

# 紫石英的 X 射线衍射与拉曼光谱鉴别

陈龙, 雷咪, 黄必胜, 刘义梅, 陈科力\*

(湖北中医药大学 中药资源和中药复方省部共建教育部重点实验室, 武汉 430065)

**[摘要]** **目的:**分析紫石英的 X 射线衍射(XRD)图谱和拉曼光谱指纹特征,为该药材的快速有效鉴别提供参考。**方法:**紫石英样品及其混淆品方解石、白石英进行 X 射线衍射分析,确定各样品的物相组成和主成分  $\text{CaF}_2$  的含量,入射光源 Cu 靶  $K\alpha$  射线, Ni 片滤波, X 管工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 光阑系统发散狭缝和防散射狭缝均为 1 度,接收狭缝 0.3 mm。在此基础上,分析各样品在  $61 \sim 2\,695 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼光谱特征。扫描参数为激发光源 785 nm, 光谱测量  $61 \sim 2\,695 \text{ cm}^{-1}$ , 激光功率 300 mV, 1.5 m 光纤探头, 激光强度 100%。**结果:**XRD 分析表明 1~15 号样品为正品紫石英, 16~20 号为掺伪品, 21 号为伪品。正品紫石英拉曼光谱在  $310 \sim 325, 720 \sim 1\,500, 1\,700 \sim 1\,900 \text{ cm}^{-1}$  处有 3 组拉曼指纹特征峰, 据此能很好地鉴别紫石英的真伪。**结论:**XRD 图谱可准确分析紫石英的物相组成, 为紫石英的拉曼光谱鉴定方法提供准确的原始样品数据。拉曼光谱鉴别紫石英具有很好的专属性, 可作为一种快检方法准确、快速地区分紫石英及其混伪品。

**[关键词]** 紫石英; X 衍射技术; 物相; 拉曼光谱; 指纹特征; 聚类分析

**[中图分类号]** R284.1; O657.37; R917 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)19-0042-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2015190042

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20150824.0956.006.html>

**[网络出版时间]** 2015-08-24 9:56

**Identification of Fluoritum by X-ray Diffraction and Raman Spectrum** CHEN Long, LEI Mi, HUANG Bi-sheng, LIU Yi-mei, CHEN Ke-li\* (Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Resource and Compound, Ministry of Education, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze X-ray diffraction (XRD) and Raman spectrum fingerprint characteristics of Fluoritum, and to provide a reference for its fast and effective identification. **Method:** XRD was used to determine phase composition and the content of  $\text{CaF}_2$  from Fluoritum, Calcite and Quartz with Cu target  $K\alpha$  radiation as incident light source, filter of Ni, 40 kV as X-ray tube voltage, 40 mA as the current, 1 degree as divergence slit (SD) and scattering slit (SS), 0.3 mm as receiving slit. On this basis, Raman spectrum characteristics of Fluoritum in the range of  $61\text{-}2\,695 \text{ cm}^{-1}$ , with 785 nm as wavelength of excitation light source, 300 mV as laser power, 1.5 m optical fiber probe and laser intensity of 100%. **Result:** Analysis of XRD indicated that samples 1-15 were Fluoritum, samples 16-20 were adulterants and sample 21 was counterfeiter. Fluoritum had 3 groups of characteristic peaks of Raman spectrum in the range of  $310\text{-}325, 720\text{-}1\,500, 1\,700\text{-}1\,900 \text{ cm}^{-1}$ , which can be used to identify its authenticity. **Conclusion:** XRD can accurately determine phase composition of Fluoritum, which provides original sample data to identify Fluoritum by Raman spectrum. As a way of fast analysis technology, Raman spectroscopy has good specialization, it can identify Fluoritum and its adulterants, counterfeiters.

