

## 炉甘石生品及炮制品 X 射线衍射指纹图谱分析

余倩倩, 黄小清, 殷钺皓, 龙倩倩, 韩泳平\*

西南民族大学药学院, 四川 成都 610041

**摘要:**目的 建立炉甘石生品及炮制品的 X 射线衍射 (XRD) 指纹图谱; 比较不同炮制方法对药材主要成分的影响; 测定炮制品中 ZnO 含量。方法 采用 XRD 法对 10 批炉甘石生品及炮制品进行分析, 分别建立了生品及炮制品的指纹图谱; 对 6 种不同炮制方法进行比较; 运用 K 值法测定了炮制品中 ZnO 的含量。结果 分别建立了炉甘石生品和炮制品的 XRD 指纹图谱, 其中生品 XRD 指纹图谱有 23 个共有峰, 炮制品 XRD 指纹图谱有 10 个共有峰, 经煅烧炮制之后生品的  $\text{ZnCO}_3$  特征峰转变为 ZnO 的特征峰; 煅烧炮制品中 ZnO 的含量均超过 56%。结论 XRD 指纹图谱可用于炉甘石生品及炮制品的鉴定与分析, 为炉甘石生品及炮制品的质量评价提供了新的可靠方法。

**关键词:** 炉甘石; 炮制; X 射线衍射; 指纹图谱; K 值法; ZnO; 质量评价

中图分类号: R286.02 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)07-1868-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.07.023

## Analysis of X-ray diffraction fingerprint of *Calamina* and its processed products

YU Qian-qian, HUANG Xiao-qing, YIN Zheng-hao, LONG Qian-qian, HAN Yong-ping

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

**Abstract: Objective** To establish X-ray diffraction (XRD) fingerprint of *Calamina* and its processed products, compare the effects of different processing methods on the main components of medicinal materials and determine the content of ZnO in the processed products. **Methods** XRD was used to analyze 10 batches of *Calamina* and its processed products, and fingerprints of *Calamina* and its processed products were established respectively. Six different processing methods were compared, and the content of ZnO in all processed products was determined by K value method. **Results** Fingerprints of *Calamina* and its processed products were preliminarily established. There were 23 common peaks in the fingerprints of *Calamina*, and there were 10 common peaks in the fingerprints of its processed products. After calcination, the  $\text{ZnCO}_3$  characteristic peak of the raw material was transformed into the characteristic peak of ZnO; The content of ZnO in the calcined product exceeded 56%. **Conclusion** XRD fingerprints could be used for the identification and analysis of *Calamina* and its processed products. The new and reliable method was provided for quality evaluation of *Calamina* and its processed products.

**Key words:** *Calamina*; processing; X-ray diffraction; fingerprint; K value method; ZnO; quality evaluation

炉甘石 *Calamina* 最早记载于《外丹本草》<sup>[1]</sup>, 为碳酸盐类矿物方解石族菱锌矿, 具有解毒明目退翳、收湿止痒敛疮的功效<sup>[2]</sup>。炉甘石生品主含  $\text{ZnCO}_3$ , 炮制品主含 ZnO, 临床上主要以其炮制品入药。现代研究表明, 炉甘石抑菌活性主要取决于 ZnO 的含量和粒径大小, ZnO 含量越高、粒径越小, 抑菌活性越强, 与  $\text{ZnCO}_3$  无关<sup>[3]</sup>。目前药材市场上炉甘石鱼龙混杂、伪品较多<sup>[4-5]</sup>, 炮制品中 ZnO 含量极低<sup>[6]</sup>。张杰红等<sup>[7]</sup>曾研究过炉甘石炮制前后的

成分变化, 但其样品为水锌矿, 与《中国药典》中的药品基原不完全一致。

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 是一种针对固体粉末样品的分析方法<sup>[8-9]</sup>, 具有简便、快速、重现性好、专属性强<sup>[10]</sup>等特点, 近年来也逐渐应用在矿物药的质量控制上<sup>[11-15]</sup>。目前有关炉甘石生品和炮制品的 XRD 指纹图谱及应用的研究均未见报道, 不利于药材的质量控制。本实验在利用 XRD 法分别建立炉甘石的生品和炮制品的指纹图谱的基

收稿日期: 2019-10-12

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划 (2012BAI27B07); 西南民族大学中央高校基本科研业务费资助 (2020NYB34)

作者简介: 余倩倩 (1995—), 女, 硕士在读, 研究生方向为药物化学。Tel: 18702836727 E-mail: 981832555@qq.com

\*通信作者 韩泳平, 男, 教授, 硕士生导师。Tel: (028)85522315 E-mail: yphan56@tom.com

基础上,还测定了炮制品中 ZnO 的含量,为炉甘石的质量评价提供了新的可靠方法。

## 1 仪器与材料

Mettler Toledo AE240 十万分之一电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;D/max-2500/PC 型转靶 X 射线粉末衍射仪,日本理学公司;KF1800-0 箱式马弗炉,天津玛福尔科技有限公司;FW100 高速万能粉碎机,北京科伟永兴仪器有限公司;100 目筛;10 批炉甘石生品样品批号分别为 170314、170521、170608、170311、170405、170604、170401、170619、170513、170322,分别编号为 S1~S10,其中 S1~S3 购于广西,S4~S6 购于四川,S7、S8 购于云南,S9、S10 购于湖南,黄连 *Coptidis Rhizoma*、黄芩 *Scutellariae Radix*、黄柏 *Phellodendri Chinensis Cortex* 购自北京同仁堂,经西南民族大学李莹博士鉴定,炉甘石为碳酸盐类矿物方解石族菱锌矿,黄连为毛茛科植物黄连 *Coptis chinensis* Franch. 的干燥根茎,黄芩为唇形科植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的干燥根,黄柏为芸香科植物黄皮树 *Phellodendron chinense*

