

GC校正因子在黄樟醚、甲基丁香酚定量分析中的应用

罗小妹¹, 魏惠珍^{1,2}, 林苗苗¹, 朱敏¹, 吴安明³, 黄经球³, 何杨虎³, 饶毅^{1,2*}

(1. 江西中医药大学, 南昌 330004; 2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 南昌 330004;
3. 江西天施康中药股份有限公司, 江西鹰潭 335000)

[摘要] 目的:将GC校正因子应用于细辛中黄樟醚、甲基丁香酚定量分析。方法:首先采用Agilent 6890N气相色谱仪, FID检测器, DB-WAX毛细管柱(250 μm \times 30 m, 0.25 μm), 检测器温度250 $^{\circ}\text{C}$, 进样口温度230 $^{\circ}\text{C}$, 载气氮气, 恒压模式, 进样量1 μL , 流速1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 氢气流速45 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气流速450 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 尾吹氮气流速35 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度条件(起始温度135 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min, 以5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至160 $^{\circ}\text{C}$ 保持7 min, 再以20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至220 $^{\circ}\text{C}$ 保持3 min);再通过不同测定及计算方法得多个GC校正因子值;最后经稳定性、重复性、加样回收率试验验证可行性, 筛选校正因子值应用于黄樟醚、甲基丁香酚的定量分析。结果:各校正因子值计算稳定性、重复性试验结果RSD均 $<3\%$;黄樟醚平均加样回收率范围为92.96%~121.35%, RSD 3.4%~4.8%, 甲基丁香酚为88.80%~112.54%, RSD 2.0%~3.4%;最终获得应用于10批细辛中黄樟醚、甲基丁香酚定量分析。结论:2个GC校正因子值定量分析10批细辛中黄樟醚、甲基丁香酚结果相差不大, 多个GC校正因子值的筛选应用有利于提高实验检测结果的准确性。

[关键词] 气相色谱; 校正因子; 黄樟醚; 甲基丁香酚

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)21-0070-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017210070

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170809.1123.022.html>

[网络出版时间] 2017-08-09 11:23

Application of GC Calibration Factors in Quantitative Analysis of Safrole and Methyl Eugenol

LUO Xiao-mei¹, WEI Hui-zhen^{1,2}, LIN Miao-miao¹, ZHU Min¹, WU An-ming³,
HUANG Jing-qiu³, HE Yang-hu³, RAO Yi^{1,2*}

(1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Nanchang 330004, China;
2. National Engineering Research Center of Solid TCM Preparation Production Technology, Nanchang 330004, China;
3. Jiangxi Tianshikang of TCM Company Limited, Yingtan 335000, China)

[Abstract] **Objective:** To apply GC calibration factors in quantitative analysis of safrole and methyl eugenol in *Asarum*. **Method:** First, Agilent 6890N GC, detector FID, column DB-WAX (250 μm \times 30 m, 0.25 μm) were used with detector temperature of 250 $^{\circ}\text{C}$, inlet temperature of 230 $^{\circ}\text{C}$, gas of N_2 under constant pressure mode. The flow rate was 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, injection volume of 1 μL , hydrogen flow of 45 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, air flow of 450 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, and tail blown nitrogen of 35 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The initial temperature was 135 $^{\circ}\text{C}$ for 2 min; rose to 160 $^{\circ}\text{C}$ at 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and maintained for 7 min; then rose to 220 $^{\circ}\text{C}$ at 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and maintained for 3 min. After that, a variety of determination and calculation methods were adopted to obtain a number of GC calibration factor values. Finally, after verification of their feasibility through stability, repeatability and sample

[收稿日期] 20170407(007)

[基金项目] 江西省优势科技创新团队建设计划项目(20142bcb24022)

[第一作者] 罗小妹, 硕士, 从事药物分析研究, Tel: 13184560397, E-mail: lsq274341@163.com

[通讯作者] * 饶毅, 博士, 教授, 从事中药分析研究, Tel: 0791-87119609, E-mail: fxs_ry021228@126.com

recovery rate tests to screen the calibration factors for quantitative analysis of safrole and methyl eugenol. **Result:** The values calculated in stability and repeatability tests all had RSDs less than 3% ; the average recoveries were 92.96% -121.35% , with RSDs of 3.4% -4.8% for safrole; and 88.80% -112.54% with RSDs of 2.0% -3.4% for methyl eugenol. Finally, 10 batches of *Asarum* of safrole and methyl eugenol were determined by two GC calibration factors. **Conclusion:** Two GC correction factor values did not have many differences for quantitative analysis of safrole and methyl eugenol in *Asarum* , and the application of various determination and calculation methods of GC calibration factors can improve the accuracy of the test results.

