

磁石的傅里叶变换红外光谱指纹图谱研究

傅兴圣¹, 刘训红^{1*}, 林瑞超², 许 虎¹, 吴德康¹, 刘圣金¹

1. 南京中医药大学, 江苏 南京 210046
2. 中国药品生物制品检定所, 北京 100050

摘要 对不同产地和批次的13个生磁石样品的红外光谱法进行分析, 建立磁石的红外光谱指纹图谱, 并将炮制品和生品进行分析比较。发现所有生磁石样品指纹图谱的相似度均大于0.97; 磁石炮制后相似度和相关系数均降低。傅里叶变换红外光谱指纹图谱可用于商品磁石的分析与品质评价。

关键词 磁石; 傅里叶变换红外光谱; 指纹图谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04-0947-04

引言

磁石(*Magnetitum*)为常用中药, 历版药典均有收载, 系氧化物类矿物尖晶石族磁铁矿, 主含四氧化三铁(Fe_3O_4)^[1]。始载于《神农本草经》, 列为中品。性寒, 味辛。具镇惊安神, 平肝潜阳, 聪耳明目, 纳气平喘之功效, 临床上用于治疗头晕目眩, 视物昏花, 耳鸣耳聋, 惊悸失眠, 肾虚气喘等证^[2]。目前矿物药的质量控制、安全性评价研究尚属于起步阶段, 现代分析手段的应用较之植物药还有一定的差距。目前, 已经有应用红外光谱分析法对中药进行分析研究的报道^[3]。本文针对目前磁石商品药材的质量状况, 在外观形态、内部构造及全铁含量分析^[4]的基础上, 采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)法建立磁石药材的红外光谱指纹图谱分析方法, 并对生品及其炮制品进行比较, 为磁石药材的品质评价和质量控制提供科学依据, 亦为磁石药材制定科学、可行的质量标准提供基础资料。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet IR100, Thermo, 美国), Encompass 红外采集系统, WS70-1型红外快速干燥器(上海索谱仪器有限公司), 压片机(YP-2, 上海山岳科学仪器有限公司), 玛瑙研钵, AG285电子天平(赛多利斯, 德国)。

溴化钾(国药集团化学试剂有限公司, 批号:

F20100119, SP), 所有的磁石药材样品为实地收集或由相关单位提供, 均经南京大学孔庆友教授鉴定, 为氧化物类矿物尖晶石族磁铁矿, 其中样品 S14 与 S15 分别为 S1 和 S11 对应炮制品。留样保存于南京中医药大学中药鉴定实验室。磁石样品来源见表 1。

Table 1 Samples of magnetitum

Sample	Approval number	Producing area	Note
1	080821	Hebei province	Crude
2	09.05.18	Xuanhua, Hebei province	Crude
3	09.04.30	Henan province	Crude
4	090325	Hebei province	Crude
5	09.05.25	Hubei province	Crude
6	20011122	Jiangsu province	Crude
7	090406	Shanxi province	Crude
8	080501	Hebei province	Crude
9	0812006	Shandong province	Crude
10	090416	Shandong province	Crude
11	20090909	Shandong province	Crude
12	090206	Hebei province	Crude
13	2009.6.10	Henan province	Crude
14	080821	Hebei province	Processed
15	20090909	Shandong province	Processed

1.2 实验过程

取干燥过的磁石样品, 粉碎过 200 目筛备用。供试品的测定取 200 mg KBr 和 1 mg 磁石样品于玛瑙研钵中充分研

收稿日期: 2010-05-10, 修订日期: 2010-08-20

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAI55B02)资助

作者简介: 傅兴圣, 1986年生, 南京中医药大学在读硕士研究生

* 通讯联系人 e-mail: liuxunh1959@sohu.com

e-mail: hllhfxs@163.com

匀,然后置压片机中压制成透明薄片,置红外分光光度计上于 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 扫描测定。每个样品累计扫描 16 次。Encompasses 采集系统采集图像,用 OMNIC6.0 软件分析。

