

# 白矾、硼砂等 6 种白色结晶矿物药鉴别

明晶, 陈龙, 陈科力, 曹艳, 黄必胜\*

(教育部中药资源和中药复方重点实验室, 湖北中医药大学, 武汉 430065)

**[摘要]** **目的:**利用性状鉴别与 X 射线衍射(XRD)技术结合的方法对 6 种白色结晶型矿物类中药进行分析、鉴别。**方法:**试验采集白矾(明矾)、硼砂、大青盐、芒硝、秋石及白矾砂共 15 批样品,测定 XRD 图谱,对图谱进行物相检索,解析各样品的物相组成,总结样品图谱特征,并与性状特点对比分析。**结果:**6 种药材性状上具有较多相似之处,它们均为透明或白色半透明结晶体,具玻璃样光泽且质地硬而脆;区别主要在于形状、色泽及透明度的细小差异。通过解析其 XRD 图谱,可知该 6 种矿物药的图谱之间具有直观的差别。这些差别表现在特征峰数量,强峰峰位以及峰形等方面。对该 15 批药材样品进行聚类分析,结果显示聚类分析可将 6 种白色结晶型矿物药区分开。**结论:**性状鉴别与 XRD 图谱分析结合的方法可准确鉴别白矾、大青盐、硼砂、芒硝、秋石及白矾砂 6 种白色结晶型矿物类中药,该方法快速有效。

**[关键词]** 矿物药; X 射线衍射; 白矾(明矾); 硼砂; 大青盐; 芒硝; 秋石; 白矾砂

**[中图分类号]** R282.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)20-0033-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2016200033

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20160804.1120.070.html>

**[网络出版时间]** 2016-08-04 11:20

## Identification of Six White Crystal Mineral Medicines

MING Jing, CHEN Long, CHEN Ke-li, CAO Yan, HUANG Bi-sheng\*

(Key Laboratory of Ministry of Education & Traditional Chinese Medicine (TCM) Resource and Compound Prescription, Ministry of Education Hubei University of TCM, Wuhan 430065, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze and identify six white crystal mineral Chinese medicines by using morphological identification and X-Ray diffraction (XRD) technique. **Method:** In the experiment, 15 batches of samples including Alumen, Borax, Halite, Natrii Sulfas, Autumn Mineral and Sal-Ammoniae were collected for XRD patterns. The phase identifying was conducted for the patterns; phase compositions of the samples were analyzed; the characteristics of the samples patterns were analyzed and compared with property characteristics. **Result:** Six Chinese medicines were similar in properties, because all of them were transparent or white translucent crystal, with glass like luster and a hard and brittle texture; but with little differences in shape, color and transparency. XRD patterns of these 6 mineral medicines showed intuitive differences, which could be reflected in number of peaks, strong peaks positions and peak shape, etc. Cluster analysis results of these 15 batches of herbs showed that 6 white crystal mineral Chinese medicines can be distinguished by cluster analysis. **Conclusion:** The combining method of X-ray diffraction analysis and morphological identification could be used for the quick and effective identification of six white crystal mineral Chinese medicines: Alumen, Borax, Halite, Natrii Sulfas, Autumn Mineral and Sal-Ammoniae.

**[Key words]** mineral Chinese medicine; X-Ray diffraction; Alumen; Borax; Halite; Natrii Sulfas; Autumn Mineral; Sal-Ammoniae

**[收稿日期]** 20151003(003)

**[基金项目]** 国家“重大新药创制”科技重大专项(2014ZX09304307001);武汉市 2012 年高新技术产业发展行动计划生物技术与新医药专项(20126053193)

**[第一作者]** 明晶,在读硕士,从事中药资源及其品质研究,Tel:13476088345,E-mail:690529105@qq.com

**[通讯作者]** \*黄必胜,博士生导师,教授,从事中药资源及其品质研究,Tel:027-68890006,E-mail:hbsh1963@163.com

中药白矾、大青盐、硼砂、芒硝、秋石及白矾砂均为常用矿物药,该 6 种矿物药在来源、性味归经及临床药效方面具有很大差异。如白矾性寒,味酸涩,归肺、脾、肝、大肠经,具有祛痰、燥湿、止血、止泻功效<sup>[1]</sup>。硼砂主要功效为清热、消痰、解毒、防腐,一般不作内服。白矾砂则有剧毒<sup>[2-3]</sup>,应慎用。该 6 种矿物药在性状上具有极大的相似性,如色泽均为白色或类白色,呈半透明至不透明结晶状,因此它们常易混淆,其鉴别具有一定的难度,目前研究较少。故寻找有效的鉴别方法将其准确鉴别具有重要意义。