Schneid. 的干燥树皮。NaCl,天津市瑞金特化学品有限公司;ZnO,成都金山化学试剂有限公司;食用醋,千禾味业食品股份有限公司。

## 2 方法与结果

### 2.1 实验条件

Cu 靶  $K\alpha$  辐射;管压 36 kV,管流 20 mA,发射狭缝  $DS=1^\circ$ ,防散狭缝  $SS=1^\circ$ ,接收狭缝  $RS=0.3\text{ mm}$ ;石墨弯晶单色器,扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ ,连续扫描,扫描范围  $10^\circ\sim 90^\circ(2\theta)$ ,步长  $0.02^\circ$ 。

### 2.2 供试品的制备

**2.2.1 炉甘石生品的制备** 将不同产地的炉甘石 S1~S10 粉碎,研磨,过 100 目筛,备用。

**2.2.2 煅烧炉甘石的制备** 将炉甘石生品 S1~S10 分别置于 25 mL 坩埚中,再放入马弗炉中,在  $500^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h,在红透状态下水淬,再照水飞法(《中国药典》2015 版四部通则 0213)水飞,干燥,即得炮制品 P1~P10。

**2.2.3 不同炉甘石炮制品的制备** 将样品 S7 按照 5 种不同的炮制方法分别制备炮制品 P11~P15,5 种炮制工艺如表 1 所示。

表 1 炉甘石的不同炮制工艺

Table 1 Different processing methods of Calamina

炮制品	炮制方法	来源
P11	取样品 S7,煅至红透,醋淬,干燥	《良朋》
P12	取样品 S7,煅至红透,三黄汤淬,干燥	《粹言》
P13	取样品 S7,照明煅法(通则 0213)煅至红透,再照水飞法(通则 0213)水飞,干燥,黄连汤拌匀吸干,干燥	《全国中药炮制规范》
P14	取样品 S7,照明煅法(通则 0213)煅至红透,再照水飞法(通则 0213)水飞,干燥,与三黄汤拌匀吸干,干燥	《全国中药炮制规范》
P15	取样品 S7,加入黄连汤,煮干后干燥	《济生方》

## 2.3 10 批炉甘石生品及炮制品的 XRD 指纹图谱的建立

取炉甘石生品和炮制品适量,于玛瑙研钵中研磨至无颗粒感,按照“2.1”项下条件依次对样品进行 XRD 实验。应用 Jade 5.0 软件对炉甘石生品和炮制品的衍射图谱进行处理,包括平滑曲线、背景扣除、寻峰以及 PDF 标准卡片匹配等。应用 Origin 9.0 绘图软件对 10 批生品和炮制品的图谱分别进行叠加处理,得到 10 批生品和炮制品的 XRD-Fourier 指纹图谱,见图 1。应用 MATLAB 7.0 软件通过平均数法和中位数法,建立炉甘石生品和炮制品的平均数图谱和中位数图谱,见图 2 和 3。

通过与计算机内的 PDF 标准卡片进行匹配,炉甘石生品图谱中 a 峰表现为  $\text{ZnCO}_3$  (PDF 标准卡片号为 100679);炉甘石炮制品图谱中 b 峰表现为 ZnO (PDF 标准卡片号为 67848)。

## 2.4 炉甘石生品和炮制品的 XRD-Fourier 指纹图谱分析

**2.4.1 炉甘石生品和炮制品 XRD 图谱峰的标定** 寻峰条件为峰宽 1.00,峰高 2.0,最小峰高 1.5。由布拉格公式  $2d\sin\theta=n\lambda$ ,其中  $n=1,\lambda=0.154\text{ 28 nm}$ ,求得晶格间距( $d$ ), $I$  为峰高, $I/I_0$  为衍射相对强度<sup>[16]</sup>。寻峰结果见表 2 和 3。

**2.4.2 共有峰寻峰** 应用 Jade 5.0 软件,在相同的

条件下进行寻峰, 经过比较选择了其中衍射强度相对较大的共有峰, 生品有 23 个共有峰, 炮制品有

10 个共有峰, 通过计算得出了各个共有峰的  $2\theta$ 、 $I$  值和  $I/I_0$  值, 结果见表 4、5。

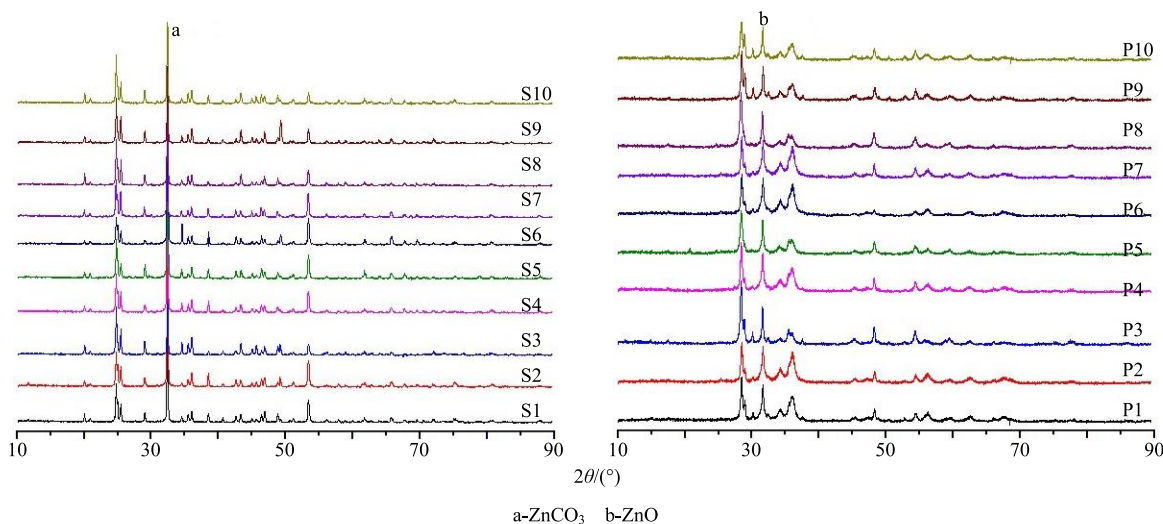


图 1 10 批炉甘石生品 (S1~S10) 和炮制品 (P1~P10) 的 XRD 指纹图谱

Fig. 1 XRD fingerprint of 10 batches of Calamina (S1—S10) and processed Calamina (P1—P10)

