

炉甘石炮制前后成分分析及热稳定性

张杰红^{1,2}, 施学骄^{1,2}, 韦正^{1,2}, 银铃^{1,2}, 刘友平^{1,2*}

(1. 成都中医药大学, 成都 611137; 2. 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:对炉甘石炮制前后的主要物相、化学成分、热稳定性进行研究。方法:通过 X 射线衍射(XRD)对炉甘石的物相进行分析,运用红外分光光度法(IR)和滴定法对炉甘石的化学成分进行分析,运用差热分析对炉甘石的热稳定性进行研究。结果:炉甘石经炮制后主要物相从单斜晶系的 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 转化成六方晶系的 ZnO;碳酸根的伸缩振动及弯曲振动明显减弱;氧化锌的质量分数从 63.36% 增高到 82.95%;样品升温至约 250 °C 时放热,当接近 315 °C 左右时热量不再变化。结论:炉甘石的炮制不仅使化学成分发生变化,而且物相也发生变化,差热分析可以规范炉甘石的明煨温度。

[关键词] 炉甘石;炮制;成分分析;热稳定性

[中图分类号] R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)24-0016-03

Component Analysis and Thermal Stability of Calamine Before and After Processing

ZHANG Jie-hong^{1,2}, SHI Xue-jiao^{1,2}, WEI Zheng^{1,2}, YIN Ling^{1,2}, LIU You-ping^{1,2*}

(1. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China; 2. Laboratory
Constructed by PRC and Sichuan Province in Systematically Research and Development
Utilization of Traditional Chinese Medicine Resources, Chengdu 611137, China)

[Abstract] **Objective:** To study on main phase, chemical composition, thermal stability of calamine before and after processing. **Method:** Analyzed phase and chemical composition of calamine X-ray diffraction (XRD), infrared spectrophotometry (IR) and titration method; studied thermal stability of calamine by differential thermal analysis. **Result:** Main phase of calamine after processing changed from monoclinic system of $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ to hexagonal system of ZnO; Stretching vibration and bending of carbonate obviously weakened; The content of zinc oxide increased from 63.36% to 82.95%; Sample released heat when heated to about 250 °C and heat did not change when heated close to 315 °C. **Conclusion:** Not only main phase changed of calamine after processing, but also chemical composition changed. Differential thermal analysis (DTA) could regulate calcined temperature of calamine.

[Key words] calamine; processing; component analysis; thermal stability

炉甘石来源于碳酸盐类矿物方解石族菱锌矿 Smith sonitum 的矿石,药用历史悠久,始载于《外丹

本草》,源于碳酸盐类矿物三方晶系菱锌矿 ($ZnCO_3$),或含水碳酸盐类矿物单斜晶系水锌矿

[收稿日期] 20110731(004)

[基金项目] 2011 年中医药行业科研专项(201007011-10)

[第一作者] 张杰红,在读硕士研究生,从事中药化学成分与质量标准化研究, Tel:15281090942, E-mail:zhangjiehong.f@163.com

[通讯作者] *刘友平,研究员,博士生导师,从事中药质量标准化及药效物质基础研究, Tel:028-61800235, E-mail:yxjxsy@cdutcm.edu.cn

[$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$],性味甘,平,归胃经,经炮制后转化为有效成分(ZnO),具有解毒明目退翳、收湿止痒敛疮的功效。

2010年版《中国药典》一部炉甘石项下仅规定炉甘石煅透、水飞。未明确煅制的温度,煅制温度与晶型变化、成分转化有何关系不得而知。本文利用XRD,IR,滴定法,差热分析等方法对炉甘石炮制前后的化学成分、物相及热稳定性进行系统分析,为规范炉甘石的炮制提供科学依据。

1 材料

P7-00058型箱式电阻炉(沈阳市节能电炉厂),BS200S型1/万电子天平(德国Sartorius公司),DB-211SC型电热鼓风恒温干燥箱(成都市天宇试验设备有限公司),FW100型高速万能粉碎机(北京市中兴伟业仪器有限公司),X射线衍射仪(Xpert pro型PANalytical),傅立叶变换红外光谱仪(BRUKER光谱仪器公司),ZCR-B型差热分析仪(北京精仪高科仪器有限公司)。

