

**WEI
KONG
LU
MO**

黄 策 夏其昌 等编

微孔滤膜及其应用

上海科学技术文献出版社

微孔滤膜及其应用

黄策 夏其昌 等编

*

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 7.125 字数 170,000

1980年12月第1版 1980年12月第1次印刷

印数: 1—2,200

书号: 15192·112 定价: 0.90 元

《科技新书目》177-127

前 言

以孔滤膜过滤技术是目前应用最广的一种分析分离颗粒物和细菌的方法。在工业发达的国家,从家庭生活到尖端空间工业,都在不同程度上应用这一技术。我国在这方面尚有相当大的差距。为了促进该项技术的广泛应用,宣传普及这方面的有关知识是很必要的。鉴于目前国内尚无此类公开出版的读物,我们组织编写了这本册子,本书内容以实际应用为主,对过滤理论不作深入讨论。材料主要来源于文献和近年的国际技术资料。可供从事该项技术工作的有关人员参考。

初稿完成后,由黄策,夏其昌两同志作了整理,以期减少重复,统一名词术语,相对平衡各章内容。由于编者水平有限,而该技术又是一个涉及面极广的技术,因此,在应用部分只能介一个主要方面的内容,其他方面只是概略一提。书中错误和之处,必不能免,望读者批评指正。

编 者

1980年6月

目 录

第一章 序言	(1)
第二章 微孔滤膜的品种和性能	(7)
一、微孔滤膜的性能和特点	(7)
二、微孔滤膜的材质和品种	(9)
1. 不同材质滤膜的特点	(9)
2. 特种滤膜	(10)
三、微孔滤膜的应用范围	(12)
四、微孔滤膜的孔径、孔径分布以及过滤可靠性问题	(15)
五、过滤系统的严密性检查	(20)
附: 超细玻璃纤维滤纸	(23)
第三章 微孔滤膜的制备	(27)
一、自然蒸发凝冻法	(27)
二、急速凝胶法	(29)
三、热凝胶法	(30)
四、溶胀取代法	(30)
五、溶出法	(31)
六、拉伸法	(31)
七、烧结法	(32)
八、粘结纤维膜	(32)
九、核径迹微孔滤膜	(33)
第四章 微孔滤膜的理化性能测定	(35)
一、一般性能测定	(35)

1. 气孔检查	(35)
2. 滤膜厚度测定	(35)
3. 流量测定(流速测定)	(36)
4. 孔隙率测定	(37)
5. 水萃取率测定	(38)
6. 折光率测定	(38)
二、滤膜孔径测定	(38)
1. 气泡法	(38)
2. 标准颗粒过滤法	(40)
3. 水流量计算法	(41)
4. 扫描电子显微镜法	(41)
5. 细菌过滤法	(41)
6. 气体流量法	(42)
7. 汞压入法	(44)
三、热稳定性及耐化学性测定	(46)
1. 耐温性能	(46)
2. 耐化学性	(46)
第五章 过滤设备 and 应用	(48)
一、滤器类型	(49)
1. 注射器用的过滤器	(49)
2. 加压式过滤器	(54)
3. 筒形过滤器	(57)
4. 实验室用各种过滤装置	(63)
5. 其他类型过滤器	(69)
二、过滤操作和注意事项	(69)
1. 滤膜的支撑和滤器的密封	(69)
2. 滤膜的润湿	(70)
3. 过滤速度	(71)
4. 过滤系统的清洗	(71)

5. 过滤系统的消毒·····	(73)
6. 串滤(迭滤)技术·····	(74)
第六章 微孔滤膜在临床治疗和化验中的应用·····	(76)
一、眼疗和眼科手术·····	(77)
二、注射液的净化处理·····	(80)
1. 静脉注射液及添加剂·····	(80)
2. 超级营养补液·····	(82)
3. 鞘内注射液·····	(83)
三、化验诊断·····	(83)
四、脱敏制剂的净化·····	(84)
五、器官创面清洗液的净化·····	(85)
1. 离体器官的保存·····	(85)
2. 器官和创伤口的冲洗·····	(86)
六、透析系统的净化·····	(87)
七、医院无菌水的制备和环境的净化·····	(88)
第七章 微孔滤膜在生物化学中的应用·····	(90)
一、绝对过滤收集沉淀·····	(91)
1. 溶液的澄清·····	(91)
2. 酶活性的测定·····	(93)
3. 细菌生长过程中更换培养基·····	(93)
4. 转移研究·····	(94)
5. 受体结合研究·····	(94)
二、结合测定·····	(95)
1. cAMP 饱和分析法和放射免疫法·····	(96)
2. DNA-RNA 杂交检定·····	(97)
3. 测定蛋白质结合的 DNA 和监测受体的纯化·····	(98)
4. 测定 mRNA 和纯化 mRNA·····	(99)
5. 纯化共价封闭的环状 DNA·····	(100)

