

文章编号: 1000-6524(2001)04-0495-05

铜型蛭石抗菌剂中 Cu^{2+} 的赋存状态

李博文^{1,2}, 于淑会¹, 鲁安怀³, 万 朴⁴

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084; 3. 北京大学, 北京 100871; 4. 西南科技大学, 四川 绵阳 621002)

摘 要: 利用天然矿物蛭石的阳离子交换特点, 通过离子交换法将 Cu^{2+} 植入到蛭石中, 制得铜含量高达 5.5% (相当于蛭石阳离子交换容量的 80%)、具良好抗菌性能的铜型蛭石。经 XRD、TEM、AAS 分析, 结合晶胞参数及晶体化学式的计算, 铜型蛭石的 XRD 特征值更接近于标准的 Mg-蛭石, 这与 Cu^{2+} 与 Mg^{2+} 半径相近、电价相等的特点相符合。 Cu^{2+} 部分以水合物的形式存在于蛭石层间, 部分进入八面体中以六次配位的形式存在。铜型蛭石的 a_0 和 b_0 值无明显变化而 c_0 值略有减小, 这对于 Cu^{2+} 的稳定是有利的。上述各特点有利于铜型蛭石抗菌剂的稳定性和持久性。

关键词: 铜型蛭石; 抗菌剂; 铜离子

中图分类号: P578.963; TB33

文献标识码: A

金属离子抗菌剂, 是指以沸石、磷酸钙、硅藻土等矿物或陶瓷材料为基体, 植入或被覆银、铜、锌等具有抗菌性能的金属离子制成的一类抗菌材料。它克服了传统抗菌手段的诸多不足之处, 在抗菌持效性、化学稳定性、耐热性、安全性、防抗药性及广谱性等多方面表现优良, 可广泛用于各种工农业产品, 特别是日常生活用品的抗菌处理。这类材料的开发和研究, 对于保护和改善人类的健康环境非常有益^[1]。目前已研究的金属离子抗菌剂主要是各种载银抗菌剂。与银离子相比, 铜离子兼具抗细菌、抗真菌两种效果, 成本低廉, 又由于其半径小、电价高, 若将其载于无机材料基体中, 将具有比银离子更高的稳定性, 从而可以在一定程度上克服银系抗菌剂的缺点。

蛭石是结构单元层为 2:1 型、层间具有水分子及可交换性阳离子的层状铝硅酸盐矿物, 在自然界广泛存在, 并且具有较高的离子交换容量。蛭石属单斜晶系, 其主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Fe_2O_3 , 层间富含的 Mg^{2+} 的半径与 Cu^{2+} 极为相近^[2]。利用蛭石的离子交换性能, 通过人工方法对天然蛭石进行改性, 可获得含铜量高的铜型蛭石。业已证明, 这种蛭石具有优异的抗菌性能^[3]。

1 铜型蛭石抗菌剂的制备

天然蛭石晶体粗大, 需预先将其制成微粉, 然后采用水溶液离子交换法, 把抗菌性离子 Cu^{2+} 植入到蛭石层间, 制成蛭石作载体的铜型蛭石抗菌剂。

实验用样品为新疆库尔勒市且干布拉克蛭石。原样品为结晶块状, 加热后急剧膨胀并呈蓬松状。精选结晶好的块状蛭石, 经振动磨破碎, 过 200 目筛, 再用 QS50 气流粉碎机(上海化工机械三厂制造) 粉碎至 5 μm 以下, 用 JL 9200 激光粒度仪(山东建材学院制造) 测得超细粉末的平均粒度(d_{50}) 为 4.1 μm 。

将超细粉碎后的样品做 X 射线衍射分析。由衍射图谱(图 1) 可见, 样品为水金云母与蛭石的间层矿

收稿日期: 2001-07-03; 修订日期: 2001-09-21

作者简介: 李博文(1963-), 男, 副教授, 从事矿物材料专业研究。

物,在低角度区有水金云母的衍射峰出现(如 1.2 nm 及 1.0 nm 的峰值)。根据样品的化学成分,蛭石晶层中可交换性阳离子的种类主要有: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 。用醋酸铵(NH_4Ac)作为淋洗剂,以 NH_4^+ 与蛭石中的可交换阳离子进行交换反应,测得蛭石微粉的阳离子交换容量(CEC)为 104.63 mmol/100 g。

