

# 闪蒸气相色谱质谱法测定中药川芎挥发性成分\*

□张 聪 齐美玲\*\* 傅若农

(北京理工大学理学院化学系 北京 100081)

**摘 要:**本研究采用闪蒸气相色谱质谱法(FE-GC-MS)测定了中药川芎的挥发性成分。结果表明,本法只需用~4mg 药材粉末、在闪蒸温度 250℃下闪蒸 10s 后进行 GC-MS 分析,便可获得令人满意的测定结果。同水蒸气蒸馏法相比,本法简便、快速、样品量小等特点,适于中药挥发性成分的快速测定。

**关键词:**闪蒸气相色谱质谱法 挥发性成分 中药

闪蒸气相色谱法(FEGC)是将样品放入裂解器内,在远低于样品裂解的温度下对样品瞬间加热,使易挥发成分气化并被载气带入色谱柱进行分析。闪蒸法集样品预处理、进样于一体,大大缩短了样品的处理时间<sup>[1-4]</sup>。闪蒸法所需样品量少(仅需几毫克),闪蒸时间短(仅几秒),闪蒸过程无需溶剂。本研究建立了闪蒸气相色谱质谱法(FE-GC-MS)测定川芎挥发性成分的方法,将本法用于中药挥发性成分的分析测定具有很好的应用前景。

## 一、实验部分

### 1. 仪器与材料

GC-MS QP5050A (日本岛津),DB-5MS (30m×0.25mm×0.25μm)。川芎样品购于河北安国,经鉴定为正品川芎。样品粉碎、过筛(60目~120目)后置于密闭棕色瓶内保存备用。

### 2. 分析条件

将药材粉末置于裂解器加热管内,在选定的闪

蒸温度、时间下闪蒸后进行 GC-MS 测定。色谱条件:40℃(3min) 5℃/min200℃(20min),分流比 1:10。载气为高纯 N<sub>2</sub>,流速 1mL/min;电离方式:EI;电离能:70eV;离子源温度:250℃;离子流:200μA;扫描质量范围:40~500amu。NIST 及 Wiley 质谱数据库。

## 二、实验结果与讨论

本研究对川芎样品的闪蒸条件(包括样品粉末粒度、样品量、闪蒸温度和时间等)、以川芎中五种主要成分 4 [14], 11-桉叶二烯,3-丁烯基内酯,1-(2,4-二甲基苯基)-1-丙酮,藁本内酯和 α-丁基苯甲醇等为目标组分进行了优化,并在优化条件下,采用闪蒸气相色谱质谱法(FE-GC-MS)对川芎中挥发性成分进行了分析测定。

### 1. 样品粉末粒度

本研究对不同粒度的药材粉末(20~120目)进行了测定,并以目标组分的峰面积和全部组分的总峰面积对样品粒度作图,结果如图 1 所示。结果表明,随着样品粉末粒度的减小,组分峰面积和总峰面积

收稿日期:2008-11-04

修回日期:2009-01-06

\* 国家自然科学基金项目(20475007):闪蒸-GC-MS 和 SPME-GC-MS 测定中药指纹图谱,负责人:齐美玲。

\*\* 联系人:齐美玲,教授,博士生导师,主要研究方向:色谱分析,药物分析,E-mail:mlqi@bit.edu.cn。

增加。考虑到过细粉末的静电作用会影响取样。因此,本实验最终选定的样品粒度为 120 目。

## 2. 样品量

本研究对样品量(1~10mg)进行了优化,结果如图 2 所示。考虑到样品量过小时会影响测定灵敏度,而样品量过大会影响样品在石英管内受热的均匀性,综合考虑后最终选定的闪蒸样品量为 3.0~4.0mg。

## 3. 闪蒸温度和时间

闪蒸温度和时间是影响闪蒸的关键因素。闪蒸温度过低,部分组分在闪蒸时间内无法蒸发出来;若闪蒸温度过高,部分热不稳定的组分会发生裂解。本研究对样品闪蒸温度在 200~750℃ 范围内进行了测定,并绘制了组分裂解分数随温度变化曲线。结果表明,当闪蒸温度低于 300℃ 时,组分几乎没有裂解,本研究最后采用的闪蒸温度为 250℃。之后在此闪蒸温度下对闪蒸时间(3~50 s)进行了考察,测定结果如图 3 所示。结果表明,在 10s 时各目标成分峰的面积和总峰面积最大,因而本实验最终选定的闪蒸时间为 10s。

