

六种钙类矿物药元素谱的 X 射线荧光光谱法无标样分析

孙琳, 梁鹏晨, 严铸云*, 彭镰心, 陈新, 李小翠

(成都中医药大学药学院, 中药材标准化省部共建教育部重点实验室,
四川省中药资源系统研究与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 成都 611137)

[摘要] 目的:检测 6 种钙类矿物药的元素谱,尝试建立一种粉末状矿物药快速分析和同质性评价的方法。方法:将石膏、钟乳石、花蕊石、紫石英、龙骨、石燕药材粉碎至 200 目粉末后压片制样,应用 X-射线荧光光谱仪的无标样分析方法,从氧到铀元素范围内进行元素谱扫描;以 K, L, M 谱线强度的平方根为纵坐标, 2θ 角为横坐标,将匹配后的元素标在图谱上,直观表征矿物药元素谱信息。结果:从 6 种钙类矿物药中共检出 Al, Ca, Er, F, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, O, P, Rb, S, Si, Sr, Ti, W, Y, Zr, Zn, Re, Ba 共 25 种元素;同种矿物药的元素谱较稳定,不同品种间差异明显,其中 Ca, F, O, P, S, Si 等元素的含量变化较大, Al, Er, Fe, Ga, K, Mo 等变化较小;性状特征不符合的 3 份石膏和 1 份紫石英,其含量也不符合 2015 年版《中国药典》要求。结论:X 射线荧光光谱法具有操作简单,多元素同时分析、绿色环保等优势,能快速、简便获得矿物药的元素谱信息,可用于粉末状矿物药同质性分析和鉴别。

[关键词] 钙类矿物药;元素谱;X 射线荧光光谱;无标分析

[中图分类号] R284.1;R931.76;R2-031;R22 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)09-0070-07

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20180919

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180213.1018.005.html>

[网络出版时间] 2018-02-13 20:02

Standard-less Analysis of Six Kinds of Calcium Mineral Drug Elements by X-Ray Fluorescence Spectrometry

SUN Lin, LIANG Peng-chen, YAN Zhu-yun*, PENG Lian-xin, CHEN Xin, LI Xiao-cui

(Key Laboratory of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources in Sichuan Province-Key Laboratory Breeding Base of Co-founded by Sichuan Province and Ministry of Science and Technology, Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal Medicine Under Ministry of Education, School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China)

[Abstract] **Objective:** To study the element spectra of six kinds of calcium mineral drugs, in order to establish a rapid and environmental friendly analytical method to identify the authenticity and quality of mineral drugs powder, including the similar composition samples. **Method:** In this experiment, samples of Gypsum Fibrosum, Stalactitum, Ophicalciturum, Fluoritum, Os Draconis and Spirifer were crushed to 200-mesh powder. Afterwards the samples were pressed into directly pellets, and determined by X-ray fluorescence standard-less quantitative analysis method. All of the samples were measured within the scope of elements from oxygen to uranium. A method for characterizing the spectral characteristics of mineral elements were established, with the square root of K, L, M line intensity as the vertical coordinate and 2θ angle as the horizontal coordinate. The

[收稿日期] 20170925(022)

[基金项目] 四川省科技人才培养基金(KD20140816)

[第一作者] 孙琳,在读硕士,从事中药品质与资源应用研究, E-mail:sundachong@qq.com

[通信作者] *严铸云,博士,教授,博士生导师,从事中药资源与鉴定研究, Tel:028-61800231, E-mail:cldtmyan@126.com

matched element spectral line coordinates were drawn on the spectra, so as to visually identify the elemental characteristics of medicinal materials. **Result:** From the six kinds of calcium mineral drug, 25 elements, namely Al, Ca, Er, F, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, O, P, Rb, S, Ba, Si, Sr, Zr, Ti, W, Y, Zn and Re, were detected. The element spectra of the same kind calcium mineral drugs were relatively stable, the element spectra of different medicinal materials were obviously different. Among them, the content of Ca, F, O, P, S, Si varied widely, with small changes in Al, Er, Fe, Ga, K, Mo. The content of three Gypsum Fibrosum samples and one Fluoritum sample did not meet the requirement of 2015 edition *Chinese Pharmacopoeia*. **Conclusion:** Compared with other methods, X-ray fluorescence spectrometry has the advantages of simple operation, simultaneous analysis of multi-elements and environmental friendliness. It can quickly and easily obtain the elements spectra information of mineral drugs and identify the homogeneity of mineral drug powder.

