

联合使用 EDXRF 和 XRD 鉴定矿物类中药朱砂的真伪（可公开）

XRD-016

摘要：朱砂是应用最为广泛的矿物药之一。分别使用 EDXRF 和 XRD 对两个标为朱砂的样品进行了测试。根据 EDXRF 元素分析结果和 XRD 物相鉴定结果，对朱砂的真伪做出判断，并推断出伪品朱砂真实成分为赤铁矿。联合使用 EDXRF 和 XRD，无需复杂的化学处理可以对矿物类中药的真伪做出判断，对于操作人员要求较低，省时省力。类似的步骤可以拓展用于矿物类中药的真伪鉴定和药品质量控制的工作。

关键词：朱砂 物相 中国药典 岛津 X 射线衍射仪

朱砂是应用最为广泛的矿物药之一，约 10% 的中成药品种中含有朱砂，其中有些名药如安宫牛黄丸、牛黄清心丸，以及不少儿科中成药如局方至宝散、小儿惊风散、紫雪丹等均含有朱砂。2015 年版《中华人民共和国药典》一部中收录的含朱砂中成药多达 70 种^[1]。由于朱砂的主要成分为硫化汞 (HgS)，而汞是公认的有毒重金属元素，因此朱砂及其制剂的药学研究和安全性评价一直倍受关注。Hg 的不同存在形式其毒性不同，已有研究证实朱砂的毒性远远小于 HgCl₂ 和甲基汞^[2]。朱砂单次用药较安全，长期用药可造成肝肾损害^[3]。

由于朱砂价格较贵，市场上经常出现伪品或掺伪现象，另外本品毒副作用较大，其伪品或掺伪的危害性更大，因此掌握朱砂常见伪品、掺伪的鉴别检验对于保证药品质量，具有非常重要的意义^[4]。

文献 [4-13] 均涉及朱砂的真伪鉴定，常见的朱砂的制假手段包括其他矿物如 CaF₂、PbS 染色、赤铁矿冒充朱砂等。综合文献 [3-13] 的鉴定技术，除了中国药典规定的加酸鉴别、银镜反应法、滴定法测定含量^[1]，还有水浸法，显微镜法，微量升华法等等。药典规定的滴

定法测定 HgS 含量，虽然较准确，但检验过程长而麻烦，耗费人力物力，对操作人员的化学水平要求较高；而水浸法和加酸鉴别很显然都只是用于特定的伪品；显微镜法虽然简便易操作，但显然需要有较多的经验；至于微量升华法和银镜反应方法，均是利用高温分解 HgS 并利用 Hg 蒸汽沉淀的方式，不仅操作繁琐，而且涉及汞挥发，对操作者伤害较大。更大的问题在于，这些方法中，除了滴定法测定 HgS 含量，其他方法均无法识别部分掺伪的朱砂，极易造成误判，事实上，文献 [5] 就已经涉及到了误判的话题。

本文利用操作简便的 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对样品中元素做定性半定量的分析，并使用 X 射线衍射仪 (XRD) 进一步确定样品中矿物相，从而给出准确的判断结果。该方法无需化学前处理，制样和测试均比较简单，测试时间短，不存在汞挥发的问题，更重要的是，对部分掺伪的样品，即使新手也不会给出误判的结果。这个方法不仅适用于朱砂，也可推广用于石膏、滑石、雄黄等矿物类中药的真伪判断。

■ 实验部分

1.1 仪器



岛津能量色散型荧光光谱仪 EDX7000



岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000

1.2 分析条件

表1 EDXRF测试参数

仪器: EDX7000	积分时间: 60 s
激发源: Rh靶	滤光片: 无
管压/管流: 50 kV / 自动	死时间: 30%

表2 XRD测试参数

仪器: XRD-7000	发散狭缝: 1°
激发源: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	防散射狭缝: 1°
单色化: 石墨单色器	接收狭缝: 0.3 mm
管压/管流: 40 kV / 30 mA	步长 / 时间: 0.02° / 1 s
扫描模式: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围: 10-80°

