

6 种硫酸盐类矿物药中红外鉴别

闫蔚, 曾柏淋, 王淑美, 孟江, 梁生旺*

(广东药学院 中药学院, 国家中医药管理局中药数字化质量评价技术重点实验室,
广东高校中药质量工程技术研究中心, 广州 510006)

[摘要] **目的:** 对不同硫酸盐类矿物药进行中红外鉴别, 为规范其质量控制提供参考。**方法:** 用傅里叶变换红外光谱测定《中国药典》收录的 6 种硫酸盐类矿物药(石膏、芒硝、白矾、玄明粉、煅石膏、枯矾), 在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 内进行红外图谱扫描, 比较分析 6 种硫酸盐类矿物药的中红外图谱异同点; 测定玄明粉和无水硫酸钠的红外图谱, 比较差异性。**结果:** 在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 由于同属于硫酸盐类矿物药, 其中红外图谱具有共性, 同时也因为其形成原理和阳离子的差异, 峰形、峰数及透过率存在区别, 红外可以用来鉴别不同类型的硫酸盐矿物药。玄明粉和无水硫酸钠的红外导数光谱具有差异性。**结论:** 该方法简单、便捷, 对矿物药乃至中药材的市场监控提供一定的参考意义。

[关键词] 傅里叶变换; 中红外鉴别; 石膏; 芒硝; 白矾; 玄明粉; 煅石膏; 枯矾

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)20-0063-04

[doi] 10.13422/j.cnki.sjfx.2015200063

Comparison of Sulfate Mineral Medicines by Infrared Spectrum YAN Wei, ZENG Bo-ling, WANG Shu-mei, MENG Jiang, LIANG Sheng-wang* (School of Chinese Materia Medica, Guangdong Pharmaceutical University, Key Laboratory of State Administration of Traditional Chinese Medicine (TCM) for Digital Quality Evaluation Technology of TCM, Guangdong Academies TCM Quality Engineering Technology Research Center, Guangzhou 510006, China)

[Abstract] **Objective:** To identify different kinds of sulfate mineral medicines by infrared spectrum and provide the reference to regulate quality control. **Method:** Six different kinds of sulfate mineral medicines (plaster, glauber's salt, alum, Natrii Sulfas Exsiccatus, Calcined Gypsum and Withered Alum) on *Chinese Pharmacopoeia* were identified with the use of FTIR, and their similarities and differences in the infrared spectrum were compared and analyzed by infrared spectrum scanning between 400 and $4\,000\text{ cm}^{-1}$; infrared spectrum was measured and compared for Natrii Sulfas Exsiccatus and Sodium sulfate anhydrous. **Result:** Between 400 and $4\,000\text{ cm}^{-1}$, infrared spectrum has similarities because all of them are sulfate mineral medicines; however, due to the differences of forming mechanism, ions, peak shape, peak number and transmittance rate, infrared can be used to identify the different kinds of sulfate mineral medicines. There was difference in derivative infrared spectrum between Natrii Sulfas Exsiccatus and Sodium sulfate anhydrous. **Conclusion:** The method is simple, convenient, and provides certain reference for the market supervision of mineral medicines and even traditional Chinese medicinal materials.

[Key words] FT; identify FTIR; Gypsum Fibrosum; Natrii Sulfas; Alumen; Natrii Sulfas Exsiccatus; Cypsum Ustum; Withered Alum

矿物药从古至今都处在重要的地位, 历史悠久。《中国药典》2010 年版对 6 种硫酸盐类矿物药的来源、性状和鉴别都做了规定, 以此规范了硫酸盐类矿

物药的定性鉴别^[1]。但是对于市场上流通的矿物药来说, 却未必能完全规范, 甚至会出现混淆的现象, 不具有专属性。

[收稿日期] 20150424(002)

[基金项目] 国家中医药管理局中医药行业科研专项(201207004-7)

[第一作者] 闫蔚, 硕士, 从事中药质量控制工作, Tel:13416171205, E-mail:970462589@qq.com

[通讯作者] * 梁生旺, 本科, 教授, 从事中药质量控制工作, Tel:020-39352172, E-mail:swliang371@163.com

有研究表明运用 X 射线粉末衍射法对矿物药生、煅石膏进行鉴别^[2],并成功区分其他类似含钙类矿物药^[3],也有研究采用差热分析法和红外光谱法成功鉴别出碳酸钙类矿物药及根茎类药材^[4-6]。红外光谱法亦成功鉴别出不同来源二氧化硅的矿物药^[7]。分析试剂与多数矿物药的颜色、性状和成分相似,仅靠化学鉴别难以区分,而目前采用矿物药和分析试剂进行鉴别的研究不多,中药的分析是中药质量控制的关键,建立矿物药乃至整个中药体系快速鉴别新方法是其规范生产、市场的重要环节。采用傅里叶变换红外光谱法对 6 种硫酸盐类矿物药进行鉴别,并对分析试剂硫酸钠与玄明粉进行鉴别,为快速鉴别矿物药以及分析试剂的方法提供新思路。

