

生、煨石膏的粉晶 X-射线衍射分析

李晓明, 邵爱娟, 陈敏, 林淑芳, 黄璐琦*

(中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 建立生、煨石膏粉晶 XRD 鉴定分析方法。方法: 应用粉晶 XRD 分析方法, 对石膏、煨石膏等进行粉晶 XRD 指纹图谱分析及特征标记峰鉴别。结果: 对 16 种生石膏样品、5 种煨石膏样品含石膏制剂清咽六味散进行粉晶 XRD 分析鉴定, 获得了石膏、煨石膏粉晶 XRD 指纹图谱及特征标记峰值。结论: 生、煨石膏具有完全不同粉晶 XRD 指纹图谱, 粉晶 XRD 法可用于石膏、煨石膏以及含石膏的中药成方散剂的鉴定。

[关键词] 生石膏; 煨石膏; 粉晶 X-射线衍射; 清咽六味散

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2010)17-0075-04

Studies on Gypsum Fibrosum and G. F. Praeparatum by X-ray Powder Diffraction

LI Xiao-ming, SHAO Ai-juan, CHEN Min, LIN Shu-fang, HUANG Lu-qi*

(Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] Objective: To establish the analysis method for gypsum and calcined gypsum by XRPD. **Method:** XRPD fingerprints and strong lines of gypsum and calcined gypsum were analyzed. **Result:** Sixteen specimens of gypsum, 5 specimens of calcined gypsum and gypsum contained preparation Qingyanliuweisan were analyzed and identified by XRPD. XRD strong lines of gypsum and calcined gypsum were acquired. **Conclusion:** The method established can be used for identification of gypsum and calcined gypsum because of different XRPD fingerprints.

[Key words] gypsum; calcined gypsum; X-ray powder diffraction; Qingyanliuweisan

石膏(Gypsum Fibrosum)是一种常用矿物类中药^[1],为一类矿物药纤维或块状晶体。无论单方或入复方使用,应用范围都很广泛。生石膏一般用来清热泻火,除烦止渴。用于外感热病,高热烦渴,肺热喘咳,胃火亢盛,头痛,牙痛。而煨石膏则收湿,生肌敛疮,止血。用于外溃疡不敛,湿疹瘙痒,水火烫伤,外伤出血等。

X-射线衍射技术特别是粉晶 X-射线衍射技术自发明以来就被应用于矿物、岩石研究,包括广泛应用于矿物的定性、定量分析^[2]。石膏等矿物类中药,

具有强的 X-射线衍射效应,可以用 X-射线衍射对样品进行鉴别^[3-5]。生、煨石膏具有不同的药性,主治和功效都不同,特别是生、煨石膏磨成粉后不易鉴别,为了正确、安全、有效地使用石膏,本研究对中药矿物药生、煨石膏和含石膏的散剂清咽六味散进行粉晶 X 射线衍射分析和鉴定。

1 材料

1.1 仪器 D/MAX 和 TTR X-射线衍射仪(X-ray diffractometer)(日本理学电机公司(Rigaku)出品)

1.2 样品 石膏样品如表 1,所有样品经中国地质博物馆杨良锋博士鉴定为纤维状、块状结晶石膏 Gypsum Fibrosum,凭证标本保存于中国中医科学院中药研究所。样品处理:所有石膏样品(除 7 号细粉外),敲碎至小块,置玛瑙研钵内研细,过 100 目筛,备用。煨制处理:将 50 cm 坩埚洗净,烘干,置干燥

[收稿日期] 2010-03-20

[基金项目] 国家科技支撑计划(2008BAI55B02)

[通讯作者] * 黄璐琦, Tel: 010-64052409, E-mail: huangluqi@263.net

器中放置至恒重。将样品 7, 8, 10, 11 号样品粉末置坩埚内, 将样品置马弗炉中 650 , 2 h 冷后, 取出, 为样品 D7, D8, D10, D11。清咽六味散^[6] (Qingyan Liuwei San), 辽宁阜新蒙药有限责任公司, 批号 20090610。

