

文章编号 : 0254 - 5357(2007) 06 - 0495 - 02

X 射线粉晶衍射法在萤石矿药鉴定与质量评价中的应用

温海成¹, 迟广成², 康廷国^{1*}, 于 艳¹

(1. 辽宁中医药大学, 辽宁 沈阳 110032 ; 2. 沈阳地质矿产研究所, 辽宁 沈阳 110032)

摘要 : 利用 X 射线粉晶衍射仪对不同产地的萤石矿物药进行全谱扫描。根据 X 射线粉晶衍射 5 强峰确定萤石矿物药的主成分, 并检测出萤石矿物药中的其他矿物成分。在矿物药所有组分半定量分析的基础上, 对萤石矿物药质量进行评价。

关键词 : X 射线粉晶衍射法 ; 矿物药鉴定 ; 萤石 ; 半定量分析 ; 质量评价

中图分类号 : P575.5 ; P619.215 文献标识码 : B

Application of X-ray Powder Diffractometry in Identification and Quality Assessment for Mineral Medicine of Fluorite

WEN Hai-cheng¹, CHI Guang-cheng², KANG Ting-guo^{1*}, YU Yan¹

(1. Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Shenyang 110032, China ;

2. Shenyang Institute of Geology and Mineral Resources, Shenyang 110032, China)

Abstract : Fluorite mineral medicines from different origins were analyzed by X-ray power diffractometry. According to 5 strong peaks, the main components of fluorite mineral medicines were identified. Based on the semi-quantitative analysis for all mineral medicine components in fluorites, the quantity assessment for mineral medicine of fluorites was assessed.

Key words : X-ray powder diffractometry ; mineral medicinal identification ; fluorite ; semi-quantitative analysis ; quality assessment

萤石作为药用矿物在我国有着悠久的历史,我国最早的医学专著《神农本草经》中就有记载,并被列为上品,萤石矿物药有镇心安神、温肺、暖宫等功能,用于失眠多梦、心悸易惊、肺虚咳嗽、宫寒不孕^[1]。萤石药物学名为紫石英,别名氟石、萤石和赤石英。本品为氟化物类矿物萤石族萤石,化学分子式为 CaF_2 , 化学组成 Ca 51.1%、 F 48.9%(质量分数,下同)为块状或粒状集合体,单晶体常呈立方体、八面体和菱形十二面体,有无色、蓝色、绿色、紫色等颜色,颜色浓度深浅不均,条痕为白色、半透明至透明,具玻璃光泽,表面有裂纹,质脆、易击碎、味淡, {111}解理完全,摩氏硬度为 4, 相对密度为 3.18, 以色紫、透明无杂色及混色者为佳,本品中医矿物药行内约定标准含 CaF_2 不得少于 85.0%^[2]。

自然界中萤石矿物药有多种成因和多种颜色,不同成因的萤石矿物药伴生矿物不同。石灰岩中热液成因的萤石脉,其杂质成分主要有碳酸盐、重晶石和铅锌硫化物,石英很少,流纹岩、花岗岩和片岩中产出的热液成因的萤石矿,其杂质成分主要有石英,碳酸盐很少,沉积作用形成的萤石矿与石膏、硬石膏、方解石和白云石共生^[3]。

当前萤石矿药鉴定主要采用五种方法:外表特征鉴定法 ① 通过眼睛直接观察矿物药外形、颜色、晶形、解理、透明度、光泽及煨面等特征,手摸、掂轻重、试硬度、粉性和黏性等特征及口尝味道特征等鉴别方式,对常用的矿物药进行经验鉴别;② 显微鉴定法:利用偏光显微镜观察矿物药形态、透明度、颜色、光性的正负、突起、最高干射色、折射率和其他必要的物理常数,鉴定出矿物药的结构构造、矿物组分及含量;③ X 射线衍射法:对于那些研磨很细的萤石矿物药样品,想用经验鉴别和显微鉴定法鉴定出萤石矿药主成分及伴生矿物含量几乎是不可能的,而 X 射线衍射法却可以获得十分精确的鉴别结果;④ 热分析法:主要用差热法和热重法;⑤ 化学分析法:简易化学试验、光谱分析、极谱分析、火焰光度法、化学全分析和物相分析^[4]。为了对药材市场上销售的萤石矿物药质量作一全面的了解,本文利用 X 射线粉晶衍射仪对不同成因、不同颜色和不同药店的萤石矿物药进行了测试,在确定萤石矿物药及其伴生矿物的基础上^[5],对萤石矿物药进行质量评价。

