

· 论著 ·

褶合光谱模式识别系统对样品中杂质检查能力的考察

周丽芳¹, 朱臻宇², 吴玉田², 柴逸峰², 曹颖瑛² (1. 中国人民解放军第95医院药械科, 福建 莆田 351100; 2. 第二军医大学药学院, 上海 200433)

摘要 目的: 研究褶合光谱模式识别系统杂质检查能力。方法: 采用高斯函数模拟样品和杂质的吸收光谱, 求出各杂质在主成分存在下的检测限。结果: 得出了杂质检测限随物质相关性变化的分布趋势。结论: 褶合光谱模式识别系统是一种高分辨率的杂质检查手段。

关键词 褶合光谱; 模式识别; 杂质检查; 高斯函数

中图分类号: R917 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-0111(2003)06-0336-02

传统紫外分光光度法的杂质检查, 采用杂质在主成分无明显吸收处有较强的吸收特性或是利用特征位置(峰、谷)吸收系数的变化得出结论^[1]。当杂质和主成分的紫外吸收光谱相关性较高时, 这些方法因分辨率过低, 无法作出准确的判断。褶合光谱模式识别系统, 可通过揭示杂质吸收对整个紫外可见光区光吸收特性的细微影响, 判断杂质的存在与否, 其与传统方法比较, 有直观、简便、分辨率高等优点, 并已应用于药物分析、生物检测等领域^[2,3]。为完整评价褶合光谱模式识别系统分辨能力, 本文采用高斯函数模拟实际采样^[4], 利用数学模型的通用性和连续性, 对主成分共存下杂质的检测限随物质间相关性变化而产生的分布趋势进行探讨, 得到满意结果。

1 原理

Gaussian 分布又称正态分布或拉普拉斯分布, 是一种以均数为中心呈对称的钟型连续型分布, 其方程为:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

其中, μ 为总体均数, σ 为总体标准偏差。

当采用此数学方程描述实验信号(紫外可见吸收带)时, 方程可进一步简化为:

$$A = He^{-\frac{(\lambda-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

其中, μ 为峰位(即位置参数), σ 为半峰宽(即变异度参数), H 为峰强(强度参数)。式中 A 为 λ 位置待测波长点的相应吸收值。

本文采用 $\mu = 240\text{nm}$, $\sigma = 10\text{nm}$ 构造主成分吸收图谱参数, 将其他 μ , σ 组合构造的吸收图谱模拟不同杂质的存在情况, 并加入符合标准偏差为 0.

001 的正态分布的随机噪声, 求出褶合光谱模式识别系统中各杂质在样品中的检测限, 即可得出杂质检测限随主成分和杂质间光谱相关性变化而产生的分布趋势。

2 方法与结果

2.1 仪器与材料 UV/Vis - W 型褶合光谱仪(第二军医大学药学院药分教研室生产); 光谱构建采用 VB6.0 编程完成。

2.2 实验方法

2.2.1 采样 以位置参数为 $\mu = 240\text{nm}$, 变异度参数为 $\sigma = 10\text{nm}$ 的谱群设作标准物质的谱群, 在各图谱中加入标准偏差为 0.001 的正态随机模拟噪声, 在加入噪声后的光谱群中, 选出 210 - 270nm, 间隔 1nm 的七种不同浓度的吸收图谱各 3 张, 构成标准图谱群。

2.2.2 自我训练 在标准谱群中, 取 5 种不同浓度(包括标准图谱群的最大和最小浓度)的吸收图谱共 15 张, 组成标准文件集 1, 另 2 种不同浓度吸收图谱共 6 张, 组成自我训练文件集 2, 作匹配比较, 差谱点值为 0.00%, 得出同一性结论。

2.2.3 检测限确定 设主成分的峰值吸收为一定值, 分别加入不同位置参数与变异度参数组合所代表的杂质图谱, 构造混合物图谱, 以组成样品文件集, 与标准文件 1 比较, 求出杂质的检测限。

2.3 检测限趋势图的获取 以 $\lg(\sigma/10)$ 为 X 轴坐标, 杂质的位置参数值 μ 为 Y 轴坐标, 杂质的吸收度检测限的平方根为 Z 轴坐标, 原点(0, 240, 0) 分别做 $\sigma > 10$, $\sigma < 10$ 时的分布趋势图(图 1)。

主成分和杂质吸收图谱相关性的判断是由位置参数与变异度参数相似程度综合评价的。在趋势图中, 我们可以看到, 当相关性极强时($\Delta\mu < 0.1\text{nm}$,

$\Delta\sigma < 0.15\text{nm}$ 时), 杂质存在与否确定。当相关性低于该限度后, 杂质的实际检测限随其与主成分的相关性降低而迅速下降。检测限下降到一定程度 ($\Delta\mu > 1.5\text{nm}$, $\Delta\sigma > 2.0\text{nm}$ 时), 其趋势开始平缓以致达到杂质作为单一组分时检测限后不再变化。这说明, 主成分与杂质相关性极强时, 它对杂质的检出有强烈干扰, 导致检测限大幅升高甚至无法检出, 而两者相关性下降到一定程度后, 主成分对杂质检测的

