

纳米雄黄酸水飞品 X 射线衍射及拉曼光谱分析

明小芳, 尚祥伟, 张超, 梅衡, 黄齐, 万倩芸, 张秀桥*
(湖北中医药大学药学院, 武汉 430065)

[摘要] **目的:**分析纳米雄黄酸水飞品(Realgar nanoparticles processed, NRPP)X 射线衍射(XRD)图谱和拉曼光谱的图谱特征,并比较雄黄炮制前后晶形结构的异同。**方法:**采用 X 射线衍射法和拉曼光谱法对 6 批雄黄生品,6 批雄黄水飞品,6 批纳米雄黄酸水飞品进行测定,确定各样品的物相组成及晶形结构成键情况。**结果:**XRD 分析表明雄黄生品和雄黄水飞品均为 β -As₄S₄, 纳米雄黄酸水飞品中 NRPP1, NRPP5 及 NRPP6 批次为 β -As₄S₄, NRPP2, NRPP3 及 NRPP4 批次为 β -As₄S₄ 和 α -AsS 的混合物。拉曼光谱分析表明雄黄生品、雄黄水飞品和纳米雄黄酸水飞品均在 360 ~ 362, 342 ~ 344, 185 ~ 187, 164 ~ 166 cm⁻¹ 等波数位置出现了特征性较强的拉曼振动峰。**结论:**X 射线衍射技术与拉曼光谱法相结合,能较好地反映出纳米雄黄酸水飞品的特征吸收峰,可用于纳米雄黄酸水飞品的鉴定与分析。雄黄经常规的水飞法炮制未造成晶型结构的变化,而经纳米化并酸水飞后晶形结构则发生改变。

[关键词] 雄黄; 炮制; 纳米雄黄酸水飞品; X 射线衍射; 拉曼光谱

[中图分类号] R284.1; R289; R22 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)20-0089-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20181511

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180516.0853.001.html>

[网络出版时间] 2018-05-16 16:36

X-ray Diffraction and Raman Spectrum of Realgar Nanoparticles Processed

MING Xiao-fang, SHANG Xiang-wei, ZHANG Chao, MEI Heng, HUANG Qi,
WAN Qian-yun, ZHANG Xiu-qiao*
(School of Pharmacy, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze X-ray diffraction (XRD) and Raman spectrum of Realgar nanoparticles processed (NRPP), and compare the differences of crystal structures before and after processing. **Method:** XRD and Raman spectrum were applied to measure the phase composition and shape of crystal structures of 6 batches of Realgar, 6 batches of water processed Realgar and 6 batches of NRPP. **Result:** XRD analysis showed that Realgar and water processed Realgar were β -As₄S₄; NRPP1, NRPP5 and NRPP6 batches were β -As₄S₄; while NRPP2, NRPP3 and NRPP4 batches were the mixture of β -As₄S₄ and α -AsS. Raman spectroscopy analysis indicated that the strong characteristic Raman peaks appeared at the wave number locations of 360-362, 342-344, 185-187, and 164-166 cm⁻¹ for Realgar, water processed Realgar and NRPP. **Conclusion:** Combined X-ray diffraction with Raman spectrum can better reflect the characteristic absorption peak of NRPP and can be applied for the identification and analysis of NRPP. There is no change on the crystal structure of Realgar normally processed by water, but the structure is changed by nano-acid water processing.

[Key words] Realgar; process; Realgar nanoparticles processed (NRPP); X-ray diffraction; Raman spectrum

[收稿日期] 20171206(019)

[基金项目] 武汉市科学技术计划项目(2015061701011645)

[第一作者] 明小芳,在读硕士,从事中药品种、质量及资源开发研究, E-mail: xfming2018@163.com

[通信作者] *张秀桥,教授,博士生导师,从事中药品种、质量及资源开发研究, Tel: 027-68890106, E-mail: qiaoxzh2000@163.com