[**Key words**] GC; calibration factor; safrole; methyl eugenol

细辛为马兜铃科植物,品种分为北细辛、汉城细辛和华细辛^[1],其中黄樟醚、甲基丁香酚为细辛挥发油主要成分,分别具有抗菌、麻醉和镇痛作用^[2-3],两成分的 GC 定量分析已有文献报道,如周长征等^[4]以相对校正因子测定了细辛不同品种及部位中黄樟醚、甲基丁香酚含量;卢兰芳^[5]以绝对(或定量)校正因子考察了细辛用量及剂型对黄樟醚、甲基丁香酚含量的影响。

校正因子常用的几种计算及测定方法因不同物质在同一检测器中的响应值 $S(S = \frac{A}{C})$ 不同,所以当不同物质尽管具有相同质量,但经过同一检测器时产生的峰面积(或峰高)不一定会相等。为使峰面积能够准确地反映待测定物质的含量,就必须先在所用色谱方法下测定已知量的待测定物质的峰面积,以计算绝对(或定量)校正因子 f ,表示单位面积的色谱峰代表的待测物质的量,作用是反映某物质的量与检测器响应之间的关系^[6-7]。绝对(或定量)校正因子 $f = \frac{C}{A}$,其中 C 为待测物浓度, A 为待测物峰面积。

但计算某成分含量时一般常采用相对校正因子,因 f 不仅与检测器种类有关,被侧组分性质、载气(流动相)性质、操作条件(流速、柱温)都会对其有影响,而相对校正因子为待测物与所选定参照物的绝对(或定量)校正因子之比,表示单位面积的色谱峰代表的待测物的量是单位面积的色谱峰代表的所选定的参照物质的量的倍数,避免了上述因素的影响^[8-9]。

相对校正因子 $f'_R = \frac{f_R}{f_S} = \frac{S_S}{S_R} = \frac{A_S}{A_R} \times \frac{C_R}{C_S}$; 其中 C_S, C_R 为内标物与待测物浓度; A_S, A_R 为内标物与待测物峰面积。

通过配制单点浓度的待测物溶液或内标物与待测物混合溶液,按一定色谱条件连续进样多次,以峰

面积平均值计算,得 f, f'_R 。

除“通过配制单点浓度的待测物溶液或内标物与待测物混合溶液,按一定色谱条件连续进样多次”测定并计算 f 和 f'_R 外,还可依据 2015 年版《中国药典》四部通则的药品质量标准分析方法验证指导原则(9101)下的“校正因子的准确度”中指出“相对校正因子可采用替代物(对照品)和被替代物(待测物)标准曲线斜率比值进行比较获得”^[10]。

斜率 $k = \tan\alpha = \frac{\Delta A}{\Delta C}$; 绝对(或定量)校正因子

$$f' = \frac{1}{k}; \text{相对校正因子 } f'_R = \frac{k_S}{k_R}。$$

在一定色谱条件下,配制一系列浓度的待测物或内标物与待测物混合溶液,以浓度为横坐标(X),峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线,得斜率 k ,即可计算 f', f'_R 。

如果检测器为氢火焰离子化检测器(FID),还可根据化合物的碳数规律计算相对校正因子理论值。因同一化合物在 FID 上响应信号的大小与其质量成正比,且单位物质的量的化合物在同一条件下在 FID 上的响应信号的大小与其有效碳数成正比,因此 FID 对单纯的烷、烯、炔烃、芳香烃灵敏度高^[11-13]。在大量科学试验的基础上,对不同结构的各种原子在 FID 检测器上的响应值做出了量化处理,从而建立了有效碳数规律,列出了各种原子在不同类型化合物中所体现的有效碳数,见表 1,2。

