

• 药剂与工艺 •

金礞石炮制前后阳离子交换容量及交换性阳离子分析

黄楠, 郭啸, 王栋, 王益群, 王伯涛*

南京工业大学药学院, 江苏 南京 211816

摘要: **目的** 通过研究金礞石炮制前后阳离子交换容量(CEC)及交换性阳离子量的变化,揭示其与金礞石结构变化的关系,为探究金礞石的炮制作用提供科学依据。**方法** 对金礞石及其煅品进行阳离子交换试验,测定其 CEC,并以 ICP-AES 测定交换后溶液中各主要元素的量,比较炮制前后 CEC 及各元素交换量的变化。**结果** 金礞石炮制后 CEC 显著下降,蛭石层间各可交换性阳离子交换量降低,四面体及八面体阳离子交换量增加,金礞石炮制后交换性阳离子的组成显得更为均衡,且不同产地及来源的样品间差异显著减小。**结论** 金礞石炮制后层间自由水及部分结合水的脱失使得层间可交换性阳离子与结构层作用力增强,可交换性降低;部分结构羟基的脱失破坏了相应的八面体结构,其中的八面体阳离子因而具有可交换性;金礞石炮制后结构边缘及缺陷位置增多,在交换液的作用下易破键水解释放出大量的四面体及八面体阳离子。炮制对于缓和金礞石药性,提高金礞石药材整体质量,缩小产地差异对其药效的影响,增加用药的安全性、有效性具有重要意义。

关键词: 金礞石; 炮制; 阳离子交换容量; 交换性阳离子量; ICP-AES

中图分类号: R282.76; R283.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2012)11-2154-04

Cation exchange capacity and exchangeable cations amount of *Micae Lapis Aureus* before and after processing

HUANG Nan, GUO Xiao, WANG Dong, WANG Yi-qun, WANG Bo-tao

College of Pharmaceutical Sciences, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China

Abstract: Objective To research the changes of cation exchange capacity (CEC) and the amount of exchangeable cation (AEC) of *Micae Lapis Aureus* (MLA) before and after processing, and to observe the relationship between CEC changes and structure changes, which could provide the reference for MLA processing. **Methods** Cation exchanging test was used to determine the CEC and ICP-AES to observe the content of main elements after exchanging. CEC and AEC in MLA before and after processing were compared. **Results** The CEC reduced obviously and the AEC also decreased. The AEC of tetrahedron and octahedron increased. The composition of exchangeable cations was well-distributed after MLA processing and the differences among samples from different habitats decreased significantly. **Conclusion** The deletion of interlaminar free water and bound water after MLA processing could make the interaction between interlaminar exchangeable cations and structural layer increased, but the exchangeability reduced. The deletion of some structural hydroxyls could destroy the structure of corresponding octahedron thus causing cations exchangeable. The increases of the structure edges and the defective locations are beneficial to break the bond and promote the hydrolysis so as to release the tetrahedron and octahedron cations under the action of the exchanged fluids. In general, the processing could ease the property of MLA, improve its quality, decrease the effects of habitat difference on pharmacological efficacy, and increase safety and effectiveness.

Key words: *Micae Lapis Aureus* (MLA); processing; cation exchange capacity (CEC); amount of exchangeable cation (AEC); ICP-AES

金礞石 *Micae Lapis Aureus* (MLA) 是一味传统矿物药,具有坠痰下气、平肝镇惊的功效,多用于顽痰胶结、咳逆喘急、癫痫发狂、烦躁胸闷、惊风抽搐等症^[1],但脾胃虚弱者及孕妇忌服^[2]。临床上

收稿日期: 2012-03-20

基金项目: “十一五”国家支撑计划重点项目——我国当前急需建立和高的药品监督检验技术研究(2008BAI55B00)

作者简介: 黄楠, 硕士, 主要从事药物分析及质量研究。Tel: 13776506854 E-mail: ntnthn@126.com

*通讯作者 王伯涛 Tel: (025)58139416 E-mail: njutwb@163.com

网络出版时间: 2012-10-12 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20121012.1045.002.html>

