

自然铜炮制前后红外光谱、X射线衍射和热重-差热分析

雷 雨, 李伟东*, 李俊松, 王洪斌, 蔡宝昌

南京中医药大学 江苏省中药炮制重点实验室 国家中医药管理局中药炮制标准重点实验室, 江苏 南京 210029

摘要: 目的 建立了全面分析鉴别自然铜生、煅品的方法。方法 利用远红外光谱分析、X射线衍射、热重-差热分析对自然铜生、煅品的结构组成、主要化学成分和热稳定性进行定性半定量分析。结果 远红外图谱分析显示: 煅品有 Fe_2O_3 生成。X射线衍射分析表明: 生品主要物相为 FeS_2 , 煅品出现了 Fe_7S_8 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等复杂物相。热分析显示: 自然铜在 $400\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, FeS_2 逐渐分解; 煅品成分结构变化较少。结论 以上分析方法鉴别自然铜生、煅品是可行的。

关键词: 自然铜; 生品; 煅品; 远红外光谱; X射线衍射; 热重-差热分析

中图分类号: R284.2; R286.02 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)02-0275-04

Far-infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and thermogravimetric different thermal analyses on crude and processed *Pyritum*

LEI Yu, LI Wei-dong, LI Jun-song, WANG Hong-bin, CAI Bao-chang

Jiangsu Key Laboratory of Chinese Medicine Processing, State Key Laboratory of Standardization for Chinese Medicine Processing, State Administration of Traditional Chinese Medicines, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210029, China

Abstract: Objective To establish a method by which the multi-analysis and identification on the crude and processed *Pyritum* (natural copper) could be carried out. **Methods** The qualitative and semi-quantitative analyses of the structure, chemical composition, and thermal stability of crude and processed *Pyritum* were determined by means of far-infrared (FIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) analyses, and thermogravimetric differential thermal analysis (TG-DTA). **Results** FIR spectroscopy showed that processed *Pyritum* had the chemical composition of Fe_2O_3 . XRD analysis indicated that in crude *Pyritum*, the phase was mainly made up of FeS_2 ; however, in processed one, the more complicated phase was made up of Fe_7S_8 , $\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_2O_3 , and Fe_3O_4 , etc and appeared. Thermal analysis suggested that the phase FeS_2 can be gradually decomposed, the composition structure of the processed *Pyritum* changed less than that of the crude one when heated from 400 to $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$. **Conclusion** The method of analyzing and identifying the crude and processed *Pyritum* is feasible.

Key words: *Pyritum*; crude *Pyritum*; processed *Pyritum*; far-infrared (FIR) spectroscopy; X-ray diffraction (XRD); thermogravimetric different thermal analysis (TG-DTA)

自然铜为硫化物类矿物黄铁矿族黄铁矿 (FeS_2)。晶形多为立方体, 集合体呈致密块状; 性味辛, 平, 具有散瘀, 接骨, 止痛功效, 用于跌扑肿痛, 筋骨折伤^[1]。自然铜多煅制用, 经煅淬后, 可增强散瘀止痛作用^[2]。自然铜主要分布于四川、广东、湖南、江苏、安徽、河北、辽宁、山西、云南等地。金属硫化物矿物的远红外光谱目前国内研究的较少, 而且确定矿物的远红外谱带的归属要比中红外区困难

得多; 自然铜作为硫化物矿物, 其晶体结构和 M-S 化学键的特点又决定了其谱带特征只能出现在远红外区。黄铁矿的基本吸收带均分布在 $500\sim 200\text{ cm}^{-1}$, 且以 400 cm^{-1} 以下为主^[3], 故本实验选择以远红外辐射研究为主。X射线衍射分析法具有快速、简便、图谱稳定、指纹性强, 并能立即得知样品组分的特点^[4-5], 已成为晶体结构和成分分析的重要手段, 研究矿物药组成与结构分析行之有效的方法。

收稿日期: 2010-05-31

基金项目: 国家科技部“十一五”科技支撑项目 (2006BAI09B06-04); 江苏省中医药局资助项目 (HL07079)

作者简介: 雷 雨 (1985—), 女, 陕西省渭南市人, 在读硕士, 研究方向为中药炮制及中药质量标准研究。

Tel: (025)86798281 E-mail: leiyu1221@126.com

*通讯作者 李伟东 E-mail: liweidong0801@163.com

对于药物的鉴别,在某些情况下热分析能获得其他测试手段无法获得的结果,而且该方法操作简单,不用溶剂,样品用量少,具有快速和图谱易懂等优点^[6]。本实验用远红外(FIR)光谱、X 射线衍射(XRD)以及热重-差热分析(TG-DTA)等手段,分析了自然铜炮制前后远红外吸收峰、物相变化以及在加热过程中相的变化,对实验结果进行了分析和讨论,比较矿物药自然铜炮制前后的变化,可以对其进行区分鉴别。

