

# LCMS测定川楝子中川楝素的含量

## LCMS-014

**摘要：**液质联用法测定中药材中川楝素含量。线性范围0.31 mg/L~6.26 mg/L，线性相关系数R达0.999以上，回收率86.0~90.0%。

**关键词：**川楝子 川楝素 液质联用法

川楝子是楝科植物川楝 *Melia toosendan* Sieb. et Zucc. 的干燥成熟果实。苦、寒，有小毒，具舒肝行气止痛、驱虫的功效，是理气止痛的常用中药。临床中多用来治疗胃病、胆病、乳腺炎、乳腺增生、男性睾丸疾病等。从川楝子中分离得到的川楝素，为楝属植物的特征成分，同时又是毒性成分和驱虫的有效成分。

据文献报道，可采用LC-UV方法对川楝子中川楝素进行测定，但由于川楝素无显著的紫外吸收，其最大吸收波长为210 nm，易受到背景杂质干扰，而川楝子中所含的脂肪油和大量水溶性杂质也容易干扰测定。

2010版中国药典首次在正文中引入LCMS测定项目，其中包括川楝子中川楝素的含量测定。采用LCMS检测可提高方法的灵敏度、准确度和抗干扰能力，并能简化预处理步骤，为中药材川楝子的质量控制提供了一个良好的方法。

本文将采用单级四极杆LCMS测定川楝子中的川楝素。

## 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

本实验使用岛津LC-20A/LCMS-2020液相色谱质谱联用系统，具体配置为LC-20AD(输液泵)，DGU-20A3(在线脱气机)，SIL-20AC(自动进样器)，CTO-20AC(柱温箱)，LCMS-2020(质谱检测器)，CBM-20A(系统控制器)，LabSolution 5.1(液质联用工作站)。

川楝素对照品，纯度 $\geq 98\%$ ；甲醇，HPLC级，Merck公司；乙腈，HPLC级，Merck公司；纯水，Millipore纯水机制得。

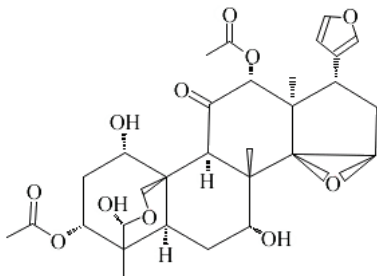
### 1.2 标准品溶液的配制及样品前处理

#### 1.2.1 标准溶液配制

精确称取一定量的川楝素标准品经甲醇溶解，定容，配制标准溶液浓度系列。

#### 1.2.2 前处理步骤

取川楝子粉末约0.05 g，置于150 mL圆底烧瓶中，精密加入50 mL甲醇，称定重量，加热回流约1小时，放冷，再称定重量，用甲醇补足缺失的重量，摇匀，0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤，LCMS进样检测。



### 1.3 分析条件

#### 1.3.1 液相条件

流动相A: 乙腈  
 流动相B: 0.01%甲酸水溶液  
 流动相A/B=31/69(v/v)  
 流速: 0.8 mL/min  
 (柱后分流, 约0.2 mL/min进入MS检测器)  
 进样体积: 4  $\mu$ L  
 色谱柱: Shim-pack XR-ODSII 3.0 $\times$  75 mm,  
 2.2  $\mu$ m  
 柱温: 40 $^{\circ}$ C

#### 1.3.2 质谱条件

离子源: ESI  
 选择性离子模式: SIM(-) m/z 573.2  
 DL温度: 250 $^{\circ}$ C  
 加热模块温度: 300 $^{\circ}$ C  
 雾化气流速: 1.5 mL/min  
 干燥气流速: 10 L/min  
 离子源电压: -3.5 kV  
 检测器电压: 1.1 kV

## 结果与讨论

### 2.1 色谱图和质谱图

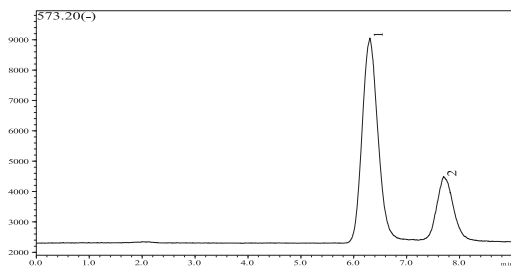


图2 川楝素对照品溶液选择性离子色谱图

(1, 2为川楝素, 检测模式SIM(-) m/z 573.2)

