

顶空气相色谱法测定强力枇杷露中薄荷脑的含量

关晓娟^{1*}, 吴查青^{2#}(1.丽水市中心医院中药房, 浙江 丽水 323000; 2.丽水市食品药品检验所化药室, 浙江 丽水 323000)

中图分类号 R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)12-1708-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.12.41

摘要 目的:建立测定强力枇杷露中薄荷脑含量的方法。方法:采用顶空气相色谱法。色谱柱为HP-INNOWax毛细管柱,柱温为恒温80℃,进样口温度为150℃,检测器为氢火焰离子化检测器,检测器温度为250℃,氮气流速为0.8 ml/min,恒定流量、不分流,顶空进样量为1 ml,顶空瓶平衡温度为80℃,平衡时间为20 min。结果:薄荷脑的检测质量浓度线性范围为2.486~24.86 μg/ml($r=0.999\ 9$);精密度、稳定性、重复性试验的RSD<2%;加样回收率为95.4%~99.8%,RSD=1.5%($n=9$)。结论:该方法简便、准确,可用于测定强力枇杷露中薄荷脑的含量。

关键词 顶空气相色谱法;薄荷脑;强力枇杷露;含量

Content Determination of Menthanol in Qiangli Pipa Syrup by Headspace GC

GUAN Xiaojuan¹, WU Chaqing²(1.Pharmacy of TCM, Lishui Central Hospital, Zhejiang Lishui 323000, China; 2.Room of Chemical Drugs, Lishui Institute for Food and Drug Control, Zhejiang Lishui 323000, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a method for the content determination of menthanol in Qiangli pipa syrup. METHODS: Headspace GC was performed on the column of HP-INNOWax capillary column, column temperature was 80 °C, temperature inlet sample was 150 °C, the detector was hydrogen flame ionization detector with temperature of 250 °C, the flow rate of nitrogen was 0.8 ml/min with constant flow and no split, the volume injection was 1 ml, the equilibrium temperature of headspace bottle was 80 °C, and the equilibrium time was 20 min. RESULTS: The linear range of menthanol was 2.486-24.86 μg/ml($r=0.999\ 9$), RSDs of precision, stability and reproducibility tests were lower than 2%, recovery was 95.4%-99.8% (RSD=1.5%, $n=9$). CONCLUSIONS: The method is simple and accurate, and can be used for the content determination of menthanol in Qiangli pipa syrup.

KEYWORDS Headspace GC; Menthanol; Qiangli pipa syrup; Content

强力枇杷露源于中医古方,现收载于卫生部药品标准《中药成方制剂:第二册》,是常用止咳药物,具有市场认知度高、功效明确的特点。该药由枇杷叶、罂粟壳、百部、白前、桑白皮、桔梗、薄荷脑等7味药材制成,具有养阴敛肺、止咳祛痰的功效。薄荷能健脾和胃、化痰平喘,薄荷脑是其主要成分之一,而该药标准中还未收载薄荷脑的含量测定方法。目前,测定制剂中薄荷脑含量的方法多采用蒸馏或萃取的方式提取后直接进样^[1-10],这样不可避免会使提取液中的不挥发性成分进入气相色谱系统造成污染,并且该方法操作烦琐。因此,笔者参考有关文献^[11-16],采取顶空进样的方式,省略了提取过程,建立了以顶空气相色谱法测定强力枇杷露中薄荷脑含量的方法,以为强力枇杷露的质量控制提供参考。

1 材料

1.1 仪器

7890型气相色谱仪,包括7697A型顶空进样器和氢火焰离子化检测器(FID)(美国Agilent公司);XS-105U型十万分之一电子天平(瑞士Mettler-Toledo公司)。

1.2 药品与试剂

强力枇杷露(杭州胡庆余堂药业有限公司,批号:14080249、14080159、14080106);薄荷脑对照品(中国食品药品检定研究院,批号:110728-200506,纯度:100%);乙醇为色

谱纯,其余试剂为分析纯,水为超纯水。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱:HP-INNOWax毛细管柱(30 m×0.32 mm,0.25 μm);柱温:恒温80℃;进样口温度:150℃;检测器:FID;检测器温度:250℃;载气:氮气;流速:0.8 ml/min;恒定流量,不分流;顶进样量:1 ml;顶空瓶平衡温度:80℃;平衡时间:20 min;顶空瓶规格:20 ml。

