

铁屑 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱研究

李 蕾, 王兴达, 王 颖, 韩泳平*

西南民族大学药学院, 四川 成都 610041

摘要:目的 建立铁屑生品的 X 射线衍射 (XRD) Fourier 指纹图谱分析方法, 探讨不同炮制方法对铁屑药材品质的影响。方法 采用粉末 XRD 技术对矿物药铁屑生品进行分析, 测定其 XRD Fourier 指纹图谱, 并对 6 种炮制品的 XRD Fourier 图谱叠加进行比较, 运用 K 值法测定了不同炮制品中 Fe_3O_4 质量分数。结果 初步建立了 11 批铁屑生品的 XRD Fourier 指纹图谱共有模式, 确立了 10 个共有峰, 其中 3 号峰和 6 号峰分别为 Fe_3O_4 和 FeO 的特征峰; 生品和 6 种炮制品在共有峰的数目和强度上存在一定差异, 与 Fe_3O_4 质量分数变化规律一致。结论 XRD Fourier 指纹图谱分析法可用于铁屑药材的鉴定与分析, 为铁屑生品的质量评价及炮制方法的筛选提供依据。

关键词: 铁屑; 炮制; 诃子; X 射线粉末衍射; 指纹图谱; Fe_3O_4 ; FeO

中图分类号: R283.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)05-1061-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.05.011

X-ray diffraction Fourier fingerprint of Farina Ferrum

LI Lei, WANG Xing-da, WANG Ying, HAN Yong-ping

College of Pharmacy, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China

Abstract: Objective To establish the Fourier transform X-ray diffraction (XRD) fingerprint of Farina Ferrum and to explore the effect of different processing methods on the quality of medicinal materials. **Methods** The technology of powder XRD was used for analyzing Farina Ferrum, and the XRD Fourier fingerprints were also determined. Then the XRD Fourier patterns of six kinds of processed products were compared by superimposed way, and the K value method was used to determine the content of Fe_3O_4 in different processed products. **Results** XRD characteristic fingerprint of 11 batches of Farina Ferrum was established. Ten common peaks were characterized, in which the third and sixth peaks were from Fe_3O_4 and FeO , respectively. There were some differences in the number and intensity of peaks among raw materials and six kinds of processed products, which were consistent with the variation of mass fraction of Fe_3O_4 . **Conclusion** The XRD fingerprint could be used for the appraisal and the analysis of Farina Ferrum, and the basis could be provided for the quality evaluation of Farina Ferrum and the option of processing methods.

Key words: Farina Ferrum; processing; *Terminalia chebula* Retz; X-ray diffraction; fingerprint; Fe_3O_4 ; FeO

铁屑为金属铁锉削加工所得粉末, 是藏医、蒙医常用药物之一, 性平、味酸。具有解肝中毒、利肝明目、清热、治眼疾、消水肿^[1]等作用, 组方有七味铁屑丸^[2]、十五味木贼草散等。金属铁为重金属, 故生品不宜直接服用, 一般需经炮制后用药^[3]。藏医、蒙医的炮制方法各不相同, 不同的炮制方法导致所得到的诃子制铁屑的质量和效果也各有差别。X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 用于矿物药的质量控制和品质评价具有专属性强、结果准

确等特点^[4-7], 近年来将其应用于中药质量标准已有一些研究报道^[8-10]。本实验利用 XRD 技术对铁屑生品进行分析, 测定其 XRD Fourier 指纹图谱, 并对其不同炮制方法炮制前后铁屑 XRD Fourier 图谱的变化。为铁屑生品的质量评价及炮制方法的筛选提供依据。

1 仪器与材料

十万分之一电子分析天平, 上海精密仪器科学有限公司; D/max-2500/PC 型转靶 X 衍射仪, 日本

收稿日期: 2017-09-25

基金项目: 国家十二科技支撑计划 (2012BAI27B07); 研究生创新项目 (CX2017SZ084)

作者简介: 李 蕾 (1993—), 女, 硕士在读, 研究方向为药物化学。Tel: 13488948727 E-mail: 1244699919@qq.com

*通信作者 韩泳平, 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事天然药物化学研究。Tel: (028)85522315 E-mail: yphan65@tom.com