**[Key words]** Fluoritum; X-ray diffraction; phase; Raman spectrum; fingerprint characteristics; cluster analysis

**[收稿日期]** 20150313(009)

**[基金项目]** 武汉市高新技术产业发展行动计划生物技术与新医药专项(201260523193)

**[第一作者]** 陈龙,在读硕士,从事中药资源及其品质研究, Tel:18971373966, E-mail:243515583@qq.com

**[通讯作者]** \* 陈科力,教授,博士生导师,从事中药鉴定学研究, Tel:027-68890106, E-mail:kelichen@126.com

紫石英为氟化物类矿物萤石族萤石, 主含氟化钙, 具有温肾暖宫、镇心安神、温肺平喘的功效<sup>[1]</sup>。目前, 关于紫石英的常规鉴别方法有性状鉴别、理化鉴别、含量测定等<sup>[2]</sup>, 2010 年版《中国药典》采用乙二胺四乙酸(EDTA)滴定法测定钙离子, 限定氟化钙质量分数不得低于 85.0%, 为紫石英的真伪鉴别提供了有效的常规鉴别手段, 但这些方法操作繁琐、耗时, 专属性不强<sup>[3]</sup>。X 射线衍射 Fourier 图谱分析法用于矿物类中药的鉴别, 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<sup>[3-4]</sup>。房方等<sup>[3]</sup>建立了紫石英 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱, 可客观反映紫石英的内在质量, 为其质量检测和鉴别提供实验依据。

拉曼光谱技术是一种快速鉴别技术, 利用拉曼散射原理, 获得可表征分子振动能级的指纹光谱, 具有非破坏性和精细如指纹的分辨能力<sup>[5]</sup>。文献报道萤石在 310 ~ 325, 825 ~ 945, 1 100 ~ 1 500  $\text{cm}^{-1}$  处

具有 3 组特征谱带<sup>[6-7]</sup>。本实验利用 X 射线衍射技术对紫石英进行准确鉴别及成分分析, 在此基础上, 尝试对紫石英进行拉曼光谱指纹特征分析, 以实现利用便携式拉曼光谱仪对紫石英进行现场快速品质筛选。

### 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, 激光波长 785 nm, 薄型背照式电荷耦合器件(charge coupled device, CCD)阵列检测器, 配拉曼光纤探头]。

紫石英(Fluoritem)及其混淆品方解石(Calcite), 白石英(Quartz)共计 23 批样品购自安徽亳州、河南禹州、河北安国等各药材市场, 经湖北中医药大学药教研室陈科力教授鉴定, 样品性状、荧光特征和初步鉴定结果见表 1。氟化钙(AR, 国药集团化学试剂有限公司, 批号 F20110311)。

表 1 紫石英及其混淆品的样品信息

Table 1 Sample informations of Fluoritem, Calcite and Quartz

No.	样品	性状特征	荧光特征	采集地	鉴定结果	相关系数
1	紫石英	块状, 具棱角, 紫色, 半透明, 玻璃样光泽	蓝绿色, 弱	河北安国	紫石英	0.724 4
2	紫石英	粉末, 灰白色, 有细小紫色沙粒	无	安徽亳州	待定	0.890 1
3	紫石英	块状, 具棱角, 绿色, 透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 强	安徽亳州	紫石英	0.975 4
4	紫石英	块状, 具棱角, 紫色, 半透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 中	安徽亳州	紫石英	0.927 0
5	紫石英	块状, 具棱角, 绿色, 半透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 中	安徽亳州	紫石英	0.984 5
6	紫石英	块状, 具棱角, 绿色, 透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 强	安徽亳州	紫石英	0.978 2
7	紫石英	块状, 具棱角, 紫、绿色混合, 半透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 弱	安徽亳州	紫石英	0.902 1
8	紫石英	块状, 具棱角, 绿色, 半透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 中	安徽亳州	紫石英	0.987 2
9	紫石英	块状, 具棱角, 绿色中有白斑, 半透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 中	安徽亳州	紫石英	0.962 2
10	紫石英	块状, 具棱角, 绿色, 半透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 弱	安徽亳州	紫石英	0.956 2
11	紫石英	块状, 具棱角, 紫色中有青斑, 半透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 中	安徽亳州	紫石英	0.959 0
12	紫石英	块状, 具棱角, 紫色, 半透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 弱	安徽亳州	紫石英	0.866 1
13	紫石英	块状, 具棱角, 绿色, 透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 强	安徽亳州	紫石英	0.981 3
14	紫石英	粉末, 灰白色, 颜色均一	无	安徽亳州	待定	0.993 3
15	紫石英	块状, 具棱角, 绿色, 透明, 玻璃样光泽	蓝紫色, 强	安徽亳州	紫石英	0.974 1
16	紫石英	粉末, 灰白色, 有细小紫色沙粒	无	安徽亳州	待定	0.633 1
17	紫石英	粉末, 灰色, 有紫色沙粒	无	广西樟树	待定	0.130 1
18	紫石英	粉末, 灰色, 有紫色沙粒	无	陕西西安	待定	0.126 4
19	紫石英	块状, 具棱角, 紫色, 不透明, 局部玻璃光泽	无	安徽亳州	伪品	0.169 5
20	紫石英	块状, 具棱角, 深紫色, 不透明, 无玻璃样光泽	无	河南禹州	伪品	0.082 9
21	紫石英	块状, 无棱角, 绿色, 不透明, 无玻璃样光泽	绿色, 强	安徽亳州	伪品	0.128 6
22	方解石	块状, 无色, 透明, 玻璃样光泽	无	安徽亳州	方解石	0.033 5
23	白石英	块状, 青白色, 不透明, 脂肪样光泽	无	四川成都	白石英	0

