



GCMTI RD-3:2020

政府中药检测中心方法



外用中药药油中的
桂皮醛、香茅醛、丁香酚、芳樟醇、
乙酸芳樟酯和百里香酚的气相色谱仪鉴定

外用中药药油中的桂皮醛、香茅醛、丁香酚、芳樟醇、乙酸芳樟酯和百里香酚的气相色谱仪鉴定

安全预防措施：本检测方法涉及危险物品，处理有关物品时，检测人员应采取适当的防护措施，戴上护眼及护手用具，并在有需要时在抽气柜进行检测工作。

1 引言

本方法载列检测外用中药药油中常见的 6 种化学指针(桂皮醛、香茅醛、丁香酚、芳樟醇、乙酸芳樟酯和百里香酚)所涉的程序。样本提取后以乙醇稀释，利用气相色谱质谱联用法或气相色谱串联质谱法，定性测定其有关化学指针成分。¹⁾

本方法适用于含有 6 种指标中任何一种的中药药油，最低适用水平为 5 毫克 / 克。

2 试剂

除非另有说明，否则必须使用分析纯级别或同等级别的试剂。

2.1 乙醇

2.2 氦气，纯度最少 99.999%。

2.3 标准品：桂皮醛、香茅醛、丁香酚、芳樟醇、乙酸芳樟酯和百里香酚，纯度最少 95%。

1) 本方法旨在提供一种可靠的测试方法，作为含有 6 种化学指针中任何一种或多种(如肉桂油、香茅油、丁香油、熏衣草油和百里香油)为主要有效成分的中药药油的质量控制方法。在采用本方法时，使用者有责任评估其中药药油产品是否适用于本测试方法，特别是其产品中的其他成分或辅料是否含有选定的 6 种化学指针的任何一种或多种，以及其他中药材或中药材提取物的影响。

2.4 个别标准储备溶液 I Std-Stock I (10 000 毫克 / 升)

准确地称出香茅醛、丁香酚、芳樟醇、乙酸芳樟酯和百里香酚的标准品(2.3)，每种约 100 毫克，分别放进 5 个 10 毫升的容量瓶(3.2)，并加入乙醇(2.1)至刻度。

(个别标准储备溶液 I Std-Stock I 可于室温下妥当储存 3 个月而不会出现降解迹象。)

2.5 个别标准储备溶液 II Std-Stock II (20 000 毫克 / 升)

准确地称出桂皮醛标准品(2.3)约 20 毫克，放进 10 毫升的容量瓶(3.2)，并加入乙醇(2.1)至刻度。

(个别标准储备溶液 II Std-Stock II 须新鲜制备。)

2.6 混合标准中间溶液 I Std-Int I (500 毫克 / 升)

用移液器把 1 毫升的香茅醛、丁香酚、芳樟醇、乙酸芳樟酯和百里香酚个别标准储备溶液 I Std-Stock I 和 5 毫升的桂皮醛个别标准储备溶液 Std-Stock I 放进 20 毫升的容量瓶(3.2)，并加入乙醇(2.1)至刻度。

2.7 混合标准中间溶液 II Std-Int II (10 毫克 / 升)

用移液器把 0.2 毫升混合标准中间溶液 I Std-Int I (2.6)放进 10 毫升的容量瓶(3.2)，并加入乙醇(2.1)至刻度。

2.8 控制点标准溶液 Std-Ctrl (0.5 毫克 / 升)

用移液器把 0.5 毫升混合标准中间溶液 II Std-Int II (2.7)放进 10 毫升的容量瓶(3.2)，加入乙醇(2.1)至刻度。

3 器具

3.1 分析天秤，感量为 0.1 毫克

3.2 10 和 20 毫升容量瓶

3.3 移液器

3.4 超声波清洗器

3.5 0.45 微米聚四氟乙烯过滤薄膜

3.6 聚乙二醇固定相的熔融石英毛细管柱(30 米 x 0.25 毫米 x 0.25 微米)

3.7 配备质量选择检测器(气相色谱质谱联用法)或串联质谱仪(气相色谱串联质谱法)的气相色谱仪

4 程序

4.1 配制样本

准确地称出约 0.1 克样本，把样本放进 10 毫升的容量瓶溶解(必要时可借助超声波清洗器)，并加入乙醇至刻度。必要时用乙醇进一步稀释。用移液器把 0.1 毫升所得溶液转移至 10 毫升容量瓶中，并加入乙醇至刻度，再以 0.45 微米聚四氟乙烯过滤薄膜过滤而得出样本溶液。

