

生、煨磁石的分析与比较

李钢^{a*} 金同顺^a 尤娟^b 王露^b 吴启南^c

(^a南京师范大学^a分析测试中心; ^b化学科学学院 南京 210097; ^c南京中医药大学药学院 南京)

摘要 用XRD、SEM、ICP、TG等分析手段对生、煨磁石的物相、元素含量、形貌、晶粒大小、比表面积等进行了分析与比较。结果表明,磁石煨烧后保持了原有的主要物相 Fe_3O_4 ,而 Fe_2O_3 基本消失,有害元素Cd和Pb含量明显降低,晶粒变大(从24.5 nm提高到35.7 nm),表面变疏松。与煨磁石在加热过程中一次失重相比,生磁石加热过程中,在367.9~422.1 °C和568.8~594.1 °C之间出现了2个失重台阶。

关键词 中药,磁石,X射线粉末衍射,扫描电镜,微量元素

中图分类号:O641; R282

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2005)11-1230-04

以往对磁石的研究多从宏观的角度出发^[1],随着现代仪器的发展,粉末XRD、TG-DSC、SEM等物理分析手段正逐渐用于中药的分析与鉴别^[2,3]。磁石为常用矿物中药^[4],始载于《神农本草经》,异名玄石、慈石、吸铁石等,为氧化物类矿物尖晶石族磁铁矿 Magnetite,主含四氧化三铁(Fe_3O_4),其味咸,性寒,归肝、心、肾经。古今用药有生、煨之分,生磁石(原矿物药未经任何特别处理)用以平肝潜阳、镇静安神力胜,多用于头晕目眩、惊悸、痫症;煨磁石(原矿物药经反复高温煨烧醋淬处理)聪耳明目,补肾纳气力强,并易于粉碎和制剂,多用于治疗耳鸣、耳聋、视物昏花、白内障、肾虚气喘、遗精等症。本文采用XRD、SEM、ICP、TG-DSC等分析手段对生、煨磁石进行了分析和比较,为该矿物药的评价提供了科学数据。

1 实验部分

1.1 试剂

生、煨磁石样品均来源于南京中医药大学。盐酸、硝酸均为优级纯试剂;水为二次蒸馏水,混合标准溶液Zn、Cd、Pb、Co、Ni、Mn、Cr、Cu、Mo质量浓度均为 1.0×10^{-5} g/mL;Fe标准溶液,质量浓度为 1.0×10^{-4} g/mL,均用单元素标准溶液(1×10^{-3} g/mL)(GBW(E)200401)配制而成。

1.2 仪器和表征

生、煨磁石的表面形貌通过JSM-5610LV型扫描电子显微镜观察并摄图。实验加速电压为20 kV。

采用日本理学D/max-rC型转靶X射线衍射仪测定生、煨磁石的物相和晶粒尺寸。管压40 kV、管流50 mA,Cu靶,石墨单色器,狭缝宽度 $DS = SS = 1^\circ$, $RS = 0.15$ mm,扫描速度 $3^\circ/\text{min}$;扫描范围 $5^\circ \sim 85^\circ$,研磨样品。用X射线衍射线宽法和谢乐(Scherrer)方程计算生、煨磁石的晶粒尺寸^[5]。

采用美国leeman公司PS-I型电感耦合等离子体单道扫描光谱仪测定生、煨磁石中存在的微量元素含量。将生、煨磁石分别称取3个平行样品,于25 mL烧杯中,加入5 mL HCl,加热,待样品不再溶解后,取下。冷却后再加入1 mL硝酸,继续加热。待液体近沸至不再溶解,取下,冷却,过滤,洗涤。滤液移入100 mL容量瓶,加5 mL HCl后定容用作ICP-AES测定。

采用美国PE公司TGA-7,Ar气气氛,升温速率 $20.0^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围 $40 \sim 650^\circ\text{C}$,分别测定生、煨磁石粉末样的TG谱。

