

chlorophenol/p-chloroaniline pairs, it can be observed that both the acidic and basic reactive sites on the SCOT column can be masked after D<sub>4</sub> deactivation. Chlorophenols and some chloroanilines can be

separated on this deactivated SE-54 SCOT column by direct injection without any pre-column derivatization.

## 大口径毛细管柱测定斑蝥中斑蝥素含量

王蓉华 吴烈钧 王易宾 胥戈

(山东省化学研究所, 济南, 250014)

(山东省中医药研究所, 济南, 250011)

斑蝥素具有抗癌等重要的临床应用。用气相色谱法测定斑蝥中斑蝥素的含量, 已有文献报道<sup>[1-3]</sup>, 但均为填充柱分离、外标法定量。本文用自制的大口径非极性厚液膜交联毛细管柱(下简称大口径柱)分离, 内标法定量, 可使分离效能高, 检出极限低, 定量准确和重复性好。

气:  $\bar{u} = 24\text{cm/s}$ , 尾吹流速:  $46\text{ml/min}$ , 氢流速:  $43\text{ml/min}$ , 空气:  $800\text{ml/min}$ ; 灵敏度:  $10^2$ ; 衰减:  $\times 4$  或  $\times 8$ ; 纸速:  $5\text{mm/min}$ 。

### 实验部分

(一) 仪器及试剂 气相色谱仪: 日本岛津 GC-5A 型 (FID); 斑蝥素纯样品系自己提纯, 含量  $> 99\%$ 。

(三) 样品提取及分析 称取斑蝥粗粉  $0.25\text{g}$ , 精确至  $0.1\text{mg}$ , 置于具塞锥形瓶中, 加入氯仿  $3\text{ml}$ , 振摇  $0.5$  小时后放置  $12$  小时, 过滤至  $5\text{ml}$  容量瓶中, 用氯仿洗涤残渣及滤纸, 洗液滤入同一容量瓶中, 加入内标  $3.91\text{mg}$ , 稀释至刻度摇匀, 用  $1\mu\text{l}$  微量注射器取  $0.3\mu\text{l}$ , 不分流直接进样分析。

(二) 色谱条件 大口径柱:  $29\text{m} \times 0.53\text{mm}$ ,  $1\mu\text{m}$  交联二甲基聚硅氧烷固定相<sup>[4]</sup>; 柱前直接与瞬间汽化进样器相连, 柱温:  $210^\circ\text{C}$ , 汽化温度:  $230^\circ\text{C}$ ; 氮载

### 结果与讨论

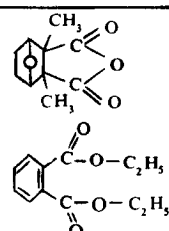
(一) 色谱柱及内标物的选择

表 1 大口径柱与填充柱性能比较

柱类型	总柱效(理论板数)	进样量( $\mu\text{l}$ )	斑蝥素最小检出量( $\mu\text{g}$ )
大口径柱	25000	0.3	0.002
填充柱(文献 <sup>[2]</sup> )	2500	0.5-1.5	0.01

由表 1 可见, 该大口径柱柱效比填充柱高 10 倍。在进样量稍小的情况下, 对斑蝥素的最小检出量仍优于填充柱。

表 2 斑蝥素及内标(邻苯二甲酸二乙酯)有关参数的比较

化合物名称	分子式		流出时间 (min)	二者分离度 (R)	实测峰高相对重量校正因子
斑蝥素	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$		5.44	1.9	0.855
邻苯二甲酸二乙酯内标	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$		5.80		1.000

由表 2 可看出, 虽然斑蝥素和内标的组成及结构相似, 保留值亦相差不大, 但在本文条件下, 彼此仍能完全分离, 在 FID 上二者之相对重量响应值相当。

为了考察大口径柱不分流直接进样定量的重复性, 实测了斑蝥素和内标含量分别为  $680$  和  $780\mu\text{g/ml}$  的样品在不同进样量时斑蝥素对内标之峰高比 (hi/hs) 和标准偏差 (S), 结果见表 3。

