

② 11-15

几种硅藻土的表面电化学性质的研究

杨宇翔* 吴介达 黄忠良

(同济大学化学系, 上海 200092)

陈荣三[✓] 戴安邦

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

p 588.244

研究了浙江、吉林等地几种国内硅藻土的表面 ζ 电位与pH的关系曲线,测定了它们的等电点。其中吉林土等电点最小,表面酸强度最大。在所试条件下,浙江土和吉林土随着焙烧温度升高,等电点值增大,尿激酶吸附量随酸浓度增大而逐渐减小。而浙江土和酸洗浙江土在400℃时等电点最小,酸浓度最大,吉林土在400℃时比表面最大,三者对尿激酶吸附量也最大。酸洗后,浙江土等电点值增大,酸浓度则减小,尿激酶吸附量也相应减小。

关键词: 等电点 酸强度 硅藻土 尿激酶

硅藻土是海洋或湖泊中生长的硅藻类的残骸在水底沉积,经自然环境作用而逐渐形成的一种非金属矿物。硅藻土比表面大,孔隙率高,表面被大量硅羟基所覆盖,通常其颗粒表面带有负电荷,因此在水溶液中可用于吸附金属离子、有机化合物、高分子聚合物,还可用于吸附蛋白质^[1],包括尿激酶的提取。硅藻土的吸附性能与其等电点密切相关,而前人对此研究甚少。本文用微电泳法研究了浙江、吉林等地的硅藻土,从它们表面 ζ -pH曲线,求出等电点;研究了它们经焙烧、酸洗、熔剂焙烧的 ζ -pH曲线;等电点的变化与尿激酶饱和吸附量关系;讨论了等电点与硅藻体孔结构、表面羟基数、比表面之间的关系。

1 实验部分

1.1 等电点的测定

称取0.1g左右硅藻土加到100 ml $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl溶液中,用盐酸或NaOH溶液调节pH至所需值,立即置于D×D型微电泳仪中测定颗粒在电场中的电泳速度 $v(\mu/\text{s})$,并同时记录电场的电位梯度 $E(\text{V}/\text{cm})$,代入下式计算

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{e \cdot E} \times 300^2$$

η 为液体粘度系数($\text{Pa} \cdot \text{s}$), e 为水的介电常数。以pH为横坐标, ζ 电位(mV)为纵坐标作图,求出 ζ 电位为零时的pH,即为等电点(IEP)的数值。

1.2 表面硅羟基数的测定

* 收稿日期:1995-10-13, 收修改稿日期:1996-04-15。

国家自然科学基金资助课题。

通讯联系人。

第一作者:杨宇翔,男,31岁,副教授。研究方向:超细微粒。

将焙烧温度为 400、600、950 和 1150 °C 以及未经焙烧的浙江土,在温度为 100 °C 时真空干燥 4 h,以脱去表面吸附水,做差热-热重试验。

操作条件为:参比物 Al_2O_3 ,采用白金坩埚, Pt-PtRh 热电偶,样品重 10-15 mg,升温速度: $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,测重量程: 10 mV,记录纸速: $2\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

根据硅羟基缩合脱水量及其 BET 表面积,计算上述硅藻土中硅羟基数目。

1.3 尿激酶吸附量的测定

配制浓度为 400 iu/ml 的尿激酶溶液,分别取 25 ml 该溶液于 50 ml 锥形瓶中,依次加入 1.0~1.5 mg 的焙烧温度为 400、800、950、1150 °C 以及未经焙烧的浙江土、酸洗浙江土和吉林土,搅拌吸附 30 min,取上层清液,用生化分析法^[2]测定出清液中尿激酶平衡浓度 c (iu/ml),则平衡后,尿激酶吸附量 r (iu/mg) 为

$$r = (400 - c) \times 25 / m$$

上式中 m 为硅藻土的加入量 (mg)。

2 实验结果与讨论

2.1 硅藻土结构对表面酸强度和等电点的影响

根据 Iler 提出的理论,硅藻土表面的离子位置被认为是在其颗粒与水的界面上,带有正电荷离子、中性分子和带有负电荷离子的二维排列。硅藻土表面羟基在水溶液中部分离解为 $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ 和 H^+ ,等电点越低,其表面离解的 H^+ 越多,粒子的表面酸强度越高。

在不同 pH 条件下,吉林土、浙江土、云南土、广东土和硅胶的表面 ζ 电位很不相同(图 1)。从表面 ζ -pH 曲线可知,吉林土等电点为 1.84,浙江土为 1.93,云南土为 2.04,广东土为 2.04,硅胶为 2.70,可见吉林土表面酸强度最大。

