

气相色谱法测定包合态薄荷醇含量的研究[△]

河南中医学院中药系(郑州 450003) 武雪芬*

摘要 通过对包合态与游离态薄荷醇物理性质的测试,揭示了两者间的熔点和气化温度相差悬殊;证实了把薄荷醇的气相色谱分析条件直接用于它的包合物的含量测定,会对分析结果产生较大的影响;提出了对于包合态薄荷醇的气相分析,必须考虑更换条件或进行必要的前处理——拆分。

关键词 β -环糊精 薄荷醇 包合物 气相色谱分析

薄荷醇是常用中药薄荷挥发油的主要药用成分,由于挥发性强,许多研究中往往把它制备成 β -环糊精(β -CD)包合物^[1,2]。但包合物与游离态薄荷醇在用气相色谱法分析时有无显著性差异却未见报道。文中制备了 β -CD·薄荷醇包合物,并对它的气相色谱法分析进行了考察。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器:薄荷醇(市售、医药用),标准品(中国药品生物制品检定所); β -CD(苏州味精厂,经重结晶后干燥备用);其它试剂均为分析纯。

美国 HP5890 I 气相色谱仪, A4900 色谱数据处理机,差热-热重分析用岛津 DT-40 热分析仪, X4 型显微熔点测定仪; WZZ-1 自动指示旋光仪。

1.2 包合物制备:将薄荷醇和 β -CD按1:1(摩尔比)投料,制成薄荷醇含量为1.00%的溶液3份。一份做对照,记为 $L_{原}$;另两份在一定条件下进行包合反应。其中一份供直接测试用,记为 $L_{包}$;另一份经如下处理:将反应后的产物过滤,沉淀用少许水和丙酮洗涤3次,以除去未反应的 β -CD和薄荷醇。再经抽滤,得白色粉末状结晶,自然晾干,记为 $S_{包}$ 。

1.3 包合物含量测定(外标法):外标溶液的配制和标准曲线的测试按文献^[3,4]方法进行。色谱条件:气化温度180℃,柱温130℃,检测室温度180℃, N_2 流速30 mL/min, PEG-20 M 填充柱。

2 结果与讨论

2.1 直接测定:准确称取1.2项下的 $L_{原}$ 、 $L_{包}$ 和 $S_{包}$ 适量,分别以含水丙酮溶解并定容。按1.3项下色谱条件进行检测,结果见表1。

表1 包合态薄荷醇的检出率(%)

	测得含量	理论含量	检出率
$L_{原}$	1.02	1.00	102.0
$L_{包}$	0.30	1.00	30.00
$S_{包}$	3.60	12.08*	29.80

注: * 为1:1型包合物中薄荷醇的理论含量

表1结果显示,包合物原液 $L_{包}$ 及固体产品 $S_{包}$ 的客体检出率均较低,但 $L_{原}$ 溶液中薄荷醇的检出率接近100%。这显然表明,包合态薄荷醇不同于游离态薄荷醇。究其原因可能有两种。其一,薄荷醇与 β -CD发生了某种不可逆的化学变化,客体分子产生了质的改变,不再响应现有的检测信号。其二,薄荷醇与 β -CD是可逆的物理性包合,但因主客体间作用力较强,导致包合态薄荷醇的物理性质发生了较大的改变,不能完全响应现有的检测信号。对于后一种情况,有望通过检测条件的改变或通过其它措施提高其检出率。

2.2 包合物物理性质测定

2.2.1 气相色谱峰比较:在上述色谱条件下,样品峰与标品峰的保留时间分别为3.897和3.880,未出现新的色谱峰,说明薄荷醇与 β -CD的包合并无发生质的变化。

表2 β -CD-薄荷醇的物理常数

常数	β -CD	薄荷醇	β -CD·薄荷醇
Rf*	0	0.82	0.70
mp(C)	303.8	42.5	285~286
$[\alpha]_D$	+142.00	-44.60	+101.00

