

GC 法测定艾片中 *l*-龙脑、异龙脑和樟脑

马朝阳^{1,2}, 王远辉¹, 田洪芸¹, 王洪新^{1,2*}, 邹纯礼³, 王兴³

1. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122

2. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122

3. 贵州艾源生态药业开发有限公司, 贵州 罗甸 550100

摘要: 目的 建立一种定量测定艾片中 *l*-龙脑、异龙脑和樟脑的方法。方法 采用 GC 法测定艾片中 *l*-龙脑、异龙脑和樟脑的量。分析柱为 CP-WAX 毛细管柱 (30 m×0.32 mm, 0.5 μm); 升温程序为 80 °C 保持 5 min, 以 10 °C/min 快速升温至 220 °C, 保持 5 min; 进样分流比为 1:8; FID 检测器温度为 250 °C; 进样口温度为 250 °C; 载气为高纯氮气, 体积流量为 3.0 mL/min, 空气体积流量为 400 mL/min, 氢气体积流量为 47 mL/min; 进样量为 1 μL。结果 樟脑、异龙脑和 *l*-龙脑分别在 0.10~8.08、0.10~7.98、0.10~8.16 mg/mL 具有良好线性关系; 平均回收率分别为 97.52%、98.31%、98.16%, RSD 分别为 1.45%、1.18%、1.32%。结论 本法操作简便、准确, 精密度、分离度良好, 分析时间短, 为艾片的测定及其质量控制提供了参考。

关键词: 艾片; *l*-龙脑; 异龙脑; 樟脑; 气相色谱法

中图分类号: R286.02 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)12-2428-03

GC analysis on *l*-borneol, isoborneol, and camphor in Aipian

MA Chao-yang^{1,2}, WANG Yuan-hui¹, TIAN Hong-yun¹, WANG Hong-xin^{1,2}, ZOU Chun-li³, WANG Xing³

1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

3. Guizhou Ai Yuan Eco-Pharmaceutical Development Co., Ltd., Luodian 550100, China

Key words: Aipian; *l*-borneol; isoborneol; camphor; GC method

艾片 (Aipian) 由菊科艾纳香属植物艾纳香 *Blumea balsamifera* (L.) DC. 的叶和嫩枝中提取制得^[1], 具有开窍醒神、清热止痛功效; 用于热病神昏、痉厥, 中风痰厥, 气郁暴厥, 中恶昏迷, 目赤, 口疮, 咽喉肿痛, 耳道流脓。另有研究证实 *l*-龙脑的抑菌能力强于 *d*-龙脑^[2]。《中国药典》2010 年版对艾片成分的量提出了严格规定^[3]。

目前使用 GC 法测定龙脑 (冰片) 等的文献报道很多^[4-6], 而严格分离测定 *l*-龙脑、*d*-龙脑和 *dl*-龙脑的并不多, 测定艾片的相关文献更少。研究证实本方法操作简便、准确, 精密度、分离度良好, 分析时间短, 为艾片的测定及其质量控制提供参考。

1 仪器与材料

日本岛津 GC-2010 气相色谱仪 (配有氢火焰

离子化检测器 FID), GC-Solution 工作站, AOC-20i 自动进样器。对照品 *l*-龙脑 (质量分数 97%, 批号 S53225) 和异龙脑 (质量分数 95%, 批号 28598LJ) 购自 Sigma-Aldrich 公司, 樟脑 (质量分数 96%, 批号 20100126) 和内标物萘 (质量分数 99.5%, 批号 W20100817) 购自国药集团化学试剂有限公司; 所用试剂均为分析纯。艾片样品由贵州艾源生态药业开发有限公司提供, 批号 112301、112901、120501、121901、122701、123001。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱为 CP-WAX 毛细管柱 (30 m×0.32 mm, 0.5 μm, PEG-20M); 升温程序: 80 °C 保持 5 min, 以 10 °C/min 快速升温至 220 °C, 保持 5 min; 分

收稿日期: 2012-03-05

基金项目: 科技型中小企业技术创新基金 (11C26215205838); 贵州省科技型中小企业技术创新基金 (黔科合字 [2011] 5002 号)

作者简介: 马朝阳 (1970—), 男, 湖北公安人, 工程师, 工学博士, 研究方向为食品功能因子的制备及构效关系研究。E-mail: wyh831119@163.com