理学公司; HX-200 高速中药粉碎机, 北京科伟永兴仪器有限公司; 100 目筛。所有实验用铁屑药材样品均为实地收集, 经西南民族大学李莹博士鉴定为加工金属铁锉削所得粉末, 样品留样保存于西南民族大学中药鉴定实验室。11 批样品分别编号为 S1~S11, 产地见表 1。诃子 *Terminalia chebula* Retz.、水柏枝 *Myricaria germanica* (L.) Desv.、西河柳 *Tamarix chinensis* Lour. 分别购自四川、安徽、湖北。药材经西南民族大学李莹博士鉴定均符合《中国药典》2015 年版一部项下规定; 食盐, 四川顺城盐品股份有限公司; NaCl, 天津市瑞金特化学品有限公司, 批号 2017E706; Fe_3O_4 , 上海科丰实业有限公司, 批号 20170615。

2 方法与结果

2.1 实验条件

Co 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射; 管压 36 kV, 管流 20 mA, 狭缝宽度 $\text{DS}=\text{SS}=1^\circ$, $\text{RS}=0.3\text{ mm}$; 石墨弯晶单色器, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 连续扫描, 扫描范围 $25^\circ\sim$

80° (2θ), 步长 0.02° 。

2.2 供试品的制备

2.2.1 铁屑生品的制备 各产地铁屑生品, 洗净晾干, 粉碎过 100 目筛。表面光滑、断面有金属光泽, 色亮灰、质重。

2.2.2 不同铁屑炮制品制备 将样品 S10 按 6 种炮制方法^[11-13]分别制备炮制品 P1、P2、P3、P4、P5、P6。6 种炮制方法工艺参数见表 2。

表 1 铁屑药材来源

Table 1 Sources of Farina Ferrum

编号	产地	购买时间	编号	产地	购买时间
S1	甘孜	2017-03	S7	四川	2017-04
S2	四川	2017-03	S8	四川	2017-04
S3	甘孜	2017-03	S9	内蒙古	2017-04
S4	内蒙古	2017-03	S10	四川	2017-04
S5	四川	2017-03	S11	四川	2017-04
S6	内蒙古	2017-04			

表 2 炮制工艺参数

Table 2 Parameters of processing technology

炮制品	炮制工艺	炮制方法来源
P1	取水柏枝 60 g 加 200 mL 水煎取 100 mL, 取煎取液 10 mL 加入铁屑 5 g, 煮沸 3 h, 取出冲洗干净后与诃子肉细粉 10 g 充分混合。加开水浸置 7 d, 烘干后得炮制品	中华本草藏药卷 ^[1]
P2	取西河柳 130 g 加 200 mL 水煎取 100 mL, 取煎取液 10 mL 加入铁屑 5 g, 煮沸 3 h, 取出冲洗干净后即加 5% 食盐水 10 mL 煮沸 2 h, 经水洗涤 4 次后再与加诃子肉细粉 10 g 充分混合, 加开水浸置 7 d, 烘干得炮制品	藏药标准 ^[14]
P3	取铁屑 5 g、诃子肉粉 10 g 加水 20 mL 煮沸, 煎煮 3 次, 略加诃子汤液, 搅拌, 放置 7 d, 烘干得炮制品	藏药志 ^[15]
P4	取诃子 5 g 加 60 mL 水煎取 30 mL 加铁屑 10 g 煎煮 120 min, 烘干得炮制品	蒙医药选编 ^[16]
P5	取诃子 5 g 加 60 mL 水煎取 30 mL 加铁屑 10 g 浸置 7 d, 烘干得炮制品	金钥匙 ^[17]
P6	取诃子 5 g 加 60 mL 水煎取 30 mL 加铁屑 10 g 煎煮 120 min, 取出冲洗干净后加诃子液, 浸置 7 d, 烘干得炮制品	中国藏药 (二卷) ^[18]

