

# X-射线粉末衍射 $K$ 值法对不同厂家滑石粉的纯度考察

戴苏云,王娜,谢梦雨,沈晓敏,王冰,李钢

(南京师范大学生命科学学院,分析测试中心,江苏 南京 210023)

**[摘要]** 本文从定性和定量两个方面对 4 个厂家滑石粉的纯度进行了考察. 首先通过 X-射线粉末衍射法(PXRD)、扫描电子显微镜(SEM)和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)对 4 个厂家的滑石粉进行了定性鉴定,然后利用 X-射线粉末衍射  $K$  值法计算出待测样品中滑石粉 $[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$ 的百分含量,进而推算出 Mg 元素的百分含量. 分析结果表明,4 个厂家滑石粉含量均大于 90%,Mg 的百分含量在 17.0%~19.5%,均符合中国药典的规定,其中 D 厂家滑石粉的纯度最高,质量更好,其余依次为 C、A、B. 本实验结果为生产企业根据实际需要选用滑石粉提供了参考数据.

**[关键词]** 滑石粉, X-射线粉末衍射法, 定性分析, 定量分析,  $K$  值法

**[中图分类号]** TG146 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2018)04-0102-06

## Study on the Purity of Talci Pulvis from Different Manufacturers Through $K$ -Value Method of PXRD

Dai Suyun, Wang Na, Xie Mengyu, Shen Xiaomin, Wang Bing, Li Gang

(School of Life Sciences, Nanjing Normal University, Test & Analysis Center, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** In this paper, we investigated the purity of Talci Pulvis from four manufacturers, both qualitatively and quantitatively. Firstly, the property of Talci Pulvis from four manufactures was investigated by PXRD, SEM and FT-IR, and percentage composition of talci and magnesium in Talci Pulvis were determined by  $K$ -Value method of PXRD. The results showed that Talci Pulvis from four manufactures, all conform to the rules, and the Talci Pulvis from D manufacturer has superior quality, which provides a reference for the production enterprises to select Talci Pulvis according to the actual needs.

**Key words:** Talci Pulvis, X-ray powder diffraction, qualitative analysis, quantitative analysis,  $K$ -Value method

滑石粉(Talci Pulvis)既是常用矿物中药,也是常用药用辅料,系滑石经精选净制、粉碎、干燥制成<sup>[1]</sup>. 滑石粉具有良好的润滑性、油脂吸附性、电绝缘性、耐热性等特点,被广泛应用于化妆品、医药和食品、涂料、造纸、塑料、橡胶、电缆、陶瓷、涂料、建材等领域. 医药中使用滑石粉多作为糖包衣辅料和常用外用中药的主药<sup>[2]</sup>. 滑石粉的主要成分为含水硅酸镁 $[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$ ,含镁(Mg)应为 17.0%~19.5%<sup>[1]</sup>. 每年,我国滑石的出口量相当大,大约在 62~65 万吨. 滑石粉在生产过程中,随产地不同常含有不同的杂质,同一产地的杂质的含量也可能差异很大,如石棉、二氧化硅、绿泥石等,世界卫生组织把石棉列为一类致癌物质,滑石粉中的石棉多为角闪石和蛇纹石<sup>[3-5]</sup>,它的存在将严重影响滑石粉的质量,因此,对滑石粉中石棉的鉴定、滑石含量的检测具有重要意义.

纯度测定通常有化学分析方法(GB/T15343-2012)、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体光谱法,这些方法只能进行指定元素含量的测定,无法鉴别或检测样品中滑石或其他化合物的含量. X 射线衍射法是测定物质组成和结构的主要分析手段,在岩石学和矿物学研究中被广泛应用<sup>[6-11]</sup>. 目前文献报道大都是滑石粉定性鉴定和分析,还没有滑石粉中滑石含量测定的要求及报道. 本文中我们首先用 X 射线衍射

收稿日期:2018-06-20.

基金项目:江苏省大型科学仪器设备共享服务平台资助(BZ201403).

