

## 气相色谱—质谱联用研究抗坏血酸 在注射液中的降解产物\*

何 平 殷恭宽

(华西医科大学药理学系, 成都)

抗坏血酸是一种常用药物, 化学性质不稳定, 有关其降解产物, 已见许多报道<sup>[1, 2]</sup>, 仅在Mikova, Kamila<sup>[3]</sup>所作综述中, 就包括了C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub> 48种降解产物。本文作者根据前报<sup>[4]</sup>气相色谱—质谱联用分离鉴定抗坏血酸及降解产物的分析方法, 以25%抗坏血酸注射液为对象, 研究了注射液安瓿中抗坏血酸在中性条件下的无氧降解产物, 确定了在该条件下抗坏血酸降解有丙三醇、丁四醇、木糖和蔗糖酸生成, 对抗坏血酸在该条件下生成蔗糖酸的可能途径进行了讨论。

### 实 验 部 分

(一) 药品 抗坏血酸注射液, 500mg/2ml (pH 6.5)

其它药品同前报<sup>[4]</sup>。

(二) 样品处理过程 取经沸水浴加热10小时的抗坏血酸注射液(含量下降10—12%)安瓿数支, 取出溶液, 立即进行冰冻干燥。将冻干样品按前报方法进行硅烷化, 取3 μl进样分析。

(三) 仪器条件 同前报<sup>[4]</sup>。

### 结 果 和 讨 论

抗坏血酸注射液经沸水浴加热10小时后, 仅少量抗坏血酸降解, 用一般方法检测、鉴定所生成的微量降解产物, 尤其是在尚未确定降解产物的结构, 不能使用标准品的情况下极为困难。本文采用气相色谱—质

谱联用分析降解产物的三甲基硅烷(TMS)衍生物, 不仅可分离几乎所有的降解产物, 根据质谱提供的信息, 还可对降解产物的结构进行推测。

图1是加热降解后的25%抗坏血酸注射液, 冰冻干燥后, 制成TMS衍生物的气相色谱图, 峰23为TMS-抗坏血酸, 峰13、14、18、20为TMS-木糖, 分别为α、β-呋喃型和吡喃型异构体, 其保留时间和质谱图与标准品的TMS衍生物一致。峰5、11、17的质谱图见图2(a, b, c), 经计算机检索, 图2(a)为TMS-丙三醇, 图2(c)为TMS-丁四醇, 与标准图谱比较, 纯度和相关性均超过900(完全相同为1000)。峰11的质谱图(图2, b)经与文献对照<sup>[5]</sup>和图谱分析为直链四碳多羟基酸, 由于该化合物由抗坏血酸降解所产生, 所以可确定该化合物为蔗糖酸。

抗坏血酸在充有惰性气体的密闭容器中降解, 可认为是无氧降解, 在这种条件下应有木糖生成, 但蔗糖酸则是有氧氧化的一个代表产物。对安瓿中抗坏血酸降解生成蔗糖酸, 作者作出下述推测: 1. 在充N<sub>2</sub>安瓿中不会完全“无氧”, 残存氧使抗坏血酸发生有氧氧化, 蔗糖酸按有氧氧化途径生成(图3a); 2. 在无氧条件下, 抗坏血酸通过3-酮异构体裂解生成蔗糖酸(图3, b)