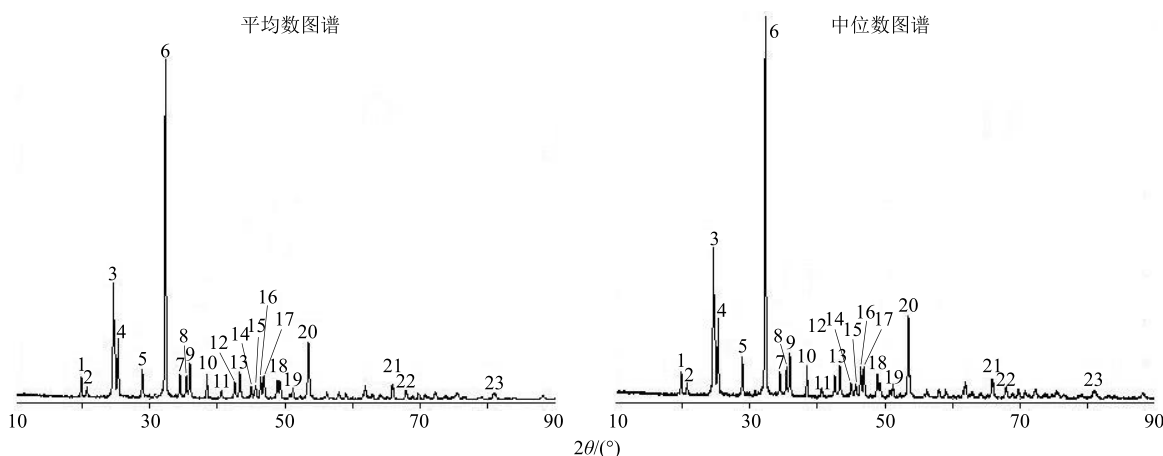


图 2 炉甘石生品的对照指纹图谱

Fig. 2 Comparative fingerprint of Calamina

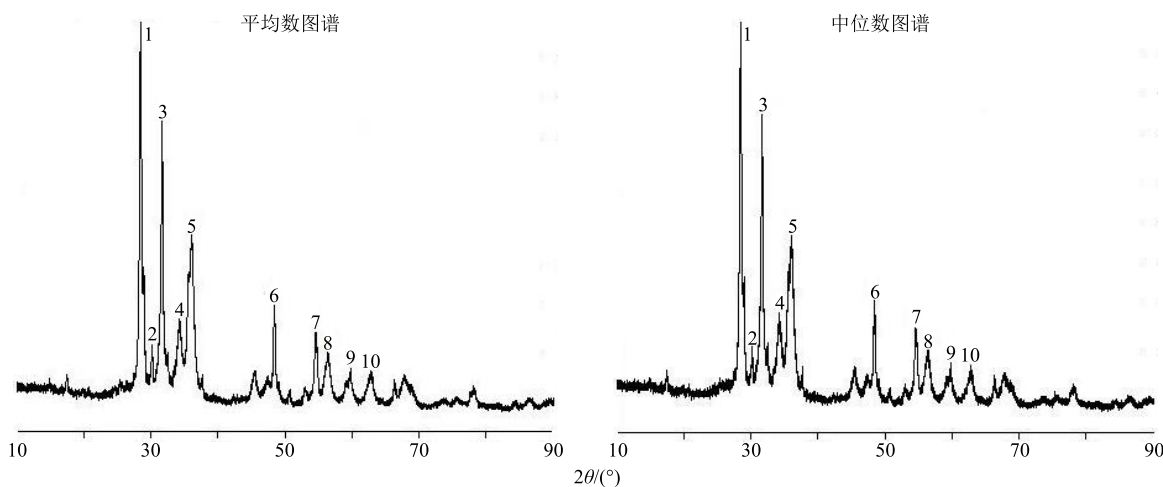


图 3 炉甘石炮制品的对照指纹图谱

Fig. 3 Comparative fingerprint of processed Calamina

表 2 炉甘石生品的色谱峰峰位 ( $2\theta$ ) 及晶格间距 ( $d$ )  
Table 2 Chromatographic peak position ( $2\theta$ ) and lattice spacing ( $d$ ) of *Calamina*

