

标准提升研究[J]. 西部中医药, 2019, 32(3): 41-44.

[14] 韩忠耀, 余跃生, 董海平, 等. 声光可调滤光器-近红外光谱法快速测定苗药水冬瓜根皮药材中总黄酮和浸出物的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(6): 668-671.

[15] 张崇佩, 张依欣, 李 潮, 等. 不同年份吴茱萸 UPLC 指纹图谱及多成分化学模式识别研究[J]. 中草药, 2019, 50(11): 2700-2707.

[16] 赵 玥, 齐 越, 单国顺, 等. 不同产地火绒草 HPLC 指纹图谱的建立及化学模式识别[J]. 中成药, 2019, 41(4): 849-854.

朱砂的矿物学鉴定及成分对比

张丽倩^{1,2}, 刘养杰^{1,3}

(1. 陕西国际商贸学院, 陕西 咸阳 712046; 2. 长安大学, 陕西 西安 710054; 3. 西北大学, 陕西 西安 710069)

摘要: **目的** 对朱砂进行矿物学鉴定及成分对比。**方法** 结合外观鉴定, 利用化学成分分析、红外光谱、X 射线衍射等不同技术对其进行矿物学测试分析。**结果** 外观鉴定显示矿物药朱砂实际矿物为辰砂; 主要化学成分为 Hg、S、Se、Te、Cu、Zn、Pb、Ag, 对比湖南晃县辰砂化学成分光谱全分析显示其中微量元素的种类较少, 含量较低; 红外光谱曲线显示旬阳县样品中辰砂含量 95% 以上, 陕西省药材公司样品中辰砂含量 95%, 方解石含量 5%。**结论** 矿物药朱砂的主要成分、微量元素及重金属等有害组分符合入药条件。

关键词: 朱砂; 矿物药; 矿物学; 鉴定; 成分对比

中图分类号: R282. 76 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-1528(2021)02-0551-03

doi: 10. 3969/j. issn. 1001-1528. 2021. 02. 053

矿物药朱砂, 别名较多, 部分地区采用以产地命名, 如著名产地湖南武陵辰州为辰砂、巴砂; 部分地区以色泽命名, 如朱砂、丹砂、光明砂、镜面砂、澄水砂; 部分地区以形状命名, 如云母砂、马齿砂、梅柏砂、豆砂、芙蓉砂、箭镞砂、金座砂、玉座砂、金星砂; 部分以产状、性质命名, 如面砂、土砂、末砂、妙硫砂; 部分将 2 种方式结合命名, 如辰锦砂^[1-3]。

随着中药学研究手段的不断更新, 近年来关于矿物药朱砂的研究进展成果颇丰^[4-7], 部分学者进行质量评价^[8-9], 但受产地、矿源情况等影响, 质量差异较大, 质量及安全性评价尚需完善, 部分学者对其进行药理、毒理^[10-16], 朱砂的加工、炮制^[17-18]进行研究, 但课题组发现对于陕西省部分产地与陕西省药材公司在售的样品对比研究仍接近空白。

课题组野外调研发现陕西省旬阳县公馆地区自然铜矿产极为丰富, 且肉眼鉴定特征与陕西省药材公司等极为接近, 因此极有可能作为朱砂矿物药产地。为了进一步确定该地区朱砂是否符合入药标准, 本研究选取了该地区肉眼鉴定特征与陕西省药材公司在售品相似的样品, 对其进行了矿物学肉眼鉴定、主要化学成分分析、X 射线衍射、红外光谱对比测试, 并与湖南晃县辰砂化学成分光谱全分析对比, 以期对陕西省旬阳县公馆地区的朱砂矿物药资源的

