



自然铜远红外指纹图谱共有峰率和变异峰率双指标序列分析法

黄丽萍^{1*}, 吴静²

(1. 安徽中医药高等专科学校, 安徽 芜湖 241000;
2. 安徽省芜湖市药品食品检验所, 安徽 芜湖 241000)

[摘要] 目的:建立多维共有峰率和变异峰率双指标序列远红外指纹图谱分析自然铜。方法:利用共有峰率和变异峰率2个指标,以不同产地、批次自然铜样品的远红外指纹图谱为标准,计算所测样品相对于对照品的共有峰率和变异峰率。并按照共有峰率的大小,建立不同的序列。结果:分析结果表明,产地相同的S3与S4;S5,S6与S7;S8与S9有比较高的共有峰率和比较低的变异峰率;安徽产地的S1与其他批次样品相似度普遍要低一些。结论:该方法可以准确地地区分鉴别不同产地、批次的自然铜,是一种符合中药自身特点的光谱指纹图谱分析方法。

[关键词] 自然铜;远红外指纹图谱;双指标序列分析法

自然铜 *Pyritum* 为硫化物类矿物黄铁矿族黄铁矿(FeS_2)。晶形多为立方体,集合体呈致密块状。表面亮淡黄色,有金属光泽;有的黄棕色或棕褐色,无金属光泽,具条纹,条痕绿黑色或棕红色。体重,质坚硬或稍脆,易砸碎,断面黄白色,有金属光泽;或断面棕褐色,可见银白色亮星。自然铜性味辛,平;具有散瘀、接骨、止痛功效,用于跌扑肿痛、筋骨折伤^[1]。自然铜主要分布于四川、广东、湖南、江苏、安徽、河北、辽宁、山西、云南等地,笔者采购不同产地不同批次的自然铜进行分析。

金属硫化物矿物的远红外光谱目前国内研究的较少,而且确定矿物的远红外谱带的归属要比中红外区困难得多;自然铜作为硫化物矿物,其晶体结构和M-S化学键的特点又决定了其谱带特征只能出现在远红外区。黄铁矿的基本吸收带均分布在 $500 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$,且以 400 cm^{-1} 以下为主^[2],故本文选择以远红外辐射研究为主。

红外指纹图谱用于中药质量控制研究具有良好的发展趋势。中药质量控制的发展方向之一是利用中药自身的特征信息建立多维独立指标空间,增强

鉴别能力,并克服中药鉴别需要大量对照样品的缺点^[3]。本文借助远红外光谱的指纹性,用共有峰率和变异峰率双指标序列法研究了不同产地矿物药自然铜的红外指纹图谱,为矿物药自然铜的鉴别提供了专属性方法。

1 材料

美国NICOLET公司NEXUS870型傅立叶变换红外光谱仪,DTGS聚乙烯检测器,玛瑙研钵。

自然铜样品购于浙江中医药大学中药饮片厂,9批药材经安徽省芜湖市药品食品检验所金建平主任中药师鉴定为自然铜 *Pyritum*,符合《中国药典》2010年版一部规定,样品来源见表1。

表1 自然铜样品的来源

No.	产地	批号
S1	安徽	Y090503
S2	河北	Y090418
S3	辽宁1	Y090416
S4	辽宁2	Y090420
S5	四川1	Y090428
S6	四川2	Y090429
S7	四川3	Y090430
S8	云南1	Y090503
S9	云南2	Y090510

[稿件编号] 20101214015

[基金项目] 安徽省教育厅自然科学基金项目(KJ2007B288)

[通信作者] *黄丽萍,副教授,研究方向中药学, Tel: (0553) 4836123, E-mail: huanglp_@126.com

各批次自然铜,洗净晾干,粉碎过100目筛。表面光滑、断面有金属光泽,呈方块状,色亮黄、质重。

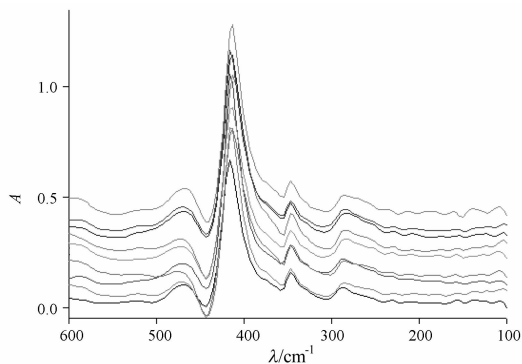


2 方法与结果

2.1 测试条件 远红外光谱扫描范围为 $600 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 32 次, 扫描时扣除 H_2O 和 CO_2 , 分辨率选择为 8 cm^{-1} 。

