

脂肪族及杂环分子结构和纳滤膜特性对截留率的影响规律*

李鑫玮 祝万鹏 韩文亚

(清华大学环境科学与工程系, 北京, 100084)

摘 要 选择 20 种脂肪族及杂环化合物作为模型污染物, 分别测定了三种不同纳滤膜对脂肪族及杂环化合物的截留率. 结果表明, 脂肪族及杂环化合物的截留率受到分子的分枝结构、环状结构、酸性和膜特性的影响: 对于同分异构体, 分枝结构愈多, 截留率愈高; 环状有机物与分子量相近的直链有机物相比, 截留率明显偏高; 脂肪酸的截留率高于绝大多数醇类、醚类和酮类等不离解的化合物; 孔径小、荷电量大的纳滤膜截留率更高. 通过基于遗传算法结合偏最小二乘回归法 (GA-PLS) 建立了纳滤膜对脂肪族及杂环化合物截留率的定量构效关系模型, 通过分析回归方程, 可以看出膜与脂肪族及杂环化合物之间的电性作用并不是影响截留率的主要因素, 而分子形状和大小对截留率的影响很显著.

关键词 纳滤膜, 脂肪族化合物, 杂环化合物, 定量构效关系.

由于纳滤膜特殊的孔径范围和制备时的特殊处理 (如复合化、荷电化), 使得纳滤膜具有较特殊的分离性能, 近年来已广泛地应用于溶液脱色、去除饮用水中的 TOC 及三卤代烷 (THM) 前驱物等^[1-3]. 许多研究人员在纳滤膜对有机物的分离机理方面进行了更为深入的研究. 如 Van der Buggen 和 Yoshiaki Kiso 等人^[4-6]通过糖类和醇类、杀虫剂等中性有机物的纳滤试验得出截留率随分子量和分子宽度的增大而增大的结论; Košutic 等^[7]认为, 孔径较小的纳滤膜对非离解型的小分子有机污染物的截留率同时受溶质大小、膜孔径、溶质和膜物化性质的影响, 几个因素都很重要.

本文测定了三种不同纳滤膜对 20 种脂肪族及杂环化合物的截留率, 并利用遗传算法结合偏最小二乘回归法 (GA-PLS) 进行分析, 建立了脂肪族及杂环化合物截留率的定量构效关系模型.

1 实验方法

分别选用美国陶氏化学公司的 NF90、NF270 和 NF-纳滤膜, 有效膜面积均为 $3.35 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. 三种纳滤膜的性能参数如表 1 所示.

表 1 NF90、NF270 和 NF-纳滤膜的性能参数
Table 1 The properties of NF90, NF270 and NF-nanofiltration membranes

纳滤膜	膜的材质	截留分子量 ^{a)} /Da	孔径 ^{a)} /nm	固定电荷密度 ^{b)} /mol·m ⁻³
NF90	芳香聚酰胺复合膜	90	0.29	1596
NF270	芳香聚酰胺复合膜	150	0.36	489
NF-膜	聚哌嗪酰胺复合膜	150	0.37	398

a) 通过中性有机物试验结果计算求得; b) 测定条件为 10mmol·L⁻¹ 的氯化钠溶液.

脂肪族及杂环化合物分别为: 异丙醇、乙二醇、四氢呋喃、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、1,4-二氧六环、丙三醇、环己酮、环己醇、1,6-己二醇、正辛醇、己二酸、酒石酸、山梨醇、柠檬酸和十二酸.

水样均为去离子水配水 (配水中只含一种脂肪族或杂环化合物), 脂肪族及杂环化合物的水样浓度均为 10mg·L⁻¹, 水样体积为 5L. 水样温度恒定在 25℃, 进水流量 6L·min⁻¹, 操作压力 1.0MPa. 经 3h 左右膜的渗透通量及截留率可以达到稳定^[8], 故从 3h 后, 每隔 1h 取样一次, 采用第 3、4、5、6h 截留率的平均值作为该物质的截留率. 膜的表观截留率 R 由下式计算:

2005 年 10 月 24 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (50238020).

$$R(\%) = [1 - (C_p / C_r)] \times 100\%$$

式中， C_p 和 C_r 分别为透过液和浓缩液中脂肪族及杂环化合物的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

2 纳滤膜对脂肪族及杂环有机物的截留率

三种纳滤膜对 20种脂肪族及杂环有机物的表观截留率见表 2 从表 2可以看出，截留率并不是简单地随分子量的增大而增大. 除了分子大小的影响外，分子形状、酸性以及膜性质等因素都影响截留率. 另外，还与膜的孔径有关，从表 2还可以看出，NF90膜的截留率明显高于 NF270膜和 NF膜.