干扰已迅即减少, 此时, 仪器噪声的干扰渐渐成为主导因素, 使其检测限最终趋于定值。此外, 在位置参数及 $|\text{Lg}(\sigma/10)|$ 固定的情况下, 杂质变异度参数小于主成分变异度参数时, 所测得的检测限, 明显低于杂质变异度参数大时所测得的检测限, 表现为褶合光谱模式识别系统对较尖锐的采样信号较为敏感。

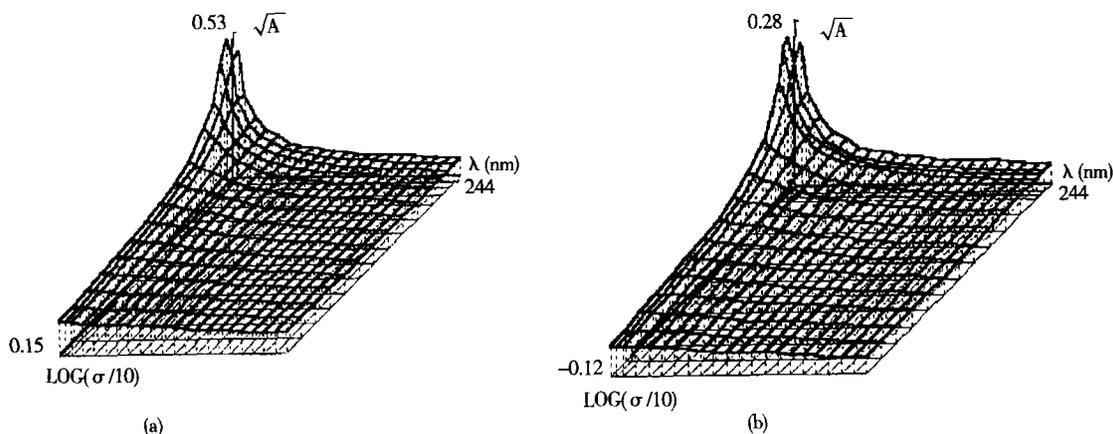


图 1 不同杂质检测限的变化趋势 (a) $\sigma > 10$ (b) $\sigma < 10$

3 讨论

3.1 噪声水平对检测限的影响 分别在测试中加入标准偏差为 0.0005、0.001、0.002 的正态随机噪声, 得出各种噪声情况下, 杂质检测限的变化, 发现随噪声水平的升高, 杂质的检测限上移, 这说明, 噪声水平越高, 对杂质的掩蔽效应越强。

3.2 主成分浓度对检测限的影响 分别设定主成分的峰值吸收为 0.55、0.65、0.85, 得各自的检测限随参数不同而变化的趋势, 发现随主成分浓度的升高, 造成杂质检测限也升高, 这表明, 主成分对杂质的掩

蔽效应大小与主成分的浓度也存在一定的关系。

参考文献:

- [1] 李发美主编, 分析化学(第五版), 人民卫生出版社.
- [2] 金文祥, 吴玉田, 朱洪杰, 等. 褶合光谱法在药物杂质检测中的应用 - 芦丁原料药中槲皮素的限量检测[J]. 第二军医大学学报, 1996, 17(1): 78.
- [3] 郑红, 吴玉田, 方慧生, 等. 褶合光谱法用于 DNA 样品杂质的限量检查[J]. 药学学报, 2000, 35(1): 847.
- [4] Liang Xu. Optimization method for simultaneous kinetic analysis [J]. Anal chem, 1996, 68: 1842.

收稿日期: 2003 - 10 - 28

萃取比色法测定昆布中碘的含量

张 俊(江苏省淮安药品检验所, 江苏 淮安 223001)

摘要 目的: 建立萃取比色法测定昆布中碘含量的方法。**方法:** 在弱酸性条件下, 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 将 I^- 氧化为 I_2 , 以氯仿定量萃取并进行比色, 测定波长 $(511 \pm 1)\text{nm}$ 。**结果:** 在氯仿中碘浓度与吸收度的线性范围为 $0.024 \sim 0.24\text{mg/mL}$ ($r = 0.9999$, $n = 5$), 萃取比色误差(重复性)为 $\pm 0.5\%$ ($n = 5$), 平均加样回收率为 99.4% ($n = 5$), 样品测定 $RSD = 0.8\%$ ($n = 5$)。**结论:** 方法简便, 结果准确。

关键词 昆布; 碘; 含量测定

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 1006 - 0111(2003)06 - 0337 - 03

昆布为海带科植物海带 *Laminaria japonica* Are-

sch. 或翅藻科植物昆布 *Ecklonia kurome* Okam. 的干