

FTIR 定量测定扶芳藤中卫矛醇的方法研究

郑娟梅¹, 毛晓丽^{2,3}, 李自达², 黄荣韶⁴, 蔡鹏^{2,3}, 黄庶识^{2*}, 刘华钢^{5*}

(1. 广西壮族自治区食品药品检验所, 南宁 530021; 2. 广西科学院, 南宁 530007;
3. 广西中医学院, 南宁 530001; 4. 广西大学农学院, 南宁 530003; 5. 广西医科大学, 南宁 530021)

[摘要] 目的: 建立快速测定扶芳藤中卫矛醇含量的方法。方法: 以高效液相色谱法测定结果为对照, 应用 FTIR 技术, 采用偏最小二乘法、主成分回归法和多元线性回归法 3 种回归分析方法对不同产地扶芳藤药材中的卫矛醇进行定量测定。结果: 三种方法的测定结果与高效液相测定的结果没有显著差异 ($P < 0.05$), 各定量方法的实测值与预测值均没有系统误差; 多元线性回归法测定 8 个产地扶芳藤原药材和甲醇提取物卫矛醇的结果和 HPLC 结果最为接近, 其平均标准误差分别为 0.16, 0.296。RSD 分别为 4.475%, 6.643%, 小于其他两种方法, 说明多元线性回归法的结果最为理想。结论: 所建立的定量校正模型具有较强的测定能力, 采用自编计算程序和现有统计软件, 还可将模型实现实时在线检测, 大大提高了测定速度而更加具有应用价值。

[关键词] 扶芳藤; 卫矛醇; 傅里叶红外光谱; 定量分析

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)06-0060-06

Quantitative Determination of Dulcitol in Euonymus Fortune Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy Technology

ZHENG Juan-mei¹, MAO Xiao-li^{2,3}, LI Zi-da², HUANG Rong-shao⁴,
CAI Juan^{2,3}, HUANG Shu-shi^{2*}, LIU Hua-gang^{5*}

(1. Guangxi Institute for Food and Drug Control, Nanning 530021, China;
2. Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China;
3. Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China;

[收稿日期] 20111008(004)

[基金项目] 广西科学研究与技术开发计划项目(0992003A-20)

[第一作者] 郑娟梅, 硕士研究生, 从事药物新制剂、新剂型的研制与开发, Tel: 15878808110, E-mail: jancemm@gmail.com

[通讯作者] * 黄庶识, 副研究员, Tel: 0771-2503990, E-mail: hshushi@gxas.cn, hshushi@yahoo.com.cn; * 刘华钢, 教授, 博士生导师, Tel: 0771-5700208, E-mail: hgliu@126.com

[参考文献]

[1] 王宁, 傅春华, 周爱敏, 等. 近红外漫反射光谱法直接测定小儿消食片中总有机酸的含量[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(15): 1597.
[2] 刘雪松, 程翼宇. 用于中药药品质量快速检测的近红外光谱模糊神经元分类方法[J]. 化学学报, 2005, 21(1): 36.
[3] 杨南林, 程翼宇, 瞿海斌. 一种用于中药纯化过程的近红外光谱分析新方法[J]. 化学学报, 2003, 61(5): 742.
[4] Laasonen M, Harmia-Pulkkinen T, Simard C L. Fast identification of Echinacea purpurea dried roots using

near-infrared spectroscopy [J]. Anal Chem, 2002, 74(11): 2493.

[5] 汤彦丰, 张卓勇, 范国强, 等. 中草药大黄的近红外光谱和人工神经网络鉴别研究[J]. 光谱学与光谱析, 2004, 24(11): 1348.
[6] Woo Y A, Kim H J, Ze K R, et al. Near-infrared (NIR) spectroscopy for the non-destructive and fast determination of geographical origin of Angelicae Gigantis Radix [J]. Pharmaceut Biomed, 2005, 36(5): 955.
[7] 李岩梅, 国馨月, 陈庆先, 等. 近红外漫反射光谱法非破坏分析颠茄粉末药品质量[J]. 生命科学, 2009, 8(2): 50.

