

冠心苏合丸中挥发性组分的分析及主成分冰片的测定

回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 朱永强, 刘晓媛

(鞍山师范学院 化学系, 辽宁 鞍山 114005)

摘要: 采用同时蒸馏-萃取法提取冠心苏合丸中的挥发性组分, 测得两种冠心苏合丸中的挥发性组分含量分别为 14% 和 9.8%。利用 GC-MS 方法对两种冠心苏合丸所得的挥发性组分进行分析, 通过检索 NIST98 谱图库, 并结合标准谱图库和有关文献, 从冠心苏合丸的挥发性组分中分别确定出 14、19 种化学成分, 分别占挥发性组分总检出量的 97.24% 和 98.76%。用峰面积归一化法, 得出各化学成分在挥发性组分中的相对百分含量。主要挥发性组分是冰片。并采用气相色谱法对冠心苏合丸中冰片的含量进行了测定冰片质量浓度在 1.0~5.0 mg/mL 范围内成良好的线性关系, 冰片的平均回收率为 98%~106%。

关键词: 同时蒸馏-萃取法; 冠心苏合丸; 挥发性组分; 气相色谱-质谱; 冰片

中图分类号: O657.63; R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2004)05-0114-04

Analysis of Volatile Components and Determination of Borneol in Guanxinsuhe Pills

HUI Rui_hua, HOU Dong_yan, LI Tie_chun, ZHU Yong_qiang, LIU Xiao_yuan

(Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114005, China)

Abstract: Simultaneous distillation-extraction(SDE) was used for the extraction of volatile components in Guanxinsuhe pills. The total volatile oil yield was 14% and 9.8% in sample 1 and sample 2, respectively. Based on the NIST spectra database, 14 chemical components and 19 chemical components were identified in the two samples by GC-MS respectively. The contents of the identified compounds make up 97.24% and 98.76% of the total volatile substances in these two samples respectively. After normalization of peak areas, the relative contents of the identified compounds were obtained, of which the major component was found to be borneol. The contents of borneol in Guanxinsuhe pills were then determined by the gas chromatographic method. A good linear relationship between the peak area ratio and concentration was observed. The average recovery rate of borneol is 98%~106%.

Key words: Simultaneous distillation-extraction(SDE); Guanxinsuhe pills; Volatile components; GC-MS; Borneol

冠心苏合丸为深棕色至棕褐色的大蜜丸, 气芳香, 味苦, 凉。它是由冰片(borneol)、乳香(resena boswellia)、檀香(lignum santali albi)、苏合香(styrax)、青木香(radix aristolochiae)五味药材组方而成, 其中主要有效成分为冰片和苯甲酸苄酯。具有理气宽胸, 止痛之功效, 临床用于治疗心绞痛、胸闷、憋气等病症^[1]。该制剂的五味药材均含挥发性成分, 对该药挥发性成分的研究有气相色谱-傅立叶变换红外光谱(GC-FTIR)法^[2]、气相色谱-质谱法^[3], 但样品的前处理采用索氏提取法却存在一定缺陷。本文采用同时蒸馏萃取法^[4,5]提取冠心苏合丸的挥发性组分, 收率分别为 14% 和 9.8%。采用气相色谱-质谱方法对挥发性组分进行分离, 通过检索 NIST98 谱图库, 并且结合标准质谱谱图和相关文献^[6-8], 分别确认了 14 种、19 种化学成分, 分别占冠心苏合丸中挥发性组分总检出量的 97.24% 和 98.76%。运用峰面积归一化法求得各化学成分在挥发性组分中的相对百分含量, 同时还采用气相色谱法分别对购于两个厂家生产的冠心苏合丸中冰片的含量进行了测量。通过实验表明, 方法易行, 结果令人满意。

收稿日期: 2003-09-03; 修回日期: 2004-06-12

基金项目: 辽宁省教育厅科学技术基金资助课题(2024201050)

作者简介: 回瑞华(1945-), 女, 辽宁海城人, 教授。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

HP6890_5973 型气相色谱- 质谱仪; GC_14B 型气相色谱仪(日本岛津公司); 同时蒸馏- 萃取 (SDE) 装置(自制); R2_201 型旋转蒸发器(上海中科机械研究所); 无水硫酸钠(分析纯); 冠心苏合丸 (某中药制药有限公司样品 1 和某制药集团有限责任公司样品 2); 内标: 正十五烷(色谱纯); 所用试剂均为分析纯。

