

电化学技术在中药质量控制方面的研究进展

徐 飞¹, 于 慧², 吴启南¹, 陈 娟¹, 陈 恺¹, 万诚诚¹, 邓丽娜¹, 陆天虹³

(1. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210046) (2. 江苏省中医院, 江苏 南京 210029)
(3. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 电化学分析法具有灵敏度高、选择性好、响应时间短和方法简便等优点。本文结合近几年的文献, 综述了电化学指纹图谱、极谱法、伏安法及高效液相色谱、毛细管电泳与电化学技术联用在中药鉴定方面、中药质量控制方面的应用, 并探讨了该技术的前景和不足, 为中药的检测及鉴定技术的发展提供了参考。

[关键词] 电化学, 中药质量控制, 中药鉴定

[中图分类号] R284 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2011)04-0077-06

Study on Controlling Quality of Traditional Chinese Medicine by Electrochemical Technology

Xu Fei¹, Yuhui², Wu Qinan¹, Chen Juan¹, Chen Kai¹, Wan Chengcheng¹,
Deng Lina¹, Lu Tianhong³

(1. College of Pharmacy, Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210046, China)
(2. Jiangsu Provincial Hospital of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029, China)
(3. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract: Electrochemical analysis which has a high sensitivity and short response time is selective and simple. Based on recent literatures, this article summarized the application of electrochemical fingerprint, polarographic, voltammetry, high performance liquid chromatography with electrochemical detection (HPLC-ECD) and capillary electrophoresis with electrochemical detection (CE-ED) in controlling quality and identification of Traditional Chinese medicine. The article discussed the prospect and the insufficiency of this technology, which should be of great assistant for the development on the detection and identification technology of traditional Chinese medicine.

Key words: electrochemical technology, controlling quality of traditional Chinese medicine, identification of traditional Chinese medicine

中药是中医防病治病的物质基础, 其质量直接影响中医的临床疗效。传统的中药质量控制主要依靠老药工的经验, 中药制剂的质量则依靠原料药材的地道性和药工制作的经验予以保证。然而, 中药成分复杂, 且随着时代的发展, 传统的质量控制手段已无法满足现代中药质量控制要求。

电化学分析法具有灵敏度高、选择性好、响应时间短和方法简便等优点, 且近年来电化学分析技术发展迅速, 已越来越广泛地应用于中药的质量控制研究中。孔继烈等^[1]于1999年对电化学分析技术在中药体系中的应用作了详尽的综述, 认为其在中药分析领域将得到广泛的应用。张梅等^[2]于2004年简述了溶出伏安法、极谱法、库仑法在中药研究中的应用。刘学仁等^[3]综述了电化学传感技术在药物研究中的应用。本文主要介绍了近年来电化学指纹图谱、经典极谱法、伏安法及高效液相色谱、毛细管电泳与电化学技术联用在中药鉴别、中药复方制剂、中药材的有效成分及微量元素的含量检测方面的应用。

收稿日期: 2011-03-24.

基金项目: 江苏省高校自然科学基金计划(11KJB360006)、江苏省普通高校研究生科研创新计划(CX09B-279Z)、南京中医药大学“药用生物资源研究与利用”科技创新团队(2007)、江苏省中医药局行业专项资助课题(HZ07041)。

通讯联系人: 吴启南, 教授, 博士生导师, 研究方向: 中药资源及品质评价。E-mail: qnlxw@yahoo.com.cn

1 电化学分析技术在中药鉴别方面的应用

中药市场以假乱真、以次充好屡屡发生的现象,严重制约了中药使用效果的安全性和稳定性。中药是化学成分极其复杂的体系,其有效或活性成分大多未定,仅凭其中若干成分分析指标来判定其真伪或评价其质量,不仅缺乏科学严谨性,而且往往为假冒伪劣产品进入市场提供可乘之机。用于中药这一复杂体系化学成分群集表征的中药指纹图谱则应运而生,该技术在中药真伪鉴别和质量评价与监控方面的重要作用已成为人们的共识。其中,色谱指纹图谱研究和应用最为深入和广泛,但其特征直观性不强,在多数情况下需利用数学方法处理后的结果来鉴别和评价中药,且不能直接用于占绝大多数中药的“膏、汤、丸、散”成药和固体天然药物指纹图谱的测定,测定前需预处理,且提取的部分不能代表中药的全部成分,只是中药部分化学成分的信息集合。为此,张泰铭等^[4-5]在2007年建立了无须分离提纯等预处理技术、能适用于各种相态和剂型的中药化学成分群集表征的中药电化学指纹图谱。其具有整体性及模糊性的两大基本属性,同时满足指纹图谱专属性、重现性及实用性的技术要求。