[责任编辑 蔡仲德]

4. College of Agriculture, Guangxi University, Nanning 530003, China;

5. Guangxi Medical University, Nanning 530021, China)

[Abstract] Objective: In order to explore a rapid approach to determine dulcitol content in *Euonymus fortunei*. **Method:** Based on fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and used the result of High Performance Liquid Chromatography (HPLC) as controls, partial least square method (PLS), principal component regression (PCR) and multiple linear regression (MLR) were employed to determine the content of Dulcitol in *Euonymus fortunei* collected from 8 different producing areas quantitatively. **Result:** The results showed that the forecasted values by those of three regression methods basically tallied with the actual values by HPLC method, there was no significant difference among them ($P < 0.05$) and no system errors; The MLR result was optimal with mean standard error of 0.160, 0.296 and the average relative standard deviation was of 4.475%, 6.643% respectively when the crude drugs and its methanolic extract of *Euonymus fortunei* were selected to determine the value of dulcitol solely, which were less than PLS and PCR methods. **Conclusion:** The quantitative correction model has stronger capability of determination, the detection on real-time was implemented rapidly with the Fisher model, proposed the model has more practical value.

[Key words] *Euonymus fortunei*; dulcitol; FTIR; quantitative analysis

扶芳藤为卫矛科卫矛属植物,又名爬行卫矛,原产于中国,主要分布于四川、云南、贵州、广西、福建、江西、河南、陕西等省区^[1-2]。其根、茎、叶、花、果、种等部位均具有重要的药用价值^[3],具有舒经络、活血化瘀、止痛作用,在中医上常用来治疗风湿性关节炎痛、跌打损伤、月经不调、咯血、血崩等症,也有报道可治疗心绞痛和肺心病,无毒副作用。药理研究证明^[4],扶芳藤中主要活性成分之一的卫矛醇能对抗垂体后叶素(pituitrin)所致的心肌缺氧,增加腹腔对铯的摄取,心肌对铯摄取量增加,可增加心肌营养性血流量,改善营养物质的供应。

红外光谱技术是利用分子在红外区的振动跃迁吸收原理,研究分子的结构和化学键,也可以作为表征和鉴别化学物种的方法,已广泛用于各种物质的定性鉴定和定量分析^[5]。同时,近红外和中红外光谱技术在质量控制方面应用最多^[6-9]。其特点是取样量少、制样简单、不需对样品进行提取分离,具有方便、快速、高效、准确等优点。多元回归分析是一种处理变量的统计相关关系的一种数理统计方法。多元线性回归法、主成分回归法和偏最小二乘法是应用最为广泛的多元回归方法,在实践中解决了很多复杂的定量分析问题^[10-13]。本文基于红外光谱技术和化学计量学的方法,结合扶芳藤提取处理方法,采用3种多元回归方法对扶芳藤药材和扶芳藤提取物中的卫矛醇进行定量分析。通过比较分析,获得扶芳藤中卫矛醇定量分析的最优化方法。

1 材料

傅里叶红外光谱仪(Nicolet 5700, DTGS/B 检测器),电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司),HPLC 系统配置 Varian ProStar240 四元低压梯度泵、PL-ELS2100 蒸发光检测器、Galaxie 色谱工作站(美国 Varian 公司),超声波清洗器 KQ5200 型、功率 250 W、频率 25 kHz(昆山超声波仪器有限公司);超纯水机(美国 Millipore Milli-Q Academic)。

卫矛醇对照品(中国药品生物制品检定所,批号 111781-200901);扶芳藤药材,采于广西的 16 个市县,并经广西大学农学院黄荣韶教授鉴定为卫矛科卫矛属植物扶芳藤 *Euonymus fortunei* (Turcz.) Hand. -Mazz.;乙腈和甲醇为色谱纯,水为高纯水,其余试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 红外光谱收集 药材样品的制备:样品在 55 °C 干燥 48 h,粉碎过 200 目,每个样做 10 个重复,各样品精确称 1.00 mg 与 200.0 mg 溴化钾(碎晶)混合研磨充分均匀,压片成厚度约 1 mm 的锭片,将锭片放入红外光谱仪测定,每个片随机扫 3 个不同的点,再取其平均谱图作为最后的样品谱图。实验测试条件,光谱范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,光谱分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。

提取物样品的制备:取干燥的扶芳藤药材粗粉约 1 g(过 40 目筛),精密称定,精密加入 40% 甲醇 50 mL,密塞,称量,超声 30 min,放冷,用 40% 甲醇补足质量,过滤,取 25 mL 续滤液,蒸干,用 50% 乙

睛定容至 10 mL 量瓶中,摇匀后,取 50 μL 的溶液与 200 mg 溴化钾(碎晶)混合拌样充分均匀,放在红外恒温箱充分烘干后,压片成厚度约 1 mm 的锭片,将锭片放入红外光谱仪测定。