炉甘石(购自四川省荷花池中药材市场,产地山西)由成都中医药大学中药鉴定教研室卢先明教授鉴定为正品,盐酸、氨水、氯化铵、磷酸氢二钠、乙二胺四醋酸二钠、铬黑T等化学试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 样品制备

2.1.1 炉甘石生品 将炉甘石粉碎过200目筛,置于120℃干燥,备用。

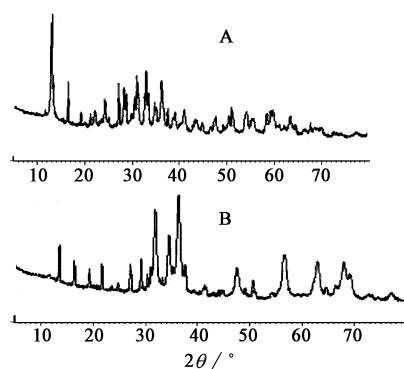
2.1.2 炉甘石煅飞品 药物粒度为24目,400℃煅烧4h,加5倍量的水研磨至糊状,再加50倍量的水搅拌,静置8min,倾出上层混悬液,再加水搅拌,水飞6次,将水飞混悬液静置21h以上,于120℃干燥,备用。

2.2 炉甘石炮制前后的X衍射光谱 铜(Cu)靶,K(al):40KV,30mA,连续扫描方式。

由图1可知,炉甘石生品主要含有单斜晶系的 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 和正交晶系的 $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$;煅飞炉甘石主要含有六方晶系的 ZnO 和正交晶系的 $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$ 。

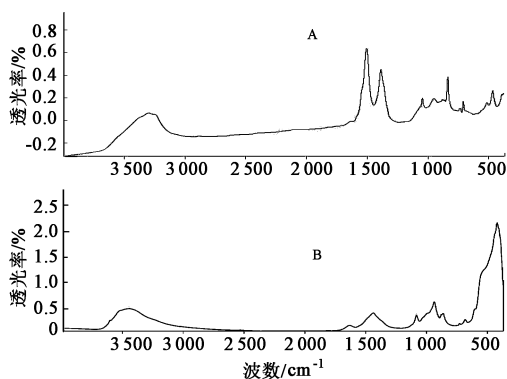
2.3 炉甘石炮制前后的IR光谱测定 采用KBr压片法,将样品和200目的KBr(光谱纯)粉末置入玛瑙乳钵中研匀,装入压片模具制备KBr样片,整个操作过程在红外灯下进行,以防吸潮。

由图2可知,炉甘石经炮制后碳酸根的吸收明



A. 生品;B. 煅飞品

图1 炉甘石X衍射



A. 生品;B. 煅飞品

图2 炉甘石IR

显减弱,其中炉甘石生品在1505,1389 cm^{-1} 吸收较强,是碳酸盐矿物的特征吸收,而炮制品在1436,1082 cm^{-1} 吸收相对较弱。炉甘石生品的晶格振动为446 cm^{-1} ,而炮制品的晶格振动为419 cm^{-1} ,这可能和炮制前后物相的变化有关。

2.4 炉甘石炮制前后ZnO含量测定

2.4.1 标准曲线的绘制 参照2010年版《中国药典》“炉甘石”项下的含量测定方法,测定各样品中ZnO的含量。分别精密称取ZnO 0.06,0.08,0.10,0.14,0.16,0.18g,置锥形瓶中,加稀盐酸10mL,振荡使锌盐溶解,加浓氨试液与氨-氯化铵缓冲液(pH 10.0)各10mL,摇匀,加磷酸氢二钠试液10mL,振荡,滤过。锥形瓶与残渣用氨-氯化铵缓冲液(pH 10.0)1份与水4份的混合液洗涤3次,每次10mL,合并洗液与滤液,加30%三乙醇胺溶液15mL与铬黑T指示剂少量,用乙二胺四醋酸二钠滴定液(0.05 $mol \cdot L^{-1}$)滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色。每1mL乙二胺四醋酸二钠滴定液(0.05 $mol \cdot L^{-1}$)相当于4.069mg ZnO。以ZnO的含量为横坐标X,以乙

