

## 气相色谱法测定含硫灸剂中麝香酮含量的研究

第二军医大学药学院(上海 200433)杨绍军\*孟非\*柳正良\*\*杨悦武\*\*

含硫灸剂即麝香丹剂,内含朱砂、硫磺、雄磺和麝香等,是根据古方应用现代科学方法加工而成的新药。临床上治疗腰腿痛、骨质增生等有显著的疗效。灸剂中麝香属名贵药材,有效成分为麝香酮,麝香酮易挥发,应用气相层析法测定其含量较为方便、灵敏。本文结合该灸剂的特点,采用无水乙醇回流提取,探讨了用气相色谱内标法测定麝香酮含量的条件,获得了满意的结果。

### 方法和结果

#### 一、仪器及药品

岛津 GC-5A 型气相层析色谱仪。

麝香酮对照品(卫生部药品与生物制品检定所供应),十六醇标准品(上海化学试剂一厂),麝香丹剂(解放军208医院研制)。

#### 二、色谱条件

固定液:XP-1105

担体:chromosorb W 60~80目,酸洗

柱长:1.5米

柱温:165℃

进样口及检测器温度:240℃

检测器:氢火焰离子化检测器

气体流量(毫升/分钟):氮气(载气):55;

氢气:40;空气:600~700。

#### 三、溶液配制

##### 1. 内标溶液的配制

精密称取十六醇(归一化法测得含量大于99.6%)0.1004g,用无水乙醇溶解并稀释至100.0ml,摇匀,备用。

##### 2. 麝香酮对照品贮备液及工作液的配制

精密称取麝香酮对照品78.96mg,用无水乙醇溶解并稀释至50.0ml,摇匀,得贮备液,置冰箱中。

精密吸取贮备液10.0ml,置100ml量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度,得工作液,每毫升相当于0.1mg麝香酮( $F=1.5792$ ),置冰箱中备用。

#### 四、含量测定

##### 1. 标准曲线的绘制

精密吸取工作液0.25、0.30、0.4、0.6、0.8ml于2ml容量瓶中,分别加入内标液0.14ml,用无水乙醇稀释至刻度,进样2 $\mu$ l,以 $A_1/A_2$ 对 $1/V_s$ 作图,见图1。

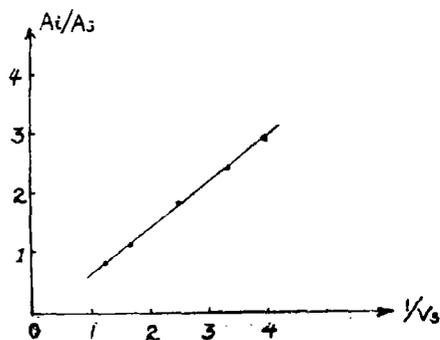


图1 标准曲线

图注:

$A_1$ ——内标峰面积

$A_2$ ——麝香酮峰面积

$V_s$ ——工作液体积

$A_1/A_2$  对  $1/V_1$  回归直线方程:  $A_1/A_2 =$

$$0.743 \frac{1}{V_1} - 0.0618, r = 0.9992$$

## 2. 麝香酮回收率测定

称取相当于 6 粘丹剂的空白模拟基质 [硫磺: 雄黄: 朱砂(16: 0.4: 0.1)] 约 1.5g, 精密加入麝香酮工作液 4.0、5.0、6.0ml 和内标液 1.75ml, 加入无水乙醇 15ml, 于 80℃ 水浴回流 4h, 放冷, 过滤到 25ml 容量瓶中, 并用无水乙醇稀释至刻度, 摇匀, 此液相当于麝香酮约 25 $\mu$ g/ml, 32 $\mu$ g/ml, 38 $\mu$ g/ml, 进样 2 $\mu$ l, 将峰面积比代入标准曲线求得测量值, 计算回收率见表 1。

表 1 麝香酮回收率

加入量(mg)	测得量(mg) (n=3)	回收率(%) (n=3)	平均(%)
0.6317	0.6254	99.0	
0.7898	0.7880	99.8	99.5
0.9475	0.9444	99.7	

