

综述专论

薄层色谱常用固定相及其在中药鉴别中的应用优势探讨和展望*

斯子豪¹, 金武燮¹, 潘丽^{1,2}, 张鹏森¹, 谷丽华^{1,2**}, 吴立宏^{1,2}, 杨莉^{1,2}, 王峥涛^{1,2**}

(1. 上海中医药大学中药研究所 中药标准化教育部重点实验室 国家中医药管理局中药新资源与质量评价重点实验室, 上海 201203; 2. 上海中药标准化研究中心, 上海 201203)

摘要: 薄层色谱法作为一种平面色谱技术, 具有经济、灵活、高通量、直观等特点, 被广泛用于多个领域的成分分离分析。其中固定相类型是影响薄层色谱结果的一个重要因素, 以《中华人民共和国药典》为例, 目前使用的薄层色谱固定相包括硅胶、聚酰胺和纤维素。本文对薄层色谱这3种固定相的特点和应用现状进行了论述。针对野菊花、葶苈子、菟丝子、木蝴蝶、肉苁蓉、蒲黄和儿茶7味中药材为代表的聚酰胺或纤维素薄层方法存在的不足, 平行建立了以硅胶为固定相的薄层色谱鉴别方法。该方法斑点丰富, 分离度良好, 说明硅胶固定相薄层板对部分黄酮、酚酸类成分具有分析优势, 该研究结果为相关中药的标准提升提供了参考。本文同时依据薄层色谱法的要素组成探讨了薄层色谱技术的未来发展趋势。

关键词: 薄层色谱; 硅胶; 聚酰胺; 纤维素; 中药鉴定; 质量控制; 定性鉴别

中图分类号: R 917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793(2025)01-39-12

doi: 10.16155/j.0254-1793.2024-0471

Exploring characteristics and outlook of common stationary phases in thin-layer chromatography and their advantages in identification of traditional Chinese medicine*

SI Zi-hao¹, KIM Mooseob¹, PAN Li^{1,2}, ZHANG Peng-sen¹, GU Li-hua^{1,2**},
WU Li-hong^{1,2}, YANG Li^{1,2}, WANG Zheng-tao^{1,2**}

(1. MOE Key Laboratory of Standardization of Chinese Medicines, Institute of Chinese Materia Medica, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China; 2. Shanghai R&D Centre for Standardization of Chinese Medicines, Shanghai 201203, China)

Abstract: Thin layer chromatography (TLC) has been widely used for the separation and analysis of various constituents across multiple fields, owing to its advantages of cost-effectiveness, flexibility, high-throughput, and intuitiveness. Among the factors influencing TLC results, the choice of stationary phase critical. Currently, the main stationary phases used in TLC for identifying Chinese materia medica and Chinese patent medicines recorded

* 上海市科技计划项目(21DZ2202100)

** 通信作者 谷丽华 Tel:(021)51322417; E-mail: gulihua1228@163.com

王峥涛 Tel:(021)51322507; E-mail: ztwang@shutcm.edu.cn

第一作者 Tel: 18358590111; E-mail: leon_szh@163.com

in Chinese Pharmacopoeia, are silica gel, polyamide, and cellulose. This article reviews the characteristics and application of these three stationary phases in the analysis of Chinese herbal medicines. Using *Chrysanthemi Indici Flos*, *Descurainiae Semen* and *Lepidii Semen*, *Oroxyli Semen*, *Cistanches Herba*, *Typhae Pollen*, and *Catechu* as examples where traditional method are suboptimal, silica gel plates were employed to develop TLC identification methods with well-defined and abundant spots. These results highlight the clear advantages and feasibility of silica gel as a stationary phase in analyzing flavonoids and phenolic acid components. The findings offer alternative approaches to improve the national standards of these traditional Chinese medicines. Additionally, the article discusses the future development trend of TLC technology.

Keywords: thin-layer chromatography; silica gel; polyamide; cellulose; authenticity identification; quality control; qualitative identification

薄层色谱(TLC)法作为一种平面色谱技术,具有装置简单,操作便捷、灵活,高通量,成本低等特点,在药物^[1]、食品^[2]、环境^[3]、工业^[4]等分析检测中都有广泛的应用。

TLC的原理是流动相载着待测成分经过固定相表面,通过吸附、解吸附、再吸附的过程实现分离^[5]。具体方法是固定相均匀地涂抹在玻璃板(或其他支撑物,如塑料片或铝制薄板)上形成薄层,分析时首先将样品点于距薄层板底边约1 cm处,待溶剂挥发后,将板的下边缘浸入展开剂中,溶剂液面不超过点样位置。样品中不同成分在展开剂和固定相之间多种作用力的相互影响下,因移行速率不同在薄层上达到分离的过程^[6]。展开后的薄层板,可通过显色或扫描处理,依据斑点颜色、大小、比移值(Rf)及峰面积进行定性或定量^[7]。根据固定相吸附材料的不同,TLC可分为纤维素薄层、聚酰胺薄膜、硅胶薄层、十八烷基键合硅胶(C₁₈)反相薄层、手性薄层等类型^[8]。

中药的种类繁多,成分复杂,市场上又有大量混伪品存在,因此,中药的真伪鉴定方法是否可靠关乎中药质量的有效控制和临床用药安全^[9]。TLC可以快捷、直观地对化学成分进行可视化分析,被广泛用于天然药物的鉴别,也是《中华人民共和国药典》(简称《中国药典》)收录的一个重要的检测项目。

据统计,2020年版《中国药典》一部中,有近94%的品种使用了TLC作为鉴定分析方法。其中有27种中药材和101种中成药的TLC鉴别以聚酰胺为固定相,1种中药材(儿茶)和1种中成药(比拜克胶囊)使用纤维素为固定相,其他均使用硅胶薄层进行鉴别^[10]。在使用聚酰胺固定相的中药品种中,多数检测成分是黄酮苷和酚酸类成分,少数检测环烯醚

萜等其他类型化合物。表1总结了2020年版《中国药典》中使用聚酰胺和纤维素薄层的中药品种及其检测的目标成分,同时发现这类成分也有使用硅胶固定相的收录及文献报道,体现了中药成分分析在固定相选择上的不拘一格。本文重点对聚酰胺、纤维素和硅胶TLC的特点和应用情况进行综述,并结合7味《中国药典》收录的中药材野菊花、葶苈子、菟丝子、木蝴蝶、肉苁蓉、蒲黄和儿茶的薄层鉴别方法的优化实例,发现硅胶TLC对这类成分也具有优良的分离优势,可作为必要的补充鉴别方法。最后结合薄层色谱法的要素组成对TLC的未来发展趋势进行了展望。

1 聚酰胺 TLC

用于层析的聚酰胺固定相含有大量的酰胺基团^[11],以其-CO-或-NH-结构与极性化合物的-OH或=O之间形成氢键,从而发生吸附作用。在聚酰胺膜上做层析分离时,样品在展开剂和聚酰胺薄膜之间按分配系数的大小,发生不同速率的吸附和解吸附过程,得到不同的Rf,从而使复杂体系得到有序分离^[12]。

聚酰胺TLC,起始于20世纪60年代,当时作为一种新的色谱技术,主要用于极性成分的分离,如植物多酚、羧酸、氨基酸和醌类。谢晓军等^[13]开发了1种高分辨率的聚酰胺TLC,应用于土壤中细菌产生的儿茶酚类铁载体的分析,对比传统的二氧化硅TLC,具有更好的分离效果。Pavel等^[14]从女贞叶中分离得到2个结构相似的黄酮类化合物Luteolin-7-rutinoside和Luteolin-7-neohesperidoside,经过对比,在聚酰胺薄膜上的分离度优于硅胶和纤维素。王坤波等^[15-16]用聚酰胺薄膜二次展开,分析茶叶中儿茶素、表儿茶素、表没食子儿茶素类成分,并且列举了

