制备的供试品与对照品溶液用0.45μm微孔滤膜过滤,将续滤液置于液相小瓶,上机测定。

3 实验方法与结果

3.1 色谱条件 色谱柱:SunFire TM C₁₈柱,Agilent TC-C₁₈柱;流动相:0.005 mol · L⁻¹庚烷磺酸钠溶液(包含0.5%冰醋酸和0.05%三乙胺)-甲醇(65:35, v/v);流速:1.0 mL · min⁻¹;检测波长:280 nm;进样量:20μL。在该色谱条件下,取对照溶液和样品溶液,经处理后进行分析,结果,三种维生素B的理论塔板数不低于2000,分离度不小于2,色谱(见图1)。

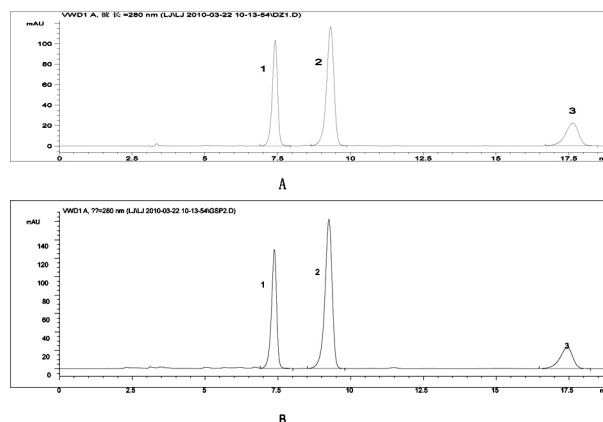


图1

A. 对照品溶液; B. 样品溶液; 1. 维生素B₆; 2. 维生素B₂; 3. 维生素B₁

3.2 线性关系考察 分别精密量取上述对照品溶液1 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL, 25 mL, 置于50 mL容量瓶中,用水稀

释至刻度,摇匀。按上述色谱条件分别进样 20 μ L 注入高效液相色谱仪,记录色谱图,以峰面积 y 为纵坐标,以浓度 x ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 为横坐标,绘制标准曲线。得到维生素 B₁、维生素 B₂、维生素 B₆ 回归方程分别为 $y = 16.894x - 10.844$, $y = 44.903x + 118.84$, $y = 3.0968x - 5.0853$ 表明维生素 B₁、维生素 B₂、维生素 B₆ 分别在 2.964 ~ 74.1 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 2.934 ~

73.35 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 2.996 ~ 74.9 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内线性关系良好。

3.3 精密度试验 精密吸取对照品溶液,重复进样 6 次,1 次 20 μ L,以维生素 B₁、维生素 B₂、维生素 B₆ 峰面积计算, RSD 为 0.20%、0.01%、0.01% (见表 1)。

表 1 精密度试验

	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD(%)
VitB ₁	711.5	712.5	711.9	714.0	712.9	715.4	713.0	0.20
VitB ₂	2354.4	2359.2	2356.0	2355.6	2359.5	2355.8	2356.8	0.01
VitB ₆	1433.1	1433.6	1434.7	1434.2	1432.9	1433.5	1433.7	0.01

3.4 重复性试验 取批号 20160102 样品适量研细,精密称取约 2.0g,照“3.8 样品测定”项下的方法进样测定 ($n = 6$),进样量为 20 μ L,结果样品中维生素 B₁、维生素 B₂、维生素 B₆ 的峰面积平均含量分别为 98.32%、99.17%、99.55%,RSD 分别为 2.22%、0.88%、0.68% (见表 2)。

表 2 重复性试验的测定结果 (%)

样品	称样量(g)	维生素 B ₁	维生素 B ₂	维生素 B ₆
1	1.9981	100.9	97.7	99.2
2	2.0028	99.3	99.6	99.5
3	2.0011	96.0	99.4	100.1
4	2.0075	99.8	98.8	99.1
5	2.0001	98.5	99.2	98.8
6	1.9977	95.4	100.3	100.6
平均含量(%)		98.32	99.17	99.55
RSD(%)		2.22	0.88	0.68