1.3 样品处理

样品无需任何处理即可放置在 Mylar 膜上直接在 EDXRF 仪器中测试。适度研磨后，过 100 目筛后取适量倒入铝样品池，使用玻璃板轻轻压平，直接放入 XRD 仪器中测试。

目测两个样品均为红色，1# 样品红色略鲜亮一些，2# 样品红色略发暗。仅凭目测是很难区分真伪的。

测试上，首先利用 EDXRF 获取样品元素成分，判断样品中是否含有 Hg 和 S 元素，并进而利用 XRD 进行物相鉴定，以确定元素的赋存状态。

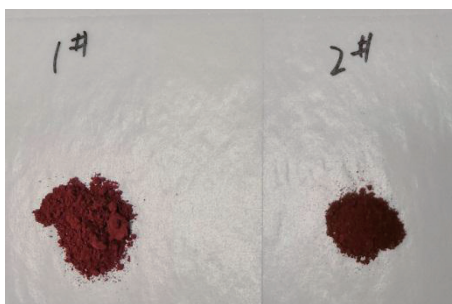


图1 样品实物照片

结果与讨论

2.1 EDXRF 测试结果

两个样品分别使用 EDXRF 测试，得到其元素种类和半定量含量如图 2 所示。从中可以清楚的知道，2# 样品是伪品，因为就没有测试出 Hg 和 S 元素。但是由于 EDXRF 只能给出元素种类，并不能给出元素的赋存状态，而且无法测试 C、H、O、N 等元素，所以这里仅凭 EDXRF 并不能判断 1# 样品是否就是 HgS，因为 HgO 和 Na₂SO₄ 的混合物或 HgSO₄ 也会给出这样的 XRF 谱图。同样，从 EDXRF 结果也无法判断 2# 样品是 Fe 的何种化合物，其中的 Si、Al 以何种状态存在。这些问题可以从 XRD 物相分析上来获得答案。