原理:基于化学振荡体系产生化学振荡反应。化学振荡反应涉及众多(多达数十个)基元反应,中药十分复杂的化学成分中任一成分对任一基元反应产生影响即相当于对整个化学振荡反应产生影响,因而化学振荡体系对中药成分十分敏感。不同种类或不同质量的中药,由于其化学成分或其成分含量不同,对振荡反应产生的干扰或与振荡反应体系中组分发生的作用不同,引起诱导和振荡反应各种特征信息的改变也不同,故获得的 $E-t$ 曲线的形状或信息参数不同。显然,通过在具有振荡重现性的化学体系中加入中药获得的此曲线反应了中药化学成分或电活性物质的群集表征,利用其信息可从整体上分析该中药的化学成分,从而对该中药进行鉴别或评价。故这种 $E-t$ 曲线可称为中药电化学指纹图谱。它是药材中所有成分共同作用的结果,并且不同的药材具有不同的特征图谱,即使是同一种药材,不同产地其振荡图谱也各具特色。检测时要注意:1. 选用同一种类、规格的工作电极和参比电极;2. B-Z振荡体系中 Br^- 不可添加过多;3. 诱导时间与振荡周期随温度升高而缩短;4. 搅拌速率、中药用量、粒度均影响振荡幅度与周期^[4-5]。

电化学指纹图谱技术已应用于中药的鉴别与评价。李守君^[6-7]等采用苦杏仁、桃仁与山桃仁、党参与桔梗、当归与独活这几组易混的中药材作为振荡反应的底物,应用“ $\text{H}^+ - \text{Mn}^{2+} - \text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{BrO}_3^-$ ”为振荡体系,采用电化学工作站,记录振荡体系中的电位(E)随时间(t)的变化,取得了较好的鉴别效果;并采用此法获得黄连及其伪品的电化学指纹图谱,根据指纹图谱及其特征参数区别鉴定,结果显示两者差异性明显。孙长海等^[8]建立了不同产地莪术饮片以及温莪术药材的电化学振荡指纹图谱。采用B-Z电磁振荡反应仪,直观比较了电化学振荡指纹图谱,不同产地莪术饮片差异较明显,而温莪术饮片和原药材之间差异较小,并运用主成分分析法及聚类分析法对其进行分类识别研究。张秀莉^[9-11]等应用电化学振荡技术测定豆科中草药黄芪、决明子、葛根、山豆根、苦参、甘草和毛茛科黄连、铁线莲、白头翁的电化学指纹图谱,研究同科不同属的中草药指纹图谱的群集特征;并利用此技术鉴别了大黄与山大黄,两者的电化学指纹图谱的诱波形、振荡波形及其特征参数均存在明显差异。王惠娟^[12]等鉴别了易混的桃仁、山桃仁和苦杏仁,龙胆和秦艽,白头翁和漏芦。陈效忠^[13,14]等建立了中药电化学指纹图谱技术鉴别中药大黄、虎杖和何首乌、川贝母、平贝母和浙贝母的方法。王姣亮^[15]等研究了以黄柏为底物、硫酸锰为催化剂、溴酸钾作氧化剂、硫酸为介质的振荡反应新体系,并研究了茶、牛奶等对振荡行为的影响。向振荡体系中分别加入2 mL铁观音茶水、2 mL伊利纯牛奶,振荡反应受到不同程度的抑制,这预示着患者服药时如果喝茶、服用奶制品有可能导致药物失效。孙艳辉等^[16]采用以丙二酸为耗散物的“ $\text{BrO}_3^- - \text{Ce}^{4+} - \text{H}^+ - \text{丙二酸}$ ”振荡体系研究不同种类菊花的电化学指纹图谱,相同条件下,滁菊、杭白菊和黄山贡菊具不同特征振荡指纹信息,这些特征数据有利于判别菊花种类。王瑜等^[17]建立了4种姜科中药材姜黄、温莪术、片姜黄、温郁金的鉴别方法,以“ $\text{BrO}_3^- - \text{Mn}^{2+} - \text{H}^+ - \text{丙酮}$ ”为化学振荡体系,考察了振荡图谱的振荡范围、诱导期、周期、振幅及振荡寿命等特征参数,获得了4种药材电化学振荡指纹图谱,各药材指纹图谱差异明显。李祖君等^[18]研究了甘草参与的B-Z振荡反应,通过考察反应条件及反应物的浓度等因素对振荡曲线的影响,优化最佳的振荡反应条件,计算反应的活化能,推断中药甘草参与的振荡反应机理。