依据有效碳数规律计算相对校正因子 $f'_m = \frac{1}{S'_m} = \frac{C_m}{C_i} \times \frac{M_i}{M_m}$; C_i, C_m 为组分 i 和标准物分子的有效碳数; M_i, M_m 为组分 i 和标准物分子的摩尔质量。除 f'_m 根据有效碳数规律计算,其他值均可用 HPLC, GC 甚至 UV 测定获得且应用广泛。如 f, f' 用于大部分的中药、化药有效成分含量测定,俗称外标法; f'_R, f'_S 则应用于内标、一测多评及加校正因

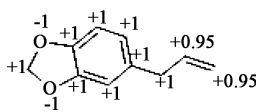
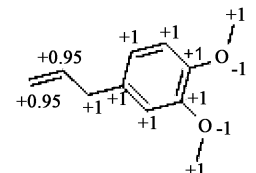
表 1 各原子在不同类型化合物中的有效碳数值^[14]

Table 1 Effective carbon of atoms in different compounds

原子	物质类型	有效碳数值	原子	物质类型	有效碳数值
C	烷烃	1.0	O	仲醇	-0.75
C	芳烃	1.0	O	叔醇	-0.25
C	烯烃	0.95	O	酯类	-0.25
C	炔烃	1.30	Cl	在烷基上有 2 个或 2 个以上的氯	-0.12 (每个)
C	羰基	0.0	Cl	在烯烃碳原子上的氯	0.05
C	羧基	0.32	N	胺类	同相应醇上的 O 原子
C	氰基	0.3			
O	醚类	-1.0			
O	伯醇	-0.6			

表 2 一些化合物的有效碳数

Table 2 Number of effective carbons in some compounds

化合物名称	结构式及各原子有效碳数	有效碳数	摩尔质量
黄樟醚		7.9	162.19
甲基丁香酚		8.9	178.23
正二十烷	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	20	282.55

子的主成分自身对照法,内标法,在中药及化药挥发性成分、石油化工、环境、农残检测方面应用较多,主要为 GC 测定,加校正因子的主成分自身对照法为化药杂质检查常用方法,而一测多评以样品本身具有成分为内参物,同时用于测定多种成分含量,如丹参、生姜、咳特灵片等^[15-17]。校正因子值虽应用广泛,但在同一试验过程中对不同值的比较验证仍是少数,本文对细辛中黄樟醚、甲基丁香酚定量分析的 GC 校正因子可行性验证后应用具有一定创新,且未见国内文献报道。

1 材料

6890N 型气相色谱仪 [Instrument 1 工作站, FID 检测器, 7683 Series injector, DB-WAX 型毛细管柱 (250 μm × 30 m, 0.25 μm)] (美国安捷伦公司), SGH-300 型高纯氢发生器 (北京东方精华苑科技有限公司), AMW2200 型 1/10 万电子天平 (日本岛津公司), AB-104N 型 1/1 万电子分析天平 (瑞士梅特勒-托利多公司), Adventurer 型 1/1 千电子天平 (美国奥豪斯公司), RT-02B 型粉碎机 (台湾荣聪精密

科技有限公司), HH-4 型数显恒温水浴锅 (国华电器有限公司)。

甲醇 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 高纯氮气 (南昌市宏伟气体有限公司, 纯度 ≥ 99.999%), 纯净空气 (南昌市宏伟气体有限公司), 氢气 (SGH-300 高纯氢发生器提供), 黄樟醚对照品 (江西天施康中药股份有限公司提供, 批号 20151022, 纯度供含量测定用), 甲基丁香酚对照品 (中国食品药品检定研究院, 批号 111642-200301, 纯度供含量测定用), 正二十烷 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 批号 CAS112-95-8, 纯度供含量测定用)。