2.3 11 批铁屑生品 XRD Fourier 指纹图谱建立

取供试品适量, 按“2.1”项下条件进行 X 射线粉末衍射实验, 依次放入样品台检测。应用 jade 软件对铁屑生品的 X 射线衍射图进行标准数据处理, 包括平滑、背景扣除、寻峰。应用 Origin 8.0 数据分析和绘图软件处理, 得到 11 批铁屑生品的 XRD Fourier 图谱, 见图 1。将 11 个铁屑样品图谱的几何拓扑图形叠加平均 (平均数法和中位数法) 后, 建立铁屑的对照 XRD-Fourier 指纹图谱, 见图 2。

通过与计算机内存的 PDF 标准卡片匹配, 其中

6 号峰处晶面间距表现为 FeO (PDF 标准卡片号: 46-1312), 3 号表现为 Fe_3O_4 (PDF 标准卡片号: 65-3107)。

2.4 XRD-Fourier 指纹图谱分析

2.4.1 XRD 图谱峰的标定 找寻峰的条件为峰宽 1.50, 峰高 2.0, 最小峰高 1.5。由布拉格公式 $2d \sin\theta = n\lambda$, 其中 $n=1$, $\lambda=1.5428 \times 10^{-10}$, 求得晶格间距 (d), 实验数据以 $d/(I/I_0)$ 表示其衍射峰值, d 为晶格间距 (nm), I 为峰高, I/I_0 为衍射相对强度^[19-20]。各样品峰位 (2θ) 及 d 见表 3。

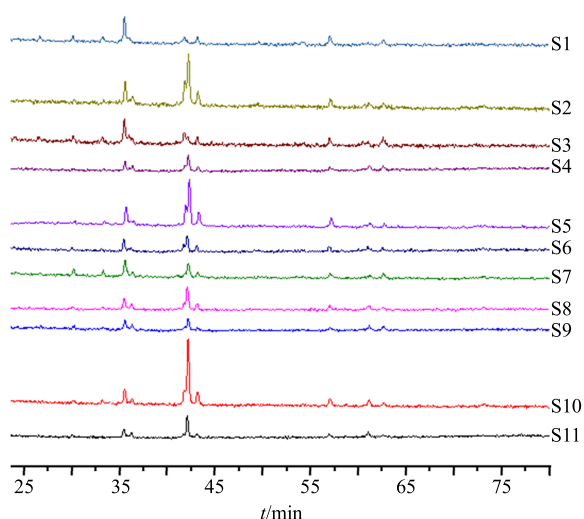


图 1 11 批铁屑药材的 XRD Fourier 图谱

Fig. 1 XRD Fourier patterns of 11 batches of Farina Ferrum

2.4.2 XRD 图谱寻峰处理 应用 Origin 8.0 软件, 在相同条件下找寻共有峰, 经分析、比较, 选取强度较大的共有特征峰 10 个, 得到各 2θ 和 I/I_0 值, 共有峰的数据见表 4。

2.4.3 指纹图谱聚类分析 选择铁屑 XRD 指纹图谱中 10 个共有峰, 根据表 3 中的数据, 利用 SPSS 16.0 软件对 11 批样品进行聚类分析。得不同样品铁屑的聚类分析图, 聚类方法为 ward 法^[21], 距离类型为欧式距离平方。结果见图 3。