X 射线衍射(XRD)技术是一种针对固体粉末样品测试的现代分析方法<sup>[4-7]</sup>,将矿物药样品制成粉末进行 X 射线照射可得到 XRD 图谱。XRD 图谱中衍射的晶面间距与相对强度能反映物质的固有属性,从而使 XRD 图谱具有特征性<sup>[8]</sup>。XRD 图谱分析法作为结构和成分分析的一种现代科学方法,具有分析简便,快捷,样品用量少,所得图谱信息量大等特点,已被应用于多种矿物类中药的鉴别研究中<sup>[9]</sup>。本文通过将传统的性状鉴别与现代的 XRD 分析法结合,对 6 种易混淆的矿物药进行分析与系统鉴别,以探索 XRD 分析技术在结晶型矿物药鉴别研究中的应用。

### 1 材料

X'PertPro 型 X 射线粉晶衍射仪(荷兰帕纳科),MID Jade6.0 分析软件,Origin7.5 数据分析和绘图软件。从不同药材市场购得共 15 批次的白矾、大青盐、硼砂、芒硝、秋石及白矾砂样品,均由湖北中医药大学中药鉴定教研室陈科力教授鉴别,详细信息见表 1。

### 2 方法与结果

**2.1 样品制备及 XRD 图谱采集** 分别取表 1 中收集药材样品用烘箱进行干燥,粉碎,过 200 目筛,制成待测样品。取少量样品粉末,用玻璃板压平于样品板的凹槽中,按照仪器操作程序采集各样品粉末的 XRD 原始图谱,参数条件:入射光源为 Cu K $\alpha$  辐射,Ni 片滤波,X 光管工作电压 40 kV,电流 40 mA;光阑系统为 DS = SS = 1°,RS = 0.3 mm。连续扫描方式,扫描速度 8 °·min<sup>-1</sup>,2 $\theta$  分辨率为 0.02°。扫描范围 3°~65°,采用超能探测器。将原始图谱导入 MID Jade 6.0 分析软件中,对图谱做 11 点平滑处理,得各样品的分析图谱。

#### 2.2 性状考察及 XRD 图谱特征

**2.2.1 白矾性状特征** 见图 1,呈不规则结晶形块状,白色透明或半透明,具玻璃样光泽。表面略平滑

表 1 6 种矿物药样品信息

Table 1 Sample information of 6 mineral medicines

No.	样品名称	拉丁名	来源
S1	白矾	Alumen	西安万寿路药材市场
S2	白矾	Alumen	江西樟树中药材专业市场
S3	白矾	Alumen	禹州中药材专业市场
S4	大青盐	Halitum	安国中药材专业市场
S5	大青盐	Halitum	西安万寿路药材市场
S6	硼砂	Borax	安国中药材专业市场
S7	硼砂	Borax	禹州中药材专业市场
S8	硼砂	Borax	江西樟树中药材专业市场
S9	芒硝	Natrii Sulfas	湖北九州通医药集团
S10	芒硝	Natrii Sulfas	禹州中药材专业市场
S11	秋石	Autumn Mineral	亳州中药材专业市场
S12	秋石	Autumn Mineral	安国中药材专业市场
S13	秋石	Autumn Mineral	禹州中药材专业市场
S14	白矾砂	Sal-Ammoniae	安国中药材专业市场
S15	白矾砂	Sal-Ammoniae	亳州中药材专业市场