雄黄为硫化物类矿物雄黄族雄黄,主含二硫化二砷(As_2S_2),具有解毒杀虫、燥湿祛痰、截疟的功效^[1]。雄黄主要成分 As_2S_2 难溶于水,使得其溶解性差及生物利用度低,这是雄黄在应用中面临的主要挑战。近年来有研究表明纳米技术可以改变雄黄的理化性质,增加其水溶性,从而提高其生物利用度^[2-3],但雄黄在纳米化的过程中往往会导致 As_2O_3 含量的升高而使其毒副作用增大^[4-5]。本课题组前期利用高能球磨机对雄黄生品干粉进行加工研磨,制备出粒径较小的纳米雄黄,采用水飞法、酸水飞法及碱水飞法对纳米雄黄进行炮制研究,从炮制品得率,残渣质量,粒径分布, As_2S_2 和 As_2O_3 含量等因素综合权衡,确定纳米雄黄的最佳炮制品为纳米雄黄酸水飞品^[6]。程佩佩^[7]采用噻唑蓝(MTT)法研究了纳米雄黄酸水飞品对人乳腺癌细胞 MCF-7 增殖的抑制作用,研究结果提示纳米雄黄酸水飞品对 MCF-7 细胞的增殖具有明显的抑制作用。

目前,关于雄黄的常规质量分析方法有性状鉴别、理化鉴别、含量测定等^[8-9]。X 射线衍射法用于鉴别矿物类中药,具有可靠、有效、快速等特点^[10]。X 射线衍射法可用于鉴别雄黄及其炮制品的品质,通过该技术,不仅可以明确雄黄及其炮制品的主成分,还可以控制其中杂质的含量,尤其是对 As_2O_3 毒性物质的控制,保证雄黄的用药安全^[8,11-14]。有学者利用 X 射线衍射法对雄黄粉末进行晶形分析,提出矿物雄黄的晶形结构包括 α -雄黄(AsS), β -雄黄(As_4S_4)与二硫化二砷(As_2S_2)等^[15-17]。拉曼光谱法是采用拉曼散射原理得到表征分子振动能级的指

纹光谱,具有非破坏性和指纹性强等特点^[18]。文献报道雄黄的拉曼光谱在 144,164,185,342,360 cm^{-1} 等波数位置具有特征振动峰^[19-22]。本实验利用 X 射线衍射技术和拉曼光谱技术对 6 批不同来源的雄黄生品及水飞品、纳米雄黄酸水飞品进行鉴别分析,以期发现雄黄经不同炮制方法处理前后光谱学特征的变化,为纳米雄黄酸水飞品的质量分析研究提供实验依据。

1 材料

XPertPro 型 X 射线粉晶衍射仪(荷兰帕纳科公司),i-Raman Plus-785H 型便携式拉曼光谱仪(美国必达泰克公司),DZF6050 型真空干燥箱(上海实验仪器厂有限公司)。

本实验收集了 6 批不同地区的雄黄样品,见表 1。样品经湖北中医药大学药学院张秀桥教授鉴定为硫化物类矿物雄黄族雄黄,并符合 2015 年版《中国药典》(一部)雄黄项下的相关规定。对 6 批雄黄进行炮制,炮制品情况见表 2。

表 1 雄黄样品信息表

Table 1 Descriptions of samples

编号	采集地	采集时间
1	湖南石门	2016-07-20
2	安徽黄山	2016-07-26
3	河北安国	2016-08-22
4	云南昆明	2016-08-24
5	甘肃陇西	2016-08-24
6	四川成都	2016-09-20

表 2 炮制品制备方法

Table 2 Methods to prepare samples

炮制品	炮制方法
雄黄生品(SP)	雄黄粉碎,过 200 目筛,得雄黄生品干粉
雄黄水飞品(SF)	雄黄生品干粉加适量水研磨至糊状,加水继续研磨,静置,倾出上层悬液,沉淀按上述方法继续研磨,重复操作 10 次,合并各次悬液,静置 12 h,倾去上清液,滤过,45 °C 真空干燥,得雄黄水飞品
纳米雄黄酸水飞品(NRPP)	雄黄生品干粉采用高能球磨法制备纳米雄黄,平均粒径在 150.7 ~ 160.6 nm。纳米雄黄加 5% 盐酸进行酸水飞,滤过,水洗至中性,45 °C 真空干燥,平均粒径在 133.3 ~ 137.9 nm,得纳米雄黄酸水飞品