3.5 稳定性试验 取批号 20160102B 族维生素片的供试品溶液,分别在 0、2、4、6、12、24h 进样,依法测定,维生素 B₁、维生素 B₂、维生素 B₆ RSD ($n = 6$) 分别为 2.0%、1.2%、0.9%。表明样品溶液在正常储藏条件下 24h 内稳定 (见表 3)。

表 3 稳定性试验

时间	0h	2h	4h	6h	12h	24h	RSD/%
A 维生素 B ₁	703.0	712.2	728.9	732.6	723.5	700.1	2.0
A 维生素 B ₂	2107.4	2154.3	2120.9	2161.5	2139.0	2101.6	1.2
A 维生素 B ₆	1388	1397	1409	1417	1395	1390	0.9

3.6 加样回收率试验 精密称取批号 20160102 的 B 族维生素片约 1.6g、2.0g、2.4g 各三份,置于 50mL 量瓶中,分别加入 5mL 上述对照品储备液,加水适量,摇匀,定容至刻度。求得平均回收率分别为 97.5%、99.7%、100.5%,RSD 分别为 1.21%、1.5%、0.9%。

3.7 耐用性试验 比较了 2 种色谱柱(流动相比例相同),理论板数均不低于 2000,保留时间与分离度均符合要求,本法具有良好的耐用性(见表 4)。

3.8 样品测定 称取 B 族维生素片三批各 10 片,研细,精密称取约 2g 置 50mL 量瓶中,按“2.2”项下制备供试品溶液。另取维生素 B₆ 和维生素 B₂(105 $^{\circ}$ C 干燥 2h)、维生素 B₁ 适量,制成每 mL 中含维生素 B₆、维生素 B₂、维生素 B₁ 约各为 0.045 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液作为混合对照品溶液;各精密量取

20 μ L 注入液相色谱仪,按外标法以峰面积计算,即得。

表 4 耐用性试验

色谱柱	B ₂ B ₆ 分离度	B ₁ 保留时间	B ₁ 塔板数	B ₂ 塔板数	B ₃ 塔板数
Agilent TC-C ₁₈ 柱 (4.6 \times 250mm 5 μ m)	3.09	14.6	10095	10063	12613
SunFire TM C ₁₈ 柱 (4.6 \times 150mm 5 μ m)	5.09	18.1	12210	9091	11725

表 5 样品测定 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

组分	1	2	3	平均	RSD%
B 族维生素片 维生素 B ₁	758.1	744.9	761.3	754.8	1.15
维生素 B ₂	901.6	895.1	887.8	894.8	0.77
维生素 B ₆	751.5	763.3	755.2	756.7	0.80

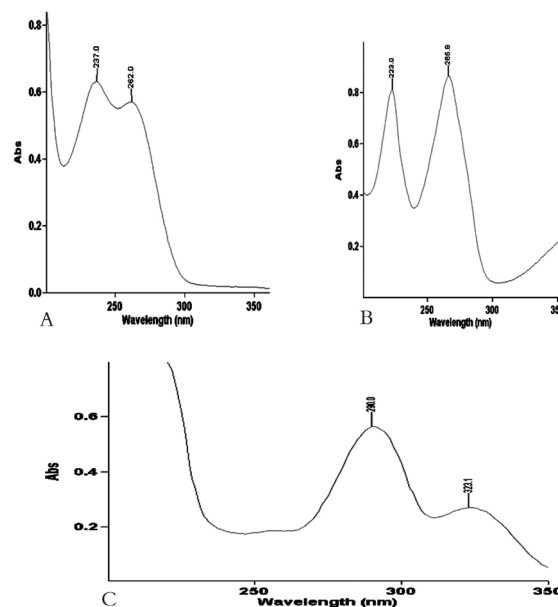


图 3

A. 维生素 B₁; B. 维生素 B₂; C. 维生素 B₆

4 讨论

4.1 流动相的选择 在参考文献的基础上,选择了庚烷磺酸钠作为离子对试剂来分离三种 B 族维生素,曾选用磷酸盐缓冲液代替庚烷磺酸钠,并考察了流动相不同比例(甲醇分别

