

· 化学与分析 ·

气相色谱法测定毛支清口服液中甲基正壬酮含量

乌日图²,徐晓丽¹,刘世杰²,魏文静²,刘同祥^{2*}

(1. 河南太龙药业股份有限公司, 郑州 450001;

2. 中央民族大学 中国少数民族传统医学研究院,北京 100081)

[摘要] 目的:建立毛支清口服液中甲基正壬酮的含量测定方法。方法:采用气相色谱法。Rtx-1 毛细管色谱柱(0.25 mm×30 m,0.25 μm),FID 检测器,柱温 80 ℃(2 min),以 10 ℃·min⁻¹升至 220 ℃,再以 20 ℃·min⁻¹升至 270 ℃;进样口温度 240 ℃,检测器温度 280 ℃,进样量 1 μL,分流比 30:1,载气为氮气,柱流量 1.13 mL·min⁻¹,空气流量 400 mL·min⁻¹;氢气流量 40 mL·min⁻¹。结果:甲基正壬酮进样浓度为 0.032 1~0.641 6 g·L⁻¹ 时与峰面积呈良好的线性关系,回归方程为 $Y = 3.00 \times 10^6 X - 19\,844$ ($r = 0.999\,8$),平均回收率 97.76%,RSD 1.82%。结论:所建立的气相色谱方法简便、准确、灵敏度高、重复性好,可作为毛支清口服液的质量控制标准。

[关键词] 毛支清口服液;甲基正壬酮;气相色谱法;含量测定

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)21-0064-03

Content Determination of Methyl Nonyl Ketone
in Maozhiqing Oral Liquid by Gas Chromatography

WU Ri-tu², XU Xiao-li¹, LIU Shi-jie², WEI Wen-jing², LIU Tong-xiang^{2*}

(1. Henan Tailong Pharmaceutical Company Limited, Zhengzhou Henan 450001, China;

2. Institute of Chinese Minority Traditional Medicine, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

[Abstract] **Objective:** To establish an method for determination of methyl nonyl ketone in Maozhiqing Oral Liquid. **Method:** The methyl nonyl ketone was determined by gas chromatography with Rtx-1 capillary chromatographic column (0.25 mm×30 m, 0.25 μm). Column temperature: 80 ℃ for 2 min, increased at 10 ℃·min⁻¹ to 220 ℃, then 20 ℃·min⁻¹ to 270 ℃. Injector temperature: 240 ℃, FID temperature: 280 ℃. Injector volume was 1 μL; Split ratio was 30:1. Nitrogen was used as carrier gas, the flow of column was 1.13 mL·min⁻¹. Air: 400 mL·min⁻¹. Hydrogen: 40 mL·min⁻¹. **Result:** Methyl nonyl ketone has a good linear relationship with the peak area within the range of 0.032 1-0.641 6 g·L⁻¹ with an regression equation being $Y = 3.00 \times 10^6 X - 19\,844$ ($r = 0.999\,8$). The average recovery was 97.76% and the relative standard deviation was 1.82%. **Conclusion:** The established method of gas chromatography can be used for quality control of Maozhiqing Oral Liquid because of its simplicity, accuracy, high sensitive and good reproducibility.

[Key words] Maozhiqing Oral Liquid; methyl nonyl ketone; gas chromatography; content determination

毛支清口服液是新研制的中药 6 类新药,由毛冬青、鱼腥草、黄芩、板蓝根等中药配伍组成,具有清热解毒、活血化瘀的功效,临床上用于治疗小儿肺

炎。鱼腥草味辛、微寒,归肺经,功效清热解毒、消痈排脓、利尿通淋^[1],主要含有癸酰乙醛、甲基正壬酮、乙酸龙脑酯等挥发油成分和槲皮素、槲皮苷等黄酮类成分,具有抗菌、抗病毒、抗炎、利尿等作用^[2]。鱼腥草中有效成分甲基正壬酮是毛支清口服液的主要药理活性成分之一。为了有效控制该制剂的质量,保证疗效,本文采用气相色谱法(gas chromatography, GC),建立了毛支清口服液中甲基

[收稿日期] 20111208(006)
[基金项目] 国家自然科学基金项目(81073151)
[通讯作者] * 刘同祥,博士,教授,从事民族药新药研究与开发, Tel: 010-68933254-801, E-mail: liutongxiang@yahoo.com.cn

正壬酮的含量测定方法,用于产品的质量控制。

1 材料

1.1 仪器 岛津 GC-2010 型气相色谱仪(日本 Shimadzu 公司),AL104 型万分之一电子分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司),电子调温电热套(天津市泰斯特仪器有限公司),挥发油提取器。

