

· 化学与分析 ·

基于 XRD, NIR 及拉曼光谱技术快速鉴别白矾、枯矾真伪

明晶¹, 陈龙^{1,2}, 姚琪¹, 曹艳¹, 陈科力¹, 黄必胜^{1*}

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

2. 南漳县人民医院, 湖北 襄阳 441500)

[摘要] **目的:**分析白矾、枯矾及其伪品的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD), 拉曼和近红外(Near Infrared, NIR)光谱特征与差异, 建立快速鉴别白矾、枯矾和常见伪品的新方法。**方法:**从不同药材市场购得白矾 9 批, 枯矾 5 批, 自制枯矾 2 批。采集以上样品的 XRD, NIR 和拉曼光谱, 归纳其光谱特征, 分析光谱明显差异。**结果:**明矾和其伪品铵明矾的 XRD, NIR 及拉曼光谱具有明显差异。在 XRD 图谱中, 铵明矾在 $2\theta = 14.56^\circ$ 处有 1 小峰, 正品白矾没有此峰; 在 NIR 光谱中, 铵明矾在 $4\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处有 1 特征峰, 而正品白矾无此峰; 在拉曼光谱中, 正品白矾在 $990\ \text{cm}^{-1}$ 处的最强峰发生分裂, $974\ \text{cm}^{-1}$ 处产生 1 中等强度尖峰, 而铵明矾无 $974\ \text{cm}^{-1}$ 峰, 以上差异可用于二者快速鉴别。此外, 正品枯矾 XRD 图谱具有 9 个明显特征峰($2\theta = 11.18^\circ, 21.88^\circ, 24.58^\circ, 31.42^\circ, 33.76^\circ, 38.25^\circ, 39.94^\circ, 50.24^\circ, 50.99^\circ$), NIR 光谱在 $7\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 和 $5\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 处有 2 个较为平缓的吸收峰, 可作为鉴别枯矾真伪的特征峰。**结论:**XRD, NIR 和拉曼光谱特征可共同用于白矾、枯矾及其伪品的准确鉴别; NIR 结合拉曼光谱技术能够为白矾及其炮制品的质控和快检提供快速准确的新方法。

[关键词] 白矾; 枯矾; 快速鉴别; X 射线衍射; 近红外光谱; 拉曼光谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)19-0071-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfx.2017190071

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170711.1420.074.html>

[网络出版时间] 2017-07-11 14:20

Rapid Identification of Alumen, Calcined Alumen and Their Counterfeits Based on XRD, NIR and Raman Spectroscopy

MING Jing¹, CHEN Long^{1,2}, YAO Qi¹, CAO Yan¹, CHEN Ke-li¹, HUANG Bi-sheng^{1*}

(1. Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Resource and Compound

Prescription, Ministry of Education, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China;

2. Nanzhang County People's Hospital, Xiangyang 441500, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze and identify Alumen, calcined Alumen and their counterfeits by using X-Ray diffraction (XRD), Near Infrared (NIR) and Raman spectroscopy technique. **Method:** Nine batches of Alumen and 5 batches of calcined Alumen were purchased from the market, and another 2 batches of calcined Alumen were prepared by ourselves. Their XRD, NIR and Raman spectra were collected, and their spectral characteristics and differences were analyzed. **Result:** There were significant differences between Alumen and its counterfeit Ammonium alum in XRD, NIR and Raman spectra. In XRD patterns, Ammonium alum had a peak at 14.56° , while Alumen had no such peak. In NIR spectra, Ammonium alum had a characteristic peak at $4\ 650$

[收稿日期] 20170421(010)

[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(201260523193)

[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:13476088345@163.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

cm^{-1} , while Alumen had no such peak. In Raman spectra, the strongest peak of Alumen at 990 cm^{-1} was split to produce a moderate intensity peak at 974 cm^{-1} , while Ammonium alum had no such peak at 974 cm^{-1} . The above differences could be used for the rapid identification of Alumen and its counterfeit Ammonium alum. Besides, calcined Alumen had 9 characteristic peaks ($2\theta = 11.18^\circ, 21.88^\circ, 24.58^\circ, 31.42^\circ, 33.76^\circ, 38.25^\circ, 39.94^\circ, 50.24^\circ$ and 50.99°) in XRD patterns and 2 absorption peaks ($7\ 000\text{ cm}^{-1}$ and $5\ 150\text{ cm}^{-1}$) in NIR spectra, which could be used as the characteristic peaksto identify the calcined Alumen and its counterfeit. **Conclusion:** XRD, NIR and Raman spectral characteristics could be used for the rapid identification of Alumen, calcined Alumen and their counterfeits. NIR combined with Raman spectra could provide a rapid and accurate method for the quality control and rapid identification of Alumen and its processed products.