1.2 挥发性组分的提取

取切薄片的冠心苏合丸 100 g, 加适量去离子水浸泡 24 h, 然后将其移入圆底烧瓶中, 接在同时蒸馏萃取装置(SDE)的一端, 控制温度保持沸腾。另取 100 mL 乙醚装入单颈圆底烧瓶中, 再加入几粒沸石, 接在 SDE 装置的另一端, 恒温加热萃取烧瓶, 当两相达到平衡后开始计时, 提取 5 h, 所得冠心苏合丸挥发性组分的乙醚萃取液, 加入无水硫酸钠干燥过夜, 然后用旋转蒸发仪浓缩得具有特殊芳香气味的透明液体, 收率为 14% 和 9.8%。

1.3 气相色谱- 质谱测定条件

气相色谱条件: 色谱柱: HP_5(30 m×0.25 mm×0.25 μm) 弹性石英毛细管柱; 程序升温: 初温 60 ℃, 以 5 ℃/min 升至 200 ℃; 进样口温度: 230 ℃; 载气为 He 气, 载气流量 1 mL/min; 进样量: 0.2 μL; 分流比: 80: 1。

质谱条件: 离子源为 EI 源; 离子源温度: 200 ℃; 接口温度: 230 ℃; 四极杆温度: 150 ℃; 电子能量: 70 eV; 倍增器电压: 1 345 V; 发射电流 34.6 μA, 扫描范围 20~ 500 u; 溶剂延迟: 3 min。

1.4 对照品溶液和内标溶液的制备

对照品溶液的制备: 精密称取冰片对照品 0.252 4 g, 置 25 mL 容量瓶中, 加乙酸乙酯至刻度, 配成 10 mg/mL 冰片的溶液, 备用。

内标溶液的制备: 精密称取正十五烷 0.181 4 g, 置 25 mL 容量瓶中, 加乙酸乙酯至刻度, 摇匀。

1.5 测定冰片含量的气相色谱条件

色谱柱: DB_WAX(30 m×0.53 mm×1 μm); 柱温: 100 ℃; 进样口温度: 150 ℃; FID 检测器温度: 140 ℃; 载气: 高纯 N₂, 流速 2 mL/min; 氢气 55 kPa; 空气 50 kPa; 灵敏度: 102; 衰减: 0。

1.6 实验步骤

定性分析: 取冠心苏合丸的挥发油 0.2 μL, 用气相色谱- 质谱进行分析鉴定。通过 G1701BA 化学工作站数据处理系统, 检索 NIST98 谱图库, 并且与美国《EPA/ NIH》质谱图集的标准谱图进行对照, 再结合有关文献[9, 10] 进行人工谱图解析, 确认冠心苏合丸挥发性组分的化学成分。

相对百分含量的测定: 按峰面积归一化法进行定量分析, 求得各化学成分在挥发性组分中的相对百分含量。

2 结果与讨论

2.1 结果

按前述实验步骤进行实验, 冠心苏合丸的挥发性组分的总离子流图见图 1, 化学成分及相对百分含量列入表 1。

由表 1 可知在冠心苏合丸挥发性组分中, 除冰片外, 从样品 1 中检索到了乳香的代表成分乙酸辛酯, 1_辛醇; 檀香的代表成分 α_檀香醇; 苏合香的

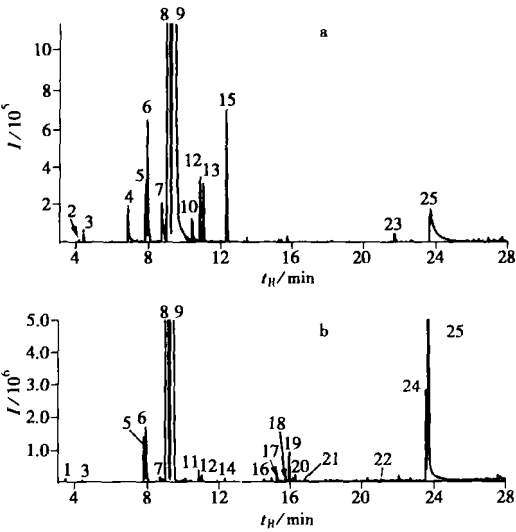


图 1 冠心苏合丸样品 1(a) 和样品 2(b) 的挥发性组分的总离子流图
Fig.1 Total ion chromatogram of volatile oil in Guanxinsuhe pill 1(a) and 2(b)

代表成分苯甲酸苄酯; 青木香的代表成分茨烯, 乙酸冰片酯, 异甲酸冰片酯; 但从样品 2 中仅检索到了苏合香的代表成分苯甲酸苄酯; 青木香的代表成分苏合香烯, 茨烯, 却没有檀香和乳香的代表成分。

