

## 用微电泳法研究改性硅藻土的表面性质

杨宇翔\* 王鹏\*\* 吴介达 郑笑旻

(同济大学化学系, 上海 200092)

陈荣三<sup>✓</sup> 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)

本文研究了浙江、吉林助熔土以及经有机胺、聚醇、有机阳离子、有机官能团和金属离子等改性的吉林助熔土的 $\zeta$ 电位-pH曲线, 测定了它们的等电点。研究发现硅藻土表面经不同有机官能团和金属离子处理后, 其等电点值及尿激酶吸附量等表面性质发生了明显变化。

关键词: 硅藻土 改性 等电点 尿激酶

吸附

微电泳法

## 0 引言

硅藻土表面为大量硅羟基所覆盖, 其吸附性能与硅藻土等电点密切相关。硅藻土表面经有机高分子或金属离子改性后, 其吸附性能发生变化。前人对此研究未见报道。本文用微电泳法研究了浙江、吉林助熔土及经聚乙二醇、十八胺、十六烷基铵、三甲基氯硅烷、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}$ 溶胶、 $\text{Zr}^{4+}$ 溶胶改性后的助熔土, 并从它们的表面 $\zeta$ 电位-pH曲线求出等电点。讨论了硅藻土表面性质、等电点与不同有机官能团和不同金属离子性质间的关系, 以及对尿激酶吸附量的影响。由于改性后的硅藻土表面带有多种官能团, 因而能使硅藻土的应用领域变得更加广泛。

## 1 实验

## 1.1 主要仪器

马福炉, pHs-2型酸度计, DXD型微电泳仪, PHI 5000 C型X光电子能谱仪(XPS:  $\text{AlK}\alpha$ , 工作真空度 $\leq 1 \times 10^{-7}$  Pa, 扫描能量 20 eV, 谱峰用  $\text{C}_{1s}$  284.6 eV 校准), 磁力搅拌器等。

## 1.2 实验方法及步骤

## 1.2.1 助熔土的制备

在精选的浙江或吉林硅藻土中, 分别各加入 5% 的  $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 于  $1000^\circ\text{C}$  下焙烧 2 h, 即得浙江或吉林助熔土。

收稿日期: 1996-12-20。 收修改稿日期: 1997-06-03。

国家自然科学基金资助课题。

\* 通讯联系人。

\* 盐城师专化学系。

第一作者: 杨宇翔, 男, 31岁, 副教授, 研究方向: 生物无机化学、超微粒粒。

### 1.2.2 硅藻土的表面改性

#### (1) 有机物改性

在吉林助熔土中分别加入聚乙二醇、十八胺和十六烷基三甲基铵盐,于马福炉中 50℃ 下焙烧 0.5 h。

在吉林助熔土中加入三甲氯硅烷,搅拌 1 h,过滤,用蒸馏水漂洗至中性。

#### (2) 金属离子改性

配制新鲜的锆胶、铝胶,分别将吉林助熔土加入其中,浸泡 2 h,滤去锆胶或铝胶,用蒸馏水漂洗至中性。

配制 CaCl<sub>2</sub> 稀溶液,将吉林助熔土浸泡其中,2 h 后滤去 CaCl<sub>2</sub> 溶液,漂洗至无 Cl<sup>-</sup> 为止。

将吉林助熔土与少量 CaO 混均后于 1000℃ 下焙烧 2 h。

### 1.2.3 等电点的测定

称取 0.1 g 左右上述助熔土或改性助熔土加到  $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 100 ml KCl 溶液中,用盐酸或 NaOH 溶液调节 pH 至所需值,置于 D×D 型微电泳仪中测量颗粒在电场中的电泳速度  $V$  (取三次测量的平均值),同时记录电场的电位梯度  $E$ ,代入下式:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta V}{\epsilon \cdot E} 300^2$$

式中:粘度  $\eta=0.8904$  厘泊,介电常数  $\epsilon=78.54$ 。以  $\zeta$  电位为纵坐标,pH 为横坐标作图,求出  $\zeta$  电位为零时的 pH,即为等电点(IEP)的数值。

