

# 溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱分析中成药中冰片含量

王东新

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

**[摘要]** 新型的溶胶-凝胶毛细管气相色谱柱制作工艺程序简单、分离性能良好,能在高温下正常工作,性能稳定、重现性好,分析结果有良好的精密度和准确性。采用端羟基聚二甲硅氧烷为固定相,用溶胶凝胶法制备了毛细管色谱柱,并在该色谱柱上对中成药中的冰片含量进行了分析。结果表明,在此色谱柱上的分析精密度高,准确性好。分析结果标准偏差为0.0369,相对标准偏差(变异系数)为1.13%。回收率为96.2%。

**[关键词]** 溶胶-凝胶, 气相色谱, 冰片

**[中图分类号]** Q657.7<sup>+</sup>1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2006)02-0046-04

## Determination of the Amount of Borneol in Some Chinese Patent Medicine by GC on a Sol-Gel Capillary Column

WANG Dongxin

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

**Abstract:** Sol-gel capillary column is a new type of chromatographic column that has a relatively simple technological process for the developing of the column. Good separation is achieved on this column. It stands high temperatures and shows excellent stability and repeatability. In this research a sol-gel capillary column is developed with hydroxy-terminated poly(dimethylsiloxane) as stationary phase and borneol in some Chinese patent medicine is analyzed on the column. The results show good precision and accuracy. The standard deviation is 0.0369 and the relative standard deviation is 1.13%. The average recovery is 96.2%.

**Key words:** sol-gel, gas chromatography, borneol

冰片主要是龙脑和异龙脑混合物。冰片可以从植物中提取、加工,或是以樟脑、松节油为原料经化学方法合成。冰片本身有抗菌、消炎、止痛、清热等功能,并能促进其它药物吸收<sup>[1]</sup>,因而冰片是西瓜霜润喉片、牛黄消炎丸和各种品牌人丹等常用中成药的重要成份。由于冰片主要由龙脑及其异构体为主要成份,所以选择龙脑及其异构体为含量检测指标。冰片的检测已有各种报道<sup>[2-5]</sup>,但是本实验使用性能稳定、分离性能极佳的溶胶-凝胶毛细管气相色谱柱对其进行分析却是首次。

溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱是本文作者与美国南佛罗里达大学的 Malik A 博士在 1997 年首先提出<sup>[6]</sup>。此种色谱柱制作时间短,工艺简单,耐热性能好,表现出良好的重现性和出色的对各类化合物的分离<sup>[7,8]</sup>。然而,这种色谱柱的推广应用在国内还没有起步。作者已将这种色谱柱成功地应用于羧乙酸、丙炔菊酯、苯甲酸、樟脑等的分析<sup>[9,10]</sup>,分析操作简单易行,分析结果显示有良好的精密度和准确性。用溶胶-凝胶色谱柱分析中成药中冰片含量是此类色谱柱在实际使用中的又一次有意义的探索,同时也为冰片的分析提供了一个新的途径。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和药品

仪器:安捷伦 HP4890D 气相色谱仪(FID 检测器);KQ218 超声波清洗器,昆山超声仪器有限公司。

收稿日期:2006-02-10。

作者简介:王东新(1949-),博士,副教授,主要从事气相色谱的教学与研究。E-mail: dongxinw@sohu.com

药品:龙脑(冰片),上海化学试剂公司;龙虎人丹,上海中华制药厂;三金西瓜霜润喉片,桂林三金药业股份有限公司;牛黄解毒片,江西心诚药业有限公司;丙酮,上海化学试剂公司;1,2,3-三氯苯,99%, Merck, Germany;石英毛细管  $\phi 250\ \mu\text{m}$  i. d.,河北永年石英毛细管厂。

## 1.2 溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷石英毛细管柱的制作

使用石英毛细管  $8\text{ m} \times \phi 250\ \mu\text{m}$  i. d.、端羟基聚二甲基硅氧烷、含氢硅油、甲基三甲氧基硅烷、二氯甲烷及三氟乙酸制取色谱柱<sup>[2]</sup>,并以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  速率缓慢升温加热至  $400^\circ\text{C}$ ,维持该温度 5 h. 然后,将 1 mL 二氯甲烷压入该柱进行清洗后备用。

## 1.3 色谱工作条件

载气: $\text{N}_2$ ,流动速度  $14\text{ mL}/\text{min}$ ,  $\text{H}_2$  流速  $30\text{ mL}/\text{min}$ ,空气流速  $385\text{ mL}/\text{min}$ ;柱温: $110^\circ\text{C}$ ;进样口温度: $220^\circ\text{C}$ ;检测器温度: $250^\circ\text{C}$ ;分流比:5:1;进样量: $1\ \mu\text{L}$ 。