以丸散入药为主,也可见于汤剂。自古便有“礞石……不煅则石质不化……故必用煅”^[3]的说法,因而所用多为炮制品,但其炮制作用机制尚未揭示。

金礞石是一种变质岩类蛭石片岩或水黑云母片岩,其中所共有的蛭石晶层结构与金礞石药性药效具有密切的关联,因此了解金礞石炮制前后蛭石晶层结构及性质的变化对于探究金礞石的炮制原理意义重大,进行阳离子交换容量及交换性阳离子分析正是基于这一思想。本实验的研究方法和思路可为矿物药的炮制机制^[4]研究提供参考。

1 仪器与材料

Optima 2000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);BT125D 型分析天平、PB—10 型 pH 计[赛多利斯科学仪器(北京)有限

公司];85—2 型磁力搅拌器(金坛市医疗器械厂);800 型离心沉淀器(上海手术器械十厂)。

ICP-AES 分析所用元素标准溶液规格及来源:Al (1 mg/mL, GSB04-1713-2004)、Ca (1 mg/mL, GSB04-1720-2004)、Fe (1 mg/mL, GSB04-1726-2004) 国家有色金属及电子材料分析测试中心, K [1 mg/mL, GSBG62011-90(1901)], Mg [1 mg/mL, GSBG62005-90(1201)] 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;所用水为娃哈哈纯净水,所用试剂均为分析纯,试液均按《中国药典》2010 年版中的方法配制。

金礞石 *Micae Lapis Aureus* 为市售品,经南京工业大学药学院王伯涛教授鉴定符合《中国药典》2010 年版中金礞石项下的规定,其来源及性状见表 1。

表 1 金礞石样品基源情况及矿物组成
Table 1 Sources of MLA and its mineral components

样品号	产地	基源及矿物组成
JC01	河南	蛭石化的黑云母片岩,矿物组成:蛭石化的黑云母为主,另有少量石英及白云母
JC03	山西	蛭石化的黑云母石英片岩,矿物组成:石英及蛭石化的黑云母为主,另有少量白云母
JC04	河南	蛭石化的黑云母片岩,矿物组成:基本为蛭石,另有极少量石英
JC07	河南	蛭石化的黑云母石英片岩,矿物组成:石英及蛭石化的黑云母为主,另有少量白云母及绿泥石化的黑云母
JC08	河南	蛭石化的黑云母片岩,矿物组成:主要为蛭石化的黑云母,其余为石英
JC09	山西	蛭石化的黑云母片岩,矿物组成:黑云母,蛭石,蛭石化的黑云母为主,另有少量石英

2 方法与结果

以氯化钙-甲醛法^[5]测定阳离子交换容量(cation exchange capacity, CEC),方法简便可靠,配合 ICP-AES 的使用即可测定交换出的各阳离子的量。

2.1 供试品的制备

取金礞石粗粉适量,充分混匀,取其中部分按《中国药典》2010 年版中金礞石项下所述炮制方法制备煅金礞石,剩余金礞石与煅品分别研细,即得。

2.2 CEC 的测定

2.2.1 溶液的制备

(1) 0.1 mol/L 氯化铵-50%乙醇溶液:称取氯化铵 28.6 g,加水 400 mL 使其溶解,再加无水乙醇 500 mL,搅拌均匀,滴加氨水调节 pH 值至 8.2,再加水至 1 000 mL,即得。

(2) 氯化钙-甲醛混合溶液:称取氯化钙 50 g,加甲醛溶液 50 mL 使其溶解,再加水 400 mL,以 0.05 mol/L 氢氧化钠试液调节 pH 值至 8.2,加水至 500 mL,即得。