[**Key words**] Alumen; calcined Alumen; rapid identification; XRD; NIR; Raman spectroscopy

白矾(Alumen)为临床常用的矿物药,由硫酸盐类矿物明矾石经加工提炼制成,主含有含水硫酸铝钾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 。其外用解毒杀虫,燥湿止痒;内服止血止泻,祛除风痰。枯矾为白矾的炮制品,临床主要用于收湿敛疮、止血化腐^[1]。

林瑞超^[2]收集了 32 批白矾和 38 批枯矾,通过理化及 XRD 方法鉴别,确定其中 24 批为铵明矾(含水硫酸铝铵 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$),34 批为铵明矾的炮制品。笔者前期研究也发现,市场上存在较多以铵明矾冒充白矾的现象^[3]。此外,乔婷婷等^[4]收集了 19 批白矾样品,其中 7 批为铵明矾。可见,市售白矾及其炮制品的掺伪现象较为严重。

粉晶 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术是 1 种针对固体粉末样品测试的现代分析方法^[5-6],通过对所得 XRD 图谱进行解析,可快速而准确地得知样品的矿物组成^[7],其测试结果可为其他分析技术的应用奠定基础。拉曼光谱技术基于光的非弹性散射,通过激光与物质的相互作用产生拉曼位移来提供分子振动的相关信息^[8]。近红外光谱(Near Infrared, NIR)技术是近年来发展迅速的 1 种快速分析技术,在矿物类中药研究中已得到成功的运用^[9-11]。本实验采用 XRD,拉曼及 NIR 技术 3 种现代分析技术对市售白矾、枯矾进行分析,归纳光谱特征及差异,并探讨上述 3 种技术的应用优劣,以建立白矾及其炮制品和常见伪品鉴别的快速分析方法,为矿物药快速检测技术的研究提供参考。

1 材料

X'PertPro 型 X 射线粉晶衍射仪(荷兰帕纳科公司),MID Jade 6.0 分析软件,Origin7.5 数据分析和绘图软件。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 CCD 阵列检测器,配光纤探头及 BWSpec4 光谱采集软件),MPA 傅里叶变换近红外光谱仪(德国布

鲁克光学仪器公司,配备固体积分球漫反射附件),OPUS 7.5 光谱采集和处理软件(德国布鲁克光学仪器公司)。

从不同药材市场购得共 9 批白矾样品及 5 批枯矾样品,所有样品均经湖北中医药大学生药教研室陈科力教授依据性状、理化及 XRD 进行鉴别,样品信息及鉴别结果见表 1。另购入化学试剂含水硫酸铝钾(分析纯)和含水硫酸铝铵(分析纯)各 1 批,并按照 2015 年版《中国药典》收载白矾的炮制方法^[1]制备得到炮制品。

表 1 白矾、枯矾样品信息

Table 1 Sample information of Alumen and calcined Alumen

样品编号	样品名	批号	生产厂家或收集地点	鉴别结果
S1	白矾	14090401	西安万寿路药材市场	正品白矾
S2	白矾	15042002	江西樟树中药材专业市场	伪品白矾
S3	白矾	14092010	禹州中药材专业市场	伪品白矾
S4	白矾	13051001	安国中药材专业市场	伪品白矾
S5	白矾	14090402	西安万寿路药材市场	伪品白矾
S6	白矾	13051002	安国中药材专业市场	伪品白矾
S7	白矾	14092011	禹州中药材专业市场	伪品白矾
S8	白矾	15042003	江西樟树中药材专业市场	伪品白矾
S9	白矾	15090301	湖北九州通医药集团	伪品白矾
S10	含水硫酸铝钾	150129	国药集团化学试剂有限公司	正品白矾
S11	含水硫酸铝铵	141114	国药集团化学试剂有限公司	伪品白矾
S12	含水硫酸铝钾煨品	20161201*	自制	正品枯矾
S13	含水硫酸铝铵煨品	20161201*	自制	伪品枯矾
S14	枯矾	13051005	安国中药材专业市场	伪品枯矾
S15	枯矾	14090403	西安万寿路药材市场	伪品枯矾
S16	枯矾	15042003	亳州中药材专业市场	伪品枯矾
S17	枯矾	13041001	荷花池中药材专业市场	伪品枯矾
S18	枯矾	13061701	重庆市解放路药材专业市场	伪品枯矾