2.2 高效液相测定方法 对照品溶液配制:取卫矛醇对照品(111781-200901)适量,精密称定,加 50% 乙腈制成质量浓度为 3.84 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,即得。

供试品溶液制备:取干燥的扶芳藤药材粗粉约 1 g(过 40 目筛),精密称定,加入 40% 甲醇 50 mL,密塞,称量,超声 30 min,放冷,用 40% 甲醇补足质量,过滤,取 25 mL 续滤液,蒸干,用 50% 乙腈定容至 10 mL 量瓶中,摇匀,用 0.45 μm 的微孔滤膜滤过作为供试液,取 10 μL 注入色谱仪,依法测定。

色谱条件:色谱柱 Phenomenex luna NH2 柱(100A, 4.60 mm \times 250 mm, 5 μm),流动相乙腈-水(70:30)等度洗脱,流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; PL-ELS2100 蒸发光检测器(雾化室温度 60 $^{\circ}\text{C}$,漂移管温度 90 $^{\circ}\text{C}$, N_2 气流量 1.1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)。

2.3 数据处理 傅里叶变换红外光谱实验系统收集的样品信号中,通常都带有一定的仪器本身和实验环境的系统噪声干扰,本实验选用比较常用的 9 点 S-G 平滑滤波和基线校正(系统自带,OMNIC)进行去噪处理及 Origin Pro 8.0 和 SPSS 数据处理软件。卫矛醇在 1 114 ~ 500 cm^{-1} 的峰可作为扶芳藤鉴定时指认卫矛醇的重要区域^[14],所以截取 1 114 ~ 500 cm^{-1} 的波段作为多元线性回归定量检测。

2.4 定量方法 对于多组分混合样品在多个分析通道的多元校正模型可以用 $y = Xc + e$ 来描述,式中 $y = [y_1, y_2, \dots, y_n]^t$ 为未知样品在分析通道(1, 2, \dots , n)上的量测值, $X = [x_1, x_2, \dots, x_n]^t$ 为系数矩阵, c 为被测样品扶芳藤中卫矛醇的含量, e 为在分析通道上的量测误差向量。用已知样品的含量计算系数矩阵 X 和误差向量 e 的过程称为回归^[10-12]。

2.4.1 多元线性回归(MLR) 分别将多个卫矛醇纯品的红外光谱除以其含量值,得到单位化的量测值,取平均即可得到系数矩阵 X ,量测矩阵 y 为检验集扶芳藤样品的红外光谱数据。为了使误差向量 e 为最小,用最小二乘法计算可得含量的估计值^[10-12] $c = X^t y (X^t X)^{-1}$ 。这一计算需在 Matlab 中用 $c = \text{inv}(X^t * X) * X^t * y$ 语句计算即得。

2.4.2 主成分回归法(PCR) 取一部分扶芳藤样品做为训练集,剩余为检验集。将训练集的红外光谱数据组成量测矩阵 y ,用主成分分析法计算各个

主成分,再用交互校验法(cross validation)选择一定数量的主成分,因为整个样本数较少,所以本文均采用去一交互校验法。由主成分组成一组新的量测变量,即可对原量测矩阵进行降维。最后采用多元线性回归方法对新变量进行回归计算,求得回归系数,用回归系数就可对余下其他的样品进行预测。

2.4.3 偏最小二乘法(PLS) 为了方便比较,将与主成分分析相同的扶芳藤样品做为训练集与检验集。在对量测矩阵 y 进行降维分解的时候,同时对样品的含量矩阵 c 的分解,即除了考虑所计算的主成分方差最大外,还要求主成分与含量最大程度地相关。相互迭代分解计算时各主成分做为新变量。同样的也可用与主成分回归方法相同的校验法确定选择主成分的数量后,进行多元回归。计算程序采用文献^[10-12]所述的 PLS1 算法,不同之处是对过程向量 t 也进行了归一化。

2.5 检测结果的检验 计算 3 种定量方法的实验检测值与样品含量实测值的标准误差 SE,来考察检测结果的准确度;计算实验检测值的相对标准偏差 RSD,来考察数据的波动性。为了检验 3 种定量方法检测样品的结果是否存在系统误差,将实验检测值与实测值进行显著性 t 检验:

