

近红外光谱技术应用于中药质量的快速评价

叶笑杏

广州科技职业技术大学 广州 510000

[摘要]近红外光谱检测方法(NIR)具有快速、准确、绿色、低成本分析的优势,操作简单,不需要样品预处理,在生物、化学、医学、药学等领域应用广泛。随着中药在我国的发展,对中药的质量评价急需一个快速简便的方法,本文概述了近红外光谱应用于中药质量快速评价的可行性及其应用范围,为近红外光谱法应用于中药质量的快速评价提供相应的参考。

[关键词]近红外光谱法; 中药质量; 快速评价

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.10.2048

1. 引言

Herschel在1800年进行太阳光谱可见区红外部分能量测量中发现近红外光谱区,为了纪念他的历史性发现,人们将近红外谱区介于780~1100 nm的波段称为Herschel谱区。近红外光谱具有操作简单、分析时间短、样品量小、成本低、无损测量等优点。此外,它已被证明可在农业和食品工业中用于定性定量分析营养成分,真实性鉴定和溯源。

现在中药的质量检测采用的是抽样检验,仅通过指纹图谱及1-3个指标性成分的定量评价中药的质量,如此的抽样始终无法完全代表产品的整体质量,而且检验方法复杂,耗时耗力,十分不方便^[1]。利用近红外光谱法的特点,实现中药质量的快速评价已经成为一个非常重要的任务。

2. 中药的常规质量检测

中药的质量检测常采用紫外(UV)光谱、近红外(NIR)光谱、拉曼光谱、荧光光谱、核磁共振(NMR)、高光谱成像(HSI)、气相色谱(GC)、气相色谱-质谱(GC-MS)、液相色谱(LC)等技术^[2]。其中液相色谱质谱法曾是中药定量检测的主要方法,近红外光谱法则因为独特的优势正逐渐受到欢迎。

3. 近红外光谱的原理

近红外是波长为780~2526 nm的电磁波,属于基频分子振动的合频与倍频。合频近红外谱带位于2000~2500 nm处,一级倍频位于1400~1800 nm处,二级倍频位于900~1200 nm处,三级和四级或更高级倍频则位于780~900 nm处。近红外光谱包含了丰富的含氢基团的信息(C-H、O-H、N-H、S-H),常被用来测定含有含氢基团的有机物的含量。近红外检测符合Lambert-Beer定律,特定的化学键决定了吸收光的波长和数量。因此,每一种物质都具有独特的近红外光谱。通过测定被测物质在近红外谱区的特征光谱并利用适宜的化学计量学方法提取相关信息,可对被测物质进行定性、定量

分析。

4. 近红外光谱的特征

近红外光谱法具有快速、准确、绿色、低成本分析的优势;操作简单;不需要样品预处理。此外,它具有探针的灵活性,适用于在线应用和多变量数据分析,以确定样品中的主要成分,并且拥有强大的过程监控和质量控制功能。NIR的分析步骤如下:①选择与建立校正样品集,校正集样品须具有代表性;②扫描校正集样品的近红外光谱;③准确测定样品集中每个样品的各种待测成分或性质;④对校正样品集中样品光谱的预处理与分析谱区的选定,选择算法,确定模型的参数,建立,检验与评价数学模型;⑤用外部证实法检验和评价数学模型并优化。

校正集的选择原则:尽可能多的有代表性的样本并且覆盖待分析样品的范围;样品的基底应该相同;若各组间相互反应,要注意光谱采集和采集瞬间的组成变化;样本变化范围越大,模型使用范围越宽,但分析结果的精度可能变差;模型使用范围越小,分析结果的精度越高,但使用范围越窄。

近红外光谱的缺点是,近红外光谱中包含了来自背景的干扰,包括噪声和重叠带。这导致了变量的冗余和共线性。此外,近红外光谱的吸收波段较弱,与中红外光谱相比,难以分析,不适用于痕量分析及分散性样品的分析。由于存在许多重叠吸收带,在记录反射光谱时产生不同的光散射效应;因此,光谱信息变得复杂,无法解析化合物的精细结构。此外,近红外技术的标定过程耗时费力,使数据分析复杂化。另一个限制可能是对次要成分的敏感性较弱。因此,利用化学计量学方法从近红外光谱中提取化学相关信息,构建校准模型,将光谱特征与样品的质量和安全参数相关联是十分必要的。近红外光谱与化学计量学相结合是质量控制和快速检测的必要手段。应用数学、统计学等方法来选择最优

