

图 3 给出了透射率  $T$  随栅极长度  $kL_6$  变化的规律。图 3 中显示, 栅极长度的改变影响电子的相干性, 从而影响电子的透射率。因为电子波通过回路 6 时是一进一出, 所走的路程为  $2L_6$ , 因此  $T$  关于  $kL_6$  的变化周期为  $\pi$ 。随着上通道长度的增大, 金属环中 2 列电子波在汇合 B 处的相位差发生变化, 从而导致透射率波峰的移动, 但其振幅没有发生变化。当上通道长度满足  $kL = n\pi$ , 但  $L \neq L_2$  时, 波峰处于  $kL_6 = n\pi$  位置, 而波谷处于  $kL_6 = \frac{(2n+1)\pi}{2}$  位置。

图 3 当  $kL_2 = 2\pi, k\delta L = 0.2\pi$  时, 透射率  $T$  随  $kL_6$  的变化关系

Fig. 3  $T$  as functions of  $kL_6$  for  $kL_2 = 2\pi$  and  $k\delta L = 0.2\pi$

图 4 当  $kL = kL_2 = 2.1\pi$ , 透射率  $T$  随  $k\delta L$  的变化关系

Fig. 4  $T$  as functions of  $k\delta L$  for  $kL = kL_2 = 2.1\pi$

图 4 给出栅极在上通道不同位置处系统的透射率  $T$ 。图 4 表明, 尽管上、下通道的长度相同, 但由于栅极的存在, 电子的相干性将发生变化。当  $k\delta L = (2n+1)\pi, kL_6 = 0.1\pi$  时, 2 列电子波在汇合处 B 的相位差为  $2\pi$  的整数倍, 此时 2 列波发生相干干涉, 叠加后振幅达到最大, 出现 1 个波峰,  $k\delta L$  在  $(2n \pm \frac{1}{2})\pi$  附近则各存在 1 个波谷, 2 列电子波产生完全相消干涉。当  $k\delta L = 2n\pi$  时, 电子的透射率出现次波峰。随着  $L_6$  的增大, 以前在  $k\delta L = (2n+1)\pi$  处的波峰开始变小, 直至完全消失, 而次波峰上升为波峰。透射率随  $k\delta L$  呈现周期性变化, 周期为  $2\pi$ , 并且具有围绕  $n\pi$  的对称关系  $g(k\delta L) = g(n\pi \pm k\delta L)$ 。

由式(8)可知, 当上、下通道长度相等, 并且  $kL_2 = kL = n\pi$  时,  $T = 1$ , 此时无论如何改变  $L_6$  或  $\delta L$  的长度,

透射率都不发生变化,表明此时栅极对电子输运不产生影响,电子完全相干穿透。

### 3 结 论

通过控制介观金属环通道上的量子干涉晶体管栅极电压来改变  $L_6$  的长度,在节点处 2 列电子波相位差就会改变,波峰也随之移动,并出现有规律的周期性变化:当  $kL_6 = n\pi$  时,  $kL_2$  的周期由原来的  $2\pi$  变为  $\pi$ ;当  $kL_6 = \frac{2n+1}{2}\pi$  时,量子干涉晶体管不起作用;当  $kL_2 = kL = n\pi$  时,  $T=1$ 。

#### 附录:

当  $L_2, L_3, L_4$  同时为零时,此时图 1 等同于直接在直导线上添加一个量子干涉晶体管,  $L_6$  为连接直导线到量子干涉晶体管栅极 F 的导线距离。系统输运道中的反射系数  $a$ 、透射道中的透射系数  $g$  以及栅极上的驻波系数  $e$  满足

$$\begin{cases} 1+a = -e\sin(kL_6), \\ 1+a = g, \\ 1-a + iec\cos(kL_6) = g, \end{cases} \quad (10)$$

解得透射系数

$$g = \frac{2\sin(kL_6)}{2\sin(kL_6) + i\cos(kL_6)}. \quad (11)$$

由式(11)可得此时的透射率与文献[6]中的结论一致。

#### 参考文献:

- [1] WEBB R A, WASHBURN S, UMBACH C P, et al. Observation of  $h/e$  aharonov-bohm oscillations in normal-metal rings[J]. Phys Rev Lett, 1985, 54(25):2 696-2 699.
- [2] YACOBY A, HEIBLUM M, MAHALU D, et al. Coherence and phase sensitive measurements in a quantum dot[J]. Phys Rev Lett, 1995, 74(20): 4 047-4 050.
- [3] 阎守胜, 甘子钊. 介观物理[M]. 北京:北京大学出版社,1995.
- [4] WEES B J V, HOUTEN H V, BEENAKKER C W J, et al. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas[J]. Phys Rev Lett, 1988, 60(9):848-850.
- [5] XIA J B. Quantum waveguide theory for mesoscopic structures[J]. Phys Rev B, 1992, 45(7): 3 593-3 599.
- [6] 夏建白. 现代半导体物理[M]. 北京:北京大学出版社,2000.