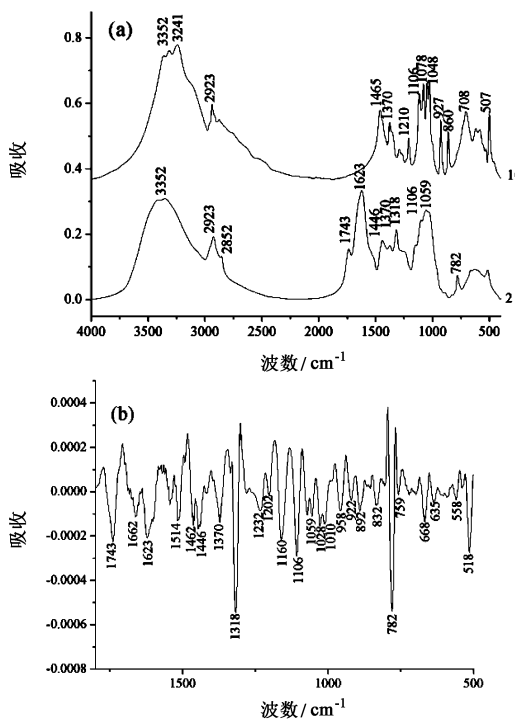
$$t = \frac{| \text{检测平均值} - \text{标准值} |}{\text{标准偏差} / \sqrt{\text{检测次数}}}$$

将计算的 t 值与一定置信度 α (一般取 95%)和自由度 $f(n-1, n$ 为检测次数)下的 t 值表中查得的临界值 $t_{\alpha, f}$ 相比较,如果 $t > t_{\alpha, f}$,就说明实验检测值与实测值有显著差异,则可判定该定量方法具有系统误差;反之,则判定没有系统误差^[11]。最后,根据确定好的定量方法对验证集的扶芳藤样品中卫矛醇的含量进行检测,并与 HPLC 的检测结果相比较,来验证定量方法的有效实用性。

3 结果与讨论

3.1 扶芳藤药材的红外光谱图分析 图 1(a)和(b)是扶芳藤的干燥茎叶典型的一维和二阶导数红外光谱图。由图 1(a-2)可知,扶芳藤的红外光谱图是典型的阶梯状图谱,主要分三段 3 750 ~ 2 800 cm^{-1} , 1 800 ~ 800 cm^{-1} , 800 ~ 500 cm^{-1} 。在第一波段范围内出现了 2 个(组)吸收峰,分别为 3 352 cm^{-1} 宽带振动主要是 -OH 伸缩振动峰和氨基酸中 N-H 键伸缩振动的叠加; 2 923, 2 852 cm^{-1} 的两个强的、尖锐的吸收峰是大量亚甲基 -CH₂ 的反对称和对称伸缩振动峰的叠加。此波段可以认为是蛋白质和核酸等物质对光谱的贡献^[15]。图 1(a-1)、图 1(a-

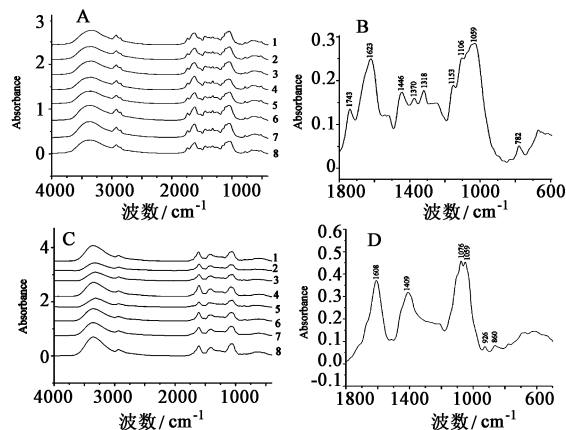
2)分别是卫矛醇对照品和扶芳藤药材的红外图谱,其在 $1800 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的峰比较丰富,且扶芳藤药材的在此区间,有与卫矛醇对照品对应的峰。图1(a),(b)显示,扶芳藤红外谱图 $1800 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 一维和二阶导数出现了22个(组)吸收峰,此段应归属为 α,β -不饱和酯键、 $\text{C}=\text{C}$ 或芳环骨架振动的叠加峰^[16]。在 1740 cm^{-1} 是五元环酮 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 的吸收峰; 1660 cm^{-1} 为酰胺的吸收带 I [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1621 cm^{-1} 为 $(\text{O}=\text{C}-)\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰; 1543 cm^{-1} 为吸收带 II [$\delta(\text{N}-\text{H})$]的吸收峰^[17],因此可以指认为酰胺的特征峰; $1621 \sim 1464 \text{ cm}^{-1}$ 的一组吸收峰为苯环骨架振动峰;卫矛醇在 $1162 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 有很多特征吸收,其中 $1114 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的峰不易被样品中的其他成分干扰^[14],所以可作为扶芳藤鉴定时指认卫矛醇的重要区域。可见此波段主要是生物碱、倍半萜、强心苷、卫矛醇及黄酮等物质的特征吸收。第三波段范围内的吸收峰较少、强度较低,主要是分子的骨架振动和变角振动。综上所述,扶芳藤主要含有生物碱、倍半萜、强心苷、卫矛醇及黄酮等化学成分,这跟前人研究结果一致^[18]。



