

参 考 文 献

- [1] Fleischer, R. L. *Nucl. Instr. Methods*, **147**, 1 (1977).
- [2] Iyer, R. H. et al., *Nucl. Instr. Methods*, **109**, 453 (1973).
- [3] Raisbeck, G. M. and Cobble, J. W. *Phys. Rev.*, **153**, 1270 (1967).
- [4] Iyer, R. H. and Smpathkumar, *Nucl. Phys. Solid State Phys. (India)* **12B**, 289 (1969).
- [5] Iyengar, K. N. et al., *Nucl. Phys. Solid State Phys. (India)* **13B**, (1970).
- [6] Gold, R. et al., *Nucl. Sci. Eng.*, **34**, 13 (1968).
- [7] Behkami, A. N. et al., *Phys. Rev.*, **171**, 1267 (1968).
- [8] Barnsteugil, E. et al., *Nucl. Phys. A* **173**, 571 (1971).
- [9] Fleischer, R. L. et al., *Nucl. Sci. Eng.*, **22**, 133 (1965).
- [10] Price, P. B. and Walker, R. M., *J. Geophys. Res.*, **68**, 4847 (1963).
- [11] Price, P. B. and Walker, R. M. *Appl. Phys. Lett.*, **2**, 23 (1963).
- [12] Fisher, D. E. *Earth-Sci. Rev.*, **11**, 291 (1975).
- [13] Ana Danis and Valenlina Voljin *Nucl. Tracks*, **3**, 83 (1979).
- [14] Fleischer, R. L. and Lovett, D. B. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, 1126 (1968).
- [15] Geraldo, L. P. et al., *J. Radioanal. Chem.* **49**, 115 (1979).
- [16] Tetsuo Hashimoto *Anal. Chim. Acta*, **56**, 347 (1971).
- [17] Rangarajan, R. et al., *India J. Phys.* **41**, 925 (1967).
- [18] Murali, A. V. et al., *Anal. Chim. Acta*, **50**, 71 (1970).

气透法测聚合物微孔滤膜的平均孔径

陈 恩 泽 王 静 荣

(中国科学院环境化学研究所)

近年来,膜分离技术在环境保护、医药、食品、电子工业及水处理等方面受到重视和应用,其原因之一是膜具有通孔孔径的特性。这促使人们对孔径测定进行研究。已采用的方法有电镜、汞压入法^[1,2],前者多用于表面孔的观测,需结合图象分析给出数据,设备很昂贵,后者测各向异性膜必须给出最大孔径。因此人们宁愿用最简单的气泡压力法和滤速法^[2,3]。

气透法是表征各种型式超滤膜,超薄膜或复合膜孔特性的简单可靠法,其所测孔径及有效孔隙率为动力学参数,不包括死孔和半通孔^[3,4]。利用该装置还可以开展对湿膜测试,以最大气泡压力算最大孔径^[5],进而可测孔径分布^[2]。

本工作在 Yasuda 工作的基础上向较高压力范围延伸,得出了测量孔的压力依赖性,并提出寻找正确测试平均孔径压力范围的实

验方法。

基 本 原 理

Yasuda 根据 Carman 关于气体透过多孔介质的流动原理^[5],首先提出了气透法测定聚合物微孔膜平均孔径的方法^[3]。

气体透过膜厚为 L ,膜两面的压差 $\Delta p = p_1 - p_2$ 的体积流速和气体透过系数^[5,6]分别为:

$$J = \frac{d(pV)}{dt} \frac{1}{A} = K \frac{\Delta p}{L} \quad (1)$$

$$K = K_0 + (B_0/\eta)\bar{p} \quad (2)$$

式中 K_0 是 Knudson 透过系数 (cm^2/sec),表示 $\bar{p} = 0$ 时,气体分子间不发生碰撞的分子自由扩散流动, B_0 是膜的几何形状因子 (cm^2),平均压力 $\bar{p} = (p_1 + p_2)/2$ (kg/cm^2), η 为透过气体的粘度 ($\text{dynes} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$), A 为膜的有效面积。