1 材料

TEENSOR 37 型傅里叶变换光谱仪,OPUS 红外采集系统(德国 Bruker),FW-5 型压片机(天津博天胜达科技发展公司),WS70-1 型红外干燥箱(巩义市予华仪器公司),AY120 型电子天平(日本 Shimadzu),BP211D 型电子天平(德国 Sartorius)。溴化钾(批号 20130601-1,广州化学试剂厂),无水硫酸钠(批号 20150212,国药集团化学试剂有限公司),石膏、芒硝、白矾、玄明粉、煅石膏、桔矾等药材样品为市场收集,共 16 批。经广东药学院中药学院李书渊教授鉴定为硫酸盐类矿物药,符合药典规定。其样品产地来源信息见表 1。

表 1 样品产地来源

Table 1 Samples of the kind of sulfate mineral medicine

品种	样品	批号	产地
石膏	S1	1407210	湖北
	S2	1301050510	广西
	S3	141001	湖南
芒硝	M1	20131001	河南
	M2	121210	广西
	M3	20140801	山东
白矾	B1	140601	广西
	B2	140201	河北
	B3	未知	未知
玄明粉	X1	20140505	广西
	X2	DL033140303	广西
	X3	未知	未知
桔矾	K1	未知	湖南
	K2	20120201	广东
	K3	12110101	广东
煅石膏	D1	12120200	湖北

2 方法与结果

2.1 IR 条件 取干燥后的石膏、芒硝、白矾等 16 批样品,研碎过筛备用。取 KBr 200 mg 和样品 10 mg 于玛瑙研钵中研磨至 200 目,红外压片机中压制透明薄片,置于红外分光光度计上在 4 000 ~ 400 cm^{-1} 扫描测定,分辨率 4 cm^{-1} ,每个样品扫描 16 次。OPUS 红外软件分析,扫描完成后,通过基线校正和平滑处理,扣除背景差异。

2.2 空白影响 通过对溴化钾进行红外光谱扫描,发现其在 4 000 ~ 400 cm^{-1} 不存在干扰,证明干燥后的分析纯溴化钾,即可满足稀释剂要求。

2.3 石膏的红外光谱 按 2.1 项步骤对 3 批石膏药材进行红外光谱扫描,结果见图 1,可发现其含有 11 个特征区域,分别为(3 548 \pm 1), (3 404 \pm 1), (2 239 \pm 1), 2 116, 1 686, 1 621, 1 115, 669, 601, 457, 427 cm^{-1} 。

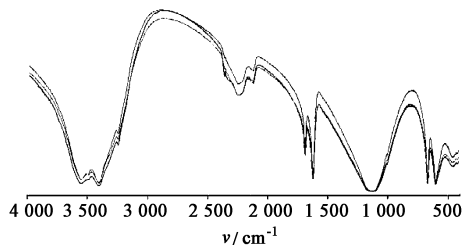


图 1 石膏红外光谱

Fig. 1 FTIR of Gypsum Fibrosum

2.4 芒硝的红外光谱 按 2.1 项下步骤对 3 批芒硝药材进行红外光谱扫描,结果见图 2,可发现其共有 9 个特征区,分别为(3 549 \pm 3), (3 478 \pm 1), (3 414 \pm 1), (1 638 \pm 1), (1 619 \pm 1), (1 112 \pm 4), 637, (615 \pm 1), (474 \pm 2) cm^{-1} 。

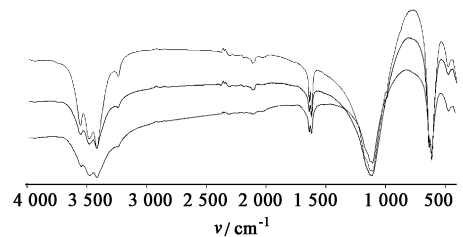


图 2 芒硝红外光谱

Fig. 2 FTIR of Natrii Sulfas

2.5 白矾的红外光谱 按 2.1 项下步骤对 3 批白矾药材进行红外光谱扫描,结果见图 3,可发现其共有 9 个特征区,分别为(3 368 \pm 2), (2 475 \pm 1), 2 083, 1 636, 1 440, (1 095 \pm 2), 919, (698 \pm 2), (593 \pm 1) cm^{-1} 。

