

· 药剂与炮制 ·

自然铜煅制过程物相动态变化规律

赵根华, 翁泽斌, 高倩倩, 陈志鹏, 蔡宝昌, 李伟东*

(南京中医药大学药学院, 江苏省中药炮制重点实验室,
国家教育部中药炮制规范化及标准化工程研究中心, 南京 210023)

[摘要] 目的:探讨自然铜在煅制过程中煅制温度、煅制时间及醋淬次数对物相变化的影响,分析其物相变化规律。方法:采用X射线衍射法定性和半定量分析煅制温度、煅制时间及醋淬次数对自然铜物相变化的影响。结果:煅制温度、煅制时间及醋淬次数对自然铜炮制过程中物相变化均有一定影响,以煅制温度的影响最大,醋淬次数对于物相转化为氧化物影响大于炮制时间。自然铜在煅制过程中主要物相变化规律是 FeS_2 先分解为 Fe_7S_8 ,至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 分解为以 Fe_7S_8 为主的混合物相,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅制4 h醋淬3次,自然铜将被氧化成以 Fe_2O_3 为主要物相,煅制温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时自然铜从 Fe_7S_8 氧化为 Fe_2O_3 。结论:煅制温度、煅制时间及醋淬次数对自然铜的物相组成和变化均存在不同程度影响,且自然铜在煅制过程中物相呈规律性变化。

[关键词] 自然铜; 煅制温度; 煅制时间; 醋淬次数; X射线粉末衍射; 物相变化

[中图分类号] R283.1;R284.1;R943.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)18-0001-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015180001

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20150806.1721.002.html>

[网络出版时间] 2015-08-06 17:21

Dynamic Phase Variation Rule of Pyritum During Calcining Process ZHAO Gen-hua, WENG Ze-bin, GAO Qian-qian, CHEN Zhi-peng, CAI Bao-chang, LI Wei-dong* (*Engineering Research Center of Normalization and Standardization of Chinese Medicine Processing, Ministry of Education, Jiangsu Key Laboratory of Chinese Medicine Processing, School of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China*)

[Abstract] **Objective:** To investigate influence of calcining temperature, calcining time and vinegar-quenching times on phase transformation of Pyritum and clarify variation rule and processing mechanism. **Method:** X-ray diffraction was adopted to qualitative and quantitative evaluate phase composition of different Pyritum sample. **Result:** Calcining temperature, calcining time and vinegar-quenching times all had a certain impacts on phase transformation in processing process of Pyritum, but processing temperature showed the most obvious effect, then quenching times affected phase transformation of Fe_2O_3 more obvious than processing time. Phase transformation rule of Pyritum was decomposed from FeS_2 to Fe_7S_8 at first, the main phase of samples that processed under $600\text{ }^\circ\text{C}$ was Fe_7S_8 , whereas the main phase of Pyritum that processed under $600\text{ }^\circ\text{C}$ calcined for 4 hours and quenched 3 times was Fe_2O_3 . Along with calcining temperature rised to $800\text{ }^\circ\text{C}$, the phase was mainly oxidized from Fe_7S_8 to Fe_2O_3 . **Conclusion:** Calcining temperature, calcining time and quenching times all have different level of effect on phase composition of Pyritum, and the phase transformation observes some rules.

[Key words] Pyritum; calcining temperature; calcining time; vinegar-quenching times; X-ray powder diffraction spectrum; phase variation

[收稿日期] 20150202(020)

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(81373970)