2 方法与结果

2.1 方法学考察

2.1.1 精密度实验

取同一样品(S1)片,连续扫描测定 5 次,所得红外光谱图一致,样品中共有峰波数的 RSD 均小于 0.01%,透光率的 RSD 均小于 0.67%。

2.1.2 稳定性试验

取同一样品(S1)片,于干燥器中保存,每隔 1 h 测定 1 次,测定 6 次,所得红外光谱图基本一致,样品中共有峰波数的 RSD 均小于 0.01%,透光率的 RSD 均小于 3.12%。

2.1.3 重现性试验

取一份磁石样品(S1),平行制备 5 份样品片,分别测定。所得红外光谱图也基本一致,样品中共有峰波数的 RSD 均小于 0.01%,透光率的 RSD 均小于 4.02%。

以上结果表明指纹图谱中共有峰波数、透光率基本一致,相似度较高,符合指纹图谱研究的技术要求。

2.2 指纹图谱建立

将供试品分别进行压片,按选定的测试条件进行检测。同一上述实验条件下,测定所有生磁石供试品红外光谱图。根据不同批次供试品测定结果所给出的峰数、峰位(波数)、峰值(透光率)等相关参数以及对部分峰的初步归属,进行分

析、比较,磁石 FTIR 指纹图谱,见图 1。

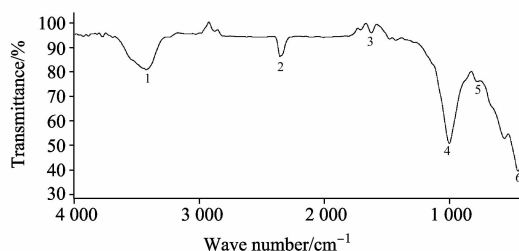


Fig. 1 FTIR fingerprint of magnetitum

1: $3\ 428\ \text{cm}^{-1}$; 2: $2\ 356\ \text{cm}^{-1}$; 3: $1\ 626\ \text{cm}^{-1}$;
4: $1\ 008\ \text{cm}^{-1}$; 5: $778\ \text{cm}^{-1}$; 6: $453\ \text{cm}^{-1}$

2.3 指纹图谱分析

2.3.1 共有峰的标定

经对所有供试品红外光谱图的分析、比较,标定 6 个共有峰作为磁石指纹图谱的特征峰,1~6 号峰波数依次为 $3\ 428, 2\ 356, 1\ 625, 1\ 008, 778, 454\ \text{cm}^{-1}$ 。

2.3.2 部分峰的归属

由于氧化物矿物的红外光谱在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 以上无吸收。指纹图谱中, 454 和 $1\ 008\ \text{cm}^{-1}$ 的两吸收峰为石英的特征吸收峰, $560\ \text{cm}^{-1}$ 处的弱小吸收为磁石主要成分四氧化三铁的吸收峰^[5]。

2.3.3 相似度评价

借助 OMNIC6.0 软件,以所有生磁石样品红外光谱中共有峰透光率的均值为参照,分别计算各样品的相关系数和相似度(夹角余弦值),分析结果见表 2 和图 2。

Table 2 Analysis of similarities of FTIR fingerprint from magnetitum

Sample	Transmittance/%						Similarity	Correlation coefficient
	$3\ 428\ \text{cm}^{-1}$	$2\ 356\ \text{cm}^{-1}$	$1\ 625\ \text{cm}^{-1}$	$1\ 008\ \text{cm}^{-1}$	$778\ \text{cm}^{-1}$	$454\ \text{cm}^{-1}$		
1	128	99.9	96.1	30.7	71.5	31.1	0.991 3	0.993 0
2	102	78.5	71.2	20.7	53.5	23.9	0.987 5	0.987 8
3	46.2	51.4	56.8	22.8	49.1	23.9	0.984 9	0.841 7
4	96.3	82.2	87.8	42.3	79.3	36.1	0.997 9	0.977 8
5	90.7	78	74.4	33.2	69.1	33.2	0.998 7	0.988 4
6	56.3	44.6	48.3	21.0	52.5	25.5	0.993 3	0.929 7
7	94.2	70.1	72.7	40.4	64.8	35.6	0.999 6	0.996 3
8	67.6	53.7	58.7	31.8	54.0	29.7	0.998 2	0.988 7
9	83.0	61.4	64.3	36.8	58.4	33.6	0.999 2	0.994 6
10	54.1	55.2	65.6	42.3	69.3	36.9	0.972 3	0.661 5
11	59.6	51.1	57.6	34.0	54.5	35.2	0.991 0	0.950 8
12	191	119	111	70.8	85.3	56.1	0.987 1	0.917 0
13	127.0	91.8	96.0	83.5	87.7	73.0	0.983 9	0.881 0
Average	92.0	72.07	73.89	39.25	65.31	36.45	1.000 0	1.000 0