2 结果与讨论

2.1 生、煨磁石的形貌

从表面上看,生磁石棱角分明呈不规则的块状,大小不一,断面较整齐,表面紧密硬实,呈棕色,其粉末呈深红褐色,磁性较弱,而煨磁石表面呈深褐色,其粉末呈黑色,磁性较强,棱角消失,圆滑疏松。扫描电镜图 1 中(a)和(b)分别代表生磁石和煨磁石。很显然,煨磁石表面的结构,有利于中药在熬制过程中溶液与药材的接触,使药中元素成分更易于溶出。

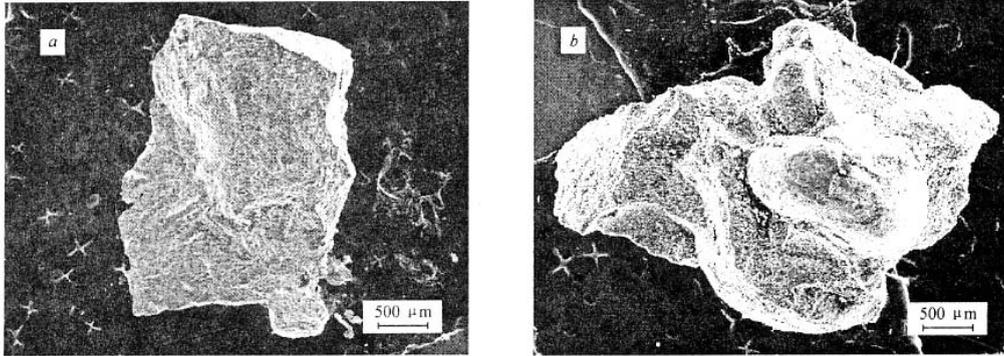


图 1 磁石样品煨烧前后的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of (a) crude and (b) calcined Ci Shi

2.2 生、煨磁石的物相、晶粒度及比表面积

用定性物相分析应用软件首先对生、煨磁石的 X 射线衍射图进行平滑、背景扣除、 $K\alpha_2$ 扣除,寻峰。得到的样品衍射数据与内存的数据库标准卡片^[6]匹配。从表 1 可见,生、煨磁石都出现了与标准 Fe_3O_4 和 $\alpha-SiO_2$ 一致的 3 条强线,生磁石还出现与标准 Fe_2O_3 一致的 3 条强线,而煨磁石则未出现。图 2 和图 3 分别是生、煨磁石的 X 射线衍射图。由 X 射线衍射谱可见,生、煨磁石含有的物相不完全相同。生磁石除了含 Fe_3O_4 和 $\alpha-SiO_2$ 外,还含有 Fe_2O_3 (见图 2)。这可能由于在空气中放置日久,表面被氧化的缘故。生磁石经煨淬处理后,保持了原有磁石中 Fe_3O_4 的主成分,由于辅料醋酸的作用基本去除了表面的 Fe_2O_3 (见图 3),其磁性明显高于生磁石。中医认为^[5]磁石好者,能悬吸铁针,虚连三、四为佳。另一方面,煨淬后药物酥脆,易于粉碎,并可产生可溶性的醋酸铁,易被机体吸收而发挥药效。

表 1 生、煨磁石中所含物相的 X 射线衍射三强线

Table 1 XRD three strongest lines of unprepared and calcined Ci Shi

	$\alpha-SiO_2$		phases			Fe_3O_4		
			Fe_2O_3					
$d_{Std.}/nm$	0.334 3, 0.426 0, 0.181 7		0.269 0, 0.169 0, 0.251 0			0.253 2, 0.148 4, 0.296 7		
d_{Crude}/nm	0.334 3, 0.425 9, 0.181 7		0.269 8, 0.169 4, 0.252 8			0.252 8, 0.148 5, 0.296 7		
$d_{calcined}/nm$	0.334 8, 0.425 5, 0.181 6		ND, ND, ND			0.253 1, 0.148 4, 0.296 8		

