

# 藏药南寒水石结构成分及热稳定性分析

全正香<sup>1,2,3</sup>, 魏立新<sup>1,2\*</sup>, 杜玉枝<sup>1,2</sup>, 李岑<sup>1,2,3</sup>, 杨红霞<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008;

2. 青海省藏药药理学与安全性评价研究重点实验室, 青海 西宁 810008;

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**[摘要]** 目的: 对藏药南寒水石中微量元素、主要物相构成、热稳定性进行分析。方法: 利用 X 射线发射荧光(XRF)、电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)、原子荧光光谱仪(AFS)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定南寒水石样品中的元素成分; 通过 X 射线晶体衍射(XRD)对样品主要物相进行分析; 运用热重-差热分析(TG-DTA)对藏药南寒水石热稳定性进行分析。结果: XRD 分析表明藏药南寒水石主要物相为三方晶系的  $\text{CaCO}_3$ ; 元素分析表明, 藏药南寒水石除含有大量钙(Ca)、氧(O)外, 还含有硅(Si)、镁(Mg)、铁(Fe)、铝(Al)、钠(Na)、钾(K)、锌(Zn)、锰(Mn)、铅(Pb)、砷(As)、汞(Hg)等元素; 热重分析表明, 样品升温至约 700 °C 时放热失重, 当接近 850 °C 时达到恒重。结论: 通过南寒水石结构成分测定与热稳定性分析, 为藏药南寒水石鉴定和质量控制提供了科学依据。

**[关键词]** 藏药; 南寒水石; X 射线晶体衍射; X 射线荧光; 热分析; 微量元素

寒水石又名凝水石, 始见于《吴普本草》, 目前研究多认为寒水石为碳酸盐类矿物方解石族方解石或硫酸盐类矿物红石膏的矿石, 前者习称“南寒水石”; 后者习称“北寒水石”。藏药“君西”是一类种类繁多、应用广泛, 并有多种炮制方法及治疗作用的矿物类药材<sup>[1-4]</sup>, 藏医现在使用的均为碳酸钙矿物南寒水石。据记载, 南寒水石药用功能为清热、滋补、健胃、止泻, 主治消化不良引起的各类胃病、胃溃疡、痞瘤、浮肿、腹泻、外伤等<sup>[5]</sup>。目前对藏药用寒水石的研究仅局限于形状特性、红外光谱、化学成分含量测定等方面, 对南寒水石的结构组成、微量元素及热稳定性等全方位分析的研究尚未见报道<sup>[1]</sup>。

本研究利用 XRD, XRF, ICP-OES, AFS, ICP-MS, TG-DTA 等方法对藏药南寒水石样品组成成分、微量元素、热稳定性进行测定分析, 以期对藏药南寒水石的鉴定及质量控制提供科学数据。

## 1 材料

X 射线荧光光谱仪(Axios PW4400, 荷兰帕纳科

公司); 同步热分析仪(STA449F3, 德国耐驰公司); X 射线衍射仪(Xpert pro 型 PAN alytical); ICP 光谱仪(IRIS, Interpid, 美国热电公司); 双道原子荧光光谱仪(8130, 北京吉天仪器公司); ICP-MS(ELAN DRC-e, 美国 Perkin-Elmer 公司); 数显恒温式电热板(MLA-2.4-4, 北京科伟永兴仪器有限公司); 电热恒温干燥箱(202 型, 北京中兴伟业仪器有限公司); 电子天平[ML104, 梅特勒托利多仪器(上海)有限公司]; 箱式电阻炉(4-13 型, 沈阳市节能电炉厂)。

$\text{HNO}_3$  (分析纯, 天津坤华化工有限公司),  $\text{HClO}_4$  (分析纯, 天津政成化学制品有限公司),  $\text{HF}$  (分析纯, 广州西陇化工有限公司), 实验用水为自制双蒸水。

南寒水石, 2010 年 6 月采自甘肃省甘南藏族自治州合作市美其乡, 经玉树州藏医院扎西老师鉴定为藏药用南寒水石。

## 2 方法

### 2.1 样品处理

将藏药南寒水石样品研细过 200 目筛, 置于烘箱中 105 °C 烘干后, 用于 XRF, XRD, TG-DTA 分析。

藏药南寒水石经消解处理, 具体消解过程: 将南寒水石样品研磨过 200 目筛, 恒温干燥后, 精密称取 0.100 0 g 于聚四氟乙烯消解罐中, 先后分别加入  $\text{HF}$  溶液 3 mL,  $\text{HClO}_4$  溶液 2 mL,  $\text{HNO}_3$  溶液 3 mL。