2.2 溶液的制备

2.2.1 对照品溶液 精密称取薄荷脑对照品约25 mg,置于100 ml量瓶中,加乙醇25 ml溶解,用水稀释至刻度,摇匀,制成质量浓度为0.248 6 mg/ml的对照品溶液。

2.2.2 供试品溶液 精密量取样品2 ml,置于100 ml量瓶中,加水定容,摇匀,即得。

2.2.3 阴性对照溶液 取处方中除薄荷脑的其余药材,按样品配方比例和制备工艺制备阴性样品,再按“2.2.2”项下供试品溶液的制备方法制备阴性对照溶液。

2.3 系统适用性试验

取“2.2”项下对照品溶液、供试品溶液和阴性对照溶液各适量,按“2.1”项下色谱条件进样测定,记录色谱,详见图1。由图1可知,在该色谱条件下,薄荷脑峰与其他峰均能达到基线分离,分离度>8.5,理论板数以薄荷脑峰计为5 000,保留时间为3.67 min。

2.4 线性关系考察

精密量取“2.2.1”项下对照品溶液0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0

* 主管药师。研究方向:药物分析。电话:0578-2285703。E-mail:13905884246@163.com

通信作者:主管药师。研究方向:药物分析。电话:0578-2132670。E-mail:Noline_wu@126.com

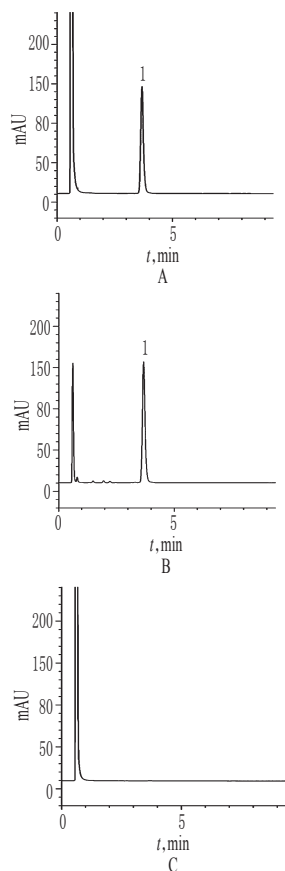


图1 气相色谱图

A.对照品;B.供试品;C.阴性对照;1.薄荷脑

Fig 1 GC chromatograms

A.reference substance;B.test sample;C.negative control;1.menthanol

ml,分别置于50 ml量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,制成质量浓度分别为2.486、4.972、9.944、14.916、19.888、24.86 $\mu\text{g/ml}$ 的系列对照品溶液,精密量取各5 ml,置于20 ml顶空瓶中进样测定,记录峰面积。以薄荷脑的质量浓度($x, \mu\text{g/ml}$)为横坐标、峰面积(y)为纵坐标进行线性回归,得回归方程为 $y=220.5347x+10.5452$ ($r=0.9999$)。结果表明,薄荷脑的检测质量浓度线性范围为2.486~24.86 $\mu\text{g/ml}$ 。

2.5 检测限与定量限考察

取“2.2.1”项下对照品溶液适量,等倍逐步稀释,分别按“2.1”项下色谱条件连续进样测定6次,记录峰面积。当信噪比为3:1时,得检测限;当信噪比为10:1时,得定量限。结果,薄荷脑的检测限为0.00728 $\mu\text{g/ml}$,定量限为0.03132 $\mu\text{g/ml}$ 。

2.6 精密度试验

精密量取“2.2.1”项下对照品溶液适量,按“2.1”项下色谱条件连续进样测定6次,记录峰面积。结果,薄荷脑峰面积的RSD=1.81%($n=6$),表明仪器精密度良好。

2.7 稳定性试验

精密量取“2.2.2”项下同一供试品溶液(批号:14080249)适量,分别于室温下放置0、2、4、8、24 h时按“2.1”项下色谱条件进样测定,记录峰面积。结果,薄荷脑峰面积的RSD=1.43%($n=5$),表明供试品溶液在24 h内稳定性良好。

2.8 重复性试验

取同一批样品(批号:14080249)适量,按“2.2.2”项下方法平行制备供试品溶液6份,再按“2.1”项下色谱条件进样测定,

记录峰面积并计算含量。结果,薄荷脑的平均含量为0.1483 mg/ml,RSD=1.22%($n=6$),表明本方法重复性良好。

2.9 加样回收率试验

取已知含量的同一批样品(批号:14080249)9份,各2 ml,分别置于100 ml量瓶中,精密加入“2.2.1”项下对照品溶液0.8、1.0、1.2 ml,加水定容,分别制成3个质量浓度的供试品溶液,每个质量浓度各3份,按“2.1”项下色谱条件进样测定,记录峰面积并计算加样回收率,结果见表1。