所有的多孔介质和孔都有如下关系:

$$K_0 = \frac{4}{3} \frac{\delta}{K_1} \frac{\varepsilon}{q^2} m \nu \quad (3)$$

$$B_0 = \frac{\varepsilon}{q^2} \frac{m^2}{K} \quad (4)$$

这里 q 是孔的弯曲因子, ε 为多孔膜的孔隙率, $\delta/K_1 = 0.8$, $K = 2.5$, ν 是气体平均分子运动速度,

$$\nu = (8RT/\pi M)^{1/2} \quad (5)$$

由(3)(4)(5)式得平均孔半径

$$m = \frac{16}{3} \left(\frac{2RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{B_0}{K_0} \quad (6)$$

通过(2)式函数作图计算 m 及有效孔隙率 ε/q^2 .

实 验 部 分

气体透过系数通过图 1 装置测定的气体流速 J 计算:

$$J = (V/A) dp/dt = K \frac{\Delta p}{L} \quad (7)$$

dp/dt 为压力衰减速度, V 为针型阀至膜表面整个开路空间的体积.

测量系统采用输出可调式 GGKY-1 型固态压力传感器,通过 XWC-100A 记录仪记录.

实验可根据透气性选用单罐或双罐,

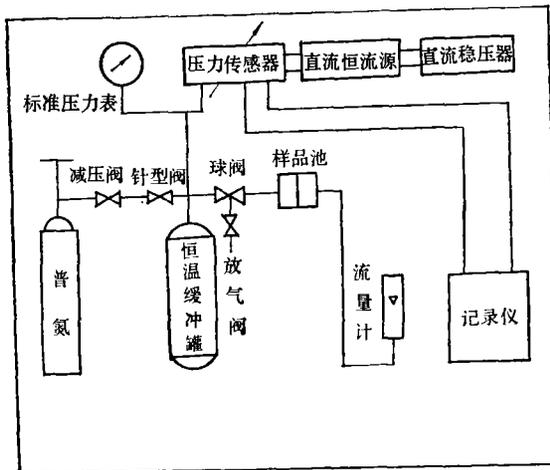


图 1 恒温等容式气体压力衰减流速测定装置简图

并用调整样品面积等方法满足测量的要求.

干膜制备: 含水膜 PS 及 PS 聚砜改性超滤膜用缓慢冷冻真空干燥法.

实验在恒温下进行. 为了防止高压衰减速度过快造成非线性偏离, 必须保证稳态流动. 为此, 需根据透气速度增加 50—10% 的测试压力. 气体透过系数, 即根据实验记录

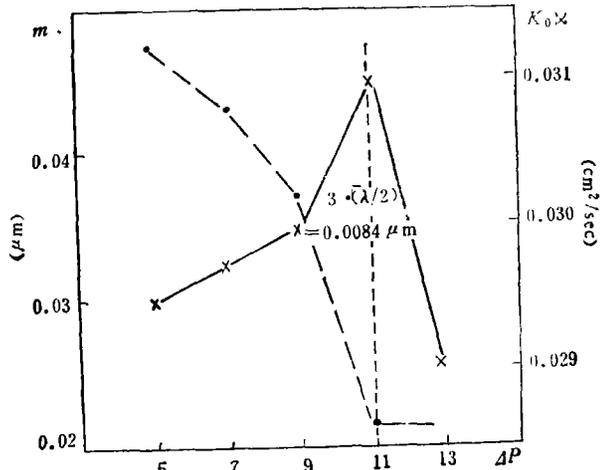


图 2 $m, K_0-\Delta p$ 图 ($\Delta p=13$)

Δp 表示压力范围 $\pm 1\text{kg/cm}^2$ 的中点 (PS'1214)

的压力衰减曲线分段, 由(8)式连续运算

$$K = \text{Const}(\ln p_0/p)/t_{mm} \quad (8)$$

$$\text{Const} = \frac{V}{A} \cdot V_r$$

式中 t_{mm} 为压力从 p_0 衰至 p 时记录纸的位移, V_r 是记录速度 (mm/hr). 可见不同压力下的气体透过系数仅由各段压力衰减的时间(秒数)确定, 与测量方法无关. 考虑到 B_0 计算的 η_T 影响, 不同温度时的氮气粘度可依(9)式计算^[7].

$$\eta_T = 166 \sqrt{\frac{T}{273}} \frac{1.381}{1 + 104/T} \cdot 10^{-6}(p) \quad (9)$$

由 $K - \bar{p}$ 图得到 K_0 (截距)、 B_0 代入(6)式即算出 m .