通讯联系人:李钢,教授,研究方向:药物晶型结构的分析与研究. E-mail:40010@njnu.edu.cn;王冰,博士,高级实验师,研究方向:药物晶型结构的分析与研究. E-mail:40388@njnu.edu.cn

(XRD)物相分析法,结合红外光谱(FT-IR)和扫描电镜(SEM)对滑石粉进行了定性分析,然后用X射线衍射K值法测定滑石粉中滑石的含量<sup>[12]</sup>. 本课题根据2015版药典的要求<sup>[1]</sup>对4个厂家不同批次的滑石粉的滑石组成和含量进行了考察,该实验结果为生产企业的质量控制和安全使用提供了参考.

## 1 实验部分

### 1.1 K 值法原理

K 值法又称基体清洗法,优点是用样少,各相含量互不影响. 该法的基本原理是物质的衍射强度和参与衍射物质的质量分数成正比<sup>[13-15]</sup>. K 值法对试样进行定量分析时,某相的衍射线累积强度和试样中该相的含量满足公式如下:

$$X_a = \frac{1}{K_a} \frac{I_a(h_i k_i l_i)}{I_r(h_j k_j l_j)} \frac{W_r}{W_a} \quad (1)$$

$$K_a = \frac{I'_a(h_i k_i l_i)}{I'_r(h_j k_j l_j)} \frac{W_r}{W'_a} \quad (2)$$

式中,  $X_a$  为待测样品中  $a$  相的质量含量;  $K_a$  为比例常数. 对同一辐射,该常数与待测  $a$  相及参比物质有关;  $I_a(h_i k_i l_i)$  为待测样品加入参比物质后  $a$  相晶面的衍射线累积强度;  $I_r(h_j k_j l_j)$  为待测样品加入参比物质后参比物质晶面的衍射线累积强度;  $I'_a(h_i k_i l_i)$  为标准样品中  $a$  相晶面的衍射线累积强度;  $I'_r(h_j k_j l_j)$  为标准样品中参比物质晶面的衍射线累积强度;  $W_r$  为待测样品加入参比物质后,参比物质的重量;  $W_a$  为待测样品加入参比物质后,所取待测样品的重量;  $W'_r$  为标准样品中参比物质的重量;  $W'_a$  为标准样品中待测相粉末的重量.

本方法特点是通过先求  $K'_a$  值最后测定  $X_a$ .

### 1.2 实验仪器和实验材料

#### 1.2.1 实验仪器

D/max 2500VL/PC 型阳极转靶 X-射线衍射仪 (Rigaku, 日本); JSM-5610 扫描电镜 (JEOL, 日本); VERTEX70 型傅立叶变换红外光谱仪 (Bruker, 法国).

#### 1.2.2 实验材料

##### 1.2.2.1 滑石粉标准样品

选用精制提纯的滑石粉作为标准样品,该样品经过 X-射线衍射仪反复检测,并与 JCPDS 卡片进行对比,结果表明二者完全一致,且无其他化合物的衍射峰. 衍射图谱如图 1,标样与 JCPDS 卡片八强峰数据对比如表 1 所示.

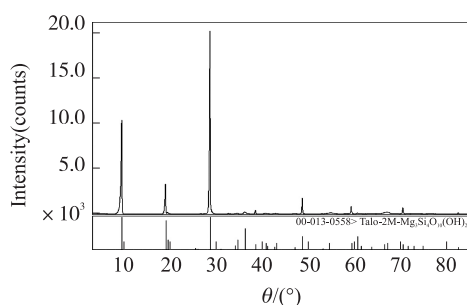


图 1 标样滑石粉的 X-射线衍射图

Fig. 1 The X-ray diffraction pattern of Talci Pulvis

表 1 标样滑石粉与 JCPDS 卡片比对

Table 1 The comparison of Talci Pulvis and JCPDS cards

序号	2θ 衍射角/(°)		d 值/Å	
	标样 Talci Pulvis	JCPDS#13-0558	标样 Talci Pulvis	JCPDS#13-0558
1	9.38	9.46	9.42	9.34
2	18.88	19.03	4.69	4.66
3	28.54	28.62	3.12	3.12
4	38.40	38.52	2.34	2.34
5	48.58	48.65	1.87	1.87
6	59.18	59.30	1.56	1.56
7	66.96	67.08	1.39	1.39
8	70.38	70.41	1.34	1.34

##### 1.2.2.2 参比物质

选取  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为参比物质,该样品经过 X-射线衍射仪反复检测,并与 JCPDS 卡片进行对比,结果表明二者完全一致,且无其他化合物的衍射峰. 衍射图谱如图 2,参比物质与 JCPDS 卡片八强峰数据对比如表 2.

