

矿物药白矾、枯矾及其伪品的 SEM, XRD 鉴别分析

刘圣金¹, 乔婷婷¹, 马瑜璐¹, 房方¹, 林瑞超², 孙云飞³, 杨江³, 吴德康^{1*}

(1. 南京中医药大学江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 中药资源产业化与方剂创新药物国家地方联合工程研究中心, 国家中医药管理局中药资源循环利用重点实验室, 江苏省中药功效物质重点实验室, 南京 210023;
2. 北京中医药大学, 北京 100029; 3. 江苏省中医院, 南京 210029)

[摘要] 目的: 铵明矾为白矾的常见伪品, 铵明矾炮制品为枯矾的常见伪品, 该文旨在建立鉴别白矾、枯矾、铵明矾及其炮制品的方法。方法: 利用扫描电子显微镜及 X 射线衍射技术对样品进行分析。结果: 白矾、铵明矾在炮制前后形貌特征变化明显。白矾、铵明矾在 $\times 250$, $\times 1\ 000$ 倍数下均能显示明显的形貌差异。白矾呈不规则的碎片或碎块, 边缘棱角清晰, 表面较平滑, 散有不规则块小颗粒, 偶见孔洞和纵棱; 铵明矾呈不规则团块状, 边缘较钝圆, 棱角不明显, 表面多凹凸不平, 散有较小、呈类圆形的小颗粒。枯矾及伪品枯矾在 $\times 250$ 倍数下, 两者形貌特征区分度不大, 在 $\times 1\ 000$ 倍数下, 枯矾表面凹凸不平, 呈明显的粗颗粒状, 伪品枯矾表面较平坦, 粗颗粒状特征不明显。通过粉晶 X 射线衍射, 能快速、准确的鉴别白矾、枯矾、铵明矾、铵明矾炮制品的主要物相为 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, X 射线衍射峰 2θ 角度特征值分别为 23, 12, 22, 5 个。结论: 扫描电子显微镜及 X 射线衍射技术均可用于白矾、枯矾及其相应伪品的鉴别。

[关键词] 矿物药; 白矾; 枯矾; 铵明矾; 扫描电镜; X 射线衍射; 中药鉴定

[中图分类号] R284.1; R22; R2-03; R289 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)05-0008-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20190416

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20181101.1612.015.html>

[网络出版时间] 2018-11-06 11:34

SEM and XRD Identification of Mineral Chinese Medicine Alumen, Calcined Alumen, and Their Processed Products

LIU Sheng-jin¹, QIAO Ting-ting¹, MA Yu-lu¹, FANG Fang¹, LIN Rui-chao²,
SUN Yun-fei³, YANG Jiang³, WU De-kang^{1*}

(1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, National and Local Collaborative Engineering Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization and Formulae Innovative Medicine, State Administration of Traditional Chinese Medicine (TCM) Key Laboratory of Chinese Medicine Resource Recycling Utilization, Jiangsu Key Laboratory for Functional Substance of Chinese Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China;
2. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China;
3. Jiangsu Province Hospital of TCM, Nanjing 210029, China)

[Abstract] **Objective:** Ammonium alum is a common counterfeit of Alumen, and the processed product

[收稿日期] 20180822(011)

[基金项目] 2015 年度中医药行业科研专项(2015468004-2-1); 国家自然科学基金项目(81673566, 81573556); 2017 年中医药公共卫生服务补助专项“全国中药资源普查项目”(财社[2017]66 号); 江苏高校“青蓝工程”项目; 江苏高校品牌专业建设工程项目(PPZY2015A070); 江苏高校优势学科建设工程项目

[第一作者] 刘圣金, 博士, 副教授, 从事中药鉴定、质量标准及矿物药研究, Tel: 025-85811511, E-mail: 13770653305@139.com