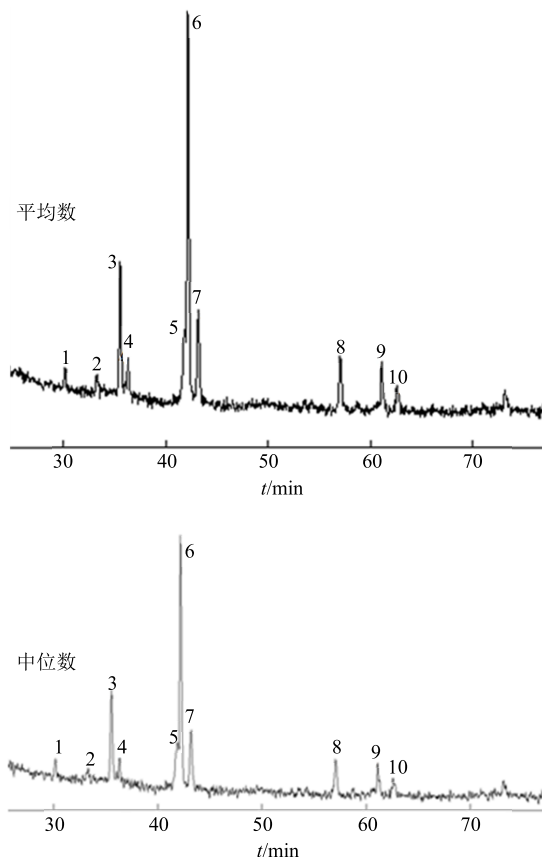


图 2 11 批铁屑生品对照 XRD Fourier 指纹图谱

Fig. 2 Reference XRD Fourier fingerprint of eleven batches of Farina Ferrum

表 3 铁屑药材粉末的 2θ 和 d 值

Table 3 Crystal lattice spacing of Farina Ferrum powder

峰序号	参数	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
1	2θ	26.63	30.29	26.55	30.14	30.31	29.98	30.16	30.11	26.72	30.06	30.02
	d	3.34	2.94	3.35	2.96	2.94	2.98	2.96	2.96	3.33	2.97	2.97
2	2θ	30.14	33.32	30.13	33.28	33.36	33.12	33.25	33.22	30.22	33.12	33.44
	d	2.96	2.68	2.96	2.68	2.68	2.71	2.69	2.69	2.95	2.72	2.67
3	2θ	33.22	34.95	33.18	35.58	35.64	35.42	35.54	35.43	33.22	35.53	35.42
	d	2.69	2.56	2.69	2.52	2.51	2.53	2.52	2.53	2.69	2.52	2.53
4	2θ	35.49	35.55	35.49	36.32	36.14	35.84	35.79	36.23	35.52	36.26	36.16
	d	2.52	2.52	2.52	2.47	2.48	2.52	2.51	2.47	2.52	2.47	2.48
5	2θ	36.03	36.35	35.95	38.83	41.90	36.14	36.34	41.71	35.87	41.76	41.64
	d	2.49	2.46	2.49	2.31	2.15	2.48	2.47	2.16	2.51	2.16	2.16
6	2θ	41.77	40.96	40.91	41.74	42.26	41.66	41.71	42.07	36.27	42.14	42.04
	d	2.16	2.20	2.20	2.16	2.13	2.16	2.16	2.14	2.47	2.14	2.14
7	2θ	42.03	41.84	41.73	42.14	43.26	42.04	41.82	43.11	41.76	43.15	43.05
	d	2.14	2.15	2.16	2.14	2.09	2.15	2.15	2.09	2.16	2.09	2.09
8	2θ	43.13	42.19	42.09	43.19	57.12	43.02	42.18	56.97	42.14	57.15	44.26
	d	1.61	2.14	2.14	2.09	1.61	2.11	2.14	1.61	2.14	1.61	2.04

续表 3

峰序号	参数	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
9	2θ	49.55	43.19	43.11	56.96	61.16	49.58	43.14	61.17	43.08	61.06	56.92
	d	1.83	2.09	2.09	1.61	1.51	1.83	2.09	1.51	2.09	1.51	1.61
10	2θ	51.59	47.53	49.85	61.11	62.68	52.06	57.02	62.55	57.04	62.69	61.02
	d	1.76	1.91	1.82	1.51	1.48	1.75	1.61	1.48	1.61	1.48	1.52
11	2θ	53.33	49.48	53.37	62.54		54.01	61.18	62.75	61.12	73.06	62.64
	d	1.71	1.84	1.71	1.48		1.69	1.51	1.47	1.51	1.29	1.48
12	2θ	54.31	55.82	54.17			54.28	62.58	73.05	62.64		
	d	1.68	1.64	1.69			1.68	1.48	1.29	1.48		
13	2θ	56.99	57.05	55.65			56.86					
	d	1.61	1.61	1.65			1.61					
14	2θ	59.37	61.07	56.97			60.96					
	d	1.56	1.51	1.61			1.51					
15	2θ	62.63	62.59	60.45			62.52					
	d	1.48	1.48	1.53			1.48					
16	2θ	66.93	63.45	60.99			65.52					
	d	1.39	1.46	1.51			1.42					
17	2θ	69.37	70.83	62.57			73.00					
	d	1.35	1.32	1.48			1.29					
18	2θ		73.13				76.78					
	d		1.29				1.24					
19	2θ						82.68					
	d						1.16					