### 1.2.4 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 该溶液置于三只 50 ml 锥形瓶中,依次加入 100 mg 的浙江、吉林助熔土和改性吉林助熔土,搅拌吸附 30 min,取上层清液,用生化分析法<sup>[1]</sup>测出尿激酶平衡浓度  $C$  (IU/ml),根据下式求出尿激酶的吸附量  $I$  (IU/mg):

$$I = (400 - C) \times 25 / m$$

式中  $m$  为硅藻土的加入量(mg)。

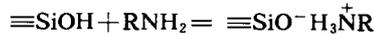
## 2 实验结果与讨论

### 2.1 熔剂焙烧对硅藻土表面酸强度、等电点的影响

浙江、吉林助熔土表面  $\zeta$  电位随 pH 变化情况见图 1。由图 1 可知,浙江、吉林助熔土的等电点分别为 2.02 和 2.41,而未经熔剂焙烧的浙江、吉林土的等电点分别为 1.93 和 1.84<sup>[2]</sup>。可见熔剂焙烧后,等电点值增加,表面酸强度降低。这是因为硅藻土经熔剂焙烧后,无定形 SiO<sub>2</sub> 转化为  $\alpha$ -方石英<sup>[3]</sup>,比表面降低,而  $\alpha$ -方石英表面硅氧离子为有序排列,键合较强,等电点维持在 2.00 左右。

### 2.2 有机物对硅藻土改性

由图 2 可知:(1)经聚乙二醇改性后的吉林助熔土的等电点为 2.30,而未改性的吉林助熔土的等电点为 2.41(见图 1)。等电点值减少,表面酸强度增加。这是由于聚乙二醇通过  $(-\text{CH}_2\text{CHO})_n$  基团与 SiOH 表面氢键键合吸附于 SiOH 表面<sup>[3]</sup>,使表面羟基数增加,离解出 H<sup>+</sup> 也增加。(2)经十八胺改性后的吉林助熔土,等电点为 9.46,很明显高于吉林助熔土,这是因为长链胺以铵离子吸附于硅藻土表面<sup>[4]</sup>,



使二氧化硅带负电荷。因此解离出的  $\text{H}^+$  减少, 显碱性。(3) 经十六烷基铵改性后的吉林助熔土表面  $\zeta$  在  $\text{pH} > 2.5$  时均  $> 7.5$ ,  $\text{pH} < 2.5$  时,  $\zeta$  随  $\text{pH}$  减小而增加, 这是由于  $\text{R}^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{R}$  为  $n \sim \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ) 上的正电荷部分被硅藻土表面  $\text{SiO}^-$  基团中和, 并吸附于硅藻土表面<sup>[3]</sup>, 从而使粒子始终带有正电荷。(4) 经三甲基氯硅烷改性后的吉林助熔土, 其表面  $\zeta$  电位在不同  $\text{pH}$  时均为零, 原因在于  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  与  $\text{SiOH}$  发生反应:

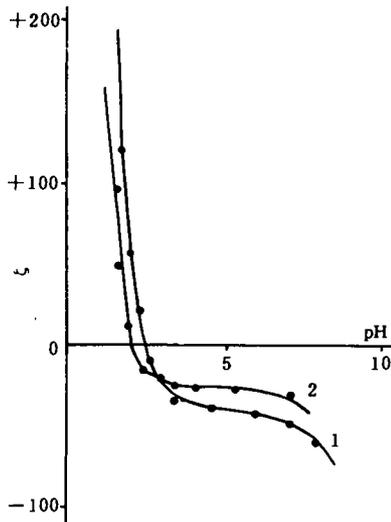


图 1 助熔硅藻土  $\zeta$ -pH 曲线

Fig. 1  $\zeta$ -pH curve of reflux calcinated diatomite  
1. Jiling diatomite; 2. Zhejiang diatomite  
IEP: 1. 2.41, 2. 2.02

