



GCMTI RD-2:2021

利用氣相色譜火焰電離檢測器及
氣相色譜質譜儀檢測枇杷膏的薄荷醇含量

政府中藥檢測中心方法



利用氣相色譜火焰電離檢測器及 氣相色譜質譜儀檢測枇杷膏的薄荷醇含量

安全預防措施：本檢測程式涉及致癌化學品、腐蝕性化學品和可燃溶劑，處理有關化學品時請採取預防措施，如戴上護眼及護手用具，並在有需要時在抽氣櫃進行檢測工作，以免吸入該等化學品氣體。

1. 引言

1.1. 枇杷膏是中國和香港常見的中成藥，用於緩解喉痛、咳嗽、聲音嘶啞和失聲的情況。由不同製造商製造的枇杷膏配方和生產程式各異，一般以川貝母、枇杷葉、化橘紅、桔梗、苦杏仁、甘草、薄荷等中藥材不斷煎煮，然後加入溶於乙醇的糖漿和蜂蜜。這些中藥材的常見化學指標如下：

| 中藥材名稱 | 常見化學指標名稱 |
|-------|----------|
| 川貝母 | 貝母辛 |
| 枇杷葉 | 齊墩果酸和熊果酸 |
| 化橘紅 | 柚皮苷 |
| 桔梗 | 桔梗皂苷 D |
| 苦杏仁 | 苦杏仁苷 |
| 甘草 | 甘草苷和甘草酸 |
| 薄荷 | 薄荷醇 |

1.2. 本方法載列檢測枇杷膏樣本內的薄荷醇所涉的步驟。

1.3. 樣本以溶劑稀釋，利用氣相色譜火焰電離檢測器和氣相色譜質譜儀就有關化學指標成分進行定性及／或定量測定。

2. 試劑

注：除非另有說明，否則所有使用的試劑均為分析純級別或同等級別的試劑。

2.1 配製氣相色譜火焰電離檢測器標準溶液

2.1.1. 薄荷醇和萘(內標物)個別標準儲備溶液(每毫升~10000 微克)

準確地稱出薄荷醇和萘各約 100 毫克，分別放進 2 個 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，溶解該等物質，則可配製個別標準儲備溶

液。

2.1.2. 薄荷醇和萘標準中間溶液(每毫升~1000 微克)

把個別標準儲備溶液各 1 毫升分別轉移至 2 個 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，則可配製標準中間溶液。

2.1.3. 校準標準品 CS1 至 CS5

2.1.3.1. 把適量薄荷醇標準中間溶液轉移至 10 毫升的容量瓶，加入乙醇，則可配製每毫升~10、20、50、100、200 微克的校準標準溶液。配製校準標準溶液所建議使用的標準溶液體積載於下表：

| 校準標準品 | 薄荷醇標準中間溶液體積 (毫升) | 最終體積 (毫升) | 薄荷醇標準工作溶液濃度 (微克/毫升) |
|-------|------------------|-----------|---------------------|
| CS1 | 0.1 | 10 | 10 |
| CS2 | 0.2 | 10 | 20 |
| CS3 | 0.5 | 10 | 50 |
| CS4 | 1 | 10 | 100 |
| CS5 | 2 | 10 | 200 |

2.1.3.2. 接着用吸管把 1 毫升所得溶液和 0.05 毫升萘標準中間溶液轉移至氣相色譜樣本瓶。

| 校準標準品 | 薄荷醇標準工作溶液體積 (毫升) | 萘溶液體積 (毫升) | 氣相色譜樣本瓶內最終體積 (毫升) | 薄荷醇濃度 (微克/毫升) | 萘濃度 (微克/毫升) |
|-------|------------------|------------|-------------------|---------------|-------------|
| CS1 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~10 | ~50 |
| CS2 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~20 | ~50 |
| CS3 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~50 | ~50 |
| CS4 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~100 | ~50 |
| CS5 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~200 | ~50 |

2.1.4. 薄荷醇標準儲備 ICV 溶液(每毫升~10000 微克)

準確地稱出約 100 毫克另一來源的薄荷醇，放進 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，溶解該等物質，則可配製薄荷醇標準儲備 ICV

溶液。

2.1.5. 薄荷醇標準中間 ICV 溶液(每毫升~1000 微克)

把 1 毫升薄荷醇標準儲備 ICV 溶液轉移至 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，則可配製薄荷醇標準中間 ICV 溶液。