表 4 铁屑 XRD-Fourier 指纹图谱中共有特征峰的 2θ 、 d 值与 I/I_0
 Table 4 2θ , d and I/I_0 in powder XRD-Fourier fingerprints of Farina Ferrum

共有峰	$2\theta(^{\circ})$	d/nm	$(I/I_0)/\%$										
			S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
1	30.14	0.296	25.71	19.05	28.72	33.42	22.89	27.38	41.06	33.00	37.64	20.82	32.12
2	33.25	0.269	21.62	19.31	24.68	33.68	23.23	39.19	38.00	27.62	37.24	25.13	27.75
3	35.61	0.252	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
4	36.21	0.248	16.15	30.00	33.43	48.41	19.26	35.00	30.00	51.12	46.81	35.51	60.14
5	41.76	0.216	24.00	114.66	46.07	57.62	112.62	72.63	26.74	60.23	39.51	100.62	45.06
6	42.12	0.214	12.27	235.69	27.67	155.90	257.39	146.28	83.15	221.00	122.52	433.32	267.93
7	43.13	0.205	29.87	62.59	31.04	42.69	72.00	58.50	30.38	60.62	27.64	80.23	43.00
8	56.99	0.161	10.74	45.43	34.41	45.33	56.34	44.00	31.32	51.34	39.27	50.34	52.00
9	61.00	0.152	10.33	24.31	19.52	48.54	24.21	46.84	24.82	44.14	47.76	44.00	65.21
10	62.61	0.148	24.67	23.71	37.85	48.89	23.90	36.74	37.63	28.71	46.78	28.00	26.00

聚类分析结果显示, 当距离标尺在 1 时, 样品 S4、S6、S9 归为一类, 样品 S8、S11 归为一类; 当距离标尺在 3 时, 样品 S4、S6、S9 与样品 S8、S11 归为一类; 当距离标尺在 6 时, 样品 S2、S5 归为

一类, S1、S7 归为一类; 当距离标尺在 8 时, S2、S5、S10 可归为一类, 当距离标尺在 19 时 11 批样品可以分为 2 类, S2、S4~S6、S8~S11 可为一类, S1、S3、S7 为一类, 当距离标尺在 25 时, 所有样

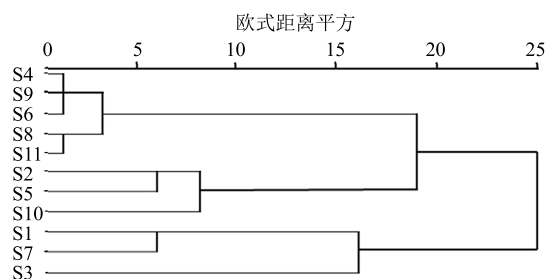


图 3 铁屑药材 XRD Fourier 指纹图谱聚类分析图

Fig. 3 Cluster analysis of XRD Fourier fingerprint of eleven batches of Farina Ferrum

品才归为一类。其原因可能是不同产地及加工方式差异所致。

2.4.4 相似度评价 应用 MATLAB 数据分析和绘图软件处理^[22], 采用夹角余弦法和相关系数法分别计算各样品的相似度, 相似度计算结果见表 5。相似度计算结果表明, 样品的夹角余弦值的平均数和中位数相似度均大于 0.99, 可建立铁屑的 XRD 指纹图谱。相关系数计算可以看出, 7 个样品的相关系数大于 0.95, 剩余 3 个样品中 S1、S3、S7 的相关系数分别为 0.861 4、0.861 4、0.906 9。利用相关系数进行分析所得到的差异要大于利用夹角余弦值进行分析所得到的差异, 说明药材的铁屑样品的晶格结构有一定差异。