10 批细辛样品均由江西天施康中药股份有限公司提供, 鉴定为马兜铃科植物北细辛 *Asarum heterotropoides* var. *mandshuricum* 的干燥根和根茎, 批号分别为 HLJ151010-1, HLJ151010-2, HLJ151010-3, JL160104-1, JL160104-2, JL160104-3, LN160507-1, LN160507-2, LN160507-3, LN160507-4。

2 方法与结果

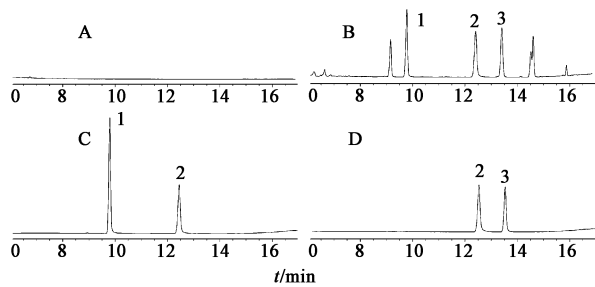
2.1 溶液的制备

2.1.1 对照品溶液制备 分别精密称取黄樟醚、甲基丁香酚对照品适量, 加甲醇溶解, 再与内标溶液, 分别制成黄樟醚质量浓度为 223 mg · L⁻¹, 内标质量浓度为 115 mg · L⁻¹; 甲基丁香酚质量浓度为 129.84 mg · L⁻¹, 内标质量浓度为 115 mg · L⁻¹ 的对照品溶液。

2.1.2 供试品溶液制备 取细辛中粉 (过 65 目) 5 g 加甲醇 50 mL, 称定质量, 70 °C 水浴回流 1 h, 取出, 冷却, 补足质量, 精密吸取上清液 2 mL 加内标溶液 1 mL, 甲醇定容至 5 mL, 即得。

2.1.3 内标溶液制备 精密称取正二十烷适量, 甲醇溶解、定容, 制成质量浓度为 575 mg · L⁻¹ 的内标溶液。

2.2 色谱条件 Agilent 6890N 气相色谱仪, FID 检测器, 色谱柱 DB-WAX 毛细管柱 (250 μm × 30 m, 0.25 μm), 程序升温 (起始温度 135 °C 保持 2 min, 以 5 °C · min⁻¹ 升至 160 °C 保持 7 min, 再以 20 °C · min⁻¹ 升至 220 °C 保持 3 min)。进样口温度 230 °C, 检测器温度 250 °C, 分流比 10 : 1, 进样量 1 μL, 恒压模式, 载气 (氮气), 流速 1.0 mL · min⁻¹, 氢气流速 45 mL · min⁻¹, 空气流速 450 mL · min⁻¹, 尾吹氮气流速 35 mL · min⁻¹。正二十烷可为内标物, 供试品溶液色谱图中黄樟醚峰、甲基丁香酚峰与其相邻色谱峰分离度 > 1.5, 空白无干扰, 方法专属性良好。见图 1。



1. 黄樟醚; 2. 正二十烷; 3. 甲基丁香酚; A. 空白; B. 供试品溶液; C. 黄樟醚溶液; D. 甲基丁香酚溶液

图 1 细辛样品 GC

Fig. 1 GC of Asari Radix et Rhizoma

2.3 校正因子的测定及计算 根据上述介绍的校正因子计算及测定方法,取黄樟醚、甲基丁香酚对照品,正二十烷为内标物分别配制溶液。

取黄樟醚对照品溶液,制得质量浓度为 $223 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,得黄樟醚 f 。取黄樟醚与内标物混合对照品溶液,制得黄樟醚质量浓度为 $223 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,内标质量浓度为 $115 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,得黄樟醚 $f_{\frac{R}{S}}$ 。配制不同质量浓度黄樟醚对照品溶液 $51.39, 64.24, 128.48, 192.72, 279.04, 418.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,不同质量浓度内标物溶液 $34.14, 42.68, 85.36, 128.04, 185.39, 278.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,得黄樟醚 $f', f'_{\frac{R}{S}}$ 。