*通讯作者 王洪新 E-mail: cnwhx1964@163.com

网络出版时间: 2012-11-26 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20121126.1806.012.html>

流比 1:8; FID 检测器温度 250 °C; 进样口温度 250 °C; 载气为高纯氮气, 体积流量 3.0 mL/min, 空气体积流量 400 mL/min, 氢气体积流量 47 mL/min; 进样量 1 μ L。

2.2 对照品及内标溶液的制备

混合对照品储备液: 分别精密称取樟脑、异龙脑、*l*-龙脑对照品适量, 以醋酸乙酯溶解并定容, 制成樟脑、异龙脑、*l*-龙脑质量浓度分别为 10.1、9.975、10.2 mg/mL 的混合液, 作为混合对照品储备液。

内标溶液: 精密量取萘 1.000 6 g, 以醋酸乙酯溶解, 置 100 mL 量瓶定容, 作为内标溶液。

2.3 供试品溶液的制备

精密称取样品艾片(批号 112301) 0.500 1 g, 以醋酸乙酯溶解, 置 50 mL 量瓶定容即得。

2.4 适应性

选用萘为内标, 樟脑、异龙脑、*l*-龙脑和内标物萘的分离度均大于 2, 萘与各对照品较好地分离, 加内标混合对照品和加内标艾片的 GC 图谱见图 1。各物质的保留时间均在 13 min 内, 测定速度较快。以樟脑、异龙脑、*l*-龙脑和萘色谱峰计算的理论塔板数分别为 146 929、210 343、285 379 和 390 807, 远远大于《中国药典》2010 年版规定的理论塔板数

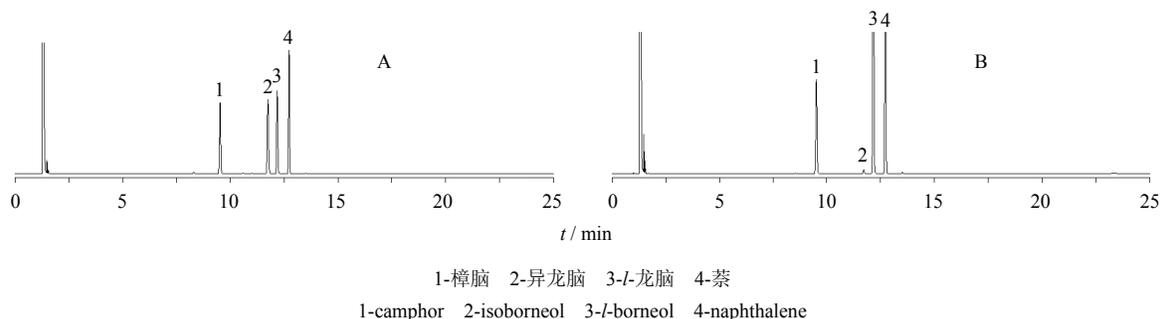


图 1 混合对照品 (A) 和加标艾片 (B) 的 GC 图

Fig. 1 GC chromatograms of mixed reference substances (A) and spiked Aipian (B)

超过 3 000 的要求。

2.5 线性关系考察

精密量取混合对照品储备液 0.05、0.125、0.25、0.5、1、2、3、4 mL, 分别置 5 mL 量瓶中, 再加入 1 mL 内标溶液, 加醋酸乙酯稀释并定容, 摇匀, 分别进样测定, 每次 1 μ L。以各对照品与内标物的峰面积比为横坐标 (X), 对照品与内标物的质量浓度为纵坐标 (Y) 进行线性回归, 得回归方程: 樟脑 $Y=1.322 2 X+0.039 4$, $r=0.999 4$; 异龙脑 $Y=1.209 7 X+0.038 7$, $r=0.999 5$; *l*-龙脑 $Y=1.252 3 X+0.039 8$, $r=0.999 5$; 线性范围分别为樟脑 0.101~8.080 mg/mL、异龙脑 0.099 75~7.980 mg/mL、*l*-龙脑 0.102~8.160 mg/mL。

2.6 精密度试验

对同一加内标混合对照品储备液连续测定 8 次, 结果樟脑、异龙脑、*l*-龙脑与内标物的峰面积比的 RSD 分别为 0.15%、0.08%、0.16%。

2.7 重复性试验

取艾片样品(批号 112301) 5 份, 平行制备加内标供试品溶液, 测定, 结果樟脑、异龙脑、*l*-龙脑的平均质量分数的 RSD 分别为 1.33%、2.62%、