2.1.6. 標準 ICV 溶液(每毫升~100 微克)

把 1 毫升薄荷醇標準中間 ICV 溶液轉移至 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，則可配製標準 ICV 溶液。接着用吸管把 1 毫升所得溶液和 0.05 毫升萘標準中間溶液轉移至氣相色譜樣本瓶，並加入乙醇至刻度標記。

| 標準品 | 薄荷醇標準溶液體積(毫升) | 萘溶液體積(毫升) | 氣相色譜樣本瓶內最終體積(毫升) | 薄荷醇濃度(微克/毫升) | 萘濃度(微克/毫升) |
|-----------|---------------|-----------|------------------|--------------|------------|
| 標準 ICV 溶液 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~100 | ~50 |

2.1.7. 加標標準溶液(每毫升~1000 微克)

把 1 毫升薄荷醇標準儲備 ICV 溶液轉移至 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，則可配製加標標準溶液。

2.2. 配製氣相色譜質譜儀標準溶液

2.2.1. 薄荷醇和萘(內標物)個別標準儲備溶液(每毫升~1000 微克)

準確地稱出薄荷醇和萘各約 10 毫克，分別放進 2 個 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，溶解該等物質，則可配製個別標準儲備溶液。

2.2.2. 薄荷醇標準中間溶液(每毫升~10 微克)

把 100 微升薄荷醇個別標準儲備溶液轉移至 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，則可配製薄荷醇標準中間溶液。

2.2.3. 萘標準中間溶液(每毫升~5 微克)

把 50 微升萘個別標準儲備溶液轉移至 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，則可配製萘標準中間溶液。

2.2.4. 校準標準品 CS1 至 CS5

2.2.4.1. 把適量薄荷醇標準中間溶液轉移至 10 毫升的容量瓶，加入乙醇，則可配製每毫升~100、250、750、1500、3000 奈克的校準標準溶液。配製校準標準溶液所建議使用的標準溶液體積載於下表：

| 校準標準品 | 薄荷醇標準中間溶液體積 (毫升) | 最終體積 (毫升) | 薄荷醇標準工作溶液濃度 (奈克/毫升) |
|-------|------------------|-----------|---------------------|
| CS1 | 0.1 | 10 | 100 |
| CS2 | 0.25 | 10 | 250 |
| CS3 | 0.75 | 10 | 750 |
| CS4 | 1.5 | 10 | 1500 |
| CS5 | 3.0 | 10 | 3000 |

2.2.4.2. 接着用吸管把 1 毫升所得溶液和 0.05 毫升萘標準中間溶液轉移至氣相色譜樣本瓶。

| 校準標準品 | 薄荷醇標準工作溶液體積 (毫升) | 萘溶液體積 (毫升) | 氣相色譜樣本瓶內最終體積 (毫升) | 薄荷醇濃度 (奈克/毫升) | 萘濃度 (奈克/毫升) |
|-------|------------------|------------|-------------------|---------------|-------------|
| CS1 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~100 | ~250 |
| CS2 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~250 | ~250 |
| CS3 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~750 | ~250 |
| CS4 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~1500 | ~250 |
| CS5 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~3000 | ~250 |

2.2.5. 薄荷醇標準儲備 ICV 溶液(每毫升~1000 微克)

準確地稱出約 10 毫克另一來源的薄荷醇，放進 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，溶解該等物質，則可配製薄荷醇標準儲備 ICV 溶液。

2.2.6. 薄荷醇標準中間 ICV 溶液(每毫升~10 微克)

把 100 微升薄荷醇標準儲備 ICV 溶液轉移至 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，則可配製薄荷醇標準中間 ICV 溶液。

2.2.7. 標準 ICV 溶液(每毫升~1500 奈克)

把 1.5 毫升薄荷醇標準中間 ICV 溶液轉移至 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，則可配製標準 ICV 溶液。接着用吸管把 1 毫升所得溶液和 0.05 毫升萘標準中間溶液轉移至氣相色譜樣本瓶，並加入乙醇至刻度標記。

| 標準品 | 薄荷醇標準溶液體積(毫升) | 萘溶液體積(毫升) | 氣相色譜樣本瓶內最終體積(毫升) | 薄荷醇濃度(奈克/毫升) | 萘濃度(奈克/毫升) |
|-----------|---------------|-----------|------------------|--------------|------------|
| 標準 ICV 溶液 | 1 | 0.05 | 1.05 | ~1500 | ~250 |