## 2 方法与结果

### 2.1 X 射线衍射 (XRD) Fourier 图谱法鉴定

**2.1.1 XRD 光谱采集** 将 23 批药材粉碎,过 200 目筛,在玛瑙研钵中研匀,取适量,用玻璃板压实,压平于样品板的凹槽中。入射光源 Cu 靶  $K\alpha$  射线, Ni 片滤波, X 管工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 光阑系统发散狭缝 (DS) 和防散射狭缝 (SS) 均为 1 度, 接收狭缝 (RS) 0.3 mm。连续扫描方式, 扫描速度 8 度/min,  $2\theta$  分辨率 0.02 度, 扫描范围 3 ~ 65 度, 采用超能探测器。

**2.1.2 物相解析及  $CaF_2$  半定量** 通过 XRD 分析仪采集样品的 XRD 谱, 运用 Jade6.0 软件分析, 得 23 批样品的物相组成, 利用绝热法<sup>[8]</sup> 对  $CaF_2$  含量做半定量分析, 结果见表 2。

表 2 23 批样品的物相组成及  $CaF_2$  含量

Table 2 Phase composition and content of  $CaF_2$  from 23 batches of samples

No.	物相组成	$CaF_2$ 质量分数/%
1, 4 ~ 15	萤石、石英	87 ~ 99
2	萤石、石英、铈锰氧化物水合物	96
3	萤石	100
16	萤石、石英、方解石	42
17	萤石、石英、金云母、高岭石	48
18	萤石、石英、金云母	35
19	萤石、白云石	64
20	萤石、石英和 $MoS_2$	56
21	叶蛇纹石	0
22	方解石	0
23	石英	0

**2.1.3 XRD 共有谱及平均谱分析** 利用 Origin7.5 数据分析和绘图软件对 15 批  $CaF_2$  质量分数 > 85% 的紫石英样品的 XRD 数据进行处理, 绘制共有图谱和平均图谱, 见图 1, 2, 在平均图谱中拾取共有峰, 见表 3。拾取峰值的条件为检索矩阵 (宽 1.00 度, 高 0.5%), 最低高度 0.5%。

综上分析, 确定正品紫石英物相组成以萤石为主, 且含量高, 在图谱晶面间距 ( $d$ ) 0.314 nm 处有最强峰, 并存在 2 个次强峰,  $d$  分别为 0.192, 0.164 nm。石英为紫石英常见伴生矿, 但含量低 (< 15%), 其在图谱  $d$  分别为 0.423, 0.332 nm 处有 2 个弱峰。所得 15 批紫石英样品的 5 个特征峰与文献 [3] 报道完全一致, 可确定为紫石英正品。