注: * 为制备日期。

2 方法与结果

2.1 XRD 图谱采集及分析

2.1.1 XRD 图谱采集 分别取表 1 药材样品粉碎,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 α 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 $^\circ$, RS = 0.3 mm。连续扫描方式, 扫描速度 8 $^\circ$ min $^{-1}$, 2 θ 分辨率为 0.02 $^\circ$ 。扫描范围为 3 $^\circ$ ~ 65 $^\circ$, 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 XRD 分析图谱。

2.1.2 白矾 XRD 图谱分析 S1 ~ S11 的 XRD 图谱见图 1, 利用 Jade 6.0 数字信号处理技术对图谱分别进行寻峰处理, 根据衍射峰的峰位和相对强度在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 卡片库”中进行物相检索, 结果显示样品 S1 及含水硫酸铝钾试剂 S10 的主要物相为含水硫酸铝钾 [KAl(SO $_4$) $_2$ · 12H $_2$ O] (较强特征峰 2 θ = 12.70 $^\circ$, 16.38 $^\circ$, 17.95 $^\circ$, 20.74 $^\circ$, 22.01 $^\circ$, 24.35 $^\circ$, 27.51 $^\circ$, 32.15 $^\circ$), 故样品 S1 为正品。采用相同方法对其他样品进行分析, 样品 S2 ~ S9 及含水硫酸铝铵试剂 S11 主要物相均为含水硫酸铝铵 [NH $_4$ Al(SO $_4$) $_2$ · 12H $_2$ O] (较强特征峰 2 θ = 12.62 $^\circ$, 14.56 $^\circ$, 16.28 $^\circ$, 17.83 $^\circ$, 20.61 $^\circ$, 21.86 $^\circ$, 24.18 $^\circ$, 27.33 $^\circ$), 故样品 S2 ~ S9 均为伪品。含水硫酸铝钾和含水硫酸铝铵的 XRD 图谱虽整体相似度较高, 但存在 1 处明显差异, 即含水硫酸铝铵在 2 θ = 14.56 $^\circ$ 处有 1 小峰, 含水硫酸铝钾在此处无峰, 可将 2 θ = 14.56 $^\circ$ 作为二者 XRD 鉴别特征峰。此外, 2 θ = 12.70 $^\circ$, 24.35 $^\circ$ 处, 含水硫酸铝钾的衍射峰相对强度较含水硫酸铝铵的弱。

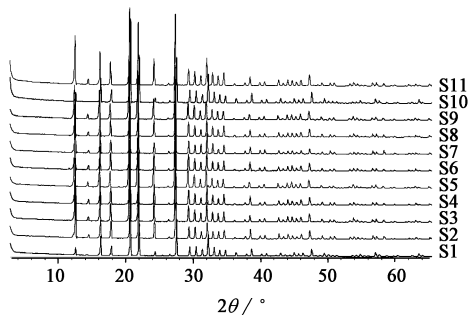


图 1 白矾样品 XRD 光谱
Fig. 1 XRD patterns of S1-S11

2.1.3 枯矾 XRD 图谱分析

枯矾样品 S12 ~ S17 的 XRD 图谱见图 2。物相检索结果显示, 由含水硫酸铝钾炮制得到的煨品 S12 的物相为硫酸铝钾 [KAl(SO $_4$) $_2$] (2 θ = 11.18 $^\circ$, 21.88 $^\circ$, 24.58 $^\circ$, 31.42 $^\circ$, 33.76 $^\circ$, 38.25 $^\circ$, 39.94 $^\circ$, 50.24 $^\circ$, 50.99 $^\circ$), 为正品枯矾。由含水硫酸铝铵炮制得到的煨品 S13 的物相为硫酸铝铵 [NH $_4$ Al(SO $_4$) $_2$] (2 θ = 10.78 $^\circ$, 15.31 $^\circ$, 24.32 $^\circ$, 25.57 $^\circ$, 30.76 $^\circ$, 38.09 $^\circ$), 为伪品。市售样品 S14 主要物相为含水硫酸铝铵和硫酸铝铵; S15 主要物相为石膏 (2 θ = 11.72 $^\circ$, 20.82 $^\circ$, 29.53 $^\circ$), 碳酸钙 (2 θ = 29.53 $^\circ$, 36.14 $^\circ$, 39.54 $^\circ$), 白云石 (2 θ = 31.05 $^\circ$, 41.23 $^\circ$, 47.63 $^\circ$) 等; S16 ~ S18 图谱较为相似, 主要物相均为绿泥石-蛇纹石 (2 θ = 6.29 $^\circ$, 12.53 $^\circ$, 25.14 $^\circ$), 石膏, 滑石 (2 θ = 9.53 $^\circ$, 28.70 $^\circ$) 等。可见, 除了 S12, 其余 6 批枯矾均为伪品。