表 2 参比物质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 JCPDS 卡片比对				
Table 2 The comparison of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and JCPDS cards				
序号	$2\theta$ 衍射角/( $^\circ$ )		$d$ 值/ $\text{\AA}$	
	参比物质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	JCPDS#10-0173	参比物质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	JCPDS#10-0173
1	25.50	25.58	3.49	3.48
2	35.08	35.14	2.55	2.55
3	37.70	37.78	2.38	2.38
4	43.30	43.36	2.09	2.09
5	52.50	52.55	1.74	1.74
6	57.47	57.52	1.60	1.60
7	66.48	66.54	1.40	1.40
8	68.16	68.19	1.37	1.37

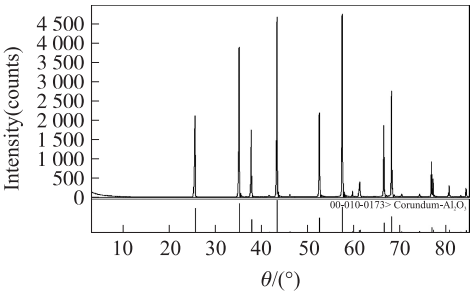


图 2 参比物质  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 X-射线衍射图

Fig. 2 The X-ray diffraction pattern of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

1.2.2.3 滑石粉待测样品

1.3 实验方法

1.3.1 定性鉴定

1.3.1.1 X-射线粉末衍射法(PXRD)

测定条件:管压 40 kV,管流 200 mA,Cu  $K\alpha$  辐射,石墨弯晶单色器,DS=SS=1 $^\circ$ ,RS=0.30 mm,扫描速度 10  $^\circ$ /min,步进间隔 0.02 $^\circ$ ,扫描范围( $2\theta$ )3 $^\circ$ ~85 $^\circ$ ,扫描方式为步进扫描.

1.3.1.2 扫描电子显微镜(SEM)

测定条件:分辨率 5  $\mu\text{m}$ ,加速电压 5 kV,加大倍率 400、5 000,样品台直径 30mm,分别取各滑石粉试样少量用导电胶把试样粘结在样品座上,进行镀膜处理后,置于扫描电镜中,观察它们的形态结构,并拍照.

1.3.1.3 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)

测定条件:扫描范围 4 000  $\text{cm}^{-1}$ ~400  $\text{cm}^{-1}$ ,RES(分辨率)4  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次,DTGS 检测器,制样方式为 KBr 压片法测定.

1.3.2 含量测定

1.3.2.1 K 值的测定

称取适量的滑石粉标准样品,于洁净干燥的玛瑙研钵中研磨,过 200 目筛,再称取等质量的参比物质  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,与滑石粉标准样品湿法混合<sup>[16]</sup>,静置.将混合好的样品放入样品架内,填实后用玻璃片轻压制片,用于测定.经 X-射线衍射仪对混合样品中滑石粉和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰扫描,计算特征峰强度,取 3 次特征峰强度平均值,并代入式(1),求出 K 值(K 值为常数).

1.3.2.2 滑石含量和 Mg 含量的测定

4 个厂家的滑石粉待测样品按 1.3.2.1 中的方法操作,分别与参比物质  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  混合均匀制样,经 X-射线衍射仪对混合样品中滑石粉和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰扫描,计算特征峰强度,取 3 次特征峰强度平均值,代入式(2),求出滑石的质量含量,再根据滑石的分子式计算出元素 Mg 的含量.