**2.1.4 掺伪品、伪品及混淆品 XRD 分析** 由表 2

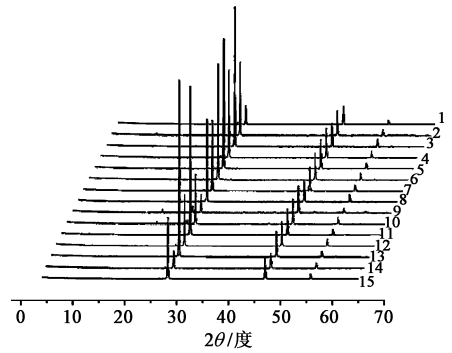


图 1 15 批紫石英样品的 XRD 共有谱

Fig. 1 XRD common spectrum of 15 batches of Fluoritum

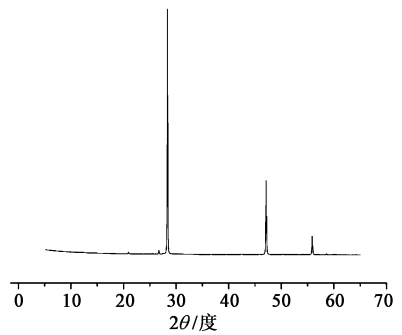


图 2 15 批紫石英样品的 XRD 平均谱

Fig. 2 XRD mean spectrum of 15 batches of Fluoritum

和图 1 ~ 3 可知, XRD 分析不仅可以准确鉴别紫石英的真伪, 还可明确其物相和成分组成。在考察的 23 批市售紫石英样品中, 1 ~ 15 号为正品紫石英, 主要组成为萤石,  $CaF_2$  质量分数 > 85%; 16 ~ 20 号样品为紫石英掺伪品, 组分含有萤石,  $CaF_2$  质量分数 < 85%; 21 号样品为紫石英伪品, 22 号为正品方解石, 23 号为正品白石英, 组分均不含萤石, 二者是常见的紫石英混淆品<sup>[9-10]</sup>。参照表 1 可知, XRD 可准确鉴定性状, 但荧光方法难以鉴定紫石英的粉末样品。

表 3 15 批正品紫石英 XRD 平均图谱的共有峰信息

Table 3 Common peaks informations of XRD mean spectrum of 15 batches of Fluoritum

峰号	$2\theta$ /度	$d$ /nm	峰高 ( $I$ )	峰高相对比 ( $I/I_0$ )/%
1	20.94	0.423	213.47	1.2
2	26.72	0.332	334.07	1.9
3	28.36	0.314	17 527.80	100.0
4	47.09	0.192	5 304.53	30.3
5	55.85	0.164	1 335.40	7.6

注:  $I_0$  为最强峰高度。

## 2.2 紫石英拉曼光谱研究

**2.2.1 拉曼光谱采集** 分别取 23 批样品过 200 目

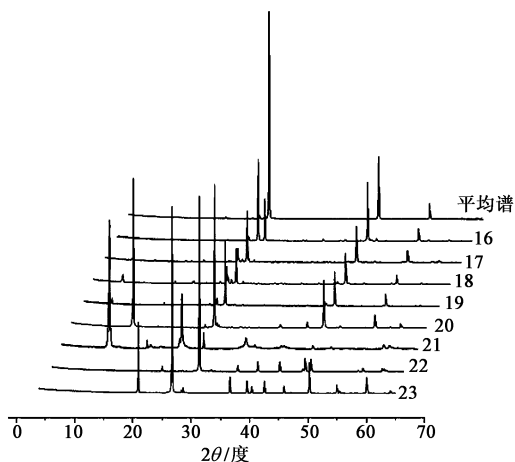
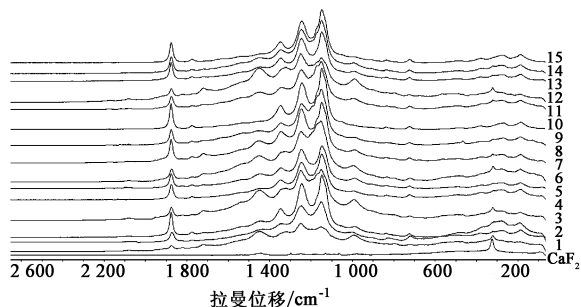