2.2.2 测定方法 取供试品细粉 1.0 g,精密称定,

以 50%乙醇溶液 25 mL 洗涤后离心,弃去上清液,向残渣中加入 0.1 mol/L 氯化铵-50%乙醇溶液 50.0 mL,搅拌 30 min,离心,上清液取出备用,残渣用 90%乙醇溶液洗涤 2 次,每次 25 mL,离心弃去洗液,再向残渣中加入氯化钙-甲醛混合溶液 25 mL,摇匀,以 pH 计作指示,搅拌,以 0.05 mol/L 氢氧化钠滴定液滴至 pH 值刚过 8.2,并保持 30 s 即为终点。根据所耗氢氧化钠滴定液的体积,计算出供试品的 CEC (以一价阳离子 M^+ 计),结果见表 2。

$$CEC = 1\,000CV/m^{[6]}$$

CEC 为阳离子交换容量 ($\mu\text{mol/g}$), C 为氢氧化钠滴定液浓度 (mol/L), V 为所耗氢氧化钠滴定液的体积 (mL), m 为样品取样量 (g)

2.3 交换性阳离子的测定

精密吸取“2.2.2”项中上清液 25 mL,置 50 mL 量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,以 ICP-AES 法^[7]测定各主要阳离子的浓度,即为可交换性阳离子的量,结果见表 3。

ICP-AES 工作参数:仪器采用轴向方式观测,

射频功率 1 300 W, 辅助气体积流量 0.2 L/min, 雾化气体积流量 0.8 L/min, 等离子气体积流量 15 L/min。各元素分析线为 Al (396.153 nm)、Ca

(317.933 nm)、Fe (238.204 nm)、K (766.490 nm)、Mg (285.213 nm)。

2.4 结果分析

表 2 结果显示, 金礞石炮制后 CEC 显著下降, 平均仅为炮制前的 19%, 而 CEC 的变化也客观地反应了层间阳离子交换量的变化。但表 3 结果显示, 金礞石炮制后各主要金属离子的交换量或增或减, 与 CEC 的变化并不完全一致。这一差异与金礞石中上述金属元素存在的形式不同有关, 金礞石主要结构示意图见图 1。

金礞石中 CEC 是由层间可交换性阳离子与断面破键水解吸附阳离子共同贡献的, 前者的负电荷分布在蛭石晶层的层间和层面上, 由四面体及八面体中阳离子类质同像置换所引起; 后者的负电荷分布在结构层边缘断面上^[8]。金礞石炮制过程中, 蛭石层间自由水及部分以络离子形式存在的结合水脱失, 此外八面体结构羟基也发生部分脱失, 四面体结构也有部分遭到破坏。正是上述结构的变化导致了层间阳离子、八面体及四面体阳离子性质的变化。显然, 各主要离子交换量的变化反映了各层面负电荷的变化, 即结构的变化, 分析如下:

Ca^{2+} : 金礞石中 Ca^{2+} 存在于蛭石晶层层间, 以水合络离子形式存在, 为主要的可交换阳离子, 与其作用的负电荷分布在蛭石晶层的层间和层面上。炮制后由于水合络离子中部分结合水脱失, 层间负电荷减少, 使得阳离子与结构层作用力增强^[3], 导致可交换性降低, 因而 Ca^{2+} 等可交换性阳离子交换量显著下降。