2 方法与结果

2.1 XRD 图谱

2.1.1 XRD 图谱采集 分别取 6 批 SP,6 批 SF,6 批 NRPP 共计 18 批样品适量,置于样品板的凹槽中,压实压平,入射光源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线,Ni 片滤波,X 管工作电压为 40 kV,电流为 40 mA。连续

扫描方式,扫描速度 5.08 度/min,2 θ 分辨率为 0.001 度,扫描范围 2.8 ~ 64.9 度,采用超能探测器。

2.1.2 XRD 图谱峰匹配分析 采用 MDI Jade 6.0 软件分析,将所测样品的衍射数据与国际衍射数据中心(ICDD)雄黄粉晶 PDF 卡片进行匹配。6 批

SP 的 XRD 图谱经检索均为单一物相,对应的 PDF 卡片号为 72-0686,给出的物质名称为 Pararealgar, syn,化学式为 As_4S_4 ;6 批 SF 的 XRD 图谱均为单一物相,PDF 卡片号为 72-0686,物质名称为 Pararealgar, syn,化学式为 As_4S_4 ;NRPP 中 NRPP1, NRPP5, NRPP6 批次 XRD 图谱为单一物相,PDF 卡片号为 72-0686,物质名称为 Pararealgar, syn,化学式为 As_4S_4 , NRPP2, NRPP3, NRPP4 批次 XRD 图

谱由两种物相构成, As_4S_4 和 AsS, 分别对应的 PDF 卡片号为 72-0686 和 41-1494, 物质名称为 Pararealgar, syn 和 Realgar, 结果见表 3。采用 Origin 8.0 软件对 18 批雄黄样品的 XRD 数据进行处理,选取了相对强度较大的 12 个共有特征峰,共有峰的数据见表 4。采用绘图软件对 18 批雄黄样品的 XRD 数据进行处理,绘制共有特征峰图谱,见图 1~3。

表 3 雄黄样品 XRD 图谱检索项

Table 3 Samples of realgar XRD spectrum retrieval results

编号	卡片号码	化合物名称	化学式	编号	卡片号码	化合物名称	化学式
SP1	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4	SF6	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4
SP2	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4	NRPP1	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4
SP3	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4	NRPP2	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4
SP4	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4		41-1494	Realgar	AsS
SP5	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4	NRPP3	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4
SP6	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4		41-1494	Realgar	AsS
SF1	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4	NRPP4	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4
SF2	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4		41-1494	Realgar	AsS
SF3	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4	NRPP5	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4
SF4	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4	NRPP6	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4
SF5	72-0686	Pararealgar, syn	As_4S_4				

表 4 雄黄样品 XRD 图谱中共有特征峰 (I/I_0)

Table 4 Common peaks informations of XRD common spectrum of Realgar (I/I_0)

