

蒙脱石中 α -SiO₂ 的定量分析*

黄长高¹, 李钢^{1*}, 郑海辉², 程永科¹, 马超¹, 陈文波²

(1. 南京师范大学分析测试中心, 南京 210097; 2 浙江海力生集团有限公司, 舟山 316021)

摘要 目的: 建立蒙脱石中 α -SiO₂ 定量分析的 X-射线粉末衍射法。方法: 应用 X-射线衍射 (XRD) 分析测试技术和 JADE 定量分析应用软件。结果: 标准曲线回归方程为 $C = -0.01318 + 0.0348A$ ($r = 0.9789$)。6%, 10%, 15% 3 个含量样品的平均回收率分别为 97.8%, 96.4%, 96.0% ($n = 10$)。结论: X-射线衍射法对蒙脱石中的 α -SiO₂ 进行定量测定是一种简捷、可行的分析方法。

关键词 X-射线衍射; α -石英; 定量分析; 蒙脱石

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)02-0265-04

The quantitative analysis of α -SiO₂ in montmorillonite*

HUANG Chang-gao¹, LI Gang^{1*}, ZHENG Hai-hui²,
CHENG Yong-ke¹, MA Chao¹, CHEN Wen-bo²

(1. Testing & Analysis Center Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China; 2 Zhejiang Hailisheng Group Co., Ltd, Zhoushan 316021, China)

Abstract Objective To establish a X-ray diffraction (XRD) method to determine the content of α -SiO₂ in montmorillonite. **Method** The quantitative analysis test technology of X-ray diffraction and the JADE application software were used. **Results** The regression equation of the standard curve was $C = -0.01318 + 0.0348A$ ($r = 0.9789$). The average recovery of 6%, 10%, 15% were 97.8%, 96.4%, 96.0% ($n = 10$). **Conclusion** X-ray diffraction method is a feasible analysis method in the α -SiO₂ quantitative determination of montmorillonite. The method was simple, sensitive and accurate.

Key words X-ray diffraction; α -quartz; quantitative analysis; montmorillonite

蒙脱石是膨润土的主要矿物成分, 作为一味矿物中药最早被用于止泻, 有研究表明^[1]其对消化道内的致病菌有极强的选择性吸附、固定、灭活及排出作用, 是感染性腹泻治疗的安全高效药物, 与其他止泻药相比, 具有不改变正常的肠蠕动、不影响食物的正常消化吸收、不影响葡萄糖和氨基酸吸收的优点, 同时蒙脱石还可以用于药物的合成, 也可用作药用辅料^[2,3], 随着对蒙脱石结构的认识和改性, 蒙脱石在其他方面的应用也日益广泛^[4-7]。

长期以来, 人们对蒙脱石的研究主要着眼于结构和应用方面, 而对蒙脱石及其杂质定量分析的研究较少, 主要是用物理化学的方法对蒙脱石的部分元素进行定量分析^[8], 这种方法虽然所测的结果比较精确, 但只能得到物质的元素信息, 而不能得到元素确切的组合及含量。另外, 蒙脱石本身就是硅酸

盐矿物, 其中含有的少量游离 α -SiO₂ 无法用化学方法测出, 也无法将它与硅铝酸盐中的硅氧元素区分开, 只能换算成二氧化硅总量。X-射线衍射分析技术不仅能确切给出混合物的物相, 还能测定每一种物相的含量, 所以在物质的定量分析方面有其得天独厚的优点^[9]。由于蒙脱石中游离的 α -SiO₂ 含量可能影响其在医药及其他方面的应用, 而目前还没有对蒙脱石中 α -SiO₂ 的含量作出具体的规定, 也未查到食用蒙脱石中 α -SiO₂ 与人体危害相关性的研究, 只有对吸入二氧化硅导致肺纤维化 (俗称的硅肺病) 和致癌作用的研究^[10,11]。随着对药用蒙脱石原料研究的深入, 人们已逐步认识到, 最大限度地降低其中 α -SiO₂ 的含量, 对其含量进行有效的控制, 无论是对蒙脱石的加工、仪器设备的损耗, 还是对加工人员的健康、确保质量和用药安全都

* 江苏省高校自然科学基金 (No. 05KJD350113), 江苏省科技重大项目 - 江苏省生物医药材料测试服务平台资助 (项目编号: BM2007132)

** 通讯作者 Tel: (025) 83598259 E-mail: ligangl@njjnu.edu.cn

有重要的意义。本文应用 X-射线衍射仪,采用标准曲线法,对蒙脱石中 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的含量进行了测定与分析。