实验范围从低压做到高压,以 K_0 极大对应的 m 代表样品的平均孔径(见图 2)。

结 果 与 讨 论

1. 测试压力对平均孔径的影响

图 2 揭示了气透法孔测试压力依赖性的普遍特征

(1) $m, K_0 - \Delta p$ 图给出了包括最大孔径,最可几小孔和最小孔的孔径范围,它与孔分布有相当的近似对应关系。其中小孔以 $3 \cdot (\bar{\lambda}/2)^*$ 计算。故本法所测 m 基本上反映了膜中孔分布的概貌,代表了样品真正的平均孔径。

(2) 为正确测试 m 值,指出了寻找最低压力范围的实验方法,并以 K_0 最大原则确定样品的平均孔径。

(3) 图 2 表明 m 值的变动重复情况,欲获得精确可靠数据,测定必须选在不低于实验确定的压力范围。

Yasuda 方法向较高压力范围延伸的可能性,已由大量实验所证明。图 2 是 PS'1214 的示例。

用分子流对 K 的贡献最大做为选择试验范围的判据,是由膜中孔径分布和气体流态决定的。从膜中气体透过机理或气体分子动力学可以大致认为,气体分子平均自由程 $\bar{\lambda} \leq \frac{2r}{5.5}$ 时,产生粘性流动, $\bar{\lambda} \geq \frac{2r}{3}$ 时,只发生自由分子沿孔道的碰撞或漂移^[6]。 K_0 无疑是分子态流动,而且只涉及小孔部分^[9],其大小与孔数相关,并且随压力范围的变化,孔密度有突增现象。因此, K_0 极大,标志着孔尺寸在 $3 \cdot (\bar{\lambda}/2)$ 附近的绝大多数小孔,从动力学上看,真正打开并出现大量分子流所需要的压力范围,是测平均孔径的最低范围。低于这个范围,孔中极少分子流,小孔几乎不被打开,因而不参与孔的平均,结果 m 偏高。高于这个压力范围时, K_0 从峰值跌落下来,反映了一大批分子流的消逝,原来处于分子流

动状态的孔群随着压力范围的升高而进入到粘流态或中间态。新的 K_0 意味着更小的孔被分子流打开。但由于孔数少,对平均数的影响可以忽略不计,因此这时的 m 可以近似地看成不再受压力影响的平均孔径,其精确及准确程度直接受压力范围选择方式可靠性的影响。

上述情况基本上与利用已知孔分布函数计算到可几孔附近时得到的 \bar{r}_3 及其对全开孔 \bar{r}_3 的相对误差,以及开孔率等变化规律性相符。表 1 的数据是根据小孔逐步打开的假定计算的。由表 1 可知,当可几孔打开时,其 \bar{r}_3 的相对误差稍大于邻近小孔而远小于邻近大孔,孔密度突增,开孔率超过 50% 达 90% 以上。从与气透法的上述对应关系可以认为,小孔逐渐打开的假定成立, K_0 极大时相应于可几小孔已打开,其 m 值近似看成平均孔径,且开孔率越高,相对误差越小。