表 1 冠心苏合丸挥发性化学成分分析结果
Table 1 Identified volatile components in Guanxinsuhe pills

No	t/min	Compound	Formula	M _r	Relative content /%		Similarity /%	
					(1)	(2)	(1)	(2)
1	3.50	Styrene(苏合香烯)	C ₈ H ₈	104	—	0.14	—	94
2	4.17	2,6,6-Trimethyl_bicyclo[3,1,1]hept_2_ene (2,6,6_三甲基_双[3,1,1]庚_2_烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.02	—	94	—
3	4.41 4.43	Camphene(茨烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.07	0.06	97	95
4	6.89	1-Octanol(1_辛醇)	C ₈ H ₁₈ O	130	0.50	—	91	—
5	7.85	1,5,5-Trimethyl_bicyclo[2,2,1]heptan_2_ol (1,5,5_三甲基双[2,2,1]庚_2_醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.52	1.35	80	96
6	7.96	Exo_fenchol(外_小茴香醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.31	1.79	97	96
7	8.75	1,7,7-Trimethyl_bicyclo[2,2,1]heptan_2_one (1,7,7_三甲基双环[2,2,1]庚_2_酮)	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.87	0.21	98	97
8	9.18 9.20	Isoborneol(异冰片)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	36.10	30.61	95	91
9	9.50 9.56	Borneol(冰片)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	53.82	42.16	89	94
10	10.43	Acetic acid, octylester(乙酸辛酯)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	0.30	—	91	—
11	10.81	Acetic acid, decylester(乙酸癸酯)	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	—	0.30	—	94
12	10.87 10.89	1,7,7-Trimethyl_bicyclo[2,2,1]heptan_2_ol, formate (1,7,7_三甲基_双环[2,2,1]庚_2_醇, 甲酸酯)	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	182	0.56	0.18	91	91
13	11.08	Isobornyl formate(异甲酸冰片酯)	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	182	0.46	—	91	—
14	12.35	1,7,7-Trimethyl_bicyclo[2,2,1]hept_2_yl ester acetic acid (1,7,7_三甲基双环[2,2,1]庚_2_基乙酸酯)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	—	0.09	—	98
15	12.37	Bornyl acetate(乙酸冰片酯)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	1.41	—	96	—
16	14.97	1,1,5,5-Tetramethyl_1,3,4,5,6,7-hexahydro_2H_2,4a_meth_anoaphthalene(1,1,5,5_四甲基1,3,4,5,6,7_六氢化_2H_2,4a_亚甲基萘)	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0.09	—	99
17	15.76	Caryophyllene(石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0.19	—	99
18	15.96	9,10-Dehydro_isolongifolene(9,10_脱氢异长叶烯)	C ₁₅ H ₂₂	202	—	0.79	—	82
19	16.16	1_(1-Buten_3_yl)_4_pentyl_benzene(1_丁烯_3_基)_4_戊基苯	C ₁₅ H ₂₂	202	—	0.11	—	80
20	16.32	8,9-Dehydro_neoisolongifolene(8,9_脱氢新异长叶烯)	C ₁₅ H ₂₂	202	—	0.20	—	89
21	16.82	4,5,9,10-Dehydro_isolongifolene(4,5,9,10_脱氢异长叶烯)	C ₁₅ H ₂₀	200	—	0.07	—	93
22	21.09	Copaene(烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0.07	—	95
23	21.73	. α. _Santalol(. α. _檀香醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.07	—	91	—
24	23.58	1,1,7,7a-Tetramethyl_1,1a,4,5,6,7,7a,7b-octahydro_2H_cyclopropanaphthalene_2_one(1,1,7,7a_四甲基_1,1a,4,5,6,7,7a,7b_八氢化_2H_环丙基萘_2_酮)	C ₁₅ H ₂₂ O	218	—	2.98	—	91
25	23.71 23.76	Benzyl benzoate(苯甲酸苄酯)	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212	1.23	17.37	98	94

2.2 冰片的定量分析^[11, 12]

2.2.1 标准曲线、精密度与回收率 精密量取对照品溶液 1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0 mL, 分别置于 10 mL 量瓶中, 各加内标 2.0 mL, 加乙酸乙酯稀释至刻度, 摇匀。取 1 μL 注入气相色谱仪, 以冰片质量浓度(mg/mL) 为横坐标, 冰片与内标物的色谱峰面积比为纵坐标, 得回归方程:

$y=0.7434x-4.631\times10^{-2}, r=0.9996$

结果表明, 冰片在 1.0~ 5.0 mg/mL 范围内其质量浓度与冰片对内标物的色谱峰面积比值成良好的线性关系。每份标液重复进样 9 次, 结果 RSD 小于 0.81%, 表明精密度较高。