1.18%。

2.8 稳定性试验

分别在 0、0.5、1、2、4、8、16、24 h 对加内标供试品溶液(批号 112301) 进行测定, 结果樟脑、异龙脑、*l*-龙脑与内标物的峰面积比的 RSD 分别为 0.19%、0.23%、0.22%, 结果说明被测溶液在 24 h 内稳定。

2.9 检出限

使用“2.5”项中进行线性关系考察时配置的樟脑 0.101 mg/mL、异龙脑 99.75 μ g/mL、*l*-龙脑 0.102 mg/mL 的混合对照品储备液, 以 10 倍为梯度进行稀释, 然后测定各梯度稀释液, 观察对照品的检出限, 结果樟脑、异龙脑、*l*-龙脑的检出限分别为 0.101、0.099 75、0.102 μ g/mL。

2.10 加样回收率试验

精密称定供试品艾片(批号 112301) 约 100 mg, 9 份, 分别置 50 mL 量瓶中, 3 份为 1 组作为一个水平的平行样, 每组分别精密加入对照品混合储备液 5、10、15 mL, 每个量瓶中加入内标溶液 10 mL, 加醋酸乙酯稀释并定容, 摇匀, 每个样平行测定 3 次, 计算得樟脑、异龙脑、*l*-龙脑的平均回收率分

别为 97.52%、98.31%、98.16%，RSD 分别为 1.45%、1.18%、1.32%。

2.11 样品测定

精密称定各批次艾片 0.1 g，置 25 mL 量瓶，加

入 5 mL 内标溶液，加醋酸乙酯稀释并定容，摇匀，精密量取 1 μ L 进样测定，每批次平行测定 3 份，各成分测定结果见表 1，结果表明各批次样品均达到《中国药典》2010 年版的质量要求。

表 1 艾片中樟脑、异龙脑、*l*-龙脑的测定结果

Table 1 Determination of camphor, isoborneol, and *l*-borneol in Aipian

批号	樟脑		异龙脑		<i>l</i> -龙脑	
	质量分数 / %	RSD / %	质量分数 / %	RSD / %	质量分数 / %	RSD / %
112301	11.23	1.33	1.41	2.62	87.36	1.18
112901	10.25	1.55	1.31	2.28	88.44	1.06
120501	8.53	1.21	1.13	3.11	90.35	1.20
121901	13.41	1.12	1.16	2.50	85.43	1.31
122701	6.74	1.73	1.75	2.20	91.51	2.35
123001	10.24	1.81	1.15	2.50	88.60	1.49

3 讨论

艾片是由艾纳香叶通过蒸馏法制得，艾片主要成分为 *l*-龙脑，还含有少量的樟脑和异龙脑。传统填充柱对异龙脑和 *l*-龙脑不能完全分离，分别尝试毛细管柱 CP-WAX 和 DB-5，以及不同程序升温进行测定，结果以毛细管柱 CP-WAX 和上述升温程序分离效果好。如需要更快的分析速度，还可调整升温程序降低保留时间。

本实验采用自动进样器，降低误差。选择萘作为内标物不仅满足内标物要求，而且价格较低，可降低实验费用。本法的检出限达到 0.1~0.2 ng，优于大量文献的报道，为被测物的痕量检测提供参考。方法学试验结果说明本法简便、精确，6 批艾片样品的测定证实其均符合《中国药典》2010 年版规定。

致谢：贵州艾源生态药业开发有限公司无偿提供艾片样品。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] 周志彬. 几种冰片的区分 [J]. 中国药业, 2006, 15(9): 57.
- [3] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [4] 刘吉金, 王晓炜, 黄服喜, 等. 气相色谱法测定菊花挥发油中桉油精、樟脑、龙脑、醋酸龙脑酯 [J]. 中草药, 2006, 37(9): 1352-1353.
- [5] 汪汝沛, 戚进, 余伯阳. 冰片含量测定方法研究进展 [J]. 药学进展, 2010, 34(8): 359-364.
- [6] Ye Q, Deng C H. Determination of camphor and borneol in traditional Chinese medicines by microwave-assisted extraction and gas chromatography with flame ionization detector [J]. *Anal Lett*, 2008, 41(13): 2387-2401.