表 1 2020 年版《中国药典》一部中药品种 TLC 鉴别项非硅胶固定相使用情况

Tab. 1 Statistics of TLC identifications of samples by using non-silica gel as stational phases in Chinese Pharmacopoeia (2020 version)

固定相 (stationary phase)	化学成分 (chemical constituent)	中药材 (Chinese herbal medicine)	中成药 (Chinese patent medicine)
聚酰胺 (polyamide)	黄芩苷 (baicalin)	木蝴蝶 (Oroxylis Semen)*、 黄芩 (Scutellariae Radix)*	湿毒清片 (Shiduqing tablets)、枳实导滞丸 (Zhishi Daozhi pills)、利咽解毒颗粒 (Liyang Jiedu granules)、清瘟解毒丸 (Qingwen Jiedu pills)、儿童清肺丸 (Ertong Qingfei pills)、鼻渊通窍颗粒 (Biyuan Tongqiao granules)、金嗓清音胶囊 (Jinsang Qingyin capsules)、鼻炎康片 (Biyankang tablets)、小儿百部止咳糖浆 (Xiao'er Baibu Zhike syrup)、小儿咳喘颗粒 (Xiao'er Kechuan granules)、少阳感冒颗粒 (Shaoyang Ganmao granules)、女金丸 (Nujin pills)、润肺止咳丸 (Runfei Zhisou pills)、小儿肺热咳嗽口服液 (Xiao'er Feire Kechuan mixture)、牛黄清感胶囊 (Niu Huang Qinggan capsules)、百咳静糖浆 (Baikējing syrup)、清泻丸 (Qingxie pills)、清咽利膈丸 (Qingyan Lige pills)、银翘双解栓 (Yinqiao Shuangjie suppositories)、三九胃泰胶囊 (Sanjiu Weitai capsules)、三九胃泰颗粒 (Sanjiu Weitai granules)、双黄连颗粒 (Shuanghuanglian granules)、双黄连口服液 (Shuanghuanglian mixture)、双黄连片 (Shuanghuanglian tablets)、双黄连胶囊 (Shuanghuanglian capsules)、双黄连滴眼剂 (Shuanghuanglian eye drops)、芩暴红止咳片 (Qinbaohong Zhike tablets)、芩暴红止咳口服液 (Qinbaohong Zhike mixture)、芩暴红止咳分散片 (Qinbaohong Zhike dispersible tablets)、芩暴红止咳颗粒 (Qinbaohong Zhike granules)、二母宁嗽丸 (Ermu Ningsou pills)、通幽润燥丸 (Tongyou Runzao pills)、通宣理肺胶囊 (Tongxuan Lifei capsules)、复方芩兰口服液 (Fufang Qinlan mixture)、小儿退热合剂 (Xiao'er Tuire mixture)、小儿退热颗粒 (Xiao'er Tuire granules)、小儿清肺止咳片 (Xiao'er Qingfei Zhike tablets)、安脑片 (Annao tablets)、安脑丸 (Annao pills)、利胆片 (Lidan tablets)、妇宁栓 (Funing suppositories)、调经丸 (Tiaojing pills)、速效牛黄丸 (Suxiao Niu Huang pills)、清眩治瘫丸 (Qingxuan Zhitan pills)、克感利咽口服液 (Kegan Liyan mixture)、芪参胶囊 (Qishen capsules)、注射用双黄连 (冻干) (Shuanghuanglian injection)。
	金丝桃苷 (hyperoside)	菟丝子 (Cuscutae Semen)*、 山楂叶 (Crataegi Folium)、 野马追 (Eupatorii Lindleyani Herba)	苁蓉益肾颗粒 (Congrong Yishen granules)、无比山药丸 (Wubi Shanyao pills)、山玫胶囊 [Shanmei capsules (freeze-drying)]
	橙皮苷 (hesperidin)		四制香附丸 (Sizhi Xiangfu pills)、加味藿香正气软胶囊 (Jiawei Huoxiang Zhengqi soft capsules)、午时茶颗粒 (Wushicha granules)、午时茶胶囊 (Wushicha capsules)、羚羊清肺颗粒 (Lingyang Qingfei granules)、开胸顺气胶囊 (Kaixiong Shunqi capsules)、香砂六君丸 (Xiangsha Liu Jun pills)、清暑益气丸 (Qingshu Yiqi pills)、开胃健脾丸 (Kaiwei Jianpi pills)、六味香连胶囊 (Liuwei Xianglian capsules)、舒肝丸 (Shugan pills)、达立通颗粒 (Dalitong granules)
	蒙花苷 (linarin)	小蓟 (Cirsii Herba)	鼻咽清毒颗粒 (Biyang Qingdu granules)、强力定眩胶囊 (Qiangli Dingxuan capsules)、舒泌通胶囊 (Shumitong capsules)、障眼明片 (Zhangyanming tablets)
	野黄芩苷 (scutellarin)		灯盏花素片 (Dengzhanhuasu tablets)、丹灯通脑软胶囊 (Dandeng Tongnao soft capsules)、银丹心脑通软胶囊 (Yindan Xinnaotong soft capsules)
	香蒲新苷 (typhaneoside)	蒲黄 (Typhae Pollen)*	和血明目片 (Hexue Mingmu tablets)、宫宁颗粒 (Gongning granules)
	松果菊苷 (echinacoside)		天麻醒脑胶囊 (Tianma Xingnao capsules)、培元通脑胶囊 (Peiyuan Tongnao capsules)、健脑丸 (Jiannaopills)、健脑胶囊 (Jiannaocapsules)

表 1(续)

固定相 (stationary phase)	化学成分 (chemical constituent)	中药材 (Chinese herbal medicine)	中成药 (Chinese patent medicine)
	夏佛塔苷 (schaftoside)	霍山石斛 (Dendrobium Huoshanense)*、广金钱草 (Desmodii Styracifolii Herba)	
	沙苑子苷 (complanatoside)	沙苑子 (Astragali Complanate Semen)	
	射干苷 (tectoridin)	川射干 (Iridis Tectori Rhizoma)	
	柚皮苷 (naringin)		石斛夜光丸 (Shihu Yeguanguang pills)、痔宁片 (Zhining tablets)
	牡荆苷 (vitexin)		咳特灵片 (Keteling tablets)、咳特灵胶囊 (Keteling capsules)
	淫羊藿苷 (icariin)		津力达颗粒 (Jinglida granules)
	柳穿鱼黄素 (pectolarigenin)	大蓟炭 (Cirsii Japonica Herba Carbonisata)	
	槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖-7-O-β-D-龙胆双糖苷 (quercetin-3-O-β-D-glucose-7-O-β-D-gentiobioside)	葶苈子 (Descurainiae Semen Lepidii Semen)*	
	汉黄芩素 (wogonin)		泻肝安神丸 (Xiegan Anshen pills)
	绿原酸 (chlorogenic acid)	梅花 (Mume Flos)、菊花 (Chrysanthemi Flos)、苍草 (Achilleae Herba)	清肝利胆口服液 (Qinggan Lidan mixture)*、清肝利胆胶囊 (Qinggan Lidan capsules)、复方大青叶合剂 (Fufang Daqingye mixture)*、抗感口服液 (Kanggan mixture)、感冒止咳糖浆 (Ganmao Zhike syrup)、感冒止咳颗粒 (Ganmao Zhike granules)、银屑灵膏 (Yinxieling plaster)、小儿解表颗粒 (Xiao'er Jiebiao granules)*、芎菊上清片 (Xiongju Shangqing tablets)、芎菊上清丸 (Xiongju Shangqing pills)、痔康片 (Zhikang tablets)、复方石伟片 (Fufang Shiwei tablets)、鼻渊丸 (Biyuan pills)、鼻渊片 (Biyuan tablets)、金芪降糖片 (Jinqi Jiangtang tablets)、小儿咽扁颗粒 (Xiao'er Yanbian granules)、护肝丸 (Hugan pills)、护肝胶囊 (Hugan capsules)、护肝颗粒 (Hugan granules)、消银胶囊 (Xiaoyin capsules)、清开灵口服液 (Qingkailing mixture)、清开灵片 (Qingkailing tablets)、清开灵胶囊 (Qingkailing capsules)、清开灵泡腾片 (Qingkailing effervescent tablets)、清开灵颗粒 (Qingkailing granules)、清开灵软胶囊 (Qingkailing soft capsules)、清开灵注射液 (Qingkailing injection)、辛夷鼻炎丸 (Xinyi Biyan pills)、癃清胶囊 (Longqing capsules)、苦甘颗粒 (Kugan granules)、小儿热速清颗粒 (Xiao'er Resuqing granules)、牛黄净脑片 (Niu Huang Jingnao tablets)、维 C 银翘片 (Wei C Yinqiao tablets)
	没食子酸 (gallic acid)	石榴皮 (Granati Pericarpium)	冠心舒通胶囊 (Guanxin Shutong capsules)
	咖啡酸 (caffeic acid)	冬葵果 (Malvae Fructus)	灯盏细辛注射液 (Dengzhan Xixin injection)、炎宁糖浆 (Yanning syrup)
	毛蕊花糖苷 (verbascoside)	肉苁蓉 (Cistanches Herba)*、西河柳 (Tamaricis Cacumen)、洪莲 (Lagotidis Herba)	补肾益精丸 (Bushen Yijing pills)、宁神补心片 (Ningshen Buxin tablets)
	未知成分 (unknown constituents)	胡芦巴 (Trigonellae Semen)*、海金沙 (Lygodii Spora)*、大蓟 (Cirsii japonica Herba)、射干 (Belamcandae Rhizome)、桑白皮 (Mori Cortex)、瞿麦 (Dianthi Herba)	乳块消片 (Rukuaixiao tablets)*、胃疡宁丸 (Weiyangning pills)、通心络胶囊 (Tongxinluo capsules)、热淋清颗粒 (Relinqing granules)、尿感宁颗粒 (Niaoganning granules)、复方阿胶浆 (Fufang Ejiao syrup)、鼻咽灵片 (Bianling tablets)
纤维素 (cellulose)	儿茶素和表儿茶素 (catechin and epicatechin)	儿茶 (Catechu)*	比拜克胶囊 (Bibaik capsules)