图 3 是气透法的 $J-\bar{p}$ 曲线,它具有典型的长 S 型孔分布形式(见[2]中孔的统计学)。

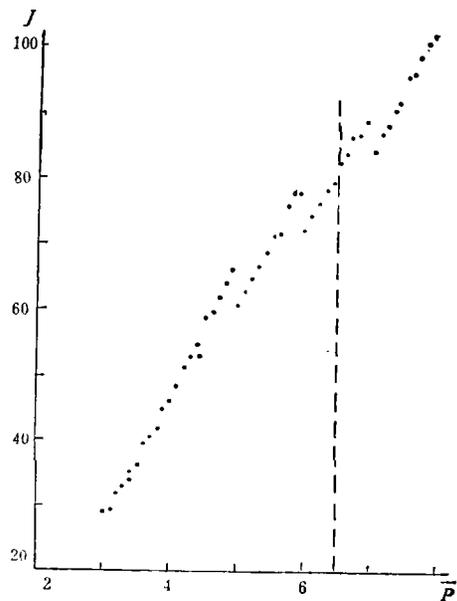


图 3 S 型 $J-\bar{p}$ 曲线 (PS'1214)

* 根据文献 [10] $\bar{\lambda}/2 = \frac{\eta(\pi RT)^{1/2}}{p_1(8M)}$ 。 p_1 作者用压力范围中点(表值) + 1 kg/cm² 计算。

表 1 按 K_0 最大原则测出的 m 与计算到可几孔附近 \bar{r}_3 的比较

样品	方法	邻近小孔				可几孔				邻近大孔			
		孔范围 (Å)	\bar{r}_3 或 m	相对误差 (%)	开孔 (%)	孔范围	\bar{r}_3 或 m	相对误差 (%)	开孔 (%)	孔范围	\bar{r}_3 或 m	相对误差 (%)	开孔(%)
VS	TEM	92—542	349	0.29	98.2	115—542	350	0.57	96	144—542	356	2.3	86
	气透法	92—541	264	~0.00		113—541	286	8.3		145—541	368	39.4	
PS' 1214	TEM	76—473	284	0.71	91	85—473	285	1.1	89	102—473	291	3.2	73
	气透法	78—475	220			84—475	220			101—475	370	68.0	

开孔率：对于 TEM 是假定从最大孔算到可几孔(这时可几孔已打开)附近的孔数对全部孔(假定最小孔已打开)的分数。

K_0 极大时对应于曲线中 J 随 \bar{p} 的变化由最大趋于缓和,孔密度突然增大后的情况,它预示着测试终点的临近。这情形同泡点法及滤速法做孔分布时所遇到的相似。

大量试样数据构成的 $2m/\bar{\lambda}-m$ 关系(图 4)说明,不同样品,孔分布不同,需要的压力范围也不同。客观上存在着孔隙能否为 $3 \cdot (\frac{\bar{\lambda}}{2})$ 的分子流所开闭的问题,所以实际的干膜不能抽象地理解为一下子全部打开,就是说要使气体透过所有的孔隙需要一个起码的压力范围。这种随着压力的升高,小孔被逐渐打开的气孔开闭概念有可能用来估算小孔分布。

2. 测试数据的可靠性

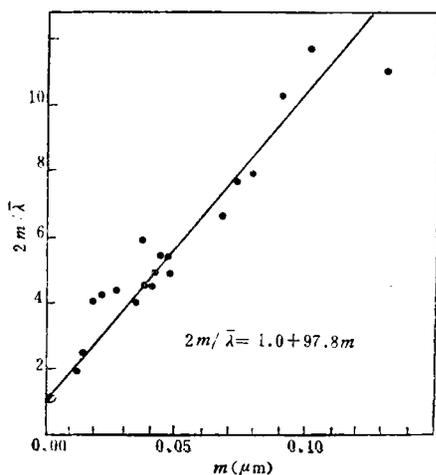


图 4 $2m/\bar{\lambda}-m$ 依赖性

表 2 是用 Millipore 公司已知孔径样品测试的结果,符合文献[6]报道的气透法约有 25% 的相对误差标准,说明测定装置基本可靠。表 3 说明表 2 中 VF 的标称与实际不符。表 4 指出按实验顺序在不同压力范围所测 m 的重复情况。