1. 卫矛醇对照品; 2. 药材;
a. 扶芳藤药材和卫矛醇的红外光谱图;
b. 扶芳藤药材 $1800 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的二阶导数红外谱图

图1 扶芳藤药材和对照品红外光谱

3.2 扶芳藤药材和提取物红外光谱比较分析 图2(a)和(c)是扶芳藤的8个不同产地药材和甲醇提



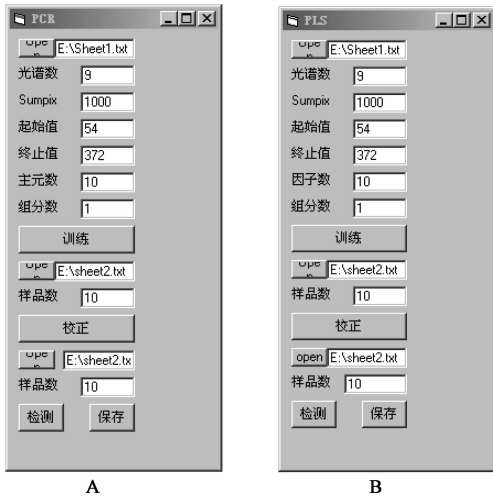
1. 桂林市; 2. 大化县采点1; 3. 大化县采点2;
4. 大化县采点3; 5. 大化县采点4;
6. 大化县采点5; 7. 马山县; 8. 全州县;
a. 8个不同产地扶芳藤药材的红外谱图;
b. 扶芳藤药材 $1800 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的放大图;
c. 8个不同产地扶芳藤提取物的红外谱图;
d. 提取物 $1800 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的放大图

图2 扶芳藤药材和提取物红外光谱

取物的红外平均谱图,图2(b)和(d)是扶芳藤的药材和甲醇提取物的指纹区 $1800 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的放大图。从图2(b)和(d)可知,在指纹区中药材比甲醇提取物的峰更丰富,经过提取后,指纹区的峰明显少了多个,但在 $1114 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 有共有的峰。梁碧燕等^[14]认为卫矛醇在 $1114 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的峰不易被样品中的其他成分干扰,所以用多元线性回归定量检测时可用此波段来进行检测。

3.3 PCR和PLS定量预测法的界面 从17个产地中抽取9个产地的平均红外光谱,在Omnic软件中进行预处理,选取 $1114 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 波段,将其导出成.txt的数据格式,组成训练集为sheet1。再以9个产地相应的HPLC测定扶芳藤中卫矛醇的含量为c1,然后从每个产地的样品中分别选取10个样本的红外光谱,组成检测集sheet2,其光谱预处理和训练集一样,最后导入预先编写的VB程序中,程序的界面如图3-A和3-B所示。导入数据设置好相应的参数后,则可以开始训练计算检测集中各个红外光谱的含量,保存之后即可知道含量的数值。

3.4 扶芳藤药材和提取物定量检测结果与检验 表1是基于FTIR技术用3种回归方法定量测定广西8个产地扶芳藤药材卫矛醇含量的结果,和高效液相测定的结果比较没有显著差异($t < t_{0.05,9} = 2.262$),即这种方法不存在系统误差,准确度达到实验室检测的要求。多元线性回归平均SE为0.16,平均RSD为4.475%;主成分回归平均SE为0.153,平均RSD为6.027%;偏最小二乘法平均SE