夹角余弦法计算结果显示,所有生磁石中,夹角各样品的余弦值(相似度)均大于 0.97,只有 S3, S10, S13 的相关系数低于 0.90,说明大多数磁石样品的主要成分相似,少数样品的所含成分有一定的差异,可能跟磁石的产地或与其伴生的其他矿物有关。

2.4 生、煅磁石的分析比较^[6]

用夹角余弦法计算, S14、S15 与生品的相似度分别为 0.975 3 和 0.967 1,相关系数分别为 0.836 7 和 0.704 8,生品和炮制品的对比指纹图谱,见图 3(a)和(b)。用 OMNIC6.0 软件,观察两生品和相应炮制品的二阶导数图,见图 4(a)和(b)。

炮制后,与生品比较,样品的相似度和相关系数均降

低,尤其是相关系数均低于0.9,说明磁石炮制后其中的成分产生了变化。

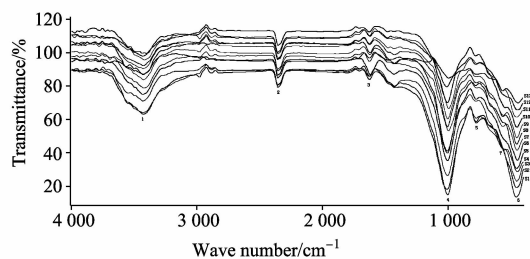


Fig. 2 Comparison of the FTIR fingerprint of magnetitum

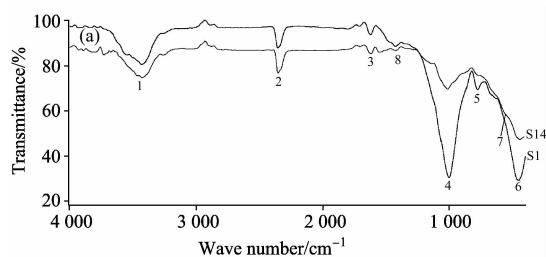


Fig. 3(a) Comparison of the S1 and S14's FTIR fingerprint

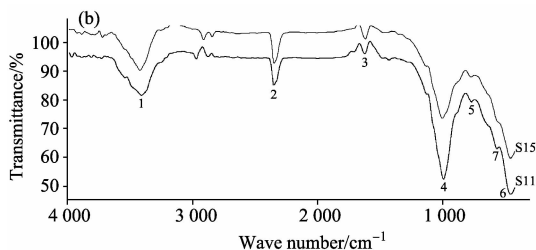


Fig. 3(b) Comparison of the S11 and S15's FTIR fingerprint

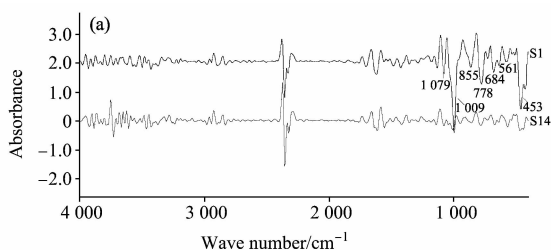


Fig. 4(a) Second derivative spectra of FTIR around the processing of S1

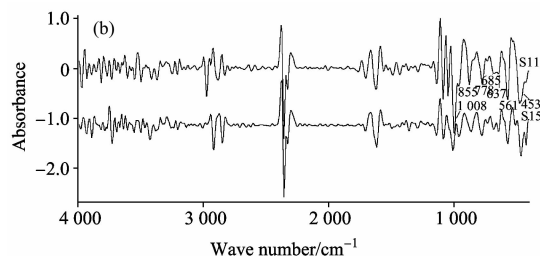


Fig. 4(b) Second derivative spectra of FTIR around the processing of S11

从图中可以看出,磁石炮制后,其红外光谱与生磁石有微小的差异,S1炮制后,石英(Si—O键)的特征吸收峰(峰4和峰6)减弱,同时峰5和峰8的也减弱;而磁石的特征峰(560 cm^{-1})在炮制后可见。由二阶导数分析,可以看出,S1炮制后, 1000 cm^{-1} 以下的峰的吸光度都有所降低,说明炮制后磁石中的成分的含量和比例都产生了相应的变化。S11炮制后,红外光谱图没有明显变化,但通过二阶导数图谱,将差异放大后,可以得到同S1一样的结果。