2 电化学分析技术在中药及中药制剂质量检测方面的应用

2.1 极谱与伏安法

极谱法和伏安法是电化学分析中较早出现的分析方法, 由于其灵敏、快速、简单, 现在仍是电化学分析研究中的热点之一。极谱及伏安法的突出特点是对复杂药物体系可不经预分离或简单萃取之后就可进行测定, 药物中的共存或辅助成分以及体液中的蛋白和其他生物分子一般不干扰测定^[19]。

(1) 极谱分析法是以滴汞电极做工作电极电解被分析物质的稀溶液, 根据电流—电压曲线进行分析的方法。凡能在滴汞电极上起氧化还原反应的物质, 都可以用极谱法进行测定。该法灵敏度高、分析速度快、重现性好^[19]。李巧云^[20-21]研究了在 HCl—KSCN 底液中用单扫描示波极谱法连续测定羊乳、黄茂、白鲜皮、蕨菜、五味子、榛蘑中铜和锌含量的方法。宗水珍^[22]等在抗坏血酸—硫氰酸钾—醋酸—醋酸钠—吡啶—明胶的混合底液中, 用单扫描示波极谱法连续测定了 10 种中药材中的铅和锌的含量。陈爱英^[23]等以盐酸—碘化钾—酒石酸钾钠—抗坏血酸—聚乙二醇—400 为底液, 用二阶导数示波极谱法连续测定中草药(鱼腥草、石韦、淡竹叶、车前草、地锦草)中铅和镉。谢治民^[24]等用示波极谱法测定黄芪中铜、锌和秦皮中铅、镉。

(2) 伏安法。极谱分析法若以固态电极(修饰电极、玻碳电极、汞膜电极等)做工作电极, 则称为伏安法。吴剑^[25]等采用循环伏安、差分脉冲法建立了六味地黄丸中丹皮酚的电化学检测方法。该方法与药典的标准检测方法结果相近。李端^[26]等采用循环伏安、差分脉冲法建立了杞菊地黄丸中丹皮酚的电化学检测方法。Zhan^[27]等以离子液体修饰碳陶瓷电极, 采用循环伏安法和差分脉冲伏安法测定芦丁。该方法进一步应用于芦丁片样品检测, 结果令人满意。Liu^[28]等以循环伏安法和微分脉冲伏安法研究了木犀草素的电化学行为。该方法简易、快速, 已成功地应用于检测片剂中木犀草素的含量测定。李伟^[29]等用循环伏安方法测定了盐酸川芎嗪的含量, 该法已成功地用于测定盐酸川芎嗪和盐酸川芎嗪注射液中。Yang^[30]等用循环伏安法研究了厚朴酚及和厚朴酚的电化学反应, 并用差分脉冲伏安法成功测定了藿香正气液中厚朴酚及和厚朴酚的含量。Wu^[31]等采用循环伏安法建立了高灵敏的检测水飞蓟宾的方法。庄茜^[32]等成功以碳糊电极为工作电极, 采用差分脉冲伏安法直接测定秦皮中秦皮乙素的含量, 与同类方法相比, 所用样品量少、灵敏度高、检出限低、反应快速、稳定性好并且操作简单。Fei^[33]等采用微分脉冲伏安法测定大黄酸。在 MWNT—DHP 复合膜修饰的玻碳电极上, 大黄酸的氧化还原电流大大提高。该方法的检测结果令人满意。Liu^[34]等基于 Al/SiO₂ 修饰的多孔电极, 以伏安法测定了中药中的厚朴酚。该电极极大地增强了厚朴酚的电化学反应。

2.2 高效液相色谱—电化学法(HPLC-ECD)