[**Key words**] calcium mineral drug; element spectrum; X-ray fluorescence; standard-less quantitative analysis method

矿物药是中医临床不可缺少的药物,早在《五十二病方》中就记载了朱砂、雄黄、硝石等 20 余种矿物药,《神农本草经》记载有 46 种矿物药^[1]。目前国内各级药品标准收录的矿物药有 122 种,其中《中国药典》(2015 年版)收录 24 种。迄今,大部分矿物药的主要成分已探明^[2],每种矿物药主要包括了几种到十几种化学元素^[3]。随着现代分析技术的发展,能够发现的矿物药微量元素种类逐渐增多^[4]。矿物药的形成受地质作用影响较大,导致不同产地的矿物药在成分、结构和形态上都有细微的差异^[5]。可见,获得矿物药中元素的整体信息,对保证其安全性和有效性具有重要意义。

目前,矿物药元素定量分析常用原子荧光光度法、原子吸收光谱和电感耦合等离子体质谱^[6]进行检测,灵敏度高、精密度好,但对前处理要求高、周期较长,分析费用高,获得的元素信息有限^[7-9]。X 射线衍射分析和电子探针技术属微区或微量分析,对分析样品表面的均质性要求高,常用于矿物的物相或成分分析^[10]。此外,红外光谱、拉曼光谱、热分析技术等常用于矿物药的快速鉴别,但合理选择特征谱段有一定难度,需结合其他方法对比分析^[11-13]。X-射线荧光(X-ray fluorescence, XRF)光谱法具有制样简单、分析速度快、分析元素范围宽、稳定性好、环境污染小等优点^[14],常用于对岩矿、药材和土壤,以及各种材料元素含量测定^[15-19],但将其应用于矿物药元素谱的研究报道较少。

本研究采用 XRF 无标样粉末压片分析方法,以石膏、钟乳石、花蕊石、龙骨、石燕、紫石英 6 种钙类矿物药为研究对象,获取从氧到铀元素范围内的元素谱信息,通过 Origin Lab 8.0 软件处理绘制成连续的元素光谱扫描图,直观比较其异同。为进一步建

立一种矿物药同质性评价和快速鉴别方法提供实验依据。

1 材料

AXS S8 TIGER 型波长色散型 X 射线荧光光谱仪(德国 Bruker),A5-40T 型自动粉末压片机(绍兴东晶机械仪器设备有限公司),A5-04ZT 型振动磨(绍兴东晶机械仪器设备有限公司),JA5003 型电子天平(上海良平仪器仪表有限公司),PCD-E3000 智能型电热恒温鼓风干燥箱(上海琅环实验设备有限公司)。

P10 气体(泰宇气体有限责任公司),硼酸(成都科龙化工试剂厂,批号 2017032001),无水乙醇(成都科龙化工试剂厂,批号 2017031301)。试验样品花蕊石、紫石英、龙骨、石燕、钟乳石、石膏从不同药材市场收集,均经成都中医药大学严铸云教授鉴定,样品来源和鉴定结果见表 1。留样保存于中药材标准化教育部重点实验室。

2 方法与结果

2.1 样品制备 参考文献[20-23]方法,略加改进。即取适量样品用流水冲洗,去除表面附着的杂质后,晾干。用振荡磨将样品粉碎至 200 目,置样品粉末于 60 ℃ 烘箱中,干燥 2 h,称取 4 g 样品置模具中,用硼酸镶边、垫底,加压 30 000 kg 保持 20 s,压制直径 34 mm 的圆形样片。每样品平行制作 3 个样片,在样片非测量面书写编号,放入自封袋中,置干燥器内保存,待测。

2.2 样品测定 将样片置于专用样品杯中并固定,放入仪器测量位;输入样品相关信息:无标样分析、粉末压片、真空模式和 Best Detection-28 mm;对样品进行逐一测量,测试完后用 Spectra Plus 软件评估测量结果。取其测量平均值作为组分含量。各元素测