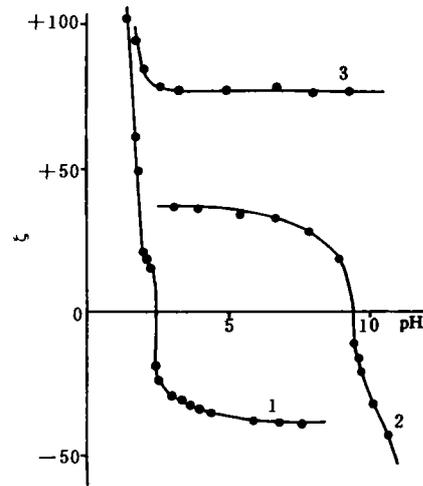


图 2 有机物改性硅藻土  $\zeta$ -pH 曲线

Fig. 2  $\zeta$ -pH curve of organic modified diatomite  
1. polyglycol 2. octadecyl amine  
3. dodecylamine hydrochloride  
IEP: 1. 2.30, 2. 9.46, 3. positive charged

粒子表面均被有机官能团  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  所覆盖, 故显中性。

### 2.3 金属离子改性

金属离子吸附于硅藻土表面, 发生下列反应:



$\text{M}^{y+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Zr}^{4+} \dots$ , 可见金属离子使粒子的表面性质发生改变。

吉林助熔土表面经  $\text{Ca}^{2+}$  处理后,  $\zeta$ -pH 图与未改性的  $\zeta$ -pH 图类似 (见图 1 和图 3), 等电点仍为 2.41。经光电子能谱测试, 没有检测到  $\text{Ca}^{2+}$ , 证明  $\text{Ca}^{2+}$  没有吸附于吉林助熔土表面, 这可能是助熔土对  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附与  $\text{pH}$  值有关, 而本实验中  $\text{pH}$  为 6.6, 此时吸附量为零的缘故。

吉林助熔土与  $\text{CaO}$  一起焙烧, 表面  $\zeta$  值  $\text{pH}$  发生变化, 等电点为 1.92 (见图 3), 经光电子能谱测试, 表面含钙 1.69% (见表 1)。

经  $\text{CaO}$  改性后的吉林助熔土, 在 350.60 和 346.80 eV 处有两个峰, 分别对应于钙的  $2P_{1/2}$  和

$2P_{3/2}$  特征峰, 这证明硅藻土表面吸附了钙, 同时置换出  $H^+$  [3],



因此等电点减小, 表面酸强度增强。

吉林助熔土经 Al 溶胶处理后, 表面  $\zeta$  随 pH 变化, 等电点为 7.50 (见图 4), 经光电子能谱测试, 表面铝含量为 26.01%, 未改性土 Al 含量仅为 6.43% (见表 1)。如图 5 所示, 未改性土在 73.70 eV 处有一弱峰, 为 Al  $2P_{1/2}$  特征峰, 而改性土在此处有一强峰。可见 Al 胶吸附于粒子表面。Al 胶中  $Al^{3+}$  以  $Al_13O_4(OH)_2(H_2O)_7$  形式存在, 它与粒子表面  $\equiv SiOH$  作用, 使表面电荷以正转为负 [4], 因此等电点值提高了。

吉林助熔土经  $Zr^{4+}$  改性后, 表面  $\zeta$  随 pH 发生改变, 等电点为 7.41 (见图 4), 经光电子

能谱测试, 表面含 Zr 20.02% (见表 1)。 $Zr^{4+}$  改性土在 185.00 和 182.60 eV 处有两个峰, 分别对应于 Zr  $3d_{3/2}$  和  $3d_{5/2}$  的特征峰, 这说明粒子表面上含有  $Zr^{4+}$ , 但  $Zr^{4+}$  易水解, 以多核 Zr(IV) 离子与粒子表面  $\equiv SiOH$  作用, 从而使表面电荷从正转为负 [4], 等电点值提高。

