

FT-IR Spectroscopy

Authors

陈建波, 周群, 孙素琴
清华大学化学系, 中国 北京

Ben Perston
Patrick Courtney

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT 06484 USA

红外光谱在正红花油 快速质量控制中的应用

引言

正红花油, 或称红花油, 又名复方丁香罗勒油, 是一种在中国和东南亚地区经常使用的药油, 主要用于治疗风湿骨痛, 筋骨酸痛, 扭伤瘀肿, 跌打损伤, 轻微烫伤, 蚊虫叮咬等。正红花油并非中药红花的精

油制品, 而是由冬青油、松节油、丁香油、桂叶油等多种挥发油混合而成的复方油剂, 有些厂家的产品中还含有少量的肉桂油、香茅油、茶油、姜樟油和其他中药提取物等等。

冬青油、松节油、丁香油、桂叶油是一般正红花油的主要组成。冬青油的主要成分为水杨酸甲酯(含量可高达99%以上), 松节油主要成分是 α -蒎烯和 β -蒎烯, 丁香油和桂叶油的主要成分都是丁香酚。根据卫生部颁标准 WS3-B-2699-97, 要求正红花油中所含水杨酸甲酯按体积分数计不得少于 33.5%, 丁香酚不得少于 38.0%。还有一些标准对其中 α -蒎烯的含量也有所要求。由于丁香油和桂叶油成本较高, 某些厂家会减少其使用量, 反之会添加可工业合成因而成本低廉的水杨酸甲酯。所以, 在某些质量较差的产品中, 水杨酸甲酯的含量虽然很高, 但丁香酚的含量却很低。

在本应用报告中, 我们使用傅里叶变换红外光谱对不同厂家的正红花油产品进行分析。结果表明, 通过对正红花油红外光谱的直接观察, 可以得知其中所含有的主要成分, 并且对不同样本中某些成分的相对含量进行初步比较, 实现产品的快速质量控制。在另外一篇相关的应用报告里, 我们将使用红外光谱结合偏最小二乘法, 对正红花油中水杨酸甲酯、丁香酚和 α -蒎烯进行准确简便的定量分析。¹

实验部分

水杨酸甲酯、丁香酚和 α -蒎烯对照品购自 Sigma-Aldrich 公司, 9 个不同厂家的 20 个正红花油产品收集于不同药店。对照品和样品均使用 PerkinElmer 公司的 Spectrum 100 傅里叶变换红外光谱仪和 9 次反射金刚石/硒化锌衰减全反射 (ATR) 附件进行测试, 光谱范围 $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 累加扫描 1 分钟以获得一个样本的光谱, 使用 PerkinElmer 公司的 Spectrum v10 软件对谱图进行分析处理。



图 1. Spectrum 100 傅里叶变换红外光谱仪和 9 次反射金刚石/硒化锌衰减全反射附件

结果与讨论

纯化合物对照品与正红花油的红外光谱比较

图 2 所示为水杨酸甲酯、丁香酚和 α -蒎烯的分子结构和 $3700\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ 区域的红外光谱, 以及两个正红花油样本的红外光谱。水杨酸甲酯和丁香酚都含有羟基, 因此在 3000 cm^{-1} 以上区域均有较强的吸收峰。但是水杨酸甲酯中的羟基可以与羰基形成分子内氢键, 所以其吸收峰较丁香酚中的羟基位于较低波数处。 α -蒎烯中主要含有 C-H 键, 所以 C-H 键的伸缩振动吸收峰是其红外光谱的主要特征。三种成分各有其特征峰, 根据这些特征峰即可得知正红花油样本中相应成分的存在与否以及大致含量。图 2 所示正红花油产品中, 水杨酸甲酯和丁香酚对应的吸收峰都很强, 说明二者的含量较高, 与前述的质量标准相符。产品B中几乎看不到丁香酚的特征峰, 说明其中丁香酚含量很低甚至没有。虽然产品B中 C-H 键的伸缩振动吸收峰也很强, 但是其位置和形状却与 α -蒎烯有所不同, 说明其中含有其他一些烃类成分。