注 (note): * 已有使用硅胶为固定相的文献报道 (the use of silica gel as a stationary phase has been reported in the reference)

9个儿茶素和茶黄素类化合物在聚酰胺薄膜上适用的展开剂。陈敏等^[17]用聚酰胺薄膜分离葡萄酒中提取的白藜芦醇及其糖苷异构体,并且采用TLC扫描建立了含量测定方法。与当时手动铺制的硅胶板相比,聚酰胺薄膜具有更强的分辨力和较高的灵敏度,又不需经过硅胶板的干燥、活化等手续,具有独特优势^[18]。

但是,随着TLC技术的发展,聚酰胺在植物活性成分分离中主要还是限于黄酮类成分。由于商品化聚酰胺薄层板质量不稳定和技术发展的相对停滞,即使是适用于聚酰胺薄膜分离的黄酮类化合物,也常出现色谱条带易偏离,斑点成点性差,重现性不良等现象,给日常检测带来一些困扰。而且涤纶片基聚酰胺薄膜机械强度差,在保存和实验过程中易破损^[19],无法与后续的大多数分析、检测技术在线串联,限制了该技术的使用。

2 纤维素 TLC

纤维素是由D-葡萄糖以糖苷键连接起来的线性聚合物,目前市场上常见的作为吸附剂的纤维素种类包括原生纤维素(native cellulose)、微晶纤维素(microcrystalline cellulose)、乙酰化纤维素(acetylated cellulose)^[20]、阴离子交换纤维素(如氨基乙基纤维素aminoethylcellulose、二乙氨基乙基纤维素diethylaminoethylcellulose、聚乙烯亚胺纤维素polyethylenimidecellulose)^[21]等纤维素衍生物(cellulose derivatives)。原生纤维素和微晶纤维素适合分离氨基酸^[22]、儿茶素^[23-24]等强极性化合物;乙酰化纤维素多用于分离蒽醌、芳香烃类化合物^[25],分离度取决于固定相中乙酰基的含量;阴离子交换纤维素可用于分离核苷酸,如脑肿瘤的DNA加合物在纤维素TLC板上呈现特有的三角区斑点,可作为肿瘤分类和临床诊断的一种分析手段^[26]。

由于具有独特的微结晶性,纤维素及其衍生物被广泛用于分离对映异构体,特别是微晶三醋酸纤维素(microcrystalline cellulose triacetate)、三氨基甲酸纤维素(cellulose tricarbamate)和三苯甲酸纤维素(cellulose tribenzoate)^[27-28]。Lepri等^[29]研究发现,结构和取代基的不同影响对映体酮和醇在微晶三醋酸纤维素板上的分离度,例如极性和疏水基团会影响手性识别和保留时间。该学者在另一项研究中使用三苯甲酸纤维素薄层板成功分离了芳香醇的对映异构体,并且在三苯甲酸纤维素薄层板上开发了一种芳

香醇的定量方法^[30]。Suedee等^[31]使用三氨基甲酸纤维素衍生物作为固定相,通过TLC直接分离了普萘洛尔的对映异构体,并且改善了纤维素板的结构强度。虽然纤维素板在对映异构体的分离中至关重要,但由于应用场景有限,商用纤维素板提供的类型不多,自制纤维素板存在斑点成点性差,重现性不良等问题依然限制了其在中药质量标准中的应用。

3 硅胶 TLC

20世纪60年代,商业硅胶预制板的诞生大大节约了时间和人力成本,同时也促进了TLC作为1种分析技术的标准化^[32]。硅胶分离机制与聚酰胺和纤维素不同,其本质是由硅胶的硅醇基与化合物上的各种基团产生的氢键及范德华力的作用^[33]。硅胶的优势是对被分析物官能团的差异选择性强,尤其对于定性分析,例如指纹图谱,通常需要尽可能多的分离/分析不同类型化合物,硅胶色谱非常适合这类工作^[34],目前已用于中草药、成方制剂、化学合成药、农药、抗生素、表面活性剂等各类成分的分离鉴定(见表2)。

根据硅胶结构的不同,可将硅胶薄层板分为普通硅胶薄层板、高效硅胶薄层板、球形硅胶薄层板或超高效硅胶薄层板4类^[35-36]。实际应用时可根据样品分离难度、实际需求和实验成本等因素选择其中一种,其中HPTLC近年来的普及率最高。为了满足不同成分的分析目的,除了常规的硅胶正相色谱外,还开发有各种含有不同链长的n-烷基键合的反相色谱^[37]可供选择。也可以选择不同基团修饰的改性硅胶,比如:氰基改性硅胶可以在第一展开方向上实现正相分离,然后在第二展开方向上实现反相分离,具有独特的全二维分离特性;氨基改性硅胶具有弱碱性的离子交换作用,对带电化合物具有较高的选择性,常用于分离核苷酸、嘌呤、嘧啶和酚类,有时也可替代聚乙烯亚胺纤维素薄层板。改性硅胶的开发大大拓展了硅胶TLC的使用范围,其中洗脱系统和成分的洗脱顺序相关,是分离的关键因素^[36]。

此外,随着对硅胶粒径和均一度的优化,优质黏合剂的开发和铺板技术的发展,硅胶薄层板相较于其他固定相薄层板,在支撑材料上分布更加均匀,色谱条带更加平直,性质稳定,成点性和重现性更佳。目前商业预制的硅胶薄层板所使用的粘合剂异常牢固,其机械强度和耐磨性大为提高,在外力作用下硅胶也不易脱落,可以满足浸渍法显色的要求。