二胺四醋酸二钠滴定液的体积为纵坐标 Y , 得标准曲线方程为 $Y = 242.27X + 0.1279$ ($r = 0.9994$), 线性范围 $0.04 \sim 0.18 \text{ g}$ 。

2.4.2 精密度试验 精密称取同一炮制品 0.1 g , 按 2.4.1 项下自“精密称取炉甘石……”起操作, 测定样品中的 ZnO 的含量, 连续测定 5 次, 计算 RSD 为 0.503% 。结果表明本含量测定方法精密度良好。

2.4.3 加样回收率试验 精密称取一定量同一炮制品, 按 2.4.1 项下自“精密称取炉甘石……”起操作, 测定 ZnO 的含量, 计算回收率。结果氧化锌的平均回收率为 97.34% , RSD 1.12% 。

2.4.4 炮制品含量测定 分别精密称取炉甘石及炉甘石煅飞品 0.1 g , 按 2.4.1 项下自“精密称取炉甘石……”起操作, 测定炉甘石生品、煅飞品、煅飞品残渣中的 ZnO 的平均质量分数分别为 63.36% , 82.99% , 80.66% 。

2.5 差热分析 精密称取粉碎过 200 目筛的炉甘石, $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 置差热分析仪中测定。差热分析图见图 3。

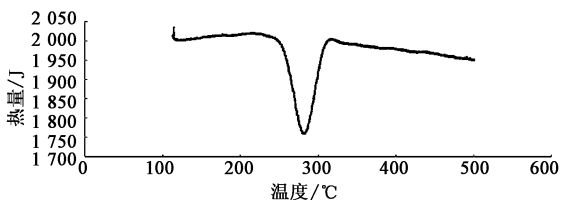


图 3 炉甘石的差热分析

差热分析结果表明, 在温度低于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 炉甘石的热量无明显变化, 当温度达到约 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 炉甘石开始放热, 当温度高于 $315 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 炉甘石的热量基本不发生变化。

3 讨论

炉甘石生品主要成分为水锌矿 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 和异极矿 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$, 不含 ZnO , 而参照 2010 年版《中国药典》“炉甘石”项下的滴定法测得的 ZnO 含量可能不是 ZnO , 而是锌离子。经炮制后 ZnO 含量从 63.36% 上升为 80.66% , 可能与 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 分解为 $\text{ZnO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ 的过程中锌离子在炉甘石中的相对百分比增高有关。

IR 图谱提示碳酸根的吸收明显减弱, 以 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 为主要成分的炉甘石炮制过程就是 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 分解为 ZnO 过程。

在温度低于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 以 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 为主要成分的炉甘石热量无明显变化, 当温度达到约 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 炉甘石开始放热, 当温度高于 $315 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 炉甘石的热量基本不发生变化。笔者对炉甘石炮制温度进行考察发现, 炉甘石的煅制温度高于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其成分不发生变化。说明炉甘石放热过程可能是 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 受热分解为 ZnO 的过程, 而据相关资料^[2]记载, 炉甘石的炮制温度为 $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 可能是源于碳酸盐类矿物三方晶系菱锌矿 ZnCO_3 受热分解为 ZnO 时的温度。

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2010:211.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 第 1 册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1999:381.
- [3] 周灵君, 张丽, 路长珍, 等. 市售生-煅炉甘石的成分分析及质量评价[J]. 中国药房, 2010, 21(27):2534.
- [4] 张楠, 刘建利. 市售炉甘石质量的 X 射线衍射分析[J]. 中药材, 2007, 30(12):1519.
- [5] 郭义明, 于开锋, 刘艳华, 等. 炉甘石炮制机理分析[J]. 中国中医药杂志, 2005, 30(8):596.

[责任编辑 仝燕]