合理开发与利用提供重要的基础资料。

1 矿物学外观鉴定特征分析

矿物学外观鉴定主要原理为对比矿物的理想形态及常见物理性质, 通过理想形态、颜色、条痕、解理、断口、硬度等典型鉴定特征, 进行矿物学归属判断。

矿物学中朱砂成分应为 HgS, 含有少量或微量的 Se、Te、Cu、Zn、Pb、Ag 等, 经西北大学刘养杰教授外观鉴定, 理想晶体多为菱面体晶形或柱状, 主要为不规则粒状、致密块状、粉末状或皮壳状集合体, 物理性质为鲜红色, 表面常见铅灰色, 条痕鲜红色, 金刚光泽, 半透明, 性脆, 与前人鉴定特征基本一致^[19-23]。见图 1。



图 1 陕西省旬阳县公馆地区朱砂肉眼鉴定特征

收稿日期: 2019-07-30

基金项目: 陕西省教育厅专项科学研究计划项目 (20JK0516); 校级科研项目 (SMXY201926)

作者简介: 张丽倩 (1985—), 女, 博士生, 讲师, 从事矿物药等教学与科学研究。Tel: (029) 33694428, E-mail: zllq1218@163.com

2 测试分析

2.1 成分测试 为了分析旬阳县公馆地区矿物药朱砂与陕西省药材公司在售品成分差异，课题组对其进行主要化学

成分分析及光谱半定量测试，结果表明主要化学成分均为 Hg、S、Se、Te，光谱半定量测试其中含有微量元素 Cu、Zn、Pb、Ag，即矿物学中应归属为辰砂。见表 1~2。

表 1 旬阳县公馆地区辰砂化学成分分析 (mg·kg⁻¹)

元素	Hg	S	Se	Te	Cu	Zn	Pb	Ag
含量	84	13.27	0.027 5	0.000 9	0.04	0.03	0.020 5	0.002 1
测试方法	化学分析				光谱分析			

同时，结合陕西省药材公司在售辰砂化学成分光谱全分析结果，发现不同产地的朱砂矿物药的微量元素存在较

大的差异。

表 2 陕西省药材公司在售辰砂化学成分光谱全分析结果 (mg·kg⁻¹)

元素	Pb	Zn	Cu	Hg	As	Sb	Sn	Ga	Ti	Mn	Zr	Ca	Mg	Ag	Ba	Sr	Fe	Al	Si
含量	0.05	0.3	0.02	>10	0.3	0.3	0.003	0.001	0.02	0.1	0.003	>1	0.6	0.000 5	>1	0.05	0.3	0.1	≥1

2.2 红外光谱测试 红外光谱分析在中药质量控制中的重要作用^[24]，实验证明不同品种的矿物中药，其红外图谱具有不同特征的吸收峰及谱带，应用红外光谱法可鉴别不同品种的矿物药及矿物药炮制品，还可鉴别矿物药的真伪、优劣，此方法简单快速准确，有很好的应用价值。

测试仪器为傅立叶变换红外光谱仪，以中红外波段(200~2 000 cm⁻¹)对陕西省药材公司及陕西省旬阳县公馆地区朱砂进行分析测试。样品制备过程主要为用玛瑙研钵

对朱砂矿物药样品进行研磨，过 200 目筛，干燥，精密称定 100 mg 溴化钾优级纯，取精密称定后的朱砂 1 mg，加入上述溴化钾 10 0 mg，压制成透明的薄片待用。

红外光谱测试发现光谱图较标准，图 2 (A) 显示陕西省药材公司在售的朱砂中辰砂含量为 95%，特征谱线 346、283 cm⁻¹，方解石 5%，特征谱线 1 425、876、713、284 cm⁻¹；图 2 (B) 显示陕西省旬阳县某矿区所产朱砂中辰砂含量为 95% 以上，特征谱线 346、283 cm⁻¹。