[通信作者] * 吴德康, 教授, 从事中药鉴定、质量标准及矿物药研究, Tel: 025-85811511, E-mail: wudekang2008@126.com

of ammonium alum is a common counterfeits of calcined Alumen. This paper aims to establish a method for identifying Alumen, calcined Alumen, ammonium alum and their processed products. **Method:** The samples were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X ray diffraction (XRD) in this paper. **Result:** Ammonium alum and Alumen showed obvious changes in morphology after processing. Both Alumen and ammonium alum showed obvious differences in morphology at $\times 250$ and $\times 1\ 000$ times microscope. Alumen presented irregular fragments, clear edge corners, smooth surface, scattered irregular small particles, occasional holes and longitudinal edges. Ammonium alum presented irregular clumps, blunt edges, not obvious edges and corners, uneven surface, scattered smaller and round-like particles. The difference in morphology was not obvious at $\times 250$ times microscope between Alumen and ammonium alum processed products. While at $\times 1\ 000$ times, the surface of calcined Alumen was uneven with coarse particles; the surface of counterfeit calcined Alumen was flat, and the coarse particle characteristics were not obvious. XRD can be used to rapidly and accurately identify the primary phase of Alumen, calcined Alumen, ammonium alum and ammonium alum processed products: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KAl(SO_4)_2$, and $NH_4Al(SO_4)_2$ respectively, with 2θ angle characteristic value of 23, 12, 22 and 5 respectively for XRD peak. **Conclusion:** SEM and XRD techniques can be used for the identification of Alumen, calcined Alumen, ammonium alum and their counterfeit products.

[**Key words**] mineral Chinese medicine; Alumen; calcined Alumen; ammonium alum; scanning electron microscope (SEM); X-ray diffraction (XRD); authentication of Chinese medicine

白矾(Alumen),首载于《神农本草经》,列为上品,原名“矾石”,为各版《中国药典》收录的常用矿物药,由硫酸盐类矿物明矾石经加工提炼制成,主含水硫酸铝钾[$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$](即钾明矾),主产于浙江、安徽、甘肃、湖北、山西等地。性寒,味酸、涩。归肺、脾、肝、大肠经。外用解毒杀虫,燥湿止痒;内服止血止泻,祛除风痰。外治用于湿疹,疥癣,脱肛,痔疮,聍耳流脓;内服用于久泻不止,便血,崩漏,癫痫发狂。枯矾[为白矾的炮制品,主含 $KAl(SO_4)_2$]收湿敛疮,止血化腐。用于湿疹湿疮,脱肛,痔疮,聍耳流脓,阴痒带下,鼻衄齿衄,鼻瘖肉^[1-4]。临床应用广泛,涉及皮肤科、肛肠科、口腔科、耳鼻喉科、烧伤科等^[5-6]。

目前市场流通的白矾、枯矾质量参差不齐,存在较大的问题。一方面是由于炮制工艺不规范,出现僵块不疏松,煅制不完全,影响了枯矾的质量^[7-8]。另一方面,流通白矾主要是其常见伪品铵明矾,主含水硫酸铝铵[$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$],由化学合成制得,多用于化工,不作为药用。铵明矾炮制后主含硫酸铝铵[$NH_4Al(SO_4)_2$]作枯矾流通。本课题组曾收集 32 批次白矾药材检测,有 24 批次为铵明矾,占 75.0%;收集 38 批次枯矾测试发现,有 34 批次为铵明矾的炮制品,占 89.5%^[9]。通过对全国矾矿进行实地调查研究后发现,由于铵明矾合成成本较低,国内市场白矾多是通过化学合成加工生产制得,较少一部分是通过天然的明矾矿结晶制得。这种现

状给临床用药的安全性、有效性、质量可控性带来了较大影响,对白矾、枯矾的质量控制亟需加强。

本课题组在前期对白矾、枯矾红外特征光谱、特征差异性元素鉴别研究基础上^[10-12],进一步通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM),X 射线衍射(X-ray diffraction,XRD)技术对白矾、枯矾、铵明矾及其炮制品进行鉴别分析研究,为白矾、枯矾的质量控制提供参考。

1 材料

JSM-5610LV 型扫描电子显微镜,JFC-1600 型离子溅射仪高效镀膜平台(日本电子株式会社);D/max-2500/PC 型 X 衍射仪(日本理学公司)。实验样品由南京中医药大学中药鉴定教研室吴德康教授鉴定,样品保存于南京中医药大学中药鉴定学教研室。实验样品信息详见表 1。

2 方法与结果

2.1 扫描电子显微镜分析^[13-15]

2.1.1 供试品制备 取各样品,粉碎,置玛瑙研钵研细,过六号药典筛(100 目),取各样品粉末适量,撒于贴有双面胶的样品台,置离子溅射仪高效镀膜平台喷金,备用。

