

# 毛细管气相色谱法测定青蒿及青蒿油中石竹烯和樟脑的含量

刘亚梅<sup>1</sup>, 蒲旭峰<sup>2\*</sup>, 张 良<sup>2</sup>

(1. 成都中医药大学, 四川 成都 610075; 2. 成都市药品检验所, 四川 成都 610045)

**摘要:** 目的 建立测定青蒿药材及不同提取方法所得青蒿油中石竹烯和樟脑含量的方法。方法 采用毛细管气相色谱法, 色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱 (30 m × 0.53 mm, 1.5 μm); 载气为氮气; 十三烷为内标物; 程序升温, 检测器温度 270 °C; N<sub>2</sub> 流速 3 ml·min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 流速 35 ml·min<sup>-1</sup>, 空气流速 300 ml·min<sup>-1</sup>, 尾吹气 N<sub>2</sub> 流速 30 ml·min<sup>-1</sup>。结果 石竹烯、樟脑与内标物十三烷能达到良好分离, 线性范围 0.049 ~ 0.490 ng; 青蒿药材中樟脑的加样回收率为 97.21% (RSD = 0.79%), 石竹烯为 100.38% (RSD = 0.73%), 青蒿油中樟脑的加样回收率为 98.89% (RSD = 1.09%), 石竹烯为 100.61% (RSD = 0.87%)。结论 所建方法灵敏、准确、重复性好, 可用于青蒿药材及青蒿油的质量控制。

**关键词:** 青蒿; 青蒿油; 石竹烯; 樟脑; 毛细管气相色谱法

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 1006-0103(2007)02-0218-03

## Determination of camphor and caryophyllene in *Artemisia Annua* L. and *Herba Artemisiae Annuae* oil by capillary GC

LU Ya - mei<sup>1</sup>, PU Xu - feng<sup>2\*</sup>, ZHANG L iang<sup>2</sup>

(1. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610072, China; 2. Chengdu Institute Control for drug, Chengdu 610045, China)

**Abstract:** **OBJECTIVE** To establish a method for GC determination of camphor and caryophyllene in *Artemisia annua* L. and *Herba Artemisiae annuae* oil. **METHODS** Capillary GC was adopted. The internal standard method was employed with tridecane as internal standard; the GC system consisted of Agilent GC - 6890 with a flame ionization detector, HP - 5 capillary column (30 m × 0.53 mm, 1.5 μm), nitrogen as the carrier gas, temperature programming, detector temperature 270 °C, N<sub>2</sub>: 3 ml·min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>: 35 ml·min<sup>-1</sup>, air: 300 ml·min<sup>-1</sup>, made up (N<sub>2</sub>): 30 ml·min<sup>-1</sup>. **RESULTS** Camphor and caryophyllene could be separated well under the chromatographic conditions. The linear range was from 0.049 ng to 0.490 ng. The mean recovery of caryophyllene in *Artemisia annua* L. was 97.21% with RSD of 0.79% and that of camphor was 100.38% with RSD of 0.73%, respectively. While that of *Herba Artemisiae annuae* oil was 98.89% with RSD of 1.09% and that of camphor was 100.61% with RSD of 0.87%, respectively. **CONCLUSION** The method is sensitive, accurate, and has good repeatability, which can be used to control the quality of *Artemisia annua* and *Herba Artemisiae annuae* oil.

**Key words:** *Artemisia annua* L.; *Herba Artemisiae annuae* oil; Camphor; Caryophyllene; Capillary gas chromatography

CLC number: R917

Document code: A

Article ID: 1006-0103(2007)02-0218-03

青蒿为菊科植物黄花蒿 *Artemisia annua* L. 的干燥地上部分, 临床用于治疗暑邪发热、阴虚发热、疟疾、黄疸等病症。青蒿中含有多种活性成分, 开发较好的是青蒿素及其衍生物, 是治疗疟疾的一线药物。开青蒿的另一类有效成分青蒿挥发油具有解热、抗菌、抗氧化、抗肿瘤、诱导肝细胞凋亡等药理作用<sup>[1,2]</sup>; 临床用于治疗皮肤病、慢性支气管炎、发热等疾病<sup>[1]</sup>, 疗效较好。有文献采用 GC - MS 分析, 证明青蒿油主要含肉桂酸苜酯、石竹烯、匙叶桉油醇、- 芹子烯、香橙烯等成分<sup>[3]</sup>。我们曾采用 GC - MS 分析, 鉴定出 28 种成分, 其中石竹烯和樟脑为挥发油中主要成分, 两者占挥发油总量的 14% 左右。