表 2 硅胶 TLC 在化学成分分离分析中的应用

Tab. 2 Application of silica gel TLC in separation and analysis of constituents

成分类型 (component type)	研究内容 (research content)	文献 (reference)
生物碱 (alkaloid)	对茺蔚子、益母草的 TLC 鉴别方法的修订使盐酸水苏碱显色更清晰 (TLC identification method of Leonuri Fructus and Leonuri Herba was revised to make the color of stachydrine hydrochloride clearer)	[38]
香豆素 (coumarins)	通过比较前胡蜜炙前后 TLC 图谱评价炮制对其有效成分的影响 (comparing the TLC chromatogram of Peucedani Radix before and after the honey-fried to evaluate effect of processing on the effective components)	[39]
木脂素 (lignans)	建立不同产地五味子中木脂素的 TLC 鉴别方法区分出南、北五味子 (the TLC identification method of lignans in the Schisandrae Chinensis Fructus from different origins was established to distinguish the Schisandrae Chinensis Fructus from Schisandrae Sphenantherae Fructus)	[40]
黄酮 (flavonoids)	基于一种黄酮苷建立的专属性 TLC 鉴别方法将霍山石斛与其他石斛属植物进行区分 (a flavone C-glycoside was used as a marker to establish a specific TLC identification method to distinguish Dendrobium Huoshanense from other Dendrobii Caulis)	[41]
三萜 (triterpenoid)	使用薄层原位衍生化处理方法实现委陵菜酸、熊果酸和齐墩果酸的同时鉴别 (simultaneous determination of tormentic acid, ursolic acid and oleanolic acid by in situ pretreatment-thin layer chromatography)	[42]
挥发油 (essential oil)	建立二次展开 TLC 法鉴别沉香挥发油成分, 比 GC-MS 法更为简便快速 (the secondary development TLC was established to identify the essential oil of Aquilariae Lignum Resinatum, which was easier and faster than GC-MS)	[43]
皂苷 (saponins)	建立滇黄精及其炮制品的 TLC 方法用于研究炮制前后皂苷类成分的变化 (a TLC method for the identification of Polygonatum Kingianum and its processed products was established to investigate the changes of saponins before and after processing)	[44]
强心苷 (cardiac glycosides)	建立金线莲的 TLC 方法用于分析不同产地的金线莲中强心苷类成分存在的差异 (a TLC method for the identification of <i>Anoectochilus roxburghii</i> was established to indicate the differences of cardiac glycosides from different origins)	[45]
蒽醌 (anthraquinone)	对大黄的 TLC 方法进行优化以展现大黄的蒽醌类成分的特点 (the TLC method of <i>Rheum palmatum</i> was optimized to demonstrate the characteristics of anthraquinone components of <i>Rheum palmatum</i>)	[46]
寡核苷酸 (oligonucleotide)	基于 TLC 扫描法对腺嘌呤的单链寡核苷酸的定量分析以快速测定 N-糖苷酶的活性 (a fast N-glycosidase assay based on TLC-densitometry was established by direct determining the adenine based single stranded oligonucleotide)	[47]
多肽 (peptide)	DNA 修饰的 TLC 板通过核酸碱基识别氨基酸以分离多肽对映体 (DNA-TLC plate identification of amino acids related to the interaction between the nucleic acid base was used to separate peptide enantiomers)	[48]
多糖 (polysaccharides)	基于 TLC 法测定多糖含量建立云南龙陵石斛的质量标准 (a local quality standard for <i>Dendrobii Devoniani</i> Caulis from Longling, Yunnan was established based on the determination of polysaccharide content by TLC)	[49]
酯类 (ester)	采用制备 TLC 与高效液相色谱-质谱联用技术鉴定出薏苡仁中 27 个甘油三酯和 8 个甘油二酯 (27 triglycerides and 8 diglycerides were identified by preparative TLC combined with HPLC-MS)	[50]
四环素 (tetracycline)	通过 TLC 法测定四环素含量确定自热式高温好氧消化可在 72 h 内降解大部分四环素, 可以减少耐药菌的传播 (by measuring tetracycline content on TLC plates, it was determined that autothermal high-temperature aerobic digestion could degrade most of the tetracyclines within 72 h, which could reduce the spread of drug-resistant bacteria)	[51]
磺胺 (sulfonamides)	使用 TLC 法实时监测磺胺类药物的合成进展, 再结合单晶 X 射线衍射技术确定目标分子的合成 (the synthesis progress of sulfonamides can be monitored in real time using TLC, combined with single crystal X-Ray diffraction technique to determine the synthesis of target molecules)	[52]
黄曲霉素 (aflatoxin)	利用 TLC 法和表面增强拉曼光谱开发了一种能对黄曲霉毒素进行现场检测的方法 (a method for the on-site testing of aflatoxins was developed by using TLC and surface-enhanced Raman spectroscopy)	[53]
农药 (pesticides)	一种新显色试剂 2-硫代巴比妥酸用于 TLC 法检测敌敌畏的特异性显色 (a new spray reagent 2-thiobarbituric acid has been used for TLC detection and spectrophotometric quantification of dichlorvos)	[54]
表面活性剂 (surfactants)	离子液体 (ILs) 作为流动相或固定相浸渍剂的引入大幅增加 TLC 作为绿色色谱技术在表面活性剂分析中的应用范围 (the entry of ionic liquids (ILs) as mobile phase or as impregnant of stationary phase tremendously increased the scope of TLC as green chromatographic technique in the analysis of surfactants)	[55]

4 硅胶 TLC 替代方案示例

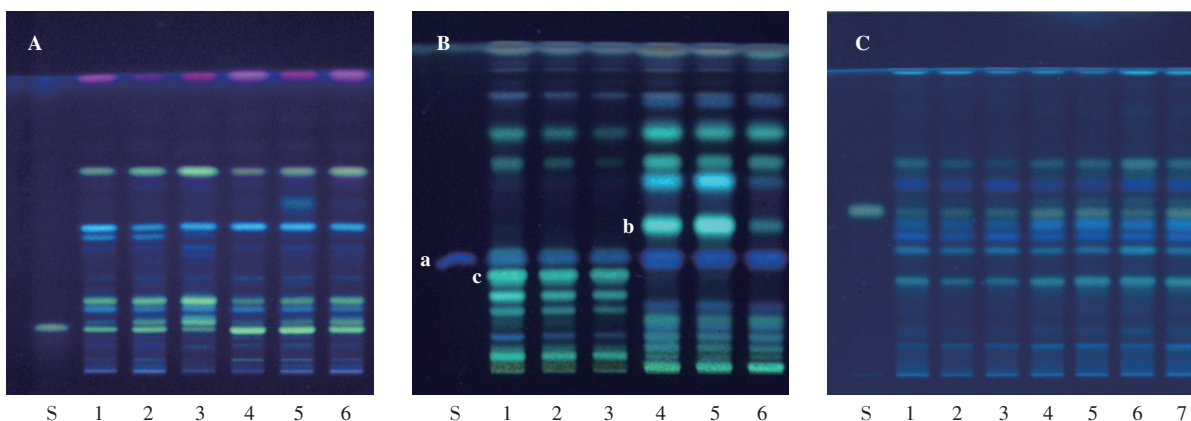
在研究中,发现部分使用聚酰胺和纤维素 TLC 的药材品种的鉴别方法存在缺陷,给检测过程和

结果判断造成困扰。故经筛选,对野菊花、葶苈子、菟丝子木蝴蝶、肉苁蓉、蒲黄、儿茶 7 味中药材的 TLC 展开研究,以硅胶为固定相,建立了相应的

TLC 鉴别方法,为这类药材定性鉴别提供了补充方案。

4.1 野菊花、葶苈子、菟丝子 TLC 鉴别 野菊花 (*Chrysanthemi Indici Flos*) 在 2015 年版《中国药典》使用的固定相为聚酰胺薄膜,展开剂为乙酸乙酯-丁酮-三氯甲烷-甲酸-水(15:15:6:4:1),展开系统较为复杂。采用硅胶 G 薄层板作为固定相,将展开剂修订为乙酸丁酯-甲酸-水(2:1:1),2% 三氯化铝乙醇溶液显色,色谱图见图 1-A^[56],斑点丰富清晰。葶苈子 (*Descurainiae Semen*、*Lepidii Semen*) 的聚酰胺 TLC 是针对南葶苈子中的槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖-7-O-β-D-龙胆