峰号	参数	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	$2\theta(^{\circ})$	11.47	11.5	11.48	19.91	19.91	19.94	19.96	19.95	19.97	19.98
	$d/\text{nm}$	0.766 31	0.769 01	0.789 54	0.445 58	0.445 56	0.443 45	0.444 92	0.444 69	0.449 05	0.444 16
2	$2\theta(^{\circ})$	19.92	19.95	19.94	20.74	20.77	20.77	20.76	20.78	20.77	20.78
	$d/\text{nm}$	0.445 58	0.444 94	0.444 93	0.426 31	0.427 32	0.427 33	0.427 51	0.427 16	0.422 74	0.427 43
3	$2\theta(^{\circ})$	20.74	20.74	20.73	24.69	24.69	24.67	24.67	24.69	24.66	24.67
	$d/\text{nm}$	0.427 92	0.427 74	0.428 13	0.360 31	0.360 30	0.360 24	0.360 38	0.360 31	0.360 55	0.360 88
4	$2\theta(^{\circ})$	24.65	24.66	24.66	25.33	25.39	25.38	25.36	25.42	25.37	25.38
	$d/\text{nm}$	0.360 87	0.360 74	0.360 72	0.350 27	0.349 88	0.349 55	0.350 11	0.350 12	0.351 15	0.351 40
5	$2\theta(^{\circ})$	25.35	25.35	25.38	28.96	26.66	28.95	27.57	28.95	28.96	28.94
	$d/\text{nm}$	0.350 28	0.350 14	0.350 54	0.308 08	0.334 12	0.318 33	0.323 15	0.308 18	0.308 02	0.308 53
6	$2\theta(^{\circ})$	27.55	28.96	28.94	32.36	28.98	32.36	28.92	32.35	32.35	30.74
	$d/\text{nm}$	0.323 48	0.308 09	0.308 28	0.276 44	0.307 86	0.277 60	0.308 78	0.276 52	0.276 50	0.290 34
7	$2\theta(^{\circ})$	28.94	32.33	32.36	34.45	32.38	34.53	29.53	34.46	34.52	32.34
	$d/\text{nm}$	0.308 28	0.276 69	0.276 44	0.259 99	0.276 28	0.255 63	0.302 23	0.260 06	0.259 80	0.276 51
8	$2\theta(^{\circ})$	30.76	34.51	34.52	35.47	34.49	35.44	39.95	35.42	35.44	34.48
	$d/\text{nm}$	0.290 44	0.259 70	0.259 62	0.253 01	0.259 84	0.253 88	0.297 70	0.253 23	0.253 05	0.259 49
9	$2\theta(^{\circ})$	32.34	35.42	35.43	36.02	35.42	36.01	32.35	35.99	36	35.43
	$d/\text{nm}$	0.276 61	0.253 23	0.253 16	0.249 15	0.253 22	0.249 11	0.276 78	0.249 02	0.249 24	0.253 02
10	$2\theta(^{\circ})$	34.51	35.99	35.97	38.49	36.01	38.5	34.43	38.48	38.49	36.01
	$d/\text{nm}$	0.259 69	0.249 35	0.249 22	0.233 71	0.249 15	0.233 55	0.260 20	0.233 77	0.233 72	0.249 20
11	$2\theta(^{\circ})$	35.41	38.46	38.52	40.68	38.47	40.63	35.4	40.64	40.66	38.5
	$d/\text{nm}$	0.253 29	0.233 88	0.233 53	0.221 62	0.233 82	0.221 39	0.253 26	0.221 82	0.221 74	0.233 52
12	$2\theta(^{\circ})$	36.02	40.66	40.66	42.6	40.67	42.64	35.98	42.63	42.61	40.65
	$d/\text{nm}$	0.249 15	0.221 47	0.221 72	0.212 06	0.221 36	0.211 72	0.249 47	0.211 92	0.211 81	0.221 82
13	$2\theta(^{\circ})$	38.47	42.61	42.6	43.36	42.62	43.36	38.49	43.4	43.37	42.59
	$d/\text{nm}$	0.233 82	0.212 02	0.212 06	0.208 52	0.211 97	0.208 63	0.233 76	0.208 34	0.208 49	0.212 15
14	$2\theta(^{\circ})$	40.64	43.34	43.35	45.01	43.38	45.04	40.69	45.02	45.06	43.36
	$d/\text{nm}$	0.221 83	0.208 61	0.208 57	0.201 25	0.208 43	0.201 12	0.221 44	0.201 21	0.201 00	0.208 50
15	$2\theta(^{\circ})$	42.62	45.06	45.03	45.67	45.08	45.68	42.6	45.69	45.7	45.03
	$d/\text{nm}$	0.211 97	0.201 33	0.201 17	0.198 42	0.200 96	0.198 35	0.212 13	0.198 41	0.198 42	0.201 14
16	$2\theta(^{\circ})$	43.33	45.69	45.68	46.41	45.75	46.41	43.36	46.45	46.42	45.7
	$d/\text{nm}$	0.208 66	0.198 45	0.198 41	0.195 53	0.198 17	0.195 50	0.208 65	0.195 35	0.195 33	0.198 33
17	$2\theta(^{\circ})$	45	46.42	46.42	46.86	46.41	46.91	45.03	46.87	46.9	46.41
	$d/\text{nm}$	0.201 29	0.195 49	0.195 49	0.194 67	0.194 84	0.193 03	0.201 19	0.193 34	0.193 54	0.195 60
18	$2\theta(^{\circ})$	45.7	46.94	46.92	48.85	46.86	48.86	45.7	48.9	48.85	46.89
	$d/\text{nm}$	0.198 37	0.193 42	0.193 46	0.186 26	0.193 45	0.186 16	0.198 31	0.186 11	0.186 29	0.194 13
19	$2\theta(^{\circ})$	46.38	48.87	48.92	51.17	48.89	49.29	46.44	49.02	49.24	48.86
	$d/\text{nm}$	0.195 58	0.186 25	0.186 06	0.178 15	0.185 83	0.184 73	0.195 48	0.184 31	0.184 50	0.185 82
20	$2\theta(^{\circ})$	46.91	49.22	49.24	53.44	51.19	51.21	46.88	51.22	50.72	50.69
	$d/\text{nm}$	0.193 15	0.184 98	0.185 00	0.171 32	0.178 31	0.178 23	0.193 55	0.178 22	0.179 88	0.180 21

[illegible]

表 3 炉甘石炮制品的色谱峰峰位 ( $2\theta$ ) 及晶格间距 ( $d$ )