现建立毛细管柱气相色谱法测定青蒿药材及青蒿油中石竹烯和樟脑的含量, 为青蒿药材、青蒿油及其制剂提供有效的质量控制方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

6890 气相色谱仪 (美国 Agilent); Helium 工作站 (美国惠普)。石竹烯对照品 (Signa 公司, 纯度 > 98.5%, 批号: 13405069); 樟脑对照品 (中国药品生物制品检定所, 批号: 747 - 200106); 十三烷 (GC 级, 纯度 > 99.5%, 天津市光复精细化工研究所)。青蒿药材来源于重庆酉阳青蒿种植基地, 经

作者简介: 刘亚梅, 女, 正攻读药剂学专业的硕士学位。

\* 通讯作者 (Correspondent author), E - mail: pxf68@263.net

笔者鉴定为菊科植物黄花蒿 *Artemisia annua* L. 的干燥地上部分。

## 1.2 方法与结果

**1.2.1 青蒿油的制备** 称取 200 g 青蒿药材,置 3 L 圆底烧瓶中,加入 10 倍量水,蒸馏 5 h,用挥发油提取器收集挥发油,分离,冷冻脱水,即为蒸馏法制备的青蒿油。称取 700 g 青蒿药材,置 5 L 萃取器中,萃取 5 h,萃取压力 20 MPa,萃取温度 35 ;分离釜 压力 6 MPa,温度 60 ;分离釜 压力 6 MPa,温度 60 ;CO<sub>2</sub> 平均流量 25 L·h<sup>-1</sup>,收集分离釜中油类成分,即为超临界提取法制备的青蒿油。称取 10 g 青蒿药材,置 100 ml 锥形瓶中,加入 50 ml 正己烷 - 异丙醇 (1:3) 混合溶剂,加热回流 30 min,取出,放冷,过滤,滤液转移至旋转蒸发仪中,低温蒸去溶剂,收集油类成分,即为溶剂提取法制备的青蒿油。

**1.2.2 溶液的制备** 取十三烷适量,精密称定,加正己烷 - 异丙醇 (1:3) 混合溶剂制成 1 mg·ml<sup>-1</sup> 的内标溶液。取石竹烯、樟脑对照品适量,精密称定,加正己烷 - 异丙醇 (1:3) 混合溶剂,制成分别含石竹烯、樟脑各约 1 mg·ml<sup>-1</sup> 的对照品贮备液。精密量取贮备液 2 ml 和内标溶液 2 ml,置 10 ml 量瓶中,加正己烷 - 异丙醇 (1:3) 混合溶剂定容,摇匀即得对照品混合溶液。精密称取 2 g 青蒿药材粗粉,置锥形瓶中,精密加入 10 ml 正己烷 - 异丙醇 (1:3) 混合溶剂,称重,水浴回流 30 min,放冷,补足减失的重量,再精密加入内标溶液 2 ml,离心,取上清液作为青蒿药材供试品溶液。取 20 mg 青蒿油样品,精密称定,置 10 ml 量瓶中,再精密加入 2 ml 内标溶液,用正己烷 - 异丙醇 (1:3) 混合溶剂定容,摇匀后作为青蒿油供试品溶液。

**1.2.3 色谱条件与系统适用性试验** Agilent HP - 5 石英毛细管柱 (30 m × 0.53 mm, 1.5 μm)。程序升温,初温 100 ,以 10 ·min<sup>-1</sup> 升温至 190 ,保持 5 min,再以 10 ·min<sup>-1</sup> 升温至 250 ,保持 10 min;检测器温度 270 ;气化室温度 270 。氮气流速 3 ml·min<sup>-1</sup>,空气流速 300 ml·min<sup>-1</sup>,氢气流速 35 ml·min<sup>-1</sup>。供试品及对照品混合溶液在上述色谱条件下进样各 1 μl 测定,色谱图见图 1。其中樟脑、石竹烯及内标物十三烷相互间的分离度均大于 1.5,理论塔板数按上述 3 种成分峰计算分别为 2.258 × 10<sup>5</sup>、3.078 × 10<sup>5</sup> 和 3.673 × 10<sup>5</sup>。