由于在充N<sub>2</sub>的安瓿中, 即使有氧气存在, 其量也非常少, 因而, 发生有氧氧化的可

\* 国家自然科学基金资助的课题

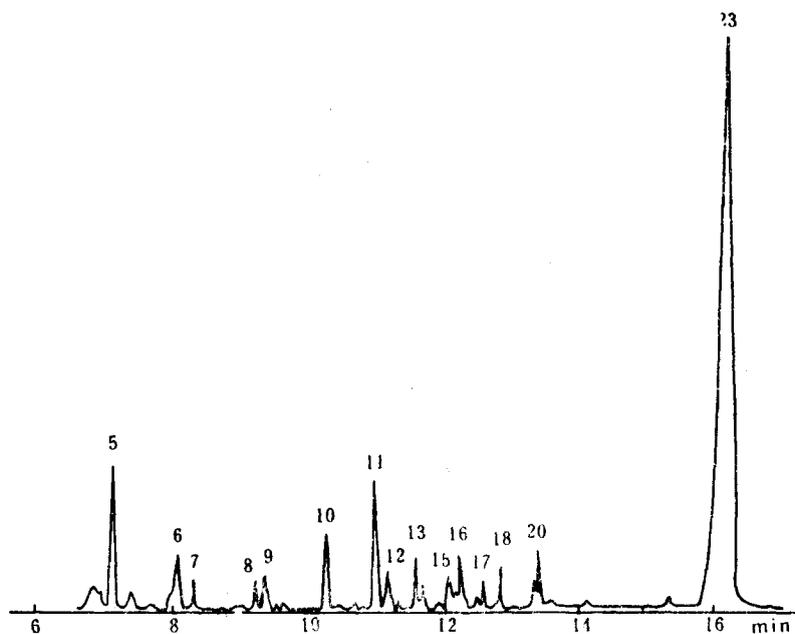


图 1 沸水浴加热10小时的抗坏血酸注射液安瓿中，抗坏血酸及降解产物的TMS衍生物的气相色谱图

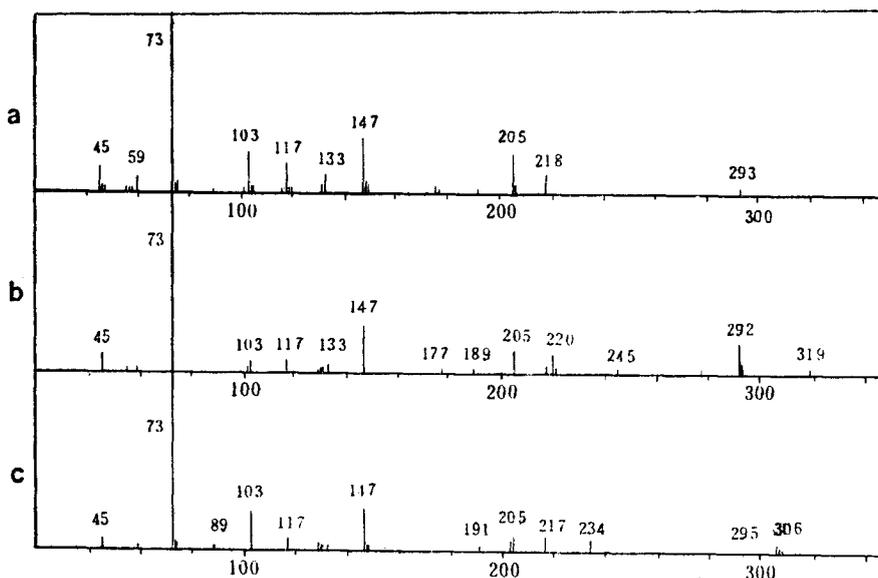


图 2 图 1 中的峰5(a)、峰11(b)和峰17(c)的质谱图 70eV

能性不大，且在降解的抗坏血酸注射液中，也未能检测出去氢抗坏血酸和2,3-二酮-L-古洛糖酸。作者认为蔗糖酸按无氧途径生成较为合理，当然也不排除其它生成途径的可

性能。

致谢：四川大学许建光、邓万卉协助作气相色谱—质谱测试

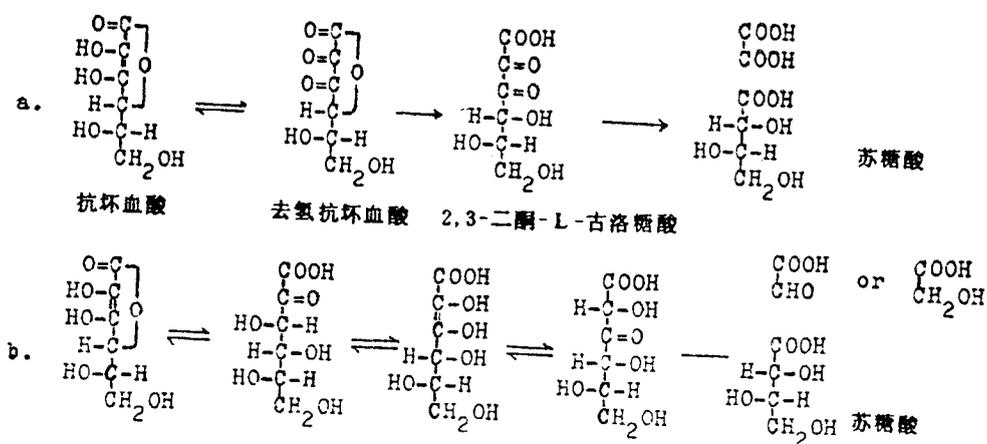


图3 抗坏血酸降解生成苏糖酸的可能途径

参 考 文 献

- [ 1 ] 神谷真太郎, 农化, 33, 398, (1959); 34, 8(1960).
- [ 2 ] T. Kurata et al., Agr. Biol. Chem., 31, 170 (1967).
- [ 3 ] Mikova Kamila, Chem. Listy, 68, 715 (1974).
- [ 4 ] 何平、殷恭宽, 色谱, 5(2), 111(1987).
- [ 5 ] G. Petersson, Tetrahedron, 26, 3413(1970).

(收稿日期: 1986年4月21日)

Detection of Degradation Products of Ascorbic Acid in Injection by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

by He Ping and Yin Gongkuan, Faculty of Pharmacy, West China University of Medical Sciences, Chengdu