表1 加样回收率试验结果($n=9$)

Tab 1 Results of recovery tests($n=9$)

样品含量,mg	加入量,mg	测得量,mg	加样回收率,%	平均加样回收率,%	RSD,%
0.2966	0.1989	0.4952	99.8		
0.2966	0.1989	0.4911	97.8		
0.2966	0.1989	0.4909	97.7		
0.2966	0.2486	0.5421	98.8		
0.2966	0.2486	0.5389	97.5	97.7	1.5
0.2966	0.2486	0.5344	95.7		
0.2966	0.2983	0.5811	95.4		
0.2966	0.2983	0.5879	97.7		
0.2966	0.2983	0.5920	99.0		

2.10 样品含量测定

取3批样品各适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下色谱条件进样测定,记录峰面积并按外标法计算含量,结果3批(批号:14080249、14080159、14080106)样品的薄荷脑含量分别为0.1483、0.1526、0.1477 mg/ml。

3 讨论

3.1 回收率的考察

笔者用绝对回收率试验进行了验证,即在阴性样品中直接加入一定量的薄荷脑对照品,然后测定其回收率。结果,平均绝对回收率为98.6%,而本试验的平均加样回收率为97.7%,相差不大,说明本方法结果准确、可靠。因此,本试验采取加样回收的方式测定回收率。

3.2 平衡条件的选择

在探索顶空瓶平衡时间的过程中,发现平衡时间>20 min以后,峰面积没有增加,说明平衡20 min已经足够。另在相同平衡时间下,平衡温度选择80 $^{\circ}\text{C}$,是因为使用水作为溶剂,水的沸点为100 $^{\circ}\text{C}$,所以选择比沸点低20 $^{\circ}\text{C}$ 的平衡温度,防止顶空瓶内产生爆沸;且薄荷脑的挥发性很强,80 $^{\circ}\text{C}$ 已经能保证气液两相平衡充分。

3.3 本试验具备的优势

本方法无需提取,消除了杂质的干扰,出峰时间很短,并且无需担心直接进样时因不同批次之间投料的差异而产生的色谱图上杂质峰的干扰;同时,采取顶空进样的方式还可以避免成分复杂的中药制剂对进样口衬管的污染,节约了昂贵的气相色谱耗材。

综上所述,本方法简便、准确,可用于测定强力枇杷露中薄荷脑的含量。

参考文献

- [1] 曾小平,陈新国,黄俊忠.GC法测定克痒敏酊中薄荷脑、冰片和水杨酸甲酯的含量[J].中药新药与临床药理,2014,25(1):74.
- [2] 刘翔,孙飞.气相色谱法测定麝香壮骨膏中樟脑、薄荷脑、冰片、水杨酸甲酯含量[J].中成药,2009,31(2):231.

HPLC法同时测定石淋通片中3种成分的含量

刘卉*,李华(黄石市食品药品检验检测中心,湖北黄石 535000)

中图分类号 R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)12-1710-04

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.12.42

摘要 目的:建立同时测定石淋通片中新西兰牡荆苷2、新西兰牡荆苷1、夏佛塔苷含量的方法。方法:采用高效液相色谱法。色谱柱为Phenomenex C₁₈,流动相为甲醇-0.1%磷酸水溶液(梯度洗脱),流速为0.8 ml/min,检测波长为334 nm,柱温为25℃,进样量为10 μl。结果:新西兰牡荆苷2、新西兰牡荆苷1、夏佛塔苷的检测进样量线性范围分别为0.31~3.10、0.28~2.80、0.39~3.90 μg ($r=0.999\ 9$);精密性、稳定性、重复性试验的RSD<3.0%;加样回收率分别为95.2%~100.4%、96.3%~100.8%、95.7%~100.9%,RSD分别为1.6%、1.4%、1.7%($n=9$)。结论:该方法简单、灵敏、准确、可靠,重复性好,可用于石淋通片的质量控制。

