

# 朱砂中 HgS 含量、形态和晶形研究

陈萍\*, 魏少阳, 朱胤龙, 赵文萍  
(陕西省中医药研究院, 西安 710003)

**[摘要]** 目的:对朱砂中 HgS 含量、形态和晶形进行研究,并与伪品朱砂进行比较。方法:采用性状、显微、理化鉴别的方法,确立朱砂鉴别特征;采用 X-射线衍射和电镜分析法,对朱砂的粒径大小、形貌和晶型进行表征;采用容量分析测定朱砂中 HgS 含量。结果:可通过性状、显微、理化特征等的差异鉴别朱砂及其伪品;朱砂有两种变体( $\alpha$ -HgS 和  $\beta$ -HgS),不同产地的朱砂样品具有相对稳定的 X-射线单晶衍射特征。结论:朱砂中 HgS 含量、形态和晶形是影响朱砂药材质量的重要因素。

**[关键词]** 朱砂; 硫化汞( $\alpha$ 型,  $\beta$ 型); 形态; 晶形; X-射线衍射; 电镜分析

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)06-0116-03

## Study on HgS Content, Species and Crystal Construct of Cinnabar

CHEN Ping\*, WEI Shao-yang, ZHU Yin-long, ZHAO Wen-ping

(Academy of Traditional Chinese Medicine of Shaanxi Province, Xi'an 710003, China)

**[Abstract]** **Objective:** Study on HgS content, species and crystal construct of cinnabar. Comparison of cinnabar from its confusable varieties. **Method:** The cinnabar were identified by macroscopic, microscopic observation, physical and chemical testing. It supplied the bases for identifying the cinnabar. The structure and particle diameter of cinnabar were investigated with XRD and SEM. HgS contents of cinnabar was determined by volumetric analysis. **Result:** Cinnabar from its confusable varieties were identified By difference of macroscopic, microscopic observation, physical and chemical. The cinnabar have two polymorphism ( $\alpha$ -HgS and  $\beta$ -HgS). The XRD spectra of HgS nano-powders collected in the different habitats were very consistent with each other. **Conclusion:** The property of cinnabar have a close relationship with HgS contents and states and crystal shape. It is a main influencing factors of evaluation of cinnabar' quality.

**[Key words]** cinnabar; mercury polysulfide ( $\alpha$ -HgS,  $\beta$ -HgS); species; crystal construct; XRD; SEM

朱砂(cinnabar)为硫化物类矿物辰砂族辰砂,其主要成分为硫化汞。朱砂性微寒,味甘,有毒,具有清心镇惊、安神解毒之功能,主治心烦失眠、惊悸癫狂、目昏、疮疡肿。朱砂入药历史悠久,功效奇特,含有朱砂的药方、成药很多,中医药学对朱砂药性的认识也在不断深入,临床上大量使用的含有朱砂的中草药或中成药中毒甚至致死事件,都是因为使用不当或者使用人工制造的硫化汞而造成<sup>[1]</sup>。朱砂鉴别还不完善,真伪识别有待加强<sup>[2]</sup>。为了保证用

药安全、有效,本文对其进行了性状、显微及理化鉴别等进行研究,探究朱砂的药性与无机成分(HgS)含量、形态和晶形间的关系,并与正品朱砂进行比较,对今后加强朱砂质量控制和药用价值的再评价提供参考。

### 1 仪器与试剂

665 Dosimat 型滴定仪( $\pm 1 \mu\text{L}$ )(瑞士),电热恒温水浴锅(广东省汕头市仪器厂),BP211D 型电子分析天平(德国塞多利斯天平有限公司),Nikon50i 生物显微镜(日本尼康),D/MAX-3C 型 X-射线衍射仪(日本理学公司),S-570 型扫描电子显微镜(日本岛津公司)。

硫酸亚铁、硝酸钠、高锰酸钾、硫氰酸铵、盐酸、硝酸、硫酸、氯仿等其他试剂均为分析纯。硝酸银、氯化钠为基准试剂。对照品纯品硫化汞(美国 Alfa

**[收稿日期]** 20110503(010)

**[基金项目]** 陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目(Sj08-2D07)

**[通讯作者]** \* 陈萍,研究员,本科,从事药物分析、中药化学及中药新药研究, Tel: 029-87251787, E-mail: cp3049033@163.com

Aesar 公司)。朱砂分别购置贵州、安徽、云南、湖北、湖南、四川 6 个产地。

## 2 方法

### 2.1 朱砂及其伪品的鉴别

**2.1.1 性状鉴别** 朱砂:本品呈粉末状或细小颗粒,有闪烁的光泽,呈鲜红色或暗红色,触之不染手,无味。伪品朱砂:呈鲜红色粉末,无闪烁的光泽,触之手被染成红色,用水洗涤红色微溶于水。

**2.1.2 显微鉴别** 朱砂呈不规则细小颗粒,棕红色,有光泽,边缘暗黑色,中央亮红色。伪品朱砂为不规

则细小颗粒,周边颜料染色为鲜红色,中央粉红色或无色,部分未被完全染色的为无色透明的不规则细小颗粒,经王水处理后呈无色透明的小颗粒,用氯仿分次洗涤后,显微镜下观察呈无色透明的细小颗粒。