2 结果与讨论

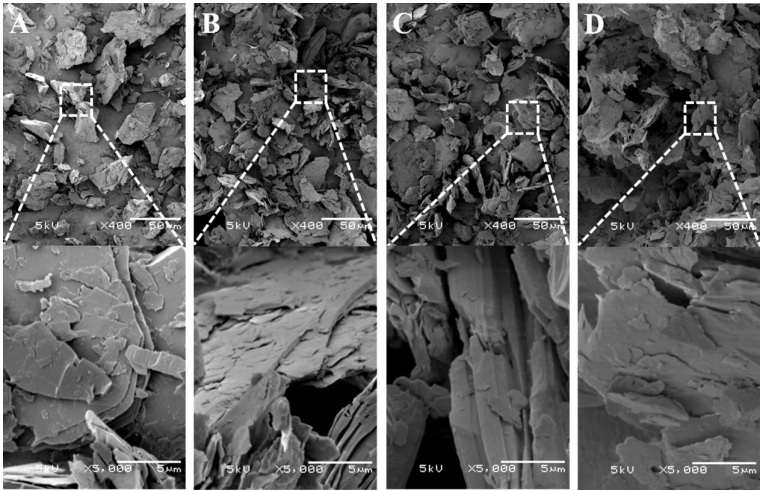
2.1 鉴定结果

2.1.1 X-射线粉末衍射法(PXRD)

图 3 上部(A,B,C,D)是不同厂家滑石粉的衍射图,下部是滑石粉和绿泥石的 JCPDS 卡片匹配图.从图上可以看出,这 4 个厂家滑石粉的特征峰与 JCPDS 卡片中的衍射数据基本一致,衍射角( $2\theta$ )分别在 9.46 $^\circ$ 、19.02 $^\circ$ 、28.62 $^\circ$ 、48.65 $^\circ$ 、59.30 $^\circ$ 和 70.41 $^\circ$ 处出现衍射峰,并且在(10.5 $^\circ$  $\pm$ 0.1 $^\circ$ )处均没有角闪石的特征峰存在,在(24.3 $^\circ$  $\pm$ 0.1 $^\circ$ )和(12.1 $^\circ$  $\pm$ 0.1 $^\circ$ )处均没有蛇纹石的特征峰存在,说明这 4 个厂家滑石粉都不含石棉,符合滑石粉鉴定标准<sup>[1]</sup>.从图中还可以看出,衍射角( $2\theta$ )分别在 6.10 $^\circ$ 、12.34 $^\circ$ 和 25.05 $^\circ$ 处的衍射峰是杂质绿泥石的特征峰,说明 4 个厂家的滑石粉样品中,均只含有滑石和绿泥石,未检出其他杂质.其中,D 厂家的衍射图与 JCPDS 卡片匹配图最接近,表明 D 厂家的滑石粉杂质含量最低,滑石含量最高.

2.1.2 扫描电子显微镜(SEM)

图4为不同厂家的滑石粉样品表面微形态.图A上半部分的测定条件是加速电压5 kV、分辨率50 μm,加大倍率400,样品呈现粒子状;下半部分是上半部分图中方块部分的放大图,测定条件是加速电压5 kV、分辨率5 μm,加大倍率5 000,样品呈现片块状.通过上下图,可以看出,该晶型有粒子状和片块状结构,并且有层纹.图B、C、D与A形貌相似.我们可以知道,这4个厂家的滑石粉形貌基本相同,都有明显层纹,为大小等的多层片状,极易剥离分层.



A:广西厂家;B:江苏厂家;C:广西厂家;D:山东厂家

图4 4个厂家滑石粉的SEM图

Fig.4 SEM images of the Talci Pulvis from four manufacturers

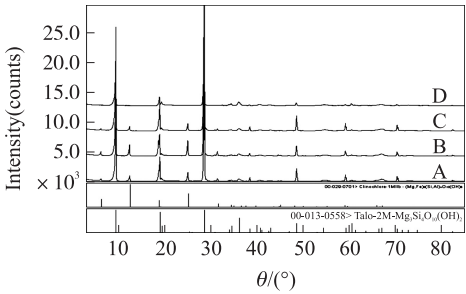
2.1.3 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)

图5为4个厂家滑石粉的红外光谱图,从图上可以看出,A、B、C和D4个厂家滑石粉在 $(3\,677\pm2)\,\text{cm}^{-1}$ 、 $(1\,018\pm2)\,\text{cm}^{-1}$ 和 $(669\pm2)\,\text{cm}^{-1}$ 出现了明显强吸收峰.在 $(3\,677\pm2)\,\text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰是羟基( $-\text{OH}$ )伸缩振动, $(1\,018\pm2)\,\text{cm}^{-1}$ 、 $(669\pm2)\,\text{cm}^{-1}$ 波数处的特征吸收峰是 $\text{SiO}_2^{[17]}$ ,说明这4个厂家的滑石粉均符合药典滑石粉鉴别标准<sup>[1]</sup>.