表 2 脂肪族及杂环有机物的截留率试验值 (%)
Table 2 Experimental data of rejection for the aliphatic and heterocyclic compounds (%)

有机物	NF90膜	NF270膜	NF膜	有机物	NF90膜	NF270膜	NF膜
异丙醇	77. 7	38. 6	42. 9	丙三醇	89. 8	58. 7	63. 3
乙二醇	51. 6	21. 1	22. 8	环己酮	90. 4	67. 7	73. 5
四氢呋喃	63. 5	35. 1	37. 6	环己醇	94. 9	66. 4	78. 5
正丁醇	58. 7	23. 2	30. 0	1, 6-己二醇	86. 9	53. 2	56. 2
异丁醇	87. 5	52. 1	57. 4	正辛醇	61. 5	28. 8	34. 7
仲丁醇	84. 2	47. 2	52. 9	己二酸	97. 1	96. 5	96. 8
叔丁醇	95. 7	76. 1	81. 7	酒石酸	94. 9	93. 4	94. 7
1, 4-二氧六环	87. 8	52. 9	58. 8	山梨醇	96. 0	91. 9	94. 4
正戊醇	68. 9	25. 7	25. 9	柠檬酸	98. 4	96. 3	97. 2
异戊醇	89. 8	49. 2	53. 1	十二酸	94. 0	81. 1	82. 4

注：有机物按分子量从小到大顺序排列.

3 分枝结构的影响

从表 2可以看出，三种纳滤膜对丁醇（正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇）和戊醇同分异构体的截留规律是相同的. 对于丁醇，截留率最低的是正丁醇，最高的是叔丁醇，异丁醇和仲丁醇的截留率居中，其中异丁醇的截留率略高于仲丁醇. 对于戊醇，正戊醇的截留率明显低于异戊醇. 由此可见，对于脂肪族有机物的同分异构体，分枝结构愈多，截留率愈高；而直链的分子截留率最低.

直链分子由于其没有分枝结构，空间位阻与带有支链分子相比较小，导致其更容易进入并通过膜孔，从而降低了截留率. 这种现象不仅体现在同分异构体上，即使直链分子的分子量比带有支链的分子的分子量大很多，截留率也可能相差不多. 比较表 2中三种纳滤膜对十二酸和叔丁醇的截留率，发现两种物质的截留率相差很小. 十二酸的分子量为 200，是试验所用有机物中分子量最大的，而叔丁醇分子量仅为 74，二者的分子量相差很大. 十二酸是直链分子，而叔丁醇是带有支链的分子，叔丁基的空间位阻很大，因此，导致其截留率与十二酸的截留率相差不多，甚至 NF90膜对叔丁醇的截留率还略高于对十二酸的截留率. 再如分子量为 74的正丁醇，NF90膜、NF270膜和 NF膜对其截留率分别为 58. 7%，23. 2% 和 30. 0%，而这三种膜对分子量仅为 60的异丙醇的截留率分别为 77. 7%，38. 6% 和 42. 9%，由于异丙醇带有支链，空间位阻大，所以截留率明显高于直链结构的正丁醇.

4 环状结构的影响

从表 2可以看出，环状有机物与分子量相近的直链有机物相比，截留率明显偏高. 如四氢呋喃与正丁醇相比，1, 4-二氧六环与正戊醇相比，环己醇、环己酮与 1, 6-己二醇相比，截留率均较高，其中环己醇和环己酮的截留率甚至明显高于分子量更大的正辛醇的截留率.

环状有机物截留率高于分子量相近的直链有机物截留率的现象与分枝结构的影响类似，也可以用空间位阻效应来解释. 环状有机物的空间位阻大于直链有机物的空间位阻，导致环状有机物更难进入并通过膜孔，因此，环状结构有利于提高纳滤膜的截留率.