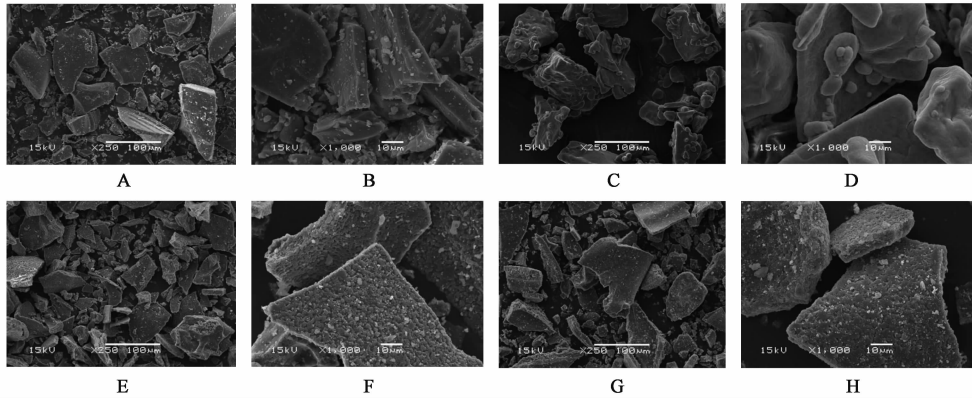
2.1.2 样品测定 将制备的各样品置扫描电镜下($\times 250$, $\times 1\ 000$)进行观察并拍照。结果见图 1。

2.1.3 不同样品扫描电镜图像形貌分析 由不同样品图像扫描结果可知,在扫描电子显微镜下各批次白矾样品的形貌均一致,各批次铵明矾样品的

表 1 实验样品信息

Table 1 Information of samples for experiment

No.	编号	名称	产地	批号	样品采集或提供地点
1	KBF1	白矾	浙江	140828	杭州华东中药饮片有限公司
2	KBF2	白矾	山东	150201	安徽井泉集团中药饮片有限公司
3	KBF3	白矾	山东	150227	亳州市永刚饮片厂有限公司
4	KBF4	白矾	浙江	150603	亳州市永刚饮片厂有限公司
5	KBF5	白矾	浙江	150804	亳州千草药业有限公司
6	KBF6	白矾	山东	150814	亳州市永刚饮片厂有限公司
7	KBF7	白矾	山东	150916	亳州市永刚饮片厂有限公司
8	KBF8	白矾	山东	150921	亳州市永刚饮片厂有限公司
9	KBF9	白矾	山东	151021	亳州市永刚饮片厂有限公司
10	KBF10	白矾	浙江	080812	浙江中医药大学饮片厂
11	KBF11	白矾	安徽	071001	亳州市神州中药饮片有限公司
12	KBF12	白矾	浙江	100925	温州矾矿
13	NBF1	铵明矾	陕西	140401	石家庄市柏林药材加工厂
14	NBF2	铵明矾	安徽	150501	天马(安徽)中药饮片科技有限公司
15	NBF3	铵明矾	安徽	150901	亳州市瑞草中药饮片有限责任公司
16	NBF4	铵明矾	山东	151010	江苏华洪药业科技有限公司
17	NBF5	铵明矾	-	151204	南京市君和堂中医馆
18	NBF6	铵明矾	-	151207	北京同仁堂南京药店
19	NBF7	铵明矾	-	07-02-140101	通化金马药业集团股份有限公司
20	DKF1	枯矾	浙江	D140828	实验室自制
21	DKF2	枯矾	山东	D150201	实验室自制
22	DKF3	枯矾	山东	D150227	实验室自制
23	DKF4	枯矾	浙江	D150603	实验室自制
24	DKF5	枯矾	浙江	D150804	实验室自制
25	DKF6	枯矾	山东	D150814	实验室自制
26	DKF7	枯矾	山东	D150916	实验室自制
27	DKF8	枯矾	山东	D150921	实验室自制
28	DKF9	枯矾	山东	D151021	实验室自制
29	DKF10	枯矾	浙江	D080812	实验室自制
30	DKF11	枯矾	安徽	D071001	实验室自制
31	DKF12	枯矾	浙江	D100925	实验室自制
32	DNF1	铵明矾炮制品	陕西	D140401	实验室自制
33	DNF2	铵明矾炮制品	安徽	D150501	实验室自制
34	DNF3	铵明矾炮制品	安徽	D150901	实验室自制
35	DNF4	铵明矾炮制品	山东	D151010	实验室自制
36	DNF5	铵明矾炮制品	-	D151204	实验室自制
37	DNF6	铵明矾炮制品	-	D151207	实验室自制
38	DNF7	铵明矾炮制品	-	D07-02-140101	实验室自制