Table 3 Chromatographic peak position ( $2\theta$ ) and lattice spacing ( $d$ ) of processed *Calamina*

峰号	参数	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
1	$2\theta(^{\circ})$	14.95	17.52	14.86	17.55	17.48	20.17	28.44	17.43	14.9	17.46
	$d/\text{nm}$	0.592 29	0.505 82	0.595 69	0.504 97	0.506 93	0.436 57	0.312 94	0.508 68	0.588 96	0.506 39
2	$2\theta(^{\circ})$	17.51	25.35	17.47	28.47	20.73	26.43	31.66	24.67	17.53	28.47
	$d/\text{nm}$	0.506 03	0.351 10	0.509 23	0.313 26	0.428 13	0.336 66	0.282 21	0.360 59	0.507 89	0.313 25
3	$2\theta(^{\circ})$	28.51	28.54	28.46	28.93	28.45	28.46	34.29	28.41	28.51	28.97
	$d/\text{nm}$	0.312 83	0.312 51	0.313 38	0.307 57	0.313 47	0.313 34	0.261 30	0.313 91	0.312 87	0.307 56
4	$2\theta(^{\circ})$	29	28.99	28.95	30.2	28.96	29.97	36.14	31.66	29	30.2
	$d/\text{nm}$	0.306 95	0.306 94	0.307 88	0.295 78	0.307 90	0.302 55	0.248 35	0.282 39	0.307 63	0.295 36
5	$2\theta(^{\circ})$	30.22	30.18	30.15	31.73	31.67	31.69	45.54	34.15	30.35	31.67
	$d/\text{nm}$	0.295 51	0.294 64	0.296 19	0.282 30	0.282 31	0.285 30	0.199 58	0.262 34	0.294 65	0.282 17
6	$2\theta(^{\circ})$	31.71	31.74	31.66	34.36	34.29	34.22	47.73	35.54	31.69	32.45
	$d/\text{nm}$	0.281 96	0.281 70	0.282 39	0.261 17	0.262 71	0.262 87	0.190 86	0.252 40	0.281 99	0.275 33
7	$2\theta(^{\circ})$	32.5	34.32	32.49	36.17	35.59	36.12	48.42	36.09	32.56	34.2
	$d/\text{nm}$	0.274 35	0.261 08	0.275 38	0.248 15	0.252 06	0.248 37	0.187 85	0.248 69	0.274 45	0.261 21
8	$2\theta(^{\circ})$	34.36	36.17	34.36	45.6	36.12	45.58	54.66	45.49	34.3	35.57
	$d/\text{nm}$	0.260 80	0.248 14	0.260 79	0.198 78	0.248 48	0.198 46	0.167 95	0.199 24	0.261 70	0.252 11
9	$2\theta(^{\circ})$	36.16	45.54	35.58	47.49	42.36	47.25	56.44	48.4	35.65	36.09
	$d/\text{nm}$	0.248 22	0.199 04	0.252 13	0.191 30	0.213 23	0.192 17	0.162 75	0.187 92	0.251 36	0.248 96
10	$2\theta(^{\circ})$	37.71	47.48	36.14	48.41	45.61	48.46	59.85	54.64	36.15	37.67
	$d/\text{nm}$	0.238 36	0.191 34	0.248 36	0.187 88	0.198 76	0.187 53	0.154 42	0.167 84	0.248 13	0.238 64
11	$2\theta(^{\circ})$	45.6	48.46	37.61	54.66	48.45	54.61	62.8	56.38	37.7	45.55
	$d/\text{nm}$	0.198 79	0.187 70	0.238 97	0.167 79	0.187 74	0.167 57	0.147 85	0.163 06	0.238 22	0.199 15
12	$2\theta(^{\circ})$	47.43	54.69	45.51	56.53	54.57	56.5	67.78	59.11	45.57	48.47
	$d/\text{nm}$	0.191 54	0.167 70	0.199 16	0.162 67	0.167 87	0.162 53	0.138 15	0.156 17	0.198 46	0.187 69
13	$2\theta(^{\circ})$	48.47	56.45	48.4	59.83	56.51	59.8	78.07	59.75	48.51	49.14
	$d/\text{nm}$	0.187 67	0.162 75	0.187 92	0.154 46	0.162 62	0.156 61	0.122 13	0.154 89	0.187 33	0.185 37
14	$2\theta(^{\circ})$	50.73	59.84	50.61	62.93	59.2	62.89		62.81	53.13	53.12
	$d/\text{nm}$	0.179 82	0.154 44	0.180 16	0.147 77	0.155 94	0.147 39		0.147 84	0.172 27	0.172 76
15	$2\theta(^{\circ})$	53.08	62.96	53.02	66.34	59.79	67.75		66.4	54.62	54.6
	$d/\text{nm}$	0.172 40	0.147 52	0.172 85	0.140 80	0.154 56	0.138 24		0.140 68	0.167 62	0.167 89
16	$2\theta(^{\circ})$	54.65	66.39	54.66	67.94	62.91			78.23	56.47	56.48
	$d/\text{nm}$	0.167 81	0.140 42	0.167 78	0.137 86	0.148 48			0.122 04	0.162 75	0.162 81
17	$2\theta(^{\circ})$	56.47	67.87	56.45	78.29	66.43				59.77	59.12
	$d/\text{nm}$	0.162 83	0.137 82	0.164 13	0.121 80	0.140 63				0.154 66	0.155 81
18	$2\theta(^{\circ})$	59.86	77.93	59.14		67.73				62.87	59.79
	$d/\text{nm}$	0.154 40	0.122 80	0.156 27		0.138 22				0.147 54	0.153 70
19	$2\theta(^{\circ})$	62.85	86.58	59.8		78.05				66.43	62.82
	$d/\text{nm}$	0.147 62	0.112 26	0.154 54		0.122 41				0.140 78	0.147 54
20	$2\theta(^{\circ})$	66.41		62.9						78.2	67.74
	$d/\text{nm}$	0.140 67		0.147 64						0.122 07	0.138 23