铜型蛭石抗菌剂制备的基本工艺流程如图 2。用原子吸收光谱法(AAS)测定离子交换前后溶液中 Cu^{2+} 的含量变化,即可计算出蛭石中的 Cu^{2+} 含量。经测定,铜型蛭石抗菌剂中 Cu 元素含量一般为 2.3% ~ 4.6%,最高可达 5.5%,相当于蛭石阳离子交换容量的 80%。

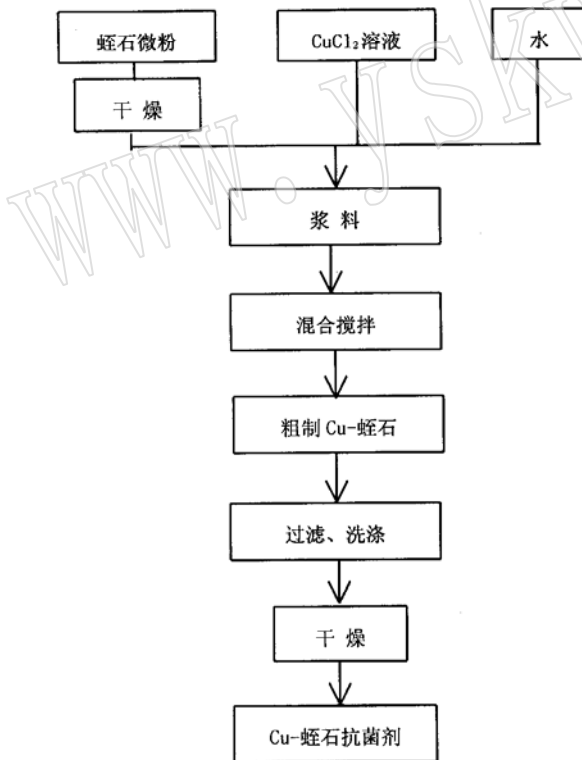


图 2 铜型蛭石抗菌剂的制备工艺

Fig. 2 Preparation process of Cu-vermiculite

图 4 所示。 Cu^{2+} 含量较高时,样品的衍射峰相对较低,且低角度区的 d_{001} (约为 1.40 nm)特征峰更加明显,将二者与离子交换前的蛭石(图 1)比较,这一点更明显。

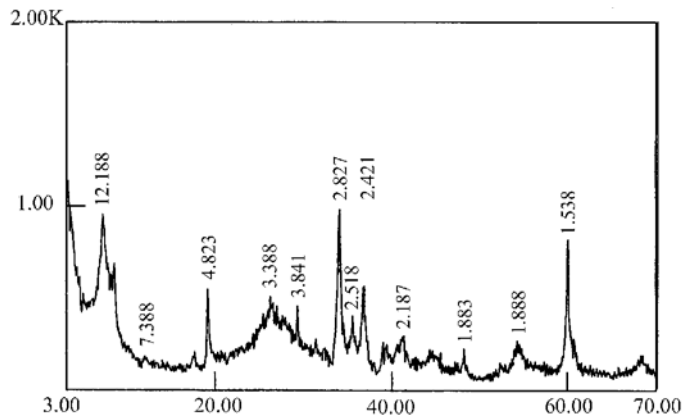


图 1 蛭石微粉的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of vermiculite micropowder
(D/Max-RC 衍射仪, $CuK\alpha_1$ 靶;扫描电压及电流为 50 kV 和 80 mA,扫描速度为 $8^\circ/\text{分}$,狭缝宽度为 $DS=RS=1^\circ, SS=0.15\text{ mm}$)

2 铜的赋存状态分析

经离子交换反应后,铜元素在铜型蛭石抗菌剂中可能的存在状态有以下几种:以独立氧化物形式吸附于蛭石晶体表面;以氯化物形式吸附于蛭石晶体表面;进入蛭石层间置换并占据层间 Mg^{2+} 等阳离子的位置;进入蛭石八面体层结构。

由化学分析得知, Cl^- 在铜型蛭石样品中的含量只有 0.049%,与 Cu^{2+} 的含量相比是极其微小的。所以在蛭石中以氯化物形式存在的 Cu 元素的量是非常小的。

2.1 铜型蛭石晶体表面的微形貌

用 HITACHI H-8100 型透射电镜观察,离子交换后的铜型蛭石颗粒形状不规则,表面较光滑。从放大至 300 K 倍的蛭石层片局部区域可以看出,其表面仍是均匀光滑的,未见有斑点存在,表明没有 CuO 的沉淀形成(图 3)。

