

中华人民共和国海洋行业标准

HY/T XXXXX—XXXX  
代替

反渗透膜污染物鉴别试验方法

Test method for identification of reverse osmosis membrane fouling

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

(征求意见稿)

2021-9-17

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

由中华人民共和国自然资源部 发布



## 前 言

本文件按照GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中华人民共和国自然资源部所提出。

本文件由全国海洋标准化技术委员会（SAC/TC283）归口。

本文件起草单位：自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所、时代沃顿科技有限公司、杭州水处理中心研究开发有限公司。

本文件主要起草人：刘静、曾兴宇、宋杰、于慧、梁松苗、胡利杰、谭惠芬、周东星、吴非洋、张梦、徐显、潘献辉、郑宏林、潘巧明、杨兴胜、方俊、康晓晖、程新。



# 反渗透膜污染物鉴别试验方法

## 1 范围

本文件规定了反渗透膜污染物4种鉴别试验方法，即热重法、扫描电镜能谱法、红外光谱法和X射线衍射法。

本文件适用于反渗透膜表面附着的无机污染物、有机污染物和微生物污染鉴别。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HYT107-2017 卷式反渗透膜元件测试方法

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**反渗透膜** reverse osmosis membrane

用于反渗过程使溶剂与溶质分离的半透膜。

[来源：GB/T 20103-2006，4.1.1]

### 3.2

**卷式反渗透膜元件** spiral wound membrane element

反渗透膜和多孔网状隔层按照一定的技术要求围绕产水收集管卷绕而成的膜分离单元。

[来源：HY/T 107-2017，3.1]

### 3.3

**膜污染** membrane fouling

料液中的某些组分在膜表面或膜孔中沉积导致膜性能下降的过程。

[来源：GB/T 20103-2006，7.2.2]

### 3.4

**无机物污染** inorganic pollutants

由于膜截留作用，使体系中的组分浓缩，导致浓差极化现象，多为细小颗粒物( $\text{SiO}_2$ )、胶体( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )等。