三、其他方面的应用	(101)
1. 液闪测定	(101)
2. 放射性示踪物的超净	(102)
3. 电泳	(102)
4. 微量化学分析	(103)
第八章 微孔滤膜在微生物学中的应用	(106)
一、概述	(106)
二、材料和方法	(107)
1. 材料	(107)
2. 方法	(112)
三、应用	(124)
1. 在水微生物学中的应用	(124)
2. 在临床微生物学中的应用	(136)
3. 在食品微生物学中的应用	(139)
4. 在工业微生物学中的应用	(144)
5. 在空气微生物学中的应用	(145)
第九章 微孔滤膜在电子工业中的应用	(150)
一、气体净化过滤	(152)
二、溶剂净化过滤	(153)
三、腐蚀剂净化过滤	(154)
四、光致抗蚀剂净化过滤	(154)
1. 大容量过滤	(155)
2. 使用点过滤	(155)
五、高纯水制备	(156)
1. 高纯水在电子工业中的应用	(156)
2. 电子工业对水质的要求	(156)
3. 制备高纯水的基本原理	(157)
4. 高纯水	(159)

六、微孔滤膜在微电子工业中的应用示例	(166)
1. 制版过程中的超净处理	(166)
2. 氧化和扩散过程中的超净处理	(168)
3. 光刻过程中的超净处理	(169)
4. 硅片清洗水循环系统	(170)
第十章 微孔滤膜在制药工业中的应用	(173)
一、微粒污染的去除	(173)
1. 注射液中微粒物质对人体的影响	(173)
2. 注射液中微粒物质的来源	(175)
3. 注射液中微粒物质的去除方法	(176)
4. 药液中微粒污染的测定方法	(186)
二、细菌污染的去除	(191)
1. 微孔滤膜过滤除菌的优点	(192)
2. 滤膜和滤器的选择	(192)
3. 滤膜和滤器的消毒	(193)
4. 微孔滤膜过滤除菌示例	(196)
三、抗菌素的无菌检验	(204)
附录	(206)
一、主要单位换算表	(206)
二、国外主要厂商微孔滤膜产品的规格和性能	(207)
1. Millipore 微孔滤膜规格	(209)
2. Sartorius 微孔滤膜规格	(209)
3. Schleicher & Schüll 厂 Selectron 微孔滤膜规格	(212)
三、不同滤膜及密封材料对各种过滤液体的适用性	(213)
四、国产 WX 型微孔滤膜的规格和性能	(218)
1. 国产上海医工院 WX 型微孔滤膜质量标准及规格	(218)
2. 国产上海医工院 WX 型微孔滤膜的耐化学性能	(219)

第 一 章

序 言

过滤是应用非常广泛的一种技术。目前,要给过滤技术下一个简单明了而又确切的定义是困难的。一般来说,过滤是一种分离气体或液体中悬浮的或溶解的粒子(从单价离子到大分子到固态颗粒)的技术。过滤由一定的滤材(过滤介质)和相应的辅助设备(过滤器等)来完成。从所用滤材来看,过滤可分为深层过滤和薄膜过滤两大类。

过滤技术是在传统技术的基础上发展起来的一门新兴的学科。过滤技术的发展,主要表现在过滤介质和装置的不断进步和更新,应用领域的不断扩大和深入,操作技巧的不断改进和提高。