2.2 X 射线衍射分析及晶胞参数

将离子交换后含 Cu^{2+} 分别为 3.8% 和 5.5% 的铜型蛭石做 X 射线衍射分析,结果如

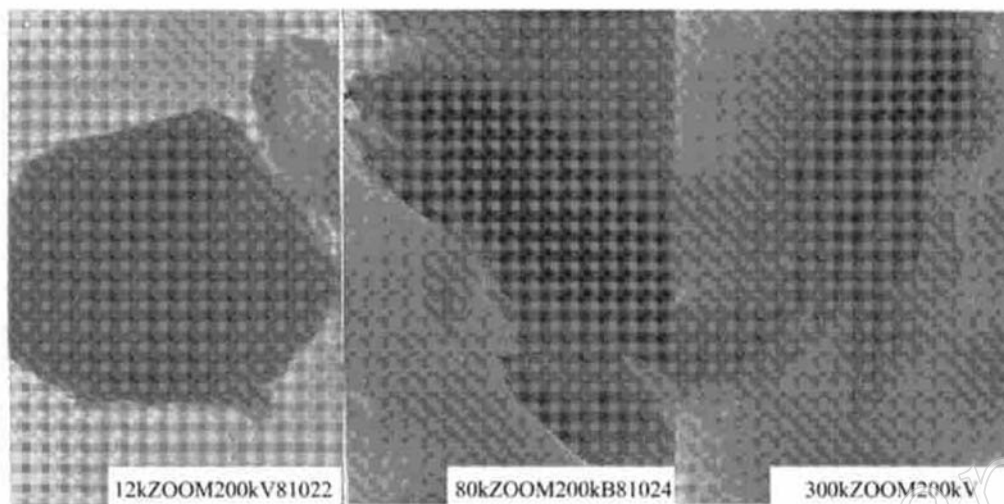


图 3 铜型蛭石的 TEM 形貌
Fig. 3 TEM photograph of Cu-vermiculite

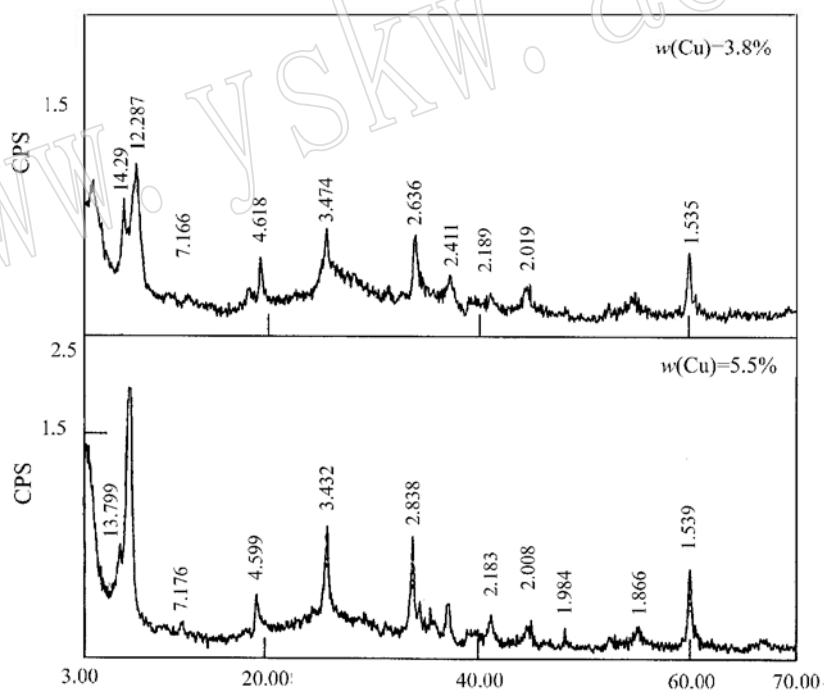


图 4 铜型蛭石抗菌剂的 X 衍射图谱
Fig. 4 XRD pattern of Cu-vermiculite

根据 X 射线衍射数据, 用 9214 程序计算出蛭石微粉 (Verm-1)、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 2 小时的蛭石微粉 (Verm-2)、离子交换后 Cu 含量 ($w_B/\%$) 分别为 3.8 (Cu-verm1) 和 5.5 (Cu-verm2) 的铜型蛭石的晶胞参数, 结果见表 1。离子交换反应前, 蛭石微粉的 (001) 特征峰强度弱, 没有表现出来; 而经过离子交换制成的铜型蛭石, 由于层间阳离子大部分已被铜离子置换, 其特征衍射峰更接近于经过镁化的标准 Mg-蛭石, (001)

