

医药卫生

沸石止血剂附载金属离子筛选的实验研究

吕小星 陈绍宗 李学拥 李跃军 李望舟 李靖 蒋立

(第四军医大学唐都医院烧伤整形科, 西安 710038)

摘要 筛选沸石止血剂附载金属离子的种类及附载量, 将依据标准曲线合成的不同金属离子含量的5A沸石300℃下烘烤12 h, 去除沸石中的自由水和结合水后, 在湿度为0%的条件下, 利用微热量热仪测定其水合热。结果沸石附载 Ag^+ 后水合热可以降低到 $(396.873 \pm 5.712) \sim (598.399 \pm 6.377) \text{ J/g}$; 附载 Zn^{2+} 后可使水合热降低到 $(578.937 \pm 5.334) \sim (622.438 \pm 5.763) \text{ J/g}$; 双离子附载后可使水合热降低到 $(430.572 \pm 8.371) \sim (503.344 \pm 5.261) \text{ J/g}$ 。说明: ① Ag^+ 、 Zn^{2+} 附载均可以降低沸石的水合热, 且降低的程度与金属离子附载量密切相关; ②相同载量的银型沸石比锌型沸石可以降低更多的水合热; ③根据既能达到降低放热反应又节约的原则, 沸石止血剂中 Ag^+ 、 Zn^{2+} 的量以2% Ag^+ +8% Zn^{2+} 为最佳。

关键词 战伤 止血剂 沸石 金属离子 热损伤

中图法分类号 R973.1; **文献标志码** B

尽管现代战争的模式已经发生了很大的变化,但是在阵亡人员中因出血而死亡的比率仍未显著改变(50%)^[1]。所以未能控制的出血仍是战斗人员死亡的首要原因。沸石止血剂的止血能力已得到大多数学者的认同^[2,3]。但沸石止血剂在应用过程中会产生放热反应, 从而损伤创内组织。所以, 尽管美军在伊拉克和阿富汗战争中已对单兵装备了沸石止血剂(Quikclot), 但专家组仍然推荐在采取其他措施不能有效止血的情况下, 才使用沸石止血剂。为解决这一问题, 蒋立^[4]等对沸石附载了金属离子 Ag^+ 、 Zn^{2+} , 观察到附载金属离子后可以降低创面温度, 减轻副损伤, 但其未对附载 Ag^+ 、 Zn^{2+} 的量作进一步的筛查。本实验拟利用沸石附载金属离子后的水合热为指标, 筛选出沸石止血剂附载金属离子的最佳量。

1 仪器及试剂

硝酸银、硝酸锌(天津科密欧化学试剂有限公司, 分析纯); 5A沸石(国药集团化学试剂有限公

司, 球状, 粒径3—5 mm, 抗压强度20—80 N, 水吸附量 $\geq 21\%$); 火焰原子分光光度计(上海森谱科技有限公司); 微热量热仪(RD496—Ⅲ型, 绵阳热分析仪器有限公司); 恒温箱、量杯、去离子水、微型烧瓶、电子天平、烤箱、酒精喷灯, 研磨器等。

2 方法

- (1) 用量杯精确量取去离子水100 mL, 置于容量为1 000 mL之烧杯内;
- (2) 加热烧杯, 使其内水温为60℃;
- (3) 取硝酸银0.169 9 g加入烧杯, 使其完全溶解, 从而得到0.01 mol之硝酸银溶液;
- (4) 称取5A沸石10 g加入烧杯内的硝酸银溶液;
- (5) 将烧杯置于恒温箱内, 60℃, 3 h后取出;
- (6) 倒掉烧杯内之硝酸银溶液, 去离子水1 L/次冲洗载银之沸石, 共20次;
- (7) 将冲洗干净之5A沸石入烤箱350℃, 12 h后取出;
- (8) 将烘干之沸石用浓硝酸加热溶解后, 取溶解液上火焰原子分光光度计^[76], 测得其所含银离子

质量百分比;

(9) 重复上述步骤(1)—(8)其中步骤(3)的硝酸银溶液浓度分别为0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1 mol, 测得相应硝酸银浓度条件下5A沸石载银的质量百分比;

(10) 据步骤(9)之结果, 绘制5A沸石附载银离子的浓度标准曲线;

(11) 依以上步骤, 分别绘制出5A沸石附载锌及银锌双载的离子浓度标准曲线。

(12) 依据标准曲线分别制成载银0.5%、1%、2%、4%、8%; 载锌1%、2%、4%、8%; 1%载银+8%载锌、1%载银+10%载锌、2%载银+8%载锌、2%载银+10%载锌的5A沸石。

(13) 在电子天平上精确称取自制微型烧瓶的重量;

(14) 于微型小烧瓶内加入一定量之5A沸石(载银0.5%)后, 入350℃烤箱烘烤12 h;

