

中药紫石英 X - 衍射 Fourier 指纹图谱鉴别研究*

房方 李祥** 陈建伟 何立巍 徐飞

(南京中医药大学药学院, 南京 210046)

摘要 目的:建立中药紫石英 X - 衍射 Fourier 指纹图谱。方法:对 10 批主产地的紫石英药材 X - 衍射 Fourier 图谱进行分析,建立中药紫石英 X - 衍射 Fourier 指纹图谱,并通过相似度计算,区分紫石英、紫石英混淆品、同种化学试剂 CaF_2 。结果:中药紫石英 X - 衍射 Fourier 指纹图谱具有很好的专属性,与紫石英混淆品、同种化学试剂 CaF_2 的 X - 衍射 Fourier 图谱区别显著。结论:中药紫石英 X - 衍射 Fourier 指纹图谱可全面地、客观地反映出紫石英的内在质量特征,可作为紫石英质量检测与鉴别的手段。

关键词: 中药; 紫石英; X - 衍射; 指纹图谱

中图分类号:R917 文献标识码:A 文章编号:0254 - 1793(2011)08 - 1589 - 04

Study on the identification of Fluoritum by X - ray diffraction Fourier fingerprint method*

FANG Fang, LI Xiang**, CHEN Jian - wei, HE Li - wei, XU Fei

(College of Pharmacy, Nanjing University of TCM, Nanjing 210046, China)

Abstract Objective: To establish X - ray diffraction Fourier fingerprint of Fluoritum. **Method:** The X - ray diffraction Fourier fingerprint of Fluoritum was founded on analysis of 10 batches of Fluoritum from main producing areas. At the same time, Fluoritum, the same type of chemical reagent CaF_2 and its adulterants were distinguished by computing their similarity. **Results:** The X - ray diffraction Fourier fingerprint of Fluoritum is exclusive and significantly different from the same type of chemical reagent CaF_2 and its adulterants. **Conclusion:** The X - ray diffraction Fourier fingerprint of Fluoritum can express objectively its interior quality and be used for the quality inspection and of Fluoritum.

Key words: traditional Chinese drug; Fluoritum; X - ray diffraction; fingerprint

中药紫石英 (Fluoritum) 始载于《神农本草经》^[1], 被列为玉石部之上品。现本品收载于 2010 年版中国药典一部^[2], 为氟化物类矿物萤石族萤石, 主含氟化钙 (CaF_2)^[3]。为控制紫石英药材的质量, 药典中采用 EDTA 滴定法对其进行含量测定。显然, 该方法专属性不强, 对其他含钙矿物药和同种化学试剂很难加以区别。X - 衍射 Fourier 图谱用于矿物药鉴别, 具有快速简便、图谱稳定可靠、指纹性强并能立即得知样品组分的特点^[4, 5]。为此, 本试验选择 10 批主产地的紫石英药材 X - 衍射 Fourier 图谱的平均数和中位数作为共有模式, 以最强的峰进行谱峰匹配, 建立中药紫石英 X - 衍射 Fourier 指

纹图谱, 通过相似度计算, 区分紫石英、紫石英混淆品、同种化学试剂 CaF_2 。

1 样品与仪器

药材: 10 批紫石英药材分别收集自湖北、江苏、山东、浙江等主产地; 3 批方解石药材分别收集自安徽、河南、江苏等主产地; 3 批寒水石药材分别收集自河北、辽宁、吉林等主产地, 其中河北和辽宁产地为南寒水石, 其主要成分为碳酸钙 (CaCO_3), 吉林产地为北寒水石, 其主要成分为硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。为以上药材均经南京中医药大学药学院陈建伟教授鉴定为正品药材。各药材样品粉碎, 过 100 目筛, 备用。

* 江苏省中药炮制重点实验室开放研究课题 (ZYPZ005); 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (CX08B_199Z)

** 通讯作者 Tel: (025) 85811512; E - mail: lixiang_8182@163.com

化学试剂: 氟化钙(AR ,国药集团化学试剂有限公司 ,批号: F20070716)。

仪器与条件: Bruker AXS 公司 D8 ADVANCE X - 射线衍射仪 ,试验条件: Cu 靶 $K\alpha$ 射线 (1.5406Å) ,管压 40 kV ,管流 40 mA ,扫描速度 0.1 °/s。

2 方法及结果

对 10 批紫石英药材进行 X - 衍射分析 ,得到 10 批药材的 X - 衍射 Fourier 图谱。在 Origin7.5 数据分析和绘图软件中处理 ,拾取峰值的条件为: Search Rectangle (Width: 1.00 , Height: 1.50) ; Minimum Height(1.50) 。处理结果如下。