1 仪器与材料

NEXUS870 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),DTGS 聚乙烯检测器;D/Max—RA 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学 Rigaku 公司);Diamond 型热重-差热分析仪(美国 Perkin Elmer 公司)。

自然铜生品和煅品均购于浙江中医药大学饮片厂,批号 Y090428,产地为四川,经南京中医药大学药学院陈建伟教授鉴定,符合 2010 年版《中国药典》一部规定。

2 方法与结果

2.1 样品的制备

2.1.1 自然铜生品的制备 洗净晾干,粉碎过 100 目筛。表面光滑、断面有金属光泽,呈方块状,色亮黄、质重。

2.1.2 自然铜煅品的制备^[7] 煅制温度 850 °C,时间 2 h,用醋量 30%,粉碎过 100 目筛。表面光泽暗淡,呈黑褐色,质地酥松。

2.2 炮制前后 FIR 光谱图及主要吸收峰波数分析

FIR 光谱扫描范围为 600~100 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,扫描时扣除 H_2O 和 CO_2 ,分辨率为 8 cm^{-1} ,玛瑙研钵。自然铜生、煅品的远红外光谱图见图 1。可以看出自然铜生品、煅品远红外特征较相似,有 3 个明显的相同吸收带,波数大约为 470、415、346 cm^{-1} ,与之前研究^[8]有 3 个明显的吸收带,波数大约为 413、347、291 cm^{-1} 稍有出入。其中 470 cm^{-1} 谱带应归属于 Si-O-Si 键的弯曲振动,415 cm^{-1} 谱带应归属于 S-S 基团的伸缩振动,346 cm^{-1} 谱带应归属于 Fe-S 键的对称伸缩振动^[9]。生品在 283.74 cm^{-1} 处出现吸收峰应归属于 Fe-S 键的变形振动^[9];109.58 cm^{-1} 处吸收峰还有待于进一步确定其归属。煅品在 529.32、467.33、345.94 cm^{-1} 出现的吸收峰为赤铁矿 Fe_2O_3 的红外特征吸收峰^[10],说明煅制过程中黄铁矿发生了氧化,有 Fe_2O_3 生成。

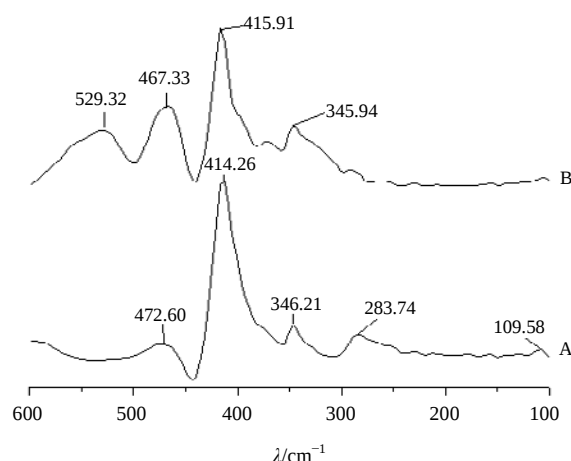


图 1 自然铜生品(A)和煅品(B)远红外光谱图
Fig. 1 FIR spectra of crude (A) and processed Pyritum (B)

2.3 自然铜炮制前后 XRD 图谱分析

D/Max-RA 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学 Rigaku 公司),Cu 靶,Graphhite 滤波片,电压:50kV,电流:150 mA,扫描速度:10 °/min,扫描范围 5 °~85 °,玛瑙研钵。

用 X' Pert High Score Plus 软件对自然铜生、煅品的 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,并进行半定量分析;应用 Origin 8.0 软件得到自然铜生、煅品的 X 射线衍射图谱,见图 2。其中标有 A、B 的 X 射线衍射图为实验测得,C、D、E、F、G、H 为计算机内存的 ICDD 标准卡片与衍射图匹配的线图。表 1 为将所得 X 射线衍射图与标准卡片匹配情况以及强度大小,分析得出样品所含的化学成分及其水平。可见生品主要成分为 FeS_2 ,质量分数达 81%,少量的石英 SiO_2 、针铁矿 $\text{FeO}(\text{OH})$ 和磁铁矿 Fe_3O_4 。煅品物相比较为复杂,含有 FeS_2 、 SiO_2 、 Fe_7S_8 以及少量的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ,可见,煅制之后成分发生明显变化。

