

• 研究论文 •

矿物中药自然铜的组成与热稳定性研究

李 钢^{*.a} 秦 涛^b 黄长高^a 程永科^a

(^a 南京师范大学分析测试中心 南京 210097)

(^b 南京晓庄学院化学系 南京 211171)

摘要 采用 X 射线粉末衍射、热重-差热分析、等离子体发射光谱等分析手段, 对不同产地自然铜和煅自然铜的结构组成、热稳定性和微量元素进行测定和分析. 结果表明: 自然铜的主要物相为 FeS₂, 煅自然铜则因产地而异, 出现了 FeS₂(南京中医药大学样品中约 86%, 湖南 89%, 四川 32%, 山西 19%), FeS(湖南 11%, 安徽 24%, 四川 24%), Fe₃O₄(安徽 29%), Fe₂O₃(安徽 14%)和 FeO(OH) (南京中医药大学 14%, 山西 74%)等复杂物相. 自然铜在加热到 450~800 °C 时, 逐渐发生了由 FeS₂ 转变为 FeS 的相变. 在这些药材中含有丰富的与人体健康密切相关的微量元素, 既含有对人体有益的 Ca, Fe, Zn 等微量元素, 也含有 As, Cd, Pb 等有害微量元素. 实验结果为该矿物药的鉴定和评价提供了科学数据.

关键词 矿物中药; 自然铜; X 射线粉末衍射; 热分析; 微量元素

Composition and Thermal Stability of the Mineral Traditional Chinese Medicine Pyrite (Zirantong)

Li, Gang^{*.a} Qin, Tao^b Huang, Changgao^a Cheng, Yongke^a

(^a Testing & Analysis Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(^b Department of Chemistry, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing 211171)

Abstract The composition, structure, thermal stability and trace elements of the unprepared and calcined pyrite (Zirantong) samples from different places, used as traditional Chinese medicine, were determined and calculated by using XRD, TG-DTA and ICP. The results indicated that in the unprepared pyrite, the phase is mainly made up of FeS₂, but in the calcined pyrite, the phase varies with the origin of the medicine, such as FeS₂ (86% from Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, 89% from Hunan, 32% from Sichuan, 19% from Shanxi), FeS (11% from Hunan, 24% from Anhui, 24% from Sichuan), Fe₃O₄ (29% from Anhui), Fe₂O₃ (14% from Anhui), FeO(OH) (14% from Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, 74% from Shanxi) and so on. When heated from 450 to 800 °C, the phase FeS₂ can be gradually changed into FeS. In these mineral medicines there are a plenty of trace elements correlative with health of the human body, which are not only some beneficial trace elements, such as Ca, Fe, Zn, etc., but also some harmful trace elements, such as As, Cd, Pb, etc. The results may provide basis for quality evaluation of the medicine.

Keywords mineral traditional Chinese medicine; pyrite (Zirantong); X-ray powder diffraction; thermal analysis; trace element

我国医学中利用矿物、岩石的加工品作为药材有着悠久的历史. 自然铜最早载于《开宝本草》, 为硫化物

黄铁矿(FeS₂), 属于等轴晶系, 表面亮黄色, 有金属光泽, 多呈方块形, 体重, 质硬脆; 人们在长期与疾病斗

* E-mail: ligang1@njnu.edu.cn

Received June 27, 2008; revised October 6, 2008; accepted November 28, 2008.

江苏省高校自然科学基金研究计划(No. 05KJD350113)、江苏省生物医药材料测试服务平台(No. BM2007132)资助项目.

争的实践中,发现自然铜具有止痛散瘀、接骨续筋的功效^[1-2],是目前中医骨科应用的最重要的药物之一,一般需炮制入药.但炮制后的煅自然铜并非是简单的 FeS_2 ,可能因产地和炮制条件的差异出现复杂新相.过去人们使用经典的化学方法对自然铜的成分进行了测定,张亚敏等^[3]测定了7个地区的自然铜的铅、砷含量,曾白林等^[4]研究了自然铜不同炮制品中金属元素的含量.中药材及中成药成分复杂,一般理化鉴别方法只提取部分信息来加以区别,如原子、离子,不能反映整体信息,而粉末X射线衍射法是一种从物质微观结构入手,既能反映中药材的整体特征(如物相、结构),又能提供中药质量评价的标准.目前,X射线衍射分析法已成为晶体结构和成分分析的重要手段.矿物中药通常以结晶状态出现,因此X射线衍射是矿物中药组成与结构分析行之有效的方法,近年来已有许多文献报道^[5-8].此法简便、快速、准确,图谱信息量大、指纹性强、稳定可靠,所需样品量少且无损伤,再结合热分析等测试手段,在中药材及中成药的鉴定分析中有更广阔的应用前景^[9,10].为此,我们用X射线衍射(XRD)及原位高温装置,辅以热重-差热分析(TG-DTA)、等离子体发射光谱(ICP)等手段,给出了自然铜和煅自然铜的物相、自然铜在加热过程中的相变化以及微量元素分析结果,对实验结果进行了分析和讨论,为自然铜的安全用药和放心用药提供科学数据.