1.2 试剂与试药 甲基正壬酮对照品(中国药品生物制品检定所,批号 110834-200502,供含量测定用);毛支清口服液(中国少数民族传统医学研究院民族药中试研究室自制),乙酸乙酯为色谱纯,水为重蒸水。

2 方法与结果

2.1 色谱条件 Rtx-1 毛细管色谱柱(0.25 mm × 30 m,0.25 μm),氢火焰离子化检测器,程序升温(80 ℃保持 2 min,以 10 ℃·min⁻¹升至 220 ℃,再以 20 ℃·min⁻¹升至 270 ℃),进样口温度 240 ℃,检测器温度 280 ℃,进样量 1 μL,分流比 30:1,载气为氮气,柱流量 1.13 mL·min⁻¹,空气流量 400 mL·min⁻¹,氢气流量 40 mL·min⁻¹。

2.2 溶液的制备

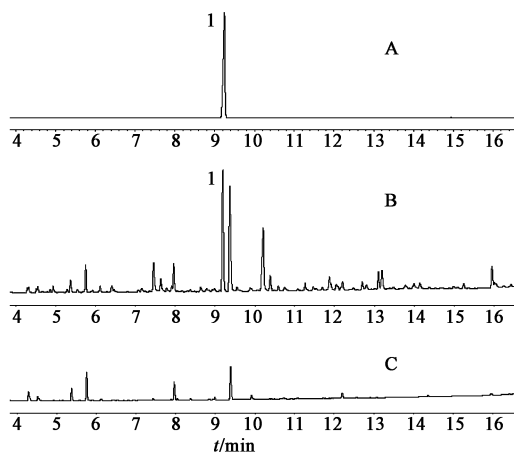
2.2.1 对照品溶液的制备 精密称取甲基正壬酮对照品 80.2 mg,置 50 mL 量瓶中,加乙酸乙酯至刻度,摇匀,作为对照品溶液。

2.2.2 供试品溶液的制备 精密量取本品 20 mL 至 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入 50 mL 蒸馏水摇匀,连接挥发油提取器,自测定器上端加蒸馏水至 3.0 mL 刻度,再精密加入 2.0 mL 乙酸乙酯,连接冷凝管,加热回流 2 h,冷却 30 min。分取乙酸乙酯层至 10 mL 量瓶中,用乙酸乙酯洗涤提取器 3 次,每次 2 mL,加乙酸乙酯至刻度,摇匀,作为供试品溶液。

2.2.3 阴性对照品溶液的制备 照方中比例制备缺鱼腥草的毛支清口服液,按供试品溶液的制备方法同法制成阴性对照品溶液。

2.3 系统适用性试验 精密吸取上述对照品溶液、供试品溶液及缺鱼腥草的阴性对照样品溶液各 1 μL,注入气相色谱仪。按上述色谱条件进行分析,结果供试品溶液中甲基正壬酮峰能与其他成分峰分离,缺鱼腥草的阴性对照样品色谱在与供试品及对照品色谱中甲基正壬酮吸收峰相应时间处无干扰峰出现,说明样品中其他成分对测定无干扰,色谱图见图 1。

2.4 线性关系的考察 分别精密吸取甲基正壬酮对照品溶液(1.604 0 g·L⁻¹)2 mL,至 5,10,25,50,100 mL 量瓶中,加乙酸乙酯稀释至刻度,制成 0.641



A. 对照品;B. 样品;C. 阴性对照;1. 甲基正壬酮

图1 毛支清口服液 GC 色谱

6,0.320 8,0.128 3,0.064 2,0.032 1 g·L⁻¹的甲基正壬酮对照品溶液。分别精密吸取 1 μL 注入气相色谱仪,测定峰面积。以甲基正壬酮峰面积积分为纵坐标,质量浓度(g·L⁻¹)为横坐标绘制标准曲线,得回归方程 $Y = 3.00 \times 10^6 X - 19\ 844$ ($r = 0.999\ 8$),甲基正壬酮进样质量浓度为 0.032 1 ~ 0.641 6 g·L⁻¹ 时与峰面积呈良好的线性关系。

2.5 精密度试验 取同一供试品溶液,分别精密吸取 1 μL,重复进样 6 次,测定甲基正壬酮峰面积并计算。结果 RSD 1.56% ($n = 6$),精密度良好。

2.6 稳定性试验 取同一供试品溶液,分别精密吸取 1 μL,在 0,2,4,6,8 h 进样测定甲基正壬酮峰面积,并计算。结果 RSD 1.92% ($n = 5$),供试品溶液在 8 h 内稳定。

2.7 重复性试验 取同一批号(批号 110306)样品,按 2.2.2 项下方法制备 6 份供试品溶液,分别进样 1 μL,测定甲基正壬酮含量,并计算。结果平均含量为 0.027 8 g·L⁻¹,RSD 1.17% ($n = 6$),所建立方法的重复性良好。