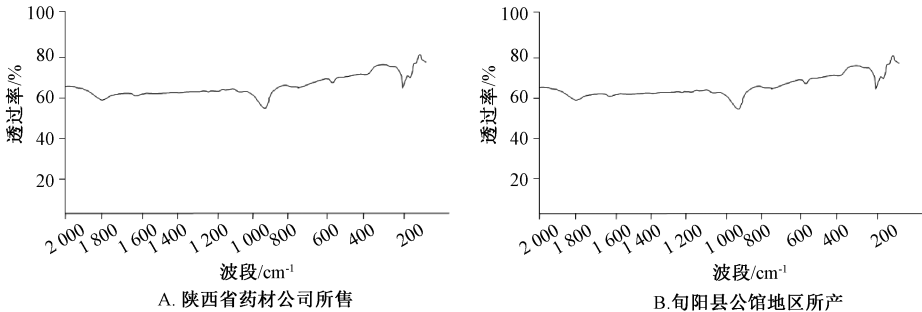


图 2 不同来源朱砂样品红外光谱图

2.3 X 射线衍射测试 X 衍射技术是研究物质物相和晶体结构的新方法之一，根据中药化学成分与其 X 射线衍射 Fourier 图谱的一一对应关系，可实现对中药的鉴定^[25]。在查阅相关文献过程中发现 X 射线衍射技术用于中药鉴定具有较好的效果^[26]，因此课题组选用该技术对陕西省药材公司在售品与陕西省旬阳县某矿区朱砂进行该测试。

仪器采用 DX-2500X 射线衍射仪；样品制备过程为首先将样品粉碎，过 100 目筛，压制为可供 X 射线衍射实验用的薄片样品。

采用定性扫步进描方式；工作电压 40 kV；工作电流 40 mA；扫描范围 (2θ) 5°~60°；扫描速度 8 °/min；步长 0.02°；预置时间 0.2 s。见图 3。

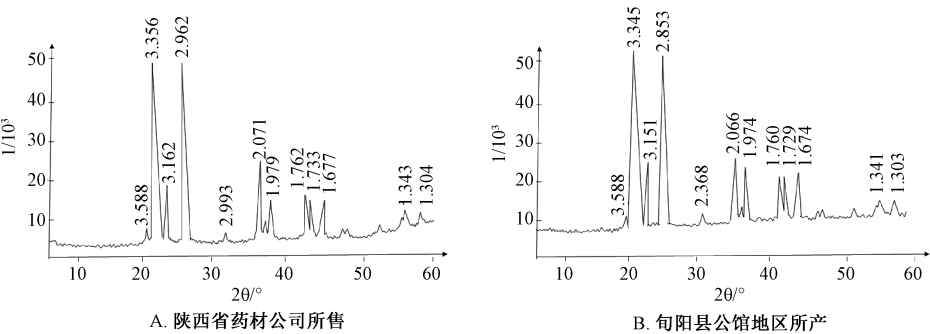


图 3 不同来源朱砂样品 X 射线衍射曲线

X 射线衍射曲线横坐标表示扫描范围 2 θ ，纵坐标表示衍射强度 I。结果显示陕西省药材公司在售的朱砂与陕西省旬阳县公馆地区所产朱砂中均为较纯净的 HgS，主要衍射线为 3.588（3.576）、3.356（3.345）、3.162（3.151）、2.962（2.853）、2.993（2.368）、2.071（2.066）、1.979（1.974）、1.762（1.760）、1.733（1.729）、1.677（1.674）、1.342（1.341）、1.304（1.303），两者相似度高。

2.4 X 射线粉晶分析 为了进一步确定该地朱砂矿物药的成分特征，课题组参考文献中关于陕西省旬阳县矿物药朱砂的 X 射线粉晶数据，发现成分基本一致^[27]。

3 结 论

陕西省旬阳县公馆地区所产矿物药朱砂，通过与陕西省药材公司自然铜朱砂进行矿物学对比分析，结合肉眼鉴定，利用主要化学成分分析、微量元素光谱半定量、红外光谱、X 射线衍射、X 射线粉晶等不同技术对其进行矿物学测试分析，确定该产地朱砂矿物药矿物成分为辰砂，且内部杂质元素种类较少，含量较低，参照 2020 年版《中国药典》，表明其中主要化学成分、微量元素及重金属等有害组分符合入药条件，该产地可作为矿物药朱砂资源进行合理开采。

参考文献：

[1] 黄泰康. 现代本草纲目[M]. 北京：中国医药科技出版社，2001.

