

温度对分光光度法测定超滤膜性能的影响

胡宁恩, 肖通虎*, 邱慧莹, 刘雁飞

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 以分光光度法中的碘沉淀法为实验体系, 取聚乙二醇(PEG)为标准物质, 考察温度变化对分光光度法测定超滤膜截留分子质量、平均孔径以及孔径分布的影响. 结果表明, 当各个分子质量的 PEG 质量浓度一定时, 随着温度升高, 其吸光度减小. 温度对高质量浓度区间($>4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) PEG 吸光度的影响较大, 以 PEG 宽质量浓度区间($2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)作标准曲线为基准, 温度升高时, 所测膜截留分子质量显著增加, 平均孔径增大, 膜孔径分布变宽. 温度对低质量浓度范围($<4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) PEG 吸光度的影响较小, 以 PEG 低质量浓度区间作标准曲线为基准, 各个温度条件下所测膜截留分子质量、平均孔径及膜孔径分布基本不变. 通过配制低质量浓度 PEG 溶液作标准曲线或将 PEG 渗透液稀释到低质量浓度区间进行吸光度测试可减小温度对分光光度法测定超滤膜性能的影响.

关键词: 温度; 分光光度法; 超滤膜; 聚乙二醇; 截留分子质量

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2017) 04-0110-06

准确地测定和评价超滤膜截留分子质量、平均孔径以及孔径分布等性能随着超滤膜的发展越来越显出其重要性, 现有表征方法包括电镜法^[1]、压汞法^[2]、液—液置换法^[3]、液体流速法^[4]及截留分子质量法^[5]等. 其中截留分子质量法快速、稳定, 常用来测定超滤膜的截留能力^[6-7], 即用多种分子质量一定浓度的标准物质(如聚乙二醇(PEG)、葡聚糖(DT)、蛋白质等)作为原液在外压差下透过超滤膜形成渗透液, 将渗透液稀释到适当倍数, 通过分光光度法、总有机碳法^[8]以及凝胶色谱法^[9]等途径测得渗透液浓度, 计算超滤膜截留率, 取截留率为90%时对应的分子质量为超滤膜的截留分子质量, 并得到膜平均孔径及孔径分布. 因PEG价格便宜、性能稳定, 测试膜截留性能时常被选择. 凝胶色谱仪和总有机碳测定仪因价格昂贵难以普及使用. 相比之下, 分光光度法设备简单、操作方便快捷, 利用不同质量浓度溶液对光吸收能力的差异来确定溶液浓度大小的原理, 在测定超滤膜对不同分子质量PEG的截留性能研究中得到广泛应用^[10-12].

分光光度法测定不同分子质量PEG的质量浓度,

其显色剂一般有碘、氯化钡和 Dragendoff 试剂等. 冯超群等^[13]用氯化钡法来测定过滤膜对不同分子质量PEG的截留效果, 实验表明, PEG质量浓度 $< 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 标准曲线的线性关系较好; 刘海霞等^[14]利用氯化钡法研究了不同分子质量PEG的最大吸收波长, 考察了显色剂用量、显色时间等因素对PEG溶液吸光度的影响; 俞建君^[15]为提高PEG的测定精度, 碘液中加入硼酸溶液于520 nm处用比色法测定PEG质量浓度, 结果表明, PEG质量浓度在 $2 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间有较好的线性关系. 我国现有行业标准(HY/T050-1999)^[16]及国家标准(GB/T32360-2015)^[17]中PEG测定方法是 Dragendoff 试剂法, 在510 nm处检测不同分子质量PEG的吸光度. 上述文献都未涉及温度的变化对分光光度法测定超滤膜性能的影响, 然而根据朗伯—比尔定律, 温度的变化会导致检测结果在一定程度上偏离真实值^[18], 给测量结果带来不容忽视的偏差. 对于一般不具备恒温环境的实验室以及部分工厂、公司, 或不同地域、不同季节, 如果测试温度相差较大, 难以确保数据的重复性. 因此, 探讨温度的变化对分光光

收稿日期: 2016-07-06.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省公益技术应用研究项目(2016C33023); 浙江省教育厅科研项目(Y201533832).