的试验设计和测量方法。然后对测量数据进行处理和分析，最大限度地提高相关物质的成分、结构等相关信息。化学计量学分为两类：监督模式识别和非监督模式识别。它包括光谱数据预处理、定性和定量分析的校准模型以及模型转换。光谱数据预处理包括推导、集中、平滑和多元散射校正。平滑通过消除噪声来提高近红外光谱的质量。影响校准模型的因素有样本状态、校准集样本的代表性和化学计量方法的选择。需要定期审查和改进模型，以实现模型的稳定性。

用于校准模型的化学计量学方法最常用的是偏最小二乘(PLS)，另外还包括：多元线性回归、主成分分析、主成分回归、拓扑学方法和人工神经网络方法。模型的评价指标包括：残差E、校正集标准样品化学值测定误差SES、相关系数R、自预测标准偏差RMSEE、预测均方根误差RMSEP、交互验证标准偏差RMSECV、校正均方根误差RMSEC、校正集(预测集)样品的标准差SEC/SEP、预测残差平方和PRESS。

5. 近红外光谱技术应用于中药质量的快速评价

近红外光谱应用范围很广，可用于生物反应过程的研究与检测；在临床医学上用于体外或体内的非破坏、非介入分析，如全血或血清中血红蛋白载氧量、PH、葡萄糖、尿素等含量的测定^[3]；应用于药物中的化学分析，如对药品的活性成分、辅料、制剂、中间产物、化学原料以及包装材料的定性分析；也可以定量测定活性成分和辅料，如测定某些脂肪类化合物的化学值(羟值、碘值、酸值等)；还可以应用于药物物理性质的分析，如晶型和结晶性、多晶性、假多晶性和粒度测定溶出行为、崩解模式、硬度测定或者对制剂过程中对混合制粒过程的检测。

中药质量评价主要是对主要成分的含量测定。首先根据主要成分的理化性质选择合适色谱条件，然后采用Matlab软件确定主要成分的建模波段，通过交叉验证均方根误差和预测均方根误差对建模波段进行评价，当预测均方根误差远大于交叉验证均方根误差时，说明选择的建模样品的代表性差，反之则说明验证样品的代表性差，两个值均较小且接近则说明选择的样品具有代表性^[4]。接着进行线性关系考察、精密度试验、重复性试验、稳定性试验、回收率试验，全部符合含量测定的要求后，进行近红外光谱扫描，设定波长范围、分辨率、波长间隔、扫描次数、测量温度及湿度。校正

模型后即可导入化学计量学软件，通过透射测量法、漫透射测量法或者漫反射测量法对指标性成分实现定量分析，实现对中药质量的快速评价。

6. 小结

近红外光谱法不仅可实现其他常规检测方法的定性、定量分析，还具有快速、无损、准确、绿色、低成本等优势，在中药发展市场化进程中具有非常大的应用前景。

参考文献

- [1] 马晋芳, 王雪利, 肖雪, 彭银, 葛发欢. 近红外无损检测安胎丸中关键质控指标成分的含量[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2018, 20(05): 651-659.
- [2] Li, X.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Wang, D.; Wang, X.; Yu, L.; Zhang, W.; Li, P., Review of NIR spectroscopy methods for nondestructive quality analysis of oilseeds and edible oils. Trends in Food Science & Technology 2020, 101, 172-181.
- [3] Luo, X.; Chen, M.; Yang, Q., Research Progress on Near Infrared II Technology for in Vivo Imaging. Acta Chimica Sinica 2020, 78(5).
- [4] 张易, 方婷, 马晋芳, 凌亚东, 彭银, 葛发欢. 近红外光谱法快速测定山银花中四种有机酸[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2018, 20(05): 644-650.
- [5] 张荣, 吴文娟. 近红外光谱技术的定性和定量分析[J]. 化工时刊, 2011, 25(09): 36-38.
- [6] 张湘东, 马晋芳, 罗娟敏, 葛发欢, 肖雪. 微型近红外光谱仪快速测定桔梗有效成分研究[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2018, 20(05): 637-643.
- [7] 刘黎锋, 梁洁, 马晋芳, 李莎莎, 肖雪, 葛发欢. 近红外光谱法快速测定黄芪提取过程中毛蕊异黄酮葡萄糖苷含量[J]. 江西中医药, 2016, 47(01): 68-70.
- [8] 刘黎锋, 梁洁, 肖雪, 马晋芳, 葛发欢. 近红外光谱法快速测定当归提取过程中阿魏酸含量[J]. 中药材, 2015, 38(12): 2623-2625.
- [9] 张易, 马晋芳, 彭银, 方婷, 葛发欢. 近红外光谱法测定益母草提取过程中的盐酸水苏碱含量[J]. 亚太传统医药, 2018, 14(11): 34-37.