[2] 崔述生，张 浩. 本草纲目[M]. 北京：中国古籍出版社，2006.

[3] 许 聪. 本草纲目[M]. 北京：致公出版社，2007.

[4] 陆 燕，翟胜利. 矿物药朱砂[J]. 首都医药，2005，12（23）：39-40.

[5] 肖自心，肖 竺. 湖南省朱砂矿物药材研究[J]. 中国中药杂志，1997，22(3)：11-13；62.

[6] 石 雨. 浅论药物朱砂[J]. 中医文献杂志，2017，35(3)：9-12.

[7] 张 月，佟海英，李 婧，等. 朱砂的中蒙医药对比研究[J]. 环球中医药，2016，9(6)：702-704.

[8] 邢 潇，刘治民，谷 姐，等. 吉林省市场中朱砂药材及饮片质量评价研究[J]. 农业与技术，2015，35(21)：12-13；50.

[9] 曾 丽，蒋秋桃，丁 野，等. 中药朱砂热稳定性等物理参数与其质量的相关性研究[J]. 中南药学，2015（1）：68-70.

[10] 刘瑞娟. 朱砂微生物浸出液的生物效应研究及其古方成药的二次开发[D]. 兰州：兰州大学，2012.

[11] 王晓烨，林瑞超，董世芬，等. 含汞矿物药的毒性研究进展[J]. 中国中药杂志，2017，42(7)：1258-1264.

[12] 袁焯斌，韩树波，朱 敏. 含砷矿物药在体内存在形态的研究方法[J]. 药学报，1999，34(6)：76-81.

[13] 刘 好，骆骄阳，单利楠，等. 含朱砂和雄黄小儿类中成药的药效与安全性研究进展[J]. 中成药，2018，40(10)：2261-2266.

[14] 宋丹丹，李超英. 中成药雄黄朱砂配伍规律及其毒性研究[J]. 吉林中医药，2017，37(2)：214-216.

[15] 管英英. 朱砂的药理、毒理与临床应用[J]. 中国药业，2002，11(4)：64.

[16] 钟小天，吴应熙. 含朱砂的中药成方制剂分析[J]. 中成药，2002，24(10)：797-798.

[17] 蒋秋桃，曾 丽，马 杰，等. 矿物药朱砂加工流程中可溶性重金属含量的仿生提取-ICP-OES 测定方法[J]. 中南大学学报（自然科学版），2016，47(11)：3658-3663.

[18] 靳庆霞. 朱砂水飞法炮制前后可溶性硫和汞的含量分析[J]. 中国合理用药探索，2017，14(3)：12-14.

[19] 潘兆橹. 结晶学及矿物学[M]. 北京：地质出版社，1993.

[20] 刘养杰. 结晶矿物学[M]. 西安：西北大学出版社，2009.

[21] 李胜荣. 结晶学与矿物学[M]. 北京：地质出版社，2008.

[22] 赵建刚. 结晶学与矿物学基础[M]. 北京：中国地质大学出版社，2009.

[23] 白学让. 陕西省药用矿物[M]. 西安：陕西人民教育出版社，1992.

[24] 袁明洋. 基于近红外光谱技术对几种矿物类中药的快速鉴别研究[D]. 武汉：湖北中医药大学，2014.

[25] 曹 帅，夏 晶，李丽敏，等. 朱砂炮制前后 X 射线衍射分析研究[J]. 时珍国医国药，2016，27(5)：1110-1112.

[26] 车 东，刘成雁，王志嘉，等. X 射线衍射全谱拟合法测定矿物药朱砂中硫化汞和二氧化硅的含量[J]. 测试技术学报，2018，32(1)：36-40.

[27] 崔晓慧. 基于 XRD、NIRS 和 Raman 光谱技术的礞砂系统鉴别和礞砂等 4 种中药钴辐照的稳定性研究[D]. 武汉：湖北中医药大学，2018.