取甲基丁香酚对照品溶液,制得质量浓度为 $129.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,得甲基丁香酚 f 。取甲基丁香酚与内标物混合对照品溶液,得甲基丁香酚质量浓度为 $129.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,内标质量浓度为 $115 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,得甲基丁香酚 $f_{\frac{R}{S}}$ 。配制不同质量浓度甲基丁香酚对照品溶液 $25.97, 103.87, 129.84, 216.48, 259.68, 519.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,不同质量浓度内标物溶液 $23.00, 92.00, 115.00, 191.74, 230.00, 460.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,得甲基丁香酚 $f', f'_{\frac{R}{S}}$ 。

按 2.2 项下色谱条件进样,分别计算黄樟醚、甲基丁香酚绝对(或定量)校正因子 $f = 0.94, 0.99$, $f' = 0.95, 0.99$; 相对校正因子 $f_{\frac{R}{S}} = 1.23, 1.25$, $f'_{\frac{R}{S}} = 1.20, 1.23$; 依据表 2 计算相对校正因子理论值 $f_{\frac{i}{m}} = 1.45, 1.42$ 。其中黄樟醚 $f, f_{\frac{R}{S}}$ 计算 RSD 分别为 $4.0\%, 2.7\%$, $f', f'_{\frac{R}{S}}$ 计算标准曲线方程为 $Y = 1.0477X (r = 0.9999)$, $Y = 1.2591X \times 10^{-6} - 14 (r = 0.9998)$ 。甲基丁香酚 $f, f_{\frac{R}{S}}$ 计算 RSD 分别为 $4.4\%, 1.2\%$, $f', f'_{\frac{R}{S}}$ 计算标准曲线方程为 $Y = 1.0095X - 1.7453 (r = 0.9998)$, $Y = 1.2407X (r = 0.9999)$ 。

2.4 校正因子的考察 通过稳定性、重复性、加样回收率试验 RSD 及平均回收率考察 2.3 项下各校正因子的准确度及可靠性。

2.4.1 稳定性试验 取同一供试品溶液,分别于制备后 $0, 2, 4, 8, 12, 24 \text{ h}$ 按 2.2 项下色谱条件进样检测,依据 $f, f', f_{\frac{R}{S}}, f'_{\frac{R}{S}}, f_{\frac{i}{m}}$ 计算黄樟醚、甲基丁香酚含量,得黄樟醚 RSD 分别为 $1.5\%, 1.5\%, 1.7\%, 1.7\%, 1.7\%$,甲基丁香酚 RSD 分别为 RSD $1.4\%, 1.4\%, 1.8\%, 1.8\%, 1.8\%$ 。结果显示 RSD 均 $< 3\%$,表明供试品溶液中黄樟醚、甲基丁香酚稳定性良好,且各校正因子均可用于稳定性考察。

2.4.2 重复性试验 按 2.1.2 项下方法平行制备 6 份供试品溶液,按 2.2 项下色谱条件进样检测,依据 $f, f', f_{\frac{R}{S}}, f'_{\frac{R}{S}}, f_{\frac{i}{m}}$ 计算,黄樟醚质量分数分别为 $0.389\%, 0.394\%, 0.426\%, 0.416\%, 0.502\%$; RSD 分别为 $2.1\%, 2.1\%, 2.4\%, 2.4\%, 2.4\%$; 甲基丁香酚质量分数分别为 $0.380\%, 0.381\%, 0.402\%, 0.396\%, 0.457\%$; RSD 分别为 $1.2\%, 1.2\%, 1.3\%, 1.3\%, 1.3\%$ 。结果显示 RSD 均 $< 3\%$,表明供试品溶液制备方法重复性好,且各校正因子值均可用于重复性考察。

2.4.3 加样回收率试验 精密称取细辛中粉 2.5 g (6 份),精密加入黄樟醚对照品溶液 50 mL (质量浓度 $220.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 甲醇溶解),按 2.1.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.2 项下色谱条件进样检测,依据 $f, f', f_{\frac{R}{S}}, f'_{\frac{R}{S}}, f_{\frac{i}{m}}$ 值计算加样回收率,结果见表 3。

