

# GC/FTIR 联用分析麝香风湿油

吴 桥 邱宁婴 葛召恒\*

(中国药科大学理化测试中心, 南京 210009)

**提要** 本文用气相色谱/富里叶变换红外光谱联用对中成药麝香风湿油作了分析研究, 鉴定了其中的十个主要组分。并对其中三个组分用气相色谱内标法做了含量测定。平均回收率为  $100 \pm 1.0\%$ , 变异系数  $< 2.0\%$ 。

**关键词** 气相色谱/富里叶变换红外光谱联用; 麝香风湿油; 水杨酸甲酯; 桂皮醛; 丁香酚; 麝香酮

毛细管气相色谱/富里叶变换红外光谱联用是近十余年来迅速发展的分离和鉴定复杂混合物的新型分析技术, 分离效果好, 鉴定准确、快速, 将其应用于中成药复方制剂的分析, 具有广阔的前景。

麝香风湿油由麝香、血竭、乳香、没药、桂皮油、冬青油、丁香油, 桉叶油等多种中草药挥发油配制而成, 具驱风、活血等功效。本文用 GC/FTIR 联机检测, 较快速、准确地对其中十个主要组分作了定性研究, 并对水杨酸甲酯、桂皮醛和丁香酚作了含量测定。

## 实 验 部 分

### 主要仪器与试剂

Nicolet 5SXC FTIR 光谱仪及 GC/FTIR 接口(配置有镀金光管、液氮冷却的汞、镉、碲检测器及传输线); Shimadzu GC-9A 气相色谱仪 (配置有氢火焰离子检测器、CR-3A 色谱数据处理机); 熔融石英毛细管色谱柱双柱系统, 固定相 SE-30, I 柱  $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$  ID, II 柱  $50\text{ m} \times 0.32\text{ mm}$  ID; 水杨酸甲酯、桂皮醛、丁香酚标准品 (中国药品生物制品检定所提供); 内标正十六烷 (色谱纯); 麝香风湿油 (市售)。

### 二. 实验条件

GC/FTIR 联机前, 用 I 柱摸索实验条件, 并用 I 柱作定量分析。联机时用 II 柱作定性研究。高纯氮为载气, 气化室及检测器 (FID) 温度为  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , 用 I 柱时为无分流进样方式, 用 II 柱时为柱头冷进样。传输线及光管温度均在程序升温终温上限偏高  $1\sim 2\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温程序列于表 1。气红联用后所得红外谱图分辨率为  $8\text{ cm}^{-1}$

### 三. 方法和结果

#### (一) GC/FTIR 联机

吸取麝香风湿油样品液  $0.2\text{ }\mu\text{l}$  无水乙醇  $0.6\text{ }\mu\text{l}$ , 用 II 柱, 柱头冷进样, 经毛细管色谱柱分离后进入镀金光管, 由液氮冷却的 MCT 检测器检测再回到气相色谱仪的 FID 检测器。当气红联用结束后, 按 Gram-Schmidt 方法作重建图<sup>(1)</sup> (图 1), 对各组分作 FT 变换, 绘

本文于 1988 年 10 月 27 日收到。

\*本校 1988 届毕业实习生, 现在中国医药研究开发中心

出红外谱图并做光谱检索, 得到气相色谱图 (图 2) 及化学官能团色谱图 (图 3)。

Tab 1. Temperature programming

Column I	Final time (min)	Raise rate (°C/min)	Column II	Final time (min)	Raise rate (°C/min)
Initial temperature 70°C	2	5	70	2	10
Final temperature (°C)					
99	1	3	100	1	7
100	1	3	130	1	5
110	1	3	170	1	5
130	1	5	200	1	3
200	20	5	210	25	3