**1.2.4 线性关系考察** 精密吸取对照品贮备液 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 ml,分别置 10 ml 量瓶中,加入 2.0 ml 内标溶液,用正己烷 - 异丙醇 (1:3) 混合溶剂定容,摇匀。分别吸取 1 μl,进样,由对

照品进样量 ( $X$ ) 与对照品和内标物的峰面积比值 ( $Y$ ) 进行回归计算。樟脑的标准曲线方程为:  $Y = 4.113X - 2.4 \times 10^{-3}$  ( $r = 0.9996$ ),进样量在 0.0525 ~ 0.5250 ng 范围内线性关系良好;石竹烯的标准曲线方程为:  $Y = 4.6051X + 5 \times 10^{-4}$  ( $r = 0.9998$ ),进样量在 0.049 ~ 0.49 ng 范围内线性关系良好。

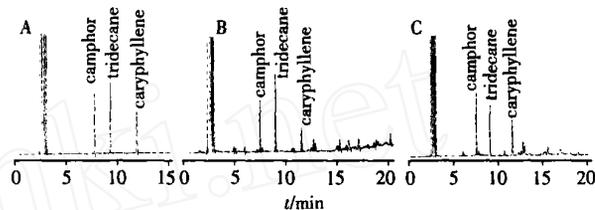


图 1 对照品 (A)、青蒿药材 (B) 及青蒿油 (C) 溶液的气相色谱图  
Fig 1 GC chromatograms of control solution (A), *Artemisia annua* L. solution (B) and *Herba Artemisiae annuae* solution (C)

**1.2.5 精密度试验** 樟脑、石竹烯与内标物峰面积比值计算的  $RSD$  分别为 0.73% 和 0.48%,表明仪器精密度良好。

**1.2.6 重复性试验** 取同一批青蒿药材样品 5 份,平行提取,测定,计算得樟脑、石竹烯含量的  $RSD$  分别为 0.71%、1.22% ( $n = 5$ );另取同一批青蒿油样品 5 份,平行测定,计算得樟脑、石竹烯含量的  $RSD$  分别为 0.69%、1.09% ( $n = 5$ )。

**1.2.7 稳定性试验** 取供试品溶液,分别在制备后 0、1、2、4、8 h 进样测定,青蒿药材供试品溶液中樟脑、石竹烯与内标物峰面积比值的  $RSD$  为 0.26%、0.34%;青蒿油供试品溶液中樟脑、石竹烯与内标物峰面积比值的  $RSD$  为 0.17%、0.40%。结果表明两种溶液在 8 h 内稳定。

**1.2.8 回收率试验** 精密量取 20 ml 对照品贮备液,置 50 ml 量瓶中,加正己烷 - 异丙醇 (1:3) 混合溶剂定容,作为备用对照品溶液。取已测得含量的青蒿油样品 9 份,各约 10 mg,精密称定,分别加入备用对照品溶液 2.0、2.0、2.0、2.5、2.5、2.5、3.0、3.0、3.0 ml;其余按“1.2.2 项下操作,测得樟脑的加样回收率为 98.89% ( $RSD = 1.09\%$ ),石竹烯的为 100.61% ( $RSD = 0.87\%$ )。另取青蒿药材样品 9 份,各约 1 g,加入 2.0、2.0、2.0、2.5、2.5、2.5、3.0、3.0、3.0 ml 对照品溶液;称重后,水浴回流 30 min,取出,放冷,补足减失的重量。离心,取上清液作为供试品溶液,测得樟脑加样回收率为 97.21% ( $RSD = 0.79\%$ ),石竹烯的为 100.38% ( $RSD = 0.73\%$ )。结果见表 1。

**1.2.9 样品的测定** 取 3 批药材,按“1.2.2 项下方法分别制备供试品溶液。在“1.2.3 项下,分别取供试品和对照品混合溶液 1 μl,进样。以

峰面积按内标法计算,樟脑的含量分别为 0.066%、0.060%、0.061%;石竹烯的含量分别为 0.031%、0.029%、0.029%。

取“1.2.2项下同一批青蒿药材(060301),按“1.2.1项方法制备3种青蒿油,按“1.2.2项下方法制备供试品溶液,在“1.2.3色谱条件下,分别取供试品溶液和对照品混合溶液 1 μl,进样。以峰面