Mg^{2+} : 金礞石中 Mg^{2+} 主要存在于三八面体中, 不具有可交换性; 少量存在于蛭石晶层层间, 具有

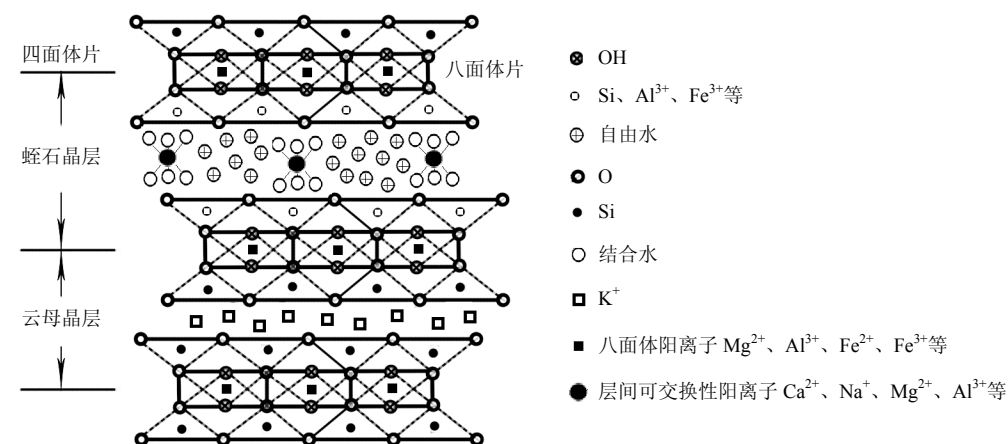


图 1 金礞石主要结构示意图

Fig. 1 Main structure of MLA

表 2 CEC 测定结果 ($n=2$)

Table 2 Determination of CEC ($n=2$)

样品	CEC / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		煅品 / 生品
	生品	煅品	
JC01	264	53	0.20
JC03	255	48	0.19
JC04	443	64	0.15
JC07	258	55	0.21
JC08	410	69	0.17
JC09	247	51	0.20

表 3 各供试品中主要可交换性阳离子的量 ($n=2$)

Table 3 Main AEC in each sample ($n=2$)

样 品		质量浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)				
		Al^{3+}	K^{+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{n+}
JC01	生品	0.17	0.84	2.59	11.73	—
	煅品	0.24	1.84	0.90	4.95	0.33
JC03	生品	0.17	0.50	0.73	7.95	—
	煅品	0.26	1.38	0.68	2.09	0.17
JC04	生品	0.09	0.41	4.54	28.49	—
	煅品	0.24	1.35	0.88	7.41	0.06
JC07	生品	0.03	0.68	0.70	6.26	—
	煅品	0.36	2.10	0.69	3.10	0.09
JC08	生品	0.13	0.93	7.68	18.42	—
	煅品	0.28	1.31	0.79	5.99	—
JC09	生品	0.11	0.37	0.05	7.98	—
	煅品	0.36	1.77	0.81	6.47	0.21

“—” 未检出; Fe^{n+} 包括 Fe^{2+} 、 Fe^{3+}

“—” undetected; Fe^{n+} represents Fe^{2+} and Fe^{3+}

可交换性。表3结果显示,不同金礞石样品炮制前 Mg^{2+} 交换量差异较大,炮制后则或增或减交换量趋于相近。这种样品间的差异是源于不同样品中蛭石晶层结构量的不同,各金礞石样品中 Mg^{2+} 量的X-射线荧光光谱(XRF)分析^[9]结果(以 MgO 计)分别为JC01 8.1%、JC03 7.4%、JC04 11.4%、JC07 8.1%、JC08 13.0%、JC09 8.0%。结果显示JC04、JC08样品中 Mg^{2+} 的量显著高于平均值,与表3中二者 Mg^{2+} 交换量显著高于其他样品的结果一致,说明JC04、JC08样品中含有较高量的层间 Mg^{2+} 。炮制前JC09样品的 Mg^{2+} 交换量远低于平均值,可见其层间 Mg^{2+} 的量亦极低。一方面,金礞石样品炮制后层间 Mg^{2+} 交换量亦显著降低;另一方面,三八面体中的 Mg^{2+} 由于部分结构羟基脱失导致结构破坏使其易被溶出;此外,金礞石炮制后结构边缘及缺陷位置增多,断面破键水解释放出的 Mg^{2+} 有所增加。正是上述3种因素的综合作用使得金礞石炮制后 Mg^{2+} 交换量呈现表3所示变化。