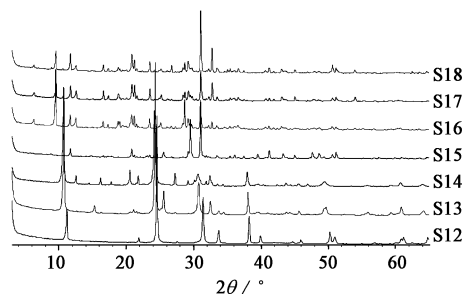


图 2 枯矾样品 XRD 光谱
Fig. 2 XRD patterns of calcined Alumen

2.2 NIR 图谱采集及分析

2.2.1 NIR 光谱采集 样品粉碎并过 60 目筛, 分别取 5 g 置于样品杯中, 采用积分球漫反射测试模式扫描近红外光谱。光谱扫描范围为 4 000 ~ 12 000 cm $^{-1}$, 扫描次数 64 次, 仪器分辨率为 8 cm $^{-1}$ 。每个样品重复扫描 3 次, 取平均光谱作为该样品的分析光谱。

2.2.2 白矾 NIR 光谱分析 S1 ~ S11 的 NIR 光谱见图 3。由图可知, 含水硫酸铝钾 S10 和含水硫酸铝铵 S11 图谱具有部分相同的特征, 二者均在 9 000 ~ 8 000 cm $^{-1}$ 有宽而弱的吸收峰, 在 6 740 cm $^{-1}$ 附近有 1 小弱峰, 在 5 040 cm $^{-1}$ 有 1 中等强峰, 该峰为结晶水的特征峰。二者主要差异表现在: 含水硫酸铝铵在 4 650 cm $^{-1}$ 处有 1 个与水峰 5 040 cm $^{-1}$ 强度相当的吸收峰, 而含水硫酸铝钾无此峰。此峰由铵明矾中铵离子的 N-H 键振动产生^[12-13]。样品 S1 ~ S9 中, 仅样品 1 与含水硫酸铝钾光谱特征相同, 无 4 650 cm $^{-1}$ 处吸收峰, 其他样品 NIR 特征与含水硫酸铝铵相同, 在 4 650 cm $^{-1}$ 处具有特征峰。可以将

4 650 cm^{-1} 作为鉴别正品白矾和铵明矾的特征峰。

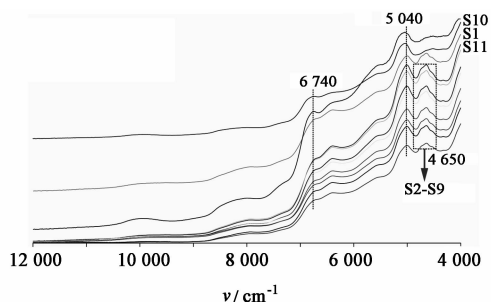


图 3 白矾样品 NIR 光谱
Fig. 3 NIR spectra of S1-S11

2.2.3 枯矾 NIR 光谱分析 枯矾样品 S12 ~ S18 的 NIR 光谱见图 4, 可见正品 S12 仅在 7 000 cm^{-1} 和 5 150 cm^{-1} 处出现 2 个较为平缓的吸收峰, 而 S13 在 6 450 cm^{-1} 出现 1 尖峰, 在 4 998, 4 890, 4 757, 4 635 cm^{-1} 出现 4 个吸收峰, 这 4 个峰峰型尖锐, 强度较大, 可作为鉴别正品枯矾和铵明矾炮制品的特征峰。而 S14 与 S13 类似, 在 6 450 cm^{-1} 处有 1 弱尖峰, 在 5 004 cm^{-1} 有 1 峰呈分裂趋势, 在 4 747 cm^{-1} 和 4 636 cm^{-1} 出现双峰。伪品 S15 ~ S18 与正品枯矾 NIR 光谱具有明显差异, 出现了正品没有的 4 602 cm^{-1} 峰, 且 S16 ~ S18 在 7 184 cm^{-1} 出现了正品没有的尖峰, 此峰为滑石的特征吸收峰^[14], NIR 分析结果与 XRD 物相解析结果相符。