实际上,过滤是自然界广泛存在的现象,如浊水通过沙粒而渐澄清,泉水之所以清澈是由于经过地层土壤过滤的结果,在生物界,过滤更是生命活动的必要条件之一,如动物肾脏之滤尿,肺之交换氧和二氧化碳等。我们有理由推断,人类可能在史前很久就注意到了某些自然界的过滤现象,并仿造其过程来制取饮用的清水。从历史资料来看,我国是最早用文字记载多孔介质过滤的国家。国外于公元前六世纪基太加人描述了对酒的过滤;公元前四世纪在柏拉图和他的学生亚里士多德的著作中提到了过滤的问题;公元前三世纪,埃及文献记述了用石灰衬草垫作过滤介质,以多孔底的陶桶作滤器过滤染料和烧碱的方法。至中世纪,用布类织物作介质的重力过滤技术已经得到普遍应

1109077

• 1 •

用¹¹。

过滤技术以专利为标志的发展时代, 开始于十七世纪下半叶。世界第一个专利于 1789 年由法国政府照准, 内容是通过孔底滤器沙滤澄清巴黎的饮用水, 专利基础是海绵的应用。第一个英国专利于 1791 年登记, 也是关于沙滤净化饮水的, 还包括回流技术, 避免了对沙料的更换。这促进了许多用于净化城市用水的大型重力滤床的设计, 并显出了巨大的实际效果。如德国汉堡由于饮水未经过滤, 在当时霍乱流行时致使数千人死亡, 而附近的阿图拉则由于饮用过滤的水, 霍乱死者就寥寥无几, 尽管两地的水源是同一的。这一事实又大大地促进了饮水过滤技术的普及^[1,2]。与此同时, 以布、纸、石棉、毡、硅藻土等为介质的深层过滤技术在许多工业部门也逐步得到发展和应用。

以天然和人工合成高聚物作成的滤膜为基础的现代过滤技术开始于十九世纪中叶。1855 年 Fick 用陶瓷管浸入硝酸纤维素乙醚溶液中制备了囊袋型“超滤”半渗透膜, 可用以透析生物学流体溶液。1891 年, Sanarelli 应用这类膜作细菌学研究, 过滤血浆等。但是对膜滤技术的系统研究, 乃是从本世纪初开始的。1907 年, Bechhold 发表了第一篇系统研究滤膜性质的报告, 他指出滤膜孔径大小可以用改变火棉胶(硝酸纤维素)溶液的浓度来控制, 从而可制出不同孔径系列的膜, 并列出了相应的过滤颗粒物质梯级表, 还第一次提出了迄今一直沿用的测定滤膜孔径大小的气泡点法。他制备的膜是平的, 而不再是以前的囊袋式的。约在 1918 年, Zsigmondy 等人首先提出了商品规模生产硝酸纤维素滤膜的方法, 并于 1921 年获得了专利。Zsigmondy 等人的文章第一次应用了膜滤器这个名词。1927 年, 在德国哥丁根成立了第一个膜滤器公司, 专门生产和经销滤膜。1931 年, Elford 报道发展了一个新的适于微生物学应用的火棉胶滤膜

系列,并发表了制取不同孔径的均匀滤膜的详细资料。这时,可用滤膜过滤病毒,确定某些血清蛋白成分的分子大小,超滤分离血清蛋白,从土壤中分离二氧化硅等比较细致的工作。1937年,首次报告膜滤器在控制空气污染方面的应用。在第二次大战期间,德国人开始用约0.5微米孔径的滤膜检查被轰炸破坏的城市给水系统中的大肠杆菌。战后,美英等国深入开展了滤膜技术的研究,并得到了德国膜滤器公司的资料,于1947年相继成立了工业生产机构,开始生产硝酸纤维素滤膜,用于水质和化学武器的检验等许多方面。从六十年代开始,渐次出现了其他材质的滤膜,首先是聚乙烯膜和醋酸纤维素膜,前者因孔隙率低和均匀性差而使使用受到限制,后者则和硝酸纤维素膜同样有不耐热压消毒的缺点。于是研制了三醋酸纤维素滤膜,此膜由于纤维素分子的乙酰化完全,避免了膜在热压下水解断裂,可在20磅压力下(psi)消毒1.5小时而不变质;此外,还有吸潮性低、张力强度高和稳定性好等优点。接着又出现了硝酸醋酸混合纤维素滤膜和再生纤维素滤膜,具有更好的制备和使用性能,成为现在应用最广、产量最大的滤膜类型^[8]。