第一作者: 胡宁恩(1991—), 男, 浙江永嘉人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 功能高分子分离膜. E-mail: 979163133@qq.com

*通信作者: 肖通虎(1974—), 男, 江西吉水人, 副教授, 主要研究方向: 高分子水处理膜. E-mail: xiaotonghu@nbu.edu.cn

度法测定超滤膜平均孔径、孔径分布以及截留分子量等渗透分离性能产生的影响, 以及寻找其变化规律非常必要。

本文以分光光度法中的碘沉淀法为例^[15], 取 PEG 为标准物质, 硼酸为交联剂, 于不同温度条件下, 在 510 nm 处测定不同质量浓度各分子质量的 PEG 溶液吸光度, 作出对应标准曲线, 进而考察温度变化对分光光度法测定超滤膜截留分子量、平均孔径以及孔径分布的影响。

1 实验

1.1 仪器和试剂

仪器: U-2000 紫外可见分光光度计(日本日立公司)。

试剂: 聚乙二醇(分子质量分别为 6、10、20、100 kD), 购于阿拉丁公司; 碘、碘化钾、硼酸, 均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验过程

配制 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同分子质量的 PEG 标准溶液, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘液, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硼酸, 吸取 2、4、6、8、10 mL PEG (分子质量分别为 6、10、20、100 kD) 标准溶液于 5 个 100 mL 容量瓶中, 加入 15 mL 硼

酸溶液和 2 mL 碘液, 之后用蒸馏水稀释至刻度线, 匀静置 15 min, 获得质量浓度分别为 2、4、6、8、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PEG 溶液, 于 10、15、20、25、30、35、40 °C 条件下, 在 510 nm 波长处测定吸光度, 作对应的标准曲线。

吸取 1、2、3、4 mL PEG (分子质量分别为 6、10、20、100 kD) 标准溶液于 4 个 100 mL 容量瓶中, 加入 15 mL 硼酸溶液和 2 mL 碘液, 获得质量浓度分别为 1、2、3、4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PEG 溶液, 重复上述实验操作。

1.3 超滤膜的制备

通过热致相分离法制备聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜, 将一定比例的 PVDF 粉体溶于己内酰胺(CPL)溶剂中, 于 140 °C 下搅拌至完全溶解, 取适量所制铸膜液, 放在自动平板刮膜机上, 刮制成型后, 迅速置于恒温水中。将制备的超滤膜浸入蒸馏水中, 直至测试表征。