2.1 共有图谱 10 批药材共有图谱 ,见图 1。

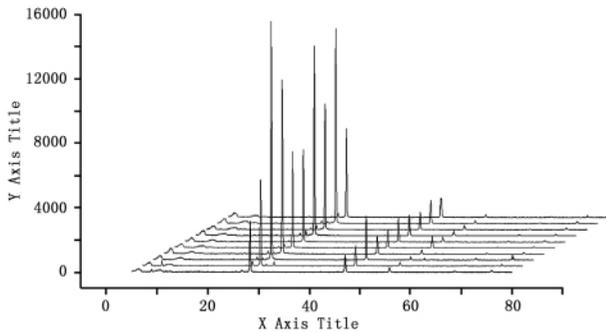


图 1 十批紫石英药材共有图谱
Fig 1 Common spectrum of 10 batches of Fluoritum

2.2 共有模式图谱

2.2.1 平均数共有峰

取 10 批紫石英药材的平均值绘图 ,所得平均数图如下。

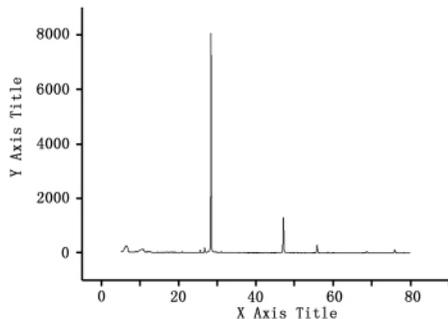


图 2 紫石英药材平均数图
Fig 2 The mean spectrum of Fluoritum

应用 Origin7.5 软件 ,在平均数图中按拾取峰值的条件找寻共有峰 ,结果见表 1。

表 1 10 批紫石英药材的平均数共有峰
Tab 1 Common peaks of mean value of 10 batches of Fluoritum

<i>n</i>	晶面间距 <i>d</i> (Å) (interplanar spacing)	峰高 <i>I</i> (peak height)	峰高相对比 <i>I/I₀</i> (relative ratio of peak height)
1	3.34	194.6	2.41
2	3.23	53.2	0.66
3	3.15	8072	100.00
4	1.93	1305.8	16.18
5	1.65	304.4	3.77
6	1.25	133.6	1.66

2.2.2 中位数共有峰

取 10 批紫石英药材的中位数绘图 ,所得中位数图如图 3。

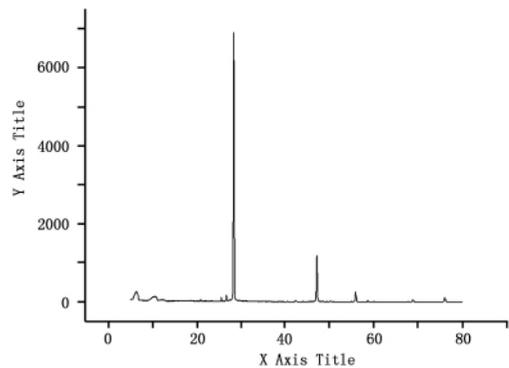


图 3 紫石英药材中位数图
Fig 3 The median spectrum of Fluoritum

应用 Origin7.5 软件 ,在中位数图中按拾取峰值的条件找寻共有峰 ,结果见表 2。

表 2 10 批紫石英药材的中位数共有峰
Tab 2 Common peaks of median value of 10 batches of Fluoritum

<i>n</i>	晶面间距 <i>d</i> (Å) (interplanar spacing)	峰高 <i>I</i> (peak height)	峰高相对比 <i>I/I₀</i> (relative ratio of peak height)
1	3.34	174	2.52
2	3.24	51	0.74
3	3.15	6898	100.00
4	1.93	1189	17.24
5	1.65	263	3.81
6	1.25	116	1.68

2.3 与紫石英混淆品、同种化学试剂 CaF_2 的图谱比较

在临床使用中,常发现有混淆品方解石(主含 CaCO_3) 或寒水石(主含 CaCO_3 或 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 充作紫石英使用^[6,7]。因此,采用相同仪器条件对紫石英混淆品(收集的3批主产地的方解石和寒水石)、同种化学试剂 CaF_2 进行 X-衍射分析,得到相应的 X-衍射 Fourier 图谱,见图 4、5、6。