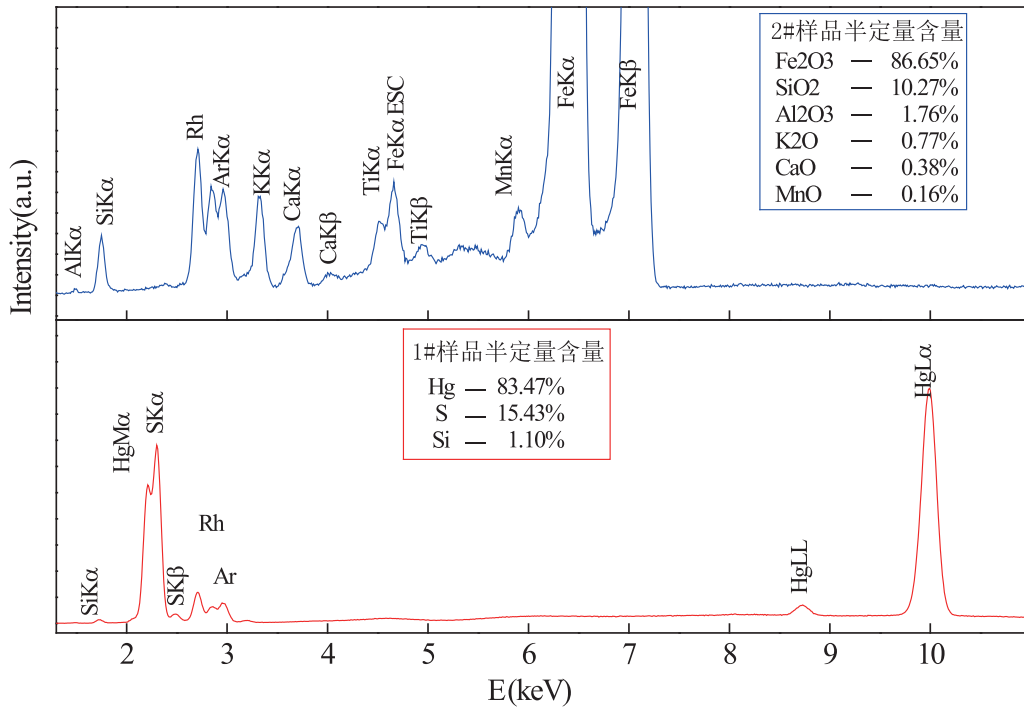


图2 EDXRF分析结果

2.2 XRD 测试结果

两个样品分别使用 XRD 测试，得到的衍射谱图如图 3 所示。两个样品出峰位置差别很大，这表明两个样品含有物相不同。

结合 EDXRF 元素分析结果，对照 ICDD-PDF 卡片库，对两个样品完成物相鉴定，结果如图 4 和图 5 所示。

从图 4 可以看出 1# 样品确实是朱砂 (Cinnabar, HgS)，所有衍射峰均和 ICDD PDF#89-7103 出峰位置一致，这表明样品为纯度很高的朱砂。谱图上也未见到游离 Hg 或 HgO 的衍射峰，说明游离 Hg 和 HgO 的含量很低或没有。因为 Hg 的毒性与其赋存状态密切相关。朱砂难溶于水，被人体直接吸收的量很少，但是游离 Hg 和 HgO 的毒性就要高出很多。

类似的，也可以完成 2# 样品的物相鉴定，从而获知 Fe、Al、Si 峰赋存状态。物相鉴定结果如图 5 所示。样品中主物相为赤铁矿 (Fe₂O₃)，并含有刚玉 (α-Al₂O₃) 和少量石英 (SiO₂)，后两者均为天然矿物中常见杂质。赤铁矿的存在，是这个样品显示红色的原因，也是它被用来冒充朱砂的物质基础。