## 1.4 溶液配制

内标溶液的配制:准确称取内标物 1,2,3-三氯苯约 1 g(精确至 0.1 mg),用少量丙酮溶解后,转移至 100 mL 容量瓶并用丙酮定容至刻度。

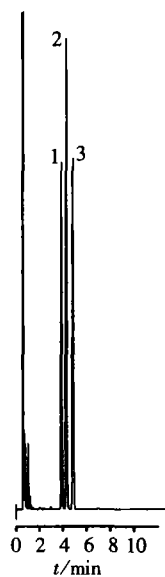
标准储备液的配制:准确称取冰片约 0.5 g(精确至 0.1 mg),用少量丙酮溶解后,转移至 100 mL 容量瓶并用丙酮定容至刻度。

标准溶液的配制:量取冰片标准品储备液 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5 mL 分别放入 9 个 10 mL 容量瓶中,然后各瓶中都加入 1 mL 内标溶液,丙酮定容至刻度。

样品溶液的配制:将西瓜霜片研细后准确称取 5 份,范围约为 0.3 – 1.4 g(精确到 0.1 mg),每份中加入 1 mL 内标,加入适量丙酮超声振荡 30 min 后转移至 10 mL 容量瓶并用丙酮定容至 10 mL;龙虎人丹研细后称取 9 份,范围约为 0.02 – 0.16 g(精确到 0.1 mg),与西瓜霜同法配制样品溶液;称取研细后的牛黄解毒丸 5 份,范围约是 0.3 – 1.2 g(精确到 0.1 mg),与上述样品同法配制样品溶液。

## 1.5 测定

定性:将上述配制的标准溶液之一在 1.3 的色谱条件下进样,得到色谱图如图 1 所示;再将上述西瓜霜样品溶液在同样的条件下进样,结果见图 2。



1. 异龙脑; 2. 龙脑; 3. 1,2,3-三氯苯

图 1 冰片标样及内标色谱图



1. 异龙脑; 2. 龙脑; 3. 1,2,3-三氯苯

图 2 西瓜霜含片及内标色谱图

定量:在与定性分析相同的条件下,反复进样  $1\ \mu\text{L}$  标准溶液,直至待测物与内标峰面积之比不变,再对标准溶液和样品溶液测定,按下式计算样品中待测物的含量。

$$\text{待测物的含量}(\%) = \frac{(W'_i \times P \times A_i \times A'_s) 100}{W_i \times A'_i \times A_s}$$

式中,  $W'$  为标准样品的质量;  $P$  为标准样品的纯度;  $W_i$  为样品的质量;  $A_i$  为样品溶液中待测物的峰面积;  $A_s$  为样品溶液中内标的峰面积;  $A'_i$  为标准溶液中待测物的峰面积;  $A'_s$  为标准溶液中内标的峰面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性关系

将上述 1.4 中配制的不同浓度的标准溶液分别进样 1  $\mu\text{L}$  进行色谱分析, 以目标物与内标物峰面积之比为横坐标, 质量之比为纵坐标绘图, 得一条直线, 如图 3 所示。冰片的线性回归方程为  $y = 0.5206x - 0.0019$ , 线性相关系数  $r$  是 0.9999。

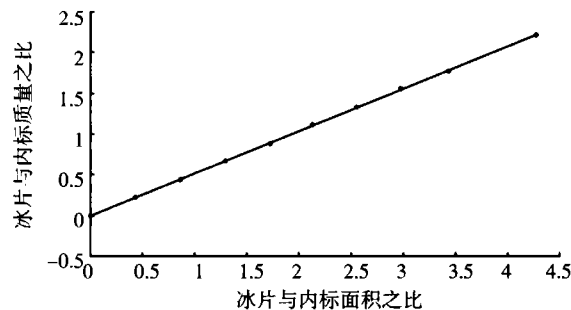


图3 冰片的线性关系

### 2.2 精密度

进样配制好的人丹溶液, 每次 1  $\mu\text{L}$ , 并用 1.5 中公式计算冰片的百分含量, 并且计算平均含量、标准偏差、变异系数。冰片含量测定的精密度结果如表 1 所示。

表1 人丹中冰片含量测定的精密度

冰片的含量/%						平均含量/%	标准偏差(SD)	变异系数(RSD)/%
3.30	3.23	3.22	3.28	3.28	3.31	3.27	0.0369	1.13

### 2.3 回收率

在 5 份人丹的溶液中加入不同质量的冰片标准品, 在本实验的色谱条件下测定回收率。测定结果如表 2 所示。

表2 冰片的回收率

原始量/g	加入量/g	测量值/g	回收率/%	平均回收率/%
0.0040	0.0178	0.0214	98.1	96.2
0.0041	0.0224	0.0258	97.2	
0.0042	0.0162	0.0193	95.0	
0.0038	0.0121	0.0149	94.1	
0.0043	0.0256	0.0289	96.7	