A. 白矾 (×250); B. 白矾 (×1 000); C. 铵明矾 (×250); D. 铵明矾 (×1 000); E. 枯矾 (×250); F. 枯矾 (×1 000); G. 铵明矾炮制品 (×250); H. 铵明矾炮制品 (×1 000)

图 1 白矾、铵明矾及其炮制品扫描电镜

Fig. 1 SEM microscopy of Alumen and ammonium alum and processed product

形貌均一致,两者形貌差异明显;各批次枯矾样品的形貌均一致,各批次铵明矾炮制样品的形貌均一致,两者样品的形貌存在较大差异。不同样品形貌差异见表 2。

表 2 白矾、铵明矾、枯矾及伪铵明矾炮制品的扫描电子显微镜图像分析

Table 2 SEM microscopy analysis of Alumen, calcined Alumen, ammonium alum and its processed products

样品	扫描电子显微镜形貌特征
白矾	呈不规则的碎片或碎块,边缘棱角清晰。表面较平滑,散有不规则块小颗粒,偶见孔洞和纵棱
铵明矾	呈不规则团块状,边缘较钝圆,棱角不明显。表面多凹凸不平,散有较小、呈类圆形的小颗粒
枯矾	呈不规则碎片或碎块,边缘棱角清晰。表面凹凸不平,呈明显的粗颗粒状
铵明矾炮制品	呈不规则碎片或碎块,边缘棱角清晰。表面较平坦,粗颗粒状特征不明显

2.2 X 射线衍射分析^[16-19]

2.2.1 实验条件 管压 40 kV,管流 200 mA。狭缝宽度: DS = SS = 1°。RS = 0.3 mm。Cu $k_{\alpha 1}$ 辐射,石墨弯晶单色器,扫描速度 5°/min,扫描方式连续扫描,扫描范围(2 θ)5°~85°,步长 0.02°。

2.2.2 供试品制备 取各样品,粉碎,置玛瑙研钵研细,过九号筛(200 目),制得 X 射线衍射分析供试品,按仪器预设条件进行测定。

2.2.3 物相分析 采用 Mid Jade 6.0 软件分别对样品的 X 射线衍射原始数据进行标准化处理,包括平滑、背景扣除等,并将所得衍射数据与国际粉末衍射数据中心 JCPDS 标准卡片匹配。各同类样品的 X

