

· 化学与分析 ·

磁石的质量分析

傅兴圣¹, 许虎¹, 刘训红^{1*}, 林瑞超², 吴德康¹, 刘圣金¹

(1. 南京中医药大学, 南京 210046; 2. 中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

[摘要] 目的: 分析磁石药材的质量, 为建立科学、可行的质量标准提供基础资料。方法: 收集全国不同的磁石样品 27 份, 通过外观形态、内部构造及全铁含量等方面进行分析。结果: 磁石外观差异明显; 矿物组成主为磁铁矿; 所分析样品中, 19 个生品含铁量 >50% 的仅 9 个, 8 个炮制品含铁量 >45% 的仅 3 个。结论: 磁石合格率低, 药材的净制方法有待进一步改进, 以保证临床用药的安全、有效, 质量可控。

[关键词] 磁石; 性状分析; 全铁测定; 质量分析

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)07-0029-04

Quality Analysis of Commercialized Magnetitum

FU Xing-sheng¹, XU Hu¹, LIU Xun-hong^{1*}, LIN Rui-chao², WU De-kang¹, LIU Sheng-jin¹

(1. Nanjing University of TCM, Nanjing 210046, China; 2. National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050, China)

[Abstract] **Objective:** Analyzes the quality of commercialized *magnetitum*, which offer the basic materials for setting up the scientific and feasible quality standards. **Method:** 27 samples were collected from different areas, which were analyzed through the appearance shape, internal structure and the iron content. **Result:** The appearance shape of commercialized *Magnetitum* was difference. The main content of the *Magnetitum* was magnetite. The iron content 9 samples in all 19 fresh samples was more than 50% and only 3 samples in all 8 processed samples was more than 45%. **Conclusion:** On the market at present, the qualified commercialized *magnetitum* was low. In order to ensure the safe and effective in clinical medication and control the quality, its necessary to improve the cleaning technology of magnet materials.

[Key words] Magnetitum; characters analysis; iron content; quality analysis

磁石为常用中药, 历版药典均有记载, 系氧化物类矿物尖晶石族磁铁矿, 主含四氧化三铁 (Fe_3O_4)^[1]。始载于《神农本草经》, 列为中品。性寒, 味辛。具镇惊安神, 平肝潜阳, 聪耳明目, 纳气平

喘之功效, 用于头晕目眩, 视物昏花, 耳鸣耳聋, 惊悸失眠, 肾虚气喘等证^[2]。本实验在对磁石本草考证及研究概述的基础上^[3], 针对目前磁石商品药材的质量状况, 对不同磁石进行了外观形态、内部构造及全铁含量分析, 并对部分含铁量不合格的生品采用磁性筛选的方法净制, 比较其含铁量, 为磁石商品药材的质量评价和深入研究提供基础资料, 为制定科学、可行的质量标准提供依据。

1 仪器与试药

偏光显微镜(Leica DM 2500P 德国), 分析天平 (AY220 日本), 粉碎机 (FW80 河北)。盐酸(分析纯, 上海中试化工总公司, 批号 20080309), 氟化钾

[收稿日期] 20100210(002)

[基金项目] 国家十一五科技支撑计划项目(2006BAI55B02)

[第一作者] 傅兴圣, 男, 在读硕士研究生, 主要从事中药品质评价研究

[通讯作者] * 刘训红, 教授, Tel: (025) 85811511, E-mail: liuxunh1959@sohu.com

(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司, 批号 F20090812), 氯化亚锡(分析纯, 上海化学试剂总厂, 批号 891202), 硫酸(分析纯, 上海中试化工总公司, 批号 20071209), 重铬酸钾(优级纯, 徐州化工厂, 批号 800409), 钨酸钠(化学纯, 上海市甬明中学教改化工厂, 批号 850819), 三氯化钛(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司, 批号 090909), 二苯胺磺酸

钠(分析纯, 江苏吴江县铜罗红旗化工厂, 批号 961121), 磷酸(分析纯, 上海中试化工总公司, 批号 20081120), 所用水为自制超纯水。

所有的磁石药材样品为实地收集或由相关单位提供, 均经南京大学孔庆友教授鉴定, 为氧化物类矿物尖晶石族磁铁矿, 留样保存于南京中医药大学中药鉴定教研室。磁石样品来源见表 1。