2.2 制样方法 取各批次自然铜样品粉末 5 mg, 样品制备采用石蜡油研磨法。首先称取 5 mg 样品置于玛瑙研钵中研磨 3 ~ 5 min 后, 滴入 1 滴石蜡油继续研磨, 充分混匀后涂到聚乙烯窗片上。

2.3 不同批次自然铜的远红外指纹图谱及数据 将 9 批自然铜样品按照以上实验方法进行远红外光谱测定, 其远红外光谱图见图 1, 吸收峰波数见表 2。



注: 从上至下依次为云南 2, 云南 1, 四川 3, 四川 2, 四川 1, 辽宁 2, 辽宁 1, 河北, 安徽。

图 1 9 批自然铜的远红外光谱

表 2 9 批自然铜吸收峰波数

No.	吸收峰波数/ cm^{-1}										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
S1		555.6	525.8	470.9	416.0	346.8	289.4	159.8		142.9	
S2			520.5	471.55	414.8	346.8	287.7				
S3	588.1		518.3	471.9	415.1	346.8	288.4				
S4			521.4	475.4	413.5	345.9	287.2				
S5	589.9			472.9	414.4	346.5	285.7				
S6			513.0	473.0	412.4	345.9	286.4				107.3
S7	590.9			470.2	414.2	346.9	285.0				104.1
S8	587.9		516.0	470.9	415.2	346.8	286.4				104.1
S9	589.2		513.6	468.7	414.0	346.6	287.4		220.6	143.1	113.3

共有峰的确定方法: 对于一组吸收峰, 若组内吸收峰的波数最大差异显著小于其与相邻组之间的平均波数差, 就确定该组峰是一组共有峰。在表 2 中, 多数组峰很明显满足这种确定方法, 可以明确判定为共有峰。如对于 $470.9, 416.0 \text{ cm}^{-1}$ 对应的 2 组峰, 470.9 cm^{-1} 对应的一组峰的平均波数为 471.79 cm^{-1} , 组内最大波数差是 6.7 cm^{-1} , 前后相邻组峰的平均波数值的差分别是 $46.58, 57.39 \text{ cm}^{-1}$, 2 个值明显大于 6.7 cm^{-1} , 故可确认 470.9 cm^{-1} 对应的一组峰是共有峰。同理 416.0 cm^{-1} 对应的一组峰的平均波数是 414.4 cm^{-1} , 组内最大波数差是 3.6 cm^{-1} , 前后相邻组峰的平均波数值的差分别是 $57.39, 67.84 \text{ cm}^{-1}$, 明显大于组内最大波数差 3.6 cm^{-1} , 故可判断该组峰也是共有峰。

2.4 自然铜远红外指纹图谱共有峰率和变异峰率双指标序列^[3-4]

共有峰率 $P = (\text{共有峰数 } N_g / 2 \text{ 个远红外图中的独立峰数 } N_d) \times 100\%$

式中共有峰数 N_g 指在比较的 2 个远红外图中都出现的吸收峰个数。

独立峰指红外指纹图谱中不同的吸收峰, 独立峰数 N_d 指相互比较的 2 个远红外图中的独立峰总数。

$$N_d = N_g + n_a + n_b$$

式中 n_a 指指纹图谱 a 中相对与其共有峰的非共有峰数, 称为 a 的变异峰数; n_b 指指纹图谱 b 中相对与其共有峰的非共有峰数, 称为 b 的变异峰数。

一个指纹图谱的变异峰率 P_v 是该远红外图中相对于共有峰的变异峰数与其共有峰数的比值。

$$P_v = (n_v / N_g) \times 100\%$$

2.5 自然铜共有峰率和变异峰率双指标序列分析 利用共有峰率和变异峰率双指标序列分析法对上述 9 批自然铜样品进行了相似度研究。S1: S3 (55.56, 60.00, 20.00) 表示该序列以 S1 为标准, 计算其他样品指纹图谱的共有峰率和变异峰率, 该序列片断表示 S1 和 S3 的共有峰率是 55.56, 其中