表 1 石膏样品产地情况

No. 产地	收集、生产日期	性状
1 四川眉山(成都五块石药材市场)	2009 年 10 月	生石膏块
2 山东临沂市平邑县	2009 年 12 月	生石膏块
3 河南	2009 年 12 月	生石膏块
4 河南(河北金木药业集团生产)	2009 年 10 月 30 日	生石膏(片)
5 湖南衡山县白果镇	2009 年 12 月	生石膏块
6 湖南衡山县白果镇	2009 年 12 月	煨石膏块
7 湖北(湖北金贵中药饮片公司)	2009 年 11 月 5 日	生石膏(细粉)
8 河北	2010 年 1 月	生石膏片
9 河北保定	2010 年 3 月	生石膏片
10 广西玉林	2010 年 1 月	生石膏片
11 安徽	2010 年 2 月	生石膏块
12 甘肃永登	2010 年 3 月	生石膏片
13 北京同仁堂药店	2010 年 3 月	生石膏饮片
14 广西龙瑞	2010 年 4 月	生石膏块
15 陕西商洛药店	2010 年 5 月	生石膏粗粉
16 陕西山阳县药店	2010 年 5 月	生石膏粗粉
17 河南(安国神禾中药材饮片有限公司)	2009 年 5 月 4 日	生石膏饮片

2 仪器方法

Cu 靶; 管压 45 kV; 管流 100 mA; 扫描速度 4.5 %/min, 扫描范围 2.6°~70°; 连续扫描。

3 结果

3.1 X-射线衍射图谱 各样品的 X-射线衍射图谱见图 1~3 所示, 叠加的 16 份生石膏的 X-射线衍射指纹图谱如图 4 所示, 叠加的 5 份煨石膏的 X-射线衍射指纹图谱如图 5 所示。

数据以晶面间距 d (Angstrom $\times 10^{-1}$ nm)、衍射相对强度以峰高相对强度 I/I_0 表示。生石膏(样品 2)主要衍射标记峰值如下: 7.602 8/100, 4.283 3/50, 3.801 7/19, 3.066 1/51, 2.874 3/2, 2.684 5/2, 2.5924/1, 2.534 2/1, 2.453 8/3, 2.218 7/2, 2.073 7/1, 1.993 1/1, 1.900 9/3, 1.881 3/1, 1.812 4/6, 1.784 0/2, 1.621 1/1, 1.532 5/1。

清咽六味散主要的衍射标记峰值如下: 7.596 3/100, 4.285 3/29, 3.800 1/18, 3.066 1/33, 2.873 4/6, 2.685 2/5, 2.596 1/2, 2.218 2/4, 2.087 4/2, 1.991 9/1, 1.899 4/5, 1.880 9/2,

1.813 2/3, 1.778 8/2, 1.621 6/2。

煨石膏(D7)主要的衍射标记峰值如下: 3.870 2/2, 3.486 2/100, 3.108/1, 2.843/12, 2.788 6/2, 2.465 5/4, 2.324 2/7, 2.206 2/6, 2.180 2/4, 2.083 7/4, 1.989 4/2, 1.933 3/1, 1.865 3/7, 1.745 9/7, 1.646 4/4, 1.590 4/1, 1.559 2/1, 1.522/1, 1.488 2/2, 1.422 1/1, 1.394 1/1。

