

部份吸收峰面积比值法测定儿童退热片中扑热息痛的含量*

浙江省湖州市药检所(313000) 陈忆庭 邱红钰 王一湘

近年来,利用UV法直接测定多组份体系的方法日趋增多,如偏最小二乘法^[1], P—矩阵分光光度法^[2],多波长吸收度比值差法^[3],导数多波长数据线性回归法^[4]等等。这些方法大多需要较繁琐的数据处理,而且对仪器的性能要求颇高,精度受到一定的限制。本文提出的部份吸收峰面积比值法,它通过以干扰组份的部份吸收峰面积比来消除干扰组份的影响,从而达到对欲测组份的定量测定。

基本原理

根据 Lambert-Becr 定律

$$A = ECL \quad (1)$$

则吸收峰在某一波长区间 $[\lambda_1, \lambda_2]$ 的面积为:

$$S = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} ECL d\lambda \quad (2)$$

如果组份m、n以及它们的混合物在波长区间 $X[\lambda_1, \lambda_2]$ 和 $Y[\lambda_3, \lambda_4]$ 的吸收峰面积为 $S_m^X, S_m^Y, S_n^X, S_n^Y, S_{mix}^X, S_{mix}^Y$,根据吸收度加和性原则,若令 $k = S_n^Y/S_n^X$ (3)

表1 扑尔敏的k值测定

C($10^{-3}\mu\text{g/ml}$)	2.81	5.62	11.24	14.05	16.86	22.48
k	0.4290	0.4134	0.4489	0.4674	0.4417	0.4601

$k = 0.4434$

三、加合性试验

以 $0.25 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 液配制不同浓度的扑尔敏和扑热息痛混合液及相应浓度的扑热息痛液各五份,分别测定 $S_{t,mix}[\lambda_{260}, \lambda_{265}]$ 、 $S_{t,mix}[\lambda_{240}, \lambda_{245}]$ 、 $S_{t,p}[\lambda_{260}, \lambda_{265}]$ 及 $S_{t,p}[\lambda_{240},$

则:

$$\begin{aligned} S_t &= S_{mix}^Y - kS_{mix}^X \\ &= (S_m^Y + S_n^Y) - k(S_m^X + S_n^X) \\ &= S_m^Y - kS_m^X = kC_m \end{aligned} \quad (4)$$

即此时 S_t 仅与组份m的含量有关。

实 验

一、材料

扑尔敏:中国药品生物制品检定所047—8701

扑热息痛:温州药厂:890127

儿童退热片:湖州市三天门制药厂

880714、880720、880722及各种自制模拟片

仪器:Shimadzu UV-265FW Spectrophotometer

二、扑尔敏的k值测定

以 $0.25 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 液配制不同浓度的扑尔敏溶液,分别测定 $S^X[\lambda_{260}, \lambda_{265}]$ 和 $S^Y[\lambda_{240}, \lambda_{245}]$,并求得 $k = S^X[\lambda_{240}, \lambda_{245}]/S^Y[\lambda_{260}, \lambda_{265}]$,结果见表1。

$$\lambda_{245}], \text{求得 } S_{t,mix}^p = S_{t,mix}[\lambda_{240}, \lambda_{245}] - kS_{t,mix}[\lambda_{260}, \lambda_{265}]$$

$S_{t,pure}^p = S_{t,p}[\lambda_{240}, \lambda_{245}] - kS_{t,p}[\lambda_{260}, \lambda_{265}]$ 并求得 $b = (S_{t,pure}^p - S_{t,mix}^p)/S_{t,pure}^p$ 结果见表2。

*华东地区第二次药物分析学术会议交流材料

表2 加 合 性 试 验

C($\mu\text{g/ml}$)	7.36P + $11.24 \times 10^{-3}\text{C}$	18.40P + $7.02 \times 10^{-3}\text{C}$	12.88P + $16.86 \times 10^{-3}\text{C}$	14.72P + $14.05 \times 10^{-3}\text{C}$	3.68P + $22.48 \times 10^{-5}\text{C}$
b	+0.042	+0.011	+0.017	+0.012	-0.025
$\frac{b}{b}$			0.0114		
可信区间($\alpha=0.05$)			0.0114 ± 0.0275		