编号	d	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SF1	SF2	SF3	SF4	SF5	SF6	NRPP1	NRPP2	NRPP3	NRPP4	NRPP5	NRPP6	%	
1	6.7	10.1	10.9	10.5	12.7	11.5	13.4	9.9	10.4	10.5	9.1	11.7	10.9	18.3	15.5	19.8	18.7	19.9	20.9		
2	5.7	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
3	3.1	31.3	28.7	28.1	33.1	25.6	29.2	26.9	27.4	29.7	24.1	28.3	25.8	33.9	25.9	40.5	27.6	11.2	21.3		
4	3.0	33.2	35.7	39.2	45.4	44.3	42.6	35.9	33.5	35.1	30.7	46.6	43.7	59.4	36.7	43.7	61.9	33.3	55.3		
5	2.8	48.9	57.1	55.6	60.9	63.1	63.6	51.8	56.2	50.3	51.6	62.1	51.8	39.7	46.7	35.3	28.1	40.8	34.3		
6	2.7	5.3	3.8	1.6	5.9	4.7	3.7	3.9	4.1	3.8	4.6	5.2	4.4	21.8	11.9	20.9	18.5	6.5	11.1		
7	2.5	17.4	14.5	14.1	21.1	13.4	2.1	16.4	16.1	15.1	14.7	15.9	1.7	3.1	6.5	7.8	4.9	5.9	4.1		
8	2.3	15.4	12.9	14.1	16.4	11.7	16.6	13.6	13.4	13.8	10.3	13.2	12.5	6.8	8.1	5.2	7.3	6.5	6.8		
9	2.2	4.9	15.9	6.5	8.8	6.6	7.6	5.9	14.1	6.2	6.9	7.7	7.3	11.8	11.9	16.3	12.1	9.7	12.7		
10	2.1	9.3	7.7	7.1	10.3	10.7	8.3	8.9	8.2	6.2	7.5	8.6	9.1	9.7	6.5	8.4	10.1	6.8	9.4		
11	1.8	5.8	1.7	4.7	1.5	1.6	5.4	1.5	1.3	4.6	1.4	6.5	4.1	7.3	5.5	6.1	4.5	5.4	5.8		
12	1.6	1.3	1.5	2.3	2.1	2.8	2.2	1.5	1.8	1.7	1.2	2.2	1.6	8.3	9.5	8.4	5.7	5.2	6.1		

注: d 为晶面间距; I 为衍射峰强度; I_0 为基峰强度。

2.1.3 相似度评价 采用夹角余弦法计算各样品的相似度及相关系数^[23]。计算结果表明,雄黄生品之间的相似度在 99% 以上,雄黄水飞品之间的相似

度在 99% 以上,纳米雄黄酸水飞品之间的相似度在 98% 以上;同批次雄黄炮制品的相似度与生品比较,雄黄水飞品与生品的相似度在 0.997 2~0.999 9,

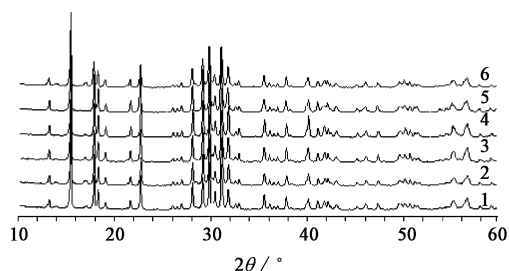


图 1 6 批雄黄生品 XRD 共有特征峰

Fig. 1 XRD common spectrum of 6 batches of crude Realgar

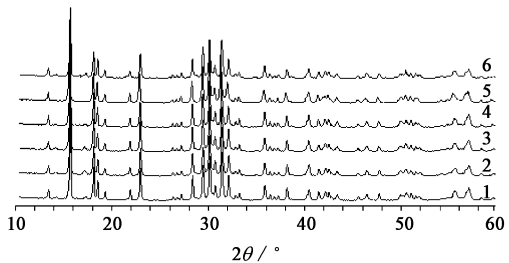


图 2 6 批雄黄水飞品 XRD 共有特征峰

Fig. 2 XRD common spectrum of 6 batches of Realgar water processed

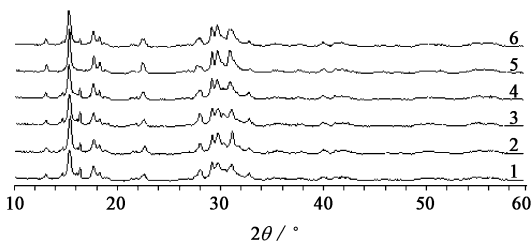


图 3 6 批纳米雄黄酸水飞品 XRD 共有特征峰

Fig. 3 XRD common spectrum of 6 batches of NRPP

纳米雄黄酸水飞品与生品的相似度在 0.985 4 ~ 0.997 0, 结果见表 5。

2.2 拉曼光谱研究

2.2.1 拉曼光谱采集 分别取上述 18 批样品适量, 置于样品杯中, 压实, 枪头轻抵样品表面, 直接采集样品拉曼光谱。激发光源 785 nm, 扫描范围 400 ~ 100 cm^{-1} , 激光功率 300 mV, 激光强度 30%, 扫描时间 900 ms, 累加次数 3 次。图谱采用 BWSpec4 软件采集。