或凹凸不平,具细密纵棱,并附有白色细粉。质硬而脆,易砸碎,断面洁净。气微,味咸。明矾样品 XRD 图谱见图 2,对比发现,样品 S1 与样品 S2, S3 的 XRD 图谱略不一致。利用 Jade6.0 数字信号处理技术对图谱分别进行寻峰处理,得到样品 S1 的主要物相特征峰分别为  $d$  (晶面间距,  $10^{-10}$  m) = 7.00, 5.43, 4.30, 4.06, 3.26, 3.04, 2.95, 2.72, 2.35, 2.03;样品 S2 与 S3 的主要物相特征峰为  $d$  ( $10^{-10}$  m) = 7.06, 6.11, 5.46, 4.99, 4.32, 4.07, 3.68, 3.26, 3.05, 2.96, 2.88, 2.80, 2.73, 2.67, 2.60, 2.35, 1.93。根据衍射峰强度进行物相检索,通过查阅由国际粉末衍射标准联合会(the Joint Committee on Power Diffraction Standards)负责编辑出版的“粉末衍射卡片 PDF 卡片”,检索结果显示样品 S1 的主要物相为十二水合硫酸铝钾  $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ ,而样品 S2, S3 的主要物相均为十二水硫酸铝铵  $[NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O]$ ,即铵明矾。由此可知,3 批明矾样品中 S1 为正品明矾,而 S2, S3 为伪品。其中铵明矾的性状特征与正品明矾无异,通过性状考察无法将二者区分。

**2.2.2 大青盐性状特征** 见图 3,单晶体呈立方体状,多棱,常连结在一起,呈不规则块状。粒径为 0.2~2.0 cm。大颗粒者可见漏斗状生长遗迹,呈不规则凹窝形状。青白色或暗白色,半透明,有的具脂肪样光泽。质硬脆,易砸碎,断面洁净,玻璃样光泽。



a ~ c. 不同批次

图 1 白矾样品性状

Fig.1 Microscopic character of Alumen

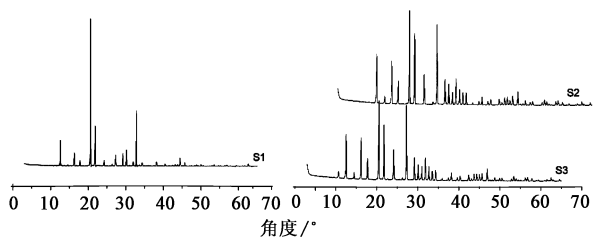


图 2 白矾样品 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of Alumen

气微,味咸。大青盐样品 XRD 图谱见图 4,样品主要物相特征峰强度值分别为  $d(10^{-10} \text{ m}) = 3.25, 2.81, 1.99, 1.70, 1.62$ 。物相检索结果大青盐的主要物相为 NaCl。



图 3 大青盐样品性状

Fig.3 Microscopic character of Halite

**2.2.3 硼砂性状特征** 见图 5,硼砂样品由于加工方法不同而形状有异,有坠形和盆形。坠形呈不规则圆锥状,锥端联结在一条绳子上成串状;盆形上部略凹下,表面不平整,其上附有柱状、粒状结晶,下部半圆形,较平滑;还有部分样品呈不规则块状,大小

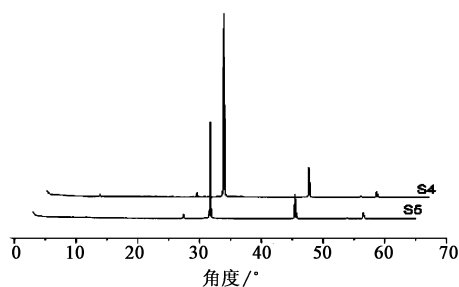
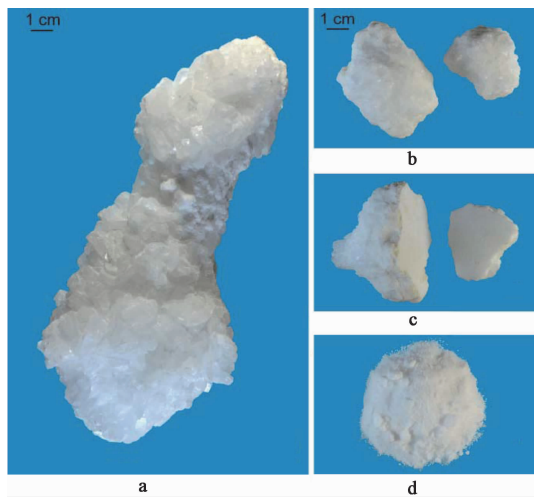