P: 扑热息痛, C: 扑尔敏

四、标准曲线制备

以 $0.25 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 液配制浓度范围在 $3.5\text{--}19.0 \mu\text{g/ml}$ 范围的扑热息痛液, 测定 $S_i^p[\lambda_{260}, \lambda_{265}]$ 和 $S_i^p[\lambda_{240}, \lambda_{245}]$, 求得

$$S_i^p = S_i^p[\lambda_{240}, \lambda_{245}] - k S_i^p[\lambda_{260}, \lambda_{265}]$$

结果见表3, 其回归方程为: $r = 0.9999$

表3 回归方程的建立

C($\mu\text{g/ml}$)	3.68	7.36	11.04	14.72	18.40
S_i^p	9.34	18.55	27.83	36.98	46.17
$C = 0.3996 S_i^p - 0.0587 (\mu\text{g/ml}) \quad r = 0.9999$					

$$C = 0.3996 S_i^p - 0.0587 (\mu\text{g/ml})$$

表4 回收率的测定

序 号	1	2	3	4	5	6
加入量(g)	0.1330	0.1130	0.1142	0.1158	0.1041	0.1181
回收量(g)	0.1320	0.1125	0.1145	0.1151	0.1031	0.1179
回收率(%)	99.25	99.56	100.26	99.40	99.04	99.83
平均值	99.57%					
可信区间($\alpha=0.05$)	$99.57 \pm 0.46\%$					

表5 重现性试验

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
%	98.65	98.21	99.16	99.49	98.58	98.69	98.86	99.21	99.00
平均%	98.87								
CV%	0.39								

七、与浙江省颁标准方法的比较

分别取样品20片, 求得其平均片重研细, 精密称取约相当于扑热息痛 0.12 g 的样品, 置 250 ml 量瓶中, 按回收率项下操

五、回收率试验

按处方比例, 分别精密称取扑热息痛、扑尔敏和辅料适量置 250 ml 量瓶中, 以 $0.25 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 液温热溶解并至刻度, 过滤, 精密量取续滤液 1 ml 置 100 ml 量瓶中以 $0.25 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 液稀释至刻度, 按标准曲线项下测定, 并求得回收率, 结果见表4。

六、重现性试验

按处方比例制成模拟片, 精密称取约相当于扑热息痛 0.12 g 的样品, 置 250 ml 容量瓶中, 按回收率项下“以 $0.25 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 液温热溶解…”操作, 结果见表5。

作, 求得其含量为标示量的百分比, 同时按浙江省颁标准方法实验^[6], 求得其含量为标示量的百分比, 结果见表6。

(下转第13页)

表6 与浙江省颁标准方法的比较

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	880714	880720	880722
本法(y)%	91.74	92.03	94.16	98.22	99.43	105.25	105.77	108.97	114.46	99.16	99.75	98.25
省颁法(x)%	89.97	90.54	92.37	97.02	97.69	103.02	104.01	107.39	112.33	97.18	97.68	96.15
两者相关性	线性回归方程					y = 1.014x + 0.485				r = 0.9991		
a 值可信限 (α = 0.05)						0.485 ± 2.986						
b 值可信限 (α = 0.05)						1.014 ± 0.030						

讨 论

1. 波长区间的合理选择对此法的准确性具有很大的关系,一般应选择在 $|S_e|/k$ 达到最大的波长区间,以提高方法的灵敏度和准确性,本法的最小检测限为 $0.0924 \mu\text{g/ml}$ 。

2. 从表六我们可以看到,本法和省颁方法的线性关系显著($r = 0.9991$),同时从线性回归方程的截距a值的可信限 0.485 ± 2.986 和斜率b的可信限 1.014 ± 0.030 可以看出,a值和b值分别与它们的理想值0和1无很大差异,表明这两种方法无显著的系

统差异($\alpha = 0.05$)。

3. 吸收峰面积比值法由于采用了对吸收值积分处理的方法,可以消除测定单一吸收值而可能引入的随机误差。

本文承蒙史慧珍副教授和许宏亮副主任药师审阅并提出宝贵意见,谨此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 谢玉琼等: 分析化学 1989, 17(7):588
- [2] 徐建平等: 药学报 1989, 24(11):853
- [3] 徐本明等: 药学报 1989, 24(5):360
- [4] 白昭等: 药学报 1988, 23(8):616