2.2 含量测定

2.2.1 *K*值的测定

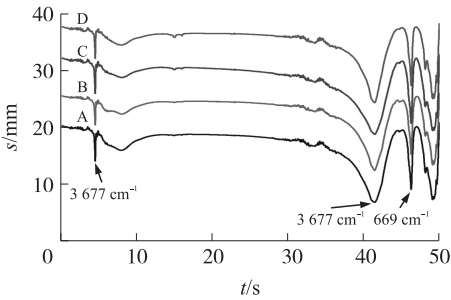
经X-射线衍射仪多次扫描,我们选取滑石粉的次强峰( $2\theta=9.38^\circ$ 、 $d=9.42\,\text{\AA}$ ),作为标准样品滑石粉的特征峰,选取 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的最强峰( $2\theta=57.47^\circ$ 、 $d=1.60\,\text{\AA}$ ),作为参比物质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰,计算出滑石粉标准样品中的滑石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰强度,并代入式(1),求出*K*值的平均值为3.815,其计算结果列于表4.



A:广西厂家;B:江苏厂家;C:广西厂家;D:山东厂家

图3 4个厂家滑石粉的X-射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the Talci Pulvis from four manufacturers



A:广西厂家;B:江苏厂家;C:广西厂家;D:山东厂家

图5 4个厂家滑石粉的红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectra of the Talci Pulvis from four manufacturers

表4 *K*值计算结果

Table 4 The result of *K*-Value

	$I_a(h_i k_i l_i)$	$I_r(h_j k_j l_j)$	$K_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}^{hsf}$	$\bar{K}$
1	138 033	36 842	3.737	3.815
2	137 616	35 282	3.900	
3	145 520	37 251	3.906	
4	127 383	34 361	3.707	



2.2.2 滑石含量和 Mg 含量的测定

4 个厂家的滑石粉待测样品分别与参比物质  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  混合均匀制样,经 X-射线衍射仪对混合样品中滑石粉和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰扫描,计算特征峰强度,取 3 次特征峰强度平均值,代入式(2),求出各厂家滑石粉中滑石的含量平均值列于表 5. 由表 5 可知,4 个厂家滑石粉中的滑石含量分别是 95.20%、91.74%、95.58%、97.20%,由图 5 可知,4 个厂家的滑石粉样品均只有滑石和绿泥石两相,由此得出各厂家绿泥石的含量分别是 4.80%、8.26%、4.42%、2.80%. 其中,D 厂家的滑石含量最高,杂质最少,该计算结果与定性分析中 X-射线衍射图 5 各相的衍射强度一致. 另外,各厂家滑石粉中 Mg 的含量都在 17.0%~19.5%,再一次说明 4 个厂家的滑石粉均符合鉴别标准<sup>[1]</sup>.

表 5 4 个厂家滑石粉中的滑石含量和 Mg 含量测定结果  
Table 5 Concentration of Talc and Magnesium in the montmorillonite from four manufacturers

厂家	滑石%	绿泥石%	镁%
A	95.20%	4.80%	18.14%
B	91.74%	8.26%	17.48%
C	95.58%	4.42%	18.21%
D	97.20%	2.80%	18.51%

注:A:广西厂家;B:江苏厂家;C:广西厂家;D:山东厂家.

3 讨论

本课题中,我们运用 X-射线衍射  $K$  值法测定滑石粉中滑石的含量.  $K$  值法通常选取标准样品和参比物质的最强峰作为特征峰进行计算,若最强峰有重叠,则选取次强峰. 本实验中,由于标准样品滑石粉的最强峰( $2\theta=28.54^\circ$ 、 $d=3.12\text{ \AA}$ )与参比物质  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的次强峰( $2\theta=25.50^\circ$ 、 $d=3.490\text{ \AA}$ )有重叠,所以我们选取滑石粉的次强峰( $2\theta=9.38^\circ$ 、 $d=9.42\text{ \AA}$ )作为标准样品滑石粉的特征峰,选取  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的最强峰( $2\theta=57.47^\circ$ 、 $d=1.60\text{ \AA}$ )作为参比物质  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征峰. 另外,在滑石含量的测定中,由于 4 个厂家的滑石粉滑石含量均很高,含量 90%以上,经多次实验比较,我们依旧按 1:1 混合滑石粉样品和参比物质  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  进行实验. 本实验中,由于绿泥石含量很低,计算 Mg 含量时,绿泥石中的 Mg 可以忽略.

