

赭石炮制品 X 射线衍射分析及指纹图谱的建立

李春来, 李俊松, 刘 丹, 雷 雨, 蔡宝昌*

南京中医药大学 江苏省中药炮制重点实验室, 国家中医药管理局中药炮制标准重点实验室, 江苏 南京 210029

摘 要: 目的 建立赭石炮制品的 X 射线衍射指纹图谱, 并对不同产地赭石炮制品进行相似性考察。方法 采用 X 射线衍射法对 10 批赭石炮制品进行定性分析, 并用 Origin 8.0 软件比较其共有峰的夹角余弦相似度。结果 建立了赭石炮制品的 X 射线衍射指纹图谱; 不同来源的赭石样品 X 衍射图共有峰相似度均达到 95% 以上。结论 赭石炮制品的 X 射线衍射分析方法专属性强, 准确可行, 指纹图谱可用于其与氧化铁类矿物药及其他矿物药的鉴别; 能全面、客观地反映赭石炮制品的内在质量特征。

关键词: 赭石; X 射线衍射; 指纹图谱; 相似度; 氧化铁类矿物药

中图分类号: R282.76 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)04-0701-03

X-ray diffraction and fingerprint establishment of processed product of *Haematitum*

LI Chun-lai, LI Jun-song, LIU Dan, LEI Yu, CAI Bao-chang

Jiangsu Key Laboratory of Chinese Medicine Processing, Key Laboratory of State Administration of TCM for Standardization of Chinese Medicine Processing, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210029, China

Key words: *Haematitum*; X-ray diffraction; fingerprint; similarity; iron oxide minerals medicine

赭石 *Haematitum* 系氧化物类矿物刚玉族赤铁矿, 为《中国药典》所载常用矿物药, 始载于《神农本草经》。其性寒, 味苦, 具有平肝潜阳、降逆、止血等功效^[1]。其主要成分为三氧化二铁 (Fe_2O_3)。

X 射线衍射分析法是分析结晶物质的重要手段之一。当进行衍射分析时, 物质被射线照射产生不同程度的衍射现象, 由图谱中得到掠射角与衍射强度, 算出晶面间距与相对强度。在 X 射线衍射图谱中, 衍射晶面间距与相对强度是物质的固有值, 从而使物质结构特征具有指纹性。由于矿物药绝大多数是结晶物质, 因此采用此方法, 可获得十分精确的鉴定结果, 对矿物药鉴别有很高的实用价值^[2-3]。

目前, 赭石定性鉴别常采用显色反应鉴别铁离子^[1]。但该方法专属性不高, 对禹余粮和磁石及其他含铁矿物药都无法区别。而指纹图谱能避免对中药某一种或几种成分鉴别的缺陷, 能更全面、客观地评价中药的质量。本实验选取 10 批赭石炮制品进行 X 射线衍射分析, 以其衍射峰的平均值和中位数作为共有模式, 以最强峰进行谱峰匹配, 建立赭石

炮制品的 X 射线衍射指纹图谱。通过夹角余弦法, 计算各产地赭石炮制品 X 射线衍射图谱的相似度, 并用 X 射线衍射法对禹余粮和磁石进行区别。

1 材料与方法

1.1 样品

赭石炮制品来源见表 1。禹余粮 [$\text{FeO}(\text{OH})$, 煅, 产地河南, 批号 20090701], 磁石 (Fe_3O_4 , 煅, 产地河北, 批号 20090301)。所有样品均经南京中医药大学鉴定教研室刘训红教授鉴定为正品。所有样品均粉碎过 100 目筛, 用玛瑙研钵研成弥散状细粉。

1.2 实验仪器与条件

日本理学 (Rigaku) 公司 D/Max-RA 型转靶 X 射线衍射仪; Cu 靶, Graphite 滤波片, 电压 50 kV, 电流 150 mA, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $15^\circ \sim 80^\circ$, 玛瑙研钵。

1.3 图谱分析方法

应用 Origin 8.0 数据分析和绘图软件处理, Search Rectangle: Width 1.00; Height 1.50; Minimum Height 5.00。

收稿日期: 2010-08-27

基金项目: “十一五” 国家科技支撑项目 (2006BAI09B06-04)