注: * 以苯-乙酸乙酯(85:15)为展开剂

* Address: Wu Xuefen, Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou

[△]河南省教委基金课题的部分内容

2.2.2 物理常数测定:经薄层层析及熔点测定,发现包合物(S)熔点固定、色谱斑点单一,由此表明该包合物成分单一,有较高的纯度。薄荷醇被 β -CD包合后,熔点增高十分明显($42.5^{\circ}\text{C}\rightarrow 286^{\circ}\text{C}$),说明包合物分子主客体间吸引力极强。

2.2.3 差热分析:图1表明,44.2 $^{\circ}\text{C}$ 为薄荷醇的熔点峰(a),164.4 $^{\circ}\text{C}$ 为它的迅速气化峰(81 $^{\circ}\text{C}$ 已开始部分气化),284.4 $^{\circ}\text{C}$ 为 β -CO \cdot 薄荷醇包合物的熔融-气化峰(b)。两者相比,包合物的气化峰向高温区迁移了120 $^{\circ}\text{C}$ 。

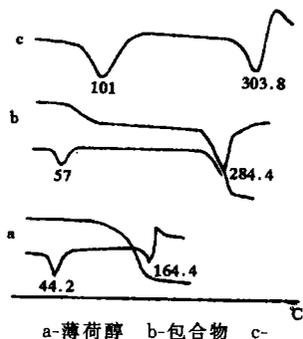


图1 包合物差热谱图

物理性质测试结果表明,包合物与游离态薄荷醇的熔点和气化温度差异悬殊,检出率低的原因是包合物薄荷醇在原有气化温度180 $^{\circ}\text{C}$ 时仅部分气化所致。

2.3 升高气化温度的影响:表3说明,升高气化温度客体的检出率确有提高,但在升高

气化温度的同时,也必须加大 N_2 的流速,否则检出率几乎为零。

表3 不同气化温度包合态薄荷醇的检出率

汽化温度 $^{\circ}\text{C}$	测得含量%	实验含量%	检出率%
180	0.30	1.00	30.00
200	0.38	1.00	38.00
220	0.46	1.00	46.00

2.4 包合物的拆分:包合物的形成既然是一种可逆性的物理变化,则选择适宜条件可将其拆分或解络,使客体分子完全呈游离状态。采用与1.2项下包合物制备相反的条件试图将 β -CD \cdot 薄荷醇包合物拆分。经拆分处理后试样再进行薄层检验,结果见图2。拆分后的样品与标品色谱斑点一致。

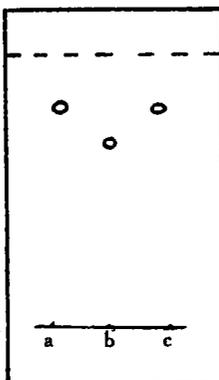


图2 β -CD \cdot 薄荷醇 TLC 图

将拆分后的样品仍按1.3项下条件进行气相分析,结果 $L_{\text{包}}$ 与 $S_{\text{包}}$ 客体含量分别为0.99%和12.06%,检出率均接近100%。

参考文献

- 刘崇梯. 国外医学-药学分册. 1985, (3):192
- 尤防,等. 中成药, 1995, 17(8):1
- 张小茜,等. 中国中药杂志, 1997, 22(5):289
- 邹节明,等. 中草药, 1997, 28(6):343

(1998-05-29 收稿)

制剂中麦冬不同提取工艺的探讨

广州中药一厂(510130) 李惠霞 陈斌 陈创然

麦冬为百合科麦冬 *Ophiopogon japonicus* (L.f.)Ker-Gawl. 的干燥块根,具有养阴生津,润肺清心等功效^[1]。成药制剂中麦冬提取工艺常见有温浸、煎提、醇提等3种方法。麦冬含有麦冬皂苷、黄酮等成分,目前,常采用其总黄酮含量作为麦冬药材质量控制指标^[2]。我们根据麦冬所含黄酮类化合物在波长280~290 nm有最大吸收峰,由于橙皮苷也有

近似的最大吸收波长,故选用橙皮苷作为麦冬总黄酮含量测定的对照品,对麦冬不同工艺提取物进行总黄酮含量测定^[3],结合不同工艺的干固物含量,进行麦冬提取工艺探讨。

1 仪器与试剂

仪器:岛津2201紫外分光光度计。对照品:橙皮苷由中国药品生物制品检定所提供。药材:麦冬购于