续表 3

峰号	参数	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
21	$2\theta/(\circ)$	67.82		66.37							78.36
	$d/\text{nm}$	0.138 06		0.140 79							0.121 53
22	$2\theta/(\circ)$	77.92		67.79							
	$d/\text{nm}$	0.122 51		0.138 11							
23	$2\theta/(\circ)$			77.85							
	$d/\text{nm}$			0.122 60							
24	$2\theta/(\circ)$			86.5							
	$d/\text{nm}$			0.112 42							

表 4 炉甘石生品共有特征峰  $2\theta$ 、 $I$  与  $I/I_0$ Table 4  $2\theta$ ,  $I$ , and  $I/I_0$  value of common characteristic peaks in *Calamina*

共有峰	$2\theta/(\circ)$	$d/\text{nm}$	$(I/I_0)/\%$									
			S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	19.94	0.445	10.63	6.00	21.41	5.25	4.15	4.09	12.46	13.71	12.12	12.91
2	20.76	0.427	6.38	3.78	10.99	3.95	3.86	3.67	9.97	5.38	7.51	8.92
3	24.67	0.361	40.10	26.40	87.58	25.75	22.00	18.51	49.94	46.42	64.68	52.56
4	25.37	0.35	20.57	16.58	49.54	13.49	9.00	9.27	32.03	26.36	41.56	25.53
5	28.95	0.309	12.02	7.94	27.49	5.86	8.49	4.03	11.56	12.50	23.78	14.24
6	32.35	0.277	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
7	34.49	0.259	7.40	4.42	25.67	7.20	5.77	12.54	9.06	7.37	12.35	7.61
8	35.43	0.253	8.87	6.88	24.00	6.71	3.43	5.56	10.20	10.86	14.21	13.07
9	36.00	0.249	12.68	11.62	34.80	8.05	6.69	6.29	15.63	12.25	23.02	16.10
10	38.49	0.234	10.78	11.14	10.99	8.26	5.89	8.19	14.95	5.70	9.75	10.57
11	40.66	0.222	7.04	3.76	9.83	2.87	2.32	2.23	5.90	4.38	6.93	5.95
12	42.61	0.212	8.32	6.98	11.19	4.71	5.02	5.55	19.25	4.67	10.75	6.62
13	43.36	0.209	9.86	6.85	25.29	6.40	5.47	4.38	15.54	12.64	13.40	13.92
14	45.04	0.201	5.42	4.05	14.55	3.72	3.88	3.07	8.54	5.45	10.95	7.55
15	45.70	0.198	5.50	4.93	20.82	3.27	2.68	2.70	8.73	5.52	9.65	8.45
16	46.42	0.195	10.34	7.36	12.93	5.95	6.66	5.71	18.12	6.70	8.80	11.74
17	46.89	0.194	12.94	8.10	18.44	5.51	4.57	4.06	11.49	10.65	18.03	10.64
18	48.88	0.186	10.74	4.82	18.88	5.18	4.39	3.53	16.34	8.69	15.12	10.54
19	51.19	0.178	5.61	5.06	8.60	3.83	3.23	2.73	9.06	4.67	6.37	6.94
20	53.48	0.171	24.45	20.37	22.32	15.13	13.53	15.69	47.37	16.42	21.10	13.63
21	65.89	0.142	7.29	5.28	8.79	4.57	4.08	5.81	10.96	4.41	9.24	7.21
22	67.92	0.137	4.62	3.70	5.82	3.65	3.68	3.35	6.54	4.17	7.57	5.55
23	81.02	0.119	4.54	3.17	7.37	2.97	2.25	2.75	6.57	3.38	4.12	4.87

**2.4.3 相似度评价** 应用 MATLAB 7.0 软件, 根据夹角余弦法和相关系数法分别计算 10 批炉甘石生品和炮制品之间的相似度, 计算结果见表 6。由表中数据可知, 炉甘石生品的相似度均在 91% 以上, 而经过煅烧、水飞等炮制过程之后, 10 批样品的炮

制品相似度均在 93% 以上, 10 批炉甘石生品和炮制品的相似度均大于 90%, 能够建立指纹图谱共有模式, 而炮制品的相似度稍大于生品, 说明在煅烧和水飞的过程可能去除了样品中一些杂质, 从而提高了炮制品的相似度。

表 5 炉甘石炮制品共有特征峰  $2\theta$ 、 $I$  值与  $I/I_0$  值

Table 5  $2\theta$ ,  $I$  value and  $I/I_0$  value of common characteristic peaks in processed *Calamina*

共有峰	$2\theta/(\circ)$	$d/\text{nm}$	$(I/I_0)/\%$									
			P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
1	28.47	0.313	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
2	31.69	0.282	83.22	90.70	61.13	78.50	79.78	72.27	73.15	68.65	70.36	70.95
3	34.29	0.262	34.62	42.67	35.55	39.78	35.44	37.24	38.25	38.91	33.42	37.24
4	36.14	0.248	60.85	77.64	22.46	50.55	38.38	62.58	63.51	28.15	38.42	43.28
5	45.56	0.199	19.18	18.72	14.48	15.38	15.81	14.80	18.96	14.08	17.56	16.04
6	48.45	0.188	33.96	34.10	31.18	32.60	33.14	24.64	36.98	32.56	31.58	32.78
7	54.64	0.168	25.43	29.31	24.85	25.27	26.68	21.07	28.12	24.42	28.78	28.34
8	56.47	0.163	29.03	30.92	12.38	23.81	20.08	26.02	26.68	13.42	19.39	19.77
9	59.81	0.155	16.38	17.42	15.16	15.26	18.16	13.93	18.33	15.84	16.83	16.72
10	62.87	0.148	19.98	21.34	11.99	15.86	13.21	19.54	21.06	10.33	18.77	17.97