现在的纤维素微孔滤膜,其孔径范围一般为0.005~10微米;孔隙率约80%,有的可达90%以上;每平方厘米膜面上的孔数达到 10^7 数量级;膜的厚度约为70~150微米;介电常数为4.5~5;电阻率约 10^{10} 欧姆厘米;耐电强度约100千伏/厘米;折射指数约1.5;温度适应范围为 $-20\sim+80^{\circ}\text{C}$;对大多数化合物和有机溶剂具有抗性,如苯、二甲苯、丙醇、异丙醇等对膜完全无影响,甲醇和乙醇只引起一些膨胀;能在pH4~8之间保持稳定^[2,4]。

为了弥补纤维素滤膜强度差、使用寿命短,对某些溶剂无抗性或抗性不足等缺点,发展了许多塑料滤膜,其中已有定型商品

生产的有聚氯乙烯滤膜, 聚酰胺(尼龙)滤膜、聚四氟乙烯滤膜等^[3,5]。聚氯乙烯滤膜具有强度高、韧性好、化学耐性强、流速大等优点, 可用以过滤热的碱性和酸性溶液, 且由于其高度的化学惰性, 过滤过程中既不吸附也不解离, 其缺点是不能用蒸气消毒。聚酰胺滤膜与聚氯乙烯滤膜有类似的性质, 但不能用于过滤甲醇和乙醇, 工作温度不能超过 75°C。聚四氟乙烯滤膜的耐温性能和化学抗性均极优异, 最高工作温度可达 200°C 以上, 除融熔金属钠和液氟外, 能耐其他一切化学药品, 在王水中煮沸也无变化, 因此, 它是一种适应性能非常好的滤膜。

滤膜品种的发展, 往往伴随着应用领域的扩大, 而后者又反过来促进前者的进一步发展。新的具有特殊性能的滤膜和品种正在不断发展之中, 如具有均匀 0.5 微米孔径、孔数高达 $8.5 \times 10^7/\text{厘米}^2$ 的金属滤膜已试制成功^[6,7]。

在纤维素微孔滤膜发展的基础上, 六十年代以来出现了纤维素超滤膜和反渗透膜, 相应地发展了超过滤技术和反渗透技术, 它们和微孔滤膜过滤技术共同组成了一个可分离单价离子到固态颗粒的完整的三级过滤分离体系。这三种过滤技术既有区别又有联系, 它们之间是相互交叉过渡的, 并无截然的分界线。一般来说, 反渗透(RO)过滤技术所用的膜的孔径在 $5\text{\AA}$ 以下, 操作压力在 100 磅/英寸² 以上, 常到 500~1500 磅/英寸², 可阻留全部溶质分子和单价氯离子, 其流速约为 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ gfd/psi ΔP (每平方英寸每磅压力下, 每平方英尺膜的每日过滤的加伦数), 主要用于水的脱盐、污水处理等。超过滤(UF)技术所用的膜的孔径一般在 $10 \sim 100\text{\AA}$ 之间, 操作压力约 10~100 磅/英寸², 可阻留各种可溶性的大分子, 如多糖、蛋白质分子等, 其流速约为 $0.5 \sim 10$ gfd/psi ΔP , 主要用于浓缩和分离胶体溶液, 去除小分子杂质、高纯水制备、污水处理等。微孔滤膜(MF)

过滤技术所用的膜的孔径一般在 $0.01 \sim 10$ 微米之间,操作压力在 $1 \sim 10$ 磅/英寸² 之间,可截留病毒、细菌等微生物及各种固态颗粒,其流速约为 $10 \sim 1000 \text{ gfd/psi} \Delta P$,主要用于各种液体和气体的净化除菌和除微粒,包括各种工业性的大规模过滤^[8,9]。目前,这三种过滤技术中以微孔滤膜过滤技术应用最广,经济价值最大。它是现代大工业,尤其是尖端技术工业中保证产品质量的不可缺少的手段,也是精密技术科学和生物医学科学进行科学实验的重要方法。

薄膜过滤技术是深层过滤技术的飞跃性发展,它使过滤从一般只具有比较粗糙的相对性质过渡到精密的绝对性质。但是,薄膜过滤技术并不能取代深层过滤技术,相反,在许多情况下,薄膜过滤技术必须有深层过滤技术的配合才能充分发挥自己的作用。