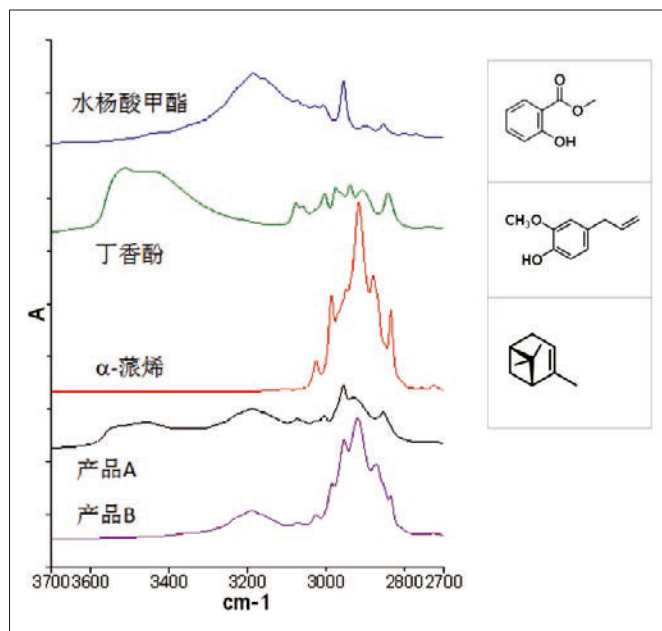


图 2. 水杨酸甲酯、丁香酚、 α -蒎烯和正红花油的红外光谱

不同厂家或批次的正红花油红外光谱比较

图 3 所示为不同厂家部分正红花油产品的红外光谱, 可见其相互间差异较大。有些产品中丁香酚和水杨酸甲酯的特征峰都较强, 说明二者含量较高, 该产品质量较好; 大多数产品中丁香酚的特征峰很弱或几乎看不见, 而水杨酸甲酯的特征峰很强, 说明其中水杨酸甲酯含量很高, 丁香酚的含量却很少或几乎没有, 市场上多数产品归于此类; 还有一些产品, 丁香酚和水杨酸甲酯的特征峰都很弱, 说明二者含量都很低, 属于严重不合格产品。因此, 根据正红花油的红外光谱, 可以对其质量优劣给出初步的定性判断。

如图4所示的两个正红花油产品, 其中之一在 1745 cm^{-1} 有较强的酯类羰基伸缩振动吸收峰, 表明该产品中可能含有一定量的植物油脂, 需要借助其他分析方法进一步确认。

图 5 所示为同一厂家不同批次正红花油产品的红外光谱。虽然不同厂家的产品间差异较大, 同厂家不同批次的产品还是非常一致的, 说明了其生产工艺和过程的稳定性。

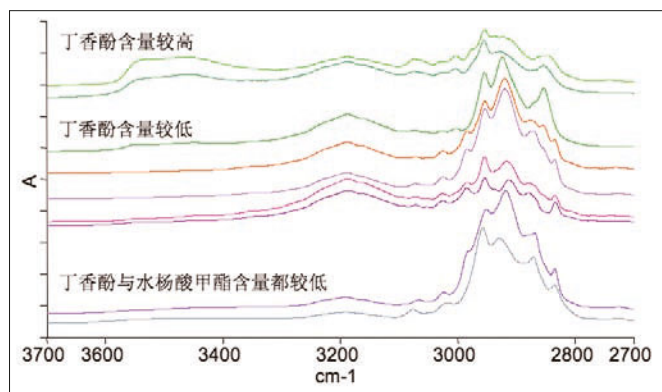


图 3. 不同厂家正红花油产品的红外光谱

结论

作为正红花油产品质量评价的主要指标成分，水杨酸甲酯和丁香酚都有显著的特征峰，根据产品红外光谱中相应特征峰

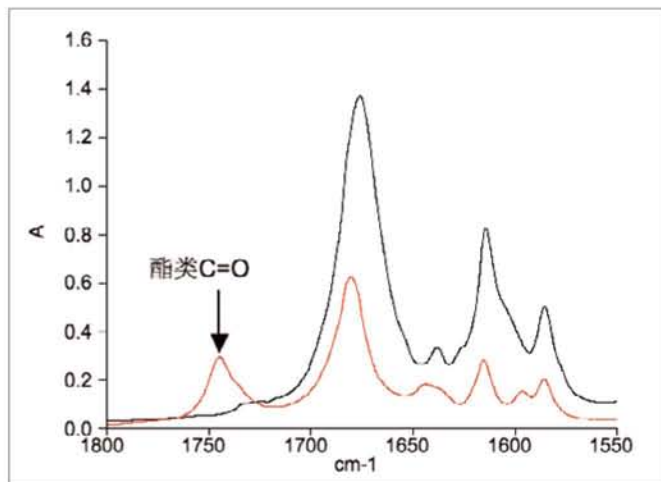


图 4. 含有 1745 cm^{-1} 吸收峰与不含此峰的正红花油产品的红外光谱

的强度，可以初步判断二者在该产品中含量的高低。傅里叶变换红外光谱与 ATR 采样附件技术相结合，可以在很短的时间内得到正红花油产品中主要成分的信息，从而实现产品质量的快速定性控制。

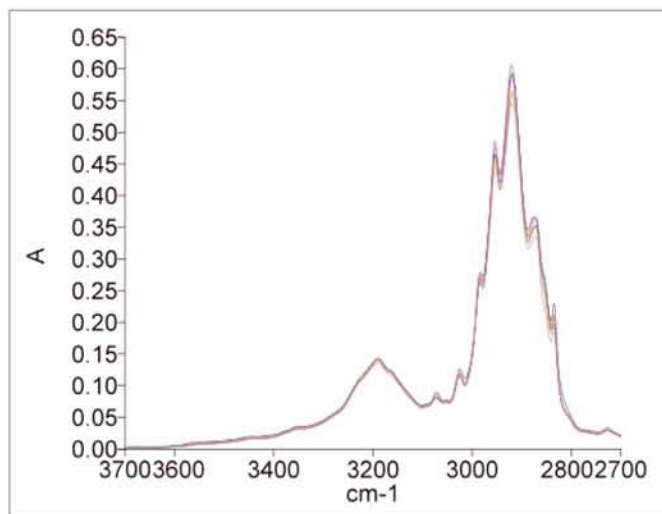


图 5. 同一厂家不同批次正红花油产品的红外光谱

参考文献

1. 陈建波，周群，孙素琴，Ben Perston，Patrick Courtney. 正红花油指标成分的红外光谱定量分析. PerkinElmer, Application Note 009319_CHN_02.