S1的变异峰率为60.00, S3的变异峰率是20.00。S1:S2S4(62.50, 60.00, 0.00)表示S2S4与S1的共有峰率相等为62.50, S1的变异峰率为60.00, S2S4的变异峰率为0.00。自然铜共有峰率和变异峰率双指标序列如下:

S1: S2S4(62.50, 60.00, 0.00) S3(55.56, 60.00, 20.00) S6(55.56, 60.00, 20.00) S9(54.55, 33.33, 50.00) S8(50.00, 60.00, 40.00) S5(44.44, 100.00, 25.00) S7(40.00, 40.00, 20.00);

S2: S4(100.00, 0.00, 0.00) S3S9(83.33, 0.00, 20.00) S6(83.33, 0.00, 16.67) S8(70.00, 0.00, 40.00) S5(66.67, 25.00, 25.00) S1(62.50, 0.00, 60.00) S7(57.14, 14.29, 28.57)

S3: S8(85.71, 0.00, 14.29) S2S4(83.33, 20.00, 0.00) S7(83.33, 0.00, 16.67) S6(71.43, 20.00, 20.00) S9(66.67, 0.00, 50.00) S5(57.14, 50.00, 25.00) S1(55.56, 20.00, 60.00)

S4: S2(100.00, 0.00, 0.00) S6(83.33, 16.67, 0.00) S3(83.33, 0.00, 20.00) S8(71.43, 0.00, 28.57) S5(66.67, 25.00, 25.00) S1(62.50, 0.00, 60.00) S7(57.14, 25.00, 50.00) S9(55.56, 0.00, 80.00)

S5: S7(83.33, 0.00, 16.67) S8(71.43, 28.57, 0.00) S2S4(66.67, 25.00, 25.00) S3S6(57.14, 25.00, 50.00) S9(55.56, 0.00, 80.00) S1(44.44, 25.00, 100.00)

S6: S8(85.71, 0.00, 16.67) S2(83.33, 16.67, 0.00) S4(83.33, 0.00, 16.67) S3S7(71.43, 20.00, 20.00) S9(66.67, 0.00, 50.00) S5(57.14, 50.00, 25.00) S1(55.56, 60.00, 20.00)

S7: S8(85.71, 0.00, 16.67) S3S5(83.33, 16.67, 0.00) S6(71.43, 20.00, 20.00) S9(66.67, 0.00, 50.00) S2(57.14, 28.57, 14.29) S4(57.14, 50.00, 25.00) S1(40.00, 20.00, 40.00)

S8: S3(85.71, 14.29, 0.00) S6S7(85.71, 16.67, 0.00) S4S5(71.43, 28.57, 0.00) S2(70.00, 40.00, 0.00) S9(60.00, 16.67, 50.00) S1(50.00, 40.00, 60.00)

S9: S2(83.33, 20.00, 0.00) S3S6S7S8(66.67, 50.00, 0.00) S4S5(55.56, 50.00, 0.00) S1(54.55, 50.00, 33.33)

由上述序列可知,在不同的序列中,不同样品的共有峰率不同,样品之间的关系一般不同。9批自然铜样品的最近似关系组及分析结果为S1:S2S4(62.50, 60.00, 0.00); S2:S4(100.00, 0.00, 0.00); S3:S8(85.71, 0.00, 14.29); S4:S2(100.00, 0.00, 0.00); S5:S7(83.33, 0.00, 16.67), S6:S8(85.71, 0.00, 16.67), S7:S8(85.71, 0.00, 16.67), S8:S3(85.71, 14.29, 0.00)。S9:S2(83.33, 20.00, 0.00)。其中, S2(河北)和S4(辽宁2)相似度最高,可能与河北和辽宁地理位置接近有关。