2 实验结果与讨论

2.1 温度对不同分子质量 PEG 吸光度的影响

图 1 为不同分子质量 PEG 在不同温度下测定的标准曲线及线性相关系数 R^2 值。从图 1 可知, 在

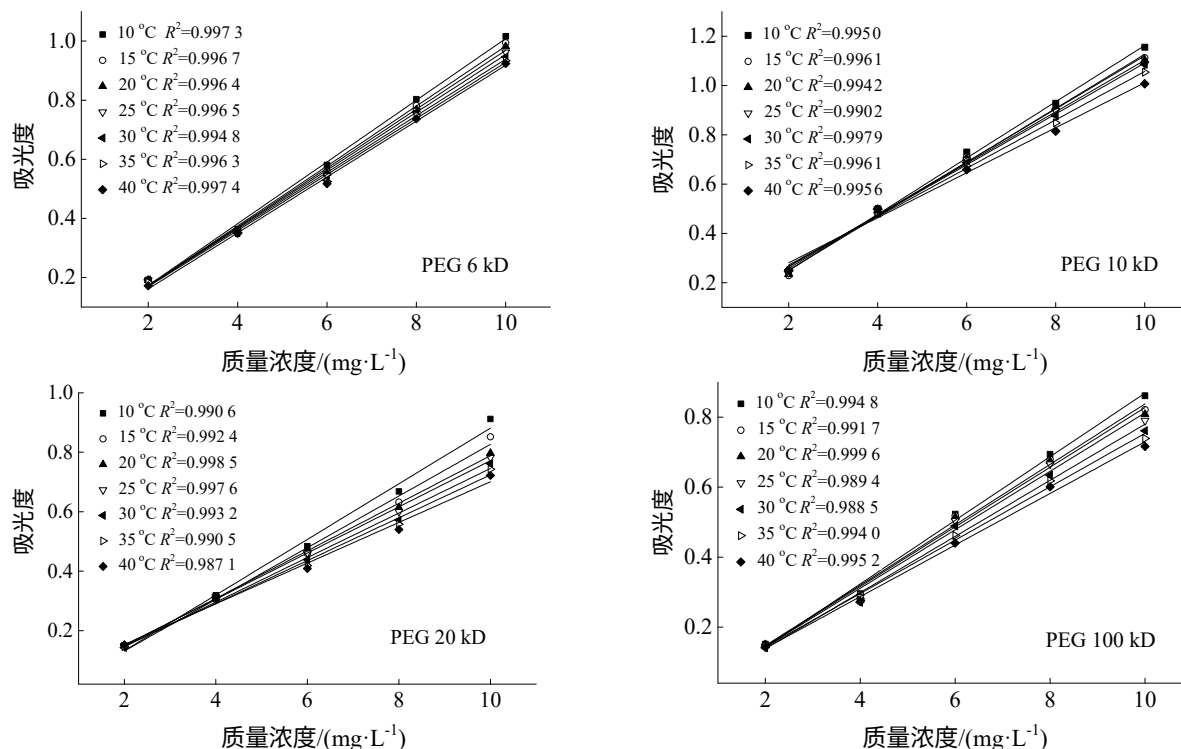


图 1 不同分子质量 PEG 在不同温度下测定的标准曲线

实验所设的7个不同温度点下,不同分子质量PEG质量浓度与吸光度具有良好的线性关系.分析其原因,主要是PEG分子质量(6、10、20、100 kD)分布相对较窄,与硼酸交联产生的化合物均一稳定,溶液的吸光度在浓度梯度下表现出良好的线性.当各个分子质量的PEG质量浓度一定时,随着温度的升高,各分子质量PEG溶液的吸光度随之减少,这是因为温度较高时,溶液中分子热运动加剧,影响到电子的跃迁和对光的吸收能力^[18];随着温度的降低,各标准曲线斜率上升.在高质量浓度区间($>4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),温度对PEG的吸光度影响较大,而在低质量浓度区间($<4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),温度对PEG的吸光度影响较小.

2.2 温度对分光光度法测定超滤膜性能影响

以PEG的分子质量分别为6、10、20、100 kD测定超滤膜的截留率,PEG质量浓度为 $5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,配置好的溶液在 0.1 MPa 条件下通过超滤膜运转,20 min后收集渗透液.以PEG的分子质量6 kD为例,将渗透液稀释适当倍数.由上可知,在较高质量浓度($>4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,温度对PEG吸光度影响较大,为使结果更具有可比性,稀释后的质量浓度控制在 $4 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,在 25°C 条件下测定其吸光度,将测定的吸光度代入10、25、 40°C 下PEG分子质量为6 kD与吸光度的标准曲线求得对应的质量浓度,最后求得10、25、 40°C 温度时超滤膜的表现截留率.以PEG分子质量对数为横坐标,截留率为纵坐标,作膜的截留率与PEG分子质量对数曲线,结果如图2所示.

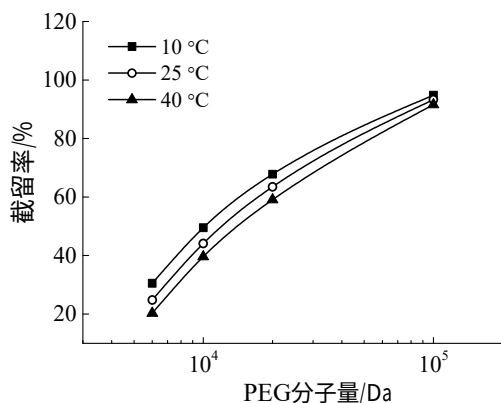


图2 不同温度条件下截留率与PEG分子质量对数曲线

以PEG水力学直径对数为横坐标,截留率的正态概率为纵坐标,作膜的截留率与PEG水力学

直径对数正态概率分布,对各点进行线性拟合,结果如图3所示.PEG水力学直径公式为^[19-20]:

$$a = 0.03346M^{0.557}, \quad (1)$$

其中: a 为PEG水力学直径, nm; M 为PEG的分子质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

