

# 紫外分光光度法在聚丙烯腈共混超滤膜性能测定中的应用

刘文山, 肖凯军

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 本文用聚乙二醇 ( $\bar{M}$ =4000、6000、10000、20000) 为标准物质, 用分光光度法研究了不同分子量聚乙二醇的最大吸收波长, 考察了显色剂用量、显色时间等因素对聚乙二醇溶液吸光度的影响, 对方法的最佳测定条件进行选择。该方法简便、快速、有较高的精密度, 可用于聚丙烯腈共混超滤膜的截留率和透水率的测定。

**关键词:** 聚乙二醇; 分光光度法; 超滤膜

中图分类号: TQ325.8; 文献标识码: A; 文章篇号: 1673-9078(2007)04-0083-03

## Determination of Characteristics of PSF/PAN Blend Ultrafiltration Membrane by Ultraviolet Spectrophotometry

LIU Wen-shan, XIAO Kai-qun

(School of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Several kinds of Polyethylene glycol with different molecular weight ( $\bar{M}$ =4000、6000、10000、20000) are used as the standard substances in the investigation their maximum absorption bands by ultraviolet spectrophotometry. The influences of some factors, including chromogenic reagent dosage, chromogenic reaction time and so on, are also investigated. The optimal amount of iodine, amount of  $\text{BaCl}_2$  and chromogenic reaction time are 0.1 mL, 2.0 mL and 420~660 s, respectively. This method is simple, fast and has high accuracy. It is suitable for the determination of rejection rate and water flux of PSF/PAN blend ultrafiltration membrane.

**Keywords:** Polyethylene glycol; Spectrophotometry; PSF/PAN blend ultrafiltration membrane

膜分离技术是一门新型的高新技术, 兼有分离、浓缩、纯化和精制的功能, 又具有高效、节能、环保、分子级过滤以及过程简单、易于自动化控制等特性, 目前被广泛应用于生化、制药、食品工业和多种废水处理中。在新型的超滤膜及其它膜的应用和开发中, 需要对其分离性能进行表征, 寻找价低、易得且测定方法简便、数据稳定的表征试剂, 对膜的研究与开发具有重要的作用。

由于聚乙二醇 (PEG) 的规格齐全, 价格适中, 具备了作为表征试剂的特点, 但还需要研究其定量测定方法。用凝胶色谱测定超滤膜对不同分子量聚乙二醇的截留效果, 是一种既方便又快捷的方法; 但是, 凝胶色谱仪器价格昂贵, 难以普及使用; 气相色谱和高压液相色谱已用于 PEG 及其衍生物的测定, 但同样

收稿日期: 2006-11-17

基金项目: 广东省科技攻关项目(2004B10201001); 广州市科技成果推广项目(2006C13G0011)

作者简介: 刘文山, 在读硕士, 从事天然糖质分离纯化新方法新技术研究

设备条件要求高, 样品处理手续繁杂, 不宜快速测定<sup>[1,2]</sup>。相比之下, 用分光光度法进行测定比较普遍。武少华等<sup>[3]</sup>用  $\text{BaCl}_2$  法研究了 PEG-4000 测定条件。在文献<sup>[3]</sup>的基础上, 本文从最大吸收波长、显色剂用量、显色时间、吸光度值范围等方面考察了不同分子量 PEG 浓度的测定条件, 获得了最佳的测试标准曲线并应用于自制共混膜截留率的测定。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器和试剂

仪器: S22PC 分光光度计 (上海棱光技术有限公司), 超滤杯, 磁力搅拌器, 电子天平。

试剂: 聚乙二醇 (平均分子量为: 4000、6000、10000、20000, 分析纯, 天津市科密欧化试机中心), 聚丙烯腈共混膜 (实验室自制),  $\text{BaCl}_2(\text{AR})$ ,  $\text{I}_2(\text{AR})$ ,

#### 1.2 实验方法

##### 1.2.1 溶液配制

配制 4 种质量浓度为 1 g/L 的不同分子量的聚乙

二醇标准储备液, 4 种质量浓度为 10 mg/L 的不同分子量的聚乙二醇标准使用液, 5% BaCl<sub>2</sub> 标准溶液和 0.025 mol/L I<sub>2</sub> 标准使用溶液。

取出一定数量的聚乙二醇标准使用液, 分别加入规定数量的 BaCl<sub>2</sub> 溶液, 最后加入 I<sub>2</sub> 溶液, 稀释后制成一定浓度的待测溶液, 进行光谱扫描、动力学测定或者吸收强度测定。

### 1.2.2 取样

将 PS/PAN 共混膜用蒸馏水浸泡后取出剪成直径 7 cm 的圆片, 装入超滤杯密封后, 再向超滤器内加入 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 PEG-20000 水溶液, 在 0.2 MPa 下, 收集透过液、截留液及进料液一起保存、待测。本实验用 3 张同批次自制膜平行取样 3 次。