射线衍射图谱物相分析图均一致,见图 2。

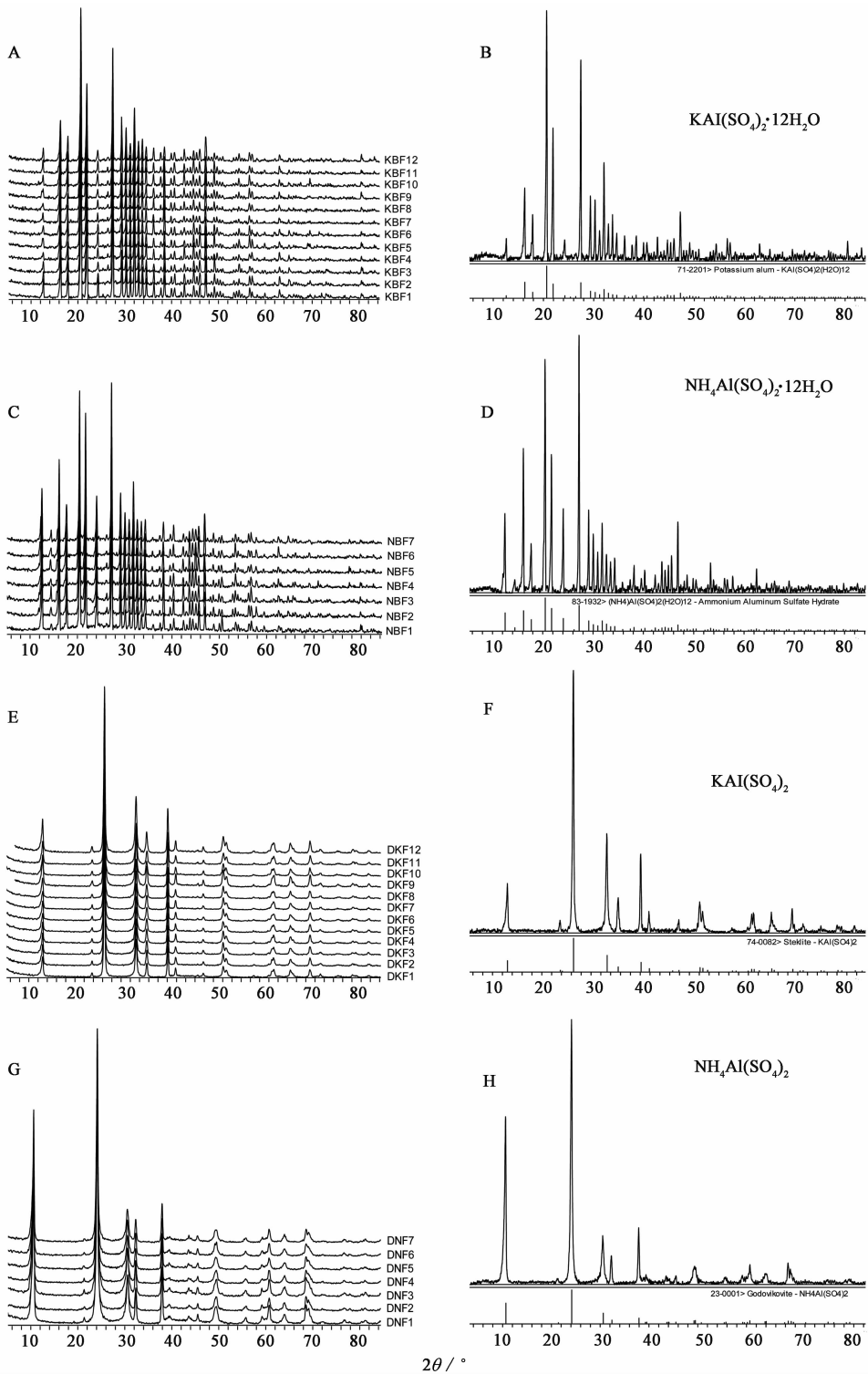
12 批次白矾样品(KBF1~KBF12)的主要物相均为 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,7 批次铵明矾样品(NBF1~NBF7)的主要物相均为 $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,12 批次枯矾样品(DKF1~DKF12)的主要物相均为 $KAl(SO_4)_2$,7 批次伪品枯矾样品(DNF1~DNF7)的主要物相均为 $NH_4Al(SO_4)_2$ 。

2.2.4 白矾、铵明矾、枯矾、铵明矾炮制品物相分析 X 射线衍射峰 2 θ 角特征值 通过 Mid Jade 6.0 软件分别对各批次白矾、铵明矾、枯矾、铵明矾炮制品 X 射线衍射原文件通过 S/M 功能键进行物相分析后,得到各样品主物相的 2 θ 角度值。各样品 2 θ 角度特征值见表 3。

3 讨论

综上所述,白矾、铵明矾在炮制前后 SEM 图像形貌特征变化明显,白矾、铵明矾在 ×250, ×1 000 倍数下均能显示明显的形貌差异,枯矾及铵明矾炮制品在 ×250 倍数下,两者形貌特征区分度不大,但在 ×1 000 倍数下,形貌特征显示枯矾表面的颗粒感更强、更明显。以上 SEM 图像形貌特征是在样品过六号药典筛(100 目)所观察的结果,由于难以用定量的方法进行比对,对结果采用了形象的语言进行描述,配以形貌特征图,可为研究者提供较好的参考。

通过粉晶 X 射线衍射,利用 Mid Jade 6.0 软件进行物相分析,能对白矾、铵明矾、枯矾、铵明矾炮制品进行快速而准确的鉴别,物相分别为 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KAl(SO_4)_2$, $NH_4Al(SO_4)_2$, 并分析了物相分析 X 射线衍射峰 2 θ 角特征值,分别为 23, 22, 12, 5 个,



A, B. 白矾; C, D. 铵明矾; E, F. 枯矾; G, H. 铵明矾炮制品

图 2 白矾、铵明矾及其炮制品粉末 X 射线衍射谱及物相分析

Fig. 2 XRD spectrums of Alumen and ammonium alum and processed product

为不同类样品的物相分析提供可靠、详细的依据。

本文通过系统开展白矾、枯矾、铵明矾、铵明矾炮制品扫描电镜, X 射线衍射鉴别研究, 能够准确甄

别出不同类样品, 为市场出现的较为混乱的白矾、枯矾药材及饮片来源提供了科学的鉴别技术手段, 对保证临床用白矾、枯矾的安全性、有效性及质量稳定性具有重要的意义。

表 3 白矾、铵明矾、枯矾、铵明矾炮制品 X 射线衍射峰 2θ 角度特征值

Table 3 2-theta angle characteristic value of XRD peak of Alumen, calcined Alumen, ammonium alum and its processed products