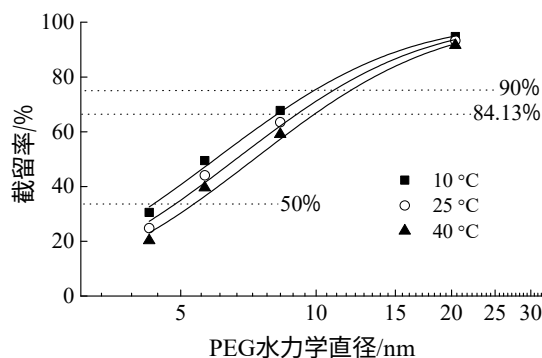


图3 不同温度条件下超滤膜截留率与PEG水力学直径对数正态分布

按照Singh等^[20]的方法取截留率为50%所对应的水力学直径定义为膜平均孔径,以截留率84.13%和50%所对应的水力学直径的比值为其几何标准偏差,通过下列概率密度函数公式可求得膜的孔径分布曲线(图4).

$$dR(d_p)/d(d_p) = \frac{1}{d_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln d_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2}\right], \quad (2)$$

其中: R 为截留率; d_p 为膜孔径; μ_p 为膜平均孔径; μ_p 为几何标准偏差.

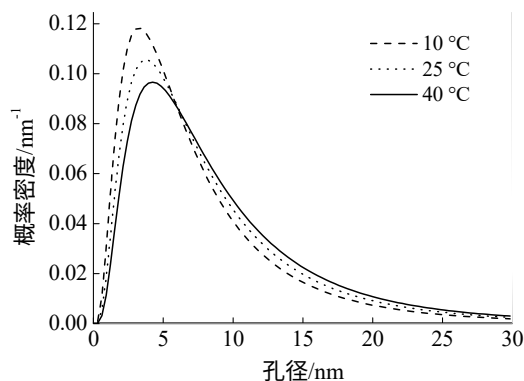


图4 不同温度条件下超滤膜孔径分布

随着温度的增加所作截留率与PEG分子质量对数曲线依次向下偏移(图2).从图3可看出,10、25、 40°C 条件下所作的PEG截留率和其水力学直径对数正态概率分布为3条直线,相关系数分别为

0.996、0.993 和 0.990。随着温度升高, 直线向下偏移, 所测平均孔径依次增大, 分别为 5.39、6.65、7.53 nm, 相对平均偏差为 11.6%。将截留率为 90% 对应的水力学直径代入式(1)求得的超滤膜的截留分子质量分别为 59 344、71 371、85 903 D, 相对平均偏差达到 12.6%。若以 10 °C 为基准, 当温度升高到 40 °C 时, 截留分子质量和平均孔径相对误差分别高达 44.8% 和 39.7%。目前, 市场上大部分超滤膜都是以 PEG 为标准物质, 采用分光光度法测定的截留分子质量来指代其截留性能。由上述数据可知, 温度对分光光度法测定超滤膜截留分子质量的影响不容忽视, 温差越大, 检测结果偏差越大, 因此在检测过程中必须严格控制温度变化。用图 3 所求得平均孔径及其几何标准偏差, 可得膜的孔径分布曲线(图 4)。随着温度的升高, 膜孔径分布变宽, 最可几孔径向右偏移, 孔径分布峰值下移, 说明温度增加会导致所测超滤膜小孔径所占比例减小, 大孔径所占比例增加。