2.2.2 拉曼光谱采集结果分析 所得样品拉曼图谱, 采用 OPUS 5.0 软件分析。分析结果显示, 雄黄生品的拉曼光谱在 362, 342, 217, 186, 165, 145 cm^{-1} 波数位置出现了较为明显的吸收峰, 雄黄水飞品的拉曼光谱在 362, 344, 218, 187, 166, 145 cm^{-1} 波数位置出现了较为明显的吸收峰, 纳米雄黄酸水飞品的拉曼光谱在 360, 342, 217, 185, 164, 145 cm^{-1} 波数

表 5 同批次雄黄炮制品与生品相似度比值

Table 5 Similarity comparison of same batch of processed and crude Realgar sample

分类	编号	相似度	相关系数
水飞品/生品	SF1	0.999 5	0.999 2
	SF2	0.999 9	0.999 8
	SF3	0.999 6	0.999 4
	SF4	0.997 2	0.997 0
	SF5	0.999 7	0.999 5
	SF6	0.998 9	0.998 3
纳米雄黄酸水飞品/生品	NRPP1	0.989 8	0.980 6
	NRPP2	0.997 0	0.994 6
	NRPP3	0.989 9	0.981 5
	NRPP4	0.985 4	0.973 2
	NRPP5	0.992 6	0.988 2
	NRPP6	0.989 6	0.981 4

位置出现了较为明显的吸收峰。6 批 SP, 6 批 SF 和 6 批 NRPP 的拉曼光谱吸收峰与文献报道的雄黄拉曼光谱基本相符^[19-22], 见表 6。采用绘图软件对 18 批雄黄样品的拉曼光谱数据进行处理, 绘制共有图谱, 见图 4。

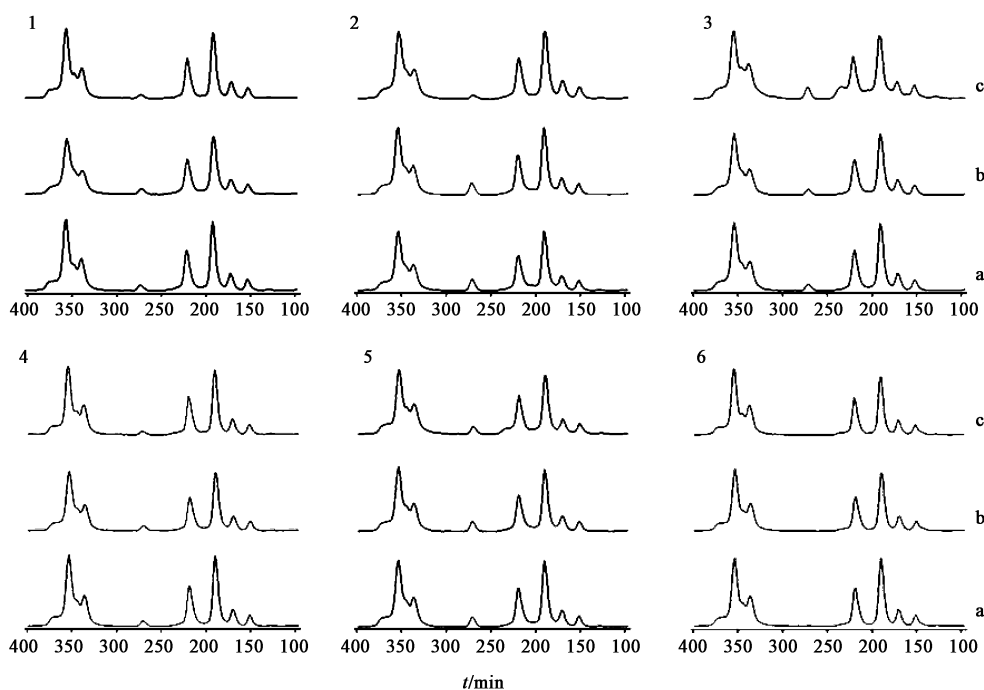
表 6 雄黄的拉曼数据

Table 6 Raman data of Realgar

波数位置/ cm^{-1}	振动形式
362	As-S 伸缩振动
360	As-S 弯曲振动
342	S-As-S 伸缩振动
217	As-S-As 弯曲振动
185	As-As-As 伸缩振动
166	As-As-S 弯曲振动
164	As-As-S 弯曲振动