5 有机物酸性的影响

醇类的酸解离常数 pK_a 值多数在 17—19之间，酸性比水 ($pK_a = 15. 7$) 更弱. 醇虽然也可以离解

为 H^+ 和 OR^- ，但离解比水还要难，在纳滤过程中，基本可以看作不离解。而羧酸的 pK_a 值在 3—5 之间，在水中离解程度较大，因此，可以生成带有负电的基团，从而可以和纳滤膜表面发生电荷排斥作用。三种纳滤膜对己二酸、酒石酸、柠檬酸和十二酸 4 种羧酸的截留率高于绝大多数醇类、醚类和酮类等化合物。其中己二酸、酒石酸和柠檬酸的截留率均高于 90%，而十二酸的截留率偏低，NF270 膜和 NF- 膜对其截留率仅高于 80%。

十二酸是一元羧酸，且由于烷基链较长，供电子效应也较强，这种供电子诱导效应使羧酸离解后形成的羧酸根负离子稳定性降低，因而酸性较弱。而己二酸、酒石酸、柠檬酸均是多元羧酸，酸性较强，如酒石酸的 pK_a 值为 3.036，柠檬酸的 pK_a 值为 3.128，己二酸的 pK_a 值为 4.418，在羧酸中属于强酸，其共轭碱的分布系数均在 95% 以上，离解后形成的羧酸根负离子很稳定，因此和纳滤膜表面的电荷排斥作用更强，导致这 3 种脂肪酸的截留率高于酸性较弱的十二酸。

6 定量构效关系

以 20 种脂肪族及杂环化合物的截留率为样本，通过 ChemOffice2004 软件计算和查阅资料得到了包括辛醇/水分配系数、分子折射系数、偶极矩、极化率、分子量、分子长度以及分子连接性指数等在内的 13 种分子结构参数，通过遗传算法结合偏最小二乘法（GA-PLS）建模，分别得到三种纳滤膜对水中脂肪族及杂环化合物的截留率与分子结构参数之间的关系方程。回归模型如表 3 所示，其中各分子结构参数均已经过标准化处理，因此回归系数的绝对值愈大，基本可以反映所对应的分子结构参数对脂肪族及杂环化合物截留率的影响愈大。

模型的各种脂肪族及杂环化合物的分子结构参数见表 4。在 NF90 膜和 NF270 膜的回归模型中，选入了 2 个分子结构参数，分别为三阶路径指数 $^3X_p^v$ 、三阶簇指数 $^3X_c^v$ 以及分子量 MW。MW 是分子大小的最简单的度量， 3X 指数与分子中分枝数目有关， $^3X_p^v$ 也包含有空间结构形态方面的信息^[9]。NF 膜的模型中选入了 3 个结构参数，但辛醇/水分配系数的对数值 $\lg P$ 的回归系数很小，对截留率的影响相对较小，影响较大的仍是 $^3X_p^v$ 和 $^3X_c^v$ 两个表示分子形状的结构参数。值得注意的是，在 3 种膜的模型中均未选入电性参数，表明对于脂肪族及杂环有机物，膜与有机物之间的电性作用并不是影响截留率的主要因素，而分子形状和大小对截留率的影响更显著。3 种膜的 $^3X_p^v$ 、 $^3X_c^v$ 或 MW 值都与截留率呈正相关的关系。对于脂肪族及杂环有机物，分子的分枝结构、环状结构等因素对截留率的影响很大。

表 3 GA-PLS 模型
Table 3 The models of GA-PLS

纳滤膜	回归模型	R^2
NF90	$R = 84.0500 + 9.0156 (^3X_p^v) + 9.3837 (^3X_c^v)$	0.7781
NF270	$R = 57.3889 + 17.9802 (MW) + 10.1581 (^3X_c^v)$	0.8809
NF-	$R = 61.4111 - 2.1093 (\lg P) + 18.9364 (^3X_p^v) + 16.0763 (^3X_c^v)$	0.8597