图 3 非正品紫石英的 XRD  
Fig. 3 XRD of unofficial Fluoritum

筛的粉末及  $\text{CaF}_2$  适量,置于样品杯中,压实,枪头轻抵样品表面,随机顺序采集每种样品的拉曼光谱。扫描参数为激发光源 785 nm,光谱测量  $61 \sim 2\,695\text{ cm}^{-1}$ ,激光功率 300 mV,1.5 m 光纤探头,激光强度 100%。当激光强度为 100% 时,少量深色样品粉末会产生烧焦现象,可适当降低激光强度至  $< 50\%$ 。扫描时间根据样品信号强度进行调整,一般选择 3 s,平均数 3 次。

**2.2.2 正品紫石英的拉曼光谱分析** 对 XRD 分析确定为正品的 1~15 批紫石英样品及  $\text{CaF}_2$  的拉曼光谱进行比较,并绘制 15 批正品紫石英样品的拉曼平均谱,见图 4,5。



1,4,12. 紫色;3,5,6,8,10,13,14,15. 绿色;2,7,9,11. 混合色  
图 4 15 批正品紫石英和  $\text{CaF}_2$  的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum of  $\text{CaF}_2$  and 15 batches of Fluoritum

研究显示萤石中只有 1 个拉曼活性的分子振动模式,表现在  $310 \sim 325\text{ cm}^{-1}$  处的谱带<sup>[7,11]</sup>。 $\text{CaF}_2$  的拉曼光谱仅在  $318\text{ cm}^{-1}$  有一单峰,与上述结论吻合;但因仪器、激发光波长及实验条件的不同,紫石英的拉曼光谱与文献报导的天然萤石拉曼光谱具有较大区别<sup>[6-7]</sup>。正品紫石英在  $318\text{ cm}^{-1}$  处除均具有  $\text{CaF}_2$  的拉曼特征峰外,在  $720 \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$  谱带区

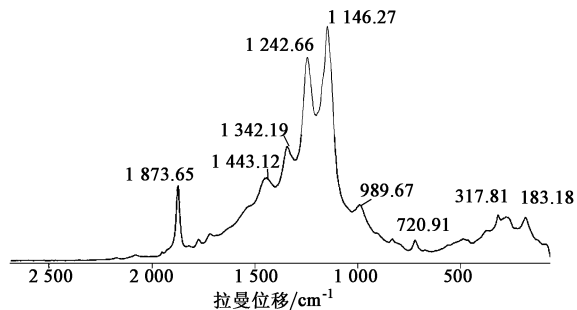


图 5 正品紫石英拉曼光谱平均谱  
Fig. 5 Raman mean spectrum of Fluoritum

具有 6 个特征峰,其中  $1\,146\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,243\text{ cm}^{-1}$  处为 2 个最强峰。不同样品的这 2 个最强峰峰形上存在差异,结合表 1,原药材为紫色块状的样品,峰形较宽,峰高比较接近 1:1;而原药材为绿色的样品,峰形较尖锐, $1\,146\text{ cm}^{-1}$  峰略高于  $1\,243\text{ cm}^{-1}$  峰;其他同时存在绿色和紫色的样品,峰较绿色样品稍钝。14 号灰白色粉末样品的拉曼光谱与原药材为绿色块状的样品光谱特征相似,故推测该粉末样品粉碎前为绿色块状。此外,正品紫石英样品均存在其他 4 个峰( $1\,443, 1\,342, 990, 721\text{ cm}^{-1}$ ),这 4 个峰的峰形随紫石英原药材颜色的不同而存在差异。在  $1\,700 \sim 1\,900\text{ cm}^{-1}$  区域,正品紫石英最为突出的特点是具有  $1\,874\text{ cm}^{-1}$  处的中强单峰,峰形尖锐。

**2.2.3 紫石英掺伪品及伪品的拉曼光谱特征** 除 16 号样品外,其他掺伪紫石英样品由于物相复杂,萤石含量较低,拉曼光谱均无明显特征峰,见图 6,表现出较强的荧光干扰。21 号样品拉曼光谱仅在  $100 \sim 500\text{ cm}^{-1}$  处有 2 个等高小尖峰,可归属叶蛇纹石<sup>[12]</sup>的拉曼光谱特征峰。