表 1 6 种钙类矿物药的样品来源

Table 1 Source of six kinds of calcium mineral drug

编号	药材名称	原矿物	产地	收集地	收集时间	鉴定结果
Hrs-1	花蕊石	蛇纹大理岩	河北	河北安国药市	2017 年 4 月	Ophicalciturum
Hrs-2	花蕊石	蛇纹大理岩	河北	成都荷花池药市	2016 年 8 月	Ophicalciturum
Hrs-3	花蕊石	蛇纹大理岩	陕西	成都荷花池药市	2017 年 4 月	Ophicalciturum
Zsy-1	紫石英	萤石	四川	成都荷花池药市	2017 年 4 月	Fluoritum
Zsy-2	紫石英	萤石	山西	河北安国药市	2017 年 4 月	Fluoritum
Zsy-3	紫石英	萤石(碎块状)	山东	广西玉林药市	2017 年 3 月	伪品
Lg-1	龙骨	动物化石	宁夏	广州清平药市	2017 年 5 月	Os Draconis
Lg-2	龙骨	动物化石	陕西	成都荷花池药市	2016 年 7 月	Os Draconis
Lg-3	龙骨	动物化石	甘肃	成都荷花池药市	2016 年 7 月	Os Draconis
Sy-1	石燕	动物化石	四川	成都荷花池药市	2016 年 8 月	Spirifer
Sy-2	石燕	动物化石	湖南	广州清平药市	2017 年 5 月	Spirifer
Sy-3	石燕	动物化石	四川	成都荷花池药市	2016 年 7 月	Spirifer
Zrs-1	钟乳石	方解石	河北	河北安国药市	2017 年 4 月	Stalactitum
Zrs-2	钟乳石	方解石	甘肃	广州清平药市	2017 年 5 月	Stalactitum
Zrs-3	钟乳石	方解石	四川	成都荷花池药市	2017 年 4 月	Stalactitum
Sg-1	石膏	石膏(碎块)	河北	河北安国药市	2017 年 4 月	含杂质
Sg-2	石膏	石膏(表面红褐色)	四川	成都荷花池药市	2016 年 8 月	含杂质
Sg-3	石膏	石膏	湖北	成都荷花池药市	2017 年 4 月	Gypsum Fibrosum

注:产地由商家提供。

量条件见表 2。

表 2 XRF 元素测量条件

Table 2 Measurement conditions for elements by XRF

扫描段	晶体	探测器	过滤片	2θ 角度范围/(°)	元素范围	电压 /kV	电流 /mA
1	LiF200	SC	Cu(200 μm)	3.4 ~ 24.6	Rb ~ Sm	50	20
2	LiF200	FC	None	5.6 ~ 76	Ni ~ U	50	10
3	LiF200	SC	Al(500 μm)	34.3 ~ 54.6	Co ~ Dy	50	20
4	LiF200	FC	None	71.3 ~ 142.1	K ~ V	50	20
5	XS-55	FC	None	17 ~ 54.4	O ~ Mg	30	33
6	PET	FC	None	50 ~ 114	Si ~ Cl	30	33
7	PET	FC	None	120 ~ 148	Al	30	33

2.3 精密度试验 取样品 Zsy-1 11 份,按 2.1 项下方法制备 11 个样片,逐一进行测定。以样品中各组分含量的 RSD 评价其方法精密度,结果见表 3。除去异常值,各元素 RSD 均 < 15%,符合 DZ/T 0130.3-2006^[24]的技术要求。

2.4 准确性试验 XRF 无标样分析软件常用于盲样的分析,其结果准确与否往往无法验证。可采用 Spectra Plus 软件提供的康普顿比率进行准确性判

表 3 紫石英样品中各元素精密度试验

Table 3 Results of precision test of Fluoritum

元素	质量分数	RSD
Al	0.402	9.2
Ca	43.871	3.9
F	41.601	10.8
Fe	0.517	8.1
K	0.664	4.8
Mg	0.651	7.7
Mn	0.034	10.5
P	0.060	7.1
Rb	0.009	9.0
Re	0.042	10.44
S	0.011	6.7
Si	1.640	5.2
Sr	0.086	7.9
Ti	0.047	10.43
Zr	0.021	5.9