表 1 磁石样品来源

样品	产地	批号	加工	收集时间	来源
S1	河北宣化	-	生品	2009. 04. 30	-
S2	山东	0812006	生品	-	天津市中药饮片厂
S3	河南	-	生品	2009. 04. 30	甘肃九方药业有限公司
S4	山东	090318	生品	-	安徽省亳州市药材总公司
S5	山东	090416	生品	-	安徽省亳州市药材总公司
S6	四川	-	生品	2009. 05. 18	-
S7	河北张家口宣化关底	-	生品	2009. 05. 18	-
S8	湖北	-	生品	2009. 05. 25	安徽省亳州市药材总公司第二批发部
S9	河北	090206	生品	-	河南聚仁中药饮片有限公司
S10	山西	090406	生品	-	贵州裕仁标准药材饮片开发有限公司
S11	河北	090325	生品	-	商丘天龙药业有限公司
S12	湖北	-	煨品	2009. 05. 25	安徽省亳州市药材总公司第二批发部
S13	未知	-	生品	2009. 05. 25	南京中医药大学
S14	河北	901308101	生品	2008. 07. 29	北京卫仁中药饮片厂
S15	河北	080501	生品	2009. 04. 03	北京华邈中药工程技术开发中心
S16	河北	901308201	煨品	2008. 07. 21	北京卫仁中药饮片厂
S17	河北	081101	煨品	2009. 04. 03	北京华邈中药工程技术开发中心
S18	江苏	20011122	生品	2009. 06. 09	南京药业股份有限公司
S19	江苏	20011122	煨品	2009. 06. 09	南京药业股份有限公司
S20	河北	-	生品	2009. 06. 10	安徽省亳州市药材总公司
S21	河北张家口	-	煨品	2009. 06. 10	安徽省亳州市药材总公司
S22	河南	-	生品	2009. 06. 10	安徽省亳州市药材总公司
S23	吉林省白城市	-	煨品	2009. 07. 29	吉林省白城市药检所
S24	山东	20090909	生品	2009. 09. 18	山东中医药大学
S25	山东	20090909	煨品	2009. 09. 18	山东中医药大学
S26	河北	080821	煨品	2009. 09. 18	浙江中医药大学
S27	河北	080821	生品	2009. 09. 18	浙江中医药大学

2 方法与结果

2.1 外观形态分析 根据传统的经验鉴别, 以与质量相关的颜色、磁性和杂质检查等指标, 分析不同商品磁石药材的质量。结果表明, 目前磁石的商品颜色以黑色或灰黑色为主, 大多数样品的磁性都比较强, 符合传统磁石药材以色黑、磁性强者为佳。炮制

品由于经过火煨醋淬后, 表面的成分多转化 Fe_2O_3 , 表面颜色多为棕褐色。见表 2。

2.2 内部构造分析

2.2.1 样品处理 将磁石样品(S7, S18, S20, S21, S22) (约 4 cm × 3 cm × 1 cm) 进行切割后, 用磨片机磨出一个光滑的光面, 用偏光显微镜反射光分析; 同

样大小的样品,用磨片机磨成厚度约 30 μm 的薄片,用偏光显微镜透射光正交分析。

表 2 磁石检查

检查项目		样品
颜色	黑色	S2, S6, S8, S9, S10, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S22
	灰黑色	S3, S13, S14, S24, S27
	棕褐色	S1, S4, S7, S11, S12, S21, S23, S25, S26
磁性	强	S1, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S10, S11, S13, S14, S15, S18, S20, S21, S22, S24, S27
	弱	S2, S9, S12, S16, S17, S19, S23, S25, S26
杂质	多	S1, S4, S6, S7, S8, S12, S13, S16, S17, S26, S27
	少	S2, S3, S5, S9, S10, S11, S14, S15, S18, S19, S20, S21, S22, S23, S24, S25