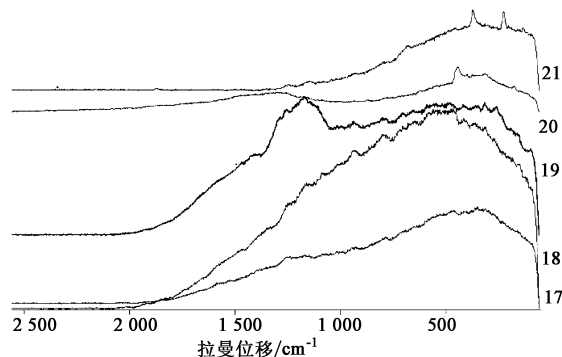


图 6 样品 17~21 号的拉曼光谱  
Fig. 6 Raman spectrum of samples 17-21

**2.2.4 方解石、白石英与 16 号样品的对比分析** 将 16 号样品与紫石英混淆品方解石、白石英进行对比,见图 7。结果显示 16 号样品拉曼光谱同时具有

三者的特征峰,其在 1 874,1 342,1 243,1 147,318  $\text{cm}^{-1}$  等处依然保留紫石英特征峰,且峰形相似;在 1 086,712,278,153  $\text{cm}^{-1}$  处表现出方解石的 4 个特征峰;在 463,198,126  $\text{cm}^{-1}$  处表现出白石英的 3 个特征峰。

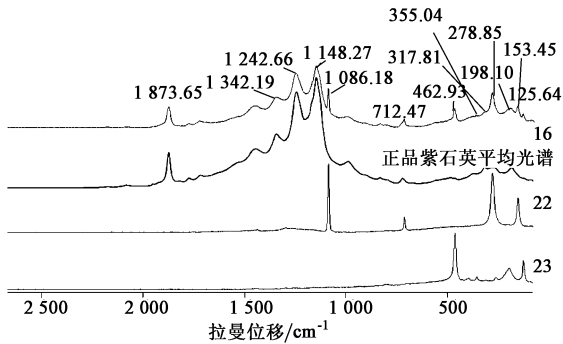


图 7 样品 16,22,23 号的拉曼光谱与正品紫石英平均数谱的对比  
Fig. 7 Comparison among Raman spectrum from samples 16,22,23 and mean spectrum of Fluoriteum

**2.2.5 拉曼光谱相似度比较** 应用 OPUS 光谱分析软件,采用相关系数法计算 23 批样品及  $\text{CaF}_2$  的拉曼光谱与正品紫石英平均光谱的相似度。为消除样品粒径及其他因素对光谱的影响,在计算相关系数前,需对各光谱进行预处理<sup>[13]</sup>,采用一阶导数和矢量归一化法,9 点平滑的预处理方法。结果显示正品紫石英样品相关系数均明显大于其他非正品紫石英,且绿色紫石英相关系数普遍较高 ( $> 0.95$ ),相似度较大。 $\text{CaF}_2$  的相关系数 0.105 8。

**2.2.6 拉曼光谱聚类分析** 采用上述光谱预处理方法对 23 批样品及  $\text{CaF}_2$  的拉曼光谱进行处理,在 61 ~ 2 695  $\text{cm}^{-1}$  谱段内,以 Ward's algorithm (标准算法)计算进行聚类分析<sup>[14]</sup>,见图 8。结果发现利用拉曼光谱不仅能对紫石英的真伪进行鉴别,还可区分不同颜色的紫石英。

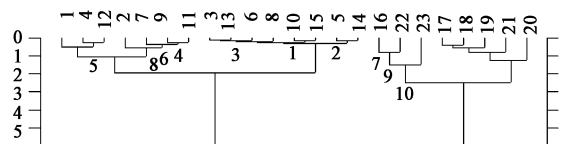


图 8 紫石英及其混淆品的拉曼光谱聚类分析  
Fig. 8 Cluster analysis of Raman spectrum of Fluoriteum and its adulterants, counterfeits