收稿日期:2007-05-09;修订日期:2007-06-26

作者简介:温海成(1979-),女,黑龙江双鸭山人,在读硕士研究生,主要从事矿物药研究工作。E-mail:wenhaicheng@126.com。

通讯作者:康廷国(1955-),男,内蒙古赤峰人,教授,博士生导师,主要从事中药的鉴定和质量评价。E-mail:kantg@lnutcm.edu.cn。

1 实验部分

1.1 仪器和测量条件

Bruker-D8 X 射线粉晶衍射仪(德国布鲁克公司)测量条件为:X 射线管选用铜靶,管压为 40 kV,管流 40 mA,扫描范围 2θ 角为 $5^\circ \sim 85^\circ$ (全谱)检测器为固体探测器(XOL-D),DS(发散狭缝)和SS(防散射狭缝)为 1.0 mm,RS(接收狭缝)为 0.1 mm,步长为 $0.03^\circ/\text{步}$,扫描速度为 $0.4 \text{ s}/\text{步}$ 。^[6]

1.2 测试样品的制备

取有代表性萤石矿物药样品 50 g,进行防污染碎样,用四分法对所碎萤石矿物药样品进行分样,再随机取样品 3 g,然后在玛瑙钵中研磨至 0.001 mm 左右^[7],用制样盘制成待测样。

1.3 样品测试

在给定的测试条件下,用 X 射线粉晶衍射仪对萤石矿物药样品进行扫描测试,并得到 8 个样品 X 射线粉晶衍射图谱。

2 结果与讨论

2.1 矿物组分鉴定

本次实验所测的 8 个萤石矿物药 X 射线粉晶衍射图谱特征解译^[8]见表 1。

2.2 萤石矿物药组分半定量分析

本次所用的半定量软件,是以所测样品中所有矿物的最高衍射峰作为参比强度进行全岩矿物组分半定量分析;所测的萤石矿物药中不含有非晶质,也不存在类质同像的固溶体。虽然这种方法会有误差累积的问题,但由于本研究使用固体计数器,使半定量分析方法精度达到 1%^[9];在确定萤石矿物药所有物相的基础上,利用半定量软件对萤石矿物样品各物相进行半定量分析,结果见表 2。

2.3 萤石矿物药质量评价

测试结果(表 2)表明,产于山西临县的 2 号样纯洁、无杂质,是优质的萤石矿物药原料;产于山西五台的 3 号样、云南文山的 4 号样和广西乐业的 8 号样, CaF_2 含量在 85.0% 以上,符合中医矿物药行内约定标准,可以作为萤石矿物药原料使用,但在使用时必须考虑杂质组分化合物的药理特点及毒副作用;产于辽宁义县的 6 号样、浙江吴兴的 5 号样、山东博山的 1 号样和河南卢氏的 7 号样, CaF_2 含量在 85.0% 以下,不符合中医矿物药行内约定标准,不能作为萤石矿物药原料使用。

3 样品分析

利用 X 射线粉晶衍射仪对萤石矿物药进行实验测试,可获得十分精确的鉴定结果;一些矿物药利用外表特征或偏光显微镜等方法难以鉴别,或炮制后的矿物药已发生物相(成分或结构)转化,用 X 射线粉晶衍射法鉴别和研究矿物药是有效的手段^[10]。本次实验通过对 8 个不同产地的萤石样品的测试及半定量分析,将萤石矿物药分为优质(2#样)、可用(3#、4#和 8#样)和不可用(1#、5#、6#和 7#样)3 类,满足了萤石矿物药鉴定及质量评价要求,萤石矿物药检测结果提示有关执法部门必须加大中药原料市场监管力度,确保优质中药原料投放市场^[11],使我国中医药发展更具科学性和可信性。

表 1 萤石矿物药 X 射线粉晶衍射图谱特征解译^①

Table 1 Interpretation on X-ray powder diffractometric spectrum of mineral medicine of fluorite

样品 编号	萤石		石英		方解石		白云母		其他矿物	
	d	$I_R/\%$	d	I_R	d	I_R	d	I_R	d	I_R
1	0.3152	100.0	0.4250	10.9	0.3026	16.0	1.0012	55.8		
	0.1929	75.8	0.3338	77.7	0.1869	1.8	0.1989	4.8		
	0.1365	7.0			0.2091	3.1	0.4969	3.7		
	0.1645	10.5	0.1816	9.1						
	0.1253	5.7	0.1540	5.8						
2	0.3154	100.0								
	0.1932	17.0								
	0.1366	1.5								
	0.1647	4.6								
3	0.1254	2.4								
	0.3150	100.0	0.4247	5.5						
	0.1929	27.5	0.1979	0.8						
	0.1365	2.1	0.1817	1.2						
	0.1645	7.7	0.1541	0.8						
4	0.1253	2.9	0.3341	12.6						
	0.3153	100.0	0.4254	1.3			0.9933	10.3		
	0.1931	46.3	0.1816	0.4	0.3030	1.1	0.1989	2.5		
	0.1366	3.7	0.3340	8.6			0.4969	2.4		
	0.1647	13.3	0.2453	2.8						
5	0.1253	3.6								
	0.3153	100.0	0.4254	6.1						
	0.1931	35.0	0.1817	8.3						
	0.1366	2.2	0.3344	27.3			1.0028	0.5	微斜长石	10.5
	0.1646	8.3	0.2457	1.7					0.3241	
6	0.1253	2.8								
	0.3141	100.0								
	0.1929	42.4	0.4239	2.1	0.3019	4.5	0.9949	11.7	蛇纹石	1.3
	0.1365	3.3	0.1541	1.4	0.2280	1.0	0.1989	1.4	0.7057	
	0.1646	12.5	0.3343	14.1			0.4954	1.4	微斜长石	1.8
7	0.1252	3.9							0.3243	
	0.3153	84.8	0.4256	18.6	0.3027	15.9				
	0.1931	56.5	0.3341	100.0	0.2499	2.5	0.4971	5.7		
	0.1366	5.3	0.1670	8.7	0.2279	4.8	0.1979	9.1		
	0.1646	12.8	0.1817	9.4	0.2090	2.2	0.9928	35.7		
8	0.1253	5.1	0.1540	5.3						
	0.3157	100.0								
	0.1930	18.6								
	0.1366	1.1	0.3341	2.5	0.3033	0.9	0.2002	0.5	白云石	
	0.1647	4.9					1.0029	4.5	0.2890	1.0