1 实验部分

1.1 实验样品

自然铜由南京中医药大学标本室提供,表面亮黄色,有金属光泽,多呈方块形,体重,质硬脆.

煅自然铜试样4份,购自南京药店,分别产自安徽、湖南、四川和山西,表面光泽暗淡,呈黑褐色,质地酥松.

1.2 实验仪器

日本理学(Rigaku)公司D/max-2500/PC型转靶X射线衍射仪及原位高温装置;美国利曼-徕伯斯(Leeman Labs)公司Prodigy型电感耦合等离子体原子发射光谱仪;美国珀金-埃尔默(Perkin Elmer)公司Diamond型热重-差热分析仪.

2 结果与讨论

2.1 物相测定

用X射线衍射仪在管压40 kV、管流200 mA, Cu靶,石墨单色器,DS(发散狭缝)=SS(防散射狭缝)=1°,

RS(接收狭缝)=0.15 mm,扫描速度5(°)/min;扫描范围5°~85°的条件下对不同产地的自然铜进行测定.用定性物相分析的应用软件对自然铜的X射线衍射图进行标准数据处理,包括平滑、背景扣除、 $K_{\alpha 2}$ 扣除,寻峰,将所得衍射数据与标准卡片匹配.

图1~5为南京中医药大学及药店购买的四个产地自然铜的X射线粉末衍射图谱.上方为实验测得的X射线衍射图,下方为计算机内存的ICDD标准卡片与衍射图匹配的线图.由衍射峰匹配情况、强度大小可见,南京中医药大学自然铜的主要物相为黄铁矿 FeS_2 (约86.2%),少量的针铁矿 $\text{FeO}(\text{OH})$ (约13.8%),应为未煅烧过的, FeS_2 的晶体结构为立方晶系,空间群为 $Pa\bar{3}(205)$,晶胞参数为 $a=b=c=0.5418\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=0.1590\text{ nm}^3$, $Z=4$.湖南、安徽、四川、山西的煅自然铜试样中由于产地和煅烧条件差异,物相较为复杂,除了含有 FeS_2 (安徽除外),还有 FeS , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$, SiO_2 , CaCO_3 等.如湖南煅自然铜仍保留了主要物相黄铁矿 FeS_2 (约89.1%)和少量的 FeS (约10.9%);安徽煅自然铜已经不含有 FeS_2 ,其主要物相为磁铁矿 Fe_3O_4 (约29.4%)、赤铁矿 Fe_2O_3 (约13.8%)、 FeS (约23.6%)和石英 SiO_2 (约33.2%);四川煅自然铜的主要物相为黄铁矿 FeS_2 (约32.4%)、 FeS (约23.9%)、石英 SiO_2 (约32.0%)、少量方解石 CaCO_3 (约5.7%)和白云母($\text{K, Na})\text{Al}_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (约5.8%);山西煅自然铜的主要物相为黄铁矿 FeS_2 (约19.1%)、针铁矿 $\text{FeO}(\text{OH})$ (约74.2%)和少量霏石 CaCO_3 (约6.7%).

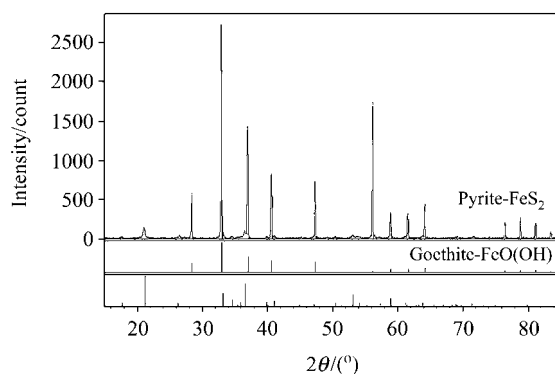


图1 南京中医药大学自然铜标样的X射线衍射图
Figure 1 XRD pattern of pyrite from Nanjing University of Traditional Chinese Medicine

2.2 加热过程分析

本实验采用美国P-E公司TG-DTA, Ar气氛,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物质,升温速率10 °C/min,从20 °C升温至800 °C.图6是自然铜粉末样的TG-DTA谱.