图 4 大青盐样品 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Halite

不一。此外,本品均为无色透明或白色半透明,有玻璃样光泽。久置空气中,易风化成白色粉末。体较轻,质脆易碎。无臭,味先略咸,后微带甜,稍有凉感。硼砂 XRD 图谱见图 6,样品的主要物相特征峰值分别为  $d(10^{-10} \text{ m}) = 7.16, 5.97, 5.70, 5.19, 4.85, 3.93, 3.57, 3.19, 3.07, 2.98, 2.92, 2.84, 2.83, 2.59, 2.56, 2.45, 2.34, 2.33, 2.14, 2.01, 1.89, 1.85, 1.75, 1.70, 1.51$ 。物相解析结果为硼砂与八面硼砂,二者的化学式均为  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。



a ~ d. 不同批次

图 5 硼砂样品性状

Fig.5 Microscopic character of Borax

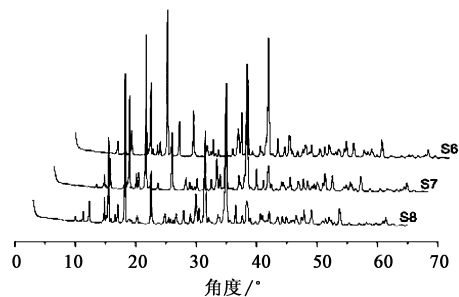
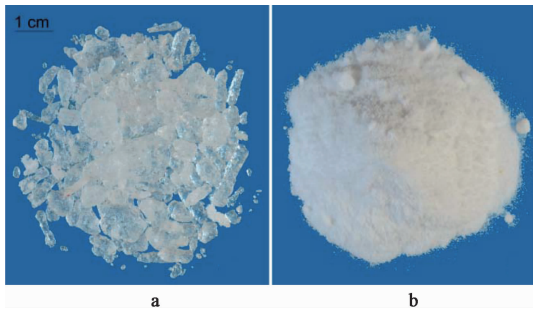


图 6 硼砂样品 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of Borax

**2.2.4 芒硝性状特征** 见图 7,本品为长方形或不

规则块状及粒状。无色透明或类白色半透明。质脆,易碎,断面呈玻璃样光泽。气微,味咸。此外,部分芒硝样品在干燥空气中失水而转变为白色粉末状无水芒硝。由于芒硝样品易失去结晶水,造成样品潮湿,不便测试。故首先对芒硝样品进行干燥处理,芒硝干燥品 XRD 图谱见图 8,样品的主要物相特征峰分别为  $d(10^{-10} \text{ m}) = 4.65, 3.83, 3.17, 3.07, 2.78, 2.64, 2.51, 2.32, 1.89, 1.86, 1.68, 1.66, 1.55$ 。物相检索结果为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。除此以外,还存在一组较弱的峰,  $d(10^{-10} \text{ m}) = 4.38, 3.94, 3.12, 3.10, 2.67$ , 这组较弱的峰对应的物相为  $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$ 。由此判断干燥后的芒硝样品主要硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 并含少量钙芒硝 [ $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$ ]。