(二) 进样量对定量的影响

表3 不同进样量对定量重复性的影响

进样量(μl)	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40
hi/hs *	1.34	1.22	1.12	1.01	0.993	0.989
s *	0.15	0.16	0.12	0.02	0.01	0.01

\* 四次平行测定结果

由表3可以看出如果进样量小于0.20μl, 将使沸点稍低的斑蝥素含量偏高, 且随进样量的变

化而显著改变, 其s值也高达0.12以上。当进样量大 于0.25μl以后, hi/hs基本稳定, S值也低至0.02以 下。本文选择不分流直接进样0.3μl。

(三)校正曲线及方法精密度

为了考察斑蝥素定量响应的线性, 实测了其校 正曲线, 并求出其回归方程式及相关系数, 见表4。

由表可看出斑蝥素含量在0.01—1.62%的广大 范围内, 与峰高比呈良好的线性关系。

表4 斑蝥素浓度和峰高比的关系

标样序号	1	2	3	4	5	6
斑蝥素浓度(μg/ml)	10	100	400	810	1210	1620
相当于斑蝥体中的含量(W/W, %)	0.01	0.10	0.40	0.81	1.21	1.62
峰高比(hi/hs) *	0.0139	0.148	0.617	1.216	1.783	2.496
回归方程式 Pi (%) = 0.0045 + 0.657(hi/hs)		相关系数(γ) = 0.9995				

\* 每一浓度两个样品, 每一样品平行测定三次取平均值

表5 方法的精密度

样品	已知含量 (W/W%)	测定结果(n=4)(W/W, %)				
		1	2	3	4	
1	0.67	0.67	0.66	0.65	0.68	0.66 ± 0.02
2	0.83	0.81	0.82	0.83	0.82	0.82 ± 0.01

由表5可看出方法的精密度是令人满意的。

[3] 陈冠芳等, 药物分析杂志, 6, 45 (1986)。

用该法分析了斑蝥经不同炮制方法处理前后的 斑蝥素含量。图1为其色谱图。

[4] 吴烈钧等, 实用新型专利, CN87212839u, 1988。

(收稿日期: 1991年1月25日)

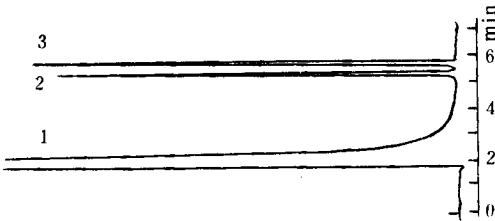


图1 斑蝥素实际样品图

色谱分离条件见正文。峰: 1. 氯仿(溶剂), 2. 斑蝥素, 3. 邻 苯二甲酸二乙酯(内标)。

The Determination of Cantharidin in

Cantharides by Wide-Bore Capillary Column Wang Ronghua, Wu Liejun, Shandong Institute of Chemistry, Jinan, 250014; Wang Yibin, Xu Ge, Shandong Institute of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica, Jinan, 250011

The gas chromatographic determination method cantharidin in cantharides has been developed. A wide-bore capillary column with thick film was used in the determination. For column efficiency, detectable limit and precision of quatitation, this anaylsis with internal standard method is better than the external standard method with the packed column.

参考文献

- [1] F.K. Bagatell et al., J. Lab. & Clin. Med., 67, 98 (1966).
- [2] 王瑞香等, 药物分析杂志, 2, 242 (1982).

(上接第377页)

Application of Microcomputer in Pyrolysis Gas Chromatography (PGC) Chen Po, Pan Zhengqiu, Mo Zhishen, Hunan Provincial Health and Anti-Epidemic Station, 410005

This paper reports the results on PGC which were treated in real-time by microcomputer and

software for chromatographic data processing. The accuracy and feature of the results may be improved effectively because of using the division, difference or sum of two raw data files to seek character and pass judgment on outcomes.