### 3.5

**有机物污染** organic pollutants

细菌胞外聚合物、蛋白质、多肽、脂肪类和多糖等大分子类物质污染，其中含有活性基团的大分子物质与金属离子等相互作用在膜表面形成凝胶层。

### 3.6

微生物污染 microorganism pollutants

由微生物及其代谢产物组成的粘性物质污染。

## 4 膜污染的判定

### 4.1 判定步骤

4.1.1 检查膜元件外观是否破损，膜元件是否出现望远镜现象或玻璃钢等外缠层破坏，密封圈是否完好，膜元件安装是否正确，与初始膜元件比较重量是否增大；

4.1.2 测试膜元件完整性和气密性，排除膜元件内部机械破坏；

4.1.3 检测膜元件在标准试验状况下的产水量、水通量和脱盐率，对比标称值和初始性能参数。

4.1.4 解剖膜元件进行染料试验和氧化试验，排除脱盐层破坏；

4.1.5 分析原水水质和预处理药剂投加情况，预测发生膜污染的可能性。

### 4.2 判定方法

#### 4.2.1 物理外观检测

采用目测和称重法。记录膜元件外观与进水端面、浓水端面图像；分别称量沥干后待测试样和初始试验，通过质量变化判定膜元件受污堵程度。

#### 4.2.2 完整性测试

按照 HYT107-2017 中 5.1 规定的方法测试。

#### 4.2.3 气密性测试

按照 HYT107-2017 中 5.2 规定的方法测试。

#### 4.2.4 产水量测试

按照 HYT107-2017 中 5.3 规定的方法测试。

#### 4.2.5 水通量测试

按照 HYT107-2017 中 5.3 规定的方法测试。

#### 4.2.6 脱盐率测试

按照 HYT107-2017 中 5.3 规定的方法测试。

#### 4.2.7 染料试验

将膜元件进行预处理，然后使用适量的染料溶液均匀涂抹于膜表面，如膜元件脱盐层已受损，其支撑层将会暴露出来，在破坏的地方染料溶液将会渗透到膜面背后。

#### 4.2.8 氧化试验

在膜元件进水端面取膜片或膜丝浸在体积比为2:1的吡啶和NaOH溶液（质量分数20%）中并加热，如果溶液呈现出红色或粉红色，表明膜片被氯或其他卤素氧化。

## 5 样品预处理

### 5.1 膜元件处理方法

5.1.1 对膜元件外观进行拍照和记录；

5.1.2 去除末端的抗应力器；

5.1.3 沿膜元件轴向均匀切开2~4个切缝，并去除玻璃钢缠绕外皮，打开膜元件检查膜叶状况。

### 5.2 污染物收集和预处理方法

5.2.1 收集附着于膜叶上的污染物。污染物若不易从膜片剥离，剪切污染层较厚或分布均匀部分膜片，宜同时选取初始膜片作为空白试样，用于分析对照。

5.2.2 将污染物或表面附着污染物膜片经低温干燥或105℃烘干处理后，待测试。

## 6 污染物鉴别方法

反渗透膜污染物鉴别至少应选取以下两种鉴别方法。

### 6.1 热重法

#### 6.1.1 原理

利用热重分析仪对膜污染物进行灼烧失重鉴别，污染物试样中的有机物质经600℃灼烧分解，在污染物的热重曲线中确定残留无机物所对应的质量分数。通常情况下，先采用热重法对污染物进行大致分类。灼烧后残留的干物质含量小于20%，表明有机污染中大部分为微生物污染。

#### 6.1.2 仪器设备

6.1.2.1 热重分析仪，包括以下组件：热天平、加热炉、程序控温装置、气体流量计。

6.1.2.2 样品盘：铂盘；

6.1.2.3 分析天平：分度值0.1mg。

#### 6.1.3 试样处理

按照污染物收集和预处理方法（5.2）处理后，取污染物试样1g-2g；若污染物不易从膜片剥离，取表面附着污染物膜片2cm×2cm，宜同时选取初始膜片2cm×2cm，作为空白试样。

#### 6.1.4 试验步骤

6.1.4.1 打开热重分析仪（6.1.2.1），设定加热炉初始温度为30℃。

6.1.4.2 将空样品盘放在样品台上归零。

6.1.4.3 称取10mg-20mg试样放入样品盘（6.1.2.2）中，将样品盘放入样品台上，加载样品与热天平中。

6.1.4.4 按照仪器使用说明书要求设定气体流速，在氧气或空气气氛下，以30℃/min的升温速率将炉温升至600℃，恒定5min。

#### 6.1.5 试验结果

使用仪器自带分析软件自动测得残留干物质的质量分数，并计算出挥发物质的质量分数。

### 6.2 扫描电镜能谱法

#### 6.2.1 原理

6.2.1.1 扫描电镜（SEM）：经高压加速后的聚集电子束轰击样品室内的样品产生二次电子并转成电信号，经放大器放大后在显示器上显示出样品的表面形貌。

6.2.1.2 X射线能谱仪（EDS）：聚焦电子束轰击样品表面，激发出样品组成元素的特征X射线。根据特征X射线的能量和谱线强度进行元素种类的定性鉴别。

#### 6.2.2 仪器与材料

6.2.2.1 扫描电子显微镜（SEM）：配有钨灯丝或场发射源；图像分辨率优于30nm。

6.2.2.2 X射线能谱仪（EDS）：检测元素范围： ${}^5\text{B}$ - ${}^{92}\text{U}$ ；能量分辨率优于137eV。

6.2.2.3 镀膜仪。

6.2.2.4 扫描电镜专用样品台。

6.2.2.5 碳质双面胶带。

6.2.2.6 无水乙醇：分析纯。

#### 6.2.3 试样处理

6.2.3.1 按照污染物收集和预处理方法（5.2）处理后，取污染物试样1g-2g；若污染物不易从膜片剥离，取表面附着污染物膜片2cm×2cm。

6.2.3.2 用无水乙醇（6.2.2.6）将扫描电镜专用样品台（6.2.2.4）擦净，在侧面分别编号；取5mm×5mm左右的污染物或膜片，用碳质双面胶带（6.2.2.5）固定在电镜样品台（6.2.2.4）上，将样

品台放入镀膜仪（6.2.2.3）中喷镀导电膜，以便能够利用扫描电镜进行观察分析。所喷镀的金属元素应是一般环境中不常见元素（如Au，Pd等元素），以减少对能谱测定结果的影响。

#### 6.2.4 设备工作参数

测量工作参数如下：

- 加速电压：15kV-20kV；
- 放大倍数：根据样品情况选择合适的放大倍数；
- 电子束电流： $1 \times 10^{-9}$ A；
- 扫描方式：点扫描采集图谱；
- X射线总计数率：1000cps-2000cps范围内；
- 测量时间：20s-40s；