2.5 6 种铁屑炮制品 XRD Fourier 图谱的比较

2.5.1 6 种铁屑炮制品 XRD Fourier 图谱叠加比较

表 5 11 批铁屑生品的相似度比较

Table 5 Results of similarity evaluation on XRD fingerprints of eleven batches of Farina Ferrum

样品	相似度			
	相关系数	中位数	平均数	中位数
		相关系数	夹角余弦	夹角余弦
S1	0.876 5	0.889 8	0.999 1	0.999 6
S2	0.943 9	0.878 8	0.999 0	0.998 3
S3	0.861 4	0.938 8	0.999 3	0.999 6
S4	0.962 3	0.993 2	0.999 1	0.998 5
S5	0.982 8	0.971 4	0.999 6	0.999 4
S6	0.971 7	0.952 6	0.999 2	0.998 8
S7	0.906 9	0.984 7	0.999 6	0.999 4
S8	0.963 2	0.952 3	0.999 5	0.998 8
S9	0.964 9	0.953 9	0.999 6	0.999 4
S10	0.982 8	0.987 4	0.998 4	0.997 1
S11	0.985 2	0.998 3	0.999 1	0.998 5
均数	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0

6 种不同炮制品分别按“2.1”项下条件进行 XRD 实验, 依次放入样品台检测。分别建立 XRD Fourier 图谱。将 6 种不同炮制品的 XRD Fourier 图谱与样品 S10 的 XRD Fourier 图谱进行比较, 见图 4。结果显示, 铁屑炮制前后的 XRD 图谱变化明显, 其中炮制品 P1、P2、P3 XRD Fourier 图谱对比 S10 样品 XRD Fourier 图谱变化较大, 炮制品 P4、P5、P6 XRD Fourier 图谱对比 S10 样品 XRD Fourier 图谱变化较小, 表明炮制过程中铁屑内部成分组成及结构晶型发生变化, 不同炮制方法所得炮制品质量也存有差别。

2.5.2 K 值法对 6 种炮制品中 Fe_3O_4 质量分数测定由“2.3”项下结果可知, 3 号峰处晶面间距表现为 Fe_3O_4 。以 NaCl 为参比物, 运用 K 值法^[23-25]测定 S10 样品及 6 种炮制品中 Fe_3O_4 质量分数, 测得 S10 样品中 Fe_3O_4 质量分数为 5.70%。6 种炮制品炮制前后质量分数变化见表 6 [由于炮制品 P4、P5、P6 直接由 S10 号样品制得, 固其炮制前 Fe_3O_4 质量分

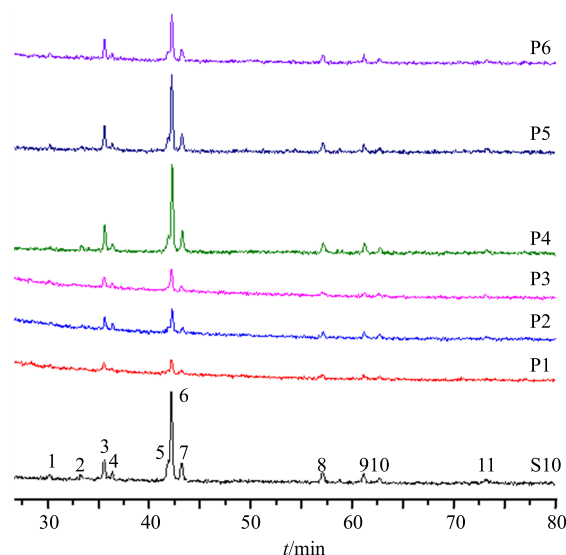


图 4 炮制前后样品 XRD Fourier 图谱

Fig. 4 XRD Fourier fingerprint of samples before and after being processed

表 6 6 种炮制品中 Fe_3O_4 质量分数

Table 6 Determination results of Fe_3O_4 content in six processed products

炮制品	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\%$		炮制品	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\%$	
	炮制前	炮制后		炮制前	炮制后
P1	1.73	2.35	P4	5.70	6.15
P2	1.73	2.38	P5	5.70	4.43
P3	1.73	2.59	P6	5.70	2.73