表 5 是自制未知孔径样品冻干后分别在

表 2 已知孔径样品的测试数据

商品号	标称 (μm)	$m(\mu\text{m})$	文献值
VS	0.025	0.0265	0.030, 0.034*0.021**
VM	0.05	0.0465	0.043, 0.047*0.06**
VC	0.1	0.089	0.11, 0.1*0.013**
FG	0.2	0.15	
VF	0.01	0.0676	

* 根据 Yasuda 的工作[3]。

** 根据滤速法的修正值——摘自兰州铁道学院,科技资料,1980.10.20 期,膜结构的数学模拟。

表 3 用不同方法测定 VF 的结果

测定方法	孔分布范围 (Å)	\bar{r}_3^* , (Å)	m , (Å)
汞压入	107—1042**	861	
SEM	100—1250	792	
透气系数	101—712		676

* $\bar{r}_3 = \int_0^\infty r^3 N(r) dr / \int_0^\infty r^2 N(r) dr$ 见[1]。

** 根据实测值并参考电镜及气透法测到的最大孔径而定,下同。

表 4 一张 VM 膜的重复性数据

顺序 (kg/cm ²)	1-3	3-5	1-3	3-5	3-5	5-7	5-7	5-7	4-6
$m(\mu\text{m})$	0.066	0.057	0.065	0.0587	0.0525	0.049	0.0518	0.0503	0.0494

10—12(PS'1214) 及 5—7kg/cm² 表值范围测出的孔径。为了验证气透法测试数据的可靠性,用汞压入法及透射电镜做了孔径分布,并用 \bar{r}_3 计算的三次平均孔径做比较,结果一并列入表内。不难看出,各法所得结果大体一致。

表 5 未知膜用不同方法测定的孔径

样品	方法	孔径范围 (Å)	\bar{r}_3^* , (Å)	m , (Å)
PS'1214	汞压入	58—436**	281	
	TEM	36—519	292	
	气透法	68—475		220
PS3057	汞压入	47—577**	399	
	TEM	29—707	372	
	气透法	75—455		343
PS1102	汞压入	71—616**	387	
	TEM	27—613	329	
	气透法	101—647		417

*** 同表 3。

依该法还测了不同聚砜浓度所制超滤膜的平均孔径,并将性能数据同列于表 6。

表 6 不同膜液浓度对 m 及性能的影响

PS 浓度 (%)	膜 号	m (μm)	K_0 (cm ² /sec)	f^* (ml/cm ² ·hr)	R^{**} (%)
11	PS9005-1	0.036	0.114	233	66
15	PS9006-1	0.016	0.146	195	82
19	PS9007-1	0.014	0.085	113	91

* 3kg/cm² 压力下的纯水透过速度。

** 为分子量 68000 牛血清蛋白的截留率。

表 7 所示重复性与图 2 是一致的,在转变区内 m 变化较大, K_0 极大时 m 值重复性偏

表 7 PS1102 膜测试数据的重复性

顺序 (kg/cm ²)	5-7	5-7	3-5	3-5	1-3	1-3
$m(\mu\text{m})$	0.042	0.040	0.046	0.063	0.065	0.060

差只有一二十埃,精确度可达 5%。

3. 温度变动情况的考察

气体扩散透过系数随温度的变化呈指数关系通常情况下是对气密性膜而言,对于具有宏观孔道的聚合物微孔膜主要是研究其孔特性,故只须测其不同温度的孔径。表 8 所示,在测定的温度范围内,各种膜的孔径没发生明显的有规律的变化。不同温度对透过气体粘度的影响已在计算中考虑,故只要使测试温度维持稳定,不要求在固定的温度下测孔。

表 8 不同温度时测定的孔径 (μm)

温度(°C)	11	14	15	16	20	22.5	25
PS3014	—	—	0.059	—	0.059	0.062	0.062
PS3057	0.032	0.029	—	0.031	—	—	0.029

综上所述,由于该法采用自动记录并简化了数据处理使测试效率和精度大为提高。样品的孔径分布决定了正确测试的压力范围,因而提出了确定该范围的实验方法。依该法所测 m 代表样品真正的平均孔径,能保证数据精确,重复,能与其它方法相比较。由于它反映了膜的动力学孔径特征,因而提高了测试数据的准确性和可靠性。本方法对于引致孔结构不可逆变化的因素(如膜液组成,物化处理),有可能改变孔分布会影响气体透过性及平均孔径而加以研究。本装置适用范围 0.02—0.2 μm ,方法比较简单、可靠,成

本低廉,容易在普通实验室建立.