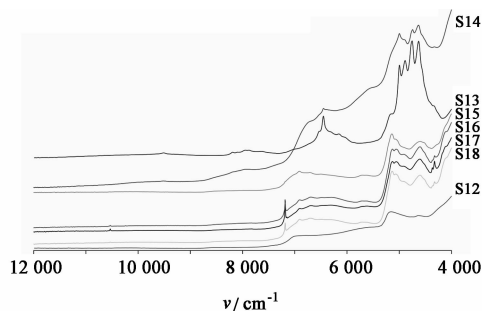


图 4 枯矾样品 NIR 光谱
Fig. 4 NIR spectra of calcined Alumen

2.2.4 白矾炮制过程的近红外光谱变化 取 S10 样品适量, 均分 4 份, 分别置于坩埚中, 依次编号 S10-1 ~ S10-4。照明煅法同时对 4 份样品炮制, 煅烧开始至坩埚内的样品部分液化时 (此时样品温度约 85 $^{\circ}\text{C}$), 取出 S10-1; 煅烧至样品全部液化时 (此时样品温度约 110 $^{\circ}\text{C}$), 取出 S10-2; 煅烧至液化后又部分失水干燥时 (此时样品温度约 135 $^{\circ}\text{C}$), 取出 S10-3; 煅烧至液化后又完全干燥时 (此时炮制完全, 样品温度约 180 $^{\circ}\text{C}$), 取出 S10-4。各煅烧样品自然冷却后采集近红外光谱, 见图 5。白矾煅烧得到枯

矾过程中 NIR 光谱特征变化明显, 主要表现在, 整体上看, 随着炮制程度的加深, 光谱基线漂移逐渐减弱。局部而言, 在 5 100 cm^{-1} 附近的水峰随着炮制程度的加深, 峰强度逐渐减弱, 峰型的对称性逐渐变差, 峰位从 5 040 cm^{-1} 左移至 5 150 cm^{-1} ; 同时 6 755 cm^{-1} 处的特征峰亦在炮制过程中逐渐左移至 7 000 cm^{-1} 附近。上述观测到的 NIR 特征变化可为后期设计白矾炮制过程在线监测系统奠定理论基础。

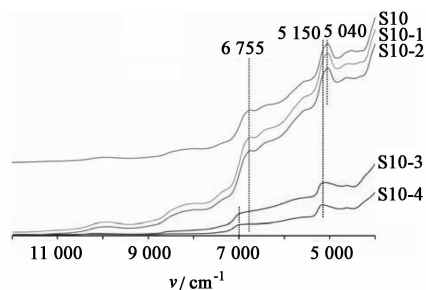


图 5 白矾炮制过程 NIR 光谱
Fig. 5 NIR spectra of Alumen in the process of calcination

2.3 拉曼光谱采集及分析

2.3.1 拉曼光谱采集 拉曼光谱仪激发光源 785 nm, 光谱测量范围 2 700 ~ 65 cm^{-1} , 激光功率 300 mW, 1.5 m 光纤探头, 激光强度 70%, 扫描时间 3 000 ms (根据所得拉曼光谱强度适当调整)。取样品粉末置于样品杯中压实, 将探头轻抵粉末表面采集光谱。每批样品采集 3 次求平均后进行 Savitzky-Glay 平滑, 即得样品分析光谱。

2.3.2 白矾拉曼光谱分析 样品 S1 ~ S5 及试剂 S10, S11 的拉曼特征见图 6。可见含水硫酸铝钾 S10 和含水硫酸铝铵 S11 拉曼特征具有以下相似点: 二者均在拉曼位移 1 132, 616, 456 cm^{-1} 处有 3 个小尖峰, 在 190 ~ 90 cm^{-1} 处有 4 个连续小峰, 在 990 cm^{-1} 处有 1 尖锐的最强峰。二者差异表现在, 含水硫酸铝钾在 990 cm^{-1} 处的最强峰峰发生分裂, 在 974 cm^{-1} 处产生 1 中等强度尖峰, 而含水硫酸铝铵最强峰不分裂, 无 974 cm^{-1} 峰。样品 S1 ~ S5 中, S1 与含水硫酸铝钾特征相同, 有 974 cm^{-1} 峰, S2 ~ S5 与含水硫酸铝铵特征相同。

