

矿物药雄黄的红外及拉曼光谱鉴定

廖晴, 邓放, 吉琅, 王春艳, 吴恋, 万丽*

(成都中医药大学药学院, 中药材标准化教育部重点实验室,

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:**对 3 批雄黄生品及 1 批雄黄饮片进行红外光谱、拉曼光谱研究。**方法:**利用傅立叶红外光谱法、激光拉曼光谱并结合二阶导数拉曼光谱对各雄黄样品进行鉴别分析。**结果:**各样品的红外光谱在 $3\,400, 1\,630\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了吸收峰, 在 $1\,500 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 也出现了吸收峰, 但均不是雄黄的红外特征吸收峰, 各样品的拉曼光谱及其二阶导数谱均在 $182, 234, 271, 342\text{ cm}^{-1}$ 等波数位置出现了特征性较强的拉曼振动峰。**结论:**红外光谱法不适用于雄黄的特征鉴别, 拉曼光谱能较好地反映出雄黄的特征吸收峰, 具有快速、简便、准确等优点, 该法值得在中药鉴定中得到更广泛的应用。

[关键词] 雄黄; 红外光谱; 拉曼光谱; 二阶导数谱; 鉴定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)11-0095-03

[doi] 10.11653/syjf2013110095

Infrared and Raman Spectroscopic Identification of Mineral Drug Realgar

LIAO Qing, DENG Fang, JI Lang, WANG Chun-yan, WU Lian, WAN Li*

(Pharmacy College, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine; Ministry of Education

Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal Medicine; State Key Laboratory Breeding Base of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources, Chengdu 611137, China)

[Abstract] **Objective:** To research the infrared and Raman spectroscopic of three batches of realgar and one batch of realgar piece. **Method:** The realgar samples were identified and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy combine with second derivative Raman spectroscopy. **Result:** There appear infrared absorption peak near the location of $3\,400, 1\,630\text{ cm}^{-1}$ of each sample; there also appear the absorption peaks in the range of $1\,500\text{ cm}^{-1}$ to 400 cm^{-1} . However, none of them is the characteristic infrared absorption peak of realgar. There appear strong characteristic Raman peaks at the wave number location of $182, 234, 271, 342\text{ cm}^{-1}$, etc, both in Raman spectroscopy and its second derivative spectra. **Conclusion:** Infrared spectroscopy is not applicable for identify the characteristics of realgar; Raman spectroscopy can reflect characteristic absorption peaks of realgar better than Infrared spectroscopy, and it has the advantages of fast, easy, accurate, etc. This method is worth to get a wider range of applications in the identification of traditional Chinese medicine.

[Key words] realgar; infrared spectroscopy; Raman spectroscopy; second order derivative spectrum; appraisal

雄黄为硫化物类矿物雄黄族雄黄^[1], 主含 As_2S_2 (或 As_4S_4), 同时含少量剧毒可溶性砷盐 As_2O_3 , 主产于我国湖南、贵州等地, 具有解毒杀虫、燥湿祛痰、截疟之功效。现代药理学研究表明, 雄黄可促使白血病细胞^[2-4]、肿瘤细胞^[5]等凋亡, 也具有抗病毒^[6]、抑菌^[7]等作用。《中国药典》2010 年版一部雄黄项下, 仅分别采用直接碘滴定法和古蔡氏法对 As_2S_2 的含量及 As_2O_3 的限量进行控制,

[收稿日期] 20121030(004)

[基金项目] 四川省教育厅基金项目(11ZA060)

