# 麝香风湿油中麝香酮含量的 GC-MS 分析

蔡春[1],周克元[1],蔡康荣[1],黄荣林[2](1.广东医学院分析中心,广东 湛江 524023;2.湛江同德药业有限公司,广东 湛江 524018)

摘要:目的 建立气相色谱正化学源电离质谱(GC-PCI-MS)分析麝香风湿油中麝香酮含量的方法。方法 麝香风湿油用正己烷稀释后进样。质谱分析采用选择离子(SIM)定量方式,选用 *m/z*239.35 作为定量离子,*m/z*240.20 作为辅助定量离子;用外标法定量。结果 方法的标准曲线是 $Y=3.6048X+0.2673$,$r=0.9996$,方法平均回收率为 99.3%,RSD 为 3.4%。结论 本法简便,干扰少,灵敏度高,适用于药用油中微量麝香酮的含量测定。

关键词:麝香;麝香酮;风湿油;气相色谱质谱;正化学电离源
中图分类号:R284.1;R917.1 文献标识码:A 文章编号:1007-7693(2003)04-0292-02

## Determination of muscone in musk rusk rheumatic oil by GC-MS

CAI Chun[1], ZHOU Ke-yuan[1], CAI Kang-rong[1], HUANG Rong-lin[2] (1. *Guangdong Medical College, Zhanjiang* 524023, *China*; 2. *Zhangjiang Tong De Pharmaceutical Company, Zhanjiang* 524018, *China*)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** A method for detecting muscone in musk rheumatic oil with Gas Chromatography and positive chemistry ion source mass spectrum (GC-PCI-MS) has been developed. The sensitivity variety has been studied between EI and PCI ion source mode. **METHOD** A Shimadzu model QP-5000 GC-MS instrument was used. The mass ionization mode was PCI and the reagent gas was Iso-butane. The selective ion mode and external standard method was applied for detecting muscone, the quantitative ion was *m/z* 239.35 and the Co-quantitative ion was *m/z* 240.2. The pharmaceutical oil was diluted with hexane. **RESULTS** The calibration curve was $Y=3.6048X+0.2673$, $r=0.9996$. The recovery was 99.3%(RSD=3.4%) and the limitation of the lowest detection was 5pg(S/N=3). **CONCLUSION** The method is less interfered and high sensitivity. It is suitable for the determination of trace muscone in pharmaceutical oil.

**KEY WORDS:** Musk; Muscone; rheumatic oil; GC-MS; PCI

麝香是麝科动物林麝成熟雄体香囊中的干燥分泌物,为棕黄色或褐色颗粒和粉末,是一种贵重的传统中药。麝香作为芳香开窍、活血通络、散结止痛的功效被配伍在多种中成药和药用油中。麝香的芳香气味主要来源于其中的麝香酮,即是 3-甲基十五环酮(3-methylcyclopentadecanone),药理实验证明麝香酮具有明显的生理活性[1]。因而,测定麝香制剂中麝香酮的含量是评价麝香制剂质量的重要指标之一。

麝香风湿油由麝香、乳香、没药、血竭、桂油和薄荷油加工配制而成,具有活血通络、驱风去湿、消肿止痛的功效。关于麝香和含麝香中成药中麝香酮的测定,现在多用气相色谱法测定[2,3],而含麝香药用油中麝香酮的测定,我们尚未见报道。为摸索药用油中麝香酮的测定方法,我们采用气相色谱质谱联用和选择离子(GC-MS-SIM)方法,用外标定量法对麝香风湿油的麝香酮含量进行了测定,结果表明,该法适用于药用油中微量麝香酮的含量测定。

### 1 仪器与试药

QP-5000 气相色谱质谱联用仪,日本岛津公司生产;DB-1 色谱柱(30 m×0.32 mm) J&W 公司生产。麝香酮对照品,含麝香酮 150 mg/支(中国药品生物制品检定所)其余试剂是国产分析纯。

样品:麝香风湿油(湛江市同德药业有限公司),批号:19990301,19990323,19990516

### 2 气相色谱质谱分析条件

气相色谱条件:进样器温度 250 ℃,柱温为程序升温,初始温度 120 ℃,维持 1 min,以 40 ℃/min 的速率升至 280 ℃,恒温 2 min,载气为高纯氦气,柱前压 80 kPa,柱流速 1.1 mL/min,分流比 2∶1。

质谱条件:PCI 电离方式,反应气是异丁烷,压力 25 kPa;气质接口温度 250 ℃,电子倍增器电压 1.6 kV,选择离子方式定量,定量离子 *m/z*239.35,辅助定量离子 *m/z*240.20,去除溶剂时间 4 min,质谱采集时间 4.5~5.5 min。

### 3 供试液和标准储备液的配制

供试液的配制 吸取麝香风湿油 100 uL 用无水乙醇稀释至 1 mL,摇匀备用。

标准储备液的配制 取麝香酮对照品安瓿一支(含麝香酮 150 mg)至 100 mL 量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度备用。