K^+ :金礞石中 K^+ 主要存在于云母层间,与结构层以离子键连接,不具有可交换性;少量存在于蛭石晶层层间。炮制后其交换量略有上升,说明在蛭石层间 K^+ 交换量降低的同时,由丰富的断面破键水解释放出的 K^+ 增加。

Fe^{n+} :金礞石中 Fe^{n+} 主要存在于三八面体(Fe^{2+})及二八面体(Fe^{3+})中,少量 Fe^{3+} 通过替代作用进入原硅氧四面体中,因此都不具有可交换性,炮制前 Fe^{n+} 交换量也证实了这一点;炮制后交换量微有增长主要是由部分八面体羟基的脱失以及边缘断面增多所导致。

Al^{3+} :金礞石中 Al^{3+} 主要存在于二八面体及四面体中,不具有可交换性;少量存在于蛭石晶层层间,炮制前金礞石中交换出的 Al^{3+} 即为层间 Al^{3+} 。炮制后层间 Al^{3+} 与其他蛭石层间阳离子一样,交换量出现显著下降;而结构层中的 Al^{3+} 同样由于部分八面体羟基的脱失以及边缘断面增多更多的被释放出来,并使得炮制后 Al^{3+} 交换量略有增加。

3 讨论

实验结果表明,金礞石炮制后CEC出现显著下降,各主要交换性阳离子的变化情况有所差异,导致上述结果的因素主要有以下3种,皆源自炮制后金礞石结构的变化。

其一,金礞石中与层间可交换性阳离子作用的负电荷分布在蛭石晶层的层间和层面上,炮制后水

合络离子中部分结合水的脱失导致层间负电荷减少,使得阳离子与结构层作用力增强^[8],导致其可交换性降低,故而金礞石炮制后层间可交换性阳离子交换量显著下降。

其二,金礞石中八面体阳离子由于八面体结构的束缚并不具有可交换性,但炮制过程中部分八面体结构羟基脱失,导致相应的八面体结构的破坏,其中的八面体阳离子因而易被交换进入溶液,使得金礞石炮制后八面体阳离子交换量增加。

其三,炮制使得金礞石结构层出现大量断裂,因而炮制后样品中结构边缘断面丰富,在交换液的作用下破键水解释放出大量的四面体及八面体阳离子,使得上述离子交换量增加。

在上述3种因素的作用下,金礞石炮制后释放出的交换性阳离子的种类增加,各离子间交换量的差距显著减小,交换性阳离子的组成显得更为均衡,这可能是人们认为炮制可缓和礞石峻猛药性的原因所在。此外由表2及表3可见,炮制后不同产地及来源的样品间CEC及可交换性阳离子交换量的差异显著减小,这对于提高金礞石药材整体质量,缩小产地差异对其药效的影响,增加用药的安全性、有效性具有重要意义。

参考文献

- [1] 中国药典[S].一部.2010.
- [2] 马清钧,王淑玲.临床实用中药学[M].南昌:江西科学技术出版社,2002.
- [3] 张伯龙问,唐容川答,黄杰熙评注.本草问答评注[M].太原:山西科学教育出版社,1991.
- [4] 余玖霞,陆兔林,毛春芹,等.白矾砂和紫矾砂及其炮制品中微量元素的测定[J].中草药,2012,43(2):270-274.
- [5] 彭同江,孙红娟,孙金梅,等.金云母-蛭石间层矿物阳离子交换容量的影响因素研究[J].矿物岩石,2009,29(1):14-19.
- [6] 梁成刚,苏海泉.膨润土CEC测试方法的研究[J].阴山学刊:自然科学版,1995,13(1):21-25.
- [7] 薛铮.ICP-AES法测定龟板中常量和微量元素[J].中草药,2009,40(1):73-74.
- [8] 冉红艳.尉犁水黑云母的间层结构和层间域性质研究[D].广州:中国科学院研究生院(广州地球化学研究所),2001.
- [9] 王栋,刘卉,王伯涛.金礞石人工胃液和水溶性浸出物及其主要元素分析[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(12):58-61.