[第一作者] 廖晴, 在读硕士生, 从事中药有效成分分析研究,
Tel: 15928818736, E-mail: 281127157@qq.com

[通讯作者] * 万丽, 教授, 博士生导师, 从事药物分析研究,
Tel: 15982418713, E-mail: wanli8801@163.com

3 讨论

对雄黄的红外图谱进行分析:被测样品在 $3\,400, 1\,630\text{ cm}^{-1}$ 附近均有吸收峰,因处理样品时仅在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下真空干燥 12 h (防止高温加热使样品转化为 As_2O_3),样品中仍残留有水份, $3\,400, 1\,630\text{ cm}^{-1}$ 位置的吸收峰分别为 H_2O 的 $3\,400 \sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ 的伸缩振动吸收带; $1\,610 \sim 1\,680\text{ cm}^{-1}$ 的弯曲振动吸收带。被测样品在 $1\,500 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰因处于指纹区(该区的吸收峰多而复杂,没有强的特征性),且吸收峰强度较小,无法判断其归属。笔者发现:雄黄的红外光谱研究近年来报道较少。以往研究^[13-14]扫描的波数范围为 $900 \sim 300\text{ cm}^{-1}$ 或 $1\,600 \sim 300\text{ cm}^{-1}$,结果显示:吸收谱带的特征频率为 $343 \sim 344\text{ cm}^{-1}$ (最强), $375 \sim 376\text{ cm}^{-1}$ (次强), $358 \sim 360, 368\text{ cm}^{-1}$ 。《中国药典》2010 年版一部附录 V 分光光度法中规定:中红外光区为 $2.5 \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ (按波数计为 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$),且现在所用红外光谱仪大多只能扫描 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。本实验结果显示,在该范围内,除去水份干扰外,无其他特征吸收峰。因此红外光谱法不适用于雄黄的特征鉴别及质量控制。

雄黄的拉曼光谱显示出,4 个样品在 $182, 221, 234, 271, 342\text{ cm}^{-1}$ 波数位置出现了较为明显的吸收峰,这一点在二阶导数拉曼光谱中也得到了证实。借助这些“指纹”特征,可以对雄黄样品进行快速准确的鉴别。拉曼光谱法也具有以下优点:被测样品可以直接测定,无需前处理,测定后样品完好无损,保证了样品信息的完整性。因此,该法值得在中药材鉴定中推广普及^[15]。

[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, 2010:316.
- [2] 王永胜,易娟,陈静,等. 纳米雄黄对耐药性白血病细

胞的凋亡诱导作用[J]. 中药药理与临床, 2010, 26(5):33.

- [3] 陈思宇,刘陕西,张梅. 雄黄对急性早幼粒细胞白血病 NB4 细胞基因表达谱的影响[J]. 第四军医大学学报, 2002, 23(6):封2.
- [4] Lu D P, Qiu J Y, Jiang B, et al. Tetra-arsenic tetrasulfide for the treatment of acute promyelocytic leukemia: a pilot report[J]. Blood, 2002, 99:3136.
- [5] 晏磊,张爽,陈志宝,等. 雄黄注射液体内抗肿瘤作用研究[J]. 黑龙江医药, 2012, 25(2):227.
- [6] 程森,赵洪兰,王成祥,等. 雄黄纳米微粒在细胞水平上抑制呼吸道合胞病毒复制的初步研究[J]. 病毒学报, 2012, 28(1):45.
- [7] 黄义娜,王盛民,詹源文,等. 雄黄超高压射流粉表征及抑菌效果[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(20):21.
- [8] 裘兰兰,李明梅,陈丽娟,等. 红外光谱法在药物定量分析中的应用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18):272.
- [9] Bojidarka B, Koleva. Polymorphs of Aspirin-Solidstate IR-LD spectroscopic and quantitative determination in solid mixtures[J]. J Mol Struct, 2006, 800:23.
- [10] 潘雪英. 探讨温度对雄黄中三氧化二砷含量的影响[J]. 中国药师, 2005, 9(8):797.
- [11] 张志杰,周群,尉京志,等. 我国药用雄黄的晶体结构鉴定[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(2):291.
- [12] 许家林,徐晓轩,周新勇,等. 光诱导雄黄矿物同质异象变化的显微成像拉曼散射研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(3):577.
- [13] 彭文世,刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京:科学出版社, 1982:81.
- [14] 熊先孝,刘昌涛. 湖南石门砷(金)矿床中雄黄的矿物学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1998, 17(4):378.
- [15] 苏松柏,张永萍,张丽丽,等. 拉曼光谱在中药质量控制中的应用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(8):284.

[责任编辑 顾雪竹]