峰号	白矾 KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	铵明矾 NH ₄ Al(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	枯矾 KAl(SO ₄) ₂	铵明矾炮制品 NH ₄ Al(SO ₄) ₂
1	16.280	16.161	11.070	10.676
2	17.868	17.731	24.448	24.178
3	20.648	20.509	31.271	30.644
4	21.912	21.770	33.626	32.424
5	24.251	24.091	38.083	37.966
6	27.420	27.224	39.782	
7	29.365	29.159	50.107	
8	30.272	30.095	50.854	
9	31.182	30.993	60.729	
10	32.065	31.819	61.030	
11	32.914	32.679	64.651	
12	33.744	33.510	68.852	
13	34.562	34.357		
14	36.160	38.133		
15	37.685	39.581		
16	38.438	40.283		
17	39.874	43.737		
18	40.605	44.392		
19	42.653	45.020		
20	44.669	46.916		
21	47.201	50.523		
22	49.070	53.411		
23	56.629			

注:各样品 X 射线衍射图谱具相应的 2θ 值峰,且 2θ 值偏差(Δ2θ)均在 ±0.2 之内。

[参考文献]

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:119.

[2] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册[M]. 上海:上海人民出版社,1977:1383.

[3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:人民卫生出版社,1977:107-108.

[4] 尤淑霞,吴德康,刘圣金,等. 白矾的基原考证及药理

作用[J]. 中国中医药信息杂志,2010,17(7):111-112.

[5] 尤淑霞. 白矾及炮制品品质评价研究[D]. 南京:南京中医药大学,2011.

[6] 黄依雯,刘圣金,高丽丽. 枯矾的临床应用研究进展[J]. 中国药房,2010,21(11):1043-1044.

[7] 尤淑霞,吴德康,刘圣金,等. 白矾的炮制研究概况[J]. 中药材,2010,33(7):1192-1194.

[8] 刘圣金,吴德康,孔德平. 矿物类中药白矾的炮制工艺研究进展[J]. 中国药房,2009,20(36):2870-2871.

[9] 林瑞超. 矿物药检测技术与质量控制[M]. 北京:科学出版社,2013:693.

[10] 乔婷婷,刘圣金,林瑞超,等. 基于 ICP-OES/MS 技术的白矾及其伪品铵明矾的无机元素差异性分析[J]. 中药材,2016,39(11):2462-2468.

[11] 尤淑霞,刘圣金,吴德康,等. 白矾和枯矾的 FTIR 指纹图谱比较研究[J]. 药物分析杂志,2011,31(6):1054-1058.

[12] 包贝华,刘圣金,姚卫峰,等. 傅里叶变换红外分光光度法鉴别白矾及枯矾的实验研究[J]. 药物分析杂志,2010,30(6):1148-1151.

[13] 杨柳,王薇,梁惟俊,等. 不同产地石膏的扫描电镜观察[J]. 中国药师,2015,18(2):326-328.

[14] 张慧,高岩,熊慧,等. 采用扫描电镜能谱仪比较水飞法水洗法及干研法对雄黄饮片质量的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(11):22-26.

[15] 刘芳,郑义蕾,王霄,等. 基于红外光谱和扫描电镜的川贝母粉末掺杂鉴别研究[J]. 南京中医药大学学报,2017,33(4):417-419.

[16] 明小芳,尚祥伟,张超,等. 纳米雄黄酸水飞品 X 射线衍射及拉曼光谱分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(20):89-94.

[17] 刘圣金,吴德康,林瑞超,等. 矿物类中药青礞石的 XRD Fourier 指纹图谱研究[J]. 中国中药杂志,2011,36(18):2498-2502.

[18] 杨欢,刘圣金,吴德康,等. 矿物药禹余粮 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱研究[J]. 药物分析杂志,2014,34(12):2171-2180.

[19] 房方,李祥,刘圣金,等. 矿物中药钟乳石的 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱[J]. 光谱实验室,2013,30(5):2586-2590.

[责任编辑 顾雪竹]