3 讨论

各雄黄样品 XRD 图谱分析, 各雄黄样品特征峰数据全谱拟合结果显示, 雄黄生品和雄黄水飞品均为 $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$, 纳米雄黄酸水飞品中 NRPP1, NRPP5 及 NRPP6 批次为 $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$, NRPP2, NRPP3 及 NRPP4 批次为 $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ 和 $\alpha\text{-AsS}$ 的混合物。雄黄生品、雄黄水飞品、纳米雄黄酸水飞品共有峰 12 个, 最强峰的晶面间距均在 5.7 左右, 各共有峰峰强度基本相同, 在晶面间距 2.7, 1.6 处纳米雄黄酸水飞品的相对强度大于生品和水飞品的相对强度, 在晶面间距 2.3 处纳米雄黄酸水飞品的相对强度小于生品和水飞



a. 雄黄生品; b. 雄黄水飞品; c. 纳米雄黄酸水飞品; 1~6. 6 批样品

图 4 雄黄样品拉曼光谱对比

Fig. 4 Comparison among Raman spectrum from samples of Realgar

品,在晶面间距 2.5 处,除 NRPP6 的相对强度大于 SP6 和 SF6,其余 5 批纳米雄黄酸水飞品的相对强度均小于生品和水飞品。从 XRD 图谱中可以看出,生品和水飞品的图谱基本一致,纳米雄黄酸水飞品的图谱与两者区别较大,除各峰强度有所减弱,峰的数目也有所减少,在 35~60 度之间,基本无峰。

各雄黄样品拉曼光谱分析,对各雄黄样品拉曼光谱峰位归属,由文献[15-18]可知,雄黄生品的强峰 362 cm^{-1} 对应于 As-S 的伸缩振动,342 cm^{-1} 对应于 S-As-S 的伸缩振动,217 cm^{-1} 对应于 As-S-As 的弯曲振动;雄黄水飞品的强峰 362 cm^{-1} 对应于 As-S 的伸缩振动,166 cm^{-1} 对应于 As-As-S 的弯曲振动;纳米雄黄酸水飞品的强峰 360 cm^{-1} 对应于 As-S 的弯曲振动,342 cm^{-1} 对应于 S-As-S 的伸缩振动,217 cm^{-1} 对应于 As-S-As 的弯曲振动,185 cm^{-1} 对应于 As-As-As 的伸缩振动,164 cm^{-1} 对应于 As-As-S 的弯曲振动。

本实验在各样品经 XRD 分析确定其物相组成的基础上,又采用拉曼光谱技术对雄黄样品进行硫化砷成键情况分析,可以确认雄黄生品为 $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$,雄黄水飞品为 $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$,纳米雄黄水飞品中 NRPP1, NRPP5 及 NRPP6 批次为 $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$, NRPP2, NRPP3 及 NRPP4 批次为 $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ 和 $\alpha\text{-AsS}$ 的混合物。部分纳米雄黄酸水飞品批次的晶形结构有所改变,新增