传统的化学分析方法(GB/T15343-2012)、原子吸收光谱法等,这些方法只能进行指定元素含量的测定,无法鉴别或检测样品中滑石或其他化合物的含量,X-射线衍射  $K$  值法区别于传统的化学分析方法,可以用来测定物质组成和含量,从而对某个元素进行定量分析. 另外,在实验过程中,我们要准确称取样品,待测样品与参比物质湿法混合均匀,混合时间和研磨力度尽量保持一致;计算积分强度时,应尽量取峰宽一致,减少人为误差. X-射线衍射  $K$  值法操作简便、快速准确,可用于工厂的大批量分析工作.

滑石粉作为常用中药和药用辅料,生产过程中,其纯度主要受矿源质量的影响,现国家标准中,对于杂质矿物如石棉,及可能存在的有害元素(铅、铝、砷等)已经有了明确的要求. 但各个原料生产企业的提纯工艺水平参差不齐,各厂家间样品虽然都满足标准,杂质种类及含量也存在一定的差异. 通过以上综合考察,4 个厂家的滑石粉含量依次为 95.20%、91.74%、95.58%、97.20%,可以看出,D 厂家滑石粉的纯度最高,这为制剂生产企业根据不同的要求正确地选择滑石粉原料提供了科学依据.

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2015 年版四部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015.

[2] 张萍,肖新月,魏锋,等. 应用 ICP-AES 法分析不同产地滑石粉中元素构成的差异[J]. 药物分析杂志,2013,33(3): 428-434.

[3] 张婷,姜红,熊茜,等. 2015 年版《中国药典》新增药用辅料滑石粉的研究现状[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(19): 212-217.

[4] CRAMER D W, WELCH W R, BERKOWITZ R S, et al. Presence of talc in pelvic lymph nodes of a woman with ovarian cancer and long-term genital exposure to cosmetic talc[J]. Obstetrics & gynecology, 2007, 110(2): 498-501.

[5] 张萍,肖新月,石上梅,等. 滑石粉与石棉的微形态及元素构成的 SEM/EDS 微区分析[J]. 药物分析杂志,2012,32(3): 488-493.

[6] 李钢. 矿物中药禹粮石的 X 射线衍射分析[J]. 药物分析杂志,1991,11(1): 18-21.

[7] 赵景红,盛向军,陈新,等. 滑石粉的 X 射线衍射快速定性筛选方法[J]. 冶金分析,2013,33(9): 32-36.

[8] 庞小丽,刘晓晨,薛雍,等. 粉晶 X 射线衍射法在岩石学和矿物学研究中的应用[J]. 岩矿测试,2009,28(5): 452-456.

- [9] 廖立兵,李国武. X 射线衍射方法与应用[M]. 北京:地质出版社,2008.
- [10] 黄长高,李钢,郑海辉,等. 蒙脱石中  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  的定量分析[J]. 药物分析杂志,2009,29(2):265-268.
- [11] 邱晶波,沈晓敏,谢梦雨,等. X-射线粉末衍射法对不同厂家蒙脱石的纯度考察[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2016,39(3):102-105.
- [12] 李钢,金安定. 电池用 EMD 中不同晶型二氧化锰的定量相分析[J]. 电源技术,1994(1):25-27.
- [13] 李玉华. 用 X 射线  $K$  值法定量分析水泥物相[J]. 水泥工程,2001(3):34-38.
- [14] 伍月,刘欣,张波,等. X 射线粉晶衍射基体清洗法在矿物定量分析中的应用[J]. 地质与资源,2017,26(3):323-328.
- [15] 北京钢铁研究总院. 金属材料定量相分析:X 射线衍射  $K$  值法[M]. 北京:中国标准出版社,1986.
- [16] LUO C,ZHENG Y,XU Y,et al. Wet mixing combustion synthesis of CaO-based sorbents for high temperature cyclic  $\text{CO}_2$ , capture[J]. Chemical engineering,2015,267:111-116.
- [17] KILAND B R,URBAN M W,RYNTZ R A. Distribution of individual components in thermoplastic olefins:step-scan FI-IR photo a coustic phase analysis[J]. Polymer,2000,41(4):5197-1606.

[责任编辑:黄 敏]