1 实验原理

本试验是基于待测物相的质量百分含量与该物相在样品中的 X-射线衍射强度成正比的原理进行测定的。

由 Alexander 和 Klug 导出的定量相分析的基本公式^[12]:

$$I_j = K_j \frac{V_j}{\mu}$$

上式中: I_j —j相物质衍射峰的积分强度

K_j —常数项

V_j —j相在试样中所占的体积百分数

μ —试样的平均吸收系数

若把 V_j 用 W_j (质量百分数) 代入上式则有:

$$I_j = K_j \frac{W_j}{(\mu/\rho)}$$

式中: W_j —j相在试样中所占质量百分数

μ/ρ —混合试样的平均质量吸收系数

以上公式说明: 强度-浓度曲线不是简单的线性关系。但我们配制一系列不同质量百分比的 $\alpha\text{-SiO}_2$ 与蒙脱石二相体系的混合物, 在同一条件下测定 $\alpha\text{-SiO}_2$ 与蒙脱石衍射强度的比值, 通过比值相消法消除吸收系数的影响, 使得衍射强度与含量之间呈一定的线性关系, 从而制得一条 $\alpha\text{-SiO}_2$ 和蒙脱石衍射强度比与相应的质量百分比的标准曲线, 这样在同样的条件下测定样品中 $\alpha\text{-SiO}_2$ 与蒙脱石的强度值, 就可以在标准曲线上得到未知样品 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的含量。

2 试验仪器与材料

实验所用的 $\alpha\text{-SiO}_2$ 为 X-射线衍射专用标准样品 (由上海市标准计量管理局测试技术研究所提供), 蒙脱石纯品 (由扬子江药业集团提供并经本实验室再次提纯), 蒙脱石原料试样 (来自于山东中联药业有限公司, 批号为 070601)。

试验所用仪器是日本理学公司生产的 D/max 2500 VL/PC 型阳极转靶 X-射线衍射仪。

样品称量所用的天平是梅特勒公司 AR1146 型, 感量为 0.0001 的电子天平。

3 实验方法

3.1 样品的预处理

实验前将 $\alpha\text{-SiO}_2$ 过 400 目筛, 使其粒径尽量与蒙脱石一致, 以减小粒径差异引起的误差。

标准曲线所用的实验样品首先进行 X-射线衍射定性物相分析以确保其纯度。

3.2 标准曲线样品的配备

将 $\alpha\text{-SiO}_2$ 和蒙脱石按表 1 比例配制, 用玛瑙研钵分别研磨 2 h 以上, 使其充分混合。

表 1 $\alpha\text{-SiO}_2$ 与蒙脱石的样品配方

Tab 1 Sample formula of $\alpha\text{-SiO}_2$ and montmorillonite

编号 (Lot No)	$\alpha\text{-SiO}_2$ /g	蒙脱石 (montmorillonite) /g
1	0.02	0.98
2	0.04	0.96
3	0.06	0.94
4	0.08	0.92
5	0.10	0.90
6	0.15	0.85
7	0.20	0.80

3.3 样品测定

分别对蒙脱石 (001 晶面) 与 $\alpha\text{-SiO}_2$ (101 晶面) 的特征峰 (2 θ 分别为 5.7 $^\circ$ 和 26.6 $^\circ$ 左右) 进行扫描测定, 扫描范围分别为 3 $^\circ$ ~8 $^\circ$ 和 26.1 $^\circ$ ~27.1 $^\circ$ 。

测试使用玻璃样品架, 将试样填充在样品架填充区 (长 20 mm, 宽 18 mm, 深 0.5 mm), 用玻璃片将试样一点一点的压紧, 使粉末试样均匀分布, 最后制得的试样表面应与玻璃表面齐平。

测试条件: 管压 40 kV, 管流 200 mA, CuK α 辐射, 石墨弯晶单色器, DS=RS=1 $^\circ$, RS=0.30 mm, 步进扫描方式, 步长 0.02 $^\circ$, 停留时间为 0.5 s。

由于 X-射线衍射方法的局限性以及样品制备等因素, 其测量偏差相对较大。所以, 在进行定量分析时, 为尽量消除仪器的稳定性和制样过程中所带来的影响, 对同一样品应增加制样和测量次数, 以减少仪器和样品引起的误差。本实验我们将所制的不同比例的试样按上述要求平行进行了 3 次制样。图 1 显示的是上述一组数据的 X-射线衍射叠加图谱。由图可见二氧化硅特征峰 Q (2 θ 为 26.6 $^\circ$) 的强度随着含量增加而增强。