2.6 玄明粉红外光谱 按 2.1 项下步骤对 3 批玄

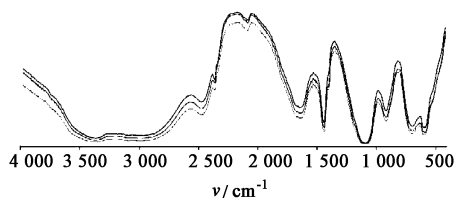


图 3 白矾红外光谱
Fig. 3 FTIR of Alum

明粉药材进行红外光谱扫描,结果见图 4,可发现其共有 3 个特征区,分别为 $(1\ 124 \pm 4)$, 637 , $616\ \text{cm}^{-1}$ 。

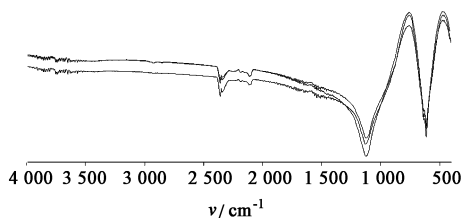


图 4 玄明粉红外光谱
Fig. 4 FTIR of Natrii Sulfas Exsiccatus

2.7 枯矾红外光谱 按 2.1 项下步骤对 3 批枯矾药材进行红外光谱扫描,结果见图 5,可发现其共有 14 个特征区,分别为 $(3\ 368 \pm 2)$, $(3\ 100 \pm 4)$, $2\ 475$, $2\ 362$, $1\ 683$, $1\ 623$, $(1\ 439 \pm 2)$, $1\ 093$, $1\ 018$, 670 , (612 ± 1) , 533 , 465 , $424\ \text{cm}^{-1}$ 。

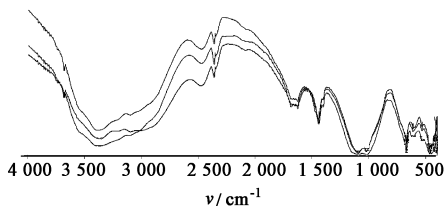


图 5 枯矾红外光谱
Fig. 5 FTIR of calcined alum

2.8 煅石膏红外光谱 按 2.1 项下步骤对煅石膏药材进行红外光谱扫描,结果见图 6,可发现其在 $3\ 611$, $3\ 556$, $1\ 620$, $1\ 152$, 660 , 599 , 463 , $421\ \text{cm}^{-1}$ 有吸收峰。

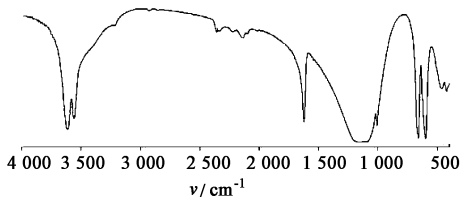
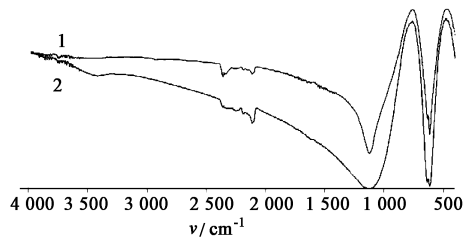


图 6 煅石膏红外光谱
Fig. 6 FTIR of Gypsum Ustum

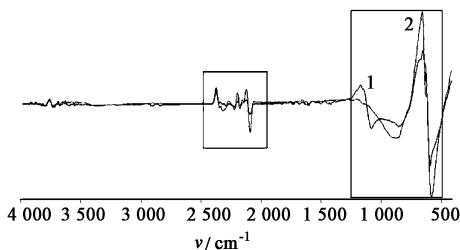
2.9 玄明粉与无水硫酸钠的比较 按 2.1 项下步

骤对无水硫酸钠进行红外光谱扫描,与 X1 供试品的红外光谱,进行比较,结果见图 7。由原始红外光谱可知无水硫酸钠的光谱与玄明粉基本一致 $(1\ 124 \pm 637, 616\ \text{cm}^{-1})$,将两者光谱进行红外一阶导数转换,结果见图 8,可以发现峰形和峰数具有差异性的区域为 $2\ 400 \sim 2\ 000$ 和 $1\ 200 \sim 500\ \text{cm}^{-1}$,将两者红外光谱进行二阶导数光谱转换,结果见图 9,则发现在 $1\ 200 \sim 500\ \text{cm}^{-1}$,峰形和峰数亦有明显变化。由此可见,玄明粉和无水硫酸钠在红外一阶导数和二阶导数光谱下具有差异性,可以用来区分。