表 1 回收试验的测定结果 (%)

No	<i>Artemisia annua</i> L.		<i>Herba Artemisiae annuae</i> oil	
	camphor	caryophyllene	camphor	caryophyllene
1	98.63	101.59	99.71	101.70
2	97.25	100.48	97.58	100.12
3	97.22	101.02	98.46	100.25
4	96.59	99.72	100.13	102.34
5	96.50	99.01	100.49	101.79
6	98.13	101.15	98.76	100.22
7	96.21	100.07	97.42	99.68
8	97.21	100.39	99.15	100.20
9	97.15	100.26	98.27	100.21
X	97.21	100.38	98.89	100.61
RSD	0.79	0.73	1.09	0.87

表 2 青蒿油中樟脑和石竹烯的含量测定结果

Table 2 Contents of camphor and caryophyllene in *Herba Artemisiae annuae* oil

Extraction method	Caryophyllene/%	Camphor/%
Steam extraction	10.5	4.6
Supercritical fluid extraction	7.5	2.1
Solvent extraction	8.1	2.4

积按内标法计算,樟脑和石竹烯含量结果见表 2。

## 2 讨论

在考察了薄荷脑、丹皮酚、月桂醇、十一烷、十四烷、十三烷后,只有十三烷的保留时间位于樟脑和石竹烯两对照品之间,且对其他峰无干扰,故选用十三烷作为内标物。文献中少见报道对青蒿药材及青蒿油某一或某几个主要成分进行含量测定。随着青蒿药材放置时间的延长,药材中的指标成分樟脑的含量会有所下降,因此,提取青蒿油最好选用新采收的药材。

我们对不同批次的青蒿药材进行了含量测定,结果表明,不同批次的药材含量存在差异,但药材所含主要成分差异不大。

## 参考文献:

- [1] 冯文宇,李丙元. 青蒿研究进展 [J]. 中草药, 1990, 21 (3): 38
- [2] Fabien Juteau, Veronique Masotti, Jean Marie Bessiere, et al. Antibacterial and antioxidant activities of *Artemisia annua* essential oil [J]. *Fitoterapia*, 2002, 73: 532 - 535.
- [3] 邱琴,崔兆杰,刘廷礼,等. 青蒿挥发油化学成分的 GC - MS 研究 [J]. 中成药, 2001, 23 (4): 278 - 280.
- [4] 孙晔,陈希,张蕙,等. 川产黄花蒿中桉油精、蒿酮、樟脑、石竹烯、氧化石竹烯含量的气相色谱法测定 [J]. 药物分析杂志, 2006, 26 (2): 239 - 241.

收稿日期: 2006 - 09

# HPLC测定盐酸帕罗西汀片的含量

陈束叶,李铜铃\*,张洁,张婷婷

(四川大学华西药学院,四川成都 610041)

摘要: 目的 测定盐酸帕罗西汀片的含量。方法 采用 HPLC法, C<sub>18</sub>柱,以甲醇 - 0.02 mol·L<sup>-1</sup> NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (60:40,磷酸调 pH4.0)为流动相,检测波长 295 nm。结果 回归方程为: A = 1.494 × 10<sup>4</sup> C + 1.653 × 10<sup>3</sup> (r = 0.9999),在 10 ~ 100 mg·L<sup>-1</sup> 的范围内,帕罗西汀浓度与峰面积之间线性关系良好,日内、日间的 RSD < 2%,平均回收率为 101.15% (RSD = 0.77%)。结论 所建方法准确、简便、检测成本低,可用于盐酸帕罗西汀片含量的测定。

关键词: 盐酸帕罗西汀; 高效液相色谱法; 含量测定

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 1006 - 0103(2007)02 - 0220 - 03

## Determination of Paroxetine hydrochloride in tablets by HPLC

CHEN Shu - ye, LI Tong - ling\*, ZHANG Jie, ZHANG Ting - ting

(West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

Abstract: OBJECTIVE To establish a new RP - HPLC method to determine the content of Paroxetine hydrochloride tablets

作者简介: 陈束叶 (1981 - ), 男, 正攻读生物药剂学专业的硕士学位。E - mail: shore - chen@163.com

\* 通讯作者 (Correspondent author)