AsS 物相,分析原因可能是雄黄质地不一,在长时间球磨过程中其晶格排列情况遭到了破坏。

陈龙等^[10]探讨了构建矿物类中药系统鉴别方法的基本思路和方法,提出并验证了矿物类中药的鉴别应采取传统鉴别方法与 XRD, NIR 及拉曼光谱技术相结合,能准确而快速地得到相关药材质量信息,以此来判断药材的真伪优劣。廖晴等^[19]利用傅立叶红外光谱法对雄黄进行分析,发现雄黄无红外特征吸收峰,因此红外光谱法不适用于雄黄的特征鉴别。本实验前期依据 2015 年版《中国药典》一部雄黄项下“性状”“鉴别”对各雄黄样品进行了初步鉴定,鉴定结果均为正品,后期实验采用 X 射线衍射图谱与拉曼光谱相结合的方法,快速、准确识别出雄黄炮制前后的差异,这为雄黄药材的品种鉴定和质量评价提供了实验依据。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:336.
[2] 詹秀琴,赵凤鸣,郭立玮. 超细微粒雄黄的药代动力学研究及抑瘤作用比较[J]. 实用中医药杂志, 2006, 22(7): 397-399.
[3] 王晓波,袁荣刚,张治然,等. 纳米级雄黄粉体药代动力学研究[J]. 解放军药理学学报, 2002, 18(6): 324-326.

- [4] 赵卫忠. 粒径大小和炮制方法对纳米雄黄抗肿瘤活性影响的研究[D]. 上海:华东理工大学,2011.
- [5] 王栋,周乐杜,曾鹏,等. 纯化纳米雄黄制备方法探讨[J]. 中南药学,2014,12(3):234-237.
- [6] 程佩佩,方玉,夏叶,等. 纳米雄黄炮制方法的探讨[J]. 中国实验方剂学杂志,2016,22(22):22-25.
- [7] 程佩佩. 纳米雄黄制备及其诱导 MCF-7 细胞凋亡研究[D]. 武汉:湖北中医药大学,2016.
- [8] 林瑞超. 矿物药检测技术与质量控制[M]. 北京:科学出版社,2013:209.
- [9] 韩洁,张呈,傅得兴. 2005年版《中国药典》中含雄黄制剂安全性探讨[J]. 中国中药杂志,2008,33(13):1638-1640.
- [10] 陈龙,明晶,袁明洋,等. 矿物类中药系统鉴别方法的构建[J]. 中国药师,2016,19(2):351-356.
- [11] 汤家铭,顾祖曦,赵源,等. 不同来源牛黄与雄黄配伍的牛黄解毒片对小鼠毒性的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(24):164-169.
- [12] 高双荣,梁爱华,戴宝强,等. 雄黄肾脏毒性的病理形态学特征[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(18):297-301.
- [13] 齐元富,李慧杰,聂奔. 纳米雄黄对人皮肤鳞状细胞癌 A431 细胞株增殖抑制及诱导凋亡作用的研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(4):187-191.
- [14] 李化,赵明惠,梁爱华,等. 不同产地雄黄及其炮制品中二硫化二砷和可溶性砷含量比较[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(2):49-52.
- [15] 汤毅珊,王宁生. 雄黄及含雄黄复方中砷含量、形态和晶形分析[J]. 现代食品与药品杂志,2007,17(2):30-34.
- [16] 关君,王耘,铁步荣,等. 雄黄主要成分的考证[J]. 北京中医药大学学报,2010,33(9):623-627.
- [17] 田金改,吕扬,周俊国,等. 矿物药雄黄及其伴生矿物的 X-衍射图谱分析研究[J]. 药物分析杂志,1998,18(2):15-18.
- [18] 李宁,庄正飞,郭周义,等. 拉曼光谱技术及其在中医药鉴定中的应用[J]. 中国医学物理学杂志,2012,29(1):3173-3176.
- [19] 廖晴,邓放,吉琅,等. 矿物药雄黄的红外及拉曼光谱鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(11):95-97.
- [20] 韩斯琴高娃,哈斯乌力吉,林翔,等. 利用拉曼光谱技术检测外用溃疡散中雄黄的研究[J]. 中医学报,2014,42(6):14-17.
- [21] 许家林,徐晓轩,周新勇,等. 光诱导雄黄矿物同质异象变化的显微成像拉曼散射研究[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(3):577-580.
- [22] 张志杰,周群,尉京志,等. 我国药用雄黄的晶体结构鉴定[J]. 光谱学与光谱分析,2011,31(2):291-296.
- [23] 苗爱东,孙殿甲. Excel 2002 在中药指纹谱相似度计算中的应用[J]. 药学进展,2003,27(1):51-54.

[责任编辑 顾雪竹]