### 1.2.3 样品测定

准确移取 10.0 mL 待测试样于 100 mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 摇匀、待测。然后在每个容量瓶中平行移取 3 份各 1.0 mL 的待测液于 10 mL 带塞的比色管中, 加入 2.0 mL 的 5% BaCl<sub>2</sub> 和 0.1 mL 的 0.025 mol/L I<sub>2</sub> 液, 稀释至刻度, 摇匀, 按实验方法测量吸光度。从校准曲线上查出浓度值, 乘以 100 (稀释倍数), 即为试样中 PEG 浓度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 最大吸收波长的测定 ( $\lambda_{\max}$ )

选择 4 种不同分子量的 PEG 标准使用液 5.0 mL, 分别加入 BaCl<sub>2</sub> 标准溶液和 I<sub>2</sub> 标准溶液, 以试剂空白作参比, 测定吸光度 A, 得到不同分子量 PEG 的吸光度与扫描波长之间的关系吸收曲线。结果表明, 同一浓度的不同分子量的 PEG 溶液, 其最大吸收波长不同, PEG 分子量分别为 4000、6000、10000 及 20000 时, 其吸光度最大时对应的波长值分别为 451、444、449、448 nm, 即对于不同分子量 PEG 应选用不同的波长测定吸光度, 理论上应当选择最大吸收波长值。

### 2.2 标准曲线的绘制

吸取一定量的 PEG-10000 标准使用溶液, 分别加入 2.0 mL BaCl<sub>2</sub> 溶液和 0.1 mL I<sub>2</sub> 溶液, 准确配制其浓度分别为 0、2、4、6、8、10 mg/L 的标准溶液, 在其最大吸收波峰处测定吸光度, 绘制吸光度与浓度标准曲线, 如图 1 所示。

### 2.3 方法的线性关系

在所确定的实验条件下, 取不同体积的 PEG 操作液 (平均分子量分别为 4000、6000、10000、20000), 测定吸光度, 以吸光度 A 对浓度 C(mol/L) 拟合线性方程, 求得相关系数, 见表 1。

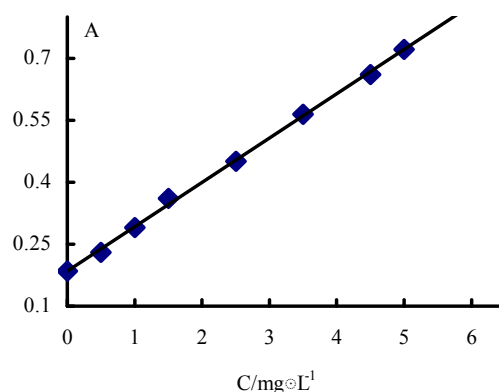


图 1 PEG-10000 浓度与吸光度的标准曲线

表 1 PEG 工作曲线线性方程

平均分子量	线性方程	相关系数 ( $R^2$ )
4000	$A=0.0978C+0.2049$	0.9923
6000	$A=0.0556C+0.1826$	0.9969
10000	$A=0.0537C+0.1847$	0.9988
20000	$A=0.0486C+0.1905$	0.9928

由表 1 可见, 随着 PEG 分子链的增长, 线性方程斜率减少, 表明在 PEG 浓度相同时, I<sub>2</sub> 从有机相进入水相的浓度增大, 这种现象与 PEG 链长有关, 分子链越长, 所含-O-越多, 对 I<sub>2</sub> 产生作用力越大, 进入水相的 I<sub>2</sub> 浓度亦增大。

结果表明, 以上 4 种分子量的 PEG 线性回归方程, 其线性关系令人满意, 检测限和线性范围已满足实际样品测定的需要。

## 3 实验条件的优化

### 3.1 显色剂用量的影响

#### 3.1.1 BaCl<sub>2</sub> 用量的影响 (图 2 所示)

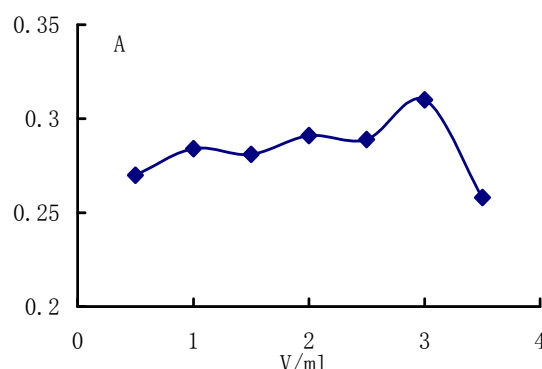
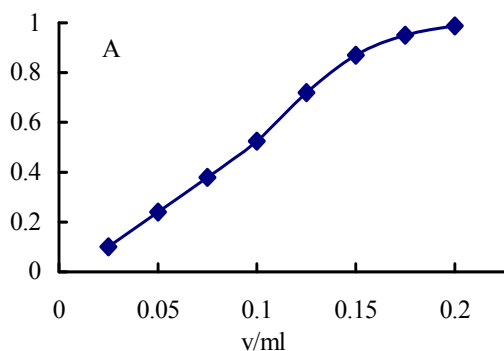