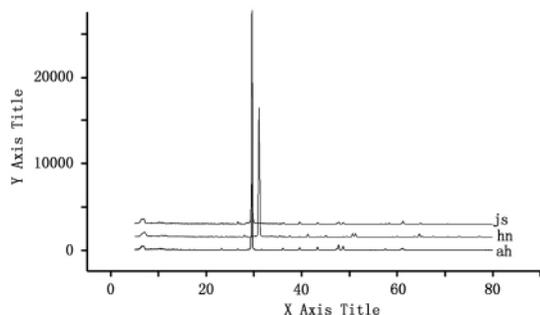


图 4 3 批方解石药材共有图谱

Fig 4 Common spectrum of 3 batches of Calcium

2.4 相似度的比较

在 Excel 表格中,采用夹角余弦法和相关系数法对 10 批主产地的紫石英药材、紫石英混淆品、同种化学试剂 CaF_2 进行整体相似度的计算,结果见表 3。

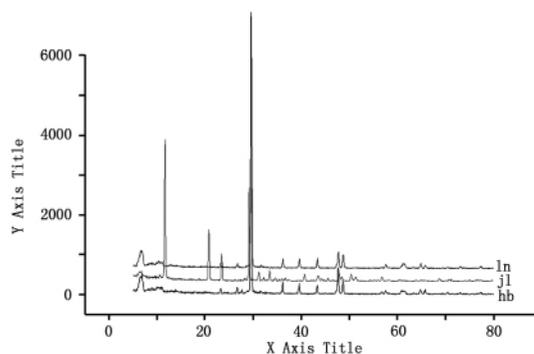


图 5 3 批寒水石药材共有图谱

Fig 5 Common spectrum of 3 batches of Gypsum rubrum and Calcium

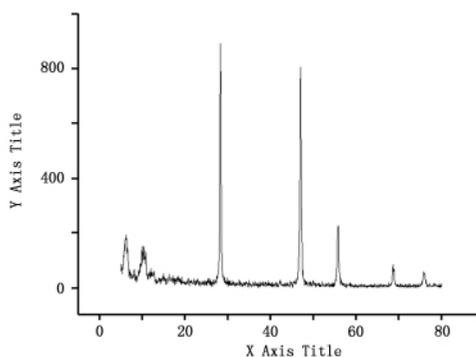


图 6 化学试剂 CaF_2 的 X-衍射 Fourier 图谱

Fig 6 X-ray diffraction Fourier spectrum of chemical reagent CaF_2

表 3 10 批紫石英药材、紫石英混淆品和化学试剂 CaF_2 相似度的比较

Tab 3 Similarity comparison of 10 batches of Fluoritum its adulterants and chemical reagent CaF_2

产地 (producing area)	夹角余弦法(included angle cosine method)		相关系数法(correlation coefficient method)	
	平均数 (mean value)	中位数 (median value)	平均数 (mean value)	中位数 (median value)
湖北 1(Hubei 1)	0.9660	0.9697	0.9720	0.9747
湖北 2(Hubei 2)	0.9519	0.9635	0.9514	0.9630
江苏 1(Jiangsu 1)	0.9972	0.9943	0.9977	0.9951
江苏 2(Jiangsu 2)	0.9920	0.9855	0.9922	0.9857
山东 1(Shandong 1)	0.9598	0.9706	0.9589	0.9699
山东 2(Shandong 2)	0.9750	0.9832	0.9745	0.9828
山东 3(Shandong 3)	0.9916	0.9935	0.9918	0.9940
浙江 1(Zhejiang 1)	0.9928	0.9866	0.9926	0.9863
浙江 2(Zhejiang 2)	0.9203	0.9024	0.9191	0.9010
浙江 3(Zhejiang 3)	0.9797	0.9835	0.9796	0.9832
方解石安徽(Calcitum Anhui)	0.0370	0.0397	0.0082	0.0093
方解石河南(Calcitum Henan)	0.0228	0.0216	0.0008	0.0018
方解石江苏(Calcitum Jiangsu)	0.0238	0.0252	0.0065	0.0068
寒水石河北(Calcitum Hebei)	0.0390	0.0419	0.0076	0.0087
寒水石吉林(Gypsum rubrum Jilin)	0.0567	0.0615	0.0114	0.0135
寒水石辽宁(Calcitum Liaoning)	0.0428	0.0463	0.0076	0.0091
化学试剂 CaF_2 (chemical reagent CaF_2)	0.7232	0.7376	0.7305	0.7435