## 4. FE-GC-MS 法测定川芎挥发性成分

在上述优化条件下,采用 FE-GC-MS 法中药川芎的挥发性成分进行了分析测定,结果见图 4。已鉴定的组分及其相对含量见表 1。

本研究结果表明,同传统水蒸气蒸馏法相比,闪蒸法可以大大减小样品量、缩短分析时间,与 GC-MS 联用是一种很有应用前景的快速分析测定中药挥发性成分的有效手段。

致谢:感谢国家自然科学基金(No. 20475007)的资助。

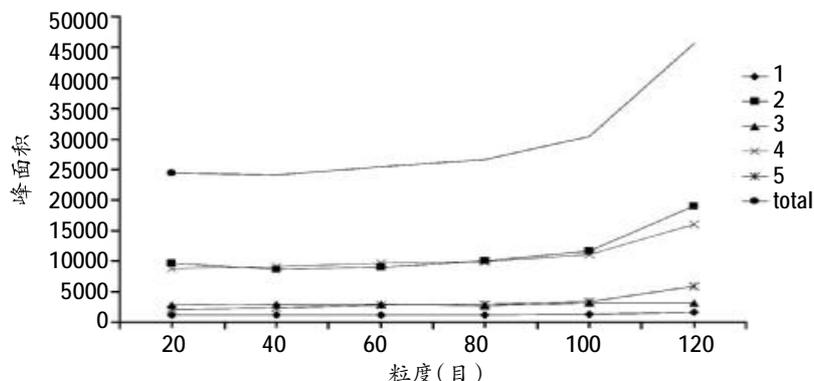


图 1 样品粉末粒度对目标组分的峰面积和总峰面积的影响

1. 4[14], 11-桉叶二烯; 2. 3-丁稀基酞内酯; 3. 1-(2,4-二甲基苯基)-1-丙酮;

4. 藜本内酯; 5.  $\alpha$ -丁基苯甲醇

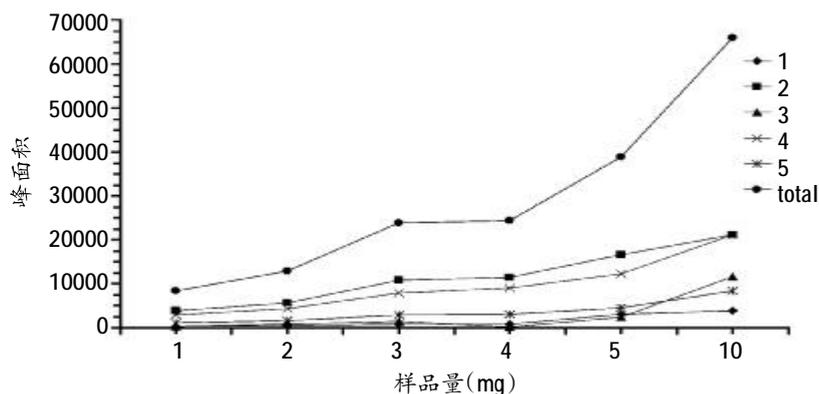


图 2 样品量对目标组分的峰面积和总峰面积的影响

1. 4[14], 11-桉叶二烯; 2. 3-丁稀基酞内酯; 3. 1-(2,4-二甲基苯基)-1-丙酮;

4. 藜本内酯; 5.  $\alpha$ -丁基苯甲醇

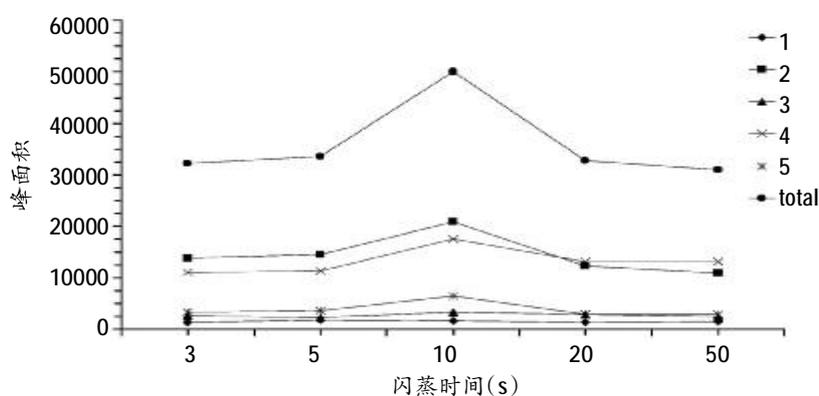


图 3 闪蒸时间对目标组分的峰面积和总峰面积的影响

1. 4[14], 11-桉叶二烯; 2. 3-丁稀基酞内酯; 3. 1-(2,4-二甲基苯基)-1-丙酮;