图7是自然铜试样在X射线衍射仪原位高温装置上,程序升温所测得的X射线衍射多重比较图,分别选

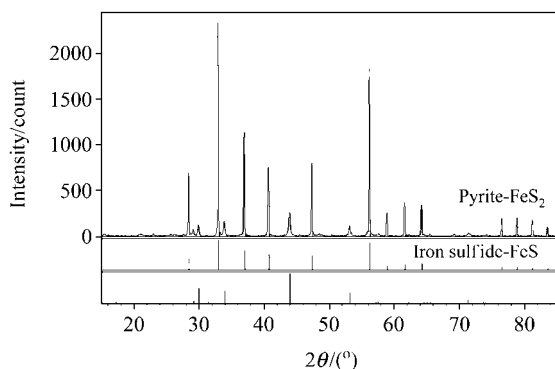


图2 湖南产煅自然铜的 X 射线衍射图

Figure 2 XRD pattern of the calcined pyrite from Hunan

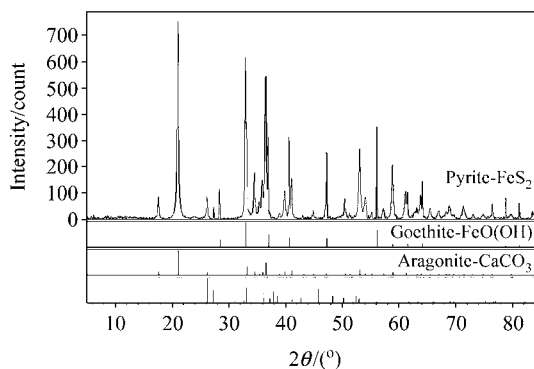


图5 山西产煅自然铜的 X 射线衍射图

Figure 5 XRD pattern of the calcined pyrite from Shanxi

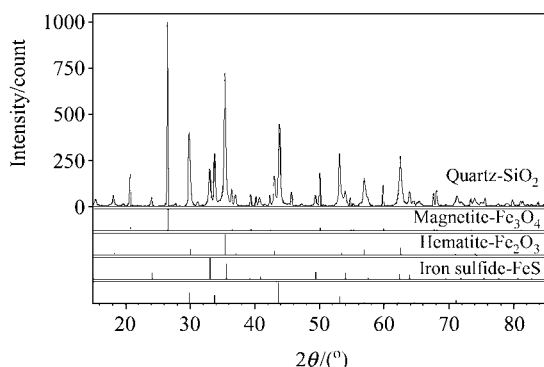


图3 安徽产煅自然铜的 X 射线衍射图

Figure 3 XRD pattern of the calcined pyrite from Anhui

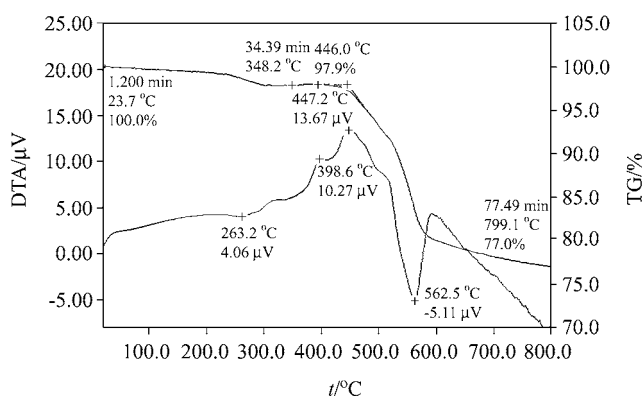


图6 自然铜 TG-DTA 图谱

Figure 6 TG-DTA curves of the unprepared pyrite

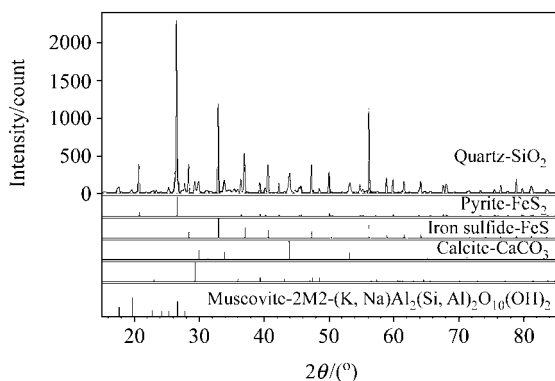


图4 四川产煅自然铜的 X 射线衍射图

Figure 4 XRD pattern of the calcined pyrite from Sichuan

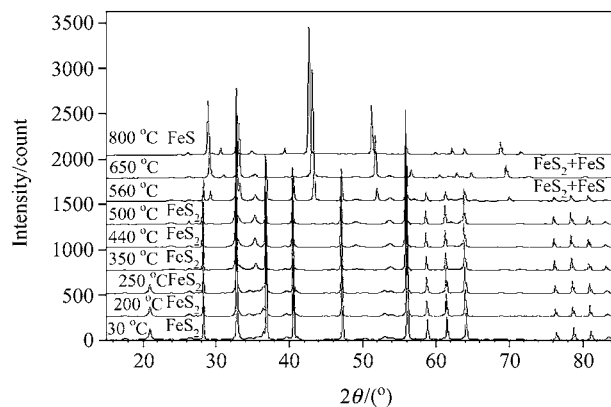


图7 自然铜在不同温度下的 X 射线衍射对比图

Figure 7 XRD patterns of the unprepared pyrite in vary temperatures

择 30, 200, 250, 350, 440, 500, 560, 650 和 800 °C 共 9 个温度点测量. 由 XRD 结合 TG-DTA 图可见, 随着温度上升自然铜逐渐变化. 