3.4 图谱处理及标准曲线

将所得的图谱用 Jade 分析软件对图谱进行寻峰、积分, 得到 2 个物相特征峰的积分强度, 并算出其比值, 结果见表 2。

以 $\alpha\text{-SiO}_2$ 质量百分含量为横坐标, $\alpha\text{-SiO}_2$ 与蒙脱石特征衍射峰的积分强度比为纵坐标作标准曲线, 所得标准曲线的回归方程为:

$$C = -0.01318 + 0.03481 \quad r = 0.9789$$

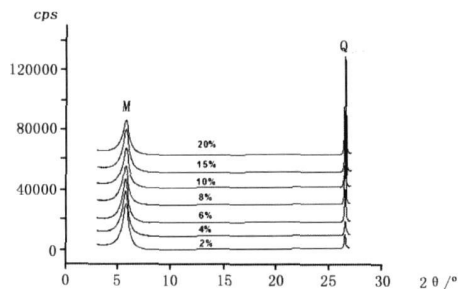


图 1 X-射线衍射图谱

Fig1 X-ray diffraction patterns

式中: C —试样中 α - SiO_2 与蒙脱石特征衍射峰的积分强度比; A —试样中 α - SiO_2 的重量百分含量(%); r —相关系数。

表 2 不同比例组成的 α - SiO_2 与蒙脱石测定结果

Tab 2 Determination results of α - SiO_2 and montmorillonite with different proportion composition

W %	I(Q) / I(M)		
	1	2	3
2	0.084	0.063	0.082
4	0.144	0.102	0.095
6	0.181	0.159	0.211
8	0.293	0.195	0.297
10	0.389	0.315	0.345
15	0.518	0.534	0.416
20	0.699	0.614	0.775

表中: W 表示试样中 α - SiO_2 的质量百分含量(%); $I(Q) / I(M)$ 表示 α - SiO_2 与蒙脱石特征衍射峰的积分强度的比值

4 测量的精度及回收率

分别取制作标准曲线时的 3 个已知含量的样品, 采用和制作标准曲线时完全相同的制样方法和测量条件, 进行 10 次制样测定, 对所得的图谱进行处理, 将 α - SiO_2 与蒙脱石衍射峰的积分强度比代入标准曲线, 并计算测得的平均值, 结果见表 3。

表 3 不同含量样品平均回收率测定结果 ($n=10$)

Tab 3 Determination results of the average recovery of different content samples

真实值 (true value) %	测得值 (measured value) %	平均回收率 (average recovery) %	RSD %
6	5.87	97.8	5.94
10	9.64	96.4	13.3
15	14.4	96.0	11.6

为了验证该方法的实用性, 对山东中联药业有限公司的蒙脱石原料试样进行测定, 测得 α - SiO_2 的含量为 2.72% ($n=3$), 同时还配置了已知 α -

SiO_2 含量为 6.5% 的样品进行测定, 测得含量为 6.59% ($n=3$)。

5 实验结果与分析

由标准曲线关系式可以得到曲线的可信度为 0.9789, 大于 0.90 并接近于 1, 满足理论的要求^[13], 但实验中样品的均匀性是通过研磨方式进行的, 由于样品的量较少, 每组样品只有 1 g α - SiO_2 最少的只有 0.02 g 采用的又是人工研磨, 蒙脱石的特殊性只能采用干法研磨, 所以只能达到相对的均匀性, 另外由于蒙脱石具有复杂的层状结构, 也可能影响 α - SiO_2 衍射峰的检测灵敏度, 从而引起偏差, 鉴于此, 本实验在作标准曲线时尽量使这些点均匀分布在直线的两旁。蒙脱石 (001) 晶面衍射峰会受水份含量的影响, 表现在 XRD 图上是位置向左移动, 为避免由此引起的误差, 实验的样品都保持在相对稳定的环境条件下 (20 °C, 相对湿度是 60% 左右)。

由表 2 和表 3 结果可知, 即使是同一样品, 多次制样测定, 测得的结果也不同, 这主要是由制样过程和实验仪器的稳定性所引起的误差。所以要求在制样的过程中粉末要分布均匀, 避免择优取向, 制得的样品平面与玻璃面相平, 并要求在相同的条件下对样品进行制备和测定, 同时由于样品中 α - SiO_2 的含量较少, 这也是引起实验误差的一个重要原因。