以上生石膏与煨石膏主要衍射标记峰值与董雯雯^[3]的研究结果相似。

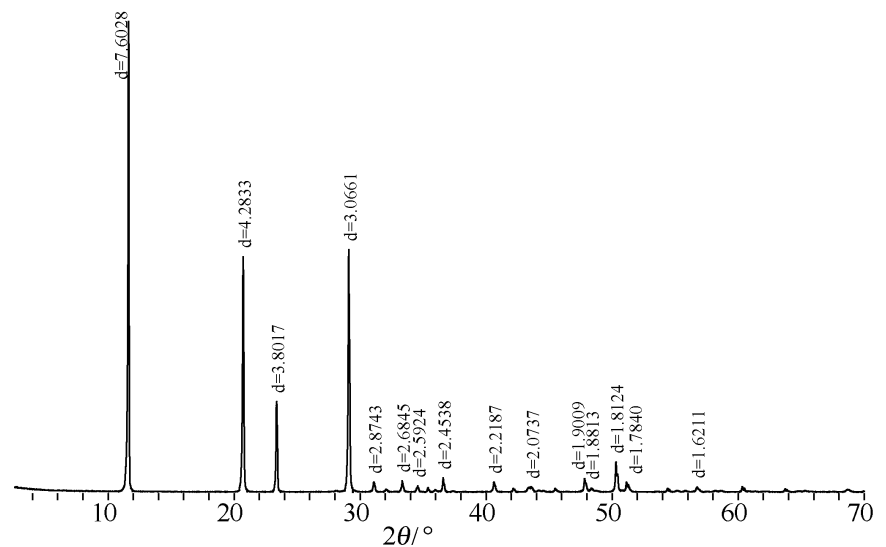


图 1 生石膏样品 2 的 X-射线衍射

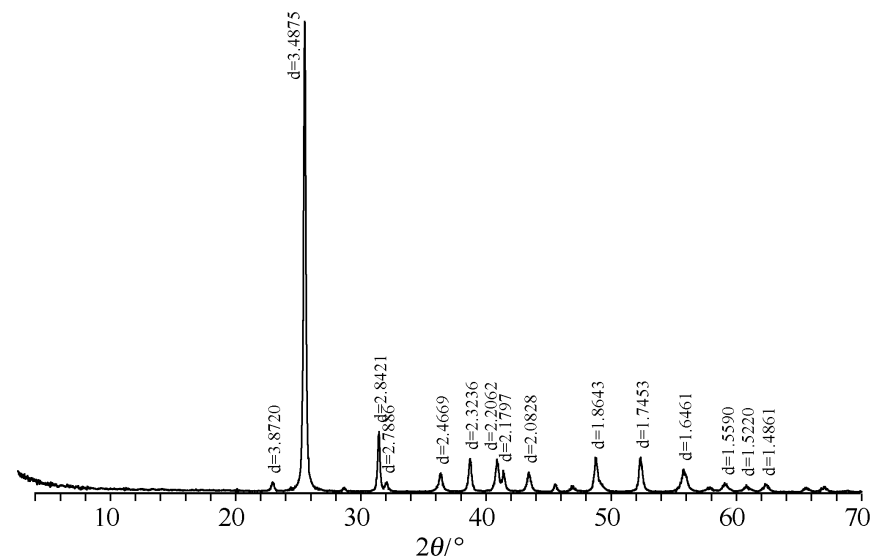


图 2 煨石膏样品 7 的 X-射线衍射

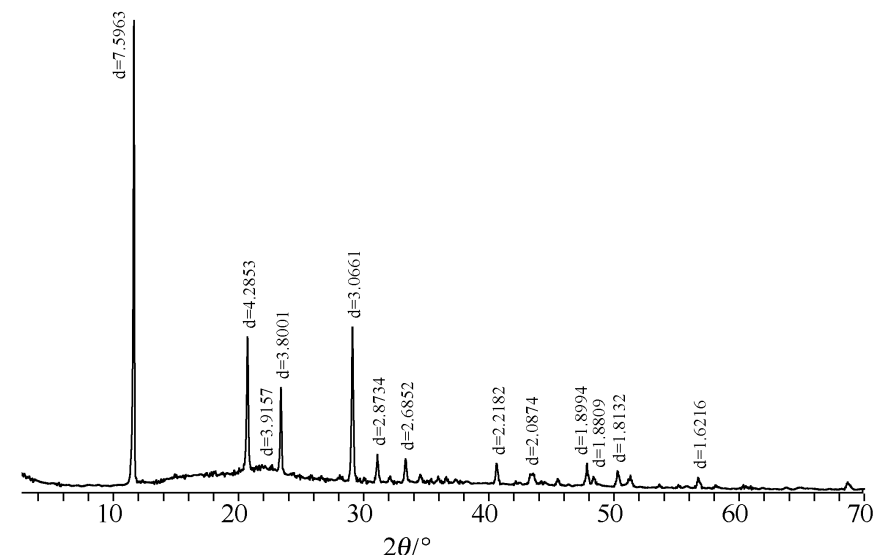


图 3 清咽六味散的 X-射线衍射

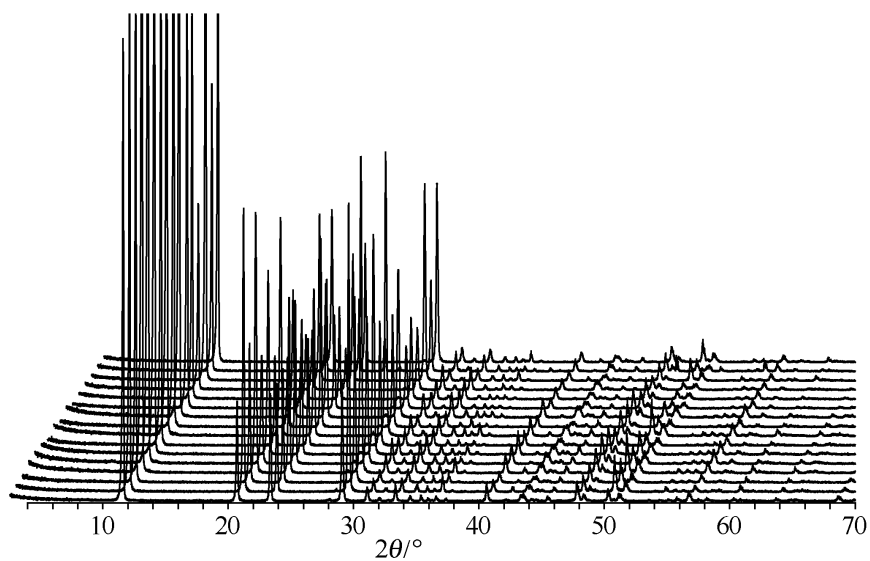


图 4 16 批生石膏样品的 X-射线衍射

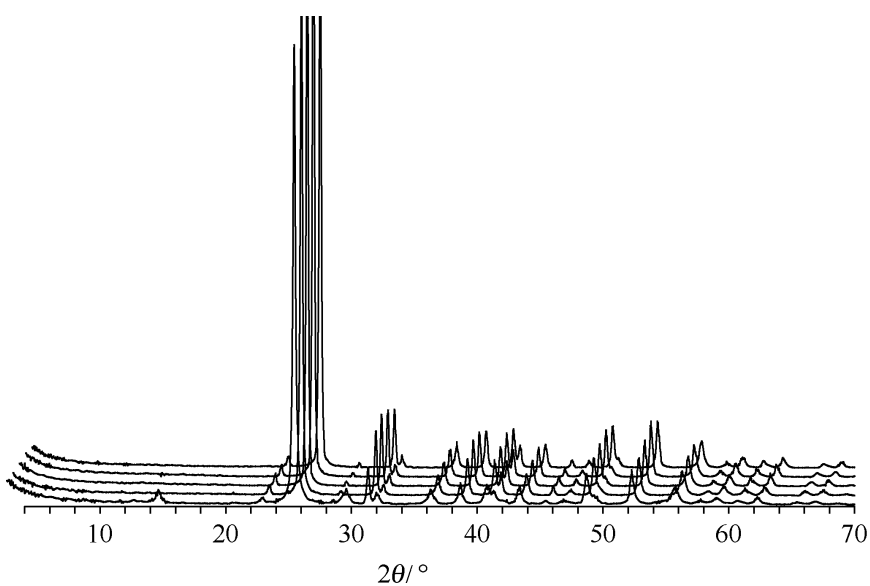


图 5 5 批煨石膏样品的 X-射线衍射

各样品的粉晶 X-射线衍射物相分析结果, 生石膏和煨石膏基本为单一物相, 生、煨石膏具有完全不同的 X-射线衍射图谱。少量样品混有其他的物相,

如样品 6 为煨品, 无水硫酸钙物相为主, 含有少量半水硫酸钙; D7, D8, D10 和 D11 为纯的无水硫酸钙相。样品 16 为陕西山阳县药店所购的石膏, 除生石膏相外, 还含有硬石膏和少量石英。清咽六味散的 X-射线衍射图谱和主要的衍射标记峰值显示, 各晶格参数与生石膏基本一致, 与石膏样品略有不同的是, 其基线有隆起, 这可能是制剂中含有其他 5 种药材成分所含有有机物质造成的, 但是, 不影响对制剂中所含有的生石膏成分的鉴定。

3.2 X-射线衍射指纹图谱分析