## 3. 麝香的回收率

取麝香约 40mg, 精密称定, 置于 50ml 圆底烧瓶中, 精密加入内标液 1.75ml 和无水乙醇 20ml, 依照“麝香酮回收率测定方法”。自“于 80℃ 水浴”起操作测定其麝香酮的百分含量。另取约 40mg 麝香, 精密称定, 置于 50ml 圆底烧瓶中, 加入约 1.5g 空白模拟基质, 与上面同样操作后, 计算其麝香酮的含量, 将两含量相比求得回收率, 见表 2。

表 2 麝香回收率

基质	加入量(mg)	测得量(mg) n=3	含量(%) n=3	平均(%)	回收率(%)
无基质	42.55	0.8262	1.94	1.93	99.2
	46.75	0.8982	1.92		
有基质	41.46	0.7866	1.90	1.92	
	40.37	0.7790	1.93		

## 4. 样品含量测定

取丹剂 20 粒, 测定平均片重后, 研成细粉

精密称取细粉 1.5g, 照回收率方法测定其麝香酮含量, 结果见表 3。

表 3 五批样品的含量

	样品批号				
	901201	901204	901207	901210	901213
含量( $\mu$ g/片)	133.9	130.4	134.8	134.4	126.3
	135.1	133.8	128.4	131.8	127.0
	135.4	130.9	128.9	128.1	132.5
平均(n=9)	134.8	131.7	130.7	131.4	128.6
CV(%)	0.5	1.1	2.2	2.0	1.9

## 讨 论

卫生部进口药身部标准用气相色谱外标

法测定麝香中麝香酮的含量, 常常会因为较大的进样误差而使结果的偏差较大。本文选

用了几种物质作内标并比较了它们的保留时间,最后选用了十六醇作内标,并对实验条件进行了初步的探讨。

1. 内标选择

比较了十四醇、十六醇、正十九烷等与麝香酮的保留时间,发现正十九烷与麝香酮难以分开,而十四醇出峰太靠前,与溶剂峰有重叠。结果见表4。

表4 几种物质的保留时间(min分钟)