2.2.2 显微观察 反射光下,样品以磁铁矿为主,磁铁矿经过反射为钢灰色,呈圆形、椭圆形或多角形,在构造中层纹清晰可见,亦有少量带赤色的部分(可能含赤铁矿)和黑色的部分(透明矿物);透射光下,磁铁矿呈不透明黑色,透明矿物为石英,形态各异。内部构造可能跟磁铁矿的成因有关。见图 1。

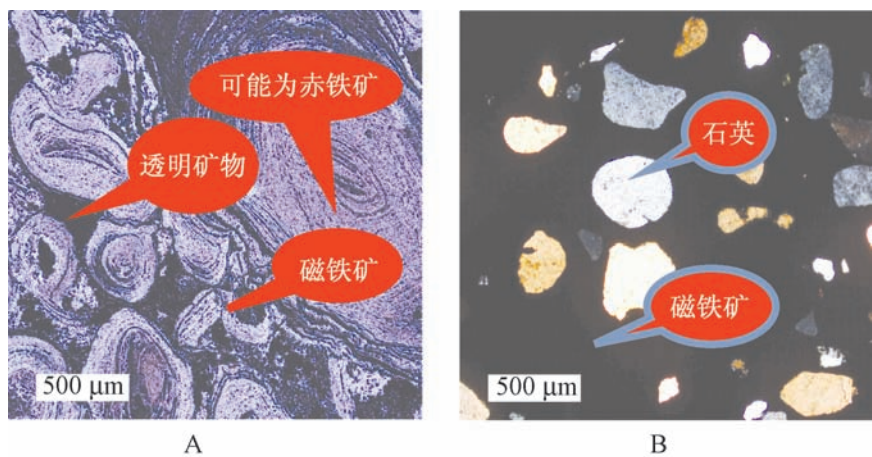


图 1 磁石(S22)的内部构造
A. 反射光; B. 透射光

分析结果显示,磁石药材内部组成主为磁铁矿,亦含少量石英、赤铁矿等伴生矿物,其药材内部构造与全铁含量具有相关性^[4],从而说明磁石显微构造中伴生矿物的多少直接影响药材的质量。

2.3 全铁含量分析

2.3.1 样品制备 将磁石样品捣碎,粉碎过 80 目筛,供含量测定用。

2.3.2 测定方法 按《中国药典》(2005 版一部)磁石含量测定方法。取样品细粉 0.25 g,精密称定,置 250 mL 锥形瓶中,加浓盐酸 15 mL 与 25% 氟化钾溶液 3 mL,盖上表面皿,置电炉加热至微沸,滴加 6% 氯化亚锡溶液,不断摇动,待分解完全,瓶底仅留白色残渣时,取下,用少量水冲洗表面皿及瓶内壁,趁热滴加 6% 氯化亚锡溶液至显浅黄色(如氯化亚锡加过量,可滴加高锰酸钾试液至显浅黄色),加水 100 mL 与 25% 钨酸钠溶液 15 滴,并滴加 1% 三氯化

钛溶液至显蓝色,再小心滴加重铬酸钾滴定液(0.016 67 mol·L⁻¹)至蓝色刚好褪尽,立即加硫酸-磷酸-水(2 3 5) 10 mL 与二苯胺磺酸钠指示液 5 滴,用重铬酸钾滴定液(0.016 67 mol·L⁻¹)滴定至溶液显稳定的蓝紫色。每 1 mL 重铬酸钾滴定液(0.016 67 mol·L⁻¹)相当于 5.585 mg 的铁(Fe)。按以下公式计算。

$$\text{含铁量} = \frac{5.585 \times V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{m(\text{样品}) \times 1000} \times 100\%$$

分析结果初步表明,现在市场上磁石商品的合格率明显偏低,19 个生品中,含铁量大于 50% 的只有 9 个,按 2005 年版《药典》规定的含量不低于 50% 计,合格率仅为 47.4%; 8 个炮制品,含量按 2010 年版《药典》拟修订的不低于 45% 计,合格的仅 3 个。见表 3。