3.2.1 指纹峰标定 根据 16 批生石膏和 5 批煨石膏供试品的粉晶 X-衍射测定结果, 标定共有指纹峰。在 X-衍射指纹图谱中, 各选取共有指纹峰 12 个, 如图 4, 5。生石膏样品共有峰的 2-Theta 平均值/峰号如下: 11.624/1, 20.712/2, 23.376/3, 29.094/4, 31.098/5, 33.354/6, 34.703/7, 40.618/8, 43.556/9, 47.822/10, 50.298/11, 56.733/12。煨石膏样品共有峰的 2-Theta 平均值/峰号为: 22.968/1, 25.49/2, 31.388/3, 32.018/4, 36.35/5, 38.691/6, 40.841/7, 41.366/8, 43.401/9, 48.742/10, 52.325/11, 55.78/12。

3.2.2 共有指纹峰峰高比 生、煨石膏样品 12 个共有指纹峰的相对峰高比如表 2, 3 所示。共有指纹峰峰高比的计算是以样品中各个共有指纹峰的峰高与该样品共有峰总峰高之比。

表 2 生石膏粉晶 X-衍射指纹图谱共有峰峰高比

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	%
1	52.37	11.20	12.51	13.24	1.51	1.72	0.48	1.95	0.56	2.09	1.33	1.04	
2	41.64	21.14	8.28	21.25	0.87	0.90	0.41	0.87	0.41	1.15	2.64	0.44	
3	50.22	13.17	10.59	17.42	1.07	1.22	0.36	0.94	0.50	1.79	2.08	0.63	
4	45.33	15.80	10.85	19.42	1.07	0.97	0.47	1.13	0.52	1.48	2.28	0.66	
5	55.83	8.56	13.05	11.62	1.83	1.78	0.52	1.43	0.75	2.31	1.30	1.02	