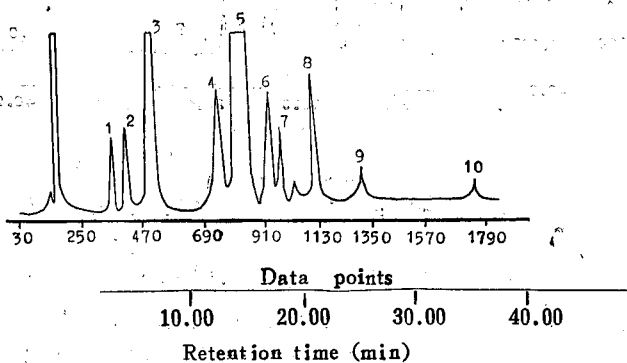


Fig 1. Gram-Schmidt reconstruction. 1. Alpha-pinene; 2. Beta-pinene; 3. Eucalyptol; 4. Camphor; 5. Methyl salicylate; 6. Cinnamaldehyde; 7. Methyl-o-anisate; 8. Eugenol; 9. 2-Methyl-1-undecene; 10. Dibutyl phthalate.

用计算机进行谱库检索, 所用标准谱库为 Nicolet/Aldrich vapor phase Library, 检索程序算法基本公式为导数绝对值法, 差的绝对值法, 最小二乘法及导数二乘法。气相红外谱图基线往往不规则, 强调峰的相对位置, 检索时多用导数绝对值法 (absolute derivative algorism), 其公式为  $M_{AD} = \sum_{i=2}^N [ |(Y_i - Y_{i-1}) * -(X_i - X_{i-1})| ]$ ,  $M_{AD}$  为检索时得值,  $X_i, Y_i$  分别为样品和参比光谱的每个分辨率单光的吸收值。

检索结果如下: 1.  $\alpha$ -蒎烯, 2.  $\beta$ -蒎烯, 3. 桉树脑, 4. 樟脑, 5. 水杨酸甲酯, 6. 桂皮醛, 7. 茴香酸甲酯, 8. 丁香酚, 9. 2-甲基十一烯, 10. 邻苯二甲酸二丁酯。II (50 m) 柱

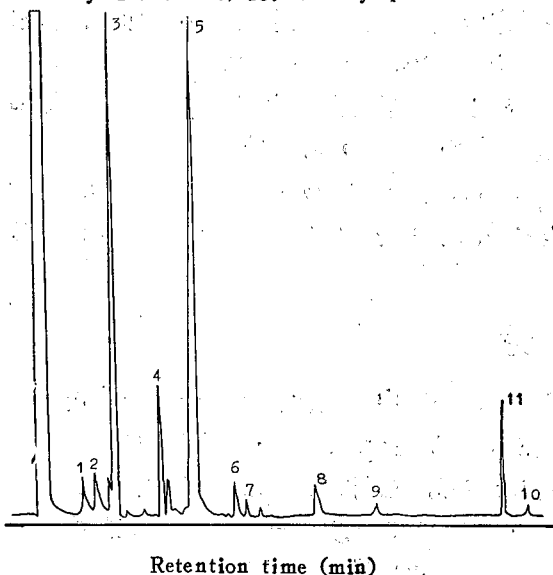


Fig 2. GC analysis of musk rheumatic oil. 1~10, cf Fig 1; 11, n-Hexadecane.