由于薄膜过滤技术特别是微孔滤膜过滤技术的重要性愈来愈大,应用范围越来越广,对滤膜和滤器的需求也就日益增多。在这种客观需要的推动之下,滤膜及有关过滤设备工业本身得到了迅速的发展,如美国 Millipore 公司,五十年代初建时不过数十人,经营额很小,现在在自动化生产的条件下,已发展到约 2,000 人,还在世界十多个国家开设了分公司,年经营额达一亿美元。同时,美国还有别的生产滤膜的公司。其他如英国、西德、日本、苏联等国也都形成了自己独立的滤膜滤器工业,颇具规模。

我国在解放后,随着工业技术和科学研究的发展,也开始采用滤膜技术,五十年代已有一些单位在实验室制备少量滤膜自用,六十年代中,少量制备和应用的单位更多,特别是自来水公司系统和科研单位,但除个别品种外,都未能形成商品生产,基本上没有形成工业生产能力。七十年代后,上海医药工业研究

院等单位对微孔滤膜进行了比较系统的制备试验研究, 目前已在上海第十制药厂等三、四个单位初步形成了小批量的工业生产能力, 在制药工业、电子工业等行业中推广使用, 已取得了令人鼓舞的效果。目前生产的为硝酸纤维素和醋酸纤维素混合酯型滤膜, 已有 10 种孔径规格, 从 0.1~0.5 微米, 颜色有白、黑、绿三种, 现正在扩大品种规格, 扩大生产能力, 加强设备配套, 并试制其他材质的微孔滤膜。同时, 也有一些单位正在试制超滤膜、反渗透膜及其过滤设备。我们相信, 随着我国社会主义四个现代化建设的进展, 随着有关过滤技术知识的普及, 滤膜工业必将在我国得到迅速发展, 滤膜过滤技术的应用范围也必将迅速扩大。

参 考 文 献

- [1] George, D. D., *Filtration*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961.
- [2] Joseph. P., *Gas Filtration Theory*, in *Filtration Principles and Practices*, pp. 128~145, Marcel Dekker, Inc, New York and Basel, 1976.
- [3] Gelman, C., *Analyt. Chem.*, 37, 29A (6), 1965.
- [4] 上海医学工业研究院等, “混合纤维素酯微孔滤膜技术总结”, 内部资料, 1979.
- [5] Millipore, Catalogue MC/1, 1972.
- [6] Richards, R. T. et al., *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 28, 590, 1967.
- [7] Desorbo, W. and H. E. Cline, *J. Appl. Phys.*, 41, 2099, 1970.
- [8] Richard P. de Filippi, *Ultrafiltration*, in *Filtration*, pp. 475~518, Marcel Dekker, Inc, New York and Basel, 1976.
- [9] Blatt, W. F., *Principles and Practice of Ultrafiltration*, in *Membrane Separation Processes*, by P. Mearas, pp. 81~120, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.

(黄 策)

第 二 章

微孔滤膜的品种和性能

一、微孔滤膜的性能和特点

过滤介质一般可分为深层过滤介质和筛网状过滤介质两种类型。在常规过滤中所用的多属深层过滤介质,如滤纸、布、毡、石、砂等,它们是呈不规则交错堆置的多孔体,孔形极不整齐,也无所谓孔径大小,一些厂所标示的通常只是其产品的截留粒度和截留率,过滤时液体中的颗粒是在滤层的弯曲通道中填满于转折死角或因架桥而被阻拦(图 2-1),微细的粒子则由于吸附而被除去,因此以深层过

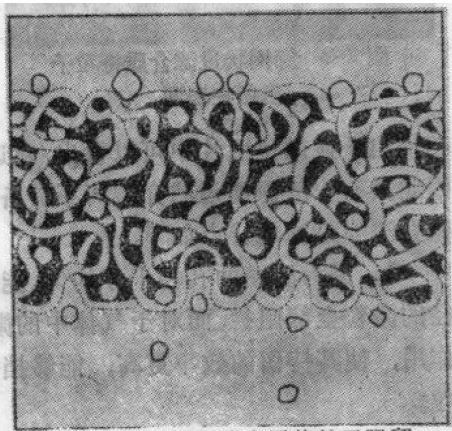


图 2-1 深层过滤介质将粒子阻留在介质表面及介质中间

滤介质过滤时,不能保证没有少量大颗粒物质进入滤液,特别在压力波动等情况下更易如此,而大量微细粒子则被阻留。同时,深层过滤介质对颗粒的容纳量也较大。筛网状过滤介质具有形态整齐的多孔结构,过滤时,主要以近似过筛的机理,使所有比网孔大的粒子全部拦截在滤膜表面上,小于孔径的颗粒则能较