7	46.26	14.67	10.87	17.49	1.39	1.52	0.58	1.66	0.74	2.03	1.81	0.99	
8	57.26	9.54	10.98	12.86	1.47	1.61	0.40	1.34	0.60	1.86	1.36	0.72	
9	43.95	15.50	10.53	19.76	1.33	1.43	0.55	1.32	0.72	1.72	2.38	0.81	
10	64.35	5.44	14.24	8.83	0.83	1.04	0.62	0.86	0.36	1.93	0.80	0.69	
11	52.41	10.81	12.18	13.06	2.02	2.05	0.55	1.53	0.87	2.24	1.26	1.03	
12	59.11	7.38	13.24	8.91	2.18	2.32	0.46	1.28	0.89	2.22	0.96	1.03	
13	55.23	8.62	12.47	11.22	2.43	2.66	0.41	1.57	0.78	2.44	1.02	1.14	
14	41.41	13.75	9.03	14.07	5.43	5.02	0.94	2.43	1.86	2.87	1.71	1.49	
15	51.21	14.15	10.76	16.47	0.99	0.98	0.35	0.82	0.48	1.41	1.83	0.55	
16	50.14	15.45	12.05	5.99	3.14	2.79	0.90	1.98	1.32	3.00	1.96	1.29	
17	49.41	14.72	10.81	16.75	1.37	1.17	0.40	0.89	0.51	1.40	2.01	0.57	