### 2.4 几种中成药中的冰片的含量

除了人丹, 也测定了西瓜霜片、牛黄解毒丸中冰片的含量, 如表 3 所示。

表3 几种中成药中冰片含量

药品	龙虎人丹	西瓜霜润喉片	牛黄解毒丸
平均含量/%	3.27	0.32	0.92

## 3 结论

溶胶-凝胶气相色谱柱热稳定性佳。实验结果表明, 分离效果好、分析结果准确。整个实验方法简单易行, 为冰片提供了一种新的可靠的分析方法, 也为溶胶-凝胶色谱柱的应用开辟了新的领域。

### [参考文献](References)

- [1] 聂少平, 王远兴, 谢明勇, 等. 气相色谱法测定八味锡类散中龙脑的含量[J]. 中成药, 2004, 26(1): 80-82.  
NIE Shaoping, WANG Yuanxing, XIE Mingyong, et al. Determination of the contents of the borneol in bawei xilei powder by gas chromatography[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2004, 26(1): 80-82. (in Chinese)

- [2] 丁雅韵, 谢梦峡, 陈世忠. 舒心平中龙脑及异龙脑质量分数的气相色谱定量测定[J]. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2002, 38(6): 782-785.  
DING Yayun, XIE Mengxia, CHEN Shizhong. Quantitative analysis of the borneol and isoborneol in chinese medicine shuxin-ping by GC and GC-MS[J]. Journal of Beijing Normal University: Natural Science Edition, 2002, 38(6): 782-785. (in Chinese)
- [3] 阎正, 刘树彬, 葛旭升, 等. 毛细管气相色谱法快速测定中成药橡胶膏剂中樟脑、薄荷脑、冰片[J]. 河北大学学报: 自然科学版, 2001, 21(3): 291-295.  
YAN Zheng, LIU Shubin, GE Xusheng, et al. Quick determination of camphora, mentholum, borneolum in traditional chinese rubber electuary medicine with capillary gas chromatography[J]. Journal of Hebei University: Natural Science Edition, 2001, 21(3): 291-295. (in Chinese)
- [4] 徐辉, 徐莹. 毛细管气相色谱法测定防霉防蛀片剂中的有效成份[J]. 农药科学与管理, 2002, 23(2): 10-11, 16.  
XU Hui, XU Ying. Analysis of active ingridients for control of mildew and insect in pharmaceutical-tablet by capillary gas chromatography[J]. Pesticide Science and Administration, 2002, 23(2): 10-11, 16. (in Chinese)
- [5] 张玉杰, 张建军, 邵爱新. 气相色谱法测定几种成药中冰片、薄荷醇含量[J]. 时珍国医国药, 1998, 9(4): 316-317.  
ZHANG Yujie, ZHANG Jianjun, SHAO Aixin. Determination of the contents of borneol and menthol in some chinese patent medicine by GC[J]. LI Shizhen Medicine and Materia Medica Research, 1998, 9(4): 316-317. (in Chinese)
- [6] WANG D X, CHONG S L, MALIK A. Sol-gel column technology for single-step deactivation, coating, and stationary-phase immobilization in high-resolution capillary gas chromatography[J]. Anal Chem, 1997, 69(22): 4566-4576.
- [7] 王东新, MALIK A. 溶胶凝胶毛细管气相色谱柱热稳定性的考察[J]. 分析化学, 2003, 31(4): 467-471.  
WANG Dongxin, MALIK A. The inspection of the thermostability of the sol-gel capillary column in gas chromatography[J]. Chinese J Anal Chem, 2003, 31(4): 467-471. (in Chinese)
- [8] 王东新, MALIK A. 溶胶-凝胶法制备用于分离极性有机化合物的毛细管气相色谱柱[J]. 色谱, 2002, 20(3): 279-282.  
WANG Dongxin, MALIK A. Preparation of capillary gas chromatographic columns for separation of polar organic compounds by sol-gel method[J]. Chinese J Chromatogr, 2002, 20(3): 279-282. (in Chinese)
- [9] 王东新, 周耀明, 陈维. 溶胶-凝胶毛细管柱气相色谱法直接测定萘乙酸[J]. 分析仪器, 2003(3): 35-37.  
WANG Dongxin, ZHOU Yaoming, CHEN Wei. Direct determination of naphthylacetic acid by GC with sol-gel capillary column[J]. Analytical Instrumentation, 2003(3): 35-37. (in Chinese)
- [10] 王东新. 溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱测定电热蚊香中的有效成分[J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2002, 2(3): 70-73.  
WANG Dongxin. Determination of prallethrin in electrothermal mosquito-repellent incense by adopting sol-gel capillary gas chromatography[J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition, 2002, 2(3): 70-73. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]