表 4 选入模型的分子结构参数
Table 4 The molecular structure parameters selected in models

化合物	MW	$^3X_p^v$	$^3X_c^v$	$\lg P$	化合物	MW	$^3X_p^v$	$^3X_c^v$	$\lg P$
柠檬酸	192.13	1.285	0.570	-1.998	异戊醇	88.15	0.706	0.408	1.117
乙二醇	62.07	0.100	0	-1.447	1,4-二氧六环	88.11	1.150	0	-0.394
丙三醇	92.09	0.422	0.129	-1.538	环己醇	100.16	1.575	0.129	1.162
异丙醇	60.10	0	0.258	-0.031	1,6-己二醇	118.18	1.066	0	-0.211
叔丁醇	74.12	0	1.171	0.473	十二酸	200.32	2.494	0.065	5.096
正丁醇	74.12	0.512	0	0.823	山梨醇	182.17	1.513	0.383	-2.046
异丁醇	74.12	0.365	0.408	0.588	环己酮	98.14	1.411	0.102	0.865
己二酸	146.14	1.031	0.129	-0.024	仲丁醇	74.12	0.591	0.183	0.498
四氢呋喃	72.11	0.883	0	0.526	酒石酸	150.09	0.805	0.255	-3.220
正戊醇	88.15	0.762	0	1.352	正辛醇	130.23	1.512	0	2.834

7 结论

(1) 脂肪族及杂环有机物的分枝结构、环状结构、酸性等因素对截留率的影响很大: 对于脂肪族有机物的同分异构体, 分枝结构愈多, 截留率愈高, 而直链分子的截留率最低; 环状有机物的截留率高于分子量相近的直链有机物; 脂肪酸的截留率高于绝大多数醇类、醚类和酮类等化合物。

(2) 孔径小且荷电量高的纳滤膜对脂肪族及杂环有机物的截留率更高。

(3) 通过分析回归方程可以看出, 3种膜的 $^3\chi_v$ 、 $^3\chi_s$ 和 MW 值与截留率呈正相关的关系。

参 考 文 献

- [1] Alborzfar M, Jonsson G, Gron C, Removal of Natural Organic Matter from Two Types of Humic Ground Waters by Nanofiltration. *Water Research*, 1998, **32** (10): 2983—2994
- [2] Visvanathan C, Bowo Djoko Marsona, Biswadeep Basu, Removal of THMP by Nanofiltration: Effects of Interference Parameters. *Water Research*, 1998, **32** (12): 3527—3538
- [3] Orecki A, Tomaszewska M, Karakulski K et al., Surface Water Treatment by the Nanofiltration Method. *Desalination*, 2004, **162** (1—3): 47—54
- [4] Van der Bruggen B, Schaep J, Wilms D et al., Influence of Molecular Size, Polarity and Charge on the Retention of Organic Molecules by Nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 1999, **156** (1): 29—41
- [5] Kiso Y, Kon T, Kitao T et al., Rejection Properties of Alkyl Phthalates with Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, 2001, **182** (1—2): 205—214
- [6] Kiso Y, Sugita Y, Kitao T et al., Effects of Hydrophobicity and Molecular Size on Rejection of Aromatic Pesticides with Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, 2001, **192** (1—2): 1—10
- [7] Kodutic K, Kunst B, Removal of Organics from Aqueous Solutions by Commercial RO and NF Membranes of Characterized Porosities. *Desalination*, 2002, **142** (1): 47—56
- [8] 李鑫玮, 祝万鹏, 朱安娜, 酚类分子结构和纳滤膜特性对截留率的影响规律. *环境化学*, 2005, **24** (4): 413—418
- [9] 王连生, 支正良, 分子连接性与分子结构—活性. 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 141—159

IMPACTS OF MOLECULAR STRUCTURES OF ALIPHATIC AND HETEROCYCLIC COMPOUNDS AND PROPERTIES OF NANOFILTRATION MEMBRANES ON REJECTION

LIX inwei ZHU Wan-peng HAN Wen-ya

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

ABSTRACT

The rejections of 20 types of aliphatic and heterocyclic compounds by three nanofiltration membranes were tested by experiments and the results showed that the rejections were affected by the molecular branch structure, ring structure, acidity and properties of nanofiltration membranes. The isomeric compounds which had more branch structures had higher rejections, while the molecular weights were similar, the rejections of compounds which had ring structures were higher than those having chain structures; the rejections of fatty acids were higher than those of most of alcohol, aether and ketone; the membrane which had smaller pore radius and more charges had a higher rejection. Quantitative structure-property relationships (QSPR) were developed by PLS combined with genetic algorithm. Based on the regression equations, the most important factors were molecular space structure parameters; however, the electrical property parameters were not selected in the models.

Keywords nanofiltration membranes, aliphatic compounds, heterocyclic compounds, QSPR.