图 7 为白矾样品 S6 ~ S9 的拉曼光谱, 该 4 批样品在拉曼位移 < 1 100 cm^{-1} 的范围与含水硫酸铝铵特征类似, 且 XRD 图谱分析亦表明这些样品主要成分均为含水硫酸铝铵。但在拉曼位移 > 1 100 cm^{-1} 的范围, S6 ~ S9 的拉曼特征异常, 有较强杂质峰。结合 XRD 分析可得, 样品 S6 ~ S9 XRD 峰均有微小左移, 可能与样品晶格中掺有的杂质如稀土元素有

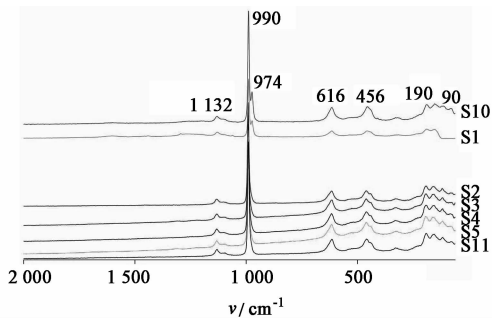


图 6 S1 ~ S5 及 S10, S11 的拉曼光谱
Fig. 6 Raman spectra of S1-S5 and S10, S11

关^[15-16]。这说明 S6 ~ S9 为杂质相对较多的铵明矾,且杂质具有较强的拉曼吸收,这可能与制备原料、工艺等因素有关。

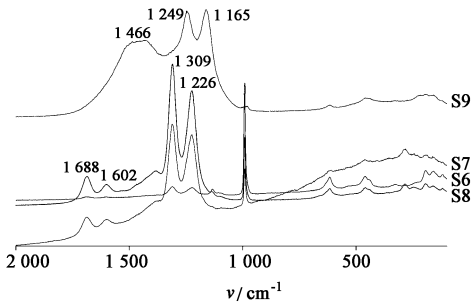


图 7 S6 ~ S9 拉曼光谱
Fig. 7 Raman spectra of S6-S9

2.3.3 枯矾拉曼光谱分析 枯矾拉曼光谱见图 8,可见正品枯矾 S12 的拉曼光谱相较于生品产生了较大变化,最明显的变化表现在白矾光谱的最强峰 990 cm^{-1} 和次强峰 974 cm^{-1} 在枯矾中消失,枯矾出现了白矾没有的 1076 cm^{-1} 峰,此外, 700 cm^{-1} 以下谱段的峰在枯矾光谱中变得尖锐并产生了一定位移。值得注意的是, S12 和 S13 的拉曼光谱差异并不大,都有 7 个特征峰: $1076, 654, 610, 484, 316, 280, 170\text{ cm}^{-1}$ 。这说明,拉曼光谱可能不适用于白矾和铵明矾的炮制品的鉴别。S14 的拉曼光谱既包含了含水硫酸铝铵的峰,又出现了硫酸铝铵的峰,结合上文 NIR 特征, S14 在 $5050 \sim 4500\text{ cm}^{-1}$ 谱段内呈现由生品的 2 个峰分裂为煨品的 4 个峰的趋势,说明了 S14 由铵明矾炮制所得,但炮制不彻底。S15 ~ S18 的拉曼光谱与正品枯矾差异明显,均不含有正品的特征峰。

3 讨论

依据本文对白矾及其炮制品的快速鉴别研究发现, XRD, NIR 及拉曼光谱在鉴别矿物药时,具有各自的优缺点。

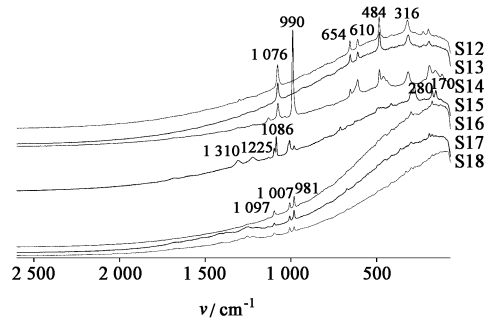


图 8 枯矾的拉曼光谱
Fig. 8 Raman spectra of calcined Alumen

XRD 图谱主要反映物质的晶体结构信息,由于含水硫酸铝钾和含水硫酸铝铵的晶体结构一样,只是铵离子替代了钾离子的位置,故其 XRD 谱峰较为相似,仅存在个别峰的差异;但 XRD 峰型尖锐、无重叠,且能直接解析矿物组成,从而准确判断物质组成。