(15) 烘烤完毕后取出立即入干燥箱称重(湿度0%), 计算出杯内5A沸石的重量, 称重完毕后将微型烧杯之杯柄在酒精喷灯上烧熔后闭合;

(16) 将闭合之微型烧杯上微热量热仪测定其水合热;

(17) 重复以上步骤, 分别测得1%、2%、4%、8%载银及空白沸石的水合热;

(18) 同法测定不同载锌及双金属离子的5A沸石的水合热。

3 结果

沸石附载 Ag^+ 后水合热可以降低到 $(396.873 \pm 5.712) \sim (598.399 \pm 6.377)$ J/g; 附载 Zn^{2+} 后可使水合热降低到 $(578.937 \pm 5.334) \sim (622.438 \pm 5.763)$ J/g; 双离子附载后可使水合热降低到 $(430.572 \pm 8.371) \sim (503.344 \pm 5.261)$ J/g。说明 Ag^+ 、 Zn^{2+} 附载均可以降低沸石的水合热, 且降低的程度与金属离子附载量密切相关; 对相同载量的银型沸石与锌型沸石作比较时发现银型沸石可以降低更多的水合热; 其中2% Ag^+ +8%

Zn^{2+} 的5A沸石、2% Ag^+ +10% Zn^{2+} 的5A沸石及4%载银沸石两两比较后, 其组间均无显著性差异。(见表1—表3)

表1 载银5A沸石的水合热

银含量/(wt:wt ⁻¹)	水合热/(J·g ⁻¹)
0	648.553 ± 7.662
0.5%	598.399 ± 6.377 ^a
1%	553.437 ± 8.376 ^a
2%	497.322 ± 5.339 ^a
4%	433.552 ± 7.613 ^a
8%	396.873 ± 5.712 ^a

a:与0%组相比 $P < 0.01$

表2 载锌沸石的水合热

锌含量/(wt:wt ⁻¹)	水合热/(J·g ⁻¹)
0	648.553 ± 7.662
1%	622.438 ± 5.763 ^a
2%	603.136 ± 6.793 ^a
4%	589.344 ± 8.377 ^a
8%	578.937 ± 5.334 ^a

a:与0%组相比 $P < 0.01$

表3 银、锌双载5A沸石的水合热

银含量/(wt:wt ⁻¹)	锌含量/(wt:wt ⁻¹)	水合热/(J·g ⁻¹)
0	0	648.553 ± 7.662
1%	8%	503.344 ± 5.261 ^a
1%	10%	497.123 ± 7.832 ^a
2%	8%	436.377 ± 5.373 ^a
2%	10%	430.572 ± 8.371 ^a

a:与0%组相比 $P < 0.01$

4 讨论

沸石最早由瑞典科学家Cronstedt于1756年在天然硅铝酸盐矿石中所发现, 由于其在灼烧时会出现沸腾现象, 故将希腊语中“沸腾”的字首Zeo和石头的字首Lite合并, 将其命名为Zeolite, 意即“沸腾的石头”。但在其后的100余年间, 科学家并未对其进行进一步的深入研究, 直至20世纪初McBain等提出分子筛的概念后, 沸石作为一种分子筛才逐渐被人们所认识和研究, 并在水净化, 建筑, 纺织

业,农业等方面得到了大量的研究和应用。尽管在对沸石的研究和应用过程中,已经发现沸石吸附水分子是一个释放能量的过程,可以使周围的水温度升高。但在建筑,水净化等行业中,对此并不关注,所以对沸石研究的热点仅在其分子组成、晶体的超微结构、吸附性能、离子交换性能等方面^[5,6],对沸石的水合热研究较少。

20世纪80年代,Francis X发现沸石具有止血功能。此后,许多学者^[2,3]对沸石的止血功能进行了研究。在研究过程中都描述了沸石止血过程中的放热反应对周围组织有损伤,但均未对止血过程中的放热量作精确测算。2003年,HasanB. Alam^[7]等在体外对沸石与不同比例的血混合后的致热温度做了研究,发现混合后的致热温度与混合比例密切相关,即血液与沸石的比率越大,致热温度越高(血液:沸石=0.2—2.0)。2006年,Todd J A,Ostomel^[8]等利用热重分析(thermogravimetric analysis TGA)、差示扫描量热法(differential scanning calorimetric,DSC)及热成像仪法对沸石附载不同种类金属离子后的水合热和沸石与水混合后的温度做了研究,发现附载银离子的5A沸石水合热降低最多。DSC是测量饱合水分子后的沸石在加热失水过程中所吸收的热量。从理论上讲,沸石的吸水放热量与沸石饱合水分子后的失水吸热量是相同的。DSC就是利用这一原理来测量沸石的水合热。但是,沸石饱合水分子后,其中所含的水分有3种形式,即自由水(附着水),吸附水,结构配位水,其中只有结合吸附水时才是放热反应,然而在加热失水的过程中(即DSC测试过程中)很难区分附着水,吸附水和结构配位水,所得结果存在较大误差,而且制样的标准也不易统一(即在什么程度下为沸石完全饱合水分不易确定)。本实验利用微热量热法进行沸石水