断,即通过样品中各元素的浓度计算出理论康普顿线强度,将这个理论强度与实测强度进行比较。比率 > 1,说明样品的平均原子序数偏小,即这次分析

的基体偏轻;比率 < 1, 说明样品的平均原子序数偏大, 即基体偏重。当比率在 1 ± 0.3 之间, 即康普顿比率越接近 1, 说明分析结果越可靠^[25-26]。本实验将石膏、龙骨、紫石英样品测试完成后, 归一化计算康普顿比率 (Compton Ratio)。其康普顿线比率为 0.729 ~ 0.844, 表明该实验准确性较高, 测定结果与

样品实际成分和含量较接近。

为了进一步验证其准确性, 选取有证标准物质石膏 (GBW03111a) 和紫石英 (GBW07252) 按照本法进行测定, 结果见表 4。本法结果与标准物质证书认定值基本一致, 但部分低含量成分未能检出。

表 4 紫石英和石膏的测定结果准确度考察 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 4 Accuracy of results of Fluoritum and Gypsum Fibrosum ($\bar{x} \pm s, n=3$)

种类	成分	标准认定值	XRF 测定值	种类	成分	标准认定值	XRF 测定值
紫石英	CaF ₂	92.57 ± 0.16	90.69	石膏	SiO ₂	0.630 ± 0.040	0.52
	SiO ₂	6.84 ± 0.06	5.60		Al ₂ O ₃	0.140 ± 0.140	0.13
	P	0.002 4 ± 0.000 2	-		Fe ₂ O ₃	0.110 ± 0.020	0.12
	S	0.043 ± 0.02	0.022		CaO	32.300 ± 0.040	36.61
	CaCO ₃	0.02	-		MgO	2.470 ± 0.080	2.68
	Fe ₂ O ₃	0.124 ± 0.006	0.119		K ₂ O	0.026 ± 0.003	0.03
	K ₂ O	0.029 ± 0.002	0.030		Na ₂ O	0.014 ± 0.004	-
	Na ₂ O	0.006 ± 0.001	-		TiO ₂	0.010 ± 0.001	-
			SO ₃		40.720 ± 0.130	39.81	

说明: “±”后的数据为不确定度, “-”表示未能检出。

2.5 元素谱的分析 使用 Origin Lab 8.0 进行绘图分析, 以 K, L, M 谱线强度的平方根为纵坐标, 2θ 角度为横坐标^[27], 将匹配后的谱线标识在共有峰和差异峰的上, 得到 XRF 光谱图。从图 1 可见, 紫石英掺伪品 (Zsy-3) 中 K, Al 元素的谱线强度明显高于其余 2 份紫石英样品和萤石标样; 石膏标样中 K, Al, F, Si 元素和 S Kβ 线的谱线强度高于石膏药材样品; 龙骨样品中的 P 元素谱线强度明显高于其他 5 种钙类矿物药; 不同药材中不仅元素存在差异, Kα/Kβ 值也存在差异, 如 Ca 是这 6 种药材的主元素, 但 Kα₁/Kβ₁ 值存不同, 通过这些特征就可以区别不同的药材。