由 XRD 衍射线宽法和 Scherrer 方程,计算生、煨磁石的平均晶粒尺寸分别为 24.5 nm、35.7 nm。显然磁石在煨烧过后晶粒变大。根据实验测得的晶粒尺寸 D ,磁石的密度 $\rho = 5.18 \text{ g/cm}^3$,进而计算出生、煨磁石的比表面积分别为 $4.73 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ 和 $3.24 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

2.3 磁石煨烧前后微量元素的比较

从 ICP 分析结果可见(见表 2),生、煨磁石都含有人体健康必需的元素 Zn、Co、Ni、Mn、Cr、Cu、Mo,所不同的是煨磁石中有害元素 Cd 和 Pb 的含量明显降低,与文献报道的一致^[7],这可能是由于有些元素在高温煨制过程中形成挥发性的化合物以及与炮制辅料醋酸作用有关。近年来,对一些微量元素生

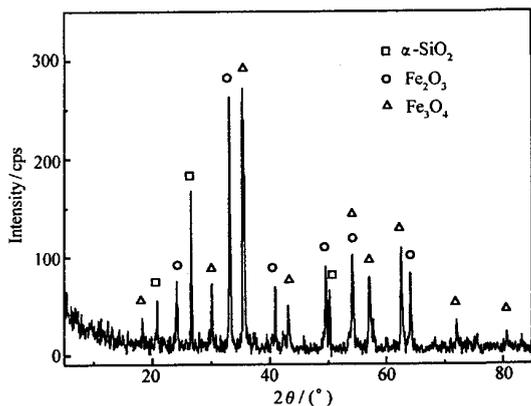


图 2 生磁石的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of unprepared Ci Shi

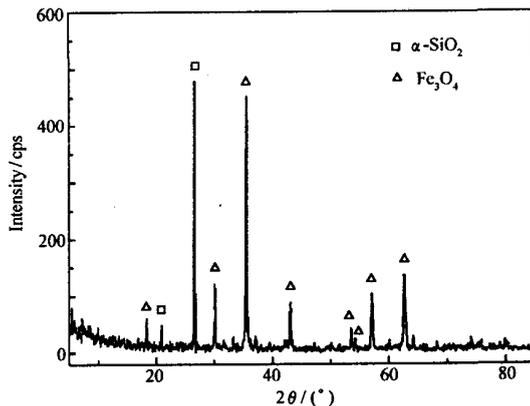


图 3 煨磁石的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern of calcined Ci Shi

表 2 生、煨磁石中的微量元素

Table 2 The contents of the nine trace elements of crude and calcined Ci Shi

	Trace element								
	Zn	Cd	Pb	Co	Ni	Mn	Cr	Cu	Mo
Content/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) (Crude)	194	21.4	775	173	122	388	162	800	186
Content/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) (Calcined)	101	16.7	296	81.5	90.2	783	92.0	538	138

理机制的研究表明^[8,9],铁能促进血红素和血红蛋白的形成,具有补血强壮之效,从而改善中枢神经机能,取得镇静作用,加强其止血作用,而铜能加速铁的吸收和利用,Fe、Cu、Co 有生血协同作用。磁石煨后,有害元素 Cd、Pb 含量降低的同时,也降低了必需元素 Cu、Co 的含量,故生磁石的抗惊、凝血作用优于煨磁石。Zn 是人体重要的微量元素,有多方面的生理功能,是多种酶的成分和激活剂,它直接参与核酸和蛋白质的合成和组织代谢,影响细胞分裂和再生,故 Zn 能加速创伤、皮肤炎症等的愈合。铁、铜、锰对上述代谢过程也都有直接作用,均能或多或少的影响创伤的愈合,这些有益元素的作用与《纲目》、《玉楸药解》等所介绍的磁石具有止血疮血,治金疮,肿毒,白癜风,敛汗止血的功效相符^[4,10]。

2.4 生、煨磁石 TG 曲线的差异

图 4 是生、煨磁石的热重图,很显然,他们的 TG 曲线形状不同,生磁石在加热过程中,在 367.9 ~ 422.1 °C 和 568.8 ~ 594.1 °C 之间出现 2 个失重台阶,而煨磁石在加热过程中是一次失重。这表明生磁石可能含有杂质或挥发性物质。