表 6 10 批炉甘石生品和炮制品的相似度比较

Table 6 Comparison of similarity between 10 batches of *Calamina* and processed products

样品	相关系数法相似度		夹角余弦法相似度	
	平均数	中位数	平均数	中位数
S1	0.982 1	0.992 7	0.986 4	0.982 6
P1	0.974 4	0.972 5	0.992 0	0.991 5
S2	0.984 6	0.982 4	0.993 1	0.984 2
P2	0.945 5	0.946 1	0.982 8	0.983 1
S3	0.915 2	0.917 3	0.915 5	0.914 7
P3	0.934 5	0.937 4	0.971 6	0.968 9
S4	0.993 2	0.983 0	0.983 6	0.977 9
P4	0.983 0	0.983 0	0.993 4	0.993 1
S5	0.974 6	0.968 2	0.975 0	0.965 3
P5	0.973 3	0.971 9	0.991 5	0.991 1
S6	0.966 1	0.943 7	0.963 3	0.958 0
P6	0.937 3	0.937 2	0.975 3	0.974 9
S7	0.937 5	0.947 0	0.946 7	0.954 1
P7	0.970 5	0.970 8	0.990 8	0.991 1
S8	0.973 8	0.972 3	0.991 0	0.990 3
P8	0.921 9	0.916 6	0.971 1	0.969 1
S9	0.934 2	0.930 8	0.939 8	0.942 3
P9	0.942 1	0.940 2	0.982 0	0.981 7
S10	0.957 6	0.945 4	0.976 0	0.981 4
P10	0.967 6	0.961 8	0.989 9	0.988 2

2.4.4 聚类分析 根据表 3、4 的数据，以峰高  $I$  为聚类指标，应用 SPSS 24.0 软件分别对 10 批炉甘石生品和炮制品进行聚类，聚类方法为 Ward 法，

距离类型为欧式距离平方，聚类结果如图 4、5。炉甘石生品大致分为 3 类，其中 1、7~10 号样品为第 1 类，3 号样品为第 2 类，2、4~6 号样品则为第 3

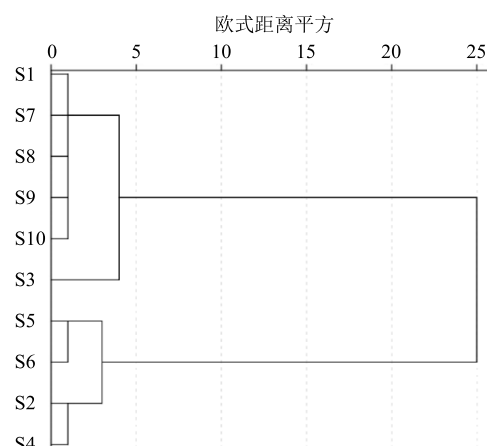


图 4 10 批炉甘石生品聚类分析

Fig. 4 Cluster analysis of 10 batches of *Calamina*

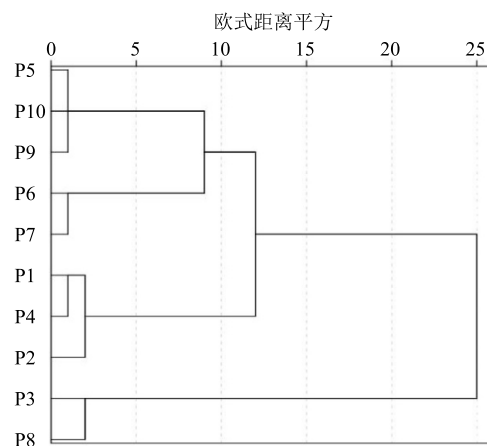


图 5 10 批炮制品的聚类分析

Fig. 5 Cluster analysis of 10 batches of processed products



类,当距离标尺为 4 时,前 2 类可归为 1 类,当距离标尺为 25 时,3 类都归为 1 类,可能是由于产地不同,地理环境不同,成矿的机制不同导致不同样品的晶型结构产生细微的差距,具体情况有待进一步研究。但最后能够归为 1 类,说明 10 批样品在总体上是相似的;而 10 批样品经炮制之后的聚类分析则发生了较大的改变,大致分为了 4 类,其中 5、9、10 号样品为第 1 类,6、7 号样品为第 2 类,1、2、4 号样品为第 3 类,3、8 号样品为第 4 类,当距离标尺为 9 时,前 2 类可归为 1 类,当距离标尺为 12 时,前 3 类可归为 1 类,当距离标尺为 25 时,10 批炮制品归为 1 类,炮制过程可能对炉甘石的组成成分造成了一定的影响,但最后仍然能够归为一类,说明炉甘石在经炮制后相似度仍然很高。

**2.4.5 不同炉甘石炮制品的叠加图谱分析** 分别取 5 种炉甘石炮制品适量,于玛瑙研钵中研磨至无颗粒感,均按照“2.1”项下依次进行 XRD 实验,将 P7、P11~P15 6 种炮制品与生品 S7 图谱进行叠加处理,结果见图 6。经过煅烧工艺样品 P11~P14 图谱中均出现了 ZnO 的特征峰,而没有经过煅烧的炮制品 P15 的图谱与生品 S7 的图谱相似,且均无 ZnO 的特征峰出现,说明在炮制工艺中煅烧是  $\text{ZnCO}_3$  转变为 ZnO 的主要原因。