2.3 PEG 低质量浓度区间温度对分光光度法测定超滤膜性能影响

由上分析可知, PEG 在宽质量浓度区间(2~10 mg·L⁻¹)里, 温度对各个分子质量的 PEG 溶液的吸

光度影响较大。不同温度条件下以 PEG 作为标准物质通过分光光度法测定超滤膜截留分子质量、平均孔径以及孔径分布存在的偏差较大。从图 1 看, 在 PEG 低质量浓度区间, 温度对各个分子质量的 PEG 溶液的吸光度影响较小, 因此本文通过配制低质量浓度(1、2、3、4 mg·L⁻¹)的 PEG 溶液测得其与吸光度的标准曲线(图 5), 以期减小温度对分光光度法测定超滤膜性能的影响。再按上文相同步骤, 调整合适的稀释倍数, 使渗透液稀释质量浓度低于 4 mg·L⁻¹, 将渗透液稀释质量浓度代入低质量浓度区间的各个分子质量 PEG 所对应的标准曲线, 计算求得 15、40 °C 下相应的膜表观截留率, 得到相应温度下测定的超滤膜截留率与 PEG 水力学直径对数正态概率分布(图 6)及超滤膜孔径分布(图 7)。

由图 5 可知, 在不同温度条件下低质量浓度区间各分子质量 PEG 溶液的质量浓度与吸光度的标准曲线排列紧密(与图 1 相比), 说明低质量浓度区间 PEG 溶液吸光度受温度的影响很小。通过图 6 可求得 10、25、40 °C 下超滤膜的平均孔径分别为 6.49、6.68、6.81 nm, 相对平均偏差为 1.7%。将截留率为 90% 对应的水力学直径代入式(1), 求得超滤膜的截留分子质量分别为 68 948、71 963、76 046