(上接第 192 页)

#### 参考文献:

- [1] CHANG S S, ZADEH L A. Onfuzzy mapping and control[J]. IEEE Transl Systems Man and Cybernetics, 1972, 2(1): 30-34.
- [2] GOETSCHEL R, VOXMAN W. Topological properties of fuzzy number[J]. Fuzzy Sets and Systems, 1983, 10: 87-99.
- [3] DIAMOND P, KLOEDEN P. Metric Space of Fuzzy Set; Theory and Applications[M]. Singapore: Word Scientific, 1994.
- [4] LIU Min, LI Fa-chao, WU Cheng. Fuzzy metric based on the distance function of plane and its application in optimal scheduling problems [J]. Science in China(Series F), 2003, 46(3): 210-224.
- [5] 肖 钰, 李 华. 基于三角模糊数的判断矩阵的改进及其应用[J]. 模糊系统与数学, 2003, 17(2): 59-67.
- [6] YEN K K, GHOSH RAY S, ROIG G. A linear regression model using triangular fuzzy number coefficients[J]. Fuzzy Sets and Systems, 1999, 106: 167-177.
- [7] 吴从妍, 马 明. 模糊分析学基础[M]. 北京:国防工业出版社, 1991.
- [8] 刘旺金, 何家儒. 模糊数学导论[M]. 成都:四川教育出版社, 1992.

文章编号:1008-1542(2006)03-0209-05

# 毛细管气相色谱法测定银杏叶中萜内酯含量

刘红梅<sup>1</sup>,周庆霞<sup>2</sup>,杨文玲<sup>1</sup>

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018;2. 石家庄新奥燃气有限公司,河北石家庄 050810)

**摘要:**建立了对银杏萜内酯的毛细管气相色谱(CGC)分离条件,使萜内酯成分 BB,GA,GJ,GB,GC 获得良好分离。合理选择了内标物角鲨烷(SQ),理论计算并直接测定了银杏萜内酯的相对质量校正因子,且可靠性好。采用内标法定量测定了组分的含量。BB,GA,GB,GC 回收率分别为 92.8%,93.2%,92.4%,94.4%,5 种银杏萜内酯相对标准偏差为 2.9%,1.6%,2.2%,1.9%,1.9%。

**关键词:**毛细管气相色谱;银杏萜内酯;内标法

**中图分类号:**TQ460.7<sup>+</sup>2 **文献标识码:**A

## Determination of ginkgolides by capillary gas chromatography

LIU Hong-mei<sup>1</sup>, ZHOU Qing-xia<sup>2</sup>, YANG Wen-ling<sup>1</sup>

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Shijiazhuang Xin'ao Gas Company Limited, Shijiazhuang Hebei 050810, China)

**Abstract:** The optimum conditions of chromatograph separation were selected for the ginkgolides BB,GA,GJ,GB and GC. Selecting squalane (SQ) as an internal standard, the weight correction factors of ginkgolides were confirmed by measurement and theoretical calculation. The contents of the five ginkgolides were determined by internal standard method. The average recoveries of the method for BB,GA,GB and GC were 92.8%,93.2%,92.4% and 94.4%, RSD were 2.9%,1.6%,2.2%,1.9% and 1.9% respectively.

**Key words:** capillary gas chromatography; ginkgolide; internal standard method

银杏萜内酯为银杏叶和银杏叶提取物(GBE)中的主要药效成分,具有广泛的药理作用。GBE 中的萜内酯成分包括银杏内酯 A,B,C,J 和白果内酯,分别简称为 GA,GB,GC,GJ 和 BB。银杏萜内酯是血小板活化因子的特效拮抗剂,而血小板活化因子是引起许多疾病的重要因素,尤其是白果内酯在治疗神经系统疾病方面具有良好疗效。

