

文章编号: 1004-1656(2008)06-0671-04

聚醚砜超滤膜法纯化电泳用  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶王丽红<sup>1</sup>, 李德玲<sup>1</sup>, 姚亮<sup>2</sup>, 沈玉龙<sup>1</sup>, 杨振秀<sup>1,2</sup>

(1. 唐山师范学院化学系, 河北 唐山 063000;

2. 河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002)

**摘要:**  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的纯化是物理化学溶胶电泳实验中最大的难题, 因为传统的火胶棉半透膜渗析纯化法不仅费时费力, 而且成功率很低, 本文将新型的膜分离技术应用于溶胶的纯化, 提出了用自制的聚醚砜超滤膜纯化溶胶的方法, 实验结果表明, 此法不仅纯化效果好, 而且省时省力, 简单易行, 是替代传统方法的良好方法。

**关键词:** 聚醚砜超滤膜;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶纯化; 溶胶电泳

**中图分类号:** O658.64 **文献标识码:** A

制备  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶及采用电泳方法测定溶胶的电动电势  $\zeta$  是大学物理化学的经典实验, 实验中最大的难题是  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的纯化问题。在大多数实验教材中<sup>[1-4]</sup>, 提供的是传统的火胶棉半透膜渗析纯化法, 一般需要 1 周以上的的时间, 而且需 0.5 h 换 1 次蒸馏水, 不仅费时费力, 而且半透膜的制备成功率很低<sup>[5]</sup>。为解决这个问题, 高明国等<sup>[6]</sup> 提出了用电渗析法代替传统的半透膜法; 李远志<sup>[7]</sup> 提出了在乙醇或丙酮介质中用  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  制备氢氧化铁胶体粉末, 再由粉末溶解制溶胶的方法, 这些方法虽然对传统的半透膜法有所改进, 但是或多或少地存在一些问题, 比如电渗析法中使用的还是半透膜, 溶解粉末制备胶体时很难获得稳定且分散均匀的溶胶。为了彻底解决  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的纯化难题, 本文将新型的膜分离技术应用于  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的纯化, 提出用自制的聚醚砜超滤膜纯化  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的新方法。

膜分离是二十世纪七十年代发展起来的一门新型的分离技术, 其应用领域不断扩大<sup>[8]</sup>。按分离物质尺寸膜分离过程可分为微滤、超滤、纳滤、反渗透四大类, 超滤是介于微滤和纳滤之间的一种膜分离过程, 其分离原理通常理解为与膜孔径大小相关的筛分过程, 当液体混合物在一定压力下流经膜表面时, 小分子溶质透过膜, 而大分子物质

则被截留, 从而实现大、小分子的分离<sup>[9,10]</sup>。本文选用聚醚砜超滤膜纯化溶胶就是利用了超滤膜的筛分作用, 因为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的纯化是为了除去未水解的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cl}^-$ , 而溶胶粒子属于大分子,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cl}^-$  属于小分子, 当混合溶液通过膜面时, 溶胶被截留,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cl}^-$  透过膜进入滤液中, 从而使两者分离, 溶胶得到纯化。

## 1 实验

### 1.1 主要仪器和试剂

101—1AB 型电热鼓风干燥箱 (天津市泰斯特仪器有限公司); 超滤杯 (容积 300mL, 直径 80mm, 上海摩速科学器材有限公司); DYJ 型电泳实验装置 (南京桑力电子设备厂); 电导率仪 (上海雷磁仪器厂)。

聚醚砜 (巴斯夫 BASF 生产); 聚乙二醇 600 (PEG600, 天津市科密欧化学试剂开发中心); N, N-二甲基甲酰胺 (天津市光复精细化工研究所); 常用试剂如  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{KCl}$  等。

### 1.2 实验过程

1.2.1 制备聚醚砜超滤膜 采用溶胶-凝胶 (sol-gel) 相转化法制备超滤膜, 制膜液的配方采用本实验室的研究结果<sup>[11]</sup>, 制膜步骤如下:

收稿日期: 2007-09-03; 修回日期: 2007-12-01

基金项目: 河北省科学技术研究与发展计划项目 (07275113); 唐山师范学院科学研究基金项目 (06405)

联系人简介: 王丽红 (1971-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为高分子膜的制备和应用。Email: wli787@sohu.com

### (1) 配制膜液

制膜液由聚醚砜、PEG 600 和 N,N-二甲基甲酰胺组成,其中聚醚砜为成膜物,浓度 14%, PEG 600 为添加剂,浓度 7%, N,N-二甲基甲酰胺为溶剂。分别称取所需量的上述物质放入一洁净的磨口广口瓶中,盖好磨口盖,放入到鼓风干燥箱中,70℃ 溶解除泡 24h。

### (2) 制膜

将溶解好的制膜液从鼓风干燥箱中取出,放置至室温。然后将制膜液倒在一洁净干燥且平整光滑的玻璃板上,用一洁净干燥且光滑的玻璃棒将制膜液刮成厚度均匀的一薄层(膜液厚度用玻璃板两端固定直径为 100 $\mu\text{m}$  的光滑铜丝控制),蒸发 60s,然后立即将玻璃板放入事先准备好的水浴中凝固半小时,水浴温度为室温,此时玻璃板上的膜液薄层凝固为一张聚醚砜超滤膜。

#### 1.2.2 膜性能表征——纯水通量和截留率测定

在图 1 所示的超滤杯中测定膜的纯水通量和截留率,纯水通量用去离子水测定,截留率用牛血清白蛋白(BSA,分子量 67,000)测定,测定方法和计算公式参照文献<sup>[12]</sup>,每个性能平行测定三次,结果取平均。

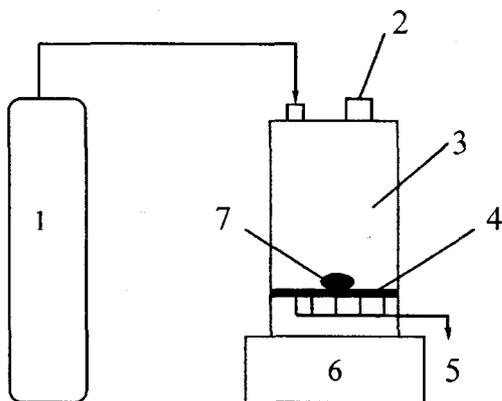


图 1 超滤膜过滤系统

Fig. 1 The ultrafiltration system using ultrafiltration membrane

- 1-氮气钢瓶;2-超滤杯进料口;3-超滤杯;  
4-聚醚砜超滤膜;5-滤液收集口;  
6-磁力搅拌器;7-磁力搅拌子

#### 1.2.3 $\text{FeCl}_3$ 水解制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶由  $\text{FeCl}_3$  水解生成,制备步骤参照文献<sup>[3]</sup>。由于  $\text{FeCl}_3$  水解反应是一可逆反应,所以制得的溶胶中含有大量的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cl}^-$ ,去除后才能进行溶胶电泳实验。

1.2.4 聚醚砜超滤膜纯化  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶 将 1.2.1 中制备好的聚醚砜超滤膜安装在图 1 所示

的超滤杯中,用图 1 所示的超滤膜过滤系统纯化溶胶。取 2.2.3 中制得的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶 100mL 从超滤杯进料口加入到超滤杯中,加 100mL 去离子水,拧紧进料口螺母,通氮气,压力 0.2MPa,开磁力搅拌。测定滤液的电导率,并取出 1mL 分别用 1%  $\text{AgNO}_3$  和 1%  $\text{KSCN}$  检验  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ,当超滤杯中的溶液体积不足 50mL 时,停止过滤,从进料口补充 150mL 去离子水,重复上面的步骤过滤,直至滤液的电导率值降至一稳定值,且检验不出  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$  为止。最后将纯化好的溶胶从进料口倒出,并用去离子水稀释至原始体积 100mL,此溶胶即可用于后续的电泳。