**2.1.3 理化鉴别** 伪品朱砂不溶于王水、氢氟酸,而溶于浓硫酸,染上的红色水洗不褪,而溶于氯仿。伪品朱砂铁盐检查不符合现行药典规定。

通过对不同产地朱砂及其伪品的鉴别,证实了二者在性状、显微、理化特征方面均有差异。结果见表 1。

表 1 不同产地朱砂及伪品朱砂鉴别

No.	产地	外观性状	硫化汞的鉴别	检查(铁)	HgS/%	晶形
1	四川	本品呈暗红色颗粒、块状集合体,有光泽,质重,气微,无味。	①取本品粉末,用盐酸湿润后,在光洁的铜片上摩擦:铜片表面显银白色光泽,加热烘烤后,银白色即消失。	取本品 1 g,加稀盐酸 20 mL,加热煮沸 10 分钟,放冷,滤过,滤液置	80.04	-
2 <sup>1)</sup>	安徽	为暗红色颗粒及粉末,有光泽,质重,气微,无味。	②品粉末 2 g,加盐酸-硝酸(3:1)的混合溶液 2mL 使溶解,蒸干,加水 2mL 使溶解,滤过,滤液显汞盐与硫酸盐的鉴别反应。	250 mL 量瓶中,加氢氧化钠试液中和后,用水至刻度。取 10 mL,照铁盐	94.68	$\alpha$ -HgS 约 90%, $\beta$ -HgS
3	贵州 1	暗红色颗粒及粉末,有光泽,质重,气微,无味。	③样品各 1 g,分别加氯仿/水各 5 mL,搅拌:不溶解,溶液无色透明。	检查法检查,如显颜色,与标准铁溶液 4 mL 制成的对照液比较,不得更深	94.60	
4 <sup>1)</sup>	云南 1	暗红色颗粒,有光泽,质重,气微,无味。	④样品各 1g,分别加 1 mol·L <sup>-1</sup> 盐酸 5 mL,搅拌不溶解,溶液均为无色透明。	(0.1%)  符合药典规定	83.76	$\alpha$ -HgS 约 88%, $\beta$ -HgS
5 <sup>1)</sup>	云南 1	鲜红色粉末,有有闪烁的光泽,质重,气微,无味。			99.62	$\alpha$ -HgS >99%
6	湖北	暗红色颗粒及粉末,有光泽,质重,气微,无味。			95.45	-
7	云南 2	暗红色粉末,有有闪烁的光泽,质重。气微,无味。			98.59	$\alpha$ -HgS 约 95%, $\beta$ -HgS
8	贵州 2	暗红色粉末,有有闪烁的光泽,质重,气微,无味。			96.62	-
9	湖南	暗红色粉末,有有闪烁的光泽,质重,气微,无味。			97.06	-
0	伪品	鲜红色粉末无光泽,质轻。	对照正品鉴别: ①铜片不显汞金属的白色光泽。 ②不完全溶解,消解液汞盐的鉴别,反应不明显,滤液不显汞盐及硫酸盐的鉴别反应。 ③样品部分溶解,溶液呈红色,氯仿液呈鲜红色,粉末红色褪去。 ④样品部分溶解,溶液呈红色并产生大量气体。	对照正品鉴别: 不符合药典规定	-	-

注:2,4,5,7 号朱砂做 X-射线衍射分析,“-”系未进行 X-射线衍射分析。

## 2.2 朱砂炮制与晶形考察

**2.2.1 朱砂炮制** 先以磁铁吸去铁屑,然后分别按球磨机研磨、粉碎机粉碎、湿法研磨、粉碎沸水漂 3 次方法炮制,得到朱砂,均可检出游离汞和可溶性汞盐,所得朱砂细粉还有发黑现象。以磁铁吸去铁屑,以水飞法不断加水研磨,可得到红色细粉朱砂。

**2.2.2 朱砂晶形考察**<sup>[3-5]</sup> 仪器条件:管压 35 kV,管流 35 mA,用 S-570 扫描电子显微镜观察微粉的粒径大小及形貌得到 SEM 照片图。从图中可以看出两种 HgS 微粒都呈球形或类球形,黑色的  $\beta$ -型 HgS 微粒平均粒径为 30 ~ 60  $\mu\text{m}$ ,红色的  $\alpha$ -型 HgS 微粒粒径约为 6 ~ 10  $\mu\text{m}$ (小)。

结果朱砂(云南 1 号)水飞后可去除少量  $\beta$ -HgS(不稳定型,发黑),提高  $\alpha$ -HgS(六方系,稳定型)量。见表 1 和图 1,2。图 1 为朱砂的 X 射线单晶衍射(XRD)图谱,与 JCPDS 对照同标准图谱完全相符。