综上所述，1# 样品为真品朱砂，2# 样品为伪品朱砂。事实上，1# 样品实为水飞后的朱砂饮片。

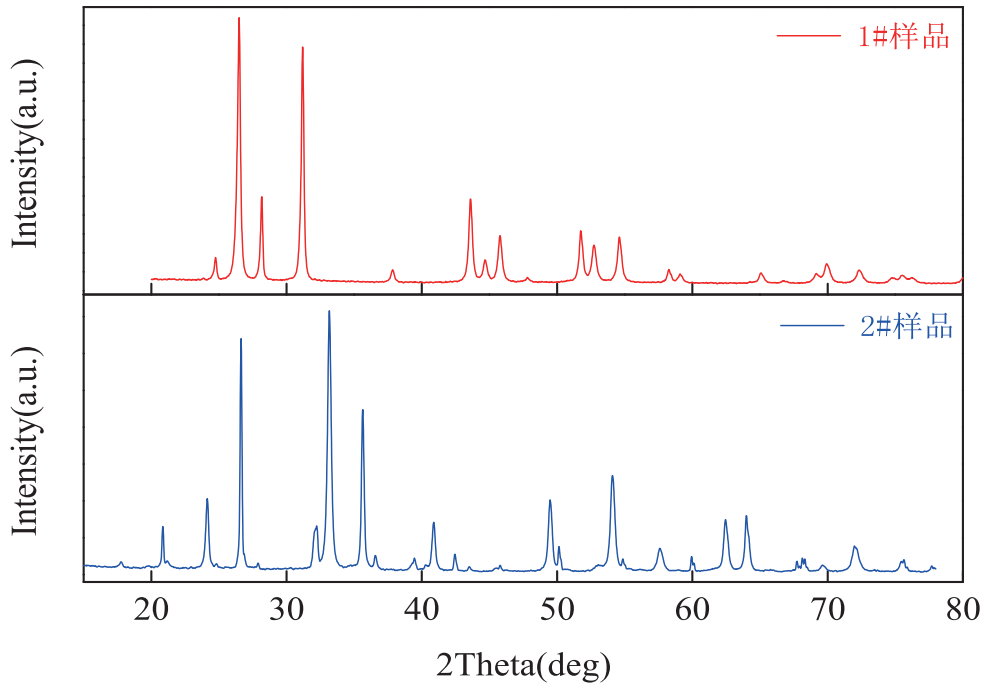


图3 两种朱砂样品的XRD谱图

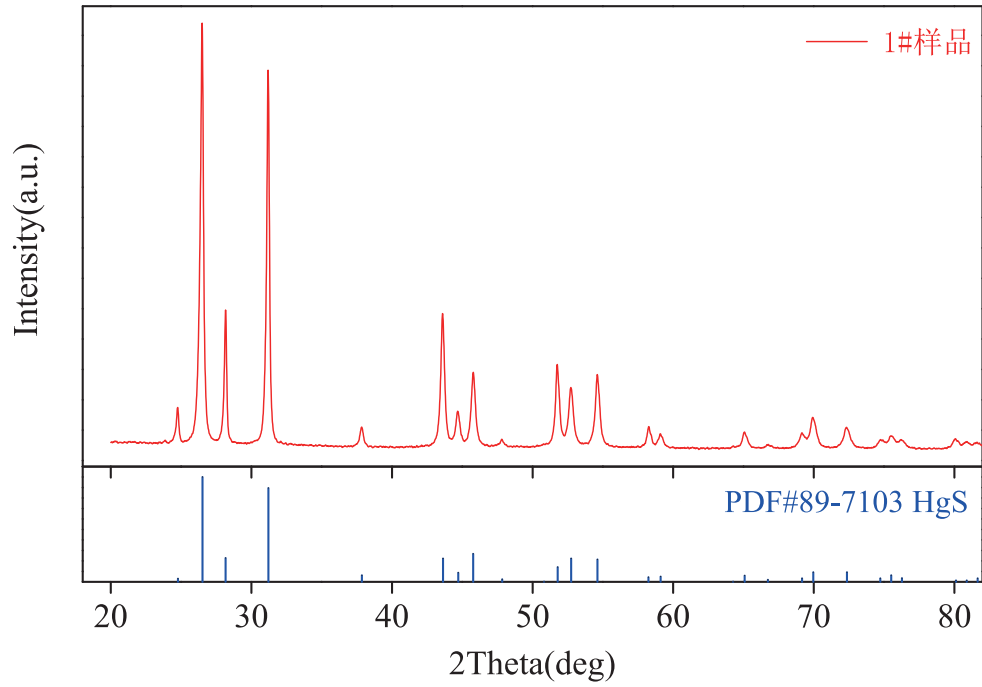


图4 1#样品物相鉴定结果

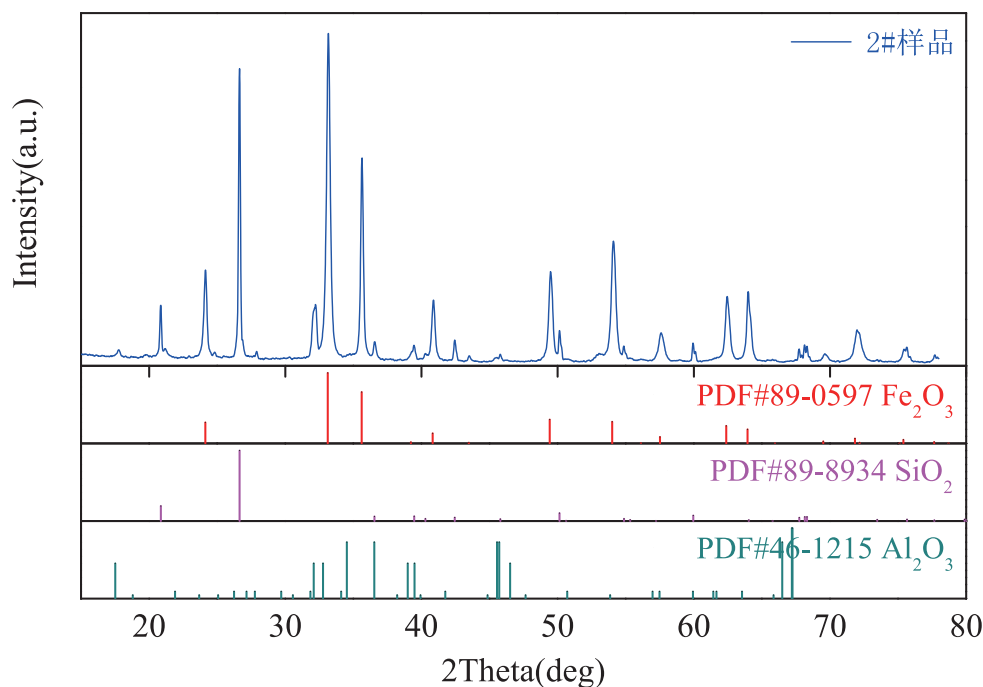


图5 2#样品的物相鉴定结果

2.3 进一步的讨论

(1) EDXRF 不仅能够给出样品中的元素种类，还可以利用无标样基本参数法（FP 法）直接给出样品中元素含量。根据 HgS 的化学结构式，很容易得出 Hg 含量为 86.2%，S 为 13.8%。EDXRF 半定量结果给出的 Hg 元素和 S 元素含量与此相当接近。对于无标样 FP 法，这个准确度已经相当不错了。这意味着，即使是掺伪的朱砂样品，EDXRF 也可以给出比较可靠的判断结果。

(2) 上述测试表明，如果仅仅只是识别伪朱砂，借助 EDXRF 即可在 1-2 分钟做出准确的判断，无需复杂的前处理，也无需操作人员有丰富的经验和深厚的化学知识。测试过程中也不会产生气态 Hg，对样品也不会有任何破坏。更重要的是，对于部分掺伪的朱砂，即使新手也不会产生误判。

(3) 对于 EDXRF 结果中含有 S 和 Hg，并且 Hg 含量严重偏离 86% 的，需要借助 XRD 进一步判断 Hg 和 S 的赋存状态。XRD 的物相分析可以准确判断样品中 Hg 的赋存状态是否是朱砂（Cinnabar, HgS）。

(4) 联合使用 EDXRF 和 XRD，不仅仅可以鉴定朱砂的真伪。本方法可以推广用于所有矿物类中药的真伪鉴定。EDXRF 给出的元素分析结果和 XRD 的物相分析结果，对于矿物类中药的遴选、提纯和药物质量控制，具有特别的意义。

结论

