

· 制剂与质量 ·

自然铜不同炮制品矿相及化学成分的研究

张志杰¹, 蔡宝昌¹, 李伟东¹, 陈培荣², 张文兰²

(1. 南京中医药大学, 江苏 南京 210029; 2. 南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要:目的 研究炮制对自然铜矿相及化学成分的影响。方法 采用矿相显微镜、电子探针微区分析技术对自然铜不同炮制品的微结构、形貌、物相和化学成分进行分析。结果 自然铜煅烧后成分发生了较大变化, 其中黄铁矿(FeS_2)变为磁黄铁矿(Fe_{1-x}S), 黄铜矿煅烧后 Cu 元素含量降低, 而邻近的磁黄铁矿中 Cu 元素含量增加, Cu 元素在磁黄铁矿中形成了固体溶液, 提高了分散度; 自然铜醋淬品中 Pb、S 等元素含量降低, 在煅透的部位, Pb 的含量不足生品的 1/10。结论 自然铜炮制前后矿相学的变化与其成分溶出存在一定的相关性。

关键词: 自然铜; 炮制品; 矿相

中图分类号: R282.76; R283.1; R286.02

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)06-0834-03

Phase transformations and chemical compositions in different processing products of *Pyritum Preparata*

ZHANG Zhi-jie¹, CAI Bao-chang¹, LI Wei-dong¹, CHEN Pei-rong², ZHANG Wen-lan²

(1. Nanjing University of Chinese Traditional Medicine, Nanjing 210029, China; 2. State Key Laboratory of Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Objective To study the phase transformations and chemical composition changes of *Pyritum Preparata* (PP) influenced by different processing. **Methods** To analyse the changes of microstructure, morphology, mineral phase, and chemical compositions in different PP by ore microscope, electron probe microanalyzer technique. **Results** Greater changes have taken place in chemical compositions of PP after calcination: pyrite (FeS_2) changed into pyrrhotite (Fe_{1-x}S), even changed into magnetite (Fe_3O_4); and chalcopyrite generated mutation to be low-copper chalcopyrite, the contents of Cu reduced, the rate of Cu/Fe changed. At the same time, in the pyrrhotite around the mutative chalcopyrite, the contents of Cu increased. That is to say, the Cu got into pyrrhotite and generated solid-solution with high dispersion, and then ore became loose and porous. In the hard-burned spot of calcined quenched samples by vinegar, the contents of Pb and S are far lower than non-burned spot, the minimum estimate of Pb is less than 1/10 of crude ore. **Conclusion** There is a co-relativity between phase transformations and dissolution of chemical compositions before and after calcining PP.

Key words: *Pyritum Preparata* (PP); processed products; ore phase transformations

自然铜是我国中医骨伤科接骨要药,《中华人民共和国药典》(简称药典)2000年版一部收录的自然铜为硫化物类黄铁矿族黄铁矿,为等轴晶系矿物,主成分为 FeS_2 ,伴生元素有钴、镍、砷、硒、锑、铜、金、银等。传统认为自然铜需炮制入药,有“铜非煅不可入药”之说。我国历版药典及各省、市、自治区制订的炮制规范中,自然铜的炮制均用“煅淬”法。目前,对自然铜的研究较多集中在炮制工艺及炮制前后金属元素的变化等方面^[1]。本研究从矿相学的角度对自然铜不同炮制品的微区物相和成分变化进行了鉴定

和分析,旨在探讨自然铜炮制前后矿相学的变化特征与其成分溶出的相关性。

1 材料与仪器

不同商品来源的自然铜分别购自河南禹州(样品 I)、安徽亳州(样品 II)和南京市药材公司(样品 III)、南京市第一药店(样品 IV),经南京中医药大学陈建伟教授鉴定为黄铁矿族黄铁矿。