在 30~300 °C 期间, 质量缓慢下降, 这是自然铜中的水分及一些易挥发的杂质受热挥发所致; 在 300~450 °C 期间, 质量基本未有变化, 根据 X 射线衍射特征峰, 很显然是 FeS_2 , 说明 FeS_2 在 450 °C 以前是稳定的; 在 450~560 °C 期间, 质量下降得很快, 已经开始了 FeS_2 转为 FeS 的相变, 根据 X 射线衍射特征峰及强度分析, 此时是 FeS_2 与 FeS 的混合物相, 但以

FeS_2 为主, 且随着温度的升高 FeS_2 逐渐减少; 560~800 °C 期间, 质量下降趋缓, 比较它们的 X 射线衍射特征峰及强度推断, 此时仍是 FeS_2 与 FeS 的混合物相, 但以 FeS 为主, 且随着温度的升高 FeS_2 迅速减少, 而 FeS 迅速增加, 到了 800 °C 时, 已完全转为 FeS . 由此可见, 自然铜在 30~800 °C 的加热过程其实就是一个脱杂质、脱硫的过程.

自然铜分为自然铜和煅自然铜。通常多煅用, 经煅淬后, 可增强散瘀止痛作用, 煅后使质地疏松, 便于粉碎加工, 利于煎出有效成分。自然铜主含 FeS_2 , 经火煅后分解成 FeS , 本文的 XRD 和 TG-DTA 实验也证实自然铜在 $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的加热过程中, 失去一个硫, 逐渐由 FeS_2 转变为 FeS , 在富氧条件下也可能生成铁的氧化物。自然铜经煅烧醋淬后表面生成醋酸亚铁, 且能使药物质地疏松易碎, 便于粉碎, 并使药物中铁离子溶出物增加, 易于体内吸收, 促进体内造血系统功能。煅制工艺, 一般认为煅至红透($800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, $1\sim 2\text{ h}$), 醋淬数次, 内外均应煅至无金属光泽, 松脆为度。本文实验中安徽、四川、山西的煅自然铜出现了 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$ 等物相, 特别是安徽煅自然铜中已经不含 FeS_2 , 这是因为煅烧时温度过高, FeS_2 被氧化所致。