The degradation products of ascorbic acid in neutral injection were studied by gas chromatography-mass spectrometry. Glycerine, 1,2,3,4-butantetraol, xylose and threonic acid were separated and identified as trimethylsilyl derivatives on a capillary column coated with SE-54. The proposed pathway for the formation of threonic acid from ascorbic acid in neutral injection was discussed.

## C<sub>11</sub>—C<sub>13</sub>和C<sub>16</sub>—C<sub>19</sub>工业脂肪叔胺的毛细管色谱分析

罗春荣 林炳承 李浩春 卢佩章 孙雪梅 许振邦

(中国科学院大连化学物理研究所  
中国大连色谱技术研究开发中心)

(大连油脂化学厂)

脂肪叔胺是精细化工的主要原料, 用它可生产出多种阳离子型表面活性剂。目前, 脂肪叔胺的分析, 国内主要是采用化学定氮法<sup>(1)</sup>, 国外曾报道过用色谱分析<sup>(2)</sup>的结果。我们采用甲基乙烯基硅橡胶交联毛细管柱, 对C<sub>11</sub>—C<sub>13</sub> (C<sub>11</sub>叔胺系指N,N-二甲基十一胺, 下同)、C<sub>16</sub>—C<sub>19</sub>二种系列脂肪叔胺, 进行了色谱分离, 采用色谱方法和色谱—质谱方法定性, 测出了多种组分在FID上的校正因子, 用归一化法进行定量, 从而建立了工业脂肪叔胺的全分析方法。

### 实 验 部 分

(一) 仪器 1. 色谱仪: 美国P—E公司Sigma型色谱仪, FID检测器, 汽化室及检测器温度均为280℃。32m × 0.25mm 甲基乙烯基硅橡胶交联毛细管柱, 载气H<sub>2</sub>, 尾吹N<sub>2</sub>, 柱前压力147.1KPa, 分流比130:1。

2. 色—质联用仪: MAT312/SS200 Varian 3700 联用仪, 电子能量70eV, R = 1000m/z,

(二) 样品