1.2.5  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶电泳 参照文献<sup>[3]</sup>中的电泳操作步骤,使用 1.2.4 中纯化的溶胶,进行电泳实验,以验证纯化的溶胶是否能满足电泳要求。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚醚砜超滤膜的纯水通量和截留率

在本文所述的制膜液组成和制膜条件下,制备的聚醚砜超滤膜纯水通量为 0.0707  $\text{mL} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , BSA 的截留率为 89.3%。表明此超滤膜性能较好,在较高的水通量下具有较高的截留率,完全可以用  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的纯化。

### 2.2 聚醚砜超滤膜纯化 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶

用本文所制的聚醚砜超滤膜纯化  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶,测定滤液的电导率并检验  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ,结果列于表 1。

表 1 纯化过程中滤液的测定结果  
Table 1 The analysis results of filtrate

过滤次数	滤液颜色	滤液电导率	$\text{Cl}^-$ 检验	$\text{Fe}^{3+}$ 检验
1	黄色	11.62ms/cm	白色沉淀	血红色
2	黄色	5.58 ms/cm	白色沉淀	血红色
3	淡黄色	2.64 ms/cm	白色沉淀	血红色
4	接近无色	1320 $\mu\text{s}$ /cm	白色沉淀	血红色
5	无色	455 $\mu\text{s}$ /cm	白色沉淀	无色
6	无色	194.6 $\mu\text{s}$ /cm	白色沉淀	无色
7	无色	102.6 $\mu\text{s}$ /cm	无沉淀	无色
8	无色	65.6 $\mu\text{s}$ /cm	无沉淀	无色
9	无色	44.6 $\mu\text{s}$ /cm	无沉淀	无色
10	无色	38.5 $\mu\text{s}$ /cm	无沉淀	无色

滤液的电导率随过滤次数的变化曲线示于图 2 中。由图可见,在前 4 次的过滤中电导率几乎成直线下降,在 4 次以后,电导率下降显著变缓,到第 6 次后,变化更加缓慢,到第 10 次时几乎等于去离子

水的电导率(去离子水的电导率为  $35.3 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),表明溶液中的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$  已经完全去除。这种变化趋势说明聚醚砜超滤膜的纯化效果非常显著,因为电导率值与溶液中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$  浓度一一对应,电导率值越大,溶液中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$  浓度越大,所以前4次的电导率变化越大,每次去除的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$  越多;到第4次以后,由于原溶液中的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$  浓度已经很小,所以滤液电导率变化不再显著。滤液颜色变化以及  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cl}^-$  的化学检验也进一步证明了聚醚砜超滤膜的纯化效果。由表1可知,滤液开始时为黄色,说明超滤膜截留了红棕色的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体离子,黄色的  $\text{Fe}^{3+}$  和无色的  $\text{Cl}^-$  则透过超滤膜进入到了滤液中,随着过滤次数的增加,  $\text{Fe}^{3+}$  浓度变小,黄色逐渐消失,到第5次时就已完全消失;在过滤到第5次时,滤液用化学分析法已检测不到  $\text{Fe}^{3+}$ ;过滤到第7次时已检测不到  $\text{Cl}^-$ ,此时的溶胶已经满足电泳要求。但是为了进一步将  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cl}^-$  去除干净,本文继续纯化,直到滤液电导率与去离子水的电导率相差不大,且不再变化为止。 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cl}^-$  的化学检验还表明  $\text{Fe}^{3+}$  的去除速率大于  $\text{Cl}^-$  的去除速率,这并不是因为超滤膜本身对  $\text{Fe}^{3+}$  的透过速率大于  $\text{Cl}^-$  的透过速率,而是因为胶体溶液中的  $\text{Cl}^-$  浓度大于  $\text{Fe}^{3+}$ ,导致  $\text{Cl}^-$  的去除时间大于  $\text{Fe}^{3+}$  的去除时间。在  $\text{Fe}^{3+}$  未水解形成