**[稿件编号]** 20110224010

**[基金项目]** 国家“重大新药创制”科技重大专项(2009z09308-003-11); 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAI48B02-2)

**[通信作者]** \* 魏立新, 博士, 研究员, 主要从事藏药化学成分及药理作用研究工作, Tel: (0971) 6143668, Fax: (0971) 6143765, E-mail: lxwei@nwipb.ac.cn

**[作者简介]** 全正香, 硕士, 研究方向药物化学, Tel: 18797151539

置恒温电热板上加热至 100 °C, 1 h 后继续升温并维持 200 °C, 待白烟冒尽后, 取下冷却, 加入 (1 + 1) 王水 2 mL, 纯净水转移至 10 mL 量瓶中, 定容, 摇匀, 用于 ICP-OES, AFS, ICP-MS 测定。

## 2.2 仪器测定条件

**2.2.1 XRF 工作条件** 铑 (Rh) 靶, 最大功率 4 kW (60 kV, 125 mA), IQ + 无标样分析软件, <sup>8</sup>O ~ <sup>92</sup>U 全程扫描。

**2.2.2 XRD 工作条件** 铜 (Cu) 靶, 波长 0.154 06 nm, K(α1): 40 kV, 30 mA, 连续扫描方式。

**2.2.3 TG-DTA 工作条件** 保护气流量 20 mL · min<sup>-1</sup>, 吹扫气流量 60 mL · min<sup>-1</sup>, 升温速率 10 K · min<sup>-1</sup>。

**2.2.4 ICP-OES 工作条件** 功率 1 150 W; 曝光时间: 长波 5 s, 短波 10 s; 辅助气流量 0.5 L · min<sup>-1</sup>; 泵速 100 r · min<sup>-1</sup>; 雾化压力 26 Pa。

**2.2.5 AFS 工作条件** 灯电流 40 mA; 载气流量 200 mL · min<sup>-1</sup>; 观测高度 7 cm; 负高压砷 (As) - 280 Pa, 汞 (Hg), 硒 (Se), 钡 (Ba) - 300 Pa。

**2.2.6 ICP-MS 工作条件** 功率 1 130 W, 冷却气流量 15 L · min<sup>-1</sup>, 辅助气流量 1.2 L · min<sup>-1</sup>, 雾化气流量 0.84 L · min<sup>-1</sup>, 泵速 24 r · min<sup>-1</sup>, 每点停留时间 30 ms。

## 3 结果

### 3.1 元素分析

XRF 分析结果显示, 藏药南寒水石主要含有钙 (Ca)、氧 (O), 并含有少量镁 (Mg), 硅 (Si), 其质量分数分别为 41%, 41%, 0.095%, 0.016%。

AFS, ICP-MS, ICP-OES 分析结果表明, 藏药南寒水石含有 (Ca)、(Mg)、钠 (Na)、铁 (Fe)、铝 (Al)、钾 (K)、硫 (S)、锶 (Sr)、钛 (Ti)、砷 (As)、汞 (Hg)、锌 (Zn)、锰 (Mn) 等元素, 见表 2。

### 3.2 物相构成分析

XRD 分析结果表明, 藏药南寒水石主要物相为三方晶系的 CaCO<sub>3</sub> (Space group 为 R-3c), 见图 1。

### 3.3 热分析结果

热重分析结果显示, 在温度低于 700 °C 时, 藏药南寒水石重量和热量均无明显变化, 当温度达到约 700 °C 时, 样品开始失重并放热, 当温度高于 850 °C 时, 样品达到恒重, 热量也不再变化, 见图 2。

表 1 藏药南寒水石 AFS, ICP-MS, ICP-OES

元素检测		μg · g <sup>-1</sup>
元素	质量分数	
Ca	3.97 × 10 <sup>5</sup>	
Mg	380	
Na	275	
Fe	91.0	
Al	70.4	
K	59.0	
S	571	
Sr	287	
Ti	103	
P	48.1	
As	10.7	
Cr	7.96	
Li	6.59	
Ba	6.05	
Zn	5.27	
Mn	2.21	
Pb	3.17	
La	3.01	
V	1.36	
Cu	1.18	
Mo	0.51	
Co	0.49	
Be	0.17	
Ni	0.10	
Cd	0.07	
Se	0.03	
Hg	1.80	

注: 藏药南寒水石中的 Ca, Al, Co, Cr, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn, Ni, P, Zn, S, Sr, Ti, V 含量由 ICP-OES 测定; Cd, Pb, Mo 含量由 ICP-MS 测定; As, Hg, Se, Ba 含量由 AFS 测定。