作者简介: 李春来 (1987—), 男, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制及质量标准。Tel: (025)86798281 E-mail: lchl111@yahoo.com.cn

*通讯作者 蔡宝昌 Tel: (025)51995100 E-mail: bccai@126.com

表 1 赭石样品来源

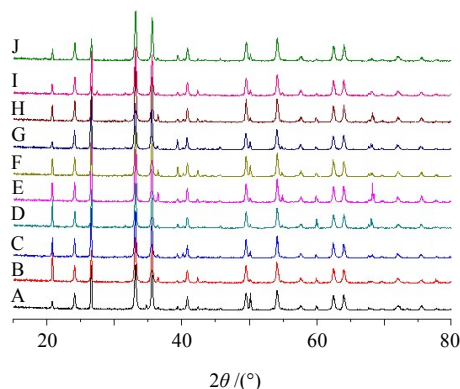
Table 1 *Haematitum* samples from different areas

生赭石	来 源	煅赭石	来 源
Y090416	山西-1	Y090808	浙江中医药大学饮片厂
Y090416	山西-2	Y090809	浙江中医药大学饮片厂
Y090416	山西-3	Y090810	浙江中医药大学饮片厂
Y090406	河南-1	Y090708	浙江中医药大学饮片厂
Y090406	河南-2	Y090806	浙江中医药大学饮片厂
Y090418	湖南	Y090807	浙江中医药大学饮片厂
Y090416	四川-1	Y090811	浙江中医药大学饮片厂
Y090416	四川-2	Y090811	浙江中医药大学饮片厂
Y090428	山东-1	Y090812	浙江中医药大学饮片厂
Y090428	山东-2	Y090813	浙江中医药大学饮片厂

2 结果

2.1 10 批赭石炮制品 X 射线衍射图谱

按仪器操作程序进行衍射分析,应用 Origin 8.0 数据分析和绘图软件处理,得到 10 批赭石炮制品的 X 射线衍射图谱,结果见图 1。



A- Y090708 B- Y090806 C- Y090811 D- Y090811 E- Y090812
F- Y090813 G- Y090808 H- Y090809 I- Y090810 J- Y090807

图 1 10 批赭石炮制品共有图谱

Fig. 1 Common spectra of 10 batches of processed products of *Haematitum*

2.2 共有模式图谱

以 10 批赭石炮制品 X 衍射图谱中的峰平均值绘图,得平均数图谱,见图 2-A;同时以 10 批赭石炮制品 X 衍射图谱中的峰中位数值绘图,得中位数图谱,见图 2-B。

2.3 共有峰

在平均数图中应用 Origin 8.0 软件,在相同条件下寻找共有峰,得 10 批赭石炮制品平均数共有峰参数,见表 2。

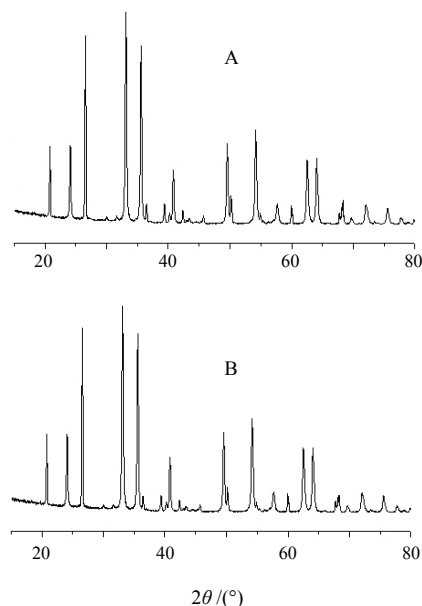


图 2 赭石炮制品平均数(A)和中位数(B)图谱

Fig. 2 Mean (A) and median (B) spectra for processed products of *Haematitum*

表 2 赭石炮制品平均数共有峰比较

Table 2 Common peaks of mean value of processed products of *Haematitum*

批 号	晶面间距/ nm	峰高	峰高相对比/ %
Y090808	4.265	2 261.0	37.59
Y090809	3.684	2 298.0	38.20
Y090810	3.346	5 406.1	89.88
Y090708	2.699	6 015.6	100.00
Y090806	2.517	5 127.5	85.24
Y090807	2.207	1 600.5	26.61
Y090811	1.841	2 332.2	38.77
Y090811	1.694	2 719.0	45.20
Y090812	1.486	1 783.5	29.65
Y090813	1.453	1 919.0	31.90