双糖苷成分进行鉴别,该指标成分极性较大,在聚酰胺板上呈现效果不佳。为同时鉴别 2 种基原的葶苈子,采用硅胶薄层分析发现了南葶苈子和北葶苈子的差异性成分(记为 b 和 c),分别鉴定为槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖基-(1→2)-α-L-阿拉伯糖苷和槲皮素-3-O-β-D-[2-O-(6-O-芥子酰基)-β-D-吡喃葡萄糖基]-吡喃葡萄糖苷,可作为南、北葶苈子的鉴别点,如图 1-B 所示^[19]。菟丝子 (*Cuscutae Semen*) 改用硅胶固定相,以乙酸乙酯-甲酸-水(20:3:2)为展开剂,三氯化铝试液为显色剂,紫外光灯(365 nm)下的图谱见图 1-C,色谱信息非常丰富^[57]。



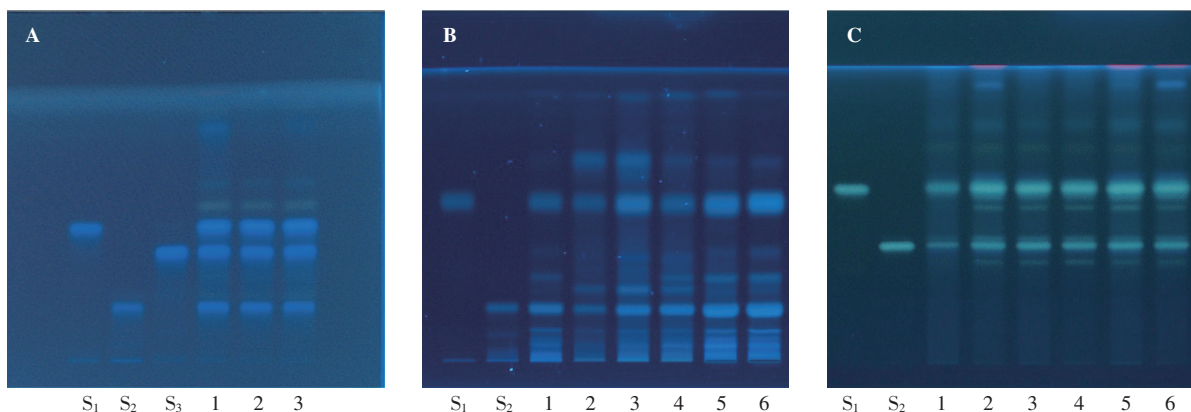
a. 芥子碱硫氰酸盐对照品 (sinapine thiocyanate reference substance) b. 槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖基-(1→2)-α-L-阿拉伯糖苷对照品 (quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-α-L-arabinopyranoside reference substance) c. 槲皮素-3-O-β-D-[2-O-(6-O-芥子酰基)-β-D-吡喃葡萄糖基]-吡喃葡萄糖苷对照品 (quercetin-3-O-[2-O-(6-O-E-sinapoyl)-β-D-glucopyranosyl]-β-D-glucopyranoside reference substance)
 A: S. 蒙花苷对照品 (linarin reference substance) 1-6. 野菊花样品 (*Chrysanthemi Indici Flos* samples)
 B: S. 芥子碱硫氰酸盐对照品 (sinapine thiocyanate reference substance) 1-3. 北葶苈子样品 (*Lepidii Semen* samples) 4-6. 南葶苈子样品 (*Descurainiae Semen* samples)
 C: S. 金丝桃苷对照品 (hyperoside reference substance) 1-7. 菟丝子样品 (*Cuscutae Semen* samples)

图 1 野菊花 (A)、葶苈子 (B) 和菟丝子 (C) 的薄层色谱图

Fig. 1 TLC chromatograms of *Chrysanthemi Indici Flos* (A), *Descurainiae Semen*, *Lepidii Semen* (B) and *Cuscutae Semen* (C)

4.2 木蝴蝶、肉苁蓉、蒲黄 TLC 鉴别 木蝴蝶 (*Oroxyli Semen*) 以木蝴蝶苷 B、黄芩苷为特征成分,以聚酰胺薄膜为固定相,以醋酸为展开剂的薄层色谱中斑点呈现效果不佳。试用硅胶板时对展开剂进行了优化,优化后的方法以乙酸乙酯-甲醇-甲酸-水(17:3:1:2)为展开剂,10% 硫酸乙醇试液显色后,置紫外光灯(365 nm)下检视,结果见图 2-A,木蝴蝶样品中明显可观察到 3 个主斑点,分别为木蝴蝶苷 A、木蝴蝶苷 B 和黄芩苷^[57]。肉苁蓉 (*Cistanches Herba*) 使用硅胶 G 薄层板,以乙酸乙酯-甲酸-水(11:2:1.5)为展开剂,展

开后置紫外光灯(365 nm)下检视,结果见图 2-B,硅胶板色谱中斑点整齐清晰^[57]。蒲黄 (*Typhae Pollen*) 现行标准采用聚酰胺薄膜,以丙酮-水(1:2)为展开剂,三氯化铝试液为显色剂,紫外光灯(365 nm)下检视,斑点易扭曲变形。优化后的条件以硅胶 G 薄层板为固定相,以乙酸乙酯-甲醇-甲酸-水(16:2:3:3)为展开剂,以三氯化铝试液为显色剂,紫外光灯(365 nm)的色谱图见图 2-C,对照品异鼠李素-3-O-新橙皮苷和香蒲新苷、蒲黄样品在色谱图上均具有清晰的对应斑点^[57]。

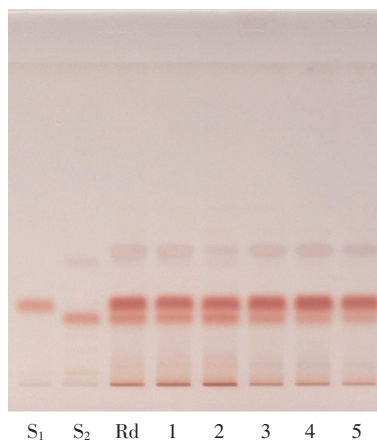


A: S₁. 木蝴蝶苷 A 对照品 (oroxin A reference substance) S₂. 木蝴蝶苷 B 对照品 (oroxin B reference substance) S₃. 黄芩苷对照品 (baicalin reference substance) 1~3. 木蝴蝶样品 (Oroxyli Semen samples)
 B: S₁. 毛蕊花糖苷对照品 (acteoside reference substance) S₂. 松果菊苷对照品 (echinacoside reference substance) 1. 管花肉苁蓉样品 (Cistanche Tubulosa sample) 2~6. 肉苁蓉样品 (Cistanches Herba samples)
 C: S₁. 异鼠李素-3-O-新橙皮苷对照品 (isorhamnetin 3-O-neohesperidoside reference substance) S₂. 香蒲新苷对照品 (typhaneoside reference substance) 1~6. 蒲黄样品 (Typhae Pollen samples)

图 2 木蝴蝶 (A)、肉苁蓉 (B) 和蒲黄 (C) 的薄层色谱图

Fig. 2 TLC chromatograms of Oroxyli Semen (A), Cistanches Herba (B) and Typhae Pollen (C)