由对实际样品和配置的标准样品测定结果表明该方法具有一定的实用性。

用 X-射线衍射法进行相分析 (定性、定量) 时有一个检测限的问题, 不同的物质检测限是不同的, α - SiO_2 在 X-射线衍射分析时很灵敏, 1% 时就可以检出。通常情况下, 无机试样要大于 3%、有机试样要大于 5%。从标准曲线的相关系数和回收率的实验结果来看, 该方法具有较好的准确性, 可以用于钙基蒙脱石中 α - SiO_2 含量的测定。可以避免加内标物研磨的麻烦和误差, 对于未知试样, 只要测定蒙脱石的 (001) 晶面和二氧化硅的 (101) 晶面衍射峰, 即可代入本文所得到的定量关系式计算游离二氧化硅的含量。

6 结论

对蒙脱石中的 α - SiO_2 及其他杂质的含量进行有效的定量分析, 这对控制蒙脱石的质量, 确保蒙脱石在医药运用方面的安全性有着重要的意义。本实验由于蒙脱石结构的特殊性, 有一定的误差, 但运用本实验所描述的方法能够快速方便地测定钙基蒙脱石中的 α - SiO_2 , 通过配制已知含量样品的测定结果代入标准曲线, 也表明该方法有较好准确性。

参考文献

- 1 LI Yan(李岩). Binder function comparison of Smectite Bacillus Bifico(思密达、整肠生、培菲康的止泻作用比较). *Liaoning Pharm Clin* (辽宁药物与临床), 1998, 1(2): 89
- 2 ZHAO Bing(赵兵), WANG Guo-qing(王国清). Bentonite and its application in pharmacy(膨润土在药学中的应用). *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2000, 17(5): 387
- 3 SUN Yu-hua(孙玉华), XING Jun-fen(邢君芬), ALI(阿力). General pharmacology research of medicinal supplementary material bentonite(药用辅料膨润土一般药理学研究). *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(8): 609
- 4 YANG Chao(杨超), PI Zhen-bang(皮振邦), TIAN Xi-ke(田熙科), et al. Experiment study of ultra-fine montmorillonite used as a control release carrier of fluorouracil(超细蒙脱石制备及其作为氟尿嘧啶药物控释载体的实验研究). *J Wuhan Univ* (武汉大学学报), 2002, 48(6): 652
- 5 LU Qi-ming(卢其明), SUN Ke-jun(孙克君), LIAO Zong-wen(廖宗文). Adsorption of PEG differing in molecular weight on the surface of montmorillonite interlayer(不同分子量聚乙二醇在蒙脱石层间的吸附作用). *Acta Mineralog Sin* (矿物学报), 2004, 24(4): 355
- 6 SHI Ying-hua(史莹华), XU Zi-rong(许梓荣), WANG Cheng-zhang(王成章). Preparation of montmorillonite nanocomposite and its adsorption(蒙脱石纳米复合物的制备及吸附作用研究). *Transactions CSAE* (农业工程学报), 2006, 22(10): 186
- 7 CAO Ming-li(曹明礼). Advance in preparation and application of montmorillonite intercalation compounds(蒙脱石层间化合物的制备及应用前景). *Mater Rev* (材料导报), 2001, 15(4): 30
- 8 CUI Yong-gong(崔永功), CIXiang-ming(次向明), ZOU Xing(邹星), et al. Analysis of mineralogical and chemical composition of pharmaceutical montmorillonite clay(药用蒙脱石黏土的矿物组成与化学成分分析). *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(4): 291
- 9 PENG Juan-juan(彭娟娟), ZHOU Ze-shen(周泽深). Review on carcinogenicity of silicon dioxide(二氧化硅致癌作用研究进展). *Chin J Ind Med* (中国工业医学杂志), 2002, 15(3): 158
- 10 LU Zhi-ying(陆志英), HU Tian-xi(胡天锡), CHEN Li-juan(陈丽娟), et al. Study of the influence of condensed silica on the lung of workers(凝聚二氧化硅粉尘对作业工人肺影响的动态研究). *Occup Med* (职业医学), 1991, 18(1): 2
- 11 LIU Yue-hui(刘粤惠), LIU Ping-an(刘平安). Principle and Application of X-ray Diffraction Analysis(X射线衍射分析原理与应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 83
- 12 WU Jian-peng(吴建鹏), CAO Li-yun(曹丽云), ZHANG Guo-yun(张国运), et al. Establishment of the standard curve database for XRD analysis based on the external standard method(XRD物相定量分析外标法标准曲线库的建立). *J Instrum Anal* (分析测试学报), 2006, 25(4): 95
- 13 MA Li-dun(马礼敦). Modern X-ray Polycrystal Diffraction(近代X射线多晶体衍射). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004. 482

(本文于 2008年 3月 31日收到)