[第一作者] 赵根华,在读硕士,从事中药炮制机制研究,Tel:025-86798281,E-mail:18351895570@163.com

[通讯作者] *李伟东,博士,研究员,硕士生导师,从事中药炮制研究,Tel:025-86798281,E-mail:liweidong0801@163.com

自然铜为硫化物类矿物黄铁矿族黄铁矿,味辛,性平,归肝、肾经,具有破积聚、疗折伤、续筋骨、散瘀排脓、止痛定惊之功效^[1]。多煅制用,自然铜经煅淬后,质地酥脆,利于粉碎,并可增强其散瘀止痛作用,多用于治疗跌打肿痛、筋骨折伤^[2]。经过高温煅制,自然铜成分发生变化,特别是不同温度不同时间煅制,其成分变化不一^[3],但关于其变化规律尚未见报道。张志杰等^[4]研究发现自然铜经 800 °C 煅制后成分发生较大变化,其中黄铁矿变为磁黄铁矿,元素 Cu 含量降低,自然铜醋淬品中 Pb, S 等元素含量降低。雷雨等^[5]利用 X 衍射研究自然铜生品及 800 °C 煅制品的物相变化,结果发现生品中大部分 FeS₂ 在 800 °C 时转化为 Fe₇S₈。王静等^[6]对自然铜不同炮制工艺研究,发现 650 °C, 1 h, 3 次煅醋淬和 750 °C, 1 h, 3 次煅醋淬均可使硫成分基本消失,生成 Fe₂O₃, 煅品呈红褐色; 950 °C 煅制时有少量 Fe₃O₄。

X 射线衍射分析是研究结晶物质的重要手段之一,具有快速、稳定可靠、指纹性强等特点^[7]。房方等^[8]对 10 批不同产地紫石英药材的 X-衍射 Fourier 图谱进行分析,建立了紫石英 X-衍射 Fourier 指纹图谱。王勇等^[9]采用 X-射线衍射法对药用珍珠及市售珍珠粉进行分析,获得了二者的 Fourier 指纹图谱及特征标记峰,建立了粉末 X-衍射 Fourier 指纹图谱鉴定珍珠粉的分析方法。张强等^[10]应用 X 射线衍射法对石膏生、煅品与类似含钙矿物药的生、煅品加以区别。本实验采用 X 射线衍射对自然铜不同炮制品的物相成分进行分析^[11],探索该饮片在煅制过程中物相动态变化规律及主要影响其变化的因素,为阐明自然铜的炮制机制提供参考。

1 材料

SXC-4-13C 型一体化程控高温炉(杭州春江自动化研究所), AG285 型电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司), D/max-2500/PC 型转靶 X 射线衍射仪及原位高温装置(日本理学有限公司), 101A-3E 型电热鼓风干燥箱(上海实验仪器厂有限公司)。自然铜生品购自南京海源中药饮片有限公司,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》一部相关项下规定。醋(镇江恒顺醋厂,含酸量 38 g·L⁻¹)。

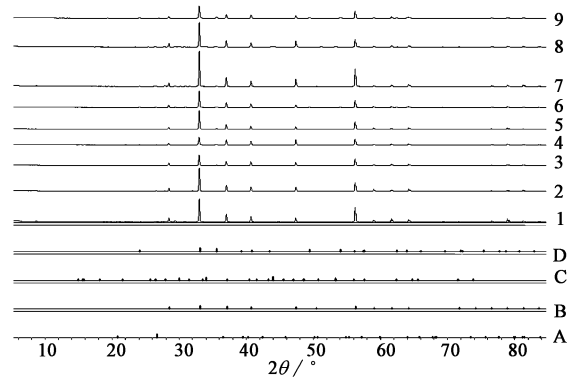
2 方法与结果

2.1 供试品的制备 传统炮制方法为将自然铜煅至红透,立即投入规定的液体辅料中,煅至暗红,醋淬至表面呈黑褐色,光泽消失并酥松,取出,阴干。

每 100 kg 自然铜用醋 30 kg。取自然铜,洗净晾干,粉碎过 100 目筛,得自然铜生品。取 13~19 mm 自然铜生品 200 g,以煅制温度(400, 500, 600, 800 °C),煅制时间(1, 2, 3, 4 h),醋淬数(1, 3 次)为考察因素进行单因素试验考察。每 100 kg 自然铜用醋 30 kg,淬 5 min 后取出,于 80 °C 烘 1.5 h,取出,放入干燥器内,备用。测定前取自然铜待测样品,干燥,研钵研磨至手捻无颗粒感,得自然铜测试品^[13-14]。

2.2 X 衍射条件 Cu K_{α1} 辐射,石墨单色器,管压 40 kV,管流 200 mA。2θ 扫描范围 5~85 度,扫描速度 5 度/min,发射狭缝(DS)和防散射狭缝(SS)均为 1 度,接收狭缝(RS)0.15 mm。

2.3 自然铜不同炮制品 X 衍射图 将所有样品按仪器操作程序进行衍射分析,利用 Mid Jade 5 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、寻峰和 K_{α2} 扣除,将所得衍射数据与国际粉末衍射数据中心标准卡片匹配。图 1~4 为自然铜在不同煅制工艺下样品的比较,1~9 号为测得的 X-衍射图, A~D 为计算机内存的 ICDD 标准卡片与衍射图匹配的线图。