关键词 高效液相色谱法;石淋通片;新西兰牡荆苷2;新西兰牡荆苷1;夏佛塔苷

Simultaneous Determination of 3 Ingredients in Shilintong Tablet by HPLC

LIU Hui, LI Hua (Food and Drug Inspection and Testing Center of Huangshi, Hubei Huangshi 535000, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a method for simultaneous determination of vicexin 2, vicexin 1 and schaftoside in Shilintong tablet. METHODS: HPLC was performed on the column of Phenomenex C₁₈ with mobile phase of methanol -0.1% phosphoric acid (gradient elution) at the flow rate of 0.8 ml/min, the detection wavelength was 334 nm, the column temperature was 25℃, and the injection volume was 10 μl. RESULTS: The linear range was 0.31-3.10 μg for vicexin 2 ($r=0.999\ 9$), 0.28-2.80 μg for vicexin 1 ($r=0.999\ 9$) and 0.39-3.90 μg for schaftoside ($r=0.999\ 9$), respectively; RSDs of precision, stability and reproducibility tests were lower than 3.0%; recoveries were 95.2%-100.4% (RSD=1.6%, $n=9$), 96.3%-100.8% (RSD=1.4%, $n=9$) and 95.7%-100.9% (RSD=1.7%, $n=9$), respectively. CONCLUSIONS: The method is simple, sensitive, accurate, reliable and reproducible, and can be used for the quality control of Shilintong tablet.

KEYWORDS HPLC; Shilintong tablet; Vicexin 2; Vicexin 1; Schaftoside

石淋通片为广金钱草水提浸膏压制成的片剂,具有清热利尿、通淋排石的功效,可用于尿频、尿急、尿痛、尿有砂石、尿路结石、肾盂肾炎等症^[1]。2015年《中国药典》(一部)中只对石

淋通片进行了薄层鉴别,而无含量测定项目,不能有效地控制其质量^[2]。研究表明,黄酮类成分是广金钱草最主要的化学成分之一,其中新西兰牡荆苷2、新西兰牡荆苷1、夏佛塔苷是该

- [3] 李美琴,袁国平,宋辉.气相色谱法测定止痒消炎水中薄荷脑、冰片和麝香草酚的含量[J].中国现代应用药学杂志,2007,24(6):505.
- [4] 张新新,黄亮辉,叶根德,等.气相色谱法测定川贝枇杷糖浆中薄荷脑的含量[J].药物分析杂志,2011,31(5):947.
- [5] 汪剑飞.GC色谱法测定强力枇杷露中薄荷脑的含量[J].北方药学,2012,9(12):1.
- [6] 周征,魏京京.气相色谱法测定无极膏中薄荷脑、樟脑、水杨酸甲酯、冰片及麝香草酚的含量[J].药物分析杂志,2007,27(7):1072.
- [7] 单琪媛,曹岗,丛晓东.气相色谱测定不同产地薄荷传统饮片及薄荷新型饮片中薄荷脑的含量[J].中华中医药学刊,2013,31(2):348.
- [8] 张玉朋,张莹,容蓉.气相色谱-质谱联用结合保留指数分析薄荷挥发性成分[J].山东中医药大学学报,2011,35(3):247.
- [9] 陈煜,陈晓斌.气相色谱法测定止痒酊中冰片薄荷脑的含量[J].现代医药卫生,2011,27(17):2601.
- [10] 温金莲,周清,唐睿,等.毛细管气相色谱法测定六神祛暑水中樟脑与薄荷脑的含量[J].化学分析计量,2011,20(5):17.
- [11] 刘文涵,何晶晶,滕渊洁.顶空液液萃取-气相色谱-质谱法用于白术挥发性成分的分析[J].分析化学,2013,41(8):1226.
- [12] 何小稳,蒋懿,蒋晔.直接顶空GC测定罗浮山百草油脂的薄荷脑和水杨酸甲酯[J].华西药学杂志,2009,24(5):524.
- [13] 刘东辉,黄月纯,张子龙.薄荷饮片挥发油气相色谱指纹图谱研究[J].中国药业,2011,20(4):28.
- [14] 王少敏,陆继伟.顶空进样GC/MS法研究干漆中的挥发性毒性成分[J].中成药,2014,36(3):567.
- [15] 李晓瑞,李奉勤.中药挥发油提取工艺研究概况[J].中医药管理杂志,2006,14(8):66.
- [16] 苟林宏,安宝文,王俊丽,等.GC法同时测定复方苯海拉明搽剂中樟脑和薄荷脑的含量[J].中国药房,2015,26(30):4297.

(收稿日期:2015-05-17 修回日期:2015-10-26)

(编辑:刘柳)

*副主任药师。研究方向:药品质量标准。E-mail: tcmquality@163.com