2.3 微量元素测定

微量元素采用美国 leeman Labs 公司 Prodigy 型全谱直读扫描光谱仪测定。仪器功率 1.1 kW, 冷却气流量 20 L/min, 同心雾化器, 旋流雾室, 雾化气压力 206.8 kPa, 样品流速 1 mL/min。分别取所测产地试样 0.1 g 左右, 先后置入 HCl 和 HNO_3 加热溶解, 溶解完全后过滤定容。选择与人体健康关系密切的有益和有害元素 Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Ni, Cr, Cu, Al, Na, As, Cd, Pb, K, Co 和 Si 进行测定, 对应的测定波长为 317.933, 285.213, 259.372, 259.940, 213.856, 231.604, 206.149, 327.396, 396.152, 89.592, 189.042, 214.441, 220.353, 766.491, 228.615 和 251.611 nm。表 1 列出了不同产地试样中微量元素的测定结果。

从以上微量元素分析可知: 无论是自然铜或煅自然铜都含有较丰富的铁、锰、钙、锌, 同时也含有一定量的砷、镉、铅。前者是生理过程及骨折愈合过程所必需的^[1], 而后者即使少量也会引起中毒, 必须严格控制,

谨慎入药。

从 XRD 和 ICP 结果看, 来自南京中医药大学标本室和湖南产的自然铜样品虽然主要物相为 FeS_2 , 但前者 As, Pb 含量较高, 后者 Cd 含量较高; 山西、四川也有类似的 As, Pb, Cd 含量较高的情况; 安徽的 Cr 含量特别高, 另外安徽和四川两产地的自然铜中 SiO_2 杂质质量明显偏高(四川的难溶物高达 31.6%), 这些都应引起足够的重视, 采取适当的炮制处理方法^[12]驱除有害元素和杂质。同时也告诉我们在入药前对自然铜进行组成和微量元素测定是必须的。

矿物药除主要成分之外, 还存在多种微量成分, 其中一些微量元素的生理作用已引起医药界广泛的重视。同一味药, 产自不同成因类型的矿物药, 其微量成分不同, 同一成因类型而不同产地的样品, 因形成时、甚至形成后所处地区微量元素的地球化学背景值不同, 地质作用演化不同, 微量元素的种类和含量都有不同。这些微量元素或赋存于矿物晶体中, 或分散在吸附它们的粘土颗粒之间, 在该矿物药入药用时的可溶性也不同。本文实验中, 无论自然铜还是煅自然铜, 除含主要元素 Fe, S 外, 随产地不同含有的 Ca, Zn, Ni, Al, Na, K, Mn, Cu, Co 等有益元素和 As, Cd, Pb, Cr 等有害元素的量也不同, 因此, 还应采取有效的物理化学方法, 充分利用其中的有益成分, 避除有害成分, 达到扬长避短的目的。另外, 表 2 的实验结果也说明了自然铜实际上本身就是一个小复方, 一个丰富的人体必需微量元素补给库, 其促进骨折愈合的作用也许就是它们综合作用的结果^[6]。

本实验采用等离子发射光谱法, 选择与人体健康较为密切的常见 16 种微量元素进行分析, 但 Sb 和 Hg 也是常共生或伴生在矿物药中的有害元素, 由于它们是氢化元素, 一般用原子荧光分析法检测。

表 1 不同地区自然铜或煅自然铜中的微量元素含量(单位: $\mu\text{g/g}$, 标注的百分含量除外)

Table 1 The contents of the trace elements of specimens from different origins (unit: $\mu\text{g/g}$ or percentage)

产地	Ca	Mg	Mn	Fe	Zn	Ni	Cr	Cu
药大自然铜	703	<0.13	705	48.5%	80.3	230	<1.30	<0.91
四川煅自然铜	1.56%	1811	505	32.0%	146	14.0	<1.46	53.8
山西煅自然铜	2228	1183	757	49.0%	117	132	2.32	1253
湖南煅自然铜	786	<0.15	709	49.0%	1.23%	61.6	<1.47	4057
安徽煅自然铜	0.25%	882	<2.0	57.3%	<2.0	400	1175	820
产地	Al	Na	As	Cd	Pb	K	Co	Si
药大自然铜	312	1763	1929	18.8	85.9	712	97.6	522
四川煅自然铜	7420	965	147	8.96	23.9	4479	49.1	624
山西煅自然铜	1193	341	1159	19.2	92.3	229	244	1701
湖南煅自然铜	90.5	402	57.1	60.7	<4.40	87.3	348	286
安徽煅自然铜	0.21%	979	<16	<0.2	113	0.18%	348	299

另外, 在使用 ICP-AES 对矿物样品进行分析时, 存在着基体干扰及光谱干扰. 对于基体效应, 我们采用控制称样量, 降低待测溶液浓度的方法来消除; 对于光谱干扰, 因为每一元素的特征谱线不止一条, 我们避开干扰谱线, 选择没有干扰的或比较好的吸收谱线来测量.