为 28%、30%、35%、40%) 时, 样品分离效果及峰形的影响, 结果表明庚烷磺酸钠-甲醇(65:35, v: v) 时结果满意。另外, 文献中提示三乙胺的加入对于维生素 B₆ 和维生素 B₂ 的分离度小及维生素 B₁ 峰形严重拖尾的状况均有显著改善, 保留时间也大大减少。通过反复实验, 优化出最佳流动相条件为 0.005 mol · L⁻¹ 庚烷磺酸钠溶液(含 0.5% 冰醋酸和 0.05% 三乙胺)-甲醇(65:35, v: v)。

4.2 检测波长的选择 照“1.2.1”项下配制三种单个维生素对照品溶液, 用 UV 分别扫描 200 ~ 350nm 的吸收光谱, 由图谱(图 3-1、3-2、3-3)可知, 维生素 B₁ 在 237nm 和 262nm 处有最大吸收, 维生素 B₂ 在 237nm 和 262nm 处有最大吸收, 维生素 B₆ 在 290nm 和 323nm 处有最大吸收。综合考虑, 本实验选用了 280nm 作为检测波长。

4.3 结语 本实验方法简单、快速、分离效果好和一次性分析多种 B 族维生素, 实用性强, 适用于分离测定含有多种 B 族维生素类制剂中维生素 B₁、维生素 B₂、维生素 B₆ 含量, 为提高完善 B 族维生素的质量标准提供了一定的试验基础和依据。

参考文献

- (1) 刘红河, 黎源倩. 分光光度法测定粮食中的维生素 B (J). 中国卫生检验杂志 2002, 12(3): 268-269.
- (2) 邓光辉, 李济权, 马少妹. 高效毛细管电泳电导法快速检测复方维生素 B 片中的 VB₁、VB₁₂、VB₆ 和 VC (J). 分析试验室 2003, 04(5): 123-126.
- (3) 国家药典委员会编. 中国药典(四部) [S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015 年版.

利用 NIR 技术建立四季三黄胶囊一致性比对模型的研究

汪正宇¹, 郑正², 邱广仁¹, 赵向阳¹ (1. 安徽省宿州市食品药品检验所 宿州 234000; 2. 安徽省合肥市食品药品检测中心 合肥 230001)

摘要: 目的 应用近红外漫反射技术建立四季三黄胶囊一致性检验模型快检。方法 方法收集四季三黄胶囊的近红外漫反射光谱, 运用 OPUS 软件建立四季三黄胶囊一致性快速比对模型, 并用三台不同仪器和不同厂家该品种对模型进行验证。结果 模型通过仪器交叉验证, 也能区分出开它厂生产的四季三黄胶囊, 利用该四季三黄胶囊一致性检验模型能无损伤、准确、快速地鉴定出四季三黄胶囊的真伪。结论 该方法建立的模型操作简单、快速有效, 能作为四季三黄胶囊真伪鉴别的快速筛选方法。

关键词: 近红外光谱技术; 四季三黄胶囊; 一致性比对检验

中图分类号: R927 文献标识码: B 文章编号: 1006-3765(2017)-06-04171-0057-03

Study on Conformity Test of Siji Sanhuang Capsules by Near Infrared Spectroscopy

WANG Zheng-yu¹, ZHENG Zheng², QIU Guang-ren¹, ZHAO Xiang-yang¹ (1. Anhui Suzhou Institute for Food and Drug Control, Suzhou 234000, China; 2. Anhui Hefei Insititure for Food and Drug Control, Hefei 230001, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish the near infrared diffuse reflectance spectroscopy method to perform conformity test of Siji Sanhuang capsules. **METHODS** Near-infrared spectra (NIR) was used to set up the conformity test model by the OPUS software. Three instruments using cross-validation of the model, and with other manufacturers to validate the model of Siji Sanhuang capsules. **RESULTS** Model through the instrument cross-validation, but also to distinguish it opened production plants Siji Sanhuang capsules, the use of the consistency test model can no damage, quickly and accurately determine the authenticity of Siji Sanhuang capsules. **CONCLUSION** The method to establish a simple model of operation, fast and effective, able to identify the authenticity of the piece as Siji Sanhuang capsules rapid screening methods.

KEY WORDS: Near infrared spectroscopy; Siji Sanhuang capsules; Conformity test model

作者简介: 汪正宇, 男(1979.10-), 本科, 副主任药师, 研究方向: 药物分析。