目前,对银杏叶及 GBE 中萜内酯的分析国内外多采用高效液相色谱法(HPLC)<sup>[1~5]</sup>。一般采用示差折光(RI)和紫外(UV)检测器。但由于萜内酯在银杏叶和 GBE 及其制剂中的含量极低,在 RI 检测器下灵敏度较低,在 UV 检测器下萜内酯的吸收较弱,因此用 HPLC 进行定量分析的准确度、灵敏度、选择性和稳定性均较差。将银杏萜内酯衍生成三甲基硅醚衍生物后用气相色谱测定的报道<sup>[6]</sup>,重点介绍了银杏叶的前处理程序及萜内酯的气相色谱分离条件,但未对其进行定量测定。文献报道也有采用 HPLC-ESLD(蒸发光散射检测器)<sup>[7]</sup>、超临界流体色谱<sup>[8]</sup>、核磁共振法<sup>[9]</sup>进行测定,但因设备复杂、价格昂贵不易推广。近几年中国相继报道了用 GC-MS 测定银杏叶中萜内酯的文章<sup>[10,11]</sup>,文中所建立的方法未能检出银杏叶中萜内酯

GJ<sup>[10,11]</sup>和GC<sup>[11]</sup>。另外,定量分析采用加入标准物的外标工作曲线法<sup>[10]</sup>,作者所选择的标准物胆甾醇,在文中色谱条件下的保留行为与GJ相近或相同,因此不仅不能检出GJ,而且会对其他有效成分的定量结果造成较大的偏差。笔者所建立的GC-FID(氢火焰离子化检测器)分析银杏叶中萜内酯的方法,使萜内酯的成分BB,GA,GB,GC,GJ获得良好分离且分析周期短,选择了合适的内标物,测定并理论计算了萜内酯的相对质量校正因子,用内标法测定了银杏叶中萜内酯的含量,方法重现性、准确度良好,目前在国内外尚未见报道。

## 1 实验仪器和药品

无水乙醇、乙酸乙酯、丙酮、活性炭、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、双三甲基硅烷基三氟乙酰胺(BSTFA)、三甲基氯硅烷(TMCS),均为分析纯;标准品溶液: $\rho_{BB}$ 为1.511 mg/mL, $\rho_{GA}$ 为2.225 mg/mL, $\rho_{GB}$ 为3.121 mg/mL, $\rho_{GC}$ 为2.625 mg/mL,标准样品GA,GB,GC,BB从Sigma公司购得;内标溶液:1.000 mg/mL(角鲨烷/正己烷),角鲨烷(SQ)由Dikma公司购得。

硅胶净化柱:自制,将60~80目(180~250  $\mu\text{m}$ )DG-1硅胶1.2 g装入内径为6 mm的玻璃管中。

旋转蒸发器:RE-52,AAA,上海嘉鹏科技有限公司提供。

气相色谱仪:岛津GC-9A;WDL-95色谱工作站,大连伊利特科学仪器有限公司提供。

## 2 实验条件

气相色谱条件:色谱柱为SE-30毛细管气相色谱柱(30 m $\times$ 0.32 mm,0.4  $\mu\text{m}$ ),FID检测器,放大器灵敏度为 $10^{10}$ ;氮气流速为1.59 mL/min,氢气流速为70 mL/min,空气流速为450 mL/min,尾吹流速为70 mL/min;柱前压为147 kPa,分流比为50:1,检测器温度 $T_d=280$   $^{\circ}\text{C}$ ,进样器温度 $T_v=260$   $^{\circ}\text{C}$ ,升温程序为220  $^{\circ}\text{C}$ (2 min) $\xrightarrow{15$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280  $^{\circ}\text{C}$ (20 min)。

## 3 实验方法

称取2 g已干燥粉碎至20目(830  $\mu\text{m}$ )的银杏叶,装入250 mL的圆底烧瓶中,加入10%(体积分数,下同)的甲醇水溶液20 mL,在电热套内加热,回流1 h,抽滤,将抽滤后的液渣重新装入烧瓶,加入10%的甲醇水溶液10 mL,进行第2次回流,时间为30 min,然后抽滤,并用少量2%的甲醇水溶液洗涤银杏叶渣,将2次滤液合并,并用滤纸过滤。然后用乙酸乙酯萃取3次,用量分别为15,8,6 mL。将3次萃取的乙酸乙酯相合并,用旋转蒸发器蒸发至干,将浓缩物用2~3 mL的丙酮转移至一个干净比色管内,转移步骤需3次以上,直至丙酮没有颜色为止。转移时若样品难溶解,可在50  $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热,让样品完全溶解,然后将比色管中的丙酮稍加热并用热氮气吹干,再用0.3 mL无水甲醇溶解,用微量注射器取0.15 mL放到硅胶柱上,并用氮气吹干甲醇。然后用12 mL 7:3(体积比)的甲苯-丙酮溶液淋洗净化柱,将淋洗液收集到比色管中后用氮气吹干溶剂,加入70  $\mu\text{L}$ 内标溶液、250  $\mu\text{L}$  BSTFA和2.5  $\mu\text{L}$  TMCS,混合均匀后于120  $^{\circ}\text{C}$ 反应45 min,取出于室温下冷却,量取2  $\mu\text{L}$ 进入色谱仪分析。