NIR 具有采集方便,快速无损的优点,实验发现白矾生品和炮制品 NIR 图谱差异较大,炮制过程图谱变化明显,可利用光纤探头实现炮制过程的在线监测。但是,正品白矾和铵明矾的 NIR 图谱吸收峰重叠严重,特征峰不尖锐,不便于直接对比鉴别。后期课题组考虑收集大量样品,结合化学计量学方法建立二者快速鉴别模型。

拉曼光谱技术与 NIR 技术类似,均具有采集方便,测试快速的优点。相较于 NIR 光谱,白矾的拉曼光谱具有峰型尖锐,特征峰明显的优点,可通过观察图谱快速区分真伪。然而,对于正品枯矾和铵明矾炮制品,他们的拉曼光谱没有明显差异,拉曼光谱可能不适用于白矾和铵明矾的炮制品的鉴别。

XRD, NIR 及拉曼光谱等现代分析技术,在一定程度上能弥补传统鉴别方法的不足,但单一的鉴别方法具有一定的局限性,故应结合上述 3 种方法的优点,建立矿物药系统鉴别方法,保证鉴别结果的准确性。

实验收集的市售 9 批白矾样品中仅 1 批为正品,其他均为含水硫酸铝铵,可见白矾药材销售和使用过程中质量问题严重。造成该质量问题的主要原因在于含水硫酸铝铵合成成本较低,售价便宜,且二者性状特征一致,理化性质类似,鉴别困难。市售枯矾亦存在严重的掺伪现象,除了用硫酸铝铵冒充枯矾以外,还存在以其他白色矿物药粉末冒充、掺伪的现象,常见如滑石、石膏等(S15 ~ S18)。白矾、枯矾的质量问题应得到广泛重视,本研究为其真伪鉴别和质量控制提供了参考,并为其现场快检提供了新方法。

[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: 108.
- [2] 林瑞超. 矿物药检测技术与质量控制[M]. 北京:科学出版社, 2013:685-708.
- [3] 明晶,陈龙,陈科力,等. 白矾、硼砂等6种白色结晶矿物药鉴别[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016,22(20): 33-38.
- [4] 乔婷婷,刘圣金,林瑞超,等. 基于ICP-OES/MS技术的白矾及其伪品铵明矾的无机元素差异性分析[J]. 中药材, 2016, 39(11): 2464-2470.
- [5] 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.
- [6] 黄胜涛. 固体X射线学(一)[M]. 北京:高等教育出版社,1985:197-224.
- [7] 明晶,曹艳,雷咪,等. 矿物药青礞石、金礞石和金精石XRD图谱鉴别[J]. 中药材,2016,39(1):48-52.
- [8] 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):2173-3176.
- [9] 陈科力,陈龙. 矿物类中药的近红外光谱鉴别方法[J]. 中南民族大学学报:自然科学版,2014,33(4): 52-56.
- [10] 陈龙,袁明洋,陈科力. 常见矿物药近红外漫反射光谱特征归纳与分析[J]. 中国中药杂志,2016, 41(19): 3528-3536.
- [11] 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):35-3561.
- [12] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 2版. 北京:中国石化出版社,2007:31.
- [13] 修连存,郑志忠,俞正奎,等. 近红外光谱分析技术在蚀变矿物鉴定中的应用[J]. 地质学报,2007, 81(11):1584-1590.
- [14] Petit S, Martin F, Wiewiora A, et al. Crystal-chemistry of talc: a near infrared (NIR) spectroscopy study[J]. Am Mineral,2004,89(2/3):319-326.
- [15] 张惠芬,曹俊臣. 天然萤石的喇曼光谱和发光谱研究[J]. 矿物学报,1996,16(4):394-402.
- [16] 陈龙,雷咪,黄必胜,等. 紫石英的X射线衍射与拉曼光谱鉴别[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(19): 42-47.

[责任编辑 顾雪竹]