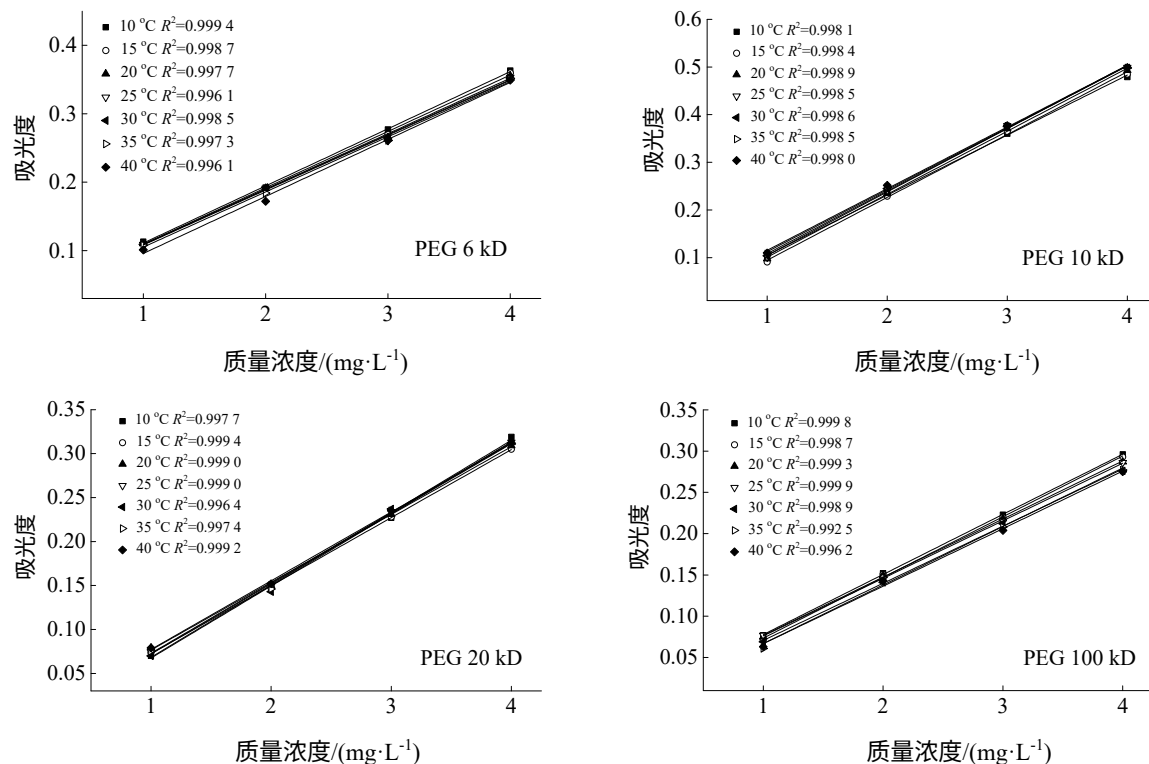


图 5 低质量浓度区间各分子质量 PEG 不同温度下测定的标准曲线

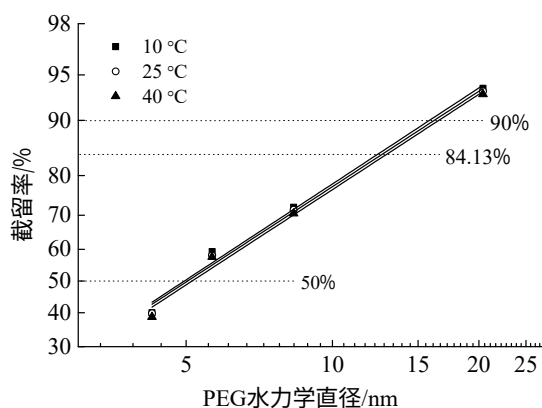


图6 PEG低质量浓度区间10、25、40 °C下测定的超滤膜截留率与PEG水力直径对数正态分布

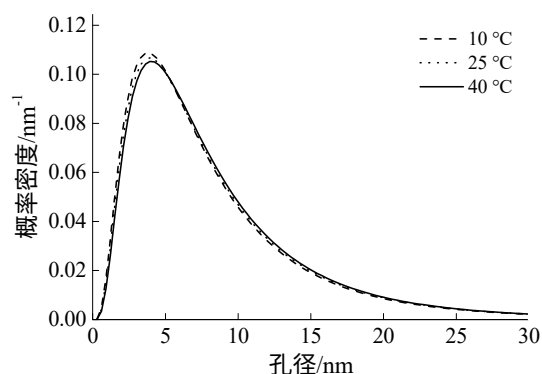


图7 PEG低质量浓度区间10、25、40 °C下测定的超滤膜孔径分布

D, 相对平均偏差达到3.4%。与图2所测结果相比, 两者相对标准偏差显著降低。由图7可看出, PEG低质量浓度区间测定的孔径分布在3个温度条件下变化不显著。综上说明, 通过分光光度法以低质量浓度区间的PEG标准曲线为基准测定的超滤膜性能受温度影响非常小。因此, 配制低质量浓度区间的PEG溶液作质量浓度与吸光度的标准曲线, 且在测试超滤膜截留性能时渗透液稀释到低质量浓度区间进行吸光度测试, 再从标准曲线查得相应的质量浓度, 可以减小温度对分光光度法测定超滤膜性能的影响。对于一般不具备恒温环境的实验室以及部分工厂、公司, 或不同地域、不同季节, 如果测试温度相差较大, 用此方法最终所测定的超滤膜性能数值依然会保持良好的精确度和重复性。

3 结论

温度对分光光度法测定超滤膜性能具有一定

的影响: 当各分子质量的PEG质量浓度一定时, 随着温度的降低, 各分子质量PEG溶液的吸光度随之增加, PEG吸光度增大的幅度随质量浓度的增加而增大; 温度对高质量浓度区间($>4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)PEG吸光度的影响较大, 以PEG宽质量浓度区间($2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)作标准曲线为基准, 温度升高时, 超滤膜的截留率与PEG水力直径对数正态概率分布曲线向下偏移, 相应所求得的截留分子质量显著增加, 平均孔径增大, 膜孔径分布变宽。温度对低质量浓度范围($<4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)PEG吸光度的影响较小, 以PEG低质量浓度区间作标准曲线为基准, 各个温度条件下所测膜截留分子质量、平均孔径以及膜孔径分布基本不变。以PEG为标准物质, 采用分光光度法测定超滤膜性能, 必须严格控制环境温度, 可通过以下方法减小温度对分光光度法测定超滤膜性能的影响: (1)选择低质量浓度区间的PEG溶液作质量浓度与吸光度的标准曲线; (2)测试超滤膜截留性能时, 渗透液应当稀释到低质量浓度区间进行吸光度测试, 再从标准曲线查得相应的质量浓度。

参考文献:

- [1] 段文松, 王振中. 超滤膜结构参数特性的分析研究[J]. 江苏环境科技, 2007, 20(02):9-11.
- [2] 张艳萍, 潘献辉, 王旭亮, 等. 中空纤维微滤膜孔径检测方法研究[J]. 膜科学技术, 2013, 33(3):97-102.
- [3] 诸爱士, 林贤诉, 高兴. 液—液置换法测试超滤膜孔径及其分布的研究[J]. 浙江科技学院学报, 2004, 16(4):240-243.
- [4] 吕晓龙. 超滤膜孔径及孔径分布的测定方法 I 常用测定方法讨论[J]. 水处理技术, 1995, 21(3):137-141.
- [5] ROSIAH R, MARGARET H, DARRELL P. A refined one-filtration method for aqueous based nanofiltration and ultrafiltration membrane molecular weight cut-off determination using polyethylene glycols[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 382:278-290.
- [6] 罗鸣, 尚闽, 郑祥. 蛋白截留法评价超滤膜分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(6):56-61.
- [7] 张显球, 张林生, 吕锡武, 等. 一种求得纳滤膜截留分子量的方法[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2007, 37(5):883-886.
- [8] 周晨, 陆晓峰, 侯铮迟, 等. 分光光度法和总有机碳法对超滤膜截留性能测定的比较[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(5):35-39.
- [9] 董声华, 田燕杨, 兰娜, 等. 凝胶色谱法测量切割分子

- 量分布表征超滤膜[J]. 水处理技术, 1990, 16(4):323-327.
- [10] GB/T20103-2006, 膜分离技术术语[S].
- [11] CHAKRABARTY B, GHOSHAL A K, PURKAIT M K. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 309:209-221.
- [12] XU Z L, QUSAY F A. Effect of polyethyleneglycol molecular weights and concentrations on polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004(1):3398-3407.
- [13] 冯超群, 杨峰, 陈天缘, 等. 分光光度法测定聚乙二醇水溶液浓度[J]. 工业技术, 2013 (5):126-127.
- [14] 刘海霞, 张浩勤, 刘金盾, 等. 分光光度法测定不同分子量聚乙二醇浓度[J]. 河南化工, 2004(5):36-37.
- [15] 俞建君. 对碘沉淀法测定聚乙二醇浓度的改进[J]. 过滤与分离, 2008, 18(4):43-45.
- [16] HY/T 050-1999, 中空纤维超滤膜测试方法[S].
- [17] GB/T 32360-2015, 超滤膜测试方法[S].
- [18] 崔厚欣. 吸收光谱法在实际应用中的关键问题的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [19] RUI C O, CHUNG T S, WIT J S D, et al. Novel cellulose ester substrates for high performance flat-sheet thin-film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 473:63-71.
- [20] SINGH S, KHULBE K C, MATSUURA T, et al. Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy[J]. Journal of Membrane Science, 1998, 142:111-127.

Effect of temperature on ultrafiltration membrane performance detected by spectrophotometric method

HU Ning-en, XIAO Tong-hu^{*}, QIU Hui-ying, LIU Yan-fei

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Based on the method of iodine precipitation, we investigate the effect of temperature on evaluating the molecular weight cut off (MWCO), the mean pore size and pore size distribution of ultrafiltration membrane by spectrophotometric method. The results show that for the certain concentration of PEG solution, the absorbance of PEG gradually decreases as the temperature increases. It is found that the variation of temperature obviously influences the absorbance of PEG under high concentration condition ($>4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Based on PEG standard curve in wide concentration range ($2\text{-}10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), the MWCO grows more significantly, while the mean pore size increases and so does the pore size distribution with the temperature increasing. However, the variation of temperature has less effect on the absorbance of PEG under the low concentration condition ($<4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Judging by the PEG standard curve in lower concentration range, the MWCO, the mean pore size and the pore size distribution remain almost unchanged at different temperature. The effect of temperature on the ultrafiltration membrane performance detected by the spectrophotometric method can be reduced using PEG standard curve in lower concentration range or diluting permeated solution to the low concentration range before testing its absorbance.

Key words: temperature; spectrophotometric method; ultrafiltration membrane; polyethylene glycol; molecular weight cut off

(责任编辑 史小丽)