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  时,  $\text{Cl}^-$  浓度是  $\text{Fe}^{3+}$  浓度的3倍,当部分  $\text{Fe}^{3+}$  水解形成溶胶后,溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度远大于  $\text{Fe}^{3+}$  浓度的3倍,所以  $\text{Cl}^-$  的脱除效果滞后于  $\text{Fe}^{3+}$ 。

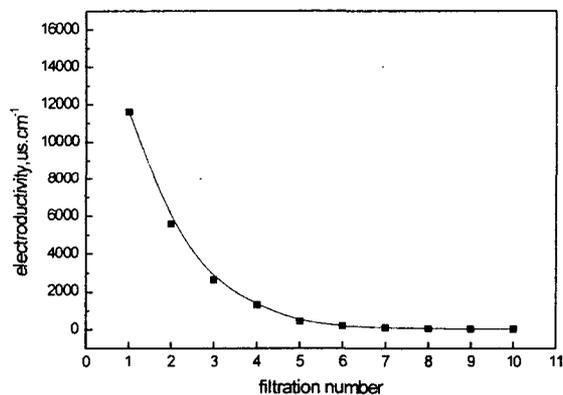


图2 滤液电导率随过滤次数的变化曲线

Fig. 2 The relation between the electrical conductivity of filtrate and the filtration time

### 3.3 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶电泳

用纯化好的溶胶做溶胶的电泳实验,取得了满意的效果,溶胶与  $\text{KCl}$  溶液界面清晰,溶胶移动速度均匀,电泳实验开始时和10min后的溶胶界面图示于图3中。电泳的结果进一步证明了本文的纯化效果。

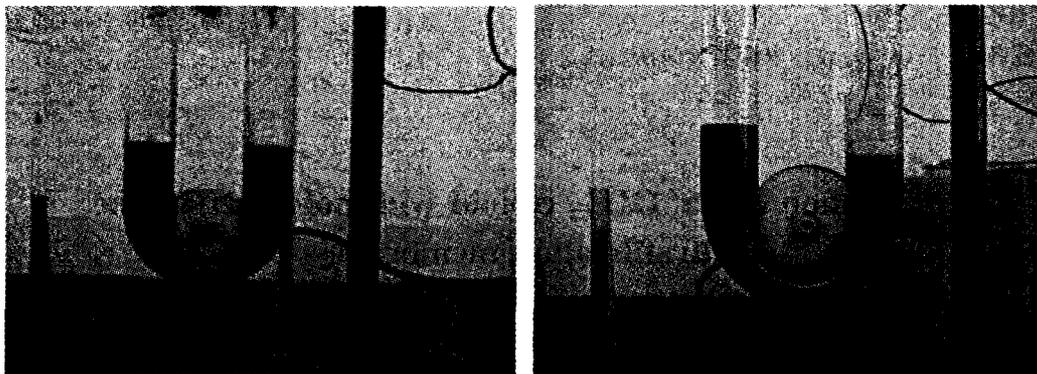


图3  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶电泳界面移动图

Fig. 3 The movement of the interface between the  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  colloid and the  $\text{KCl}$  solution

(a) 初始界面;(b)10min后的界面

### 2.4 聚醚砜超滤膜纯化法与半透膜渗析纯化法的比较

将本文的聚醚砜超滤膜纯化法与传统的半透膜渗析法比较可知,超滤膜纯化法优于传统的半透膜渗析法,是传统纯化方法的一种良好替代方法。首先,超滤膜纯化法完全克服了半透膜渗析法耗时长缺点。一般来说,半透膜渗析法纯化需要1周以上的时间,而且需0.5h换1次蒸馏