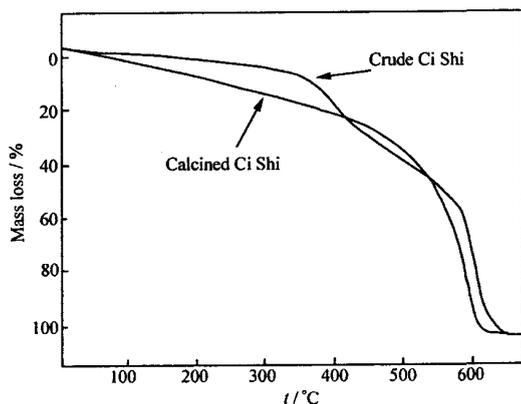


图 4 生、煨磁石热重分析图

Fig. 4 TG curves of crude and calcined Ci Shi

参 考 文 献

- 1 DING Ze-Ming(丁泽明), ZHOU Chang-Zheng(周长征), KANG Huai-Xing(康怀兴). *Shandong J Tradit Chin Med*(山东中医杂志)[J], 2003, 22(9): 573
- 2 LÜ Yang(吕扬), ZHENG Qi-Tai(郑启泰), WU Nan(吴楠), et al. *Acta Pharm Sin*(药理学报)[J], 1997, 32(3): 193
- 3 Li G, Jin T, Xu Q. *J Chin Pharm Sci*[J], 2000, 9(2): 67
- 4 Jiangsu New Medical College(江苏新医学院). *The Dictionary of Chinese Traditional Medicine*(中药大词典)[M]. Shanghai(上海): Shanghai People press(上海人民出版社), 1977: 2 546

- 5 LI Gang(李钢), HE Feng-Lin(何凤麟), DENG Wen(邓文), et al. *J China Pharm Univ*(中国药科大学学报)[J], 1998, 29(3):205
- 6 JCPDS International Center for Diffraction Data(国际粉末衍射数据中心):13-0534, 19-0629, 5-0490
- 7 CHEN Jiang(陈江), ZHEN Han-Shen(甄汉深). *Guangxi J Tradit Chin Med*(广西中医药)[J], 1994, 17(3):44
- 8 LU Wen-Biao(卢文彪), DU Tong-Fang(杜同仿). *Guangdong Trace Elements Sci*(广东微量元素科学)[J], 2001, 8(11):53
- 9 ZHU Wu-Cheng(朱武成), HUANG Yin-Mo(黄寅墨), WANG Ru-Juan(王汝娟), et al. *Studies of Trace Elements and Health*(微量元素与健康研究)[J], 1998, 15(1):40
- 10 LIU Wa-Li(刘瓦利). *J Chin Physician*(中国临床医生)[J], 2005, 33(2):50

Analysis & Comparison of Crude and Calcined Ci Shi

LI Gang^{a*}, JIN Tong-Shun^a, YOU Juan^b, WANG Lu^b, WU Qi-Nan^c

(^aTesting & Analysis Center; ^bDepartment of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097;

^cCollege of Pharmacy, Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing)

Abstract The phases, element contents, surface shapes, crystal sizes, specific surface and thermal behavior of the mineral Chinese traditional medicine, crude and calcined Ci Shi samples were determined by means of XRD, SEM, ICP and TG, respectively. The results indicate that after calcination, the main Fe_3O_4 phase Ci Shi was kept, but the Fe_2O_3 phase disappeared, the contents of harmful chemical elements Cd and Pb were obviously reduced, the crystal size became bigger (from 24.5 nm increased to 35.7 nm) and the surface became more loose. TG curves of crude and calcined Ci Shi samples are different upon heating. The former shows two mass-loss steps (at 367.9 ~ 422.1 °C and 568.8 ~ 594.1 °C), and the latter shows only one. These results might serve as a basis of quality evaluation of Ci Shi.

Keywords Chinese traditional medicine, Ci Shi, X-ray powder diffraction, scan electron microscopy, trace element