数与样品 S10 一致；而炮制品 P1、P2、P3 在炮制过程中加入诃子肉细粉，从而使样品中 Fe_3O_4 质量分数降低，其质量分数计算公式为 $\omega_{\text{P1} \sim \text{P3}} = m_{\text{S10}}\omega_{\text{S10}} / (m_{\text{S10}} + m_{\text{诃子}})$ ， m_{S10} 为加入 S10 号样品质量， $m_{\text{诃子}}$ 为加入诃子质量， ω_{S10} 为 S10 样品中 Fe_3O_4 的质量分数。求得炮制品 P1、P2、P3 在炮制前 Fe_3O_4 的质量分数为 1.73]。结果显示，炮制后的 P1、P2、P3、P4 号炮制品中 Fe_3O_4 质量分数增加，表明加热煎煮过程中铁屑发生部分氧化；炮制后的 P5、P6 号炮制品中 Fe_3O_4 质量分数有所降低，表明铁屑在诃子水提液浸泡过程中，诃子中阿魏酸等有机酸性成分与部分 Fe_3O_4 发生反应，其中 6 号炮制品中 Fe_3O_4 质量分数显著降低，则表明加热煎煮有助于诃子中有机酸与 Fe_3O_4 反应^[26]。炮制后 Fe_3O_4 质量分数的变化与 XRD Fourier 图谱显示基本一致。

2.5.3 6 种铁屑炮制品 XRD Fourier 图谱聚类分析 选择 6 种炮制品共有图谱峰，利用“2.4.3”项下方法进行聚类分析，结果见图 5。聚类分析结果显示，当距离标尺在 1 时，炮制品 1、2、3 归为一类，炮制品 4、5 归为一类，炮制品 6 单独为一类；当距离标尺在 6 时，炮制品 1、2、3 与炮制品 6 可归为一类，炮制品 4、5 归为一类；当距离标尺在 25 时，所有样品才归为一类。与炮制方法来源一致。

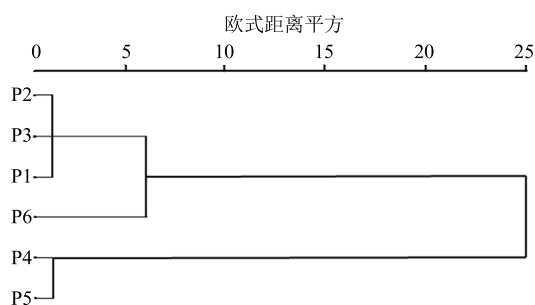


图 5 6 种铁屑炮制品 XRD Fourier 图谱聚类分析图

Fig. 5 Cluster analysis of XRD Fourier fingerprint of six kinds of Processed products

3 讨论

3.1 结果分析

本研究对 11 批铁屑药材进行分析，建立铁屑 XRD 指纹图共有模式，通过相似度评价，其相似度较好。可建立铁屑生品 XRD Fourier 指纹图谱分析方法，其中利用相关系数进行评价要差与利用夹角余弦值进行评价。对比聚类分析的结果表明，不同产地的铁屑药材的结构晶型及其成分含量有一定差异。铁屑炮制前、后的 XRD 图谱变化明显，S10

样品与 6 种炮制品 XRD Fourier 图谱对比结果显示，炮制过程中铁屑内部组分及结构晶型发生变化，不同炮制方法所得炮制品质量也存有差别。根据 K 值法计算结果显示，P1、P2、P3、P4 号炮制品中 Fe_3O_4 质量分数均有所增加，P5、P6 号炮制品中 Fe_3O_4 质量分数有明显降低。K 值法分析结果与 XRD Fourier 图谱显示基本一致。6 种铁屑炮制品 XRD Fourier 图谱的聚类分析结果表明利用藏医或蒙医的炮制方法制得的炮制品品质存在差异，综上所述，可利用 XRD Fourier 图谱分析方法对铁屑炮制方法进行初步筛选。