水,而从本文结果看,超滤膜纯化法达到相同的效果时只需七次过滤,共需2h左右,省时省力。其次,超滤膜的制膜成功率远远高于半透膜,本校学生的实验结果表明,用本文提供的制膜液配方和制膜条件,超滤膜的制备成功率在98%以上,而半透膜的成功率不超过30%,因为半透膜的制备用锥形瓶,所以制出的半透膜易漏、易断、厚度不均;而超滤膜用玻璃板,不仅形状简单,而且易于控制

厚度,不会出现断和漏的现象。再者,从操作上看,超滤在常温下进行,而半透膜为了提高交换速度,一般在 60℃ ~ 70℃ 之间,再加上不用频繁换水,所以超滤法更简单易行。

和半透膜法相比,超滤膜法唯一的缺点是需要超滤杯,但是超滤杯并不是超滤膜法的必备装置,可用简易的装置来代替,如用可换膜式的针头过滤器,此时的纯化装置只需一只一次性注射器和一只针头过滤器。

### 3 结论

从本文的实验结果和讨论可知,聚醚砜超滤

膜纯化  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的方法不仅省时省力,且简单易行,纯化效果好,是替代传统的火胶棉半透膜渗析法的良好方法。本方法已经在本校的学生实验中采用,取得了非常好的效果,因此希望本文的方法也能被兄弟院校采用,以解决电泳实验中的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶纯化难题。

#### 参考文献:

- [1] 孙尔康,徐维清,邱金恒. 物理化学实验[M]. 南京:南京大学出版社,2001,105.
- [2] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验(第4版)[M]. 北京:北京大学出版社,2003,139.
- [3] 东北师范大学. 物理化学实验[M]. 北京:高等教育出版社,1998,255.
- [4] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 北京:高等教育出版社,2000,391.
- [5] 黄桂萍,万东北,胡跃华.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶及其纯化半透膜制备的探讨[J]. 赣南师范学院学报,2003,(6):103-104.
- [6] 高明国,范国康.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体电泳实验的两则改进[J]. 太原科技,2003,(1):19-20.
- [7] 李远志. 在混合溶剂中制备氢氧化铁胶体[J]. 大学化学,1999,14(5):32.
- [8] 陈桂娥,魏永明,许振良,等. PSF/SPES 共混纤维中空超滤膜制备的研究[J]. 功能高分子学报,2005,18(3):425-429.
- [9] 王铮,张惠新. 聚砜中空纤维超滤膜的制备与应用[J]. 工程塑料应用,2002,30(8):32-36.
- [10] 秦建军,王正建,田燕,等. 聚砜中空纤维超滤膜制备条件的考察[J]. 水处理技术,1994,20(4):197-200.
- [11] 王克诚,王丽红,孟祥军,等. 聚醚砜超滤膜的制备工艺条件研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版),2006,19(3):327-336.

## Purification of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloid with polyethersulfone ultrafiltration membrane

WANG Li-hong<sup>1</sup>, LI De-ling<sup>1</sup>, YAO Liang<sup>2</sup>, SHEN Yu-long<sup>1</sup>, YANG Zhen-xiu<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, Tangshan Teachers' College, Tangshan 063000, China;  
2. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

**Abstract:** Purification of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  colloid is a problem in the physical chemistry experiments on colloid electrophoresis because the traditional purification method is not effective. The traditional purification is carried out with semi-permeable membrane. The process being time-consuming and strenuous, the succeed rate of membrane preparation being very low are the major defects of the traditional method. In this paper, a new method is proposed in order to solve the above problem. The purification is carried out with self-prepared polyethersulfone ultrafiltration membrane, which is an application of ultrafiltration technology. The experiment results show that this new method is effective, time-saving and convenient. Therefore, the new method is an ideal alternative to the traditional one.

**Key words:** polyethersulfone ultrafiltration membrane; purification of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  colloid; colloid electrophoresis

(责任编辑 李方)