柱温	麝香酮	正十九烷	十四醇	十六醇
160	8.27	8.19	4.82	10.42
170	5.99	6.16	3.25	7.07

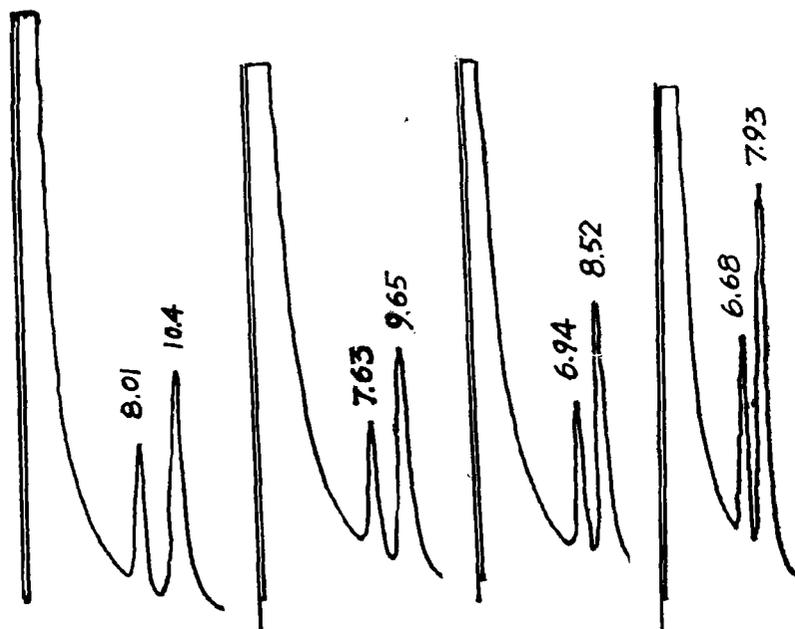
2. 不同柱温和载气流速对分离度的影响

改变柱温和载气流速,比较了内标十六醇与麝香酮的分离情况和保留时间的长短,发现选择柱温165℃,载气流速55ml/min,既可以保证分离完全又可以使实验时间尽可能

地缩短。结果见表5及图2。

表5 柱温和载气流速对保留时间的影响

柱温(°C)	N <sub>2</sub> (ml/min)	保留时间(min)		Δt	分离度
		麝香酮	十六醇		
155	55	10.00	12.92		
	60	9.26	12.09	>2.4	>1.5
	65	8.42	11.00		
	70	8.01	10.42		
160	55	8.21	10.42		
	60	7.63	9.65	1.8	>1.5
	65	6.82	8.64		
	70	6.52	8.36		
165	50	6.95	8.55	1.6	>1.5
	55	6.94	8.52	1.6	>1.5
	60	6.74	8.27	1.5	>1.5
	65	5.89	6.97	1.2	<1.5
170	40	6.68	7.93	1.3	<1.5



柱温155°C, N<sub>2</sub>70

柱温160°C, N<sub>2</sub>60

柱温165°C, N<sub>2</sub>55

柱温170°C, N<sub>2</sub>40

图2 不同条件下的分离情况

## 3. 日间偏差的测定

精密吸取不同量的麝香酮工作液, 加入相同量的内标液, 定容后, 隔天进行两次, 计算校正因子, 分别计算相对平均偏差, 结果见表 6。

表 6 日间偏差的测定

内标浓度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	70.28		
样品浓度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	31.58	63.17	78.96
f 值 第一天	0.797	0.777	0.773
(n=3) 第二天	0.807	0.787	0.781
f	0.802	0.782	0.777
CV(%)	0.62	0.64	0.51

## 4. 不同回流时间对回收率的影响

称取空白模拟基质 1.5g, 加入工作液 4ml 和内标液 1.75ml, 照“回收率方法”操作, 回流提取不同时间, 进样, 与直接配制的相同浓度的标准溶液的峰面积比作比较, 发现提取 4 小时以上提取较完全, 结果见表 7。

5. 从麝香的回收率可以看出, 基质及其他组份对麝香及麝香酮的测定没有干扰。

表 7 不同回流时间的峰面积比

回流时间(h)	/	1	2	3	4	5
峰面积比( $A_i/A_s$ )	2.27	2.40	2.37	2.35	2.27	2.28

## 6. 内标加入先后的比较

比较了内标先加和内标后加的回收率, 发现内标先加的回收率较好, 减少基质可能的吸附和操作误差, 结果如表 8。

表 8 内标先加、后加的回收率比较

加入量 (mg)	测得量(mg) (n=3)		回收率(%)	
	内标先加	内标后加	内标先加	内标后加
0.7896	0.7874	0.7043	99.7	89.2

## 结 论

应用内标法测定含硫灸剂中麝香酮的含量, 减少了实验中进样与操作误差, 得到了满意的结果。该方法有一定的实用性, 可用于含麝香的其他中药制剂的含量测定, 也可用于麝香的质量控制。

## 参 考 文 献

- [1] 卫生部进口药材部标准, WS<sub>3</sub>-31-86
- [2] 薛世昌等, 药学通报, 1984, 19(1): 30
- [3] 刘艳南等, 沈阳药学院学报, 1989, 6(1): 33
- [4] 天津药品检验药物研究所等, 药检工作通讯, 1978, (2): 69.

## 高效液相色谱检测血中抗癌药浓度

西安医科大学一院药剂科 (西安 710061) 王茂义

癌症是危害人类健康的大敌。对于治疗常需采用多方面措施, 如手术、放射治疗、药物疗法、免疫疗法等。其中药物治疗占有重要地位。但是, 目前常用的抗癌药治疗指数很窄。产生急性毒性反应和治疗效果的剂量往往很接近。所以有必要进行血中抗癌药浓

度检测, 以便确定合理的给药方案。下面是几种抗癌药检测时所用的色谱条件及样品预处理方法。

## 1. 氟尿嘧啶(5-Fu)

Yazigi<sup>[1]</sup>以胞嘧啶为内标, 用 HPLC 测定血浆中氟尿嘧啶。样品处理方法: 血浆 1ml,