**2.2.7 块状紫石英药材的表面拉曼光谱鉴别** 随机取 5 号样品的块状紫石英药材 2 块,编号 5-1,5-2。选取较平整的面,用光纤探头轻抵表面(探头必须套上保护套),按 2.2.1 项下方法采集拉曼光谱,

见图 9。结果显示 5-1,5-2 号样品表面的拉曼光谱与 15 批正品粉末的拉曼光谱平均谱相似度较高,相关系数分别为 0.735 9,0.816 3,均  $> 1$  号样品粉末光谱与正品平均谱的相关系数。说明直接扫描块状原药材的拉曼光谱亦可用于紫石英的真伪鉴别。此外,由于物理形态的不同,块状样品的拉曼光谱存在差异,如 1 146  $\text{cm}^{-1}$  峰分裂为双峰。提示在试验中为减少干扰,应尽量保证样品物理形态的一致性。

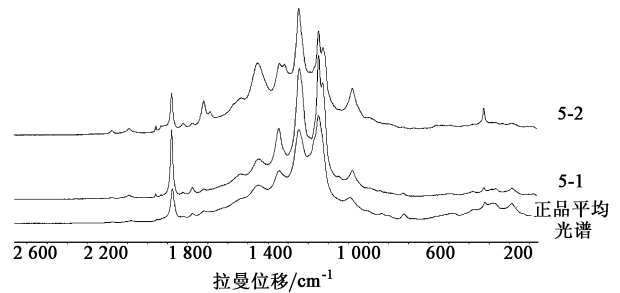


图 9 块状紫石英原药材表面的拉曼光谱与正品平均光谱对比  
Fig. 9 Comparison of Raman spectrum from face of original medicine and mean spectrum

### 3 讨论

由表 1 可知,依据性状特征可鉴定块状紫石英的真伪,但对粉末状紫石英的鉴别则无能为力。本文验证了文献[3]的方法,正品紫石英的 XRD 图谱一致性较好,结合 XRD 半定量分析,可将主成分含量不达标的掺伪品与正品准确区分开来,对性状和荧光特征无法鉴别的 2,14,16,17,18 号等粉末类样品,尤其是 2 和 16 号等特征一致的粉末样品,也能准确鉴别其真伪,还能确定紫石英样品的物相组成。这种分析模式为拉曼光谱鉴定紫石英提供了准确的原始样品数据。

实验发现紫石英原药材的颜色与其拉曼光谱特征具有一定相关性,相似度及聚类分析也都能将绿色与紫色样品区分开,由图 4 可知,这种相关性主要体现在 720 ~ 1 500  $\text{cm}^{-1}$ 。萤石晶体为等轴晶系<sup>[15]</sup>, $\text{O}_h^5\text{-Fm}3\text{m}$  空间群。在萤石的晶体结构中,钙离子处于立方单胞的 8 个顶角和 6 个面的中心。净的萤石为无色,由于杂质元素的参入可能产生色心而致色<sup>[16]</sup>。从晶体化学的角度考虑,由于稀土元素离子与  $\text{Ca}^{2+}$  有近似的离子半径,因而常以置换的形式置换萤石中  $\text{Ca}^{2+}$  而进入萤石的晶格,成为影响萤石颜色的重要因素。张惠芬等<sup>[7]</sup>研究表明天然萤石在 720 ~ 1 500  $\text{cm}^{-1}$  内存在 2 组特征谱带,这 2 组谱带即归属于稀土离子的发光谱。推测紫石英拉曼光谱在此范围内的差异反映了紫石英中稀土组成和

含量的差异。

研究表明稀土元素具有一定的生物活性。稀土元素长期低剂量摄入可能会给人体健康或体内代谢产生不良后果,损害肝肾功能且具有放射性;少量的稀土元素对人体有一定积极作用,如稀土化合物是一种典型的抗凝血剂,其抗凝血性与稀土阳离子的钙拮抗作用有关<sup>[17-18]</sup>。作为紫石英的主成分,天然萤石被认为是稀土元素的携带矿物之一。因此,紫石英中稀土元素的种类和含量需得到合理的控制。紫石英拉曼光谱在  $720 \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$  的特征与紫石英药材的颜色具有相关性,而该颜色又与晶体结构中的稀土元素有关,说明拉曼光谱技术具有检测中药中稀土元素的潜力。