A. SiO₂; B. FeS₂; C. Fe₇S₈; D. Fe₂O₃; 1. 生品; 2. 1 次(共 1 h); 3. 3 次(共 1 h); 4. 1 次(共 2 h); 5. 3 次(共 2 h); 6. 1 次(共 3 h); 7. 3 次(共 3 h); 8. 1 次(共 4 h); 9. 3 次(共 4 h)(图 2~4 同)

图 1 400 °C 时不同煅制时间及煅淬次数自然铜样品的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X ray diffraction patterns of Pyritum processed at calcining temperature of 400 °C with different calcining time and quenching times

由图 1, 2 可知,当炮制温度为 400 °C 时,随着炮制时间的延长或醋淬次数的增加,有少量的 FeS₂ 分解,但样品仍以 FeS₂ 为主物相。在相同的炮制时间和醋淬次数条件下,煅制温度 500 °C 的样品较生品和 400 °C 样品出现了明显的 Fe₇S₈ 峰,说明温度对炮制品影响大于醋淬时间和次数。由图 2 可知,煅

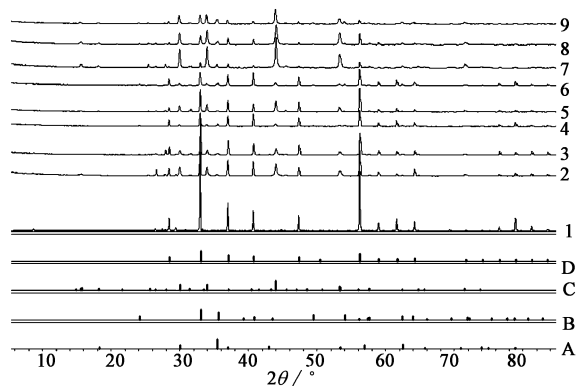


图 2 500 °C 时不同煅制时间及煅淬次数自然铜样品的 X 射线衍射谱

Fig. 2 X ray diffraction patterns of Pyritum processed at calcining temperature of 500 °C with different calcining time and quenching times

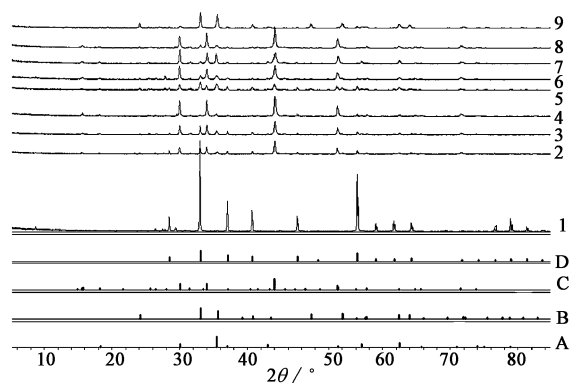


图 3 600 °C 时不同煅制时间及煅淬次数自然铜样品的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X ray diffraction patterns of Pyritum processed at calcining temperature of 600 °C with different calcining time and quenching times

制温度 500 °C 和醋淬数 1 次时(2, 4, 6, 8 号), 随炮制时间延长, FeS_2 逐渐分解为 Fe_7S_8 和少量铁氧化物, 在 4 h 时以 Fe_7S_8 为主物相; 在相同醋淬 3 次时(3, 5, 7, 9 号), 在 3 h 后 Fe_7S_8 为主物相。由图 3 可知, 当炮制温度为 600 °C 时, 在相同醋淬数 1 次时(2, 4, 6, 8 号), 随炮制时间的延长, 均以 Fe_7S_8 为主物相且含量逐渐增加, 在相同醋淬数 3 次时(3, 5, 7, 9 号), 随炮制时间延长, FeS_2 及 Fe_7S_8 均减少并被氧化成 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 , 当炮制时间达 4 h 时主物相变为 Fe_2O_3 , 说明炮制时间及醋淬次数对物相变化均有一定影响。由图 4 可知, 当炮制温度为 800 °C 时, FeS_2 已经基本分解完全, 2 号样品以 Fe_7S_8 为主物相, 3 号样品主物相变为 Fe_2O_3 , 4 号样品仍以 Fe_7S_8 为主物相, 5 号样品主物相变为 Fe_2O_3 , 6 号样品以 Fe_7S_8 为主物相, 7, 8, 9 号样品均以 Fe_2O_3 为主