4.3 儿茶的 TLC 鉴别 儿茶 (Catechu) 中所含的儿茶素和表儿茶素是 1 对差向异构体, 常规方法较难分离, 因此传统鉴别方法选择了纤维素 TLC, 但在现行方法下, 儿茶素和表儿茶素的分离效果难以满足现阶段对 TLC 鉴别的要求。由于纤维素供应有限, 因此尝试选择硅胶 G 薄层板, 对展开剂反复优化, 最终选择甲苯-乙酸乙酯-甲酸 (3 : 3 : 0.2) 为展开剂, 10% 硫酸乙醇试液为显色剂, 置可见光下检视, 儿茶素和表儿茶素在硅胶薄层板上也能够获得良好的分离 (图 3)^[57]。



S₁. 儿茶素对照品 (catechin reference substance) S₂. 表儿茶素对照品 (epicatechin reference substance) Rd. 儿茶对照药材 (Catechu reference drug) 1~5. 儿茶样品 (Catechu samples)

图 3 儿茶的薄层色谱图

Fig. 3 TLC chromatogram of Catechu

5 总结与展望

聚酰胺薄膜在兴起之初, 以其相对良好的分离效果和灵敏度, 在 TLC 的发展过程中做出了重要贡献, 被广泛应用于黄酮、酚酸类成分的分离鉴定。但是随着新技术的进步, 越来越多的实验结果显示, 目前的聚酰胺薄膜存在检视度不高且重复性差等问题。纤维素薄层在异构体以及大极性成分的分离中具有独特优势, 前期已有大量关于纤维素及其衍生物在对映异构体分离的研究报道。但是同样存在重复性差和应用范围窄, 使用率不高的情况。因此未来亟需根据这 2 种色谱技术的材料特点, 开发更多应用场景, 在材料和制备工艺上进行创新和改良, 充分发挥 2 种技术的特色优势, 为中药分析难题如活性多肽、异构体、手性化合物的分离分析提供解决方案。

与聚酰胺薄膜和纤维素薄层板相比, 硅胶薄层板发展迅速, 薄层板尺寸、硅胶粒径、厚度等具有多重选择性, 也可以通过添加各种荧光剂增加检测维度, 满足日益多样化的研究检测需求。现代 TLC 通过添加改性剂或基团修饰等手段对硅胶材料进行优化, 产生如手性、反相、氨基固定相等特色固定相, 此外还制备有特殊的如具有浓缩带、整体化及耐水的硅胶薄层板等。因此目前的硅胶薄层板具有更强的实用性和便利性。

本文通过建立野菊花、葶苈子、菟丝子、木蝴蝶、肉苁蓉、蒲黄和儿茶 7 味中药硅胶 TLC 鉴别方法及其图谱的展现, 说明硅胶 TLC 在中药分析中存在巨

大的潜力和优势,能够适用于大多数化学成分的分离鉴定,同时研究结果为硅胶 TLC 的进一步发展和这类药材的标准提升提供参考。

TLC 经过几十年的发展,传统的 TLC 已提升为现代的高效硅胶 TLC,关于 TLC 的未来发展及其在中草药研究中的应用如图 4 所示,笔者认为:第一, TLC 固定相材料的发展是关键。随着新型材料的涌现,分离效能更强的优质固定相的使用,包括新型分离材料、新型黏合剂的使用和新型的制板工艺及配方,可以大幅提升 TLC 的分离效能,扩大其应用范围和提升其重现性;第二,自动化仪器设备的不断开发应用使 TLC 的工作效率和重现性得到提升。例如在完全封闭式的全流程自动化运作下,能显著降低环境、人员操作等因素对 TLC 的干扰,又如具备全

程控制展开时的气相条件,使气相对 TLC 的影响由被动变为主动,为提高某些成分的分离度提供新的理论方案;第三,动力体系上的创新,如加压薄层色谱(OPLC)的应用,改变 TLC 传统的动力体系,缩短和控制展开时间,在保持 TLC 方便快捷的同时,可显著提高分析效率;第四,标准操作规程(SOP)的普及。实验参数的稳定和操作步骤的规范化可大大提升 TLC 实验结果的可重复性。随着国际化进程的推进,中医药走出国门的基本要求亟需拥有一套适用于国际标准组织的质量管理体系。第五,在 TLC 具备高效率、高通量的前提下,与各种检测技术的联合使用(如扫描、质谱、光谱、生物自显影等)^[58],解决了成分检测和鉴定、活性筛选和评价等问题,使得该技术在中药等天然药物研究领域成为热门。

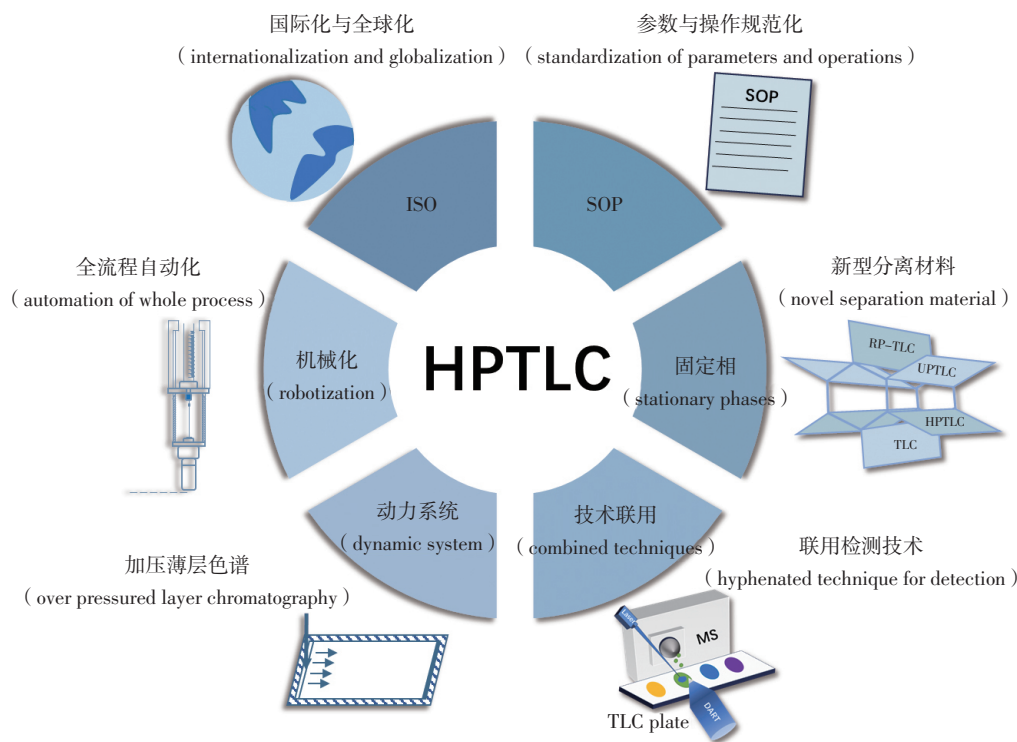


图 4 HPTLC 技术的未来发展示意图

Fig. 4 Display diagram of future development of HPTLC

TLC 作为最早出现的色谱技术之一,至今仍在各种样品的分析中占据着重要的地位,相信随着新材料的开发和新技术的发展,高效硅胶 TLC 会成为更加适合中药成分研究的分析方法。

参考文献

[1] 尹丽,宗兰兰,蒲晓辉,等. 薄层色谱法在药物分析中的应用

[J]. 河南大学学报(医学版), 2016, 35(2): 77

YIN L, ZONG LL, PU XH, et al. Application of thin layer chromatography (TLC) in pharmaceutical analysis [J]. J Henan Univ (Med Sci), 2016, 35(2): 77

[2] 张晓霞,周恺,梁森裕,等. 薄层色谱-紫外可见分光光度法测定鸭蛋中的苏丹红IV [J]. 广东化工, 2023, 50(13): 185

ZHANG XX, ZHOU K, LIANG SY, et al. Thin layer chromatography-ultraviolet visible spectrophotometry method for detecting sudan red