a, b. 不同批次  
图 7 芒硝样品性状

Fig. 7 Microscopic character of mirabilite

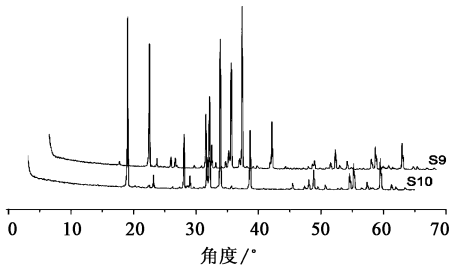
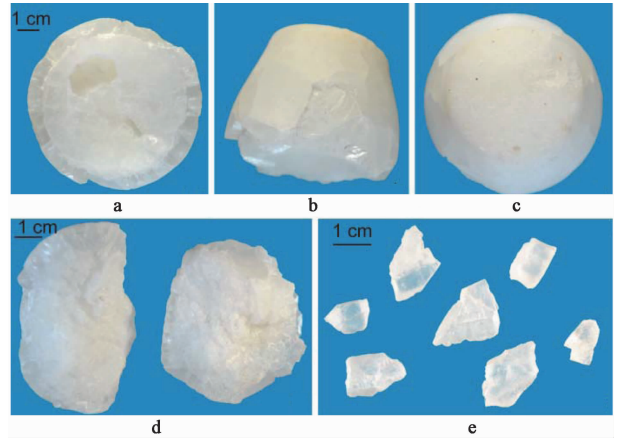


图 8 芒硝样品 XRD 谱  
Fig. 8 XRD patterns of mirabilite

**2.2.5 秋石** 秋石有 2 种,分别为淡秋石和咸秋石(下文秋石均指咸秋石),淡秋石为人中白加工品,主药为尿酸钙和磷酸钙;咸秋石为食盐加工品,主要成分为氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ),目前市场上淡秋石极为少见,多为咸秋石<sup>[10]</sup>。咸秋石样品完整者呈盆状、馒头状;上端截平,中间略下凹,下端半圆形,直径 6 ~ 7 cm。表面平滑,白色或淡黄白色,有光泽;不透明。体较重,质硬而脆,易砸碎,断面呈不规则晶粒,具玻璃样光泽。易潮解。气微,味咸,见图 9。秋石 XRD 图谱见图 10,样品主要物相特征峰分别为  $d(10^{-10} \text{ m}) = 3.25, 2.81, 1.99, 1.62$ 。根据物相检索结果判

断秋石的主要物相为  $\text{NaCl}$ 。



a ~ e. 不同批次

图 9 秋石样品性状

Fig. 9 Microscopic character of Autumn Mineral

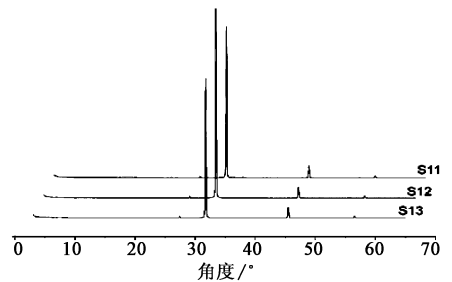


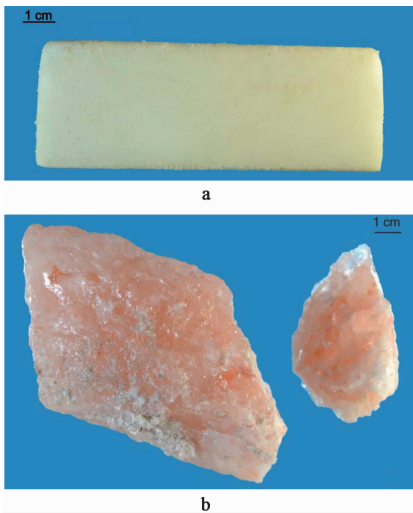
图 10 秋石样品 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of Autumn Mineral

**2.2.6 白矾砂** 白矾砂主要成分为氯化铵,为白色结晶体,人工合成白矾砂全体白色,稍带淡黄色,质较脆,易碎,用指甲即可刮下白色粉末;见图 11,天然白矾砂呈不规则块状,多为白色,有的稍带淡红色,断面显束针状纹理,有光泽。臭微,用舌舔之,味咸苦而刺舌。白矾砂 XRD 图谱见图 12,主要物相特征峰分别为  $d(10^{-10} \text{ m}) = 3.85, 3.24, 2.81, 2.73, 2.23, 1.99, 1.93, 1.73, 1.62, 1.58$ 。物相检索结果显示,  $d(10^{-10} \text{ m}) = 3.85, 2.73, 2.23, 1.93, 1.73, 1.58$  物相归属为  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $d(10^{-10} \text{ m}) = 3.24, 2.81, 1.99, 1.62$ , 物相归属为  $\text{NaCl}$ , 后一组峰强度较弱。由此判断白矾砂主要成分为  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 并含少量  $\text{NaCl}$ 。