S3:S4(83.33, 20.00, 0.00), S5:S6(57.14, 25.00, 50.00) S7(83.33, 0.00, 16.67), S8:S9(60.00, 16.67, 50.00)。S3与S4有比较高的共有峰率,均为辽宁的自然铜; S5, S6与S7有相近的共有峰率,均为四川的自然铜; S8与S9有相近的共有峰率,均为云南的自然铜;可见,产地相同,性质也相近。其中S1(安徽)样品和其他批次样品相似度普遍要低一些,与各批次样品之间的共有峰率小于62.5%,与S5(四川1)的变异峰率达100%,可见生态环境是影响成矿重要因素之一。利用共有峰率和变异峰率双指标序列分析法,可以对上述9批自然铜给出符合实际情况的鉴别结论。

本实验中,以9个样品为参照标准建立的共有峰率和变异峰率双指标序列,形成了多维序列空间,利用该多维双指标序列空间可以方便地找到某一样品的最相近样品,从而可以避免在单一序列空间中比较不同样品。通过该序列可以精确知道任意一个样品与其他样品的远近关系。根据这种方法,可以确定9批自然铜各自的最近似样品序列: S1:S2S4(62.50, 60.00, 0.00); S2:S4(100.00, 0.00, 0.00); S3:S8(85.71, 0.00, 14.29); S4:S2(100.00, 0.00, 0.00); S5:S7(83.33, 0.00, 16.67); S6:S8(85.71, 0.00, 16.67); S7:S8(85.71, 0.00, 16.67); S8:S3(85.71, 14.29, 0.00); S9:S2(83.33, 20.00, 0.00)。

由上述分析可知,产地相同药材之间共有峰率较高,相似度较高;而产地、气候、生长环境相差较大的药材之间变异峰率较高,差异较大。从多维共有



峰率和变异峰率双指标序列可以得到更多的信息,对不同产地、品种自然铜具有准确精细且非常直观的鉴别能力。

3 结论

多维共有峰率和变异峰率双指标序列指纹图谱分析法是一种根据中药材自身特点、符合中药自身规律的指纹分析法。庞涛涛^[5]等,利用此方法准确地区分不同产地和不同级别的苦丁茶;采用共有峰率和变异峰率双指标序列分析法分析鉴别矿物药,还未曾见相关报道。

实验结果显示,此方法可以用来很好的区别不同产地的自然铜,可以用于矿物药的鉴别。该方法具有快速、简便等特点,是一种科学合理的指

纹图谱分析方法,既能用于植物药,本实验表明也可以很好的用于矿物药,有望成为药材快速鉴别的新方法。

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2005:95.
- [2] 闻榕. 矿物红外光谱学[M]. 重庆:重庆大学出版社,1989:53.
- [3] 邹华彬,袁久荣,杜爱琴,等. 甘草水提物红外指纹图谱共有峰率和变异峰率双指标序列分析法[J]. 中成药,2004,26(10):779.
- [4] 邹华彬,袁久荣,袁浩. 秘鲁产人参保健品 HPLC 和四维 UV 指纹图谱研究[J]. 中成药,2003,25(4):261.
- [5] 庞涛涛,杜黎明. 苦丁茶红外指纹图谱共有峰率和变异峰率双指标序列分析法[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(3):486.

Dual-index sequence analysis of common and variant peak ratio in far-infrared fingerprint of *Pyritum*

HUANG Liping^{1*}, WU Jing²

(1. Anhui College of Chinese Traditional Medicine, Wuhu 241000, China;

2. Wuhu Institute for Food and Drug Control, Wuhu 241000, China)

[Abstract] **Objective:** To set up the dual-indexes sequence analytical method for far-infrared fingerprint in which the dual indexes are common peak ratio and variant ration. **Method:** Two new indexes, common peak ratio and variant peak ratio, were applied and their values were calculated by means of sequential analysis, in which each *Pyritum* sample's far-infrared fingerprint spectra were set up and the common peak ratio sequences were arranged in order of size in comparison with other samples. **Result:** The analytical results suggested that samples S3 and S4, S5, S6 and S7, S8 and S9 from the same region showed higher common peak ratio and lower variant peak ratio. However, the sample S1 from Anhui showed little similarity with others. **Conclusion:** The method, applied to distinguish *Pyritum* of different areas and batches, is reasonable to characterize of traditional Chinese medicine.

[Key words] *Pyritum*; far-infrared fingerprint; dual-index sequence analysis

doi:10.4268/cjcm20111107

[责任编辑 马超一]