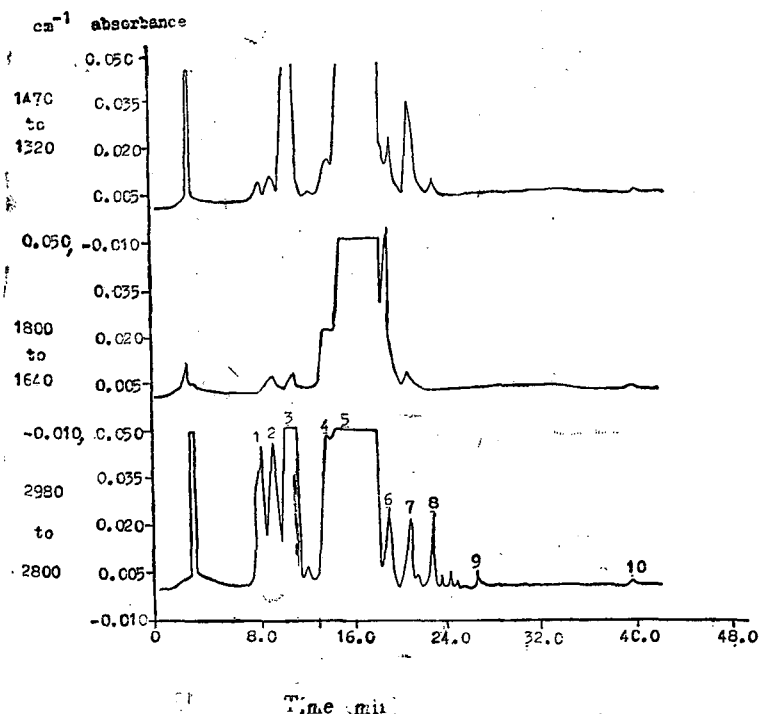


Fig 3. Collected from a sample mixture by GC/FTIR. 1~10, cf Fig 1.

保留时间:  $t_{R1}=8.32$  min,  $t_{R2}=9.35$  min,  $t_{R3}=11.59$  min,  $t_{R4}=13.18$  min,  $t_{R5}=15.5$  min,  $t_{R6}=18.87$  min,  $t_{R7}=19.58$  min,  $t_{R8}=21.98$  min,  $t_{R9}=26.85$  min,  $t_{R10}=39.84$  min。根据各组分红外光谱图特征峰位的分析, 参考其色谱保留值以及麝香风湿油处方的研究推断十个主组分可以确定。

## (二) GC 定量分析

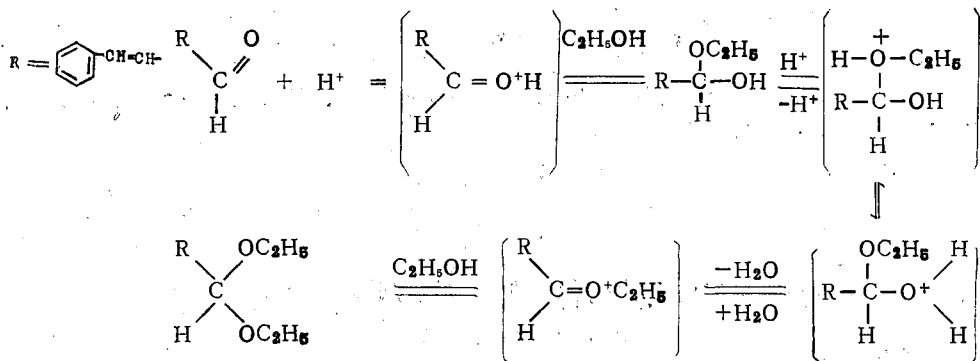
用内标法分别对水杨酸甲酯、桂皮醛、丁香酚作定量测定。以正十六烷为内标, 测得水杨酸甲酯、丁香酚、桂皮醛相对重量校正因子分别为 0.8204, 0.9255, 0.6278。

用加样回收做回收率试验。水杨酸甲酯、桂皮醛、丁香酚平均回收率测得结果分别为 ( $n=5$ ): 100.1%, 99.56%, 100.1%; 变异系数分别为 1.63%, 1.17%, 0.95%。

麝香风湿油样品中丁香酚浓度为 28.00 mg/ml,  $CV\%=0.91\%$  ( $n=5$ ); 水杨酸甲酯的浓度为 88.97 mg/ml,  $CV\%=0.67\%$  ( $n=5$ ); 桂皮醛的浓度为 33.77 mg/ml,  $CV\%=1.57\%$  ( $n=5$ )。