紫石英各种正品样品的拉曼光谱相似度较高,与其他非正品紫石英相关系数差异较大。且紫石英拉曼光谱的谱峰峰位相对稳定,正品紫石英粉末及块状药材表面的拉曼光谱各峰的峰位一致性较好。拉曼光谱鉴别紫石英药材具有很好的专属性,能准确、快速地区分紫石英及其掺伪品、伪品、混淆品和  $\text{CaF}_2$ 。研究过程中发现部分组成复杂的矿物类中药难以直接通过探头扫描获得具有特征峰的光谱,如17,18,19号样品等。这也说明普通(常规)拉曼光谱技术的灵敏度低,矿物类中药的研究也需要借鉴拉曼光谱的新技术,如微聚焦技术<sup>[19]</sup>、表面增强拉曼光谱技术<sup>[20]</sup>等,以提高分析的灵敏度。

#### [参考文献]

[1] 林瑞超. 矿物药检测技术与质量控制[M]. 北京:科学出版社,2013:503.  
[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:316-317.  
[3] 房方,李祥,陈建伟,等. 中药紫石英 X-衍射 Fourier 指纹图谱鉴别研究[J]. 药物分析杂志,2011,31(8):1589-1592.  
[4] 刘圣金,吴德康,林瑞超,等. 矿物类中药青礞石的 XRD Fourier 指纹图谱研究[J]. 中国中药杂志,2011,

36(18):2498-2502.  
[5] 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.  
[6] 杨芳,余晓艳,李耿,等. 河北阜平变色萤石的宝石学特征研究[J]. 矿产综合利用,2007,2(1):26-31.  
[7] 张惠芬,曹俊臣,谢先德. 天然萤石的喇曼光谱和发光光谱研究[J]. 矿物学报,1996,16(4):394-402.  
[8] 房俊卓,徐崇福. 三种 X 射线物相定量分析方法对比研究[J]. 煤炭转化,2010,33(2):88-91.  
[9] 宁显维,张栓,冯改利. 矿物药白石英、紫石英与方解石的鉴别[J]. 现代中医药,2008,28(5):83-84.  
[10] 周宝玉,徐方铭,刘辉. 紫石英及其常见伪劣药品的鉴别[J]. 中外医疗,2009,31(11):85.  
[11] Srivastava R, Lauer Jr H V, Bron W E. Raman frequencies of fluorite crystal[J]. Physics Letter, 1971, 36(4):333-334.  
[12] 刘志勇,干福熹,承焕生,等. 蛇纹石质古玉器的无损分析研究[J]. 自然科学史研究,2008,27(3):370-377.  
[13] 刘义梅,陈科力,袁明洋,等. 近红外漫反射光谱法快速鉴别两组化石类中药材[J]. 世界科学技术——中医药现代化,2013,15(7):1538-1543.  
[14] 黄必胜,袁明洋,余驰,等. 红外及近红外光谱法对真伪龙齿的快速鉴别[J]. 中国现代中药,2013,15(12):1046-1049.  
[15] 张冠英. 非金属材料矿物学[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1989:80-89.  
[16] 袁野. ICP-MS 法初步分析影响萤石颜色的因素[J]. 地球科学进展,2012,27(S1):517.  
[17] 郭勇全,肖萍,李文蕊,等. 茶叶中稀土元素及其健康效应[J]. 食品与发酵科技,2010,46(5):65-69.  
[18] 童世庐. 稀土元素的生物效应及其机制[J]. 预防医学情报杂志,1988,4(5):268-273.  
[19] 肖静,朱梦军. 不同品种山药的拉曼光谱分析[J]. 医药导报,2013,32(12):1641-1645.  
[20] 冯尚源,陈荣,李永增,等. 党参煎剂表面增强拉曼光谱[J]. 中国激光,2010,37(1):121-125.

[责任编辑 刘德文]