致谢: 本文 TEM 及 SEM 数据分别由中国科学院微生物研究所及感光研究所电镜室提供. 汞压入法数据及电镜图象分析, 分别由北京钢铁研究院四室及十六室协助完成.

参 考 文 献

[1] 上出健二, 真锅征一, 松井敏彦, 高分子论文集, 34(4), 299(1977).

[2] Kesting, R. C., *Synthetic Polymeric Membranes*, p. 29, McGraw-Hill, New York, 1971.

[3] Yasuda, H. and Tsai, J. T., *J. Appl. Sci.*, 18 (3), 805 (1974).

[4] Israel Cabasso Elias Klein and James K. Smith; PB 248, 666, PSFHII; Israel Cabasso, Elias Klein, K. Q. Robert and James K. Smith. *J. Appl. Polym. Sci.*, 21 (7), 1883—1900 (1977).

[5] Carman, P. C., *Flow of Gases Through Porous Media*, Butt Erworth, London, 1956.

[6] Hopfinger, E. J. and Altman, M., *J. Chem. Phys.*, 50, 2419, (1969).

[7] 曾昭抡、陶坤编译, 苏联化学手册, 1卷, 科学出版社, 1958年.

[8] 华中一编著, 真空技术基础, 上海科学技术出版社, 11页, 1961年.

[9] Leyton L., *Fluid Behaviour in Biological Systems*, 55, Oxford University Press., 1975.

[10] 能美 隆, 真锅征一, 上出健二, 河台 徹, 高分子论文集 34(10), 729—736 (1977).

北京东南郊镉的污染特征、区域平衡、环境容量和防治途径的探讨

夏 增 禄

(中国科学院地理研究所)

镉对环境的污染国外已有大量报道^[1-7], 国内也做了许多工作. 但关于镉的区域平衡和环境容量的分析, 却报道很少. 本文主要结合北京东南郊镉污染的调查研究, 就镉在本区的污染特征、区域平衡、环境容量做一初步分析, 并对其防治途径提出初步看法.

一、调查研究区的基本情况

北京东南郊, 位于永定河冲积扇中下部和冲积平原上. 本区地形平坦, 第四纪沉积物深厚(多在 60—200 米之间), 地下水属承压水类型, 但潜水位埋深较浅, 除北部部分地区在 3 米以下外, 一般多在 1—2 米左右.

本区属半湿润季风气候, 年平均降水量约 600 毫米. 冬春季干旱多风, 蒸发量大, 夏季高温多雨, 雨量集中. 在农业的用水季节, 由于雨水不均, 大部分地区引用污水进行农

灌.

本区地表水属北运河水系, 通惠河流经本区北部, 至通县北关闸入北运河. 通惠灌渠由北向南, 纳半壁店明渠、观音堂明渠和大柳树明渠等渠的污水, 纵贯本区中部流入凉水河, 为本区污水灌溉的主要渠系. 凉水河上接莲花河, 经小红门、马驹桥、张家湾, 在榆树林入北运河, 主要起排洪、排污之效. 农业季节, 常成为灌溉水源.

土壤多为浅色草甸土, 北部较高处发育有草甸褐土. 南部较低洼处多为轻度至中度盐化土壤. 作物以小麦、玉米、水稻为主, 北部高碑店一带多种植蔬菜.

本区约有 47 万亩农田进行污水灌溉, 污灌历史约 7—15 年. 在高碑店公社, 有部分农田使用污水处理厂处理后的污泥作农肥, 每亩 5 千斤左右, 最高可达 1—2 万斤/亩.