注：选择适当的扫描电镜及能谱仪参数，以期能够在测量时间内从试样中采集到具有统计意义的X射线计数。对于特征X射线计数P和背底计数B，具有统计意义的标准是： $P > 3\sqrt{B}$ 。信号采集时间可根据电镜所配置的能谱仪本身性能确定，不宜过长，避免所测量的试样及其周边区域不太稳定的物质分解。

#### 6.2.5 试验步骤

对试样上的污染层进行测量，并记录形貌结构及主要元素组成等信息。操作步骤如下：

- 在试样上选定一合适区域，应避开边缘区域；
- 选定观测视场放大倍数，具体倍数视样品具体情况而定。在该放大倍数下视场内图像清晰且适合能谱测试，采集能谱信号；
- 分析测量视场内污染物试样，记录污染物形貌特征和主要元素，保存原始形貌图和能谱图。

#### 6.2.6 试验结果

根据扫描电镜图分析污染物形貌；根据能谱图和仪器自带分析软件自动测得元素种类及各元素质量分数。

### 6.3 红外光谱法

#### 6.3.1 原理

以红外光谱照射试样，试样的分子将吸收一部分光能并转变为分子的振动能和转动能。借助于仪器将吸收值与相应的波数作图，即可获得该试样的红外吸收光谱，红外光谱中的每一个特征吸收谱带都包含了试验分子中基团和化学键信息。将试样的红外光谱与已知的红外光谱进行比较从而鉴别有机污染物。

#### 6.3.2 仪器设备

红外光谱仪，波数范围 $4000\text{cm}^{-1}$ - $600\text{cm}^{-1}$ ，配衰减全反射(ATR)附件。

#### 6.3.3 试样处理

按照污染物收集和预处理方法（5.2）处理后，取适量污染物试样；若污染物不易从膜片剥离，取适量表面附着污染物膜片，宜同时选取初始膜片作为空白试样。

#### 6.3.4 试验步骤

- 6.3.4.1 根据需要以及样品和仪器类型，选择合适的扫描条件，如图谱形式、扫描次数、量程范围、坐标形式、分辨率和图形处理功能等。必要时，可对相关扫描条件进行调整，以获得理想的图谱；
- 6.3.4.2 将制备好的试样放置在仪器的样品架上，启动扫描程序，记录 $4000\text{cm}^{-1}$ - $600\text{cm}^{-1}$ 波数范围的红外光谱图。

#### 6.3.5 试验结果

将试样的红外光谱图与谱图库或红外谱图手册进行比较，根据其主要吸收谱带及特征频率鉴别有污染物。



## 6.4 X射线衍射法

### 6.4.1 原理

把对无机污染物测得的点阵平面间距及衍射强度与标准物相的衍射数据相比较,进行定性测试。

### 6.4.2 仪器设备与试剂材料

6.4.2.1 X射线衍射仪:配有变温样品台附件或中温管状炉。

6.4.2.2 玛瑙研钵。

### 6.4.3 试样处理

按照污染物收集和预处理方法(5.2)处理后,用玛瑙研钵(6.4.2.2)磨成320目的粒度,约40微米。测试样品宜取1g~2g或平铺面积至少为 $(5\times 5)\text{mm}^2$ 。若污染物不易从膜片剥离,不宜选取X射线衍射法。

### 6.4.4 试验步骤

将待测样品置于衍射仪样品台后,均匀分布,做 $\theta/2\theta$ 扫描,用步进扫描方式采集衍射全谱,发散/散射(DS/SS)= $1^\circ$ ,接收狭缝(RS)=0.15mm-0.2mm;步长 $0.02^\circ$ ,最强峰计数不低于10000, $2\theta$ 扫描范围 $5^\circ$ - $90^\circ$ 。

### 6.4.5 试验结果

把实验衍射图谱数据导入分析软件,采用搜索/匹配方法,对衍射图作物相鉴别。

## 参 考 文 献

- [1] GB/T 20103-2006 膜分离技术 术语
  - [2] GB/T 23954—2009 反渗透系统膜元件清洗技术规范
  - [3] GB /T 13464 物质热稳定性的热分析试验方法
  - [4] GB/T 17359-1998 电子探针和扫描电镜X射线能谱定量分析通则
  - [5] GB/T 32198-2015 红外光谱定量分析技术通则
  - [6] JY/T 009 转靶多晶X射线衍射方法通则
-