2.4 自然铜炮制前后 TG-DTA 图谱分析

2.4.1 测定条件 Diamond 型热重-差热分析仪,Ar 气氛,流量 100 mL/min,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物质,升温速率 10 °C/min,升温范围 25~1 000 °C。

2.4.2 自然铜生品热分析 图 3 是自然铜生品的 TG-DTA 谱。可见随着温度上升自然铜逐渐变化。200 °C 之前,自然铜吸附水失重;200~300 °C,质量缓慢下降,这是自然铜中的结晶水受热挥发所致;300~380 °C,质量基本未有变化;在 380~420 °C,没有失重反而增重,结合差热分析,发现在 389.2 °C

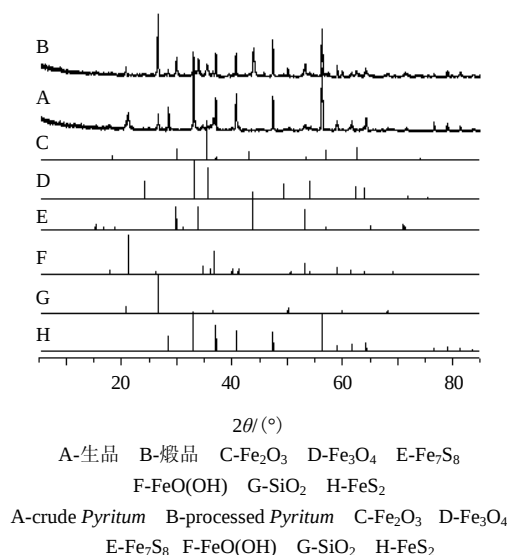


图 2 X 衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra

表 1 自然铜生品及煨品化学成分

Table 1 Chemical composition of crude and processed Pyritum

样品	质量分数/%					
	FeS ₂	SiO ₂	FeO(OH)	Fe ₇ S ₈	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
A	81	9	8	—	2	—
B	40	28	7	19	3	3

有一个尖的放热峰，结合远红外分析和 X 射线衍射分析，生品可能在放置过程中被氧化生成 Fe₃O₄^[11]；420~560 °C，质量快速下降，根据 X 射线衍射分析，FeS₂ 分解，转为 Fe₇S₈，在此温度区间，547.3 °C 处有一个强而尖的吸收峰；560~800 °C，质量下降缓慢，说明此时自然铜物相主要转化为 Fe₇S₈；800 °C 时失重 21.5%；800~1 000 °C，曲线基本平稳，说明已经完全转化为 Fe₇S₈。

2.4.3 自然铜煨品热分析 图 4 为自然铜煨品的 TG-DTA 图谱，与生品的 TG-DTA 图谱相比较发现，

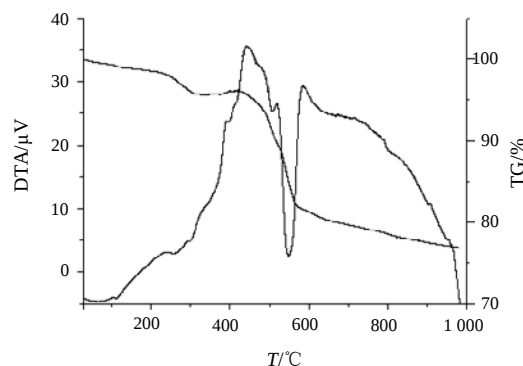


图 3 自然铜生品 TG-DTA 图谱

Fig. 3 TG-DTA curves of crude Pyritum

300 °C 之前吸附水、结晶水失重，生品失重 4.4%，煨品失重 2.0%，生品含水量明显高于煨品。800 °C 时失重 14.7%，在测试温度范围内，生品的热稳定性明显差于煨品。根据二者的热稳定性差异，可以较为清楚地区分它们。生品表现出多个吸热、放热，即成分结构有多次变化，煨品相对较少；结合 XRD 图谱，由于生、煨品之间所含化学成分的差异，及其相同化学成分各自物理化学性质的差异，导致在受热过程中出现吸热和放热的先后顺序以及热量的变化存在较大差异，主要表现在吸热和放热峰的峰顶温度。生品在 547.3 °C 有一个尖而强的吸热峰，389.2 °C 有一个尖的放热峰；煨品在 541.5 °C 有一个尖而强的吸热峰。