3 结论

自然铜的主要物相为 FeS_2 , 煅自然铜因产地而异, 出现了 FeS , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$ 等复杂新相, 含量也各不相同. 自然铜在加热过程中, 先是失去吸附水及易挥发性物质, 然后失去一个硫, 逐渐发生了由 FeS_2 转变为 FeS 的相变, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时完全生成了 FeS . 在这些药材中富含 Ca , Fe , Zn 等有益微量元素, 也含有 As , Cd , Pb 等有害元素. 所以, 无论医者还是患者都不应只注意它们的用途而忽视其潜在的毒性, 充分了解中药治病与致病两方面, 合理使用中药, 发挥其治病作用, 避免其致病作用.

References

- 1 The Pharmacopocia Committee of People's Republic of China, *The Pharmacopocia of People's Republic of China*, Part I, Chemical Industry Press, Beijing, **2005**, p. 95 (in Chinese).
(中华人民共和国药典委员会, 中华人民共和国药典, 第 I 部分, 化学工业出版社, 北京, **2005**, p. 95.)
- 2 Li, G.-L.; Xing, Q.-J.; Du, Z.-Q. *J. Trad. Chin. Orthopedics Traumatol.* **2004**, *16*, 59 (in Chinese).
(李根林, 邢秋娟, 杜志谦, 中医正骨, **2004**, *16*, 59.)
- 3 Zhang, Y.-M.; Sun, X.-B.; Zhang, Y.-T. *Chin. Trad. Patent Med.* **1995**, *17*, 21 (in Chinese).
(张亚敏, 孙小波, 张玉涛, 中成药, **1995**, *17*, 21.)
- 4 Zeng, B.-L.; Zhu, Y.-C. *Primary J. Chin. Mater. Med.* **2001**, *15*, 29 (in Chinese).
(曾白林, 朱云昌, 基层中药杂志, **2001**, *15*, 29.)
- 5 Huang, Y.; Lou, G.-J. *Shandong J. Trad. Chin. Med.* **2004**, *23*, 232 (in Chinese).
(黄燕, 娄国菁, 山东中医杂志, **2004**, *23*, 232.)
- 6 Chen, F.; Liu, W.-Q.; Wang, G.-L.; Guo, W.; Lin, R.-C. *Chin. Pharm. J.* **2001**, *36*, 18 (in Chinese).
(陈丰, 刘文启, 王钢力, 郭伟, 林瑞超, 中国药学杂志, **2001**, *36*, 18.)
- 7 Li, G.; Jin, T.-S.; Xu, Q.-W. *J. Chin. Pharm. Sci.* **2000**, *9*, 67.
- 8 Li, G.; Wang, F.; You, J.; Wu, Q.-N. *Chin. J. Appl. Chem.* **2005**, *22*, 676 (in Chinese).
(李钢, 王方, 尤娟, 吴启南, 应用化学, **2005**, *22*, 676.)
- 9 Tang, Y.-S.; Dai, X.-L.; Kang, A.-L.; Li, Y.-L. *Lishizhen Med. Med. Res.* **2001**, *12*, 744 (in Chinese).
(汤迎爽, 戴兴凌, 康阿龙, 李毅力, 时珍国医国药, **2001**, *12*, 744.)
- 10 Kang, A.-L.; Pang, L.-X.; Tang, Y.-S. *J. Chin. Med. Mater.* **2001**, *24*, 843 (in Chinese).
(康阿龙, 庞来祥, 汤迎爽, 中药材, **2001**, *24*, 843.)
- 11 Wang, Z.-X.; Cai, Y.; Zhang, F.-H. *Acta Univ. Med. Secunda Shanghai* **1985**, *4*, 262 (in Chinese).
(王智兴, 蔡亚, 张凤华, 上海第二医科大学学报, **1985**, *4*, 262.)
- 12 Liu, B.; Li, X.-Z. *World Geology* **2002**, *21*, 263 (in Chinese).
(刘波, 李宪洲, 世界地质, **2002**, *21*, 263.)

(A0806273 Li, L.; Fan, Y.)