顺利地通过(图 2-2)。由于只在表面阻留,因此颗粒容纳量小,易被堵塞。

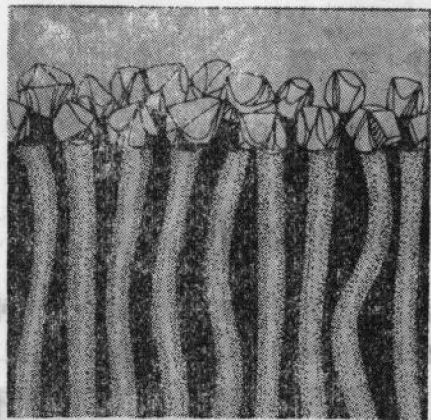


图 2-2 筛网状过滤介质将粒子阻留在表面

微孔滤膜是由纤维素酯等高分子材料在一定条件下所制成的高度均匀的多孔薄膜,属筛网状过滤介质,可制成指定孔径。它具有相互交织着的穿通的海绵状多孔结构,每平方厘米滤膜中可包含一千万至一亿个小孔,孔隙率占总体积的 70~80%,从

扫描电子显微镜照片中可以看出,它近似一种多层迭置的筛网,因此具有一般深层过滤介质所不具备的特殊性能。大致说来,微孔滤膜过滤的特点如下:

1. 因为滤膜的孔径十分均匀,能将液体中所有大于指定孔径的微粒全部阻拦,而对于气体中的微粒,更由于惯性和静电的作用,使其持留的效率更高,能够挡住比孔径小 3 至 5 倍的尘粒。

2. 微孔滤膜的孔隙率高达 80% 左右,因而阻力很小,对清液或气体的过滤速度,可较同样效果的常用过滤材料快数十倍,但是由于它的筛网状态,阻留作用只在于表面,因而又极易受少量与孔径大小相仿的微粒或凝胶状物质所堵塞。

3. 滤膜为均一连续的高分子材料,过滤时没有纤维和碎屑脱落,从而能得到高度纯洁的滤液。

4. 大于孔径的微粒不会因压力增高而穿过滤膜,当压力波

动时也不致影响过滤效率。

5. 滤层薄, 质量小, 对滤液或滤液中有效成分的吸附量极小, 因而可减少贵重物料的损失。

6. 用微孔滤膜进行除菌过滤时, 细菌截留在膜的表面, 经培养后细菌也不能穿越薄膜生长, 不象深层过滤介质, 一部分细菌被持留在通道中间, 除冲洗时可能脱落外, 还可能由于细菌向正反两个方向生长繁殖而污染滤出系统。

基于上列特点, 微孔滤膜主要是用来对一些只含微量悬浮粒子的液体进行精密过滤, 从而得到澄明度极高的液体, 或用来检测、分离某些液体中残存的微量不溶性物质, 以及对气体进行类似的处理。对于含固体量高的液体, 则应结合深层过滤或其他预处理方法来进行。

二、微孔滤膜的材质和品种

供制微孔滤膜的材质较多, 商品中主要有纤维素的硝酸酯、醋酸酯, 或这两种酯的混合物, 以及再生纤维素, 合成树脂中的聚氯乙烯、聚酰胺、丙烯腈/氯乙烯共聚体、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚碳酸酯等也都用来制造滤膜。

1. 不同材质滤膜的特点

为了解不同材质滤膜的大致情况, 现将较常见的几类滤膜简述如下:

1) 纤维素酯微孔滤膜 这是历史最久, 也是目前最常用的一类滤膜, 孔径规格最多, 性能良好, 生产成本较低, 亲水性好, 可耐热压消毒 (121°C , 半小时), 其中醋酸纤维素滤膜尚能耐干热至 180°C 。硝酸纤维素滤膜可耐受各种烃类、除氯甲烷外的各种重要氯代烃、高级醇类等。醋酸纤维素滤膜除能耐烃类外, 尚