SX₂-25-17 箱式高温电阻炉; JEOL JXA-8800 电子探针; Leica DMLP 矿相显微镜。

2 方法与结果

收稿日期: 2004-08-07

作者简介: 张志杰(1969—), 女, 河南平顶山人, 副主任药师, 南京中医药大学 2003 级在读博士生, 研究方向为中药质量控制。

Tel: (025) 86798281 E-mail: zzzjcm@126.com

2.1 样品的制备

2.1.1 生品:取不同来源的自然铜生品,大小分档。饮片性状:表面淡亮黄色,具金属光泽,质地坚硬或稍脆。

2.1.2 煨品:取大小分档后的生品置坩锅内,用电阻炉加热至 800 ℃,保持 2 h,取出自然冷却。饮片性状:表面红褐色至棕褐色,无金属光泽,表面开裂。

2.1.3 煨淬品:生品煨至 800 ℃,保持 2 h,立即取出,浸入醋液(用量与样品量的体积质量比为 20%)中淬制,直至冷后取出。饮片性状:表面黑褐色,无金属光泽,表面开裂,有醋味。

2.2 矿相显微镜观察不同来源自然铜中矿物共生特征:取不同商品渠道的自然铜生品,通过煮胶、研磨、抛光分别制备成光片,矿相显微镜观察矿物共生情况,结果样品 I、II 为黄铁矿、黄铜矿呈浸染状存在于火成岩中,见图 1-A、B,样品 III、IV 为黄铜矿与黄铁矿共生,见图 1-C、D。可以看出,临床使用的自然铜不是纯粹的黄铁矿,而是黄铁矿与其他矿物共生的复合体,其中,黄铜矿普遍存在。

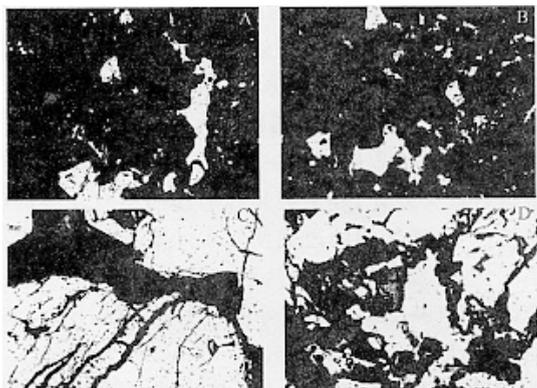


图 1 自然铜生品的矿相显微图
Fig. 1 Micrograms of PP crude ore

取自然铜不同炮制品(煨品、煨淬品),通过煮胶、研磨、抛光分别制备成光片,矿相显微镜观察微观结构,结果黄铁矿煨烧透处呈文象结构,见图 2-A、B;煨烧对黄铜矿与黄铁矿的影响不同,黄铁矿经煨烧后质地更疏松,见图 2-C、D;煨淬后的黄铁矿有氧化色产生,见图 2-E、F。

2.3 电子探针测定自然铜中不同矿物相组成:取自然铜生品光片,电子探针测定其中矿物相组成,其背散射电子图像显示自然铜生品中有 3 种矿物相共存:黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿,见图 3。X 射线面扫描图像显示了同一样品中连续分布的 Cu 元素与 Zn 元素,见图 4-A、B。可以看出,自然铜生品由多种矿