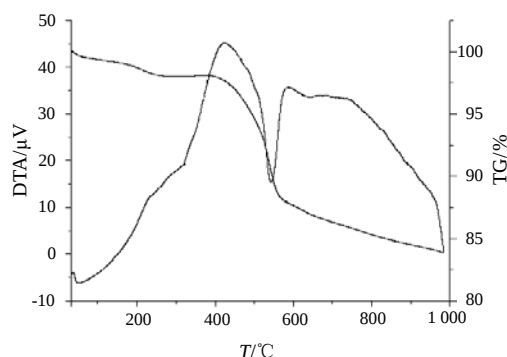


图 4 自然铜煨品 TG-DTA 图谱

Fig. 4 TG-DTA curves of processed Pyritum

3 讨论

自然铜生煨品的远红外光谱图、X 射线衍射图以及热分析图谱存在明显差异，发现自然铜生煨品所含化学成分和水平差异明显。自然铜主含 FeS₂，经煨制后分解成 Fe₇S₈；本实验的 FIR、XRD 和 TG-DTA 实验也证实了自然铜在室温至 1 000 °C 的加热过程中，逐渐由 FeS₂ 转变为 Fe₇S₈，在富氧条件下也可能生成铁的氧化物。张志杰等^[12]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测定和分析，结果表明自然铜生品、煨品和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，认为其炮制前后矿相学的变化与其成分溶出存在一定的相关性，矿物相的改变使元素的赋存状态也发生了变化；主要对其炮制前后微量元素的变化进行分析，本实验中所用分析方法主要是对炮制前后化学成分以及水平变化进行分析。利用远红外光谱图可以对自然铜生煨品进行鉴别分析；自然铜

生、煅品的 X 衍射图谱具有很好的专属性,为两者的区别提供了可靠的鉴别方法;热分析能够从整体上反映出样品在热作用下的质量和能量变化情况,显示尽管二者形状上具有一定相似度,但是生、煅品在热作用下具有不同的热失重/差热数据,实验证明热分析可以很好的鉴别生、煅品。应用不同的分析技术对自然铜的不同方面进行研究,取得了良好的结果,对自然铜的研究提供更为全面可靠的分析方法。

实验中所用分析方法为研究矿物常用手段,各种方法具有各自的特性。通过实验研究发现,它们彼此互相印证、互相补充;若将以上分析方法配合使用,可望成为一套鉴别矿物药生煅品的有效方法。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 龚千锋. 中药炮制学 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 2003.
- [3] 闻 轲. 矿物红外光谱学 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989.
- [4] 胡成西. 藏红花的 X-射线衍射指纹图谱 [J]. 青海师范大学学报: 自然科学版, 2005(4): 78-80.
- [5] 袁向辉, 刘建利, 刘竹兰. 半夏及其炮制品的 X 射线衍射 Fourier 图谱对比研究 [J]. 中草药, 2008, 39(4): 546-548.
- [6] 魏觉珍, 陈国玺. 药物热分析图谱 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [7] 赵蕴馥, 刘晓红, 关巍岱. 自然铜煅制工艺评定 [J]. 中成药, 1989, 11(6): 21-22.
- [8] 贾建业. 矿物谱学找(金)矿法 [M]. 成都: 西南交通大学出版社, 1995.
- [9] 贾建业. 黄铁矿的中远红外谱及其对含金性的评价 [J]. 西北地质, 1996, 17(3): 59.
- [10] 彭文世. 矿物红外光谱图集 [M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [11] 李鸿超. 中国矿物药 [M]. 北京: 地质出版社, 1988.
- [12] 张志杰, 蔡宝昌, 李伟东. 自然铜不同炮制品矿相及化学成分的研究 [J]. 中草药, 2005, 36(6): 834-836.

天津中草药杂志社 4 种期刊为允许刊载处方药广告的第一批医药专业媒体

据国家药品监督管理局、国家工商行政管理局和国家新闻出版总署发布的通知, 中草药杂志社编辑出版的《中草药》杂志、*Chinese Herbal Medicines* (CHM)、《现代药物与临床》、《药物评价研究》4 本期刊作为第一批医药专业媒体, 允许发布“粉针剂、大输液类和已经正式发文明确必须凭医生处方才能销售、购买和使用的品种以及抗生素类的处方药”广告。

电话: (022)27474913 23006821 传真: 23006821 联系人: 陈常青

网址: www.中草药杂志社.中国; www.tiprpress.com E-mail: zcy@tiprpress.com