紫外检测器检测限为 1 ng, 荧光检测器可达 0.1 ng, 而电化学检测器(ECD)则可达 0.01 ng。HPLC—ECD 的联用可极大提高检测的灵敏度, 因此 HPLC—ECD 法正成为检测中药有效成分的有力手段。电化学检测器包含在高效液相色谱仪中。索志荣^[35-36]等建立了测定川芎中药配方颗粒中咖啡酸、原儿茶酸的 HPLC—ECD 法, 测定了 2 种不同批号的川芎中药配方颗粒中咖啡酸、原儿茶酸的含量, 为川芎中药配方颗粒的质量控制提供了科学依据。王大力^[37]等用半微柱 HPLC—ECD 技术建立了中药厚朴的有效成分和厚朴酚与厚朴酚的检测方法, 并应用于含厚朴的中药制剂和人体血清中和厚朴酚与厚朴酚的测定。半微柱的使用大大降低了色谱峰展宽效应, 抑制了组分的稀释, 使其相对于常规柱 HPLC—ECD 法来说更灵敏。Xia^[38]等以甲醇提取, 用半微柱 HPLC—ECD 技术建立了测定陈皮中橙皮苷的检测方法。段京莉^[39]等建立了库仑阵列电化学 HPLC 法测定人血浆中灯盏乙素浓度的方法, 与普通的安培型电化学检测器相比, 库仑电化学检测器具有独特的穿透型多孔石墨电极, 达到 100% 的反应效率, 没有信号丢失, 可以实现在不同的通道同时进行不同的电化学反应的目的, 因而具有高选择性, 可用于灯盏乙素体内浓度的测定及药动学研究。Li^[40]等采用 HPLC—ECD 同时测定了补骨脂中补骨脂黄酮和异补骨脂查尔酮的含量。该方法简单、灵敏、选择性好。

2.3 毛细管电泳—电化学法(CE-ED)

毛细管电泳技术(CE)与电化学检测(ED)联用, 对电化学活性物质具有更高的灵敏度和选择性。该方法分离效率高、样品不需要预处理、设备简单等特点, 不但使常规的中药成分的检测更加便捷, 而且为药物

代谢动力学研究所需要的血样中痕量代谢产物的测定提供了可能. CE-ED 检测系统一般为自组装, 电化学检测采用三电极系统, 工作电极为碳圆盘电极. 检测前考察运行缓冲液酸度、浓度、分离电压、氧化电位和进样时间等实验参数对分离、检测的影响. 傅亮^[41-42]等检测了蜘蛛香根中多元酚类化合物香叶木素、山奈酚、芹菜素、绿原酸和咖啡酸, 中药菟丝子中生物活性成分芦丁、金丝桃甙、山奈酚、对香豆酸和槲皮素的含量. 张兰^[43]等采用柱端喷壁式三电极系统的电化学检测方式, 测定实际中药石韦和模拟血样中绿原酸和槲皮素的含量. 彭友元^[44]等测定了沙棘黄酮口服液中芦丁和 5-羟色胺含量, 并同时测定了枳实和枳壳中的辛弗林和 3 种黄酮即橙皮甙、柚皮素和柚皮甙的含量. 吴婷^[45]等测定了益母草及 3 种益母草冲剂中的根皮苷、橙皮素、芦丁、山奈酚、洋芹素和槲皮素 6 种黄酮类化合物的含量. Chen^[46]等分离并测定了牡丹皮中 3 种活性成分丹皮酚、苯甲酰羟基芍药苷、羟基芍药苷的含量. Xu^[47]等对马齿苋不同部位中五个黄酮类化合物(山奈酚、芹菜素、杨梅素、槲皮素、木犀草素)进行了识别和测定. 靳淑萍^[48]等测定了中草药黄芪及中成药黄芪颗粒中的 6 种主要活性成分芦丁、阿魏酸、香草酸、绿原酸、槲皮素和咖啡酸的含量. Zhou^[49]等分析研究了马兜铃科植物中马兜铃酸的含量并用毛细管电泳-电化学法区分了 6 种中药(青木香、马兜铃、天仙藤、关木通、川木通、木通). Peng^[50]等建立了检测迷迭香活性成分的毛细管电泳-电化学检测方法. Zhou^[51]等利用毛细管电泳-电化学技术鉴定了刺五加. 结果表明, 不同来源的草药及同一草药的不同部分, 它们的 CE-ED 信号均存在显著差异. Chen^[52]等首次将该方法用于分离和测定厚朴中厚朴酚及和厚朴酚的含量, 取得了满意的结果. Zhou^[53]等测定了红景天中的有效成分. 在优化条件下, 完成了所有目标成分的分离和测定.