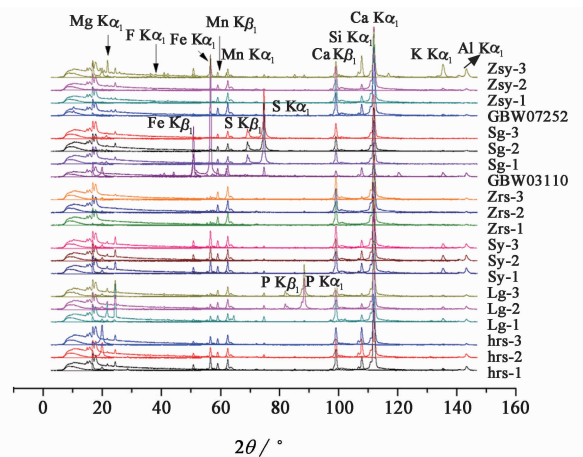


图 1 6 种钙类矿物药的扫描光谱

Fig. 1 Scan image of six kinds of calcium mineral drug

采用 Spectra Plus 无标样分析获得样品中各元素的含量, 结果见表 5。由表可见, 从 6 种钙类矿物药中共检测出 Al, Ca, Er, F, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, O, P, Rb, S, Si, Sr, Ti, W, Y, Zr, Zn, Re, Ba 25 种元素。正品紫石英中检出 12 种元素, 以 Ca, F, O 含量较高, Ca, O, F, S 变化大, 伪品 (Zsy-3) 中检测出了 25 种元素; 石膏中共检测出 10 种元素, 以 Ca, O, S 含量较高, Al, F, K, Si 的变化大; 钟乳石中共检测出 11 种元素, 以 Ca, O 含量较高, Al, Fe, Mg, S, Si, Sr, P 的变化大; 花蕊石中共检测出 16 种元素, 以 Ca, O 含量较高, Al, Fe, Si 的变化较大; 龙骨中共检测出 16 种元素, 以 Ca, O, P 含量较高, Fe, Mn, Si, Zr

的变化较大; 石燕中共检测出 16 种元素, 以 Ca, O, Fe, Si 含量较高, Fe, Si 的变化较大。可见, 钙类矿物药中 Ca, F, O, P, S, Si 等元素的含量变化较大, Al, Er, Fe, Ga, K, Mo 等变化较小。

2.6 主要成分含量测定 参考文献^[28]中各矿物药的主要成分, 采用 Spectra Plus 软件将元素测量值转化为特定化学组分的含量值, 结果见表 6。由表可见, 本次分析的钟乳石、花蕊石和龙骨均符合 2015 年版《中国药典》要求, 而 3 批石膏中含水硫酸钙含量均不符合要求, 1 份紫石英的 CaF₂ 含

表 5 6 种钙类矿物药中各元素质量分数

Table 5 Element content in six kinds of calcium mineral drug

%

种类	编号	Al	Ca	Er	F	Fe	Ga	K	Mg	Mn	Mo	Na	P
紫石英	Zsy-1	0.012	53.450	-	4.493	0.011	-	-	0.032	-	-	-	-
	Zsy-2	0.078	52.513	-	3.993	0.059	-	0.043	0.034	-	-	-	0.005
	Zsy-3	1.687	29.247	0.045	1.483	2.151	0.013	2.007	1.517	0.143	0.001	0.049	0.139
石膏	Sg-1	-	25.657	-	-	-	-	-	0.047	-	-	-	-
	Sg-2	-	26.110	-	-	0.006	-	-	0.028	-	-	-	-
	Sg-3	0.045	30.213	-	-	0.030	-	0.013	0.079	-	-	-	-
钟乳石	Zrs-1	0.032	54.617	-	-	0.087	-	0.009	0.078	-	-	-	0.009
	Zrs-2	0.035	54.720	-	-	0.048	-	-	0.052	-	-	-	0.040
	Zrs-3	0.073	54.057	-	-	0.069	-	0.016	0.084	-	-	-	0.043
花蕊石	Hrs-1	0.364	43.907	-	-	1.030	-	0.037	0.232	0.029	0.029	-	0.023
	Hrs-2	0.383	36.570	-	-	0.528	-	-	3.607	0.024	0.024	-	0.016
	Hrs-3	0.188	53.780	-	-	0.200	-	0.014	0.053	0.013	0.013	-	0.033
龙骨	Lg-1	0.046	38.560	-	-	0.031	-	0.014	0.137	0.052	-	0.165	13.217
	Lg-2	0.039	38.567	-	-	0.032	-	0.015	0.179	-	-	0.173	13.033
	Lg-3	0.071	39.317	-	-	0.061	-	0.024	0.116	-	-	0.123	12.690
石燕	Sy-1	0.534	49.885	0.022	-	1.901	-	0.215	0.267	0.088	-	-	0.014
	Sy-2	0.798	48.320	-	-	1.187	-	0.297	0.218	0.058	-	-	0.021
	Sy-3	0.791	48.227	-	-	1.313	-	0.299	0.193	0.072	-	-	0.011