物相, 其中 800 °C 醋淬 3 次的样品(3, 5, 7, 9 号) 均以 Fe_2O_3 为主物相, 而醋淬 1 次只有 8 号样品以 Fe_2O_3 为主物相, 说明在 800 °C 时, 醋淬次数对物相转化为铁氧化物比煅制时间影响更大。说明醋淬次数对物相转化为铁氧化物比煅制时间影响更大。

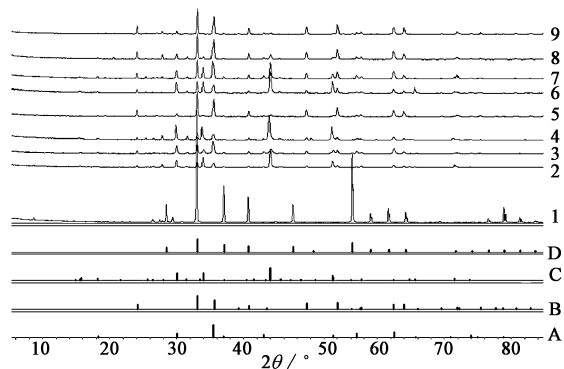


图 4 800 °C 时不同煅制时间及煅淬次数自然铜样品的 X 射线衍射谱

Fig. 4 X ray diffraction patterns of Pyritum processed at calcining temperature of 800 °C with different calcining time and quenching times

2.4 不同炮制品物相组成比例 为了探明自然铜在炮制过程中物相组成变化规律, 分析所得 X 射线衍射图与标准卡片的匹配情况及强度, 各样品的化学成分及其含量见表 1。结果显示生品 FeS_2 高达 92.3%, 在 400 °C 下炮制时, 随着炮制时间延长和醋淬次数增加, FeS_2 逐渐分解; 炮制温度为 500 °C 时, 随着炮制时间延长和醋淬次数增加, FeS_2 继续分解为 Fe_7S_8 , 炮制 3 次(共 3 h) 时, Fe_7S_8 质量分数达 84.1%; 炮制温度升至 600 °C 时, 样品继续分解和氧化为 Fe_7S_8 , Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 至 800 °C 时, 自然铜被氧化成以 Fe_2O_3 为主要物相。

3 讨论

本文全面考察了不同水平的炮制温度、炮制时间、醋淬次数对自然铜物相变化的影响, 比较发现炮制温度对自然铜物相变化影响最大, 醋淬次数对于物相转化为铁氧化物的影响大于炮制时间。本文采用单因素控制变量法, X 射线衍射测定不同炮制条件下自然铜物相的动态变化, 直观系统地表示出了自然铜物相组成随炮制条件的动态变化规律。发现自然铜在炮制过程中首先从 FeS_2 分解为以 Fe_7S_8 为主, 伴随少量 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 物相, 当主物相 Fe_7S_8 质量分数至约 70%, 逐渐被氧化为以 Fe_2O_3 为主要物相。

根据自然铜在炮制过程中物相变化由 FeS_2 转化为 Fe_7S_8 , 再逐渐被氧化为 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。推断