表 3 黄樟醚加样回收率试验

Table 3 Results of recovery tests of safflower

组别	测得量/mg						平均回收率/%	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
f	20.07	19.74	19.39	19.27	19.39	19.15	92.96	3.4
f'	20.28	19.95	19.59	19.48	19.59	19.36	93.95	3.4
$f_{\frac{R}{S}}$	22.53	22.14	22.36	21.59	21.50	21.15	102.94	4.8
$f'_{\frac{R}{S}}$	21.98	21.60	21.82	21.07	20.98	20.63	100.43	4.8
$f_{\frac{i}{m}}$	26.55	26.10	26.36	25.46	25.35	24.93	121.35	4.8

精密称取细辛中粉 2.5 g (6 份),精密加入甲基丁香酚对照品溶液 50 mL ($207.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 甲醇溶解),按 2.1.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.2 项下色谱条件进样检测,依据 $f, f', f_{\frac{R}{S}}, f'_{\frac{R}{S}}, f_{\frac{i}{m}}$ 计算加样回收率,结果见表 4。

以“一般中药加样回收率限度为 $95\% \sim 102\%$ ”为依据筛选校正因子,由表 3, 4 可知 $f_{\frac{R}{S}}, f'_{\frac{R}{S}}$ 计算

表 4 甲基丁香酚加样回收率试验

Table 4 Results of recovery tests of methyl eugenol

组别	测得量/mg						平均回 收率/%	RSD /%
	1	2	3	4	5	6		
f	18.53	18.54	18.30	19.07	18.22	18.85	88.80	3.4
f'	18.60	18.61	18.38	19.14	18.29	18.93	89.16	3.4
$f_{\frac{R}{S}}$	20.38	20.01	20.19	20.56	20.05	20.03	99.07	2.0
$f'_{\frac{R}{S}}$	20.05	19.69	19.87	20.23	19.72	19.71	97.49	2.0
$f_{\frac{i}{m}}$	23.15	22.73	22.94	23.36	22.77	22.76	112.54	2.0

黄樟醚、甲基丁香酚的平均回收率符合限度要求,且 RSD 均 < 5%, 故将 $f_{\frac{R}{S}}$, $f'_{\frac{R}{S}}$ 的测定及计算方法应用于细辛中黄樟醚、甲基丁香酚的定量分析。

2.5 校正因子的应用

2.5.1 定量计算方法 绝对(或定量)校正因子 f , f' 计算含量,即外标法。

$$\text{质量分数} = \frac{f/f' \times A_x \times \text{稀释倍数}}{\text{取样量}} \times 100\%$$

相对校正因子 $f_{\frac{R}{S}}$, $f'_{\frac{R}{S}}$, $f_{\frac{i}{m}}$ 计算含量,即内标法。

$$\text{质量分数} = \frac{f_{\frac{R}{S}}/f'_{\frac{R}{S}}/f_{\frac{i}{m}} \times \frac{A_x}{A_{S_{\text{标}}}}/C_{S_{\text{标}}}}{\text{取样量}} \times 100\%$$

$A_{S_{\text{标}}}$ 与 A_x 为供试品中内标物与待测物峰面积, $C_{S_{\text{标}}}$ 为供试品中内标物质量浓度。

2.5.2 细辛中黄樟醚、甲基丁香酚含量测定 在色谱条件下,校正因子的考察可知适用于细辛中黄樟醚、甲基丁香酚含量测定的校正因子为 $f_{\frac{R}{S}}$, $f'_{\frac{R}{S}}$, 分别测定了 10 批细辛药材中黄樟醚、甲基丁香酚的百分含量,结果见表 5。

表 5 10 批细辛中黄樟醚、甲基丁香酚质量分数测定

Table 5 Content determination of safrole and methyl eugenol of 10 batches Asari Radix et Rhizoma %