3 前景和不足

电化学分析技术简化了中药成分的检测步骤, 提高了检验效率, 为中药的质量控制提供了保障, 也为中药的批量生产奠定了基础. 电化学与其他分析技术的联用, 不仅扩大了药物的检测范围, 提高了检验精度, 而且推动了分析技术的发展, 使二者相互补充. 此外, 电化学、生物化学、生理学等学科交叉发展而成的生物电化学必将在药物的药理研究方面得到长足的发展. 然而, 电化学的稳定性较差, 且中药成分的电化学行为通常会受到溶液的 pH 值、溶剂的浓度等因素的影响, 这些在一定程度上阻碍了电化学分析技术在中药质量检测标准中的应用. 因此, 我们要不断地改进和创新, 促进分析技术的发展, 从而更好地为中医药服务.

【参考文献】

- [1] 孔继烈. 现代电化学分析技术在中药研究领域中的应用与前景[J]. 化学进展, 1999, 11(3): 300-312.
- [2] 张梅, 李幼年. 现代科学技术方法在中药质量研究中的应用[J]. 时珍国医国药, 2004, 15(3): 166-168.
- [3] 刘学仁, 李鑫, 姜涛. 电化学传感技术在医药研究中的应用[J]. 中国现代应用药学, 2011, 28(3): 211-215.
- [4] 张泰铭, 梁逸曾, 袁斌, 等. 中药电化学指纹图谱的检测方法和条件因素[J]. 科学通报, 2007, 52(9): 1 012-1 020.
- [5] 张泰铭, 梁逸曾, 袁斌, 等. 中药电化学指纹图谱的原理、特点和用途[J]. 科学通报, 2007, 52(13): 113-1 522.
- [6] 李守君, 邹桂华, 黄金宝, 等. 应用电化学指纹图谱技术鉴别几组易混中药材[J]. 中药材, 2009, 32(11): 1 680-1 683.
- [7] 李守君, 黄金宝, 兰焕, 等. 应用电化学指纹图谱鉴别黄连及其伪品[J]. 辽宁中医杂志, 2010, 37(5): 902-903.
- [8] 孙长海, 王瑜, 徐明亮, 等. 不同产地莪术电化学振荡指纹图谱的研究[J]. 中国现代应用药学, 2010, 27(10): 912-915.
- [9] 张秀莉, 王金珠, 王旭, 等. 几种豆科中草药的电化学指纹图谱鉴别[J]. 佳木斯大学学报: 自然科学版, 2010, 28(3): 429-430.
- [10] 张秀莉. 几种毛茛科中药电化学指纹图谱技术鉴别[J]. 黑龙江医药科学, 2010, 33(4): 98.
- [11] 张秀莉, 佟德成, 李守君, 等. 中药大黄电化学指纹图谱研究[J]. 黑龙江医药科学, 2010, 33(2): 21-22.
- [12] 王惠娟, 侯大平, 王慧丽. 应用电化学指纹图谱技术鉴别几组易混中草药[J]. 辽宁中医杂志, 2010, 37(4): 703-705.
- [13] 陈效忠, 邹桂华, 宗希明, 等. 电化学指纹图谱鉴别中药大黄、虎杖和何首乌[J]. 黑龙江医药科学, 2010, 33(2): 45.
- [14] 陈效忠, 邹桂华, 李守君, 等. 电化学指纹图谱鉴别几种贝母药材的新方法[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(2): 73-75.
- [15] 王姣亮, 李旺英, 龙立平, 等. 关于黄柏(川)电化学指纹图谱的研究[J]. 化学试剂, 2011, 33(1): 25-29.
- [16] 孙艳辉, 冯娟, 吴霖生. 滁菊电化学指纹图谱研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(6): 91-93.