2.2.8. 加標標準溶液(每毫升~120 微克)

把 1.2 毫升薄荷醇標準儲備 ICV 溶液轉移至 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記，則可配製加標標準溶液。

2.3. 蒸餾純乙醇，99.5%

2.4. Milli-Q 超純水

2.5. 溶劑空白樣本，純乙醇，99.5%

3. 器具

所有玻璃量器用後均須儘快以丙酮沖洗，並以清潔劑清洗，隨即先後以丙酮及水沖洗，然後再以丙酮沖洗兩次。

3.1. 10 毫升容量瓶

3.2. 300 微升、1000 微升和 10000 微升的自動移液器

3.3. 15 毫升的離心管

- 3.4. -20°C 冰箱
- 3.5. 分析天秤，感量為 0.1 毫克
- 3.6. 超聲波清洗器
- 3.7. 0.45 微米聚四氟乙烯過濾薄膜

4. 步驟

4.1. 氣相色譜火焰電離檢測法

4.1.1. 配製樣本

- 4.1.1.1. 準確地稱出約 1.0 克枇杷膏樣本，把樣本放進 15 毫升的離心管。
- 4.1.1.2. 把 500 微升 Milli-Q 超純水加進離心管，渦旋振蕩 1 分鐘混勻樣本。
- 4.1.1.3. 把 9.5 毫升純乙醇加進離心管，然後把混合樣本放在超聲波清洗器中進行 20 分鐘音波振動處理。
- 4.1.1.4. 把混合樣本溶液存放在 -20°C 冰箱中 30 分鐘。
- 4.1.1.5. 混合樣本溶液以每分鐘 4000 轉的轉速離心 15 分鐘，所得的上清液以 0.45 微米聚四氟乙烯過濾薄膜過濾。
- 4.1.1.6. 用吸管把 1 毫升樣本溶液轉移至氣相色譜樣本瓶，加入 50 微升萘中間溶液(用作內標溶液)。
- 4.1.1.7. 混勻後使用氣相色譜火焰電離檢測器進行分析。
- 4.1.1.8. 每次進樣後連續 3 次注入溶劑空白樣本。

4.1.2. 氣相色譜火焰電離檢測法

- 4.1.2.1. 氣相色譜火焰電離檢測器系統應按使用手冊操作，樣本也應在下方建議的條件下進行分析。如要取得最佳輸出信號，實

際操作條件或須修訂。

4.1.2.2. 建議的氣相色譜條件：

| | | |
|-------|---|---|
| 氣相色譜柱 | ： | Restek Stabilwax-MS， 30 米 x 0.25 毫米 x 0.25 微米或 同等氣相色譜柱 |
| 進樣器溫度 | ： | 260°C |
| 進樣量 | ： | 1 微升 |
| 進樣模式 | ： | 分流模式，分流比 20:1 |
| 載氣 | ： | 氮氣，純度 99.999% |
| 流速 | ： | 1.5 毫升／分鐘 |
| 升溫程序 | ： | 初始 60°C，保持 1 分鐘後，以每分鐘 15°C 升至 190°C，緊接以每分鐘 45°C 升 至 240°C，保持 3 分鐘 |

4.1.2.3. 建議的火焰電離檢測器條件：

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 火焰電離檢測器溫度 | ： | 260°C |
| 空氣流量 | ： | 350 毫升／分鐘 |
| 氫流量 | ： | 35 毫升／分鐘 |
| 補充氣流量 | ： | 40 毫升／分鐘 |