3.2 结论

XRD 指纹图谱既能很好地反映矿物药的整体特征，又能体现矿物药的组成结构，专属性强、准确度高。可建立铁屑 XRD Fourier 指纹图谱分析方法，为铁屑药材的鉴定和质量评价提供科学依据，并为铁屑炮制品鉴定和炮制方法的筛选提供参考。

参考文献

- [1] 宋立人, 胡烈. 中华本草·藏药卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [3] 高玉燕, 红梅. 蒙药铁屑的研究概况 [J]. 中国民族医药杂志, 2014, 20(2): 40-42.
- [4] 游宇, 傅超美, 陈秋薇, 等. 矿物药玄明粉与无水硫酸钠的构效对比研究 [J]. 中草药, 2013, 44(8): 982-984.
- [5] 游宇, 傅超美, 陈秋薇, 等. 建立玄明粉的 X-射线衍射指纹图谱 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(16): 145-146.
- [6] 李春来, 李俊松, 刘丹, 等. 赭石炮制品 X 射线衍射分析及指纹图谱的建立 [J]. 中草药, 2011, 42(4): 701-703.
- [7] 黄必胜, 明晶, 陈科力. X 射线衍射指纹图谱在矿物药中的研究进展 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2015(4): 45-49.
- [8] 雷雨, 李伟东, 李俊松, 等. 自然铜炮制前后 X 射线衍射指纹图谱研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(19): 2561-2564.
- [9] 朱林燕, 谢建锋, 孔子铭, 等. 藏药奶制南寒水石 X-射线衍射指纹图谱及其在微波炮制中的应用 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(10): 1948-1952.
- [10] 谢建锋, 李颖晨, 王颖, 等. 赤石脂 X-射线衍射指纹图谱 [J]. 中成药, 2017, 39(3): 648-651.
- [11] 杨红霞, 魏立新, 杜玉枝, 等. 不同炮制方法对藏药铁屑中 Fe^{2+} 含量的影响 [J]. 光谱实验室, 2010, 27(6):

- 2283-2287.
- [12] 白明纲, 贺 锋. 蒙药铁屑炮制工艺的探索 [J]. 中成药, 1992, 14(4): 22-23.
- [13] 何那拉, 包明兰, 巴根那. 诃子汤浸泡铁屑最佳炮制工艺研究 [J]. 中国民族医药杂志, 2014, 20(9): 36-38.
- [14] 藏药标准 [S]. 1979.
- [15] 杨永昌. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991.
- [16] 清·罗布桑布勒. 蒙医药选编 [M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1974.
- [17] 清·瓦根达拉·西利巴达拉. 金钥匙 [M]. 北京: 中央民族出版社, 1987.
- [18] 张彦博. 中国藏药 (二卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [19] 杨新萍. X 射线衍射技术的发展和应 [J]. 山西师范大学学报: 自然科学版, 2007, 21(1): 72-76.
- [20] 胡林彦, 张庆军, 沈 毅. X 射线衍射分析的实验方法及其应用 [J]. 河北理工学院学报, 2004, 26(3): 83-86.
- [21] 傅兴圣, 刘训红, 林瑞超, 等. 磁石的 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱研究 [J]. 中成药, 2011, 33(10): 1652-1657.
- [22] 张志涌. 精通 Matlab R2011a [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2011.
- [23] 房俊卓, 张 霞, 徐崇福. 实验条件对 X 射线衍射物相定量分析结果的影响 [J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 60-62.
- [24] 潘荣伟, 李 晃, 佟月宇, 等. 用 K 值法对硫铝酸钙含量进行定量分析研究 [J]. 无机盐工业, 2013, 45(6): 44-46.
- [25] Zeng M X, Song Y G. Study on the influencing factors of the Levenberg-Marquardt algorithm for X-ray diffraction quantitative phase analysis [J]. *Rock Miner Anal*, 2012, 31(5): 798-806.
- [26] 康云雪, 王 艳, 王毓杰, 等. 诃子制铁屑炮制原理的初步研究 [J]. 中草药, 2018, 49(4): 835-839.