在中位数图中应用 Origin 8.0 软件,在相同条件下找寻共有峰,得 10 批赭石炮制品中位数共有峰参数,见表 3。

2.4 相似度

在 Excel 表格中,用夹角余弦法计算各样品的相似度,结果见表 4。

2.5 其他氧化铁类矿物药的 X 射线衍射图谱

采用相同仪器对氧化铁类矿物药(禹余粮、磁石)进行 X 衍射分析,得到相应 X 射线衍射图谱,见图 3。

表 3 赭石炮制品中位数共有峰比较
Table 3 Common peaks of median value of processed products of *Haematitum*

批 号	晶面间距/ nm	峰高	峰高相对比/ %
Y090808	4.265	2 279.5	38.59
Y090809	3.684	2 264.0	38.33
Y090810	3.346	5 150.0	87.18
Y090708	2.698	5 907.0	100.00
Y090806	2.517	5 111.0	86.52
Y090807	2.207	1 607.5	27.21
Y090811	1.841	2 310.0	39.11
Y090811	1.694	2 682.5	45.41
Y090812	1.486	1 851.5	31.34
Y090813	1.453	1 868.0	31.62

表 4 赭石炮制品相似度比较
Table 4 Similarity comparison of processed product of *Haematitum*

批 号	夹角余弦		批 号	夹角余弦	
	平均数	中位数		平均数	中位数
Y090808	0.994 3	0.994 3	Y090807	0.996 2	0.996 3
Y090809	0.958 2	0.958 3	Y090811	0.982 4	0.982 3
Y090810	0.997 3	0.997 4	Y090811	0.990 7	0.990 8
Y090708	0.990 1	0.990 1	Y090812	0.997 2	0.997 3
Y090806	0.975 7	0.975 6	Y090813	0.970 6	0.970 8

3 结论与讨论

3.1 共有模式的建立

将 10 批药材的入射角、峰高数据导入 Origin 8.0 软件, 求出平均数和中位数并绘出相应图谱, 然后进行谱峰匹配, 通过求平均值, 得出其标准峰强的相对比值。

3.2 相似性的比较

如表 4 所示, 应用夹角余弦法计算 10 批赭石的相似度, 10 批赭石相似性均达到了 95% 以上, 所以夹

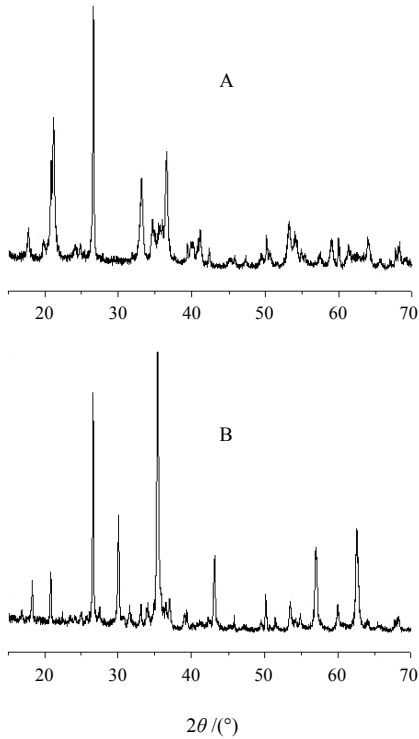


图 3 煅禹余粮 (A) 和煅磁石 (B) 的 X 射线衍射图谱
Fig. 3 X-ray diffraction of calcined *Limonitum* (A) and *Magnetitum* (B)

角余弦法适合于 X 射线衍射指纹图谱相似度的计算。

3.3 杂质量的影响

共有峰的相似度能够体现杂质量的高低, 杂质量越高, 相似度越低; 选取的共有峰数越多, 越能够通过相似度体现杂质量的高低。

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
[2] 何立魏, 李 祥, 高锦飏, 等. 中药花蕊石的 X-射线指纹图谱研究 [J]. 现代中药研究与实践, 2008, 22(6): 25-27.
[3] 雷 雨, 李伟东, 李俊松, 等. 自然铜炮制前后红外光谱、X 射线衍射和热重-差热分析 [J]. 中草药, 2011, 42(2): 275-278.