种类	编号	S	Si	Sr	Ti	W	Y	Zr	Zn	Re	Ba	Nb	Rb	O
紫石英	Zsy-1	0.008	0.100	0.010	-	-	0.006	-	-	0.042	-	-	-	21.667
	Zsy-2	0.014	0.675	0.033	-	-	0.003	-	-	0.039	-	-	-	22.000
	Zsy-3	0.089	8.996	0.045	0.209	0.097	0.002	0.135	0.040	-	0.046	0.011	0.010	26.333
石膏	Sg-1	17.393	0.044	0.016	-	-	-	-	-	0.038	-	-	-	36.333
	Sg-2	18.245	-	0.017	-	-	-	-	-	0.035	-	-	-	37.875
	Sg-3	11.78	0.094	0.109	-	-	-	-	-	0.045	-	-	-	35.667
钟乳石	Zrs-1	0.009	0.081	-	-	-	-	-	-	0.049	-	-	-	22.000
	Zrs-2	0.011	0.061	-	-	-	-	-	-	0.054	-	-	-	22.000
	Zrs-3	0.023	0.200	0.011	-	-	-	-	-	0.051	-	-	-	22.000
花蕊石	Hrs-1	0.033	3.703	0.040	0.059	-	-	0.006	-	0.059	-	-	-	23.000
	Hrs-2	0.097	6.562	0.030	0.042	0.028	-	0.002	-	0.055	-	-	-	25.000
	Hrs-3	-	0.218	0.004	-	-	-	-	-	0.054	-	-	-	22.000
龙骨	Lg-1	0.170	0.112	0.336	-	-	-	0.008	-	0.057	0.050	-	-	33.000
	Lg-2	0.225	0.105	0.280	-	-	-	0.003	-	0.061	0.484	-	-	33.000
	Lg-3	0.122	0.212	0.153	-	-	-	-	-	0.073	0.06	-	-	33.000
石燕	Sy-1	0.043	1.340	0.086	0.030	-	-	0.002	-	-	0.070	-	-	23.350
	Sy-2	0.050	1.980	0.108	0.044	-	-	0.002	-	-	-	-	-	23.000
	Sy-3	0.042	1.947	0.082	0.051	-	-	0.002	-	-	-	-	-	23.000

注：“-”表示未检出该元素。

量不符合要求,这与未粉碎前药材性状鉴定的结果一致。

3 讨论

矿物药受地质作用影响,其组分复杂,其药效

表 6 6 种钙类矿物药主要成分的质量分数

Table 6 Main content of six kinds of calcium mineral drug

药品名称	主要成分	药典标准 规定限量	编号	质量分数/%
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	≥95%	Sg-1	89.391
			Sg-2	92.204
			Sg-3	92.708
钟乳石	CaCO ₃	≥95.0%	Zrs-1	96.780
			Zrs-2	97.507
			Zrs-3	97.550
花蕊石	CaCO ₃	≥40.0%	Hrs-1	82.687
			Hrs-2	68.577
			Hrs-3	58.587
紫石英	CaF ₂	≥85.0%	Zsy-1	94.201
			Zsy-2	84.983
			Zsy-3	93.270
石燕	CaCO ₃	缺限量标准	Sy-1	90.147
			Sy-2	88.750
			Sy-3	88.857
龙骨	CaCO ₃	≥65%	Lg-1	76.233
			Lg-2	74.907
			Lg-3	73.773

注:除龙骨的限量采用《广东省中药材标准》^[29]的规定外,其余均为 2015 年版《中国药典》限量规定。

物质不仅包括了大量和少量元素,尚包括了微量元素^[30]。以主要成分同为氯化钠的大青盐和光明盐为例,因少量和微量元素的组成差异而划分为不同的两种药^[31]。由此可知通过对矿物药全元素种类和含量的分析比较,可以对不同矿物药进行有效地鉴别区分。由于仪器和标样的局限性,使得对大批量样品分析费用昂贵,耗时长,缺乏对不同矿物药元素构成整体信息的研究,难以比较不同产地矿物药的同质性。本实验采用粉末压片制样,使用 XRF 无标样分析方法快速获得了 6 种钙类矿物药从氧元素到铀元素的谱线信息,使用 Origin Lab 8.0 软件,以谱线强度的平方根为纵坐标,2θ 为横坐标,图谱中标识出矿物药中元素种类信息和同种元素在不同谱线上的强度信息,建立了一种基于 XRF 分析的矿物药元素整体信息的图形直观表征方法。通过对 6 种钙类矿物药的分析,表明该方法能够区别不同矿物药及其掺伪品,同种矿物药不同批次间也存在细微差异。