① d 为网面间距(单位 nm^{-1}); I_R 为相对强度(%);萤石(CaF_2),石英(SiO_2),方解石(CaCO_3),白云母($\text{K}, \text{NH}_4, \text{Na})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$),蛇纹石($\text{MgAl})_3(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$),微斜长石($\text{Al}_2\text{O}_3\text{K}_2\text{O}_6\text{SiO}_2$),白云石($[\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2]$)。

表 2 萤石矿物药 X 射线粉末衍射半定量分析^①

Table 2 Semi-quantitative analysis of mineral medicinal fluorite samples by X-ray powder diffractometry

样品 编号	产地	$w_B/\%$				
		萤石	石英	方解石	白云母	其他物相
1	山东博山	40	31	7	22	
2	山西临县	100				
3	山西五台	88	12			
4	云南文山	87	10	1	2	
5	浙江吴兴	71	20		1	微斜长石 8
6	辽宁义县	74	13	4	2	微斜长石 4, 蛇纹石 3
7	河南卢氏	36	42	7	15	
8	广西乐业	92	2	1	4	白云石 1

① 测试单位为沈阳地质矿产研究所实验测试中心。 w_B 为质量分数。

(参考文献下转第 499 页)

(参考文献上接第496页)

4 参考文献

- [1] 杨松年. 中国矿物药图鉴[M]. 上海:上海科学技术文献出版社, 1990:126.
- [2] 高天爱. 矿物药及其应用[M]. 北京:中国中医药出版社, 1997:168-171.
- [3] 潘兆橧. 结晶学与矿物学[M]. 北京:地质出版社, 1985:257-258.
- [4] 李鸿超. 中国矿物药[M]. 北京:地质出版社, 1988:13-22, 236-240.
- [5] 叶大年. X射线粉末法及其在岩石学中的应用[M]. 北京:科学出版社, 1984:76-128.
- [6] 刘粤惠, 刘平安. X射线衍射分析原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:72-77.
- [7] 彭志忠. X射线分析简明教程[M]. 北京:地质出版社, 1982:1-196.
- [8] 张月明, 傅平秋. 矿物X射线粉晶鉴定手册[M]. 北京:科学出版社, 1978:59.
- [9] 李树堂. X射线衍射实验方法[M]. 北京:冶金工业出版社, 1993:50-128.
- [10] 邹节明. 现代中成药研究开发的几点思考[J]. 中草药, 2002, 33(7):577-580.
- [11] 刘逢芹, 高新跃, 姚章纪. 试论中药现代化研究的前景[J]. 时珍国医国药, 2002, 13(8):489-490.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《冶金分析》2008年征订启事

国内统一刊号:CN 11-2030/TF

邮发代号:82-157

国际CODEN:YEFEEET

国际标准刊号:ISSN 1000-7571

国外代号:1579BM

广告经营许可证号:1000004000026

作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,由中国金属学会和钢铁研究总院合办,国际钢铁工业分析委员会支持。《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。自1981年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报道研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生阅读参考。《冶金分析》总被引频次和影响因子已连续6年位居冶金工程技术类期刊前列。《冶金分析》多年来一直是中国科技论文统计用期刊、中国科学引文数据库核心期刊、全国中文核心期刊,是美国《CA》千种表中我国化工类核心期刊,上世纪90年代初期就为美国工程信息公司《EI》数据库收录,同时为中国期刊网、万方数据网等国内知名数据库所收录。

为了加强国际间学术交流,促进冶金分析测试技术发展,在国际钢铁工业分析委员会支持下,增加了一批国外专家担任编委,本刊自2008年起改版为中英文双语出版,页数由80页增加到160页。

《冶金分析》为月刊,大16开160页,每期定价20元,全年12期,合计240元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。欢迎订阅!欢迎投稿!欢迎刊登广告!

编辑部地址:北京海淀区学院南路76号(邮编:100081)

电话/传真:010-62182398

E-mail:yjfx@analysis.org.cn; yejinfenxi@163.com

网址:www.yejinfenxi.cn