**2.3 系统鉴别**

**2.3.1 性状鉴别** 通过考察 15 批样品的性状发现,此 6 种药材性状具有较多相似之处,如它们均为透明或白色半透明结晶体,具玻璃样光泽;质地硬而脆,易砸碎。而这 6 种药材性状上的区别主要在于形状及色泽、透明度的细小差异。如完整秋石因其加工方式



a. 人工合成品; b. 天然

图 11 白矾砂性状

Fig. 11 Microscopic character of Sal-Ammoniac

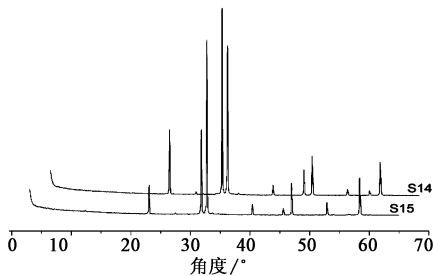


图 12 白矾砂样品 XRD 谱

Fig. 12 XRD patterns of Sal-Ammoniac

而呈盆状白形,一般为白色不透明或透明度较低,秋石碎块断面有不规则方形结晶;大青盐单晶体呈立方体颗粒状,表面多棱,常连结在一起;白矾表面具有细密纵棱,并常带有白色细粉;天然白矾砂为不规则半透明块状,常带有淡黄色,而人工合成白矾砂为白色不透明长方体。由此可见,通过性状鉴别的方式可区分一部分特征明显的样品。而性状鉴别主观性较强,对性状特征不明显的药材如呈碎块状的药材或粉末药材等,则很难从性状上将其准确鉴别。

**2.3.2 XRD 图谱鉴别** 通过解析与比较 6 种白色结晶型矿物药的 XRD 图谱,可知矿物药明矾、白矾砂、芒硝、硼砂、大青盐与秋石的图谱之间具有直观的差别。这些差别表现在特征峰数量,强峰峰位以及峰强度等方面。如明矾峰形尖锐,最强峰在  $d(10^{-10} \text{ m}) = 4.30$  附近;硼砂的特征峰数较多,最强峰位于  $d(10^{-10} \text{ m}) = 4.85$  位置,另外几个强峰在  $d(10^{-10} \text{ m}) = 5.74, 3.93, 2.83, 2.56$ ;芒硝的几大强峰分别为  $d(10^{-10} \text{ m}) = 4.65, 2.64, 2.78, 2.56$ ;白矾砂

在  $d(10^{-10} \text{ m}) = 2.81$  和  $d(10^{-10} \text{ m}) = 2.73$  位置拥有一对最强峰;对于秋石与大青盐,其图谱峰数少而峰型尖锐,由于二者主要物相相同均为 NaCl,故其 XRD 图谱特征峰数及峰位基本相同,然而由于制备方法、加工方式、结晶过程及所含杂质等的差异,它们的图谱亦具有细微差别,表现在峰强度上。以最强峰为基峰,大青盐的次强峰强度均在 10% 以下,而秋石的次强峰强度均在 10% 以上,在图谱上可直观地看出这种差异。

此外,XRD 还可区分性状鉴别无法区分的明矾和铵明矾,二者的图谱主要差异在于铵明矾在  $d(10^{-10} \text{ m}) = 6.11$  处多一峰,该峰即成为正品明矾与铵明矾的主要鉴别点。

**2.3.3 聚类分析** 为了进一步验证系统鉴别的可行性,对 15 批样品的 XRD 图谱进行聚类分析。首先,对图谱进行预处理,选择预处理方法为:矢量归一化和 9 点平滑。对预处理后的图谱进行一次聚类分析,聚类结果见图 13。根据图 13 可知,当距离标尺在 1 时,明矾正品 S1 和伪品铵明矾 S2, S3 被分开,白矾砂样品 S14, S15 归为一类,芒硝样品 S9, S10 归为一类,硼砂样品 S6, S7 及 S8 归为一类,大青盐样品 S4, S5 及秋石样品 S11, S12 归为一大类。由此可见,通过本次聚类分析能够将明矾、白矾砂、芒硝及硼砂区分开,并可将明矾正品与伪品区分开。