表 1 光电子能谱测定结果

Table 1 Analytical Results of XPS

sample	binding energy orbital	binding energy * $E_B$ (eV)	raw. area (CPS)	norm. area	atomic %	stoic
reflux calcinated Jiling diatomite	Al <sub>2p</sub>	73.8	189	27	6.43	1.00
	Si <sub>2p</sub>	102.5	3839	399	93.57	14.54
colloidal alumina modified diatomite	Al <sub>2p</sub>	73.70	1039	156	26.01	1.00
	Si <sub>2p</sub>	102.3	4266	444	73.99	2.84
CaO modified diatomite	Ca <sub>2p</sub>	346.80, 350.6	436	9	1.69	1.00
	Si <sub>2p</sub>	102.50	4818	501	98.31	58.16
colloidal Zr <sup>4+</sup> modified diatomite	Zr <sub>3d</sub>	182.60, 185.00	7876	109	20.02	1.00
	Si <sub>2p</sub>	102.80	4180	435	79.98	4.00

\* Took  $C_{1s} = 284.6$  eV as reference of electricity effect rectification.

Note: raw. area; scanning area; norm. area; normalization area; stoic; stoichiometry

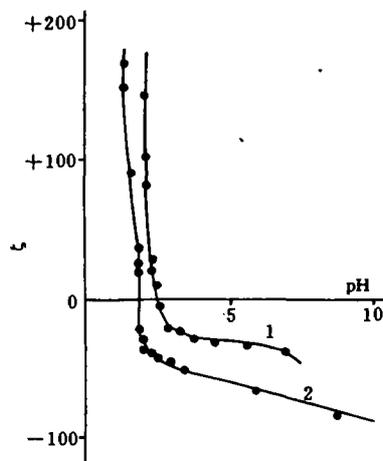


图 3  $Ca^{2+}$  改性硅藻与  $\zeta$ -pH 曲线

Fig. 3  $\zeta$ -pH curve of  $Ca^{2+}$  modified diatomite

1.  $Ca^{2+}$  2. CaO

IEP: 1. 2.41, 2. 1.92

#### 2.4 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

本文采用  $Ca^{2+}$ 、CaO、 $Zr^{4+}$  胶、Al 胶及有机物对吉林助熔土改性后, 尿激酶的吸附量发生变化的情况见表 2。助熔土经  $Ca^{2+}$  改性后, 等电点值未变 (见图 1 和图 3), 但表面增加了微量  $Ca^{2+}$  (XPS 检测不出), 对尿激酶起到“结合点”作用, 因此吸附量增加 (见表 2)。助熔土与 CaO 一起焙烧后, Ca 扩散到助熔土结构内部, 等电点值减小, 酸强度增加, 尿激酶吸附量增加 (见表

2)。助熔土经  $Zr^{4+}$  改性后,等电点值增加,由于  $Zr^{4+}$  对酶蛋白能起固定吸附作用<sup>[4]</sup>,因此对尿激酶同样也起到“结合点”作用,吸附量增加。助熔土经 Al 胶改性后,表面吸附了  $Al_3O_4(OH)_{24}(H_2O)_8$ ,等电点值虽增加,但多该  $Al(III)$  离子仍能对尿激酶起“结合点”作用,故吸附量增加。助熔土经聚乙二醇改性后,等电点值减小,酸强度提高,同时表面数也增加,对尿激酶吸附量也相应增加。助熔土经十八胺改性后,表面 NH 基团增加,等电值增加,NH 基团也能对尿激酶中 OH、NH 或 CO 基团键合,因此吸附量提高了。助熔土经十六烷基三甲基铵改性后,颗粒表面带正荷,与尿激酶中正极性基团有排斥使用,吸附量降低。助熔土经三甲基氯硅烷改性后,颗粒表面显电中性,尿激酶仍能以自身蛋白链构型吸附于其颗粒表面,故吸附量增加。