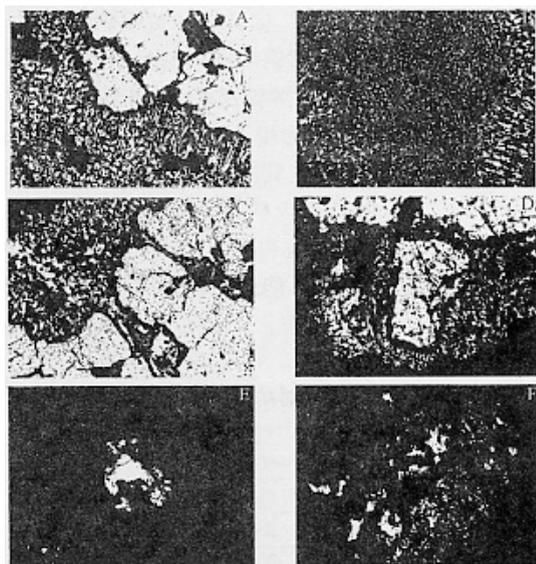


图 2 自然铜炮制品的矿相显微图
Fig. 2 Microgram of PP processed ore



1-暗区为黄铁矿 2-亮区为闪锌矿 3-灰色区域为黄铜矿
1-pyrite in dark place 2-sphalerite in light place
3-chalcopyrite in grey place

图 3 自然铜生品中 3 种矿物相共存的背散射电子图
Fig. 3 Photo of electron probe microanalyzer for three phases of crude PP

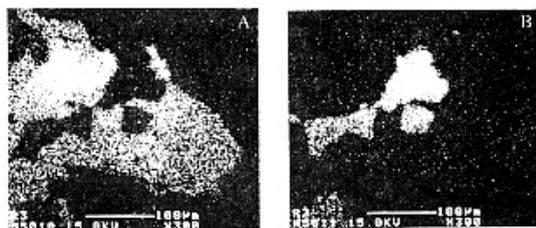


图 4 自然铜生品中 3 种矿物相的灰色区域黄铜矿中铜元素(A)和亮区闪锌矿中锌元素(B)的 X 射线图
Fig. 4 X-ray photos of Cu in chalcopyrite in grey place (A) and Zn in sphalerite in light place (B) for three phases of crude PP

物相组成,主要有黄铁矿、闪锌矿和黄铜矿。

2.4 电子探针分析自然铜不同炮制品中的元素:分别取自然铜生品、煨品、煨淬品光片,首先进行面扫描分析,然后对不同矿物相选取典型位点进行电子探针元素定量分析,测定其成分及元素的质量分数,根据系统矿物学指标确定矿种。电子探针定量分析测试工作条件:加速电压 25 kV,束流 2×10 nA,每个分析点测量时间 10 s,能谱图收谱时间 50 s,能谱图照相时间 5 s,分析检测限 1×10^{-4} ,二次电子像分辨率为 6 nm,定向分辨率 3 μ m,结果见表 1~3。

表 1 自然铜生品中各矿物相的电子探针数据
Table 1 Data of electron probe microanalyzer for every phases of crude PP

元素组成	黄铁矿		闪锌矿		黄铜矿		
	点位 1	点位 2	点位 3	点位 4	点位 5	点位 6	点位 7
Zn	0.103	0.118	58.204	54.155	—	0.025	0.011
Cu	—	0.135	0.122	0.145	36.362	37.157	31.620
Fe	46.486	46.680	7.594	9.343	30.655	31.085	30.744
Co	—	—	0.005	0.019	0.037	0.032	0.031
Ni	—	—	0.008	—	—	0.012	—
S	52.959	52.912	33.026	33.024	34.489	34.504	34.097
Pb	0.240	0.371	0.221	0.180	0.201	0.267	0.200
总量	99.788	100.216	99.180	96.866	101.744	103.082	96.707

表 2 自然铜煨品电子探针数据
Table 2 Data of electron probe microanalyzer for calcined PP

元素组成	磁黄铁矿			变异的黄铜矿		含铜磁黄铁矿	黄铜矿
	点位 1	点位 2	点位 3	点位 4	点位 5	点位 6	点位 7
Cu	0.058	0.039	0.156	22.538	22.811	3.182	26.028
Zn	0.015	0.048	0.209	0.542	0.460	0.169	0.359
Fe	61.180	61.918	58.801	40.473	37.824	58.046	40.181
Co	0.053	0.062	0.065	0.030	0.025	0.067	0.017
Ni	—	—	—	—	0.008	0.015	0.021
S	38.798	39.220	37.968	33.798	32.489	38.327	33.739
Pb	0.219	0.288	0.198	0.190	0.246	0.228	0.156
总量	100.323	101.575	97.397	97.571	93.863	100.034	100.501