精确称取 0.2 g 样品 1 及样品 2, 分别加入冰片对照品 16.0 mg, 做加标回收率实验, 结果回收率为 98%~ 106%, 表明准确度较高。

2.2.2 样品测定 分别取样品 1 及样品 2 每丸 1.180 g 各精密称定 0.2 g, 置于 10 mL 量瓶中, 加乙酸乙酯适量振摇, 精密加入内标溶液 2 mL, 加乙酸乙酯稀释至刻度, 摇匀, 静置, 取上清液 1 μL, 注入气相色谱仪, 重复进样 9 次, 以内标法计算结果; 共测 4 个批号样品 1(1)、1(2)、2(1)、2(2), 测得

每丸样品中冰片质量分别为: 90. 5、92. 1、13. 6、12. 7 mg。

2 3 结 论

由分析的结果可知, 从两种冠心苏合丸提取的挥发性组分中确认的化学成分是否涵盖五味中药材具有的代表性成分, 可以很方便地对冠心苏合丸进行药品质量监控和真伪鉴别。某制药集团有限责任公司冠心苏合丸(样品 2)的挥发性组分中的化学成分不能涵盖五味中药材所具有的代表性成分。

某中药制药有限公司和某制药集团有限责任公司两个厂家生产的冠心苏合丸中冰片平均含量分别为: 91. 3 mg/pill, 13. 2 mg/pill。药典中规定冠心苏合丸中冰片含量应在 80~ 120 mg/pill。可见, 两个厂家生产的冠心苏合丸质量相差甚远, 我国药品质量检测工作尚需加强。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 544- 545.
- [2] 邱宁婴, 何 华, 陈玉书, 等. 气相色谱- 傅立叶变换红外光谱技术应用于冠心苏合丸中挥发性成分分析[J]. 分析化学, 1995, 23(3): 273- 275.
- [3] 有机质谱专业委员会. 现代有机质谱技术及应用[M]. 北京: 中国公安大学出版社, 1999. 404- 406.
- [4] 回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯. 苦杏仁挥发油化学成分的微波- 同时蒸馏萃取 GC- MS 分析[J]. 分析测试学报, 2003, 22(1): 55- 57.
- [5] 回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 等. 黄柏挥发性化学成分分析[J]. 分析化学, 2001, 29(3): 361- 364.
- [6] HELLER S R, MILNE G W A. EPA/NIH mass spectral database: V1- 4[M]. Washington: US Government Printing Office, 1978.
- [7] 江苏新医学院. 中药大辞典(附编)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1979. 395- 587.
- [8] 施钧慧, 汪聪慧. 香料质谱图集[Z]. 北京: 中国质谱学会, 1992.
- [9] 刘应泉, 谭洪根. 天仙藤与青木香挥发油的 GC- MS 分析[J]. 中国中药杂志, 1994, 19(1): 34- 36.
- [10] 卢宪伟, 王 琪, 李胜群, 等. 气质联用法分析炮制对乳香挥发油的影响[J]. 中成药, 1996, 18(11): 20- 22.
- [11] 汤玮琨. 冠心苏合丸含量测定方法的研究[J]. 中草药, 2001, 32(7): 610- 611.
- [12] 何 华, 邱宁婴, 王 敏, 等. 毛细管气相色谱法测定冠心苏合丸中有效成分的含量[J]. 药学进展, 2002, 26(5): 290- 292.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析试验室》技术期刊

国内统一刊号: CN11- 2017/TF

国际 CODEN 码: FENSE4

国外代号: BM848

国际标准刊号: ISSN 1000- 0720

邮发代号: 82- 431

广告经营许可证: 京西工商广字第 0038 号

《分析试验室》是中文核心期刊, 双月刊, 国内外公开发行。1982 年创刊, 目前已成为我国著名的分析化学专业刊物。影响遍及冶金、地质、石油化工、环保、药物、食品、农业、商品检验和海关等社会各行业及各学科领域。《分析试验室》以突出创新性和实用性为办刊宗旨, 作者来自全国各行业的生产、科研第一线; 在国际上常年被“CA”等国内外多家检索数据库、文摘收录, 影响因子连续多年列化学类前列。本刊常设“研究报告”、“研究简报”、“仪器装置与设备”等栏目。“定期评述”栏目系统发布特邀知名专家学者撰写的国内外分析化学各领域的综合评述, 连续跟踪学术发展前沿。“国际会议”栏目每期介绍影响广泛的分析化学领域国际学术交流会议。2004 年新设“特邀专家评论”, 聚焦当前科研重点、难点、热点。

《分析试验室》每期定价 10 元, 全年 12 期, 120 元。

全国各地邮局征订, 邮发代号 82- 431。漏订的读者可直接与编辑部联系。

编辑部地址: 北京新街口外大街 2 号

邮编: 100088; 电话: 010- 82013328

E-mail: analysislab@ 263. net