合热的测量。微热量热法是直接测量沸石吸附水分时的放热量,去除了自由水的影响,且微热量热仪的精度较高,测定结果精确,可靠。

本实验观察到沸石附载金属离子银、锌后均可降低其水合热,附载离子量愈大,水合热降低愈多,可能是附载金属离子后,减少或降低了沸石吸附水分的作用,使参与反应的水分子减少,放热量也相应减少。由于沸石的止血效果与沸石的吸附水分子的量呈正相关,此结果提示我们,作为止血剂的沸石附载金属离子的量需适度。

参 考 文 献

- Pusateri A E, Holcomb J B, Kheirabadi B S, et al. Ryan KL Making sense of the preclinical literature on advanced hemostatic products. *J Trauma*, 2006; 60(3): 674—682
- Alam H B, Uy G B, Miller D, et al. Comparative analysis of hemostatic agents in a swine model of lethal groin injury. *J Trauma*, 2003; 54: 1077—1082
- Pusateri A E, Delgado A V, Dick E J Jr, et al. Application of a granular mineral-based hemostatic agent (QuikClot) to reduce blood loss after grade V liver injury in swine. *J Trauma*, 2004; 57: 555—562
- Li J, Yan W, Jing L, et al. Addition of an alginate to a modified zeolite improves hemostatic performance in a swine model of lethal groin injury. *J Trauma*, 2009; 66(3): 612—620
- 王仰东,刘志成,袁晓红,等.淀粉作用下沸石晶体的链状组装.无机化学学报,2008;24(9):1485—1488
- 王洪水,乔学亮,王小健,等.高温对载银沸石抗菌性能的影响.硅酸盐学报,2006;34(2):171—174
- Alam H B, Chen Zheng, Jaskille PhD A, et al. Application of a zeolite hemostatic agent achieves 100% survival in a lethal model of complex groin injury in swine. *J trauma*, 2004; 57: 976—983
- Ostomel T A, Stoimenov P K, Holden P A. Host-guest composites for induced hemostasis and therapeutic healing in traumatic injuries. *J Thromb Thrombolysis*, 2006; 22: 55—67

(下转第4334页)

Optimization of Middle trough Baffle Ledge Based on ANSYS Workbench

ZHAO Jiang-hua, JU Peng, CHEN Ling-guo

(Sany Heavy Mining Equipment Co., Ltd, Shenyang 110027, P. R. China)

[Abstract] According to the process for the production of convex-concave ends local fracture, optimization is proposed. The conveyor middle trough of the improved for stress analysis, the correctness of the optimization program is theoretically proved. And the structure used in the production, for a long trouble-free. The correctness of the optimized program is proved by practice.

[Key words] middle trough optimization ANSYS Workbench

(上接第 4330 页)

An Experimental Study on Screening Metal Ion of Zeolite Hemostat

LÜ Xiao-xing, CHEN Shao-zong, LI Xue-yong, LI Yue-jun, LI Wang-zhou, LI Jing, JIANG Li

(Department of Plastics and Burns, Tangdu Hospital, Fourth Military Medical University, Xi'an 710038, P. R. China)

[Abstract] To find the optimal concentration of metal ion in the zeolite, the zeolites mixed with different concentration of metal ion were heated to 300°C and dehydrated completely, the enthalpy of hydration was determined with microcalorimeter. It is resulted that addition of Ag⁺ decreased the enthalpy of hydration to (396. 873 ± 5. 712) ~ (598. 399 ± 6. 377) J/g, addition of Zn²⁺ decreased the enthalpy of hydration to (578. 937 ± 5. 334) ~ (622. 438 ± 5. 763) J/g, while addition of Zn²⁺ and Ag⁺ decreased the enthalpy of hydration to (430. 572 ± 8. 371) ~ (503. 344 ± 5. 261) J/g. It is concluded that: ① These data indicated that addition of Ag⁺ or Zn²⁺ decrease the enthalpy of hydration, and this effect is proportional to the concentration of metal ion. ② Zeolite with Ag⁺ decrease the enthalpy of hydration more intensely than the one with same concentration of Zn²⁺. ③ For the purpose of minimal enthalpy of hydration, 2% Ag⁺ and 8% Zn²⁺ exchanged zeolite will be optimal choice.

[Key words] combat injury hemostat zeolite metal ion thermal injury