分别使用 EDXRF 和 XRD 对两个标为朱砂的样品进行了测试。根据 EDXRF 元素分析结果，即可判断出 2# 样品是伪朱砂。根据 XRD 的物相分析结果，确认了 1# 样品是朱砂真品，并且 2# 样品为赤铁矿。联合使用 EDXRF 和 XRD，无需复杂的化学处理即可对矿物类中药的真伪做出准确的判断，对于操作人员要求较低，省时省力。类似的步骤可以拓展用于矿物类中药的真伪鉴定和药品质量控制的工作。

参考文献

- [1] 中华人民共和国药典 [S] . 2015 年版. 一部. 北京 : 中国医药科技出版社, 2015
- [2] 康峰 . 朱砂安神丸中朱砂的安全性评价 [D]. 贵阳中医学院 ,2010.
- [3] 梁爱华 . 朱砂的毒性研究 [D]. 北京中医药大学 ,2008.
- [4] 赵霞 , 查道成 . 朱砂伪品、掺伪的鉴别检验 [J]. 光明中医 ,2012,27(08):1676-1677.
- [5] 潘穗生 . 伪朱砂粉的鉴别检验研究 [J]. 河南中医学院学报 ,2008(01):45-46.
- [6] 左惠芳 , 庞焕玲 , 陈超 . 朱砂及其伪品的鉴别 [J]. 西北药学杂志 ,2002(05):205-206.
- [7] 赵丽华 , 樊卫星 . 掺伪朱砂面的鉴别 [J]. 首都医药 ,2002(04):57.
- [8] 陈秀奎等 . 朱砂与伪品朱砂的鉴别 [J]. 职业与健康 ,2000(08):121-122.
- [9] 秦银萍 . 伪品朱砂的经验鉴别 [J]. 河南中医药学刊 ,1999(05):20.
- [10] 赵永成 , 刘荣 . 一种朱砂伪品的鉴别 [J]. 中草药 ,1999(07):546-547.
- [11] 陈丽 , 温培珍 . 朱砂及其伪品的鉴别 [J]. 中医药学报 ,1994(03):55.
- [12] 张雅贤 . 朱砂粉伪品的分辨 [J]. 医学信息 (中旬刊),2010,5(10):3007.
- [13] 刘治民等 . 朱砂药材的微性状和显微鉴别 [J]. 中国药房 ,2016,27(06):835-837.