2.8 加样回收率试验 精密量取已知含量的样品 20 mL 于圆底烧瓶中,精密加入 0.320 8 g·L⁻¹ 甲基正壬酮对照品 2 mL,按 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,并按前述色谱条件进行含量测定,平行测定 6 份。结果见表 1。

2.9 样品含量测定 取 3 批样品,按 2.2.2 项下方法分别制成 3 份供试品,精密吸取供试品溶液 1 μL 注入气相色谱仪,按上述色谱条件测定,并计算含量。结果分别为 0.027 7,0.030 3,0.033 9 g·L⁻¹。

3 讨论

毛支清口服液制备工艺是将鱼腥草单独提取挥发油,最后混合于制剂中,故可用气相色谱法测其挥

地锦草挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 分析

张伟¹, 卢引², 顾雪竹³, 康文艺^{1,2*}

(1. 黄河科技学院, 郑州 450063; 2. 河南大学中药研究所, 河南 开封 475004;
3. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

〔摘要〕 目的:研究地锦草的挥发性成分。方法:采用顶空固相微萃取-气质联用技术对地锦草全草挥发性成分进行分析 and 鉴定,并用峰面积归一化法计算其相对百分含量。结果:从地锦草中共鉴定出 22 种成分,相对含量占挥发性成分总峰面积的 93.89%,其中主要成分为酮(32.33%)、酸(25.32%)和酯(14.55%)等。结论:研究表明含量较高的挥发性成分为棕榈酸(20.35%)、植醇(16.41%)和 2-甲氧基-4-乙烯苯酚(10.98%)。其中二氢猕猴桃内酯和可巴烯可能是地锦草主要的赋香成分。

〔关键词〕 地锦草;挥发性成分;固相微萃取;气相色谱-质谱法
〔中图分类号〕 R284.1 〔文献标识码〕 A 〔文章编号〕 1005-9903(2012)21-0066-03

Volatile Compounds from *Euphorbia humifusa*

ZHANG Wei¹, LU Yin², GU Xue-zhu³, KANG Wen-yi^{1,2*}

〔收稿日期〕 20120408(004)
〔基金项目〕 河南省科技厅重点攻关项目(102102310019)
〔第一作者〕 张伟,副教授,从事中药活性成分研究,Tel:0371-66607902,E-mail: zzzwwwqq@126.com
〔通讯作者〕 * 康文艺,教授,从事中药活性成分及新药研究,Tel: 0378-3880680,E-mail: kangweny@ hotmail.com

发油的含量。鱼腥草挥发油中癸酰乙醛的含量较高,是鱼腥草的主要有效成分之一,但经水蒸气蒸馏提取的鱼腥草挥发油不含癸酰乙醛,甲基正壬酮含量较高^[3-4]的原因可能为癸酰乙醛在加热条件下降解为甲基正壬酮,因此选用甲基正壬酮作为定量指标成分。参考文献[5-6]方法,经过反复摸索,确定本实验色谱条件。

表 1 毛支清口服液加样回收率试验 (n = 6)

样品中 含量 /mg	加入量 /mg	测得量 /mg	回收率 /%	平均值 /%	RSD /%
0.556 0	0.641 6	1.178 2	96.98		
0.556 0	0.641 6	1.166 9	95.22		
0.556 0	0.641 6	1.180 8	97.38		
0.556 0	0.641 6	1.182 4	97.63	97.76	1.82
0.556 0	0.641 6	1.190 2	98.85		
0.556 0	0.641 6	1.200 7	100.48		

本文建立的毛支清口服液中甲基正壬酮的含量测定方法简便、快速、准确,灵敏度高、重复性好,可用于毛支清口服液的质量控制。

〔参考文献〕

[1] 中国药典.一部[S]. 2010:209.
[2] 胡汝晓,肖冰梅,谭周进,等. 鱼腥草的化学成分及其药理作用[J]. 中国药业,2008,17(8):23.
[3] 曾虹燕,蒋丽娟,张英超. 鱼腥草挥发油的化学成分[J]. 植物资源与环境学报,2003,12(3):50.
[4] 郑宗坤,刘波,蒲一涛,等. 超临界 CO₂ 萃取鱼腥草挥发油[J]. 食品研究与开发,2007,28(10):4.
[5] 邓六勤,钟鸣,陈怡禄,等. 复方毛冬青注射液中甲基正壬酮的含量测定[J]. 儿科药科学杂志,2006,12(3):42.
[6] 臧琛,杨立新,李慧,等. 鱼腥草中甲基正壬酮气相色谱的定量方法研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(14):82.

〔责任编辑 顾雪竹〕