硅藻土表面酸强度与其内孔表面每平方米羟基数目有关,而后者又与孔直径和比表面有关。孔直径越小,每平方米羟基基团数目越多,那么电离出 H^+ 也越多,酸强度也越强^[1]。

浙江土中硅藻体呈单节或双节圆筒体,圆筒体表面整齐地排列着微细孔,孔径为 115~147 nm 和 1.34~2.81 μm ;吉林土硅藻体呈

圆筛型,微细孔呈圆筒型,孔径为 50~700 nm,小于浙江土,因此易离解出 H^+ ,酸强度较大。云南土硅藻体呈圆筛型和椭圆型,前者微孔孔径为 150~300 nm 和 0.5~1.0 μm ,后者中间有

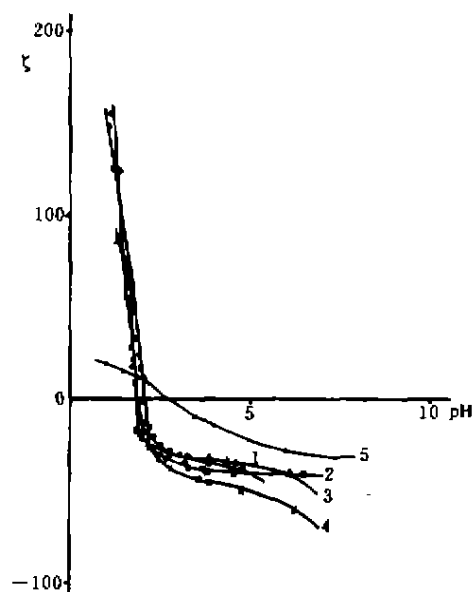
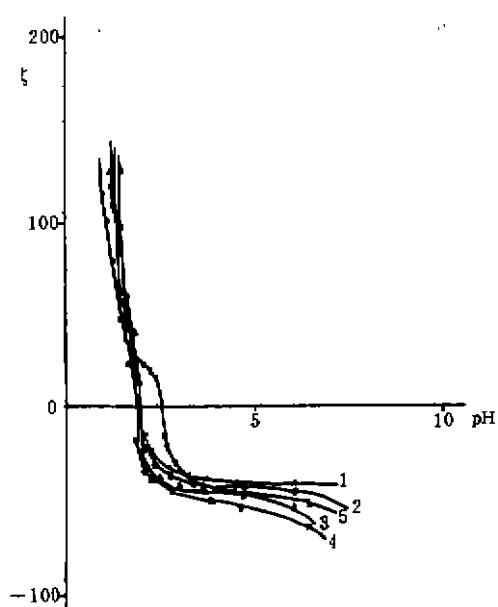


图 1 4 种硅藻土和硅胶的 ζ -pH 曲线

Fig. 1 ζ -pH curve of four kinds diatomites and silica gel

1. Jilin; 2. Zhejiang; 3. Guangdong; 4. Yunnan;
5. silica gel

图2 浙江硅藻土的 ζ -pH曲线Fig. 2 ζ -pH curve of Zhejiang diatomite

1. ambient temp.; 2. roasted at 400 °C;
3. roasted at 800 °C; 4. roasted at 950 °C;
5. roasted at 1150 °C

壳缝,壳缝左右排列着互相平行的细线条,细线条上整齐排列着许多微孔,孔径为10~20 nm,小于浙江土,但比表面(37.1 m²)小于浙江土(64.4 m²)^[6],因此酸强度小于浙江土。广东土硅藻体呈杆型和椭圆型,前者表面整齐排列着一排微孔,后者有沟壳缝,但无微孔,因此内表面积较小^[4],内孔表面每平方米羟基基团数目也较少,难离解出H⁺,酸强度也较小。

硅胶由于表面有双生的硅羟基(=Si(OH)₂),因而在水溶液中难离解出H⁺^[5],酸强度更小。

2.2 焙烧温度对表面酸强度、等电点的影响

硅藻土经焙烧后,比表面、孔结构均发生变化,见表1。硅藻土表面每平方米的羟基数也发生变化,其表面等电点、酸强度也随之发生变化。浙江土经400、800、950和1150 °C焙烧后,表面 ζ 电位随pH而变化(图2),从 ζ -pH曲线可知,它们的等电点依次为:1.85、1.97、1.96和2.52。因此,浙江土焙烧400 °C时,表面酸强度最高。