图 2 BaCl<sub>2</sub> 用量对吸光度的影响

图 2 表明 BaCl<sub>2</sub> 用量在 1.0~2.5 ml 时, 其吸光度值在较好的的范围内且较为稳定, 所以选定 BaCl<sub>2</sub> 用量为 2 ml。

#### 3.1.2 I<sub>2</sub> 用量对吸光度的影响 (图 3 所示)

图3 I<sub>2</sub>用量对吸光度的影响

由图3可看出,碘用量较小时,随着碘用量的增加,吸光度数值增大,试剂用量无一定范围,但当碘用量超过0.15 mL时其吸光度平缓上升,读数极不稳定;在0~0.1 mL时,碘用量与吸光度值呈较好的线性关系,因吸光值范围在0.2~0.8之间时误差要小,所以本实验碘用量取为0.1 mL。

### 3.2 显色时间对吸光度的影响

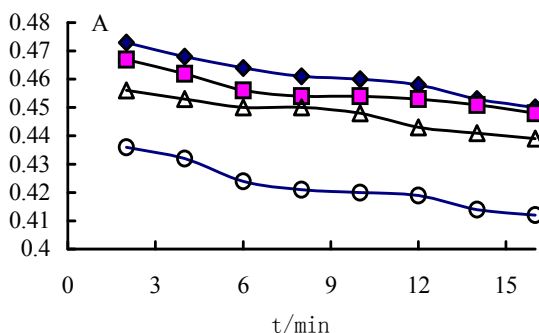


图4 不同PEG分子量的动力学曲线

◆-PEG-4000; □-PEG-6000; △-PEG-10000; ○-PEG-20000

显色时间对各 $\lambda_{\max}$ 处吸光度的影响如图4所示。由图4可看出,随着时间延长,溶液的吸光度减小,数据的稳定性增加;随着PEG分子量增大,在同一个时间点其吸光值反而减小,PEG分子量小的要比PEG分子量大的稳定性好,在实际操作中,应依据实验允许的误差,选择适当的显色时间。而且4种不同分子量PEG同在7~11 min之间的稳定性最好。

## 4 超滤膜性能测试

### 4.1 方法的精密度

对试样进行4次平行测定,计算相对标准偏差

RSD=1%。

### 4.2 超滤膜性能测试

#### 4.2.1 透水率

根据右式计算膜的透水率:  $J=Y/(S \cdot T)$ 。

式中:  $J$ —膜的透水率,  $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ;  $Y$ —透过液的体积,  $\text{ml}$ ;  $S$ —膜的有效面积,  $\text{cm}^2$ ;  $T$ —运转时间,  $\text{h}$ 。

计算结果见表2。

#### 4.2.2 截留率

截留率  $(R) = (1 - \text{透过液浓度}/\text{原液浓度}) \cdot 100\%$

本实验用PEG-20000考察了自制聚丙烯腈共混超滤膜的截留率  $R$  (表2)。

表2 截留率与透水率的测试结果

膜样品编号	截留率 $R$ (%)	透水率 $J$ ( $\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ )
1	35.0	15.6
2	36.2	15.0
3	35.6	16.2
平均值	35.6	15.6

由表2可知,自制PAN/PS共混膜平均透水率为  $15.6 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ,对PEG-20000的平均截留率为35.6%。

## 5 结论

聚乙二醇试剂价格低,易购得;以聚乙二醇作为标准物质,用分光光度法测定纳滤膜的截留性能,操作简单,稳定性好;在一定的浓度范围内,标准曲线的线性关系较好,测定的准确度高;在实际膜的截留率分析中采用一般的分光光度计,便于推广应用。

## 参考文献

- [1] Rissler K, Kunzi H P, Grether H J. Chromatographic investigations of oligomeric  $\alpha,\omega$ -dihydroxy polyethers by reversed-phase high-performance liquid chromatography and evaporative light scattering and UV detection[J]. J chromatogr, 1993,635:89-101
- [2] Leister W H, Weaner L E, Walker D G. Analysis and purification of modified methoxy polyethylene glycol compounds of similar molecular mass by high-performance liquid chromatography[J]. J chromatogr, A, 1995,704: 369-376
- [3] 武少华,何宏,袁淑琴,等.氯化钡法及其在聚砜超滤膜性能测定中的应用[J].水处理技术,1995,21(4): 193-197