## 讨 论

一. 溶剂的选择 桂皮醛在无水乙醇中生成缩醛, 在苯中稳定性良好, 选苯作溶剂。考察桂皮醛的无水乙醇标准溶液稳定性时, 发现除在  $105^{\circ}\text{C}$   $t_R=11.9$  min 出现桂皮醛的正常峰以外, 在  $145^{\circ}\text{C}$   $t_R=22.6$  min 时又出现一新物质的峰, 配制 2 h 后此峰出现, 5 h 后稳定。作联用, 得到该物质的红外光谱图, 在谱中检索, 最佳匹配为 2-己烯醛缩二乙醇, 再根据其红外光谱推断为桂皮醛缩二乙醇, 图 4 是该物质的透射谱图, 根据各特征基团的振动峰位分析无误。桂皮醛与乙醇反应机制如下:



本例说明了 GC/FTIR 联用鉴定未知物的快速、准确的优越性。

**二. 传输线、光管温度的控制** 传输线、光管的温度均应恒定控制在比程序升温的终点

略高 1~2 °C 左右, 以防出现冷区导致馏分之冷凝。但随温度升高, 光管对光的幅射本领增强, 反射能力降低, 透射率也要下降, 降低检测灵敏度。本实验中多采用手动调节光管温度, 随升温程序逐渐升高其温度, 可保持在大多数时间内, 干涉图信号较强, 信噪比提高, 有利于低含量组分的测定。

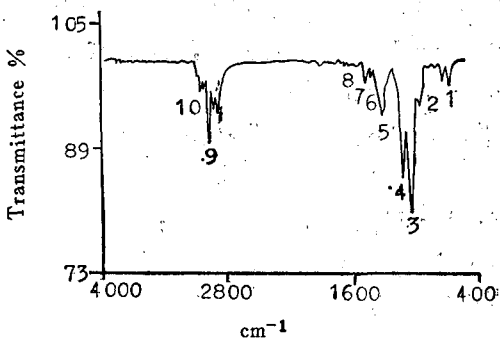


Fig 4. Impurity of cinnamaldehyde. 1~10 is characteristic infrared group frequency.

cm <sup>-1</sup>	Vibrational form
1.693	γCH ( <chem>c1ccccc1</chem> )
2.747	
3.1060	ν <sub>s</sub> (C-O-C)
4.1135	ν <sub>as</sub> (C-O-C)
5.1345	δCH <sub>2</sub>
6.1374	δCH <sub>3</sub>
7.1500	νC=C ( <chem>c1ccccc1</chem> )
8.1600	
9.2984	νCH <sub>3</sub> ( <chem>c1ccccc1</chem> )
10.3070	ν=CH ( <chem>c1ccccc1</chem> )

**三. 麝香酮检测** 在 I 柱作气相色谱检测时, 麝香酮标准品出峰时柱温为 188 °C, t<sub>R</sub> = 31.27 min, 同样条件下, 进样麝香风湿油 0.3 μl, 无麝香酮峰出现。本气相色谱仪氢火焰离子检测器对麝香酮的检出限为 5.0 × 10<sup>-11</sup> g, 麝香风湿油中含麝香酮最高含量不超过 1.7 × 10<sup>-4</sup> μg/μl; GC/FTIR 对麝香酮的检出限为 50 ng, 亦检测不出麝香风湿油所含的少量麝香酮。

## 参 考 文 献

1. Peter RG and James A de H. *Four Transform Infrared Spectrometry*. New York: Wiley-inter-science publication, 1986:603~604.
2. *Ibid* 1986: 605~606.

## ANALYSIS OF MUSK RHEUMATIC OIL BY GC/FTIR

Q WU, NY Qiu and ZH Ge\*

(Center of Physical and Chemical Analysis, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009)

**ABSTRACT** This paper studied musk rheumatic oil by GC/FTIR. Ten main components were identified qualitatively, and methyl salicylate, eugenol, cinnamaldehyde were determined by GC internal standard method quantitatively. Average recoveries are within  $100 \pm 1.0\%$ , variation coefficients are less than 2.0%.

**Key words** GC/Fourier transform infrared; Musk rheumatic oil; Methyl salicylate; Eugenol; Cinnamaldehyde; Muskone

\* Student of 1988