表1 浙江硅藻土的比表面和孔径

Table 1 Specific Surface and Pore Diameter of Zhejiang Diatomite

diatomite item	Zhejiang diatomite	Zhejiang diatomite roasted at 400 °C	Zhejiang diatomite roasted at 600 °C	Zhejiang diatomite roasted at 950 °C	Zhejiang diatomite roasted at 1150 °C
specific surface (m ² /g)	64.70	43.86	39.03	12.77	9.28
medium pore average diameter(μm)	2.0398	2.3712	9.0066	21.6409	0.0060
surface hydroxyl number (OH nm ⁻²)	4.2	6.0	2.2	0.5	0.06

这是由于,400 °C焙烧时,硅藻土微孔中有机质经燃烧而除去,微孔内表面每平方米羟基基团数目也增多(见表1),因此易离解出更多的H⁺。焙烧至600 °C以上时,中孔平均直径增大,比表面降低,其内孔表面每平方米羟基基团数降低,因此电离出H⁺也越少,表面酸强度随之降低。焙烧至950 °C以上时,有相当一部分细孔发生熔化,平均孔直径增大,表面每平方米的羟基基团减少,产生的H⁺也减少,焙烧至1150 °C时,硅藻体全部裂成碎片^[7],硅藻土颗粒之间发生熔结反应,表面羟基基团大幅度降低,产生H⁺相应更困难,表面酸强度更显降低。

吉林土和酸洗浙江土等电点随焙烧温度变化见表2。

表2 硅藻土的尿激酶吸附量和表面酸强度的关系

Table 2 Relationship between Adsorptive Urokinase Amount and Surface Acid Concentration of Diatomite

roasting temp. (°C)		room temp.	400	800	950	1150
Zhejiang diatomite	IEP	1.93	1.85	1.97	1.96	2.52
	acid concn.	0.108	0.119	0.104	0.104	0.055
	r(iu/mg)	760	2480	2370	500	51.6
Zhejiang diatomite with acid washing	IEP	2.40	1.92	1.95	2.01	2.19
	acid concn.	0.063	0.110	0.106	0.099	0.080
	r(iu/mg)	620	2600	1380	350	44.9
Jilin diatomite	IEP	1.84	1.94	2.01	2.08	2.10
	acid concn.	0.120	0.107	0.099	0.091	0.089
	r(iu/mg)	407	800	400	180	37.0

从表2可知,吉林土经800°C、950°C和1150°C焙烧后,它们的等电点分别为2.01、2.08和2.10,因此吉林土经高温焙烧后,表面酸强度逐渐降低,原因与浙江土相同。

2.3 酸洗对表面酸强度、等电点的影响

硅藻土经酸洗后,除去了内孔表面可溶性金属氧化物,使等电点、表面酸强度均发生改变。

在水溶液中,吸附于硅藻土表面的金属离子与硅羟基形成共价键^[1],促进了H⁺的离解,硅藻土经酸洗后,除去了部分金属离子,使硅羟基较未酸洗前难离解出H⁺,因此,等电点值增大,表面酸强度降低。其等电点为2.40,见表2。很明显,酸强度低于浙江土,与上述结论相符。

酸洗浙江土经400°C、800°C和1150°C焙烧后,它们的等电点分别为:1.92、1.95和2.19,其变化原因与未酸洗浙江土相同。

2.4 熔剂焙烧对表面酸强度、等电点的影响

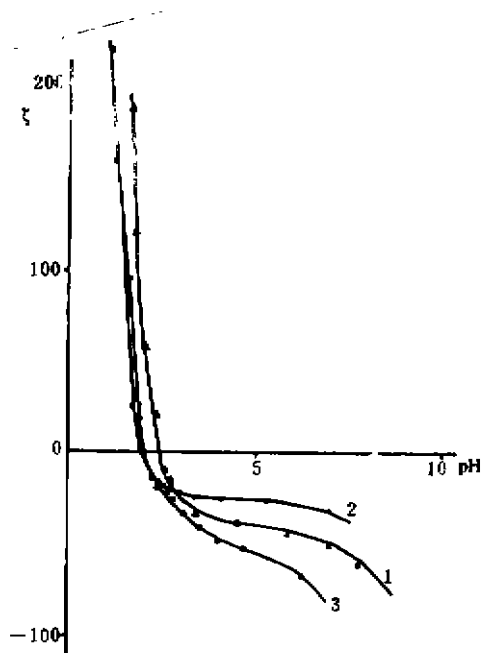
硅藻土经熔剂焙烧后,无定形二氧化硅转化为 α -方石英^[7],晶态 α -方石英表面硅氧离子为有序排列,键合较强,等电点仍维持在2左右。