3 讨论

指纹谱分析结果表明,不同产地、不同批次磁石样品之间既有相关性,又有区别。相应共有指纹峰均已在色谱图上体现,指纹谱相似度较好;但在取样量和KBr用量一致,尽量保证压片厚度相近的条件下,各峰透光率有所不同,说明不同产地、不同批次药材其成分含量有一定差异。磁石炮制前后指纹谱相似度具有一定差异,说明炮制后磁石中成分的含量和比例都产生了相应的变化。

磁石红外光谱中,均能得到石英的红外吸收特征峰,而磁石主要成分四氧化三铁由于在红外光谱中的弱吸收,只以肩峰或者弱吸收峰得以观察。而石英吸收峰的确定,也验证了磁铁矿在形成中,常常有石英与其伴生,与显微鉴定的结果相一致^[4]。其他共有的吸收峰也说明了磁铁矿中还有其他矿物与其伴生。

指纹图谱已成为中药品质评价和质量控制的重要手段之一,而矿物药作为中药的一个组成部分,目前有关指纹图谱研究尚少。本实验初步建立了磁石药材的傅里叶变换红外光谱(FTIR)指纹图谱分析方法,为磁石药材的品质评价和质量控制提供科学依据,为磁石药材制定科学、可行的质量标准提供基础资料,亦为其他矿物药建立红外光谱指纹图谱分析方法提供借鉴。

References

- [1] Pharmacopoeia Committee of the PRC Hygiene Ministry(中华人民共和国卫生部药典委员会). Chinese Pharmacopoeia • Part 1 (2005 edition) (中华人民共和国药典·一部). Beijing: People's Health Press(北京:人民卫生出版社), 2005. 255.
- [2] The Editorial Board of Chinese Materia Medica(国家中医药管理局《中华本草》编委会). Chinese Materia Medica(中华本草). Shanghai: Science & Technology Press of Shanghai(上海:上海科学技术出版社), 2002. 94.
- [3] HE Jin-zhe, SHAO Ping, SUN Pei-long(何晋浙,邵平,孙培龙). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 30(5): 1202.

- [4] FU Xing-sheng, XU Hu, LIU Xun-hong, et al(傅兴圣, 许 虎, 刘训红, 等). China Journal of Experimental Traditional Medical Formulae(中国实验方剂学杂志), 2010, 16(7): 29.
- [5] WEN Lu(闻 轲). The Infrared Spectroscopy of Minerals(矿物红外光谱学). Chongqing: Chongqing University Press(重庆: 重庆大学出版社), 1988. 114.
- [6] YIN Hai-bo, KANG Ting-guo, HAN Rong-chun, et al(尹海波, 康庭国, 韩荣春, 等). Journal of Chinese Medicinal Material(中药材), 2008, 31(5): 670.

Study on the Fingerprints of *Magnetitum* by FTIR

FU Xing-sheng¹, LIU Xun-hong^{1*}, LIN Rui-chao², XU Hu¹, WU De-kang¹, LIU Sheng-jin¹

1. Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China

2. National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050, China

Abstract Thirteen different *magnetitum* samples were analyzed by FTIR, and the FTIR fingerprint was set up with them. Processed samples and the crudes were compared with the fingerprint. It was found that all the similarities of the samples are more than 0.97. The similarities and the correlation coefficients of the processed samples are decreased. The FTIR fingerprint could be used for evaluating the quality of *magnetitum* for commodities.

Keywords *Magnetitum*; Fourier transform infrared spectra; Fingerprint

(Received May 10, 2010; accepted Aug. 20, 2010)

* Corresponding author