- IV in duck eggs [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2023, 50(13): 185
- [3] WEISS SC, EGETENMEYER N, SCHULZ W. Coupling of *in vitro* bioassays with planar chromatography in effect-directed analysis [J]. *Adv Biochem Eng Biotechnol*, 2017, 157: 187
- [4] 张玲玉. 结晶—柱层析法从工业油酸中分离油酸 [D]. 南京: 南京师范大学, 2015
ZHANG LY. Extract Oleic Acid from Industrial Oleic Acid by Combining Solvent Crystallization with Column Chromatography [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2015
- [5] 白林, 陈洁, 梁永芳. 薄层色谱板的快速制备及分离效率研究 [J]. *实验科学与技术*, 2018, 16(3): 14
BAI L, CHEN J, LIANG YF. Rapid preparation and separation efficiency of thin layer chromatography plate [J]. *Exp Sci Technol*, 2018, 16(3): 14
- [6] CHENG SC, HUANG MZ, SHIEA J. Thin layer chromatography/mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(19): 2700
- [7] 王秀芹, 林彤, 江英桥. 薄层色谱法标准化操作要点及实例分析 [J]. *中成药*, 2018, 40(7): 1655
WANG XQ, LIN T, JIANG YQ. Operation points and case analysis of thin layer chromatography standardization [J]. *Chin Tradit Pat Med*, 2018, 40(7): 1655
- [8] 向金莲, 王伟, 任飞宇. 薄层色谱技术在中药检验中的应用 [J]. *中国医药指南*, 2018, 16(11): 237
XIANG JL, WANG W, REN FY. Application of thin layer chromatography in the testing of traditional Chinese medicines [J]. *Guide China Med*, 2018, 16(11): 237
- [9] 易伦朝, 吴海, 梁逸曾. 色谱指纹图谱与中药质量控制 [J]. *色谱*, 2008, 26(2): 166
YI LC, WU H, LIANG YZ. Chromatographic fingerprint and quality control of traditional Chinese medicines [J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, 26(2): 166
- [10] 中华人民共和国药典 2020 年版. 一部 [S]. 2020
ChP 2020. Vol I [S]. 2020
- [11] 苏慧珊, 张琳, 张一帆, 等. 聚酰胺在黄酮类化合物分离纯化中的应用 [J]. *广州化工*, 2019, 47(22): 23
SU HS, ZHANG L, ZHANG YF, *et al.* Application of polyamide in separation and purification of flavonoids [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2019, 47(22): 23
- [12] 徐颖, 董文宾, 张建华. 聚酰胺薄层色谱法分离鉴定异黄酮 [J]. *中国粮油学报*, 2005, 20(5): 131
XU Y, DONG WB, ZHANG JH. Separating and identifying isoflavone by polyamide TLC [J]. *J Chin Cereals Oils Assoc*, 2005, 20(5): 131
- [13] XIE XJ, WANG JG, YUAN HL. High-resolution analysis of catechol-type siderophores using polyamide thin layer chromatography [J]. *J Microbiol Methods*, 2006, 67(2): 390
- [14] MUCAJI P, NAGY M, LIPTAJ T, *et al.* Separation of a mixture of luteolin-7-rutinoside and luteolin-7-neohesperidoside isolated from *Ligustrum vulgare* L [J]. *J Planar Chromatogr-Mod TLC*, 2009, 22(4): 301
- [15] WANG KB, CHEN QC, LIN Y, *et al.* Separation of catechins and *O*-methylated (-)-epigallocatechin gallate using polyamide thin-layer chromatography [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2016, 1017: 221
- [16] WANG KB, LIU ZH, HUANG JA, *et al.* TLC Separation of catechins and theaflavins on polyamide plates [J]. *J Planar Chromatogr-Mod TLC*, 2009, 22(2): 97
- [17] 陈敏, 舒友琴, 何计国, 等. 薄层荧光扫描法测定葡萄酒中的白藜芦醇及其糖苷异构体 [J]. *分析化学*, 2005, 33(5): 635
CHEN M, SHU YQ, HE JG, *et al.* Determination of resveratrol and piceid in wine by thin layer chromatography-fluorescence scanning [J]. *Chin J Anal Chem*, 2005, 33(5): 635
- [18] 黄先丽, 王晓静. 聚酰胺在药物提取分离中的应用 [J]. *齐鲁药事*, 2008, 27(6): 359
HUANG XL, WANG XJ. Application of polyamide in drug extraction and separation [J]. *Qilu Pharm Aff*, 2008, 27(6): 359
- [19] 潘丽. 葶苈子、莱菔子和芥子专属性成分的分离与薄层色谱条件的优化 [D]. 上海: 上海中医药大学, 2019
PAN L. Separation of Specific Components from *Lepidii Semen*, *Descurariae Semen*, *Raphani Semen* and *Sinapis Semen* and Optimization of Their TLC Conditions [D]. Shanghai: Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, 2019
- [20] DEL BUBBA M, CHECCHINI L, LEPRI L. Thin-layer chromatography enantioseparations on chiral stationary phases: a review [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2013, 405(2-3): 533
- [21] GOROSHKO OA, CHECHA OA, PAKHOMOV VP, *et al.* Sorbents for thin-layer chromatography in pharmaceutical analysis [J]. *Pharm Chem J*, 2010, 44(9): 521
- [22] FLIEGER J, TATARCZAK M. Influence of inorganic mobile phase additives on the retention and separation efficiency of selected amino acids in thin-layer chromatography on cellulose layers [J]. *J Chromatogr Sci*, 2008, 46(6): 565
- [23] GLAVNIK V, SIMONOVSKA B, VOVK I. Densitometric determination of (+)-catechin and (-)-epicatechin by 4-dimethylaminocinnamaldehyde reagent [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(20): 4485
- [24] VOVK I, SIMONOVSKA B, VUORELA H. Separation of eight selected flavan-3-ols on cellulose thin-layer chromatographic plates [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1077(2): 188
- [25] JUG U, VOVK I, GLAVNIK V, *et al.* Off-line multidimensional high performance thin-layer chromatography for fractionation of Japanese knotweed rhizome bark extract and isolation of flavan-3-ols, proanthocyanidins and anthraquinones [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1637: 461802
- [26] BARCISZEWSKA AM, GAWRONSKA I, ZUKIEL R, *et al.* The application of qualitative analysis of DNA bulky adducts in the diagnosis of brain tumours [J]. *Polish J Chem*, 2003, 77(11): 1607
- [27] DEL BUBBA M, CINCINELLI A, CHECCHINI L, *et al.* Chiral separations and quantitative analysis of optical isomers on cellulose