3 小结与讨论

综合磁石外观形态、内部构造及全铁含量分析结果,样品色黑、磁性强、杂质或伴生矿物少者,全铁量多大于 50%,杂质或伴生矿物多者,基本上达不到标准;药材内部组成主为磁铁矿,亦含少量石英、赤铁矿等伴生矿物,从而说明伴生矿物是影响磁石铁含量和药材质量的主要因素之一。含量分析结果显示,市售磁石药材合格率低,反映出目前磁石药材市场堪忧。

为了考察杂质对样品含铁量测定的影响,抽取 3 个含量未达到要求的生品(S6、S13 和 S27),通过磁性筛选(将一块状磁石,用聚乙烯膜包裹,放入所选 3 个样品中,吸出磁性比较强的磁石),制得处理样品 S6*, S13*, S27*, 粉碎过筛,作含量测定。S6*, S13*, S27* 的含铁量分别为 56.48%, 57.58%, 55.94%, 达到药典标准规定的要求,与原样品的含量比较, P 均 < 0.01, 差异性显著,进一步

表 3 商品磁石全铁 (n = 2)

样品	含铁量 /g	含量 /%	平均含量 /%	RSD/%
S1	0.1058	42.28	42.39	0.36
	0.1063	42.50		
S2	0.1306	52.23	52.01	0.60
	0.1296	51.79		
S3	0.1262	50.39	50.42	0.09
	0.1263	50.45		
S4	0.1216	48.58	48.06	1.52
	0.1192	47.54		
S5	0.1334	53.20	53.08	0.33
	0.1327	52.95		
S6	0.1190	47.49	47.20	0.88
	0.1174	46.90		
S7	0.0829	33.16	32.97	0.83
	0.0821	32.77		
S8	0.1068	42.69	42.77	0.29
	0.1072	42.86		
S9	0.1364	54.55	54.28	0.72
	0.1354	54.00		
S10	0.1295	51.62	51.58	0.10
	0.1290	51.54		
S11	0.1293	51.61	51.57	0.12
	0.1291	51.53		
S12	0.1101	44.05	43.65	1.31
	0.1085	43.25		
S13	0.1070	42.70	42.51	0.63
	0.1058	42.32		
S14	0.1145	45.74	45.84	0.30
	0.1152	45.94		
S15	0.1283	51.28	51.16	0.33
	0.1279	51.04		
S16	0.1000	39.96	40.00	0.14
	0.1003	40.04		
S17	0.0855	34.17	34.39	0.91
	0.0866	34.61		
S18	0.1220	48.66	48.37	0.84
	0.1206	48.08		
S19	0.1340	53.55	53.79	0.62
	0.1354	54.02		
S20	0.1000	39.99	39.76	0.82
	0.0991	39.53		
S21	0.1053	42.04	41.85	0.67
	0.1042	41.65		
S22	0.1433	57.14	57.02	0.30
	0.1424	56.90		
S23	0.1234	49.23	49.06	0.50
	0.1223	48.89		
S24	0.1329	53.11	53.13	0.07
	0.1333	53.16		
S25	0.1329	53.10	53.16	0.15
	0.1330	53.21		
S26	0.1089	43.42	43.53	0.35
	0.1094	43.64		
S27	0.0632	25.23	25.40	0.98
	0.0639	25.58		

说明药材中杂质严重影响其质量。磁性筛选的方法作为磁石药材净制的方法有推广应用的空间。

磁石及其它矿物药的加工、净制目前没有统一的方法,磁石生品要求净制处理,但没有规范的净制方法,造成商品药材中混有大量杂质;炮制以火煅醋淬为主要方法,但目前仍没有统一规范的工艺。这为进一步对磁石或其他矿物药的净制方法及炮制工艺的研究,确保临床用药安全、有效提出了新要求。

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典[S] . 一部. 北京: 人民卫生出版社, 2005: 255.
- [2] 国家中医药管理局编委会. 中华本草[M] . 上海: 上海科学技术出版社, 2002: 94.
- [3] 傅兴圣, 刘训红, 吴德康, 等. 磁石的本草考证及研究概述[J] . 现代中药研究与实践, 2010, 24(5) : 25.
- [4] 傅兴圣, 刘训红, 林瑞超, 等. 磁石内部构造与全铁量的相关性分析[J] . 待发表.

[责任编辑 顾雪竹]