- [17] 王瑜, 孙长海, 徐明亮, 等. 电化学振荡指纹图谱鉴别姜黄等 4 种中药材[J]. 福建分析测试, 2010, 19(2): 18-21.
- [18] 李祖君, 邵桂华, 李守君, 等. 甘草参与的 B-Z 振荡反应研究[J]. 分子科学学报, 2011, 27(1): 14-18.
- [19] 姚玉堂. 电分析化学实验技术的应用和发展[J]. 赤峰学院学报: 自然科学版, 2005, 21(5): 26-27.
- [20] 李巧云. 单扫描示波极谱法连续测定羊乳、黄茂、白鲜皮、蕨菜中铜和锌[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42(5): 380-382.
- [21] 李巧云, 闫月荣. 单扫描示波极谱法连续测定五味子、榛蘑中的铜和锌[J]. 分析试验室, 2005, 24(1): 52-54.
- [22] 宗水珍, 张洪. 单扫描示波极谱法连续测定中药材中的铅和锌[J]. 常熟理工学院学报: 自然科学版, 2008, 22(4): 60-63.
- [23] 陈爱英, 汪学英. 单扫描示波极谱法测定中草药中铅和镉[J]. 理化检验-化学分册, 2007, 43(8): 642-643.
- [24] 谢治民, 陈立新, 艾晖晖, 等. 示波极谱法测定黄芪中铜、锌和秦皮中铅、镉[J]. 湖南工程学院学报, 2009, 19(1): 66-69.
- [25] 吴剑, 王晔, 李端, 等. 六味地黄丸中丹皮酚的电化学检测[J]. 安徽医药, 2006, 10(6): 430-431.
- [26] 李端, 吴剑, 张叶. 杞菊地黄丸中丹皮酚含量的电化学检测[J]. 广州化工, 2010, 38(1): 141-142.
- [27] Zhan Tianrong, Sun Xiaoying, Wang Xiuzhen, et al. Application of ionic liquid modified carbon ceramic electrode for the sensitive voltammetric detection of rutin[J]. Talanta, 2010, 82: 1 853-1 857.
- [28] Liu Ailin, Zhang Shaobo, Huang Liying, et al. Electrochemical oxidation of luteolin at a glassy carbon electrode and its application in pharmaceutical analysis[J]. Chem Pharm Bull, 2008, 56(6): 745-748.
- [29] 李伟, 钟世华. 电化学方法测定盐酸川芎嗪[J]. 中国现代药物应用, 2008, 11(2): 47-48.
- [30] Yang X, Gao M, Hu H, et al. Electrochemical detection of honokiol and magnolol in traditional Chinese medicines using acetylene black nanoparticle-modified Electrode[J]. Phytochem Anal, 2010. (online)
- [31] Wu Shaohua, Nie Fahui, Chen Qizhen, et al. Highly sensitive detection of silybin based on adsorptive stripping analysis at single-sided heated screen-printed carbon electrodes modified with multi-walled carbon nanotubes with direct current heating[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 687: 43-49.
- [32] 庄茜, 陈敬华, 张少波, 等. 差分脉冲伏安法测定中药秦皮中秦皮乙素的含量[J]. 中国医院药学杂志, 2007, 27(12): 1 650-1 652.
- [33] Fei Junjie, Peng Yan, Tan Hongyan, et al. Study on the electrochemical behavior and differential pulse voltammetric determination of rhein using a nanoparticle composite film-modified electrode[J]. Bioelectrochemistry, 2007, 70: 369-374.
- [34] Liu Tao, Zheng Xiaojiao, Huang Wensheng, et al. Voltammetric detection of magnolol in Chinese medicine based on the enhancement effect of mesoporous Al/SiO₂-modified electrode[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 65: 226-229.
- [35] 索志荣, 秦海燕. 川芎中药配方颗粒中咖啡酸的 HPLC-ECD 测定[J]. 科技创新导报, 2008, 14: 11-12.
- [36] 索志荣, 秦海燕, 李敏. HPLC-ECD 法测定川芎中药配方颗粒中原儿茶酸的含量[J]. 西安文理学院学报: 自然科学版, 2008, 11(3): 17-19.
- [37] 王大力, 王清珊, 金东日. 半微柱高效液相色谱-电化学法检测和厚朴酚与厚朴酚[J]. 药物分析杂志, 2007, 27(11): 1 820-1 823.
- [38] Xia Jing, Akira Kotani, Hideki Hakamata, et al. Determination of hesperidin in Pericarpium Citri Reticulatae by semi-micro HPLC with electrochemical detection[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006, 41: 1 401-1 405.
- [39] 段京莉, 樊晓霞, 翟所迪. 库仑阵列电化学 HPLC 法测定人血浆中灯盏乙素的浓度[J]. 中国药房, 2007, 18(17): 1 318-1 319.
- [40] Li Yuan, Wang Fang, Chen Zilin. Determination of bavachin and isobavachalcone in Fructus Psoraleae by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection[J]. J Sep Sci, 2011, 34: 514-519.
- [41] 傅亮, 楚清脆, 黄宝康, 等. 毛细管电泳-电化学检测法测定蜘蛛香中多元酚类化合物[J]. 分析化学研究报告, 2005, 33(2): 161-164.
- [42] 傅亮, 楚清脆, 管月清, 等. 中药菟丝子中生物活性成分的毛细管电泳-电化学检测[J]. 色谱, 2005, 23(5): 524-527.
- [43] 张兰, 刘远环, 何聿, 等. 毛细管电泳-电化学检测法用于中药石韦中绿原酸和槲皮素的同时测定[J]. 分析测试技术与仪器, 2005, 11(1): 22-27.
- [44] 彭友元, 叶建农. 毛细管电泳电化学检测法测定中药枳实和枳壳中的辛弗林和 3 种黄酮[J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 694-697.
- [45] 吴婷, 管月清, 郝双杰, 等. 毛细管电泳-电化学检测益母草及其冲剂中的黄酮类化合物[J]. 分析科学学报, 2006, 22(4): 406-409.
- [46] Chen Gang, Zhang Luyan, Yang Pengyuan. Determination of three bioactive constituents in moutan cortex by capillary electrophoresis with electrochemical detection[J]. Analytical Sciences, 2005, 21: 1 161-1 165.
- [47] Xu Xueqin, Yu Lishuang, Chen Guonan. Determination of flavonoids in Portulaca oleracea L by capillary electrophoresis with