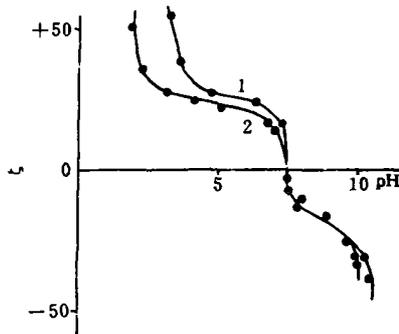


图 4 铝胶和锆胶改性硅藻土  $\zeta$ -pH 曲线  
Fig. 4  $\zeta$ -pH curve of colloidal aluminium oxide and  $Zr^{4+}$  modified diatomite  
1. colloidal aluminium oxide, 2. colloidal  $Zr^{4+}$   
IEP: 1. 7.50, 2. 7.41

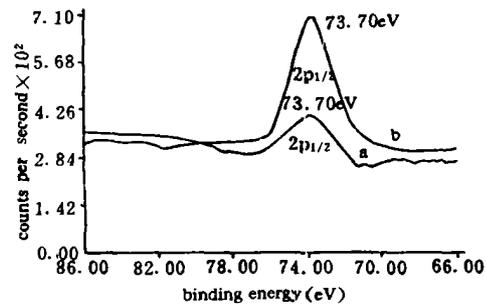


图 5 硅藻土的  $Al_{2p_{1/2}}$  的 XPS 谱  
Fig. 5 XPS peaks of  $2p_{1/2}$  for diatomite  
a. unmodified diatomite  
b. colloidal aluminium oxide modified diatomite

表 2 尿激酶饱和吸附量  $\Gamma$  与各种硅藻土的  $pK_{pzc}$  关系

Table 2 Relationship between Saturate Amount of Adsorption of Urokinase  $\Gamma$  and  $pK_{pzc}$  of Various Kinds of Diatomite

item	$Ca^{2+}$ modified diatomite	CaO modified diatomite	colloidal $Zr^{4+}$ modified diatomite	colloidal alumina modified diatomite	reflux calcinated Zhejiang diatomite	reflux calcinated Jiling diatomite
$pK_{pzc}$	2.41	1.92	7.41	7.50	2.02	2.41
$\Gamma$ (iu/mg)	31.8	30.4	37.1	35.9	25.0	29.5
item	polyglycol modified diatomite	octadecyl amine modified diatomite	dodecylamine hydrochloride modified diatomite	positive charged	trimethylchloro-silylane modified diatomite	electric neutral
$pK_{pzc}$	2.30	9.46	25.5			
$\Gamma$ (iu/mg)	37.6	33.8				36.2

由于本实验溶液  $pH=6.6$ ,此时尿激酶蛋白链中氨基酸以酸式电离形式存在,为  $NH_3^+-R'$  或  $(CH_3)_3-R''$  正极性基团。这些正极性基团与硅藻土表面的  $\equiv Si-O^-$  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<sup>[4]</sup>。此外,尿激酶的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<sup>[4]</sup>。

## 参 考 文 献

- [1] 杨宇翔等, 化学学报, 1994, 52(7).  
[2] 杨宇翔, 南京大学博士论文, 1991.  
[3] 杨宇翔等, 无机化学学报, 1996, 12, (4), 359.  
[4] Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*, John, Wiley & Sons; New York, 1979, p. 664, 704, 707.

## A STUDY ON SURFACE PROPERTY MODIFIED DIATOMITE BY MICROTELEVISION ELECTROPHORESIS METHOD

Yang Yuxiang Wang Peng Wu Jieda Zheng Fumin

(*Chemistry Department Tongji University, Shanghai, 200092*)

Chen Rongsan Dai Anbang

(*Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008*)

In this paper, the  $\zeta$ -pH curve of Zhejiang reflux diatomite, Jiling reflux diatomite and the Jiling reflux diatomite modified by organic amine, polyethylene, organocationic ions, organofunction group and metallic ion was studied, its isoelectrical point (IEP) was determined. The results showed; the surface properties of diatomite varied after modified; the reason for variation was concerned with different organofunction group and metallic ion. The relationship between the amount of adsorption of urokinase and IEP was also studied. The capacity of adsorption also varied with IEP value, after diatomite was modified.

**Keywords:** diatomite modification isoelectrical point urokinase