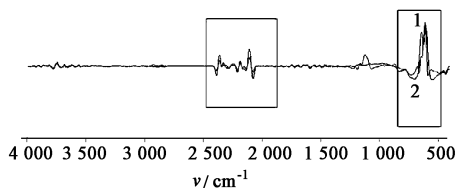
1. 玄明粉;2. 无水硫酸钠
图 7 玄明粉与无水硫酸钠的红外光谱

Fig. 7 FTIR of the Natrii Sulfas Exsiccatus and Sodium sulfate anhydrous



1. 玄明粉;2. 无水硫酸钠
图 8 玄明粉与无水硫酸钠一阶导数光谱

Fig. 8 Derivate FTIR of Natrii Sulfas Exsiccatus and Sodium sulfate anhydrous



1. 玄明粉 2. 无水硫酸钠
图 9 玄明粉和无水硫酸钠的二阶导数光谱

Fig. 9 Second Derivative FTIR of the Natrii Sulfas Exsiccatus and Sodium sulfate anhydrous

3 讨论

硫酸盐类矿物药红外光谱在 $1\ 200 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 图谱相似,基本具有硫酸盐类 SO_4^{2-} 的特征图谱。无机硫酸盐 SO_4^{2-} 基团为四面体构型,分别为反对

称伸缩振动($1\ 115 \pm \text{cm}^{-1}$), 不对称变角振动($669 \pm, 601 \pm \text{cm}^{-1}$)和对称变角振动($459 \pm, 426 \pm \text{cm}^{-1}$)。但是由于结晶水的存在, 按红外光谱基团分析, 理论上说, 芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和玄明粉(Na_2SO_4), 石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和煨石膏(CaSO_4)以及白矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 和枯矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2]$ 相比, 在相应的水峰位置($3\ 400 \pm, 2\ 125 \pm, 1\ 700 \sim 1\ 580 \text{ cm}^{-1}$), 炮制品应无相关吸收峰。由于本实验所用药材为市场购买, 市面上流通的炮制品, 其煅制时间并未达到规范或存放时间过久从而导致枯矾和煨石膏的红外光谱出现了水的吸收峰, 可见在市场上流通的矿物药材也许未能达到药典上的相关要求, 这需要引起监管部门的注意。各矿物药材谱带也由于水的振动模式、晶格的振动模式以及阳离子成分的差别, 影响到红外吸收带的位置和分裂, 从而致使6种硫酸盐类矿物药的红外光谱有明显的差异, 红外光谱可应用在硫酸盐类矿物药的定性鉴别中^[8,9]。

在导数光谱中, 基线与各个峰交点的波数可以反映原光谱中峰尖、峰谷和肩缝的波数, 反映了原光谱中细小的变化, 提高了分辨率、增大信息量并且增强了图谱的特征性。在原红外图谱的基础上, 玄明粉和无水硫酸钠基本没有区别, 通过一阶导数和二阶导数光谱转换, 发现在 $1\ 200 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 的区域, 两者的峰形、峰数及透过率已经产生明显差异。由于此区域为硫酸根基团的特征区域, 可以认为即使含有相同的硫酸钠成分, 两者的结构特点也具有差异性。有研究表明, 采用AXIOS型X射线荧光光谱法对二者结构进行测定, 发现玄明粉有正交和立方两种晶型, 无水硫酸钠只有正交晶型^[10], 可以认为晶型不同导致红外光谱具有显著性差异。红外光谱与药效结合, 即可以证明玄明粉和无水硫酸钠不能混用。

尽管有些矿物药及其炮制品的功能主治一致, 但是值得关注的是矿物药的规范与流通的一致性以及与分析试剂的差异性。红外光谱方法简单, 将原图谱和导数光谱结合起来, 分辨细小差异, 对于矿物药乃至是中药材的定性鉴别可以提供强有力的手段, 可成为中药材质量控制的重要指标。

[参考文献]

- [1] 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: 87, 118, 99, 108.
- [2] 李晓明, 邵爱娟, 陈敏, 等. 生、煨石膏的粉晶X-射线衍射分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(17): 75-78.
- [3] 张强, 李祥, 陈伟建. 药用石膏生、煨品与类似含钙矿物药X-衍射谱的比较[J]. 南京中医药大学学报, 2009, 25(1): 42-45.
- [4] 梁素娇. 六种常用含钙类矿物药鉴别分析[J]. 光明中医, 2015, 30(6): 1349-1350.
- [5] 袁明洋, 黄必胜, 余驰, 等. 8种含碳酸盐的矿物药类中药近红外定性定量模型的建立[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(2): 267-272.
- [6] 成则丰, 李丹婷, 李花琼, 等. FTIR聚类分析结合差热分析法应用于中药材延胡索表征的研究[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(8): 601-603.
- [7] 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 934-937.
- [8] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 3.
- [9] 刘元芬, 李祥, 高锦彪, 等. 石膏炮制前后红外光谱的特征分析与鉴定[J]. 内蒙古中医药, 2007(5): 27-29.
- [10] 游宇, 傅超美, 陈秋薇, 等. 矿物药玄明粉与无水硫酸钠的构效对比研究[J]. 中草药, 2013, 44(8): 982-984.

[责任编辑 顾雪竹]