

药用矿物蒙脱石的 X射线定向衍射分析

翟永功¹,冯保华²,廖帆¹,次向明^{1*}

(1. 北京师范大学生命科学院生物医学研究所 北京 100875; 2. 北京师范大学 产业中心,北京 100875)

摘要:目的 揭示蒙脱石层状晶体结构及层间吸附和膨胀性能,为其作为药物和药剂辅料提供科学依据。方法 将样品提纯,获得粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的胶体,制成取向样品,进行 X射线定向衍射分析。结果 得到了有关蒙脱石层间域在不同条件下的变化规律。结论 蒙脱石的层间吸附是可能的,而且定向衍射方法可以定量测定其层间距离。
关键词: 蒙脱石; X射线定向衍射; 层间吸附

中图分类号: R282.760.3 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)03-0262-03

X-ray diffraction analysis on montmorillonite clay mineral

ZHAI Yong-gong¹, FENG Bao-hua², LIAO Fan¹, CI Xiang-ming¹

(1. Biomedicine Research Institute, College of Life Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Industry Center of Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract **Object** To investigate the properties of layer crystal structure and its interlayer absorption and expansibility in montmorillonite clay lattice, which provide a basis for the montmorillonite as medicine adjuvant. **Methods** Montmorillonite sample was separated and purified from clay minerals, and the diameter of particle was less than $1\mu\text{m}$ in colloid, the setting film sample was ready-made, and the samples were analyzed with X-ray diffraction. **Results** The information of interlayer change pattern on montmorillonite clay was obtained with different conditions. **Conclusion** Montmorillonite as swelling and adsorption clay minerals and form an interlayer absorption is possible and the X-ray diffraction can determine the amounts of layer distance.

Key words montmorillonite; X-ray diffraction; interlayer absorption

随着西方国家在矿物药学方面研究的深入,越来越多的粘土矿物被用作药物或药剂辅料。近 10 多年来,国外发达国家的制药工业获得了前所未有的高速发展,不但新药层出不穷,而且开发出了微囊、毫微囊、微球、脂质体、透皮给药系统等新剂型、新系统。药物剂型向定时、定位、定量的给药系统转化;向高效、速效、长效和毒性小、副作用少、剂量小的方向发展。而药用蒙脱石几乎无毒副作用,且具有吸附和缓释作用。人们已认识到开发一个优良的辅料其意义不亚于开发一种新的药物。如将胰岛素置于多聚甲基丙烯酸酯 (PMMA) 纳米囊中,降糖效果可持续 6~8 d^[1],多肽抗原需要与适当载体形成复合物才能诱导有效的免疫应答,但载体效应又难以避免。有实验证明,使用无机物超微粒载体可以避免载体

效应的发生,而且超微粒载体的均匀性好,有助于免疫反应的完成^[1]。本研究的蒙脱石为水合铝硅酸盐,其具有优越的助悬、崩解、吸附等性能,为了进一步阐明蒙脱石的片层结构及其吸附性能,我们应用定向衍射技术对国产蒙脱石的层间吸附性能及其变化规律进行了测试和分析,为蒙脱石的药用或作为药剂辅料提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 定向样品的制备:将蒙脱石样品进行湿法提纯,获得粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的胶体,再把胶体稀释,置于载物台上,自然沉降,获得按片层状结构平行于试样架的定向片,即制成取向样品。取向样品在室温和相对湿度为 40%~50% 条件下,进行空气干燥,即得定向片。

* 收稿日期: 2002-06-07

基金项目: 国家新药基金资助项目 (96-901-05-220)

作者简介: 翟永功 (1961-),男,陕西省岐山县人,副教授,硕士生导师,西安交通大学生物医学工程博士,北京师范大学生物学博士后,现在北京师范大学生物医学研究所主要从事分子生物医学和天然药物化学方面的研究,主持国家新药基金、国家星火计划和省级科研基金项目 6 项,参加国家“八·五”、“九·五”攻关项目 3 项,发表论文 33 篇,参编著作 2 部。
Tel (010) 62206656 Fax (010) 62206656 E-mail ygzha@bnu.edu.cn

将定向片首先做 X 射线衍射测定,然后再用乙二醇 (ethylen glycol, EG) 喷射样品小片,并且在乙二醇饱和蒸汽中过夜 (7 h),再作乙二醇饱和后的 X 射线衍射测定,由所得 X 射线衍射图象就可看出蒙脱石底面间距的变化。为了区分同族矿物

(伊利石、绿泥石、高岭石和蒙脱石),必须再把同一试样片放入电阻炉加热 (550℃,2 h),然后再进行 X 射线衍射测定 (图 1)。

1.2 衍射数据分析:蒙脱石定向衍射数据见表 1 其中各组成含量具体计算公式如下:

表 1 蒙脱石样品定向 X 射线衍射数据

Table 1 Data of setting film X-ray diffraction of montmorillonite

定向片			乙二醇饱和			550℃ 加热		
INT.	d (nm)	I/I ₀	INT.	d (nm)	I/I ₀	INT.	d (nm)	I/I ₀
8 100	1.452 5	100	14 191	1.711 2	100	3 615	0.979 6	71
4 565	1.233 6	56	375	0.992 8	3	930	0.648 7	18
1 225	0.716 7	15	904	0.843 4	6	973	0.484 9	19
1 077	0.649 6	13	841	0.719 0	6	506	0.426 3	10
449	0.511 0	6	774	0.650 6	5	552	0.377 0	11
555	0.425 1	7	915	0.562 6	6	1 106	0.334 8	22
628	0.377 6	8	852	0.425 5	6	5 077	0.323 9	100
1 085	0.357 6	13	699	0.377 6	5			
1 032	0.334 3	13	969	0.357 9	7			
3 744	0.324 1	46	2 475	0.334 6	17			
1 036	0.314 2	13	2 789	0.324 5	20			
1 243	0.308 3	15						

* INT= intensity衍射强度 d (nm)-晶面间距 I/I₀ 衍射峰相对强度
INT= intensity of X-ray diffraction d (nm)-interplanar distance I/I₀-relative intensity of X-ray diffraction peak

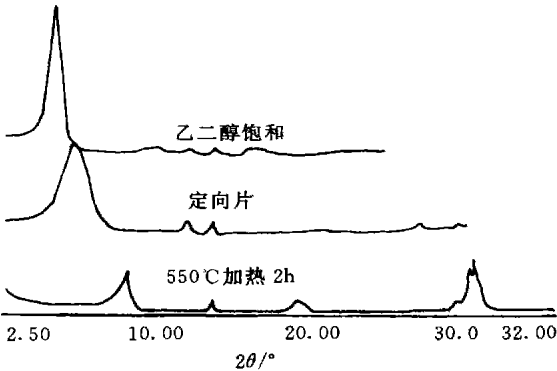


图 1 蒙脱石的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction diagram of montmorillonite

公式 1 (Kao+ C) % = $\frac{I_{0.7\text{ nm (N)}}/1.5}{I_{0.7\text{ nm (N)}}/1.5 + I_{1.0\text{ nm (550℃)}}$ × 100%

公式 2 Kao % = $\frac{H_{0.358\text{ nm (N)}}}{H_{0.358\text{ nm (N)}} + H_{0.353\text{ nm (N)}}$ × (Kao+ C) × 100%

公式 3 It % = $\frac{I_{1.0\text{ nm (EG)}} \times \frac{H_{0.7\text{ nm (N)}}}{H_{0.7\text{ nm (EG)}}}{I_{1.0\text{ nm (550℃)}}$ × [100- (Kao+ C)] × 100%

公式 4 Mon % = [100- (Kao+ G+ It)] × 100%

式中: Mon 蒙脱石; Kao 高岭石; C 绿泥石; It 伊利石

I_{0.7 nm(N)} 定向片中波长 0.7 nm 时的净积分强度 (NET)

I_{1.0 nm(550℃)} 550℃ 加热后波长 1.0 nm 的净积分强度 (NET)

I_{1.0 nm (EG)} 乙二醇饱和后波长 1.0 nm 的净积分强度 (NET)

H_{0.7 nm(N)} 定向片中的峰高强度 (INT)

H_{0.7 nm (EG)} 乙二醇饱和后的峰高强度 (INT)

特征峰的积分强度,由求积仪计算结果见表 2

表 2 特征峰积分强度值

Table 2 Integral intensity of characteristic peak

特征峰	∅	总积分强度	背景值	净积分值	积分宽	半高宽
I _{0.7 nm (N)}	12.301	24 990	10 531	14 459	0.289	0.256
I _{0.358 nm (N)}	24.878	29 025	20 342	8 683	0.284	0.255
I _{0.7 nm (EG)}	12.257	24 533	13 005	11 582	0.350	0.277
I _{1.0 nm (EG)}	8.900	6 722	6 393	329	0.171	0.172
I _{1.0 nm (550℃)}	8.810	208 810	68 443	140 367	0.871	0.728

将数值代入公式,得:

(Kao+ C) % = $\frac{14\,459 - 1\,5}{14\,459 - 1\,5 + 140\,367} \times 100\% = 6.4\%$

由于没有绿泥石 0.353 nm 峰,故 H_{0.353 nm (N)} = 0

按公式 2 计算,得 Kao % = $\frac{8\,683}{8\,683 + 140\,367} \times 100\% = 6.4\%$,即高岭石含量为 6.4

由公式 3 计算伊利石的含量 (H_{0.7 nm(N)} 和 H_{0.7 nm(EG)} 的数据在表 2 中):

It % = $\frac{329 \times \frac{1\,225 - 841}{140\,367}}{100 - 6.4} \times 100\% = 0.3\%$

再由公式 4 计算蒙脱石的含量,即:

Mon % = [100- (6.4+ 0.3)] × 100% = 93%

2 结果与讨论

2.1 由上述分析结果,提纯品中主要为蒙脱石,含量为 93%,其余为高岭石,含量为 6.4%,几乎没有

伊利石和绿泥石

从定向 X 射线衍射图看, $d_{001}=1.2\sim 1.4\text{ nm}$, 说明该样品不是皂石 (saponite- 1.5 nm), 应为钠蒙脱石, 但不是纯钠蒙脱石, 经乙二醇饱和, 层间距增大到 1.7 nm , 则较接近蒙脱石 (montmorillonite- 1.4 nm), 结合元素分析结果, 对比标准图谱, 初步确定该蒙脱石的可能化学结构式为:

$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})$ 或 $\text{Na}_{0.3}\text{Mg}_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})$
为了区分伊利石、绿泥石、高岭石和蒙脱石, 将同一试样在 550°C 加热 2 h , 再作 X 射线衍射分析, 衍射结果表明, 1.7 nm 峰收缩到 0.98 nm , 且没有了 1.4 nm 左右的峰, 说明蒙脱石中无绿泥石。定向片上没有 $1.0, 0.5\text{ nm}$ 特征峰, 说明也无伊利石。但有少量高岭石 (特征峰为 0.7167 和 0.3576 nm)。

2.2 在蒙脱石类矿物的 X 射线衍射谱线中, 底面 (d_{001}) 反射的强度最大, 是鉴定蒙脱石类矿物最重要的特征之一, 自然界蒙脱石类矿物的 d_{001} 一般有以下变化:
可交换阳离子 Na^+ , Ca^{2+} 的 d_{001} 分别为 1.25 mm $\pm$, 1.55 nm $\pm$ 。
为了研究蒙脱石的片层结构及层间吸附和膨胀性能, 常将样品浸润在某种有机络合物溶液 (乙二醇及

甘油) 中, 因为有机物分子比水分子大, 所以使结构层间距增加。一般蒙脱石类矿物经乙二醇或甘油处理后, 其 d_{001} 面的数值分别增大到 1.70 nm $\pm$ 和 1.77 nm $\pm$, 而且各次级的底面反射有规律的出现, 线条也清楚, 强度也增加。从蒙脱石的自然定向片衍射图 1 和表 1 可以看出, 在 $d_{001}=1.2\sim 1.4\text{ nm}$ 有一大宽峰, 0.7 nm 峰很弱, 另外还有少量的石英峰 0.4251 nm 和 0.3343 nm , 仅此还不能下结论。经乙二醇饱和 7 h 后, 再作 X 射线衍射, 发现 $d_{001}=1.2\sim 1.4\text{ nm}$ 大宽峰消失, 而出现更强且比较窄的 1.7 nm 峰, 这就是蒙脱石层间吸附有机分子膨胀的结果, 由此可以说明, 蒙脱石的层间域在一定的条件下是可变的, 随着被吸附物质分子的大小而改变, 但这种变化是有限度的。

References

[1] Kreuter J. Nanoparticles as adjuvants for vaccine [J]. *Pharm Biotechnol*, 1995 (6): 463-472.
[2] Kreuter J. Nanoparticles and microparticles for drug and vaccine delivery [J]. *J Anat*, 1996, 189 (3): 503-505.
[3] Stieneker F, Kreuter J, Lower J, *et al.* High antibody titres in mice with polymethylmethacrylate nanoparticles as adjuvant for HIV vaccines [J]. *AIDS*, 1991, 5 (4): 431-435.

野罂粟采收期的研究

赵春颖*

(承德医学院中药研究所, 河北 承德 067000)

摘 要: 目的 研究不同采收期对野罂粟全草中野罂粟碱含量的影响, 为开发提供依据。方法 高效液相色谱法。色谱柱为 Shim-Pack CLC-ODS ($4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$), 流动相为甲醇-水-二乙胺 ($550: 450: 0.45$), 波长 261 nm , 外标法。结果 不同采收期野罂粟中野罂粟碱含量差异较明显, 其中 7、8 月份含量较高。结论 每年 7、8 月份采收野罂粟全草最适宜。
关键词: 野罂粟; 采收期; 野罂粟碱; 高效液相色谱
中图分类号: R282.4 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)03-0264-03

Studies on harvest period for *Papaver nudicaule*

ZHAO Chun-ying

(Institute of Chinese Materia Medica, Chengde Medical College, Chengde 067000, China)

Abstract Object To study the content of nudicauline in *Papaver nudicaule* L. from different harvest period, so as to provide the basis for development of the plant. **Methods** The nudicauline content in *P. nudicaule* was determined by HPLC with Shim-Pack CLC-ODS ($4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$), mobile phase was

* 收稿日期: 2002-08-28
基金项目: 国家生命中心“1035”工程中标课题
作者简介: 赵春颖, 女, 蒙古族, 河北省平泉县人, 助理研究员, 理学硕士, 1999年毕业于河北农业大学植物生理生化专业, 研究方向为中草药栽培与成分分析。 Tel (0314) 2064592-8248 或 (0314) 2069594