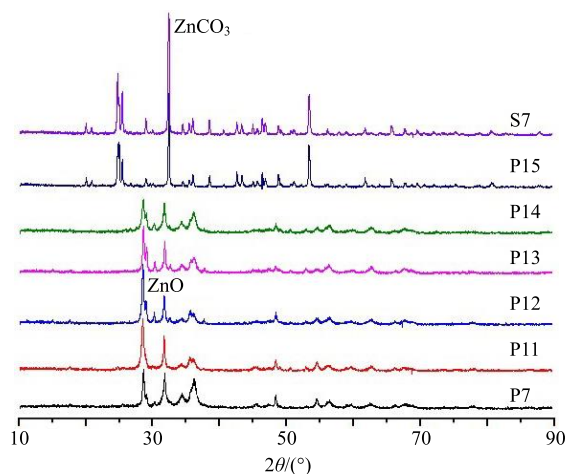


图 6 不同炮制方法炮制前后样品 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of samples before and after processing by different processing methods

**2.4.6 炉甘石炮制品中 ZnO 的含量测定** 以  $\text{SiO}_2$  为参比物,衍射峰积分面积为指标,运用 K 值法<sup>[17-18]</sup>对炉甘石炮制品 ZnO 的含量进行测定,测定结果见表 7。经过煅烧炮制的样品中 ZnO 质量分数均大于 56%,达到了《中国药典》2015 年版的标准。样品

表 7 炉甘石炮制品中 ZnO 的含量

Table 7 Content of ZnO in processed Calamina

炮制品	ZnO/%	炮制品	ZnO/%	炮制品	ZnO/%
P1	56.24	P6	58.83	P11	58.12
P2	56.71	P7	57.31	P12	57.62
P3	58.37	P8	56.35	P13	57.45
P4	57.83	P9	57.67	P14	57.33
P5	57.41	P10	57.25	P15	—

P15 没有经过煅烧,几乎没有检测到 ZnO 的衍射峰,说明  $\text{ZnCO}_3$  几乎没有转化为 ZnO。

### 3 讨论

本研究首次建立了炉甘石生品和炮制品的 XRD 指纹图谱,并分别对其共有峰进行相似度评价和聚类分析。结果显示,分别对于炉甘石生品和炮制品而言,各自之间的 XRD 图谱相似度较高。其中生品共有 23 个共有峰,炮制品有 10 个共有峰。但不同产地的不同样品的衍射峰的数量和峰强有所不同,表明不同产地的样品所含成分存在一定差异,可能与不同地区的地质与成矿机制相关。

此外,炉甘石煅烧前后峰形变化很大,结合 pdf 卡片比对得知,主要变化为  $\text{ZnCO}_3$  转变为 ZnO;通过对比 6 种不同的炮制方法的叠加图谱可知,经过煅烧工艺的样品图谱中均出现了 ZnO 的特征峰,而没有经过煅烧的样品 P15 则未出现,说明煅烧有利于  $\text{ZnCO}_3$  转变为 ZnO;K 值法含量测定的结果显示,炮制品 P11 中 ZnO 含量稍大于其余炮制品,说明醋淬对  $\text{ZnCO}_3$  转变为 ZnO 起了一定的作用,而炮制品 P10、P12、P13、P14 中 ZnO 的含量差异不大,说明这些炮制品煅烧后的后续处理对 ZnO 的含量影响不大。

综上所述,本研究对炉甘石生品及炮制品分别进行了基于 XRD 指纹图谱的定性和含量分析,不仅为其质量标准的建立提供了一定的依据,而且为矿物类药材的品质鉴定和质量评价提供了新的思路和方法。

### 参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1997.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [3] 郭义明, 于开锋, 刘艳华, 等. 炉甘石炮制机理分析 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(8):596-599
- [4] 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):

- 2534-2536.
- [5] 张杰红, 刘友平, 施学骄, 等. 市售炉甘石的化学成分及抑菌活性研究 [J]. 中药与临床, 2011, 2 (6): 16-18.
- [6] 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): 1519-1521.
- [7] 张杰红, 施学骄, 韦正, 等. 炉甘石炮制前后成分分析及热稳定性 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(24): 26-28.
- [8] 杨建华. 中药 XRD 二阶指纹图谱方法学研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [9] 吕丽娟, 张村子, 兰静, 等. 帕拉米韦及其中间体酯化物结构的 X 射线衍射分析 [J]. 现代药物与临床, 2012, 27(4): 347-350.
- [10] 李强, 杜思邈, 张忠亮, 等. 中药指纹图谱技术进展及未来发展方向展望 [J]. 中草药, 2013, 44(22): 3095-3104.
- [11] 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.
- [12] 李蕾, 王兴达, 王颖, 等. 铁屑 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱研究 [J]. 中草药, 2018, 49(5): 1061-1067.
- [13] 乔艺涵, 索亚然, 孟雪丹, 等. 中药珍珠层粉 X 射线衍射指纹图谱研究 [J]. 药物分析杂志, 2019, 39(5): 911-918.
- [14] 黄必胜, 明晶, 陈科力, 等. 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, 34(4): 45-49.
- [15] 刘圣金, 吴德康, 林瑞超, 等. 青礞石的炮制工艺研究 [J]. 中草药, 2012, 43(8): 1508-1513.
- [16] 江超华. 多晶 X 射线衍射技术与应用 [J]. 分析化学, 2014, 42(8): 1154-1155.
- [17] 高珺, 胡耀东. K 值法测定工业硅粉中二氧化硅的含量 [J]. 云南冶金, 2017, 46(6): 48-51.
- [18] 曾蒙秀, 宋友桂. 基于麦夸特算法的 X 射线衍射物定量分析的影响因素研究 [J]. 岩矿测试, 2012, 31(5): 798-806.