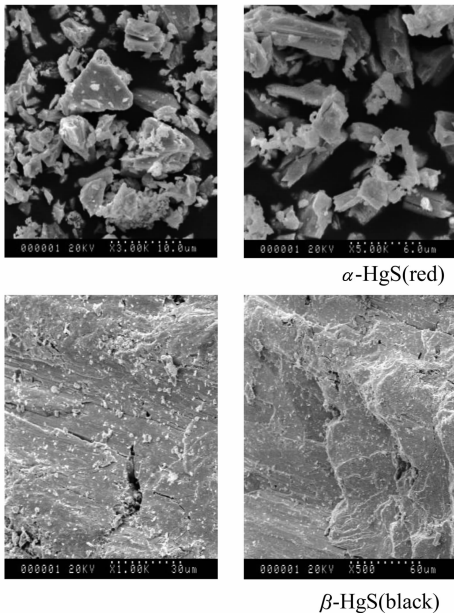


图 1 HgS 的 SEM 图片

**2.3 含量测定** 为探索朱砂不同产地差异,采用容量法对不同产地朱砂中 HgS 含量进行了考察。

**2.3.1 供试品溶液的制备** 精密吸取研细并在硅胶干燥器干燥至恒重的朱砂样品 0.3 g,加入硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ ) 2.5 g,浓硫酸 25 mL,搅拌下油浴回流 2 h 冷却后加入 50 mL 蒸馏水稀释溶解。精密转移至 150 mL 量瓶中,定容后摇匀作为供试品。

**2.3.2 含量测定** 精取供试品溶液 25 mL 于 100 mL 三角瓶中,加入 20 mL 蒸馏水稀释后,滴加 1% 高锰酸钾溶液至显粉红色,再滴加 2% 硫酸亚铁溶液至粉红色消失。加硫酸铁铵指示液 2 mL,用硫氰酸铵滴定液( $0.4868 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )进行滴定(硫氰酸铵滴定液用硝酸银标准溶液标定,硝酸银标准溶液用

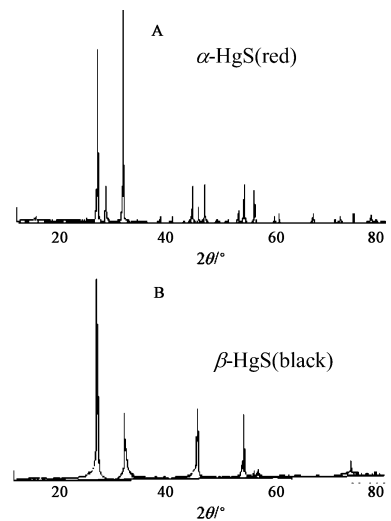


图 2 HgS 的 X 射线单晶粉末(XRD)图谱

基准氯化钠标定)。每 1 mL 硫氰酸铵滴定液( $0.4868 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )相当于 56.63 mg 的硫化汞。测定结果见表 1。

从样品测定结果看,市售朱砂主产地为云南、湖南、贵州产,硫化汞含量在 96% 以上,大多合格,符合药典规定,但市售也有硫化汞含量不合格者,另还有伪品出现。

## 3 讨论

本文采用 XRD 和 SEM 法对朱砂中两种变体  $\beta$ -HgS 和  $\alpha$ -HgS 的粒径大小、形貌和晶型等进行了表征,结果表明水飞后除了能去除少量氯化汞等有很强的毒性组分,还可去除不稳定发黑的  $\beta$ -HgS,提高稳定的  $\alpha$ -HgS,这从形态学上可为朱砂炮制提供理论依据。

朱砂水飞炮制方法不同,可溶性汞盐的含量也不同,朱砂两种变体( $\beta$ -HgS 和  $\alpha$ -HgS)比例也不同。因此,为保证用药的安全有效应尽量统一朱砂水飞方法,建议增加朱砂显微鉴别、可溶性汞盐的测定,质量控制中还应充分考虑朱砂中 HgS 含量、形态和晶形间等因素。

## [参考文献]

- [1] 周超凡. 应加强朱砂、雄黄药用价值的再评价[J]. 中国医药指南, 2007, 4: 33.
- [2] 刘竹兰, 王翠玲, 刘建利. 硫化汞-朱砂中的有效成分[J]. 西北大学学报, 2008, 38(3): 428.
- [3] 中国药典. 一部[S]. 2010: 128.
- [4] 任引哲, 王建英, 张金花, 等. 纳米  $\beta$ -HgS 与  $\alpha$ -HgS 微粉的制备[J]. 化学通报, 2003, 66: 15.
- [5] 赵岚宁. 无机化学[M]. 沈阳: 沈阳药学院教材委员会, 1993: 187.

[责任编辑 蔡仲德]