本次收集的 3 批石膏药材生品,其表面都有不

同程度的红褐色伴生矿覆盖,XRF 分析结果显示其含水硫酸钙含量低于 2015 年版《中国药典》规定。紫石英药材未粉碎前,其正品色泽明澈,具玻璃样光泽。1 批伪品颜色灰暗,不透明,测量结果显示其氟化钙含量未符合 2015 年版《中国药典》规定,说明 XRF 分析法也可以用于监控粉末药材有效成分含量及炮制除杂程度是否达标。按照《中国电子行业标准》(SJ/T 11365-2006)规定,对铅、汞、镉、铬和溴等含量超标严重的样品采用 XRF 可以直接判定,不需要其他辅助仪器。依据此思路,采用 XRF 分析技术对矿物药中有害元素进行快速检测,提高抽验准确性。本次测定结果与文献报道龙骨^[31-32]、石燕^[33-34]、钟乳石^[35-36]、紫石英^[37-38]、花蕊石^[39-40]、石膏^[41-42]等矿物药元素谱相比较,一些轻元素和有害元素未检出,表明这些元素在所分析样品中的含量低于 XRF 检出限。由于矿物药的组成差异较大,本课题组将收集更多具有研究价值的矿物药样品,进一步建立与常用矿物药的矿物组成相似基质的标准曲线,建设矿物药元素谱数据库,以期基于 XRF 建立一种矿物药的快速鉴别和质量控制方法,以保障矿物药的安全和有效,后续将予以报道。

[参考文献]

[1] 高天爱. 矿物药及其应用[M]. 北京:中国中医药出版社,2012.

[2] 王海波,张涵硕,邹童阳,等. 矿物药研究综述[J]. 辽宁中医药大学学报,2017,19(5):154-156.

[3] 陈丙春,郑丽莉,王海燕,等. 传统矿物中药的研究进展[J]. 中国中药杂志,2014,39(2):181-184.

[4] 刘圣金,王瑞,吴德康,等. 现代技术在矿物药研究中的应用[J]. 中国现代中药,2015,17(9):869-877.

[5] 袁明洋,陈科力,黄必胜. 矿物药鉴别方法研究进展[J]. 中国药师,2014,17(7):1220-1224,559.

[6] 韩旭,骆骄阳,刘秋桃,等. 矿物药中重金属与有害元素的形态及价态研究进展[J]. 中国中药杂志,2015,40(23):4552-4554.

[7] 牟锟. 微波消解—原子吸收光谱法、原子荧光光谱法测定锌精矿中锌、镉及汞含量[D]. 石河子:石河子大学,2014.

[8] 许兰淑,周金池. 原子吸收光谱法测定环境及食品样品中痕量元素的样品前处理方法的研究进展[J]. 理化检验:化学分册,2016,52(2):244-248.

[9] 陈波,刘洪青,邢应香. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锆硒碲[J]. 岩矿测试,2014,33(2):192-196.