4.2 气相色谱分析

参照仪器说明书，装配气相色谱系统。按照以下条件，在气相色谱质谱联用系统或气相色谱串联质谱仪系统注入控制点标准溶液 Std-Ctrl(2.8)和样本溶液(4.1)：

进样量：1 微升

进样模式：分流模式，分流比 50:1

流速：1.0 毫升 / 分钟

升温程序：初始 60℃，保持 10 分钟后，以每分钟 15℃ 升至 180℃，保持 6 分钟；再以每分钟 40℃ 升至 220℃，保持 3 分钟(总运行时间 28 分钟)

气相色谱质谱联用法

指标成分	选择离子监测模式—选定离子(m/z)		
	基峰	特征离子 1	特征离子 2
桂皮醛	131	132	103
香茅醛	69	41	95
丁香酚	164	149	103
芳樟醇	71	93	80

乙酸芳樟酯	93	80	121
百里香酚	135	150	91

气相色谱串联质谱法

指标成分	多重反应监测对		CE (eV)
	母离子(m/z)	子离子(m/z)	
桂皮醛	131	77	25
	131	103	10
香茅醛	95	55	15
	109	67	5
丁香酚	164	149	10
	164	131	10
芳樟醇	121	93	5
	121	77	20
乙酸芳樟酯	136	93	10
	136	121	10
百里香酚	135	91	15
	150	135	10

5 鉴别要求

比较样本溶液中选定离子或离子对的保留时间、信号反应和相对丰度与三次重复进样控制点标准溶液 Std-Ctrl 所确立的控制水平，可鉴别样本中的目标分析物。正确鉴别结果应符合以下条件：

- 5.1 样本中目标分析物的保留时间不应与控制点标准溶液 Std-Ctrl 中该分析物的平均保留时间相差多于 2%。
- 5.2 样本中目标分析物的选定离子或离子对的基峰信号反应应等于或大于控制点标准溶液 Std-Ctrl 中该分析物的平均信号反应的 70%，而检测峰的信噪比应大于 5:1。
- 5.3 若采用气相色谱质谱联用法，应比较样本中与标准溶液中目标分析物特征碎片离子的相对丰度。有关的相对强度应符合以下的偏差范围：

与基峰的 相对强度(%)	最大允许偏差
> 50%	± 10%
> 20 to 50%	± 15%
> 10 to 20%	± 20%
≤ 10%	± 50%

注：标准溶液特征碎片离子的相对丰度是指控制点标准溶液 Std-Ctrl 3 次重复进样的平均相对丰度

- 5.4 若采用气相色谱串联质谱法，应比较样本中与标准溶液中多重反应监测离子对的相对丰度。有关的相对强度须符合以下的偏差范围：

与基峰的 相对强度(%)	最大允许偏差
> 50%	± 20%
> 20 to 50%	± 25%
> 10 to 20%	± 30%
≤ 10%	± 50%

注：标准品多重反应监测离子对的相对丰度是指控制点标准溶液 Std-Ctrl 3 次重复进样的平均相对丰度

6 参考数据

国家药典委员会：《中华人民共和国药典》2015 年版一部，中国医药科技出版社。

国家食品药品监督管理局：《国家药品标准·活络油》WS3-868(Z-166) – 2005 (Z) – 2009。

Analytical Method to Quantify 57 Suspected Allergens (and-Isomers) in Ready to Inject Fragrance Materials by Gas Chromatography and Mass spectrometry, The International Fragrance Association (2016).

经济部标准检验局台南分局：《以气相层析法检测香茅油中香茅醛含量之探讨》，2016 年 12 月。

李英、刘丽等：<顶空气相色谱-质谱联用法测定蜡烛中香茅油的含量>，《香料香精化妆品》，第3期(2005年6月)，页22-24。

A. Cutillas, A Carrasco et al, Thyme Essential Oils from Spain: Aromatic Profile Ascertained by GC-MS, and Their Antioxidant, Antilipoxygenase and Antimicrobial Activities, Journal of Food and Drug Analysis, 26, 529-544 (2018).

Determination of 59 Potential Allergens in Perfumes by Twin-line Fast GCMSMS, Application News No. SCA_280_089, Shimadzu Europa GmbH (2018).

Commission Decision 2002/657/EC, Official Journal of the European Communities, L 221, 8-36 (2002).