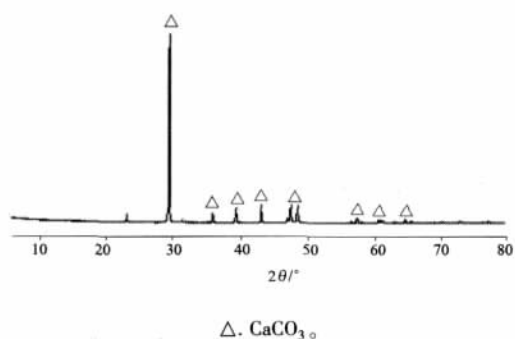


图 1 藏药南寒水石 XRD 分析图谱

## 4 讨论

元素分析显示, 藏药南寒水石除含有大量 Ca, O 外, 还含有少量对人体有益的 Fe, Al, Na, K, Zn 等元素以及镉 (Cd), 铅 (Pb), As, Hg, Cu 等有害元素。

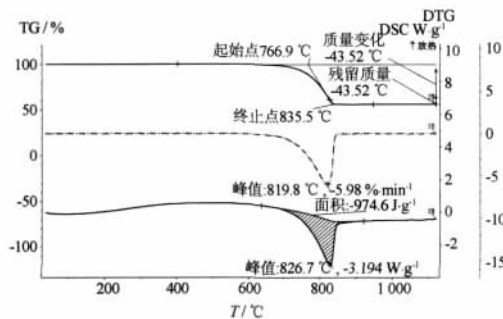


图2 藏药南寒水石热重分析

这一结果也反映出了藏药南寒水石生品入药前须经炮制减毒处理的必要性。

X射线衍射具有快速、简便、图谱稳定、指纹性强等特点,是一种从物质微观结构入手,既能反射中药材的整体特征,又能提供中药质量评价的标准的分析方法。它已经成为晶体结构和成分分析的重要手段,已成为研究矿物药组成与结构分析行之有效的方法<sup>[6]</sup>。本研究通过XRD分析得知,南寒水石的主要物相为三方晶系的CaCO<sub>3</sub>。

## Composition and thermal stability of traditional Tibetan mineral medicine Nanhanshuishi

QUAN Zhengxiang<sup>1,2,3</sup>, WEI Lixin<sup>1,2\*</sup>, DU Yuzhi<sup>1,2</sup>, LI Cen<sup>1,2,3</sup>, YANG Hongxia<sup>1,2,3</sup>

(1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Qinghai Key Laboratory for Pharmacology and Safety Evaluation of Tibetan Medicine, Xining 810008, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**[Abstract]** **Objective:** To determine the composition, structure, trace elements and thermal stability of Tibetan medicine Nanhanshuishi. **Method:** The trace elements, the structure, and the thermal stability of Nanhanshuishi were assayed and calculated by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES), atomic fluorescence spectrometry (AFS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), X-ray power diffraction (XRD), TG-DTA. **Result:** The results indicated that the phase is mainly made up of CaCO<sub>3</sub> (Rhombohedral, R-3c) in Nanhanshuishi. The analysis of elements show that Nanhanshuishi is rich in Ca and O, and contains other more than 20 minor elements, such as Si, Mg, Fe, Al, Na, K, Zn, Mn, Pb, As, Hg etc. The result of TG-DTA show that the weight of Nanhanshuishi starts to decline from near 700 °C and get steady above 850 °C. **Conclusion:** The study provided scientific data for the establishment of quality standards of Tibetan medicine Nanhanshuishi.

**[Key words]** Tibetan mineral medicine; Nanhanshuishi; X-ray power diffraction; X-ray fluorescence spectrometry; thermal analysis; trace elements

doi: 10.4268/cjcm20110607

[责任编辑 马超一]

南寒水石在加热过程中,当温度低于700 °C时,无明显变化;700 °C时开始失重放热,当温度接近850 °C时,达到恒重。据相关资料<sup>[7]</sup>记载, CaCO<sub>3</sub>的分解温度为825 °C至900 °C不等,提示南寒水石放热失重过程可能与其主成分CaCO<sub>3</sub>分解为CaO有关。

### [参考文献]

- [1] 李海棠, 张敏, 曾凡. 西藏寒水石的化学成分分析[J]. 中药材, 1996, 19(11): 566.
- [2] 撒吉, 南太加. 矿物药“君西”在藏药中的临床应用[J]. 现代中西医结合杂志, 2000, 9(12): 1159.
- [3] 蒋媚媚. 药用寒水石浅析[J]. 福建药学杂志, 1994, 6(1): 53.
- [4] 陈灵然, 李萍莉. 常用中草药——芦根、竹叶、寒水石[J]. 中兽医医药杂志, 2000, 1: 46.
- [5] 国家中医药管理局中华本草藏药卷编委会. 中华本草·藏药卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002: 32.
- [6] 雷雨, 李伟东, 蔡宝昌. 自然铜炮制前后X射线衍射分析研究[J]. 中成药, 2010, 32(9): 1537.
- [7] 刘怀乐. 碳酸钙的分解温度是多少[J]. 化学教育, 2009, 7: 73.