[10] 许乃岑,沈加林,张静. X 射线衍射-X 射线荧光光谱-

- 电子探针等分析测试技术在玄武岩矿物鉴定中的应用[J]. 岩矿测试, 2015, 34(1): 75-81.
- [11] 陈龙, 袁明洋, 余驰, 等. 8种含碳酸盐的矿物类中药的近红外光谱特征谱段分析[J]. 药物分析杂志, 2015, 35(4): 654-658.
- [12] 杨丽, 李雪莲, 赵梓辰, 等. 差热分析法鉴别碳酸钙类矿物药的研究[J]. 时珍国医国药, 2014, 25(10): 2412-2414.
- [13] 明晶, 陈龙, 姚琪, 等. 基于XRD, NIR及拉曼光谱技术快速鉴别白矾、枯矾真伪[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(19): 71-76.
- [14] Gazulla M F, Rodrigo M, Vicente S, et al. Methodology for the determination of minor and trace elements in petroleum cokes by wavelength-dispersive X-ray fluorescence(WD-XRF)[J]. X-Ray Spectrom, 2010, 39(5): 321-327.
- [15] 张孟群, 陈逸君, 吴育, 等. 波长色散型X射线荧光光谱快速测定自然铜不同炮制品中主次量元素的含量[J]. 南京中医药大学学报, 2016, 32(6): 577-580.
- [16] 聂黎行, 朱俐, 戴忠, 等. X射线荧光光谱技术在中药分析中的应用[J]. 中国药事, 2016, 30(7): 691-694.
- [17] 李鹏飞. 运用X射线荧光光谱仪测量土壤样品中的主次元素[J]. 世界有色金属, 2017(16): 234-235.
- [18] 卜兆杰, 王晓旋, 黄健强, 等. 粉末压片制样-X射线荧光光谱法测定铬矿砂中6种氧化物[J]. 理化检验: 化学分册, 2017, 53(8): 978-980.
- [19] 兰福荫, 刘天一, 李先和, 等. 粉末压片-X射线荧光光谱法快速测定生石灰粉中氧化钙和二氧化硅[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2): 34-37.
- [20] 吕善胜, 徐金龙, 田琼, 等. X射线荧光光谱法测定石灰石中多组分含量[J]. 冶金分析, 2014, 34(9): 39-42.
- [21] 夏鹏超, 李明礼, 王祝, 等. 粉末压片制样-波长色散X射线荧光光谱法测定斑岩型钼铜矿中主次量元素钼铜铅锌砷镍硫[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 468-472.
- [22] 李小莉, 张勤. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中15种稀土元素[J]. 冶金分析, 2013, 33(7): 35-40.
- [23] 韩蔚, 丁建军, 梅一飞, 等. X射线荧光光谱法测定石膏中11种元素的含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(2): 188-191.
- [24] 全国国土资源标准化技术委员会. 地质矿产实验室测试质量管理规范(DZ/T0130.3-2006)·第三部分·岩石矿物样品化学成分分析[S]. 2006.
- [25] 冯晏辉, 刘昱, 刘小骐. X射线荧光光谱在盐产品检测中的应用研究[J]. 盐业与化工, 2013, 42(1): 45-47.
- [26] 朱志秀, 冯健, 李晨, 等. X射线荧光光谱无标样分析技术在出入境矿产品检验中的应用[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(7): 832-835.
- [27] 吉昂, 陶光仪, 卓尚军. X射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 143-144.
- [28] 杨松年. 中国矿物药图鉴[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1990: 15-28.
- [29] 广东省食品药品监督管理局. 广东省中药材标准. 第一册[M]. 广州: 广东科技出版社, 2004: 68.
- [30] 薛显英. 浅议化石、矿物药与环境地质的关系[J]. 化工矿产地质, 2006, 28(3): 159-161.
- [31] 刘晓芳. 大青盐全元素分析的研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆医科大学, 2012.
- [31] 许雯雯, 独家能, 郝旭亮, 等. 化石类矿物药龙骨的现代研究与应用进展[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(10): 1825-1829.
- [32] 黄必胜, 袁明洋, 余驰, 等. 近红外特征谱段相关系数法快速鉴别真伪龙骨[J]. 中药材, 2014, 37(9): 1577-1582.
- [33] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 藏药卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002: 14.
- [34] 杨美华. 石燕的矿物组分及微量元素的分析[J]. 江西中医学院学报, 1997, 9(1): 33.
- [35] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 傣药卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 15.
- [36] 房方, 刘圣金, 李祥, 等. 钟乳石炮制机制研究[J]. 中国现代应用药学, 2014, 31(9): 1070-1075.
- [37] 陈龙, 雷鸣, 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.
- [38] 陈龙, 明晶, 曹艳, 等. 24份紫石英样品的XRD谱分析[J]. 中药材, 2016, 39(1): 42-47.
- [39] 范丽波, 孟宪生, 赵晶, 等. 花蕊石中9种无机元素初级形态研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(14): 35-37.
- [40] 何立巍, 李祥, 高锦彪, 等. 中药花蕊石炮制前后宏量元素分析[J]. 亚太传统医药, 2008, 4(12): 26-27.
- [41] 王薇, 周才新, 张义生, 等. 不同产地石膏中微量元素的比较分析[J]. 中国药师, 2014, 17(6): 972-974.
- [42] 郭中宝, 白永智, 崔金华, 等. ICP-AES法测定石膏中的多元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(8): 2250-2253.

[责任编辑 顾雪竹]