精选浙江土、吉林土经熔剂焙烧后,表面 ζ 电位仍随pH改变而改变,见图3。从 ζ -pH图可知,浙江助熔土、吉林助熔土等电点分别为2.02和2.41,日本土也是由 α -方石英组成,其表面 ζ 电位也随pH变化而变化,等电点也为2.0,与上述助熔土等电点相近。

2.5 硅藻土在水溶液中表面酸强度、等电点对尿激酶吸附量的影响

目前在国内外常用硅藻土吸附提取尿激酶,故研究此课题具有十分重要的实际意义。

硅藻土在水溶液中,其表面 $\equiv\text{SiOH}$ 部分离解为 $\equiv\text{SiO}^-$ 与H⁺,并达到电离平衡,其平衡常数为K(pK即为等电点值),根据电离平衡计算出硅藻土表面酸强度,单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,见表2。

图3 熔剂焙烧后硅藻土的 ζ -pH曲线Fig. 3 ζ -pH curve of reflux calcinated diatomite

1. Jilin diatomite; 2. Zhejiang diatomite;
3. Japanese diatomite

实验 $\text{pH} = 6.6$ 时,尿激酶蛋白链中氨基酸以酸式电离形式存在,为 $\text{R}-\text{NH}_3^+$ 或 $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)^+$ 正极性基团。 SiO_2 表面均以 $=\text{SiO}^-$ 与这些正极性基团结合,且等电点值越小,酸强度越大,结合力越强,吸附量也越大^[4]。此外,尿激酶吸附量还与硅藻土的孔结构、比表面、吸附点数目以及尿激酶自身的构型有关。

浙江土 400℃ 焙烧时,等电点值最小,酸浓度最大,尿激酶吸附量也最大。400℃ 以上,等电点值逐渐增大,酸强度随之减小,尿激酶吸附量也减小,见表 2。

吉林土随着焙烧温度升高,等电点值逐渐升高,酸浓度随之减小,但尿激酶吸附量在 400℃ 时有一最大值,400℃ 以上则逐渐减小,见表 2。这是因为吉林土焙烧到 400℃ 时,比表面最大^[6],吸附量也大所造成的。

浙江土经酸洗后,等电点值增加,酸强度则减小,吸附量相应减小,400℃ 焙烧时,等电点最小,酸浓度最大,因此吸附量最大,与浙江土(未酸洗)类似。400℃ 以上时,等电点值增加,酸强度随之减小,尿激酶吸附量也减小(见表 2),产生原因与浙江土相同。

参 考 文 献

- [1] Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*. Wiley & Sons, New York, 1979, p664, p707.
- [2] 杨宇翔等,化学学报,1994,52(7),670.
- [3] 王果庭著,胶体稳定性,科学出版社,1990,21 页.
- [4] 杨宇翔等,化学学报,1996,54(1),57.
- [5] [B] 宇田重和等编,新 钧译,新型无机化合物,中国建筑出版社,1989,,210 页.
- [6] 杨宇翔等,南京大学学报(自然科学版),1991,27(4),706.
- [7] Yang Yuxiang et al *Silicates Industriels-Ceramic Science and Technology*. 1993.3-4,65(Belgium).
- [8] Yang Zhen et al *Metal Ions in Biology and Medicine*, Vol. 2, Eds. Ph. Collery. et al., John libbey Eurotext, Paris. 1992, pp. 333-337.

A STUDY ON SURFACE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SEVERAL DIATOMITES

Yang Yuxiang Wu Jieda Huang Zhongliang

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

Chen Rongsan Dai Anbang

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

In this paper, the curves of surface ζ potential versus pH for Zhejiang, Jilin and other several local diatomites were studied, and their isoelectrical point (IEP) values were determined. Among them, the acid strength of Jilin diatomite surface attained maximum value and IEP minimum, their acid strengths were concerned with the structure of diatom frustules. Under the experiment conditions, IEP value of Zhejiang and Jilin diatomite increased with roasting temperature, so that the capacity of adsorption of urokinase increased gradually according to the surface acid strength. When diatomite roasted at 400℃ their acid strength attained maximum value and IEP minimum, only did specific surface of Jilin diatomite attained maximum value, so their capacity of adsorption of urokinase attained maximum value, after diatomite was washed with acid, its IEP value increased, and acid strength decreased, the capacity of adsorption of urokinase also decreased accordingly.

Keywords, isoelectrical point acid strength diatomite urokinase