峰较明显。这充分反映出 Mg^{2+} 与 Cu^{2+} 半径相近、电价相等、水合能亦相近的离子交换特征。与离子交换前的蛭石微粉相比,铜型蛭石的晶胞参数中, a_0 、 b_0 值无明显变化,但 c_0 值有所减小,其原因是蛭石层间水合半径大的 K^+ 、 Ca^{2+} 等被 Cu^{2+} 置换,导致层间距变小, c 轴相应减小。这一变化对于铜离子的稳定是有利的。但从总体看, Cu^{2+} 的交换作用并未对蛭石结构特征造成显著影响。

表1 蛭石微粉及铜型蛭石晶胞参数的计算

A

Table 1 Crystal parameters of vermiculite micropowders and Cu-vermiculites

d(00l)	Mg- verm	Verm- 1	Verm- 2	Cu- verm1	Cu- verm2
001	14.2			13.799	14.290
002	7.1	7.309	7.309	7.176	7.167
003	4.7	4.624	4.614	4.599	4.619
004	3.5	3.388	3.401	3.432	3.474
005		3.041	3.040		
006		2.518	2.521	2.636	2.635
007		2.187	2.181	2.186	2.189
060	1.528~ 1.54	1.538	1.539	1.539	1.535
a_0	5.35	5.241	5.336	5.235	5.200
b_0	9.25	9.230	9.234	9.234	9.238
c_0	28.90	28.669	28.639	28.520	28.532

蛭石的阳离子交换吸附可以发生在4个位置:四面体配位位置、八面体配位位置、层间域位置以及晶体外表面的断键位置^[4]。四面体配位位置的阳离子受到静电配位场强有力的束缚,被交换的难度最大。八面体配位位置的阳离子受到的束缚力次之,在一定的实验条件下可以发生同晶替代。层间阳离子与上下晶层是以静电力相互作用,但两者之间的静电引力并不很强。另外,结构单元之间会有静电斥力,当介质环境变化时,其层间域的阳离子易为其他阳离子所代替。此外,蛭石的外表面也具有阳离子交换吸附特性。由于其外表面多存在Si、Al、Fe的键价不饱和以及蛭石的多面体片的晶格歪斜、破损、错位等造成的电荷不平衡,从而吸附一定的离子以补偿,这些阳离子随介质的变化可以为同类离子所交换。但就总体而言,蛭石的阳离子交换主要是层间域或者是内表面的阳离子交换吸附,而外表面的阳离子交换吸附只占很少一部分,且容易解吸,一般可以忽略。

2.3 铜型蛭石样品的晶体化学式

云母类矿物晶体化学式的计算方法通常有两种。一种是以11(O)为基础的计算方法;另一种是以12(O,OH)为基础的计算方法。对于理想化学组分来说,两种方法的计算结果完全相同;但若在样品中存在 F^- 等代替 $(OH)^-$ 或层间含有不定水分子和可交换阳离子,二者所得出的结果会有一定的差别。

由于所研究的矿物样品层间含有吸附水和层间水,样品中吸附水和层间水的含量随环境温度和湿度的变化而产生一定的变化。此外,吸附水与层间水(甚至结构水)之间的失水温度很难找出一个明显的界限。因此,根据刘福生等的研究结果^[5],本文采用以22(O)为基础,参考能谱化学分析的数据,计算铜型蛭石的晶体化学式(表2-3)。

计算结果,铜型蛭石的晶体化学式为: $(K_{0.173}Na_{0.056}Ba_{0.010}Ca_{0.069}Cu_{0.316})_{0.624}\{(Mg_{2.480}Cu_{0.316}Fe^{3+}_{0.451}Fe^{2+}_{2.564}Ti^{4+}_{0.169}Mn_{0.003}Cr_{0.017})_{6.000}[Si_{6.172}Al_{1.752}Fe^{3+}_{0.076}O_{20}](OH)_4\}$ 。

由于能谱分析反映的仅是局部区域,故以上得出的晶体方程式只能说明微小区域的晶体化学特点。但计算结果表明, Cu^{2+} 除交换出层间大部分阳离子外,还占据了部分八面体位置。 Cu^{2+} 的配位数可能为4.6^[5]的配位特点,也从另一方面证明了这一点。铜型蛭石的抗菌性能,其效果主要由层间的 Cu^{2+} 决定。八面体中 Cu^{2+} 的存在,可以作为层间 Cu^{2+} 的供给源,有效地保证抗菌剂抗菌性能的稳定性和持久性。