## 4 色谱峰的定性

图1为银杏叶提取物经处理后的气相色谱图。其主要色谱峰BB,GA,GB与GC的保留时间与银杏萜内酯的标准样品相同。而GJ由于未购得标准样品,其方法是用文献值定性,即在相同色谱条件下将图1中GJ峰与文献[6]中GJ峰的保留时间相比较而定,由此确定图1色谱峰BB,GA,GJ,GB和GC的保留时间分别为7.29,18.6,19.26,20.87,21.85 min。

图1 银杏萜内酯气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of ginkgolides

## 5 定量方法

### 5.1 相对质量校正因子

1) 相对质量校正因子的理论计算 银杏萜内酯 GA, GJ, GB, GC 分子结构中均含有 20 个碳原子, 由 3 个内酯环、2 个戊烷环组成, 其差异是在 2 个戊烷环上羟基的数目和位置不同。白果内酯 BB 分子结构中含有 15 个碳原子, 由 3 个内酯环、1 个含羟基的戊环组成。将银杏萜内酯化合物衍生反应生成银杏萜内酯的三甲基硅醚衍生物, 根据有机分子中不同原子和不同基团对有效碳数的贡献<sup>[12]</sup>, 以角鲨烷为内标物, 利用有效碳数近似规律公式<sup>[12]</sup>, 计算相对质量校正因子。经计算, 银杏萜内酯的相对质量校正因子  $f_i$  如下:  $f_{GA} = 1.973$ ,  $f_{GB} = 2.233$ ,  $f_{GC} = 2.453$ ,  $f_{GJ} = 2.233$ ,  $f_{BB} = 2.226$ 。

2) 相对质量校正因子的测定 分别移取 BB, GA, GB, GC 标准溶液 0.5 mL, 置于比色管中, 用氮气将溶剂吹干, 加入 70  $\mu$ L 内标液, 再用氮气将溶剂吹干后, 加入 250  $\mu$ L BSTFA 和 2.5  $\mu$ L TMCS 混合均匀后于 120  $^{\circ}$ C 下反应 45 min。取出, 于室温下冷却, 取 2  $\mu$ L 进入色谱仪分析, 分别测出 BB, GA, GB, GC 的峰面积  $A_i$  以及内标物 SQ 峰面积  $A_s$ , 并根据标准品及内标物的加入量  $W_i$  和  $W_s$  利用公式<sup>[12]</sup>  $f_i = \frac{W_i}{W_s} \times \frac{A_s}{A_i}$  计算银杏萜内酯相对质量校正因子, 结果列于表 1。

表 1 银杏萜内酯校正因子测定结果

Tab. 1 Correct factor measurement result of ginkgolides

银杏萜内酯	3 次测定值			平均值	相对偏差/%
	1	2	3		
BB	2.226	2.173	2.225	2.208	1.06
GA	1.986	1.991	1.847	1.941	3.25
GB	2.159	2.209	2.267	2.212	1.67
GC	2.196	2.418	2.339	2.318	3.49

注: 内标物 SQ 的相对质量校正因子  $f_{SQ} = 1.000$

### 5.2 定量方法

准确称取银杏叶样品 2 g, 按上述实验方法进行处理。然后按内标法进行计算, 计算公式为

$$P_i = \frac{2f_i A_i}{A_s} \times \frac{W_s}{W} \times 100,$$

式中:  $f_i$  为待测组分的相对质量校正因子;  $A_i$  为待测组分的峰面积;  $A_s$  为内标物的峰面积;  $W_s$  为内标物的质量;  $W$  为样品的质量; 2 为系数, 即无水甲醇样品溶液体积与移入硅胶净化柱的甲醇样品溶液体积之比。

## 6 样品的测定

分别摘取河北 8 月份、10 月份银杏叶, 按实验方法的程序进行测定, 结果见表 2, 色谱图见图 2。图 2 中峰号 IS 为内标物 SQ 色谱峰, 保留时间为 9.82 min。

表 2 银杏萜内酯测定结果

Tab. 2 Result of ginkgolides measurement

样品	$w$ (银杏萜内酯)/%					
	BB	GA	GJ	GB	GC	总计
8 月份银杏叶	0.068	0.180	0.032	0.120	0.068	0.470
10 月份银杏叶	0.044	0.130	0.026	0.080	0.022	0.300

注: 表中测定值系 3 次结果的平均值

图 2 银杏萜内酯定量气相色谱图

Fig. 2 Quantitative gas chromatogram of ginkgolides