批号	$f_{\frac{R}{S}}$		$f'_{\frac{R}{S}}$	
	黄樟醚	甲基丁香酚	黄樟醚	甲基丁香酚
HLJ151010-1	0.426	0.402	0.416	0.396
HLJ151010-2	0.421	0.407	0.414	0.402
HLJ151010-3	0.418	0.405	0.405	0.399
JL160104-1	0.451	0.439	0.441	0.431
JL160104-2	0.463	0.450	0.450	0.443
JL160104-3	0.459	0.445	0.448	0.435
LN160507-1	0.394	0.365	0.388	0.361
LN160507-2	0.382	0.371	0.373	0.365
LN160507-3	0.414	0.387	0.404	0.381
LN160507-4	0.369	0.355	0.362	0.349

3 结论

在本文建立的色谱条件下,以不同测定及计算方法得黄樟醚、甲基丁香酚定量分析的 5 种校正因子,其中包含 2 个绝对(或定量)校正因子(f , f')

与 3 个相对校正因子($f_{\frac{R}{S}}$, $f'_{\frac{R}{S}}$, $f_{\frac{i}{m}}$), 并通过稳定性、重复性、加样回收率试验验证校正因子的可靠性与精密度。结果表明相对校正因子(内标法)较绝对(或定量)校正因子(外标法)可行性较高;实际测定的相对校正因子($f_{\frac{R}{S}}$, $f'_{\frac{R}{S}}$)较相对校正因子理论($f_{\frac{i}{m}}$)可行性较高。采用相对校正因子对 10 批细辛药材中黄樟醚、甲基丁香酚进行了定量分析,具有较强的实用价值。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2015: 230.
- [2] 王冰冰, 齐文, 王莉莉, 等. 三种细辛挥发油的化学成分、镇痛作用及急性毒性实验的比较研究(英文)[J]. J Chin Pharmaceut Sci, 2014, 23(7): 480-489.
- [3] 于婷婷, 李强, 王茂青, 等. 北细辛挥发油对 5 种镰刀菌的抑菌活性及其成分分析[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(7): 1225-1231.
- [4] 周长征, 杨春澍, 马长华, 等. 气相色谱法测定细辛挥发油中甲基丁香酚和黄樟醚的含量[J]. 中国药学杂志, 1999, 34(12): 836-839.
- [5] 卢兰芳. 细辛用量与剂型对挥发油含量的影响[J]. 现代医药卫生, 2010, 26(14): 2102-2103.
- [6] 程峰, 赵电波, 杨炯, 等. 气相色谱仪单样标定方法研究[J]. 录井工程, 2011, 22(2): 1-4.
- [7] 陈福南. 高效液相色谱-化学发光分析研究[D]. 重庆:西南大学, 2008.
- [8] 张民权. 气相色谱的定量方法及定量校正因子的测定[J]. 新疆工学院学报, 1998, 16(1): 47-53.
- [9] 刘炯光, 袁辉. 气相色谱分析中内标法校正因子不确定度的评估[J]. 酿酒科技, 2011(2): 103-104, 110.
- [10] 洪小栩, 许华, 玉尚悦, 等. 2015 年版《中国药典》四部增修订概况[J]. 中国药学杂志, 2015, 50(20): 1782-1786.
- [11] 范国梁, 宋崇林, 周维义, 等. 氢火焰离子化检测器校正因子的理论计算[J]. 分析化学, 2002, 30(8): 906-910.
- [12] 刘绍仁, 叶纪明. 有效碳数法研究及其在农药气相色谱分析中的应用[J]. 农药科学与管理, 1997, 18(4): 5-9.
- [13] 赵清华. 有效碳数规律在 2-乙氧草酰基-2-氯乙酸乙酯终控分析中的应用[J]. 农药, 2016, 55(5): 337-339.
- [14] 汪正范. 色谱定性与定量[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [15] 罗祖良, 仇峰, 韦日伟, 等. 相对校正因子在中药多指标测定中的应用研究进展[J]. 中草药, 2012, 43(7): 1448-1452.
- [16] 唐安福, 李思, 王银娟, 等. 一测多评法在中药化学成分分析中的应用及其研究进展[J]. 中南药学, 2014, 12(2): 144-147.
- [17] 韦日伟, 王昆, 吴先富, 等. 药物中有关物质检测方法的研究进展及应用[J]. 中国药师, 2015, 18(5): 851-855.

[责任编辑 顾雪竹]