表2 铜型蛭石晶体化学式的计算

Table 2 Calculation of the crystalline formula for Cu_vermiculite

组分	质量 $w_B/\%$	分子量	分子数	氧原子数 $\times 10\ 000$	阳离子元素的 原子数 $\times 10\ 000$	氧原子为 22 时 氧原子数比	氧原子为 22 时阳 离子元素的原子数
SiO_2	42.76	60.08	0.7117	14234	7117	12.3447	6.1724
Al_2O_3	10.30	101.96	0.1010	3030	2020	2.6278	1.7519
TiO_2	1.56	79.9	0.0195	390	195	0.3382	0.1691
Fe_2O_3	4.86	159.68	0.0304	912	608	0.7909	0.5273
FeO	21.24	71.84	0.2956	2956	2956	2.5636	2.5636
CuO	5.80	79.54	0.0729	729	729	0.6322	0.6322
MnO	0.03	70.94	0.0004	4	4	0.0034	0.0034
CaO	0.45	56.80	0.0079	79	79	0.0685	0.0685
Na_2O	0.20	61.98	0.0032	32	64	0.0278	0.0556
MgO	11.52	40.30	0.2859	2859	2859	2.4795	2.4795
K_2O	0.94	94.20	0.0100	100	200	0.0867	0.1734
BaO	0.19	153.33	0.0012	12	12	0.0104	0.0104
Cr_2O_3	0.15	151.99	0.0010	30	20	0.0260	0.0173
总和	100.00			25367	16863	22.00	14.6246

表3 铜型蛭石晶体化学式计算结果

Table 3 Crystal_chemical formula of Cu_vermiculite

离子位置	四面体	八面体	层间	电荷平衡	离子位置	四面体	八面体	层间	电荷平衡
Si^{4+}	6.172				Cu^{2+}		0.316	0.316	
Al^{3+}	1.752				Ca^{2+}			0.069	
Fe^{3+}	0.076	0.451			K^+			0.173	
Fe^{2+}		2.564			Na^+			0.056	
Cr^{3+}		0.017			Ba^{2+}			0.010	
Ti^{4+}		0.169			总和	8.000	6.000	0.624	
Mn^{2+}		0.003			电荷数	-1.828	0.806	1.019	-0.003
Mg^{2+}		2.480							

参考文献:

- [1] 王宁, 李博文, 李惠文, 等. 非金属矿物在抗菌材料中的应用[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 306~309.
- [2] Deer W A, Howie R A, Zussman J. An introduction to the rock-forming minerals(2nd edition)[M]. New York: Longman Group Limited, 1992: 377~381.
- [3] 于淑会. Cu-蛭石抗菌剂的制备工艺与性能研究[D]. 中国地质大学硕士学位论文, 2000.
- [4] 万朴, 彭同江. 超镁铁质岩建造中的镁质非金属矿物及成矿系列研究[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1996.
- [5] 刘福生. 河南灵宝-陕西潼关蛭石矿物学及酸处理研究[D]. 中国地质大学硕士学位论文, 1997.
- [6] 慈云祥, 周天译. 分析化学中的配位化合物[M]. 北京大学出版社, 1986, 60.

(下转第 503 页)(to be continued on p. 503)

(上接第 499 页)(Continued from p. 499)

Modes of Occurrence of Cu^{2+} in the Cu _vermiculite Antimicrobial Agent

LI Bo_wen^{1,2}, YU Shu_hui¹, LU An_huai³ and WAN Pu⁴

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Key National Laboratory on New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Peking University, Beijing 100871, China; 4. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China)

Abstract: The Cu _vermiculite, with 5.5% copper (equal to 80% CEC of vermiculite) and excellent antibacterial performance, was obtained by ion exchange method based on its specialty in cation exchange. On the basis of XRD, TEM and EDS analyses combined with calculation of crystalline parameters and crystal formula, the structure character of Cu _vermiculite was investigated. The similar atom radii and electrovalences of Cu^{2+} and Mg^{2+} suggest that the XRD character of Cu _vermiculite are close to that of standard Mg _vermiculite. A part of Cu^{2+} occupied the interlayer cation sites in the form of hydrate in vermiculite, whereas others turned into octahedral coordinate positions to replace Mg^{2+} . The values of a_0 and b_0 of the Cu _vermiculite crystal cell had no obvious change compared with that of vermiculite micropowder, but the c_0 value slightly decreased, which is desirable for the stabilization of the Cu^{2+} in Cu _vermiculite.

Key words: Cu _vermiculite; antibacterial agent; copper cation