表 1 自然铜不同炮制品的物相组成

Table 1 Phase composition of Pyritum under different processing condition

No.	工艺	质量分数/%				
		FeS ₂	Fe ₇ S ₈	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
1	生品	92.3				7.6
2	400℃, 1 h, 1 次	97.0				3.0
3	400℃, 1 h, 3 次	86.3			13.7	
4	400℃, 2 h, 1 次	87.8			12.2	
5	400℃, 2 h, 3 次	76.1			23.9	
6	400℃, 3 h, 1 次	78.3			21.7	
7	400℃, 3 h, 3 次	92.0			8.0	
8	400℃, 4 h, 1 次	84.7	10.1		5.2	
9	400℃, 4 h, 3 次	69.4			30.6	
10	500℃, 1 h, 1 次	56.5	39.6	3.8		
11	500℃, 1 h, 3 次	68.9	21.0		10.1	
12	500℃, 2 h, 1 次	50.0	17.5		32.5	
13	500℃, 2 h, 3 次	57.4	35.8		6.8	
14	500℃, 3 h, 1 次	45.4	42.8		11.8	
15	500℃, 3 h, 3 次	10.0	84.1	5.8		
16	500℃, 4 h, 1 次	18.8	68.1	4.5	8.6	
17	500℃, 4 h, 3 次	15.5	54.5	8.8	21.2	
18	600℃, 1 h, 1 次	20.6	61.2	4.9	13.4	
19	600℃, 1 h, 3 次	13.9	62.7	8.7	14.7	
20	600℃, 2 h, 1 次	4.6	87.0	6.2	2.1	
21	600℃, 2 h, 3 次	3.2	65.1	15.2	17.5	
22	600℃, 3 h, 1 次	4.3	73.7	10.1	11.9	
23	600℃, 3 h, 3 次	2.9	68.4	23.1	3.5	
24	600℃, 4 h, 1 次	2.2	82.1	5.79	9.7	
25	600℃, 4 h, 3 次	9.1		20.1	70.8	
26	800℃, 1 h, 1 次		66.9	8.5	24.6	
27	800℃, 1 h, 3 次		34.4	29.8	35.8	
28	800℃, 2 h, 1 次	0.9	70.8	9.1	19.1	
29	800℃, 2 h, 3 次		8.2	15.4	76.4	
30	800℃, 3 h, 1 次	1.6	59.0	11.5	27.8	
31	800℃, 3 h, 3 次	1.9	13.3	23.9	61.0	
32	800℃, 4 h, 1 次	2.1	12.7	19.8	65.4	
33	800℃, 4 h, 3 次	3.4	19.3	15.2	81.4	

黄铁矿可能的炮制机制为自然铜在高温煅烧下发生分解反应 $7\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}_7\text{S}_8 + 6\text{S}^{[15]}$, 反应 $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ 紧随着进行, 同时有少量的自然铜发生反应 $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$, 当 Fe_7S_8 达到一定含量且很难继续再分解时, 会与空气中氧发生氧化反应生成 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 即反应 $\text{Fe}_7\text{S}_8 + 13\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{SO}_2$, 醋淬次数越多, 与空气接触越多从而

更易被氧化, 所以醋淬 3 次炮制品较醋淬 1 次的炮制品更易生成 Fe_2O_3 。实验结果揭示了自然铜物相在煅制过程中的影响因素以及动态变化规律, 为进一步阐明自然铜炮制机制奠定了基础。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010:132.

[2] 蔡宝昌. 中药炮制学[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2008:226.

[3] 蔡皓, 王洪斌, 肖杰明, 等. 中药煅自然铜成分变化研究[C]. 成都: 中华中医药学会中药炮制分会学术研讨会, 2009:491-495.

[4] 张志杰, 蔡宝昌, 李伟东, 等. 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.

[5] 雷雨, 李伟东, 李俊松, 等. 自然铜炮制前后 X 射线衍射分析研究[J]. 中成药, 2010, 32(9):1537-1539.

[6] 王静, 孟祥才, 陈玉义. 矿物中药自然铜炮制工艺研究[J]. 佳木斯大学学报, 2013, 31(3):399-401.

[7] 黄必胜, 袁明洋, 陈科力. X 射线衍射. 技术在矿物类中药鉴定中的研究进展[J]. 中国现代中药, 2013, 15(11):917-920.

[8] 房方, 李祥, 陈建伟, 等. 中药紫石英 X-衍射 Fourier 指纹图谱鉴别研究[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(8): 1589-1592.

[9] 王勇, 韩墨, 葛尔宁, 等. 珍珠粉的 X-射线衍射 Fourier 指纹图谱分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(20):105-108.

[10] 张强, 李祥, 陈建伟. 药用石膏生、煅品与类似含钙矿物药 X-衍射谱的比较[J]. 南京中医药大学学报, 2009, 25(1):42-45.

[11] 廖立兵. X 射线衍射方法与应用[M]. 北京: 地质出版社, 2008:2.

[12] 王丽娟, 刘训红, 丁玉华, 等. 麋鹿角的 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱研究[J]. 中药材, 2009, 32(5): 667-669.

[13] 雷雨, 李伟东, 李俊松, 等. 自然铜炮制前后 X 射线衍射指纹图谱研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(19): 2561-2564.

[14] 高婵, 李伟东, 李俊松, 等. 优选自然铜炮制工艺[J]. 中华中医药学刊, 2009, 27(3):492-493.

[15] Rimstidt J D, Vaughan D J. Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67(5):873-880.

[责任编辑 刘德文]