### 4 结果

#### 4.1 制作标准曲线

用标准储备液(含麝香酮 1.5g/L)分别配制 1.5,0.15,0.075,0.015,0.0075 mg/L 的系列标准溶液。按上述色谱质谱条件,进样 1μL,以麝香酮定量离子的峰面积 $Y$ 为纵坐标,麝香酮的质量浓度 $X$ 为横坐标,得线性方程:

$$Y = 3.604\,8X + 0.267\,3,\ r = 0.999\,6$$

**4.2** 精密度试验

配制含量为 0.015 mg/L 样品,在平行条件下连续测定,以峰面积计算,RSD=2.6 %($n=5$)。

**4.3** 重复性试验

取同一批号的麝香风湿油 5 份,按含量测定项下的方法测定样品中麝香酮的含量,结果麝香酮浓度为 0.116 mg/L,RSD=3.2 %($n=5$)。

**4.4** 最低检测限试验

在选定的色谱质谱条件下,按信噪比为 3(S/N=3)作为最低检测限进行测定,结果表明,麝香酮浓度为 0.005μg/mL,进样 1μL 时,麝香酮峰信号为噪声信号的三倍,即最低检测限为 5pg。

**4.5** 回收率试验

在 1 mL 样品中分别加入不同量的麝香酮对照品,按样品测试方法,结果见表 1。

表 1 回收率试验结果

**Tab 1** The recovery of muscone

| No | 加入量/μg | 原有量/μg | 测定量/μg | 回收率/% | 平均回收率/% | RSD/% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.150 | 0.120 | 0.256 | 94.8 | | |
| 2 | 0.150 | 0.120 | 0.275 | 101.9 | | |
| 3 | 0.150 | 0.120 | 0.268 | 99.3 | 99.3 | 3.4 |
| 4 | 0.225 | 0.120 | 0.336 | 97.4 | | |
| 5 | 0.225 | 0.120 | 0.356 | 103.2 | | |

平均回收率为 99.3 %,RSD 为 3.4 %($n=5$)

**4.6** 样品测定

分别取三批样品的供试液,各进样 1μL,按色谱质谱条件分析,测得麝香风湿油中麝香酮平均含量是 0.120 mg/L,图 1 是样品的选择离子色谱图。

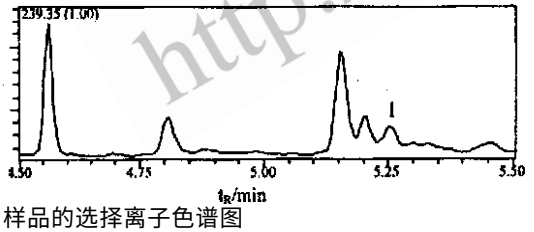


图 1 样品的选择离子色谱图

**Fig 1** The SIM chromatogram of sample

1. muscone

**5** 讨论

麝香风湿油中药物成分组成复杂,麝香酮的含量较低,易受其它组分的干扰,用气相色谱法分析受到了限制。应用气相色谱质谱联用方法,由于麝香酮在常用的电子轰击(EI)电离方式下易形成低质量数的离子碎片,高质量端的离子碎片丰度较低,见图 2,作为定量分析灵敏度小;而 PCI 质谱技术用于麝香酮的分析,其准分子离子为基峰见图(3),特征性强,有效克服了 EI 电离方式的不足,作定量分析时干扰少,灵敏度高。我们进行过 EI 和 PCI 电离方式下测定灵敏度比较实验,用 0.15 mg/L 的麝香酮,在选择离子模式下,EI 选择 $m/z$125.20 离子,PCI 选择 $m/z$239.35 离子,结果 PCI 方式的峰面积比 EI 方式的峰面积大 4 倍多。由于 PCI 选用 $m/z$239.35 离子质量比 EI 选用 $m/z$125.20 离子质量数大,因而本底干扰小。故采用正化学电离(PCI)质谱方式分析样品中的麝香酮。

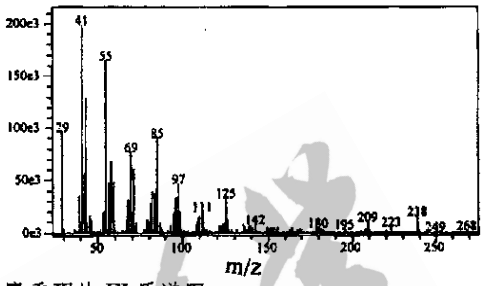


**图 2** 麝香酮的 EI 质谱图

**Fig 2** The EI mass spectrum of muscone

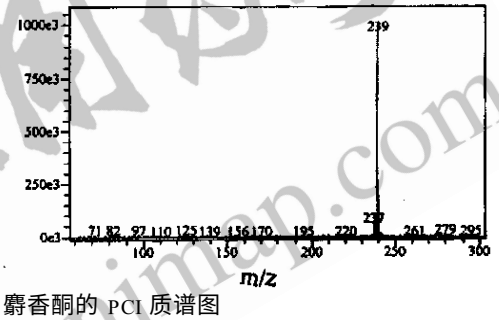


图 3 麝香酮的 PCI 质谱图

**Fig 3** The PCI mass spectrum of muscone

选用气相色谱与正化学电离质谱联用技术,以选择离子方式测定麝香风湿油中麝香酮的含量,方法简便,干扰少,灵敏度高,较好地解决了药用油中微量麝香酮分析问题。

由于麝香是麝香风湿油的主要成分之一,通过测定麝香风湿油中麝香酮的含量,可作为产品质量的指标之一,配合其它成分的分析可有效控制产品质量。

参考文献


[1] 陈雪,高兆润.天然麝香研究概况[J].中草药,1981,12(5):44.

[2] 王强,毕开顺,陈金泉.六神丸中麝香酮含量的 GC 法分析[J].中国药科大学学报,1995,25(6):87.

[3] 张正环,乐佩芳.天然麝香中麝香酮的气相色谱法测定[J].药学学报,1982,17(12):922.


收稿日期:2002-01-16