A. PCR 程序预测界面; B. PLS 程序预测界面
图 3 PCR, PLS 程序预测界面

为 0.211, 平均 RSD 为 5.397%。通过比较分析可见, 所采用的 3 种定量分析方法时, 多元线性回归法定量得到的结果最为理想, 其平均 SE 为 0.16, 平均相对标准偏差为 4.475%。

表 2 是基于 FTIR 技术用 3 种回归方法定量测定广西 8 个产地扶芳藤的甲醇提取物中卫矛醇含量的结果, 和高效液相测定的结果比较没有显著差异 ($t < t_{0.05,9} = 2.262$), 即这种方法不存在系统误差, 准确度达到实验室检测的要求。多元线性回归平均标准误差为 0.296, 平均相对标准偏差为 6.643%; 主成分回归平均标准误差为 0.231, 平均相对标准偏差为 8.131%; 偏最小二乘法平均标准误差为 0.236, 平均相对标准偏差为 7.421%。通过比较分析可见, 所采用的 3 种定量分析方法时, 多元线性回归法定量得到的结果最为理想, 其平均 RSD

表 1 8 个不同产地扶芳藤药材中卫矛醇含量

不同产地	HPLC 测定含量	多元线性回归 (MLR)				主成分回归 (PCR)				偏最小二乘法 (PLS)			
		\bar{x}	SE	RSD	t-检验	\bar{x}	SE	RSD	t-检验	\bar{x}	SE	RSD	t-检验
1 桂林市	1.79	1.96	-0.17	0.61	0.573	1.98	-0.19	5.18	0.754	2.30	-0.51	4.89	1.846
2 大化县采点 1	2.37	2.36	0.01	4.80	0.033	2.37	0	4.81	0	2.41	-0.04	4.51	0.149
3 大化县采点 2	2.80	2.25	0.55	4.20	2.049	2.62	0.18	6.90	0.375	2.60	0.2	6.12	0.471
4 大化县采点 3	2.73	2.77	-0.04	5.09	0.099	2.55	0.18	7.44	0.315	2.50	0.23	5.42	0.403
5 大化县采点 4	2.35	2.14	0.21	6.80	0.544	2.30	0.05	7.37	0.103	2.39	-0.04	7.24	0.103
6 大化县采点 5	2.78	2.78	0	6.82	0	2.50	0.28	5.16	0.791	2.52	0.26	5.36	0.734
7 马山县	2.46	2.45	0.01	4.52	0.029	2.45	0.01	4.53	0.032	2.47	-0.01	5.40	0.024
8 全州县	2.03	2.32	-0.29	2.96	0.889	2.37	-0.34	6.83	0.791	2.43	-0.40	4.24	1.465

注: 在置信度为 95% 条件下, 检验值 $t_{0.05,9} = 2.262$, 均大于表中 t 值, 表明检测与实测含量之间没有显著差异。

表 2 8 个不同产地扶芳藤甲醇提取物中卫矛醇含量

不同产地	HPLC 测定含量	多元线性回归 (MLR)				主成分回归 (PCR)				偏最小二乘法 (PLS)			
		\bar{x}	SE	RSD	t-检验	\bar{x}	SE	RSD	t-检验	\bar{x}	SE	RSD	t-检验
1 桂林市	1.79	2.00	-0.21	3.09	1.515	1.98	-0.19	5.79	0.739	2.27	-0.48	4.38	2.1514
2 大化县采点 1	2.37	2.24	0.13	7.52	0.384	2.20	0.17	9.08	0.425	2.35	0.02	9.14	0.0464
3 大化县采点 2	2.80	2.54	0.26	6.93	0.659	2.66	0.14	12.57	0.209	2.58	0.22	9.48	0.401
4 大化县采点 3	2.73	2.92	-0.19	6.35	1.809	2.49	0.24	9.39	0.458	2.51	0.22	4.80	0.745
5 大化县采点 4	2.35	2.77	-0.42	3.45	1.962	1.96	0.39	5.92	1.502	2.51	-0.16	4.89	0.532
6 大化县采点 5	2.78	2.54	0.24	8.80	0.478	2.50	0.28	9.16	0.498	2.50	0.28	9.17	0.497
7 马山县	2.46	2.37	0.09	9.20	0.173	2.40	0.06	6.22	0.163	2.50	-0.04	10.19	0.064
8 全州县	2.03	2.86	-0.83	7.81	1.853	2.41	-0.38	6.92	0.927	2.50	-0.47	7.32	1.045