4.2. 氣相色譜質譜法

4.2.1. 配製樣本

4.2.1.1. 準確地稱出約 0.2 克枇杷膏樣本，把樣本放進 15 毫升的離心管。

4.2.1.2. 把 500 微升 Milli-Q 超純水加進離心管，渦旋振蕩 1 分鐘混勻樣本。

4.2.1.3. 把 9.5 毫升純乙醇加進離心管，然後把混合樣本放在超聲波清洗器中進行 20 分鐘音波振動處理。

4.2.1.4. 把混合樣本溶液存放在 -20°C 冰箱中 30 分鐘。

4.2.1.5. 混合樣本溶液以每分鐘 4000 轉的轉速離心 15 分鐘，所得的上清液以 0.45 微米聚四氟乙烯過濾薄膜過濾。

4.2.1.6. 把 2 毫升樣本溶液轉移至 10 毫升的容量瓶，加入乙醇至刻度標記。

4.2.1.7. 用吸管把 1 毫升樣本溶液轉移至氣相色譜樣本瓶，加入 50 微升萘中間溶液(用作內標溶液)。

4.2.1.8. 混勻後使用氣相色譜質譜儀進行分析。

4.2.2. 氣相色譜質譜法

4.2.2.1. 氣相色譜質譜儀系統應按使用手冊操作，樣本也應在下方建議的條件下進行分析。如要取得最佳輸出信號，實際操作條件或須修訂。

4.2.2.2. 建議的氣相色譜條件：

氣相色譜柱 : Restek Stabilwax-MS，
30 米 x 0.25 毫米 x 0.25 微米或
同等氣相色譜柱

進樣器溫度 : 260°C

進樣量 : 1 微升

進樣模式 : 分流模式，分流比 20:1

載氣 : 氮氣，純度 99.999%

流速 : 1.0 毫升／分鐘

升溫程序 : 初始 60°C，保持 1 分鐘後，以每分鐘
15°C 升至 190°C，緊接以每分鐘 45°C 升至
240°C，保持 3 分鐘

4.2.2.3. 建議的質譜儀條件：

離子源溫度 : 200°C

傳輸線溫度 : 220°C

離子化模式 : 電子離子化(EI)

| 目標 分析物 | 特徵碎片離子(m/z) | | |
|-----------|--------------|----------------|----------------|
| | 定量離子 (Q1) | 定性離子 1 (R1) | 定性離子 2 (R2) |
| 薄荷醇 | 81 | 71 | 95 |
| 萘 | 128 | - | - |

5. 計算／結果分析

5.1. 鑒別要求

- 5.1.1. 使用氣相色譜火焰電離檢測器和氣相色譜質譜儀進行分析時，應比較樣本與校準標準品的檢測峰相對保留時間，以鑒別樣本中的薄荷醇成分。樣本的檢測峰相對保留時間不應出現大於 0.5% 的偏差。
- 5.1.2. 使用氣相色譜質譜儀進行分析時，應比較樣本中與標準溶液中目標分析物的定性離子和定量離子的相對豐度(R1/Q1 和 R2/Q1)。有關的相對強度應符合以下偏差範圍：

| 與基峰的相對強度(%) | 許可偏差% |
|-------------|-------|
| > 50 % | ± 10% |
| > 20 至 50 % | ± 15% |
| > 10 至 20 % | ± 20% |
| ≤ 10 % | ± 50% |

5.2. 校準曲線

- 5.2.1. 以薄荷醇相對於萘的峰面積比與校準標準溶液的濃度(氣相色譜火焰電離檢測器：微克／毫升；氣相色譜質譜儀：奈克／毫升)繪畫圖表，從校準曲線得出斜率、截距與相關係數(r)。
- 5.2.2. 按下列方程式計算每一校準水平的偏差：

$$\text{校準水平的偏差 (\%)} = \frac{C - C_{theo}}{C_{theo}} \times 100\%$$

C = 從校準曲線得出的標準溶液濃度(氣相色譜火焰電離檢測器：微克／毫升；氣相色譜質譜儀：奈克／毫升)；以及
 C_{theo} = 校準標準的理論濃度(氣相色譜火焰電離檢測器：微克／毫升；氣相色譜質譜儀：奈克／毫升)

C 值應按下列算式計算：

$$C(\text{微克或奈克／毫升}) = \frac{A - Y}{M}$$

A = 標準溶液的峰面積比；
 Y = 校準曲線截距；以及

M = 校準曲線斜率

5.3. 按下列方程式計算樣本中分析物成分：

$$\text{分析物成分(微克/克)} = \frac{C \times V \times 1000 \times D}{W}$$

C = 從校準曲線得出的分析物濃度(氣相色譜火焰電離檢測器：
微克/毫升；氣相色譜質譜儀：奈克/毫升)

V = 最終體積(毫升)；

D = 稀釋因子

W = 樣本重量(克)

5.4. 按下列方程式計算一組重複樣本平均數的平均偏差：

$$\text{平均數平均偏差 (\%)} = \frac{D_1 - (D_1 + D_2) / 2}{(D_1 + D_2) / 2} \times 100\%$$

D1 = 樣本 1 的值；以及

D2 = 樣本 2 的值

6. 參考資料

6.1. 國家藥典委員會：《中華人民共和國藥典》2015 年版一部，中國醫藥科技出版社。

6.2. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Eurachem / CITAC Guide CG4, 3rd Edition, 2012.