表 3 煨石膏粉晶 X-衍射指纹图谱共有峰峰高比

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
6	0.82	68.35	5.38	1.38	2.12	3.16	2.49	1.63	2.70	4.65	4.98	2.34
D7	1.15	62.71	7.81	1.31	2.24	4.33	3.96	2.66	2.46	4.40	4.29	2.69
D8	1.22	62.98	7.27	1.21	2.28	4.66	3.91	2.38	2.55	4.08	4.52	2.96
D10	1.07	65.31	5.97	1.06	2.35	3.96	3.72	2.26	2.61	3.96	4.87	2.87
D11	1.16	63.27	6.20	1.34	2.50	4.07	4.23	2.21	2.57	4.53	5.06	2.88

3.3 相似度分析 取 16 批生石膏和 5 批煨石膏的 X-衍射图谱的峰的平均数作为对照图谱, 在 Excel 表格中, 用相关系数法计算各样品的相似度。生石膏之间的相似度在 95% 以上, 煨石膏之间的相似度在 99% 以上, 生煨石膏具有完全不同的 X-衍射图谱, 它们之间的相似度不超过 10%。

4 讨论

粉晶 X-射线指纹图谱对石膏等以无机物为主的矿物药材质量控制具有重要意义。比较煨石膏和生石膏的粉晶 X-衍射图谱结果可以看出, 两者的 X-射线衍射图谱明显不同, 表明生、煨石膏的 X-衍射图谱均具有很好的专属性。这给石膏生品和炮制品的区分提供了较为可靠的鉴别方法。

X-衍射指纹图谱研究显示, 生石膏之间的相似度在 95% 以上, 煨石膏之间的相似度在 99% 以上, 与李祥^[4]、张强^[5]等的研究结果相似。生煨石膏具有完全不同的粉晶 X-衍射图谱, 它们之间的相似度不超过 10%。石膏是矿物晶体的集合体, 具有强的 X-射线衍射现象。生石膏为二个结晶水的硫酸钙, 经过煨制以后, 失去结晶水, 其晶面结构完全改变, 使用粉晶 X-射线衍射分析, 可以很容易地进行鉴别。

粉晶 X-射线衍射分析对含有石膏成分的散剂, 或更进一步来说对含有中药矿物药的散剂制剂具有实际意义, 使用粉晶 X-射线衍射分析可以方便的检出制剂中所含有的矿物药成分而不破坏制剂本身。

一般认为南寒水石原矿物是方解石, 主含碳酸钙 (CaCO₃), 我们对原产于浙江的市售寒水石样品进行粉晶 X-衍射分析, 发现其主要矿物相为白云石 [Dolomite, CaMg(CO₃)₂], 白云石和方解石虽然都为碳酸盐岩, 但它们所含的成分有很大的不同, 前者虽然含有碳酸钙, 但还含有相当数量的碳酸镁, 与方解石主含碳酸钙不同。

粉晶 X-射线衍射方法具有不损伤样品、无污染、快捷、测量精度高等优点。用于中药材和中成药的鉴定, 能反映它们整体的微观特征, 粉晶 XRD 正在中药矿物药研究领域逐渐成为重要的研究手段。

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2010: 87.
- [2] 廖立兵, 李国武, 蔡元峰, 等. 粉晶 X 射线衍射在矿物岩石学研究中的应用[J]. 物理, 2007, 36(6): 460.
- [3] 董雯雯, 刘小平. 石膏的 X 射线衍射鉴定研究[J]. 中药材, 2007, 30(12): 1517.
- [4] 李祥, 李凡, 刘元芬, 等. 中药石膏 X 射线衍射分析及指纹图谱的确定[J]. 世界中西医结合杂志, 2006, 1(2): 91.
- [5] 张强, 李祥, 陈建伟. 药用石膏生、煨品与类似含钙矿物药 X-衍射谱的比较[J]. 南京中医药大学学报, 2009, 25(1): 42.
- [6] 赵慈英, 张燕, 白音夫. 清咽六味散的薄层色谱鉴别[J]. 中国民族医药杂志, 2006, (6): 62.

[责任编辑 顾雪竹]