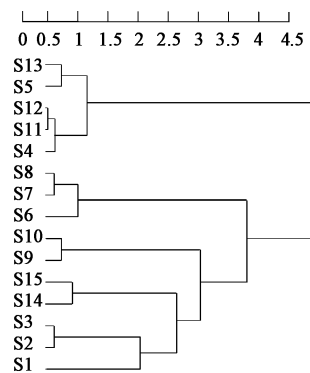


图 13 第一次聚类分析

Fig. 13 First cluster analysis result

本次聚类分析未将大青盐样品与秋石样品区分开,由上文可知,大青盐和秋石的主成分相似,故其图谱相似性高,峰位一致,仅峰强度上存在一定差异,导致本次聚类分析未将二者分开。

因此,对于大青盐和秋石原图谱进一步进行二次聚类,聚类结果见图 14。可见,第二次聚类分析能够将大青盐样品 S4, S5 和秋石样品 S11, S12 及

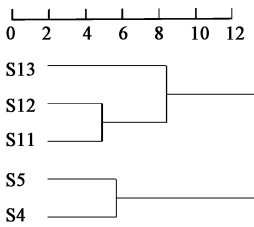


图 14 第二次聚类分析

Fig. 14 Second cluster analysis result

S13 准确区分开。

### 3 讨论

通过对明矾、大青盐、硼砂、芒硝、秋石及白矾砂 6 种白色结晶型矿物药系统鉴别可知,性状鉴别仅可区分部分外形完整且特征明显的药材,具有一定的局限性。而 XRD 图谱鉴别可直观地区分该 6 种矿物药,且区分效果明显,结果准确。聚类分析结果充分证明 XRD 图谱鉴别这 6 种矿物类中药的可行性。而对于鉴别主要成分相同的两类矿物药,如秋石与大青盐,则需要将性状鉴别与 XRD 鉴别相结合,充分发挥二者的优势,相互补充,相得益彰。

此外,在试验过程中还发现,在市售明矾中存在以铵明矾冒充中药明矾的充伪现象。铵明矾和中药明矾在性质和用途上具有较大差别<sup>[11]</sup>,铵明矾主要用于工业加工和净水方面,不可代替明矾作药用,故该充伪现象值得进一步考察。

### [参考文献]

- [ 1 ] 毕焕春. 矿物中药与临床[M]. 北京:中国医药科技出版社,1992:107.
- [ 2 ] 李时珍. 本草纲目(校点本). 上册[M]. 北京:人民卫生出版社,1982:655.
- [ 3 ] 卢长庆,杨凡,潘雪,等. 紫矾砂的炮制研究[J]. 中草药,1982,13(10):23.
- [ 4 ] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础[M]. 北京:冶金工业出版社,1990:131-148.
- [ 5 ] 黄胜涛. 固体 X 射线学(一)[M]. 北京:高等教育出版社,1985:197-224.
- [ 6 ] Harold P Klug, Leory E Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials [M]. 2nd Edition. New York: Wiley-Interscience publication,1974:505-553.
- [ 7 ] 杨建华. 中药 XRD 二阶指纹图谱方法学研究[D]. 成都:四川大学,2006.
- [ 8 ] 王丽娟,刘训红,丁玉华,等. 麋鹿角的 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱研究[J]. 中药材,2009,32(5):667-669.
- [ 9 ] 黄必胜,袁明洋,陈科力. X 射线衍射技术在矿物类中药鉴定中的研究进展[J]. 中国现代中药,2013,15(11):917-921.
- [ 10 ] 宋红儒,汤迎爽,康阿龙. 秋石本草考证[J]. 陕西中医,2012,33(10):1403-1404.
- [ 11 ] 谭维智. 铵明矾的合成[J]. 化工矿山技术,1991,20(2):59-60.

[责任编辑 顾雪竹]