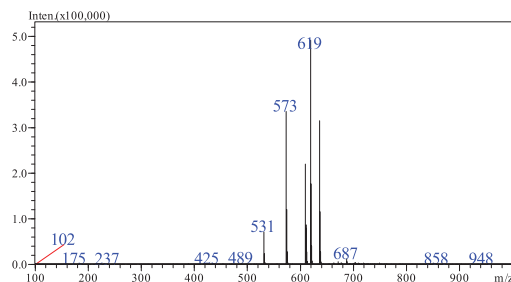


图3 川楝素1质谱图

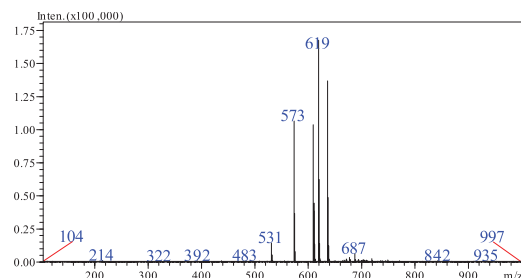


图4 川楝素2质谱图

川楝素对照品结构中具有半缩醛结构, 存在两个互变异构体, 色谱图中1, 2峰为川楝素峰。通过质谱条件优化, 负离子模式响应较强, 其中得到m/z 573为[M-H]<sup>-</sup>峰, m/z 619为[M+HCOO]<sup>-</sup>峰, 选择m/z 573的分子离子为定量离子。

### 2.2 线性范围和重现性

由于存在川楝素两个互变异构体的, 因此以川楝素两个峰面积之和计算。川楝素对照品溶液浓度分别为6.26, 3.13, 1.25, 0.63, 0.31 mg/L, 制作校准曲线, 标准曲线图如图5, 标准曲线方程见表1。

连续进样川楝素对照品溶液5次, 浓度为6.26 mg/L, 考察化合物的保留时间和峰面积重现性, 结果见表2。

表1 川楝素标准曲线

组分	Y=AX+B		R
	A	B	
川楝素	18881	-3157	0.9995

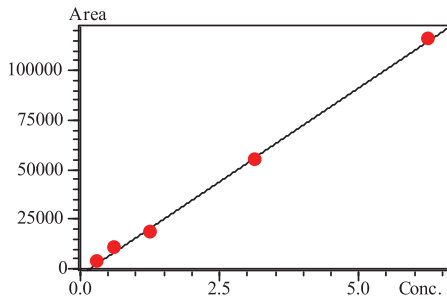


图5 川楝素的校准曲线

表2 重现性结果(n=5)

组分	保留时间		峰面积		
	平均值 (min)	RSD%	平均值	RSD%	
川楝素	1	6.28	0.19	131919	0.81
	2	7.70	0.18	41460	0.74

### 2.3 样品分析结果

取川楝子样品，加标0.1%、0.2%，考察方法回收率。样品加标后色谱图见图6，回收率结果见表3。

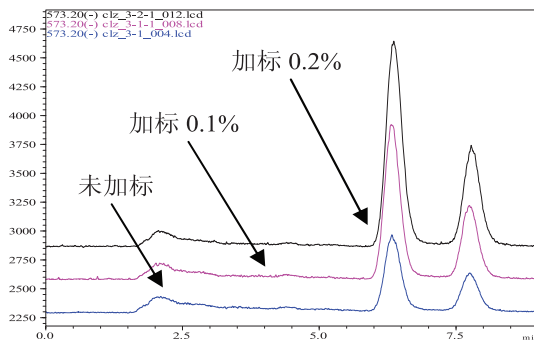


图6 样品加标色谱图

表3 川楝素回收率结果

加标量 (%)	浓度 (mg/L)	回收率 (%)	平均值 (%)	
0.10%	1	2.23	91.9	90.0
	2	2.20	88.1	
0.20%	1	2.93	82.4	86.0
	2	3.06	89.6	

### 2.4 样品分析

从市面三处不同药店分别购买川楝子药材，各平行取样两份，按照1.2所述方法进行预处理，进样LCMS测定。样品色谱图见图7，分析结果见表4。

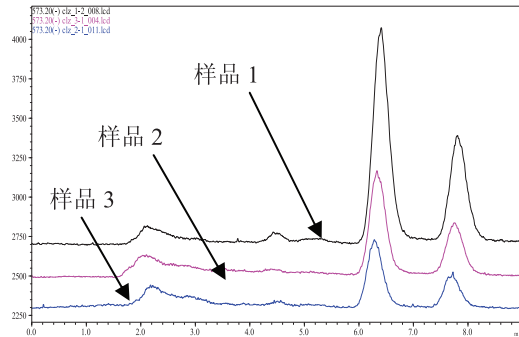


图7 样品色谱图

表4 样品分析结果

	浓度 (mg/L)	含量 (%)	平均值 (%)	
样品 1	1	2.37	0.24	0.23
	2	2.29	0.22	
样品 2	1	1.21	0.12	0.12
	2	1.25	0.12	
样品 3	1	0.77	0.075	0.075
	2	0.75	0.074	

### 结论

本文采用单极LCMS检测中药材川楝素中川楝子的含量，线性范围0.31~6.26 mg/L，线性相关系数R达0.999以上，回收率86.0~90.0%。