- electrochemical detection[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 2006 ,41:493-499.
- [48] 靳淑萍,李萍,董树清,等. 毛细管电泳-电化学检测法测定黄芪及其制剂中的活性成分[J]. 色谱 2009 ,27(2):229-232.
- [49] Zhou Xiaoguang ,Zheng Chunying ,Sun Jinying ,et al. Analysis of nephrotoxic and carcinogenic aristolochic acids in Aristolochia plants by capillary electrophoresis with electrochemical detection at a carbon fiber microdisk electrode [J]. Journal of Chromatography A ,2006 ,1109:152-159.
- [50] Peng Youyuan ,Yuan Jianjun ,Liu Fanghua ,et al. Determination of active components in rosemary by capillary electrophoresis with electrochemical detection [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 2005 ,39:431-437.
- [51] Zhou Xiaoguang ,Zheng Chunying ,Huang Jianshe ,et al. Identification of herb Acanthopanax senticosus (Rupr. Et Maxim.) harms by capillary electrophoresis with electrochemical detection [J]. Analytical Sciences 2007 ,23:705-711.
- [52] Chen Gang ,Xu Xuejiao ,Zhu Yizhun ,et al. Determination of honokiol and magnolol in Cortex Magnoliae officinalis by capillary electrophoresis with electrochemical detection [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 2006 ,41:1479-1484.
- [53] Zhou Guobin ,Guan Yueqing ,Chen Huizong ,et al. Simultaneous determination of pharmacologically active ingredients in Rhodiola by capillary chromatography with electrochemical detection [J]. Journal of Chromatography A ,2007 ,1142:236-239.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第54页)

- [5] Komogrove A N. On conservation of conditionally periodic motion for small change in Hamilton function [J]. Dokl Akad Nauk SSSR ,1954 ,98: 527-530.
- [6] Arnold V I. Proof of a theorem of A. N. Komogrove of quasi-periodic motion [J]. Usp Mat Nauk SSSR ,1963 ,18:13-40.
- [7] Moser J. On invariant curves of area-preserving mappings of an annulus [J]. Nachr Akad Wiss Gottingen Math—Phys ,1962 ,K1:1-20.
- [8] Zaslavsky G M ,Zakharov My ,Sagdeev R Z ,et al. Stochastic web and diffusion of particles in a magnetic field [J]. Sov Phys JEPT ,1986 ,64:294-303.
- [9] Hu Bambi ,Li Baowen ,Liu Jie ,et al. Quantum chaos of a kicked particle in an infinite potential well [J]. Phys Rev Lett ,1999 ,82:4224-4227.
- [10] Dana Itzhack ,Amit Maty. General approach to diffusion of periodically kicked charges in a magnetic field [J]. Phys Rev E ,1995 ,51:R2731-R2734.

[责任编辑: 顾晓天]