4. 藜本内酯; 5.  $\alpha$ -丁基苯甲醇

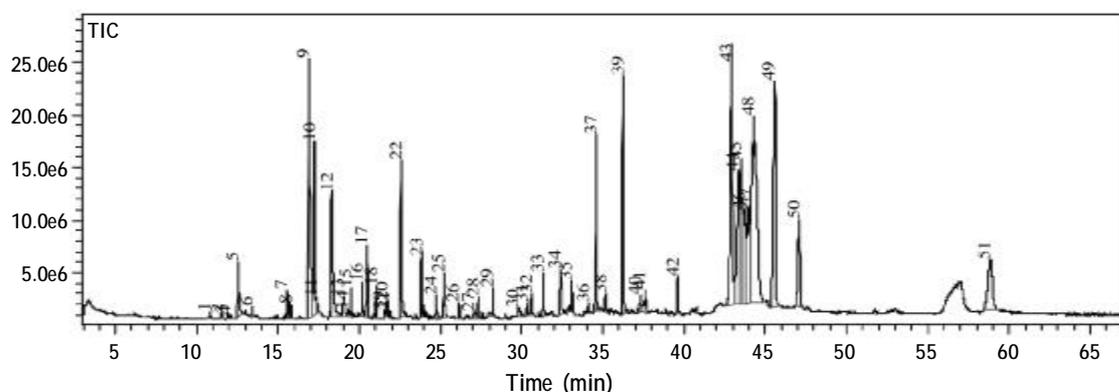


图 4 FE-GC-MS 法测定川芎挥发性成分的总离子流图

表 1 FE-GC-MS 法测定中药川芎挥发性成分

No	t <sub>R</sub> (min)	Compounds	FGC-MS RA%
1	10.775	γ-terpinene	0.14
2	11.517	1-Methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	0.21
3	11.908	4-Carene	2.54
4	13.425	6-Butyl-1,4-cycloheptadiene	1.15
5	15.567	2-Propenoic methyl ester	0.46
6	15.777	Pentylbenzene	0.29
7	16.866	Acetic acid	7.57
8	17.233	Furfural	3.07
9	19.000	4-Methoxy-4-methyl-2-pentanone	0.89
10	19.342	Amber acid	0.30
11	19.508	[S-(R@,R@)]-2,3-Butanediol	0.52
12	20.483	1,3-Butanediol	1.38
13	21.025	β-Terpineol	0.58
14	21.683	Butanoic acid	0.47
15	21.867	2-Propenoic acid	0.24
16	23.825	Eudesma-4[14], 11-diene	0.82
17	27.083	α,α,4-Trimethyl-benzenemethanol	0.29
18	27.300	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone	0.32
19	28.217	1-Phenyl-1-pentanone	0.33
20	30.325	2,3-Dimethyl-4-hydroxy-α-butenic lactone	0.40
21	31.308	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone	0.67
22	34.583	2-Methoxy-4-vinyl-phenol	2.58
23	39.592	Umbellulon	0.83
24	42.927	3-Butylidene-phthalide	9.42
25	43.336	1-(2,4-Dimethylphenyl)-1-propanone	5.74
26	43.493	4-Methyl-2-pyridinamine	5.61
27	44.288	9-Octadecenoic acid	16.41
28	45.575	Ligustilide; 5,7,8-Trimethyl-dihydrocoumarin	28.45
29	47.089	Fenipentol	3.20
30	56.792	9,12-Octadecadienoic acid methyl ester	5.86
31	58.844	n-Hexadecanoic acid	3.65

## 参考文献

- 1 陈耀祖,李兆琳,薛敦渊等. 闪蒸-毛细管气相色谱-质谱法分析中草药的挥发性成分. 高等学校化学学报. 1985, 12(6): 1075-1079.
- 2 Qi ML, Ge XX, Liang MM, et al. Flash gas chromatography for analysis of volatile compounds from *Houttuynia cordata* Thunb. Anal. Chim. Acta. 2004, 527: 69-72.
- 3 Liang MM, Qi ML, Zhang CB, et al. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of volatile compounds from *Houttuynia cordata* Thunb after extraction by solid-phase microextraction, flash evaporation and steam distillation. Anal. Chim. Acta, 2005, 531: 97-104.
- 4 Zhang C, Qi ML, Shao QL, et al. Analysis of the volatile compounds in *Ligusticum chuanxiong* Hort. using HS-SPME-GC/MS. J. Pharm. Biomed. Anal. 2007, 44: 464-470.

(Continued on Page 178)