从表 1、2 的数据可以看出,自然铜煨烧后成分发生了较大变化,其中黄铁矿(FeS₂)变为磁黄铁矿(Fe_{1-x}S),黄铜矿煨烧后铜元素降低,其邻近的磁黄铁矿中铜元素增加,铜元素在磁黄铁矿中形成了固

表 3 自然铜煨淬品电子探针数据

Table 3 Data of electron probe microanalyzer for calcined-quenched PP

元素	磁铁矿		磁黄铁矿		闪锌矿	黄铜矿	黄铜矿	含铜磁黄铁矿	黄铜矿
	点位 1	点位 2	点位 3	点位 4	点位 5	点位 6	点位 7	点位 8	点位 9
Zn	0.007	0.015	0.185	0.056	56.851	0.220	0.164	0.233	0.159
Cu	0.097	—	0.067	0.093	0.213	68.336	36.720	3.021	56.760
Fe	62.914	66.842	59.754	59.297	8.238	12.154	32.210	59.148	18.853
Co	0.135	0.154	0.183	0.141	0.056	0.017	0.017	0.210	0.059
Ni	0.013	0.001	0.015	0.003	0.002	—	—	0.010	0.011
S	0.044	0.076	38.843	38.593	31.723	22.652	33.864	37.450	24.506
Pb	0.017	0.136	0.193	0.283	0.076	0.153	0.252	0.177	0.094
总量	63.230	67.224	99.240	98.466	97.159	103.532	103.227	100.249	100.442

体溶液,元素的分散度大大提高,且矿物经煨烧后呈疏松空洞状,使各元素易于溶出。

对比表 1、3,可以看出经醋淬后自然铜中 Pb 大幅度降低,在煨透的部位 Pb 的量不足生品的 1/10,自然铜的毒性大大降低。

3 讨论

本实验采用矿相显微镜、电子探针微区分析技术研究了自然铜不同炮制品矿相及化学组成元素的变化,通过对自然铜不同炮制品的微结构、形貌、物相和化学成分测定和分析,认为自然铜炮制前后矿相学的变化与其成分溶出存在一定的相关性。

实验结果表明:自然铜生品、煨品、煨淬品物相结构有较大差异,其中煨品和煨淬品中有变异的矿物相产生,矿物相的改变使元素的赋存状态也发生了变化,自然铜经煨烧后,不仅 Fe 元素发生价态的变化,而且共生矿物的成分也发生了变化,还增加其他元素,如 Cu 元素的溶出。

自然铜醋淬后,煨透处 Pb 元素大幅度降低,而未煨透处 Pb 变化不大,据此分析,自然铜传统炮制方法要求反复煨淬至透是有一定道理的。

Reference:

[1] Ye D J, Ding A W, Cai B C. The preparation of Pyritum Preparata [J]. Chin Tradit Pat Med (中成药), 1980, (1): 13-15.

新 书 消 息

《药用植物辞典》已于 2005 年初由天津科学技术出版社出版。该书由天津药物研究院特聘专家江纪武研究员主编,靳朝东研究员副主编等历时 15 年精心编撰而成。书中收录国内外药用植物 20 000 多种(中国 12 000 多种、外国约 10 000 种)。每种有拉丁学名、中文名称、科属、产地、药用部位、作用与用途等栏;还收入药用植物科名约 500 种,属名约 4 000 种,以拉丁学名排序。正文后附有中文名称索引、科属表、参考文献等,检索方便。本书内容丰富详实,材料新颖,名词力求科学化、规范化,是一部大型工具书、案头书。全书约 323 万字;每册定价 150 元(邮购另加邮资 20 元)。欲购者请与靳朝东联系。地址:天津市南开开区鞍山西道 308 号天津药物研究院,邮编:300193,电话:(022)23006877。