注: 在置信度为 95% 条件下, 检验值 $t_{0.05,9} = 2.262$, 显然, 均大于表中 t 值, 表明检测与实测含量之间没有显著差异。

为 6.643%。

从表 1,2 可知,3 种定量方法对扶芳藤药材和甲醇提取物的检验结果没有显著性差异,但扶芳藤甲醇提取物的 RSD 比扶芳藤药材偏大,是因为提取物是液体拌样,操作时误差比较大,而且操作时工作比较繁琐,相比之下,选择扶芳藤药材进行定量验证。其检测结果与常规的高效液相法检测值基本吻合,说明本文的定量方法具有一定的预测能力,能够满足扶芳藤中卫矛醇含量检测的要求。通过建立定量校正模型的方法,可以从样品的红外光谱直接得到主要成分的含量^[19],具有很好的应用前景。

4 结论

本研究以高效液相测定结果为对照,应用 FTIR 方法,对比利用偏最小二乘法,主成分回归法和多元线性回归法建立同时定量预测扶芳藤药材和提取物的分析模型,探索最合适的定量方法。基于 FTIR 技术用 3 种回归方法定量测定广西 8 个产地扶芳藤药材和甲醇提取物中卫矛醇含量的结果,和高效液相测定的结果比较没有显著差异($t < t_{0.05,9} = 2.262$),即这种方法不存在系统误差,准确度达到实验室检测的要求。从检验集的样品定量结果显示,多元线性回归的定量结果的 SE 和 RSD 为最小,说明这种方法与其他定量方法相比,具有较好的稳定性。扶芳藤药材和甲醇提取物的检验结果没有显著性差异,但扶芳藤甲醇提取物的 RSD 较大,是因为提取物是液体拌样,操作时误差比较大,而且操作时工作比较繁琐,相比之下,选择扶芳藤药材直接进行定量验证,可以用于扶芳藤药材中卫矛醇的快速检测,同时为药材质量问题提供实时监测的方法。

[参考文献]

[1] 贺士元,尹祖棠. 北京植物志.上册[M]. 北京:北京出版社,1992:541.
 [2] 崔友文. 华北经济植物志要[M]. 北京:科学出版社,1953:280.
 [3] 牛春山. 陕西植物志[M]. 北京:中国林业出版社,1990:692.
 [4] 谢金鲜,林启云. 扶芳藤对心血管作用的实验研究[J]. 广西中医药,1999,22(5):51.

[5] 徐荣,孙素琴,辛士光,等. 中红外光谱法对肉苁蓉的定性和半定量分析[J]. 红外与毫米波学报,2010,29(5):325.
 [6] Armenta S, Garrigues S, de La Guardia M. Determination of edible oil parameters by near infrared spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 596(2): 330.
 [7] Baye T M, Pearson T C, Settles A M. Development of a calibration to predict maize seed composition using single kernel near infrared spectroscopy [J]. J Cereal Sci, 2006,43(2): 236.
 [8] Fernandez K, Agosin E. Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier-transform mid-infrared spectrometry [J]. J Agr Food Chem, 2007, 55(18): 7294.
 [9] 刘燕德,陈兴苗,欧阳爱国. 可见/近红外光谱法无损检测赣南脐橙可溶性固形物[J]. 红外与毫米波学报,2008,27(4):266.
 [10] 潘立登. 先进控制与在线优化技术及其应用[M]. 北京:机械工业出版社,2009:78.
 [11] 杜一平,潘铁英,张玉兰. 化学计量学应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008:133.
 [12] 陈敏伯. 计算化学-从理论化学到分子模拟[M]. 北京:科学出版社,2009:295.
 [13] 徐东来,莫迎. 三黄片专属性近红外定量分析模型的建立初探[J]. 中成药,2010,32(10):1713.
 [14] 梁碧燕,李书渊,孙素琴. 昆明山海棠与南蛇藤红外宏观指纹图谱研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(2): 313.
 [15] 赵花荣,王晓燕,陈冠华,等. 利用傅里叶变换红外光谱法鉴定小麦品种[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(11):1338.
 [16] 谢晶曦,常俊标,王绪明. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,2001.
 [17] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京:科技文献出版社,1994:573.
 [18] 瞿发林. 扶芳藤的化学成分研究[D]. 上海:第二军医大学,2001.
 [19] 阎姝,徐茂玲,图雅. 红外光谱法对双黄连粉针剂的定性定量分析[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(6):558.

[责任编辑 蔡仲德]