3 讨论

由图 1 和表 3 可以看出,10 批主产地的紫石英药材组成结构相近,除浙江 2 外(相似度 > 90%),其余 9 批相似度均在 95% 以上;由图 4、图 5 和表 3 可以看出,紫石英药材与其混淆品的组成结构不同,相似度均在 10% 以下;由图 6 和表 3 可以看出,紫石英药材与化学试剂 CaF_2 虽然主要物相均为 CaF_2 ,但其相似度有较大差异,化学试剂 CaF_2 的相似度在 75% 以下。上述结论表明,紫石英药材 X-衍射 Fourier 指纹图谱具有很好的专属性,能够准确、正确地区分紫石英、紫石英混淆品、同种化学试剂。

由图 4 可以看出,河南产地的方解石明显不同于其他两个产地,用定性物相分析软件将所得测试样品的衍射数据与计算机内存的标准数据库卡片匹配,可知河南产地的方解石主要化学成分为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$,主要为白云石。方解石、白云石是最常见的共生矿物,它们的化学成分和矿物结构相近,物理特性相似,无论肉眼或在显微镜下都难以区分^[7],而利用它们的 X-衍射 Fourier 图谱可以将两者快速区分。同样,由图 5 可以看出,吉林产地的寒水石明显不同于河北和辽宁产地,利用它们的 X-衍射 Fourier 图谱可以快速分析出来,前者为北寒水石,其主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;后两者为南寒水石,其主要成分为 CaCO_3 。

临床上区分紫石英及其伪品,只是通过简单的理化鉴别,有时只通过这些简单的鉴别并不能准确的加以区分,但是通过本次试验之后,我们便可以通过它们的 X-衍射 Fourier 图谱及相应的衍射数据(晶面间距 d 值与衍射强度相对值 I/I_0),很容易的将其区分开来。为今后的临床应用与研究提供极大的便利。

X-衍射技术是一种研究物质的物相和晶体结构的分析方法。许多矿物药含有共生、伴生的各种成分而以多相形式存在,常见的矿物药多数以晶态形式存在,共生成分常以置换同族原子(离子)空间位置方式形成^[8]。X-衍射分析可给出待测矿物所

含全体成分的衍射图形及衍射峰值,具有指纹性特征,是可行的质量控制技术模式。同时,对衍射试验用的样品只需经过粉碎加工而不进行任何化学处理,从而保持了矿物样品之原态,因而它可以成为研究矿物类中药评估指标的有效物理分析方法。可见,中药紫石英 X-衍射 Fourier 指纹图谱的确定对保证其质量提供了可靠的科学依据。

参考文献

- 1 Qing Dynasty · GU Guan-guang(清·顾观光). Shennong's Herbal (神农本草经 [M]). Lanzhou(兰州): Lanzhou University Press(兰州大学出版社) 2004. 13
- 2 ChP(中国药典). 2010. Vol I (一部): 316
- 3 ZHANG Zhen-li(张贞丽), YUAN Min(袁敏), GAO Yan(高燕), et al. Study on the determination method of CaF_2 in Fluoritum(中药紫石英主成分氟化钙含量测定方法的研究). *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志). 2010 30(3): 495
- 4 LIU An-yi(刘安一), QIAN Jin-fu(钱进夫). Study on Traditional Chinese Medicine Fluoritum by X-Ray Diffraction(用 X 射线分析法对中药紫石英的研究). *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1998, 20(12): 32
- 5 ZHANG Han-ming(张汉明), QIAO Chuan-zhuo(乔传卓), WEI Hong(魏红). Identification of Alum, Gypsum, Talcum and Arsenicum (白矾、石膏、滑石与信石的鉴别). *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1991, 16(5): 261
- 6 DONG Wei-qing(董维卿). Identification of Fluoritum and its adulterants(紫石英及其混淆品的鉴别). *Primary J Chin Mater Med* (基层中药杂志), 1998, 12(3): 10
- 7 LUO Xu-he(罗绪和). Experimental Identification of TCM and its adulterants(中药混伪品经验鉴别). Beijing(北京): Chinese Traditional Medicine Press(中国中医药出版社), 1994. 155
- 8 HAO Yuan-fang(郝原芳), ZHAO Ai-lin(赵爱林). A Simple method of quantitative analysis for calcite and dolomite in Rock by X-Ray diffraction(方解石、白云石定量分析—X 射线衍射法快速分析). *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*(有色矿冶), 2005, 21(5): 58
- 9 QIU Han-xing(裘汉幸). New progress in application of XRD technology in TCM evaluation(X 衍射技术在中药鉴定中的应用新进展). *China Pharm* (中国药业), 2005, 14(7): 89

(本文于 2010 年 10 月 21 日收到)