- tribenzoate plates [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218 (19): 2737
- [28] GOCAN S. Stationary phases for thin-layer chromatography [J]. *J Chromatogr Sci*, 2002, 40(10): 538
- [29] LEPRI L, CINCINELLI A, CHECCHINI L, *et al.* Structure and substituent effects on retention and chiral resolution of ketones and alcohols on microcrystalline cellulose triacetate plates [J]. *Chromatographia*, 2010, 71(7-8): 685
- [30] LEPRI L, DEL BUBBA M, CINCINELLI A, *et al.* Direct resolution of aromatic alcohols by planar chromatography on tribenzoylcellulose as chiral stationary phase [J]. *J Planar Chromatogr-Mod TLC*, 2001, 14(2): 134
- [31] SUEDEE R, HEARD CM. Direct resolution of propranolol and bupranolol by thin-layer chromatography using cellulose derivatives as stationary phase [J]. *Chirality*, 1997, 9(2): 139
- [32] RABEL F, SHERMA J. New TLC/HPTLC commercially prepared and laboratory prepared plates: a review [J]. *J Liquid Chromatogr Related Technol*, 2016, 39(8): 385
- [33] 栾天, 张大军, 隋丽丽. 浅谈应用薄层色谱法判断极性的误区 [J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2022, 42 (13): 151
LUAN T, ZHANG DJ, SUI LL. Talking about the misunderstanding of using thin layer chromatography to judge polarity [J]. *China Petrol Chem Stand Qual*, 2022, 42(13): 151
- [34] NICOLETTI M. HPTLC fingerprint: a modern approach for the analytical determination of botanicals [J]. *Revista Brasileira De Farmacognosia-Brazilian J Pharm*, 2011, 21(5): 818
- [35] MILOJKOVIĆ-OPSENIĆ D, ANDRIĆ F. High performance thin-layer chromatography [J]. *Green Chromatogr Tech*, 2014: 81
- [36] CAMAG. 为什么选择 HPTLC 高效薄层色谱预制板 [Z/OL]. [2024-10-10]. <https://yiqi-oss.oss-cn-hangzhou.aliyuncs.com/aliyun/900100245/solution/103876.pdf>
CAMAG. Why HPTLC Precast Thin Layer Plates [Z/OL]. [2024-10-10]. <https://yiqi-oss.oss-cn-hangzhou.aliyuncs.com/aliyun/900100245/solution/103876.pdf>
- [37] ALAM P, EZZELDIN E, IQBAL M, *et al.* Determination of delafloxacin in pharmaceutical formulations using a green RP-HPTLC and NP-HPTLC methods: a comparative study [J]. *Antibiotics (Basel)*, 2020, 9(6): 359
- [38] 张娜. 莲须、茺蔚子及益母草薄层色谱研究 [D]. 上海: 上海中医药大学, 2021
ZHANG N. Research on Thin Layer Chromatography of Nelumbinis Stamen, Leonuri Fructus and Leonuri Herba [D]. Shanghai: Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, 2021
- [39] 鞠康, 胡云飞, 赵利敏, 等. 前胡药材蜜炙前后香豆素类成分的比较分析 [J]. *齐齐哈尔医学院学报*, 2016, 37 (35): 4425
JU K, HU YF, ZHAO LM, *et al.* Comparatively analyze the concentration of coumarone in *Peucedanum praeruptorum* before and after stir-frying with honey [J]. *J Qiqihar Med Univ*, 2016, 37(35): 4425
- [40] 张敏, 魏慧霞. 五味子中木脂素、挥发油的薄层色谱鉴别 [J]. *中国现代药物应用*, 2013, 7 (21): 231
ZHANG M, WEI HX. Thin-layer chromatographic identification of lignans and volatile oils in *Schisandrae Chinensis Fructus* [J]. *Chin J Mod Drug Appl*, 2013, 7(21): 231
- [41] 卢文旭, 林李雁, 丁玉莲, 等. 基于 TLC 和 TLC-EFISI-MSⁿ 联用技术的霍山石斛专属性鉴别研究 [J]. *上海中医药大学学报*, 2023, 37 (5): 39
LU WX, LIN LY, DING YL, *et al.* Specific identification of *Dendrobium huoshanense* based on TLC and TLC-EFISI-MSⁿ combined technology [J]. *Acad J Shanghai Univ Tradit Chin Med*, 2023, 37(5): 39
- [42] 哈及尼沙, 李改茹, 马桂芝. 槲寄生、熊果酸和齐墩果酸等三萜酸类薄层色谱分离鉴别 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11 (7): 2116
HAJINISHA, LI GR, MA GZ. Identification of triterpenoids including tormentic acid, ursolic acid and oleanolic acid in *Cydonia oblonga* by thin layer chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(7): 2116
- [43] 洪童奕, 钟骏豪, 罗雪冰, 等. 二次展开薄层色谱法鉴别沉香挥发油 [J]. *广东化工*, 2022, 49 (17): 197
HONG TY, ZHONG JH, LUO XB, *et al.* Study on identification of agarwood oil by secondary development thin layer chromatography [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2022, 49(17): 197
- [44] 戴万生, 彭凯, 邱斌, 等. 滇黄精及其炮制品中皂苷类成分的薄层色谱研究 [J]. *中国民族民间医药*, 2023, 32 (15): 29
DAI WS, PENG K, QIU B, *et al.* Study on thin layer chromatography of saponins in *Polygonatum kingianum* and its processed products [J]. *Chin J Ethnomed Ethnopharm*, 2023, 32(15): 29
- [45] 高云, 龙立慧, 李蒙禹, 等. 黔产金线莲药材的薄层色谱鉴别研究 [J]. *贵阳中医学院学报*, 2017, 39 (5): 39
GAO Y, LONG LH, LI MY, *et al.* Thin-layer chromatography identification of *Anoectochilus roxburghii* herba from Guizhou [J]. *J Guizhou Univ Tradit Chin Med*, 2017, 39(5): 39
- [46] 黄凯伟, 张辉, 谭沛. 大黄 (掌叶大黄) 配方颗粒薄层鉴别方法的改进 [J]. *浙江中医杂志*, 2023, 58 (7): 540
HUANG KW, ZHANG H, TAN P. Improvement on method of thin-layer identification of single TCM concentrated granule *Rhei Radix et Rhizoma (Rheum palmatum L.)* [J]. *Zhejiang J Tradit Chin Med*, 2023, 58(7): 540
- [47] WENG A. A novel adenine-releasing assay for ribosome-inactivating proteins [J]. *J Chromatogr B-Anal Technol Biomed Life Sci*, 2018, 1072: 300
- [48] YAMADA M, INOUE M. Chiral recognition by DNA-immobilized TLC plate [J]. *Separations*, 2018, 5(1): 3
- [49] GAN XN, XU Y, XU H, *et al.* Studies on quality evaluation of *Dendrobium devonianii* [J]. *China J Chin Mater Med*, 2013, 38(23): 4113
- [50] YOUNA K, JONGKI H, HYUN-WOO C, *et al.* Identification of triacylglycerols in coix seed extract by preparative thin layer chromatography and liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry [J]. *Anal Sci Technol*, 2017, 30(2): 102
- [51] PUGAZHENDHI A, THEIVARAJ SD, BOOVARAGAMOORTHY

- GM, *et al.* Impact on degradation of antibiotics from poultry litter using autothermal thermophilic aerobic digestion (ATAD) [J]. *Saudi J Biol Sci*, 2021, 28(1): 988
- [52] DANISH M, RAZA MA, RANI H, *et al.* Enzyme inhibition and antioxidant potential of new synthesized sulfonamides; synthesis, single crystal and molecular docking [J]. *J Mol Struct*, 2021, 1241: 130608
- [53] QU LL, JIA Q, LIU CY, *et al.* Thin layer chromatography combined with surface-enhanced raman spectroscopy for rapid sensing aflatoxins [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1579: 115
- [54] MOHAMMAD A, MOHEMAN A. A new spray reagent for selective detection and quantification of dichlorvos in bluish tinged maize grains by TLC-spectrophotometry [J]. *J Planar Chromatogr-Mod TLC*, 2011, 24 (2): 113
- [55] MOHAMMAD A, QASIMULLAH, KHAN M, *et al.* Thin-layer chromatography in the analysis of surfactants: at a glance [J]. *J Liquid Chromatogr Related Technol*, 2017, 40(17): 863
- [56] 中华人民共和国药典中药材薄层色谱彩色图谱集·第三册 [S]. 2019: 411
- TLC Atlas of Chinese Crude Drugs in Pharmacopoeia of The People's Republic of China. Vol III [S]. 2019: 411
- [57] 张鹏森. 儿茶等 15 种中药的薄层鉴别方法建立与标准提升 [D]. 上海: 上海中医药大学, 2020
- ZHANG PS. Thin Layer Chromatograph Identification Methods Establishment and Standard Improvement of 15 Traditional Chinese Medicines [D]. Shanghai: Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, 2020
- [58] GU LH, JIANG Y, HAN YY, *et al.* A TLC-direct bioassay method for detection of anti-lipid peroxidation constituents from fruits of *Perilla frutescens* [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2023, 182
- (本文于 2024 年 7 月 20 日收到)