

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019060308

张令君, 肖谷清, 孟秋冬. 邻氨基嘧啶负载的双重孔结构树脂对水杨酸的吸附性能[J]. 环境化学, 2020, 39(8): 2166-2174.

ZHANG Lingjun, XIAO Guqing, MENG Qiudong. Adsorption to salicylic acid on *o*-aminopyrimidine supported resin with double pore structure[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(8): 2166-2174.

邻氨基嘧啶负载的双重孔结构树脂对水杨酸的吸附性能^{*}

张令君 肖谷清^{**} 孟秋冬

(湖南城市学院, 益阳, 413000)

摘 要 氯甲基聚苯乙烯中 50% 的 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 转化为 $-\text{CH}_2-$ 交联桥, 50% 的 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 与邻氨基嘧啶反应, 制备邻氨基嘧啶负载的含超高交联树脂孔结构和大孔树脂孔结构的双重孔结构树脂(命名为 CY-01 树脂), 对比研究 CY-01 树脂和 H-103 树脂对水杨酸的吸附性能和吸附机理. 实验表明两种树脂对水杨酸的吸附量顺序为 $\text{CY-01} > \text{H-103}$. CY-01 树脂在 pH 值 2.76 时对水杨酸的吸附量最大, H-103 树脂对水杨酸的吸附量与水杨酸的分子比随 pH 值的变化相一致. 两种树脂对水杨酸的吸附速率顺序为 $\text{CY-01} > \text{H-103}$. 由于 CY-01 树脂的双重孔结构特征, CY-01 树脂比 H-103 树脂吸附水杨酸表现出了更大的吸附量和吸附速率. H-103 树脂吸附水杨酸以疏水作用为吸附机理, CY-01 树脂吸附水杨酸存在疏水作用和阴离子交换多重吸附机理.

关键词 双重孔结构, 水杨酸, 吸附.

Adsorption to salicylic acid on *o*-aminopyrimidine supported resin with double pore structure

ZHANG Lingjun XIAO Guqing^{**} MENG Qiudong

(Hunan City University, Yiyang, 413000, China)

Abstract: 50% of $-\text{CH}_2\text{Cl}$ groups in chloromethylated polystyrene was transformed to $-\text{CH}_2-$ crosslinked bridge, while the residual 50% of $-\text{CH}_2\text{Cl}$ groups was reacted with *o*-aminopyrimidine. The *o*-aminopyrimidine supported resin with double pore structure of hypercrosslinked resin and macroporous resin (denoted CY-01) was prepared. The adsorption properties and mechanism to salicylic acid on CY-01 resin were investigated as compared with H-103 resin. The adsorption capacity to salicylic acid on the two resins followed the order $\text{CY-01} > \text{H-103}$. The adsorption capacity to salicylic acid on CY-01 resin was the maximum at pH 2.76. The adsorption capacity to salicylic acid on H-103 resin was consistent with the proportion of salicylic acid molecular with pH value. The adsorption rate to salicylic acid on the two resins followed the order of $\text{CY-01} > \text{H-103}$. The greater adsorption capacity and the greater adsorption rate of salicylic acid on CY-01 resin than those of H-103 resin were attributed to the double pore structure of CY-01 resin. The adsorption mechanism of salicylic acid on H-103 resin was the hydrophobic interaction, while the adsorption of salicylic acid on CY-01 resin was the multifunctional adsorption mechanism of the hydrophobic interaction and the anion exchange.

2019 年 6 月 3 日收稿 (Received: June 3, 2019).

^{*} 国家自然科学基金 (51678225) 和湖南省教育厅科研项目 (19C0351) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51678225) and Scientific Research Project of Hunan Education Department (19C0351).

^{**} 通讯联系人, Tel: 15273708909, E-mail: xiaoguqing2005@163.com

Corresponding author, Tel: 15273708909, E-mail: xiaoguqing2005@163.com

Keywords: double pore structure, salicylic acid, adsorption.

水杨酸是制备乙酰胺、阿司匹林、甲基异丙磷等产品的重要原料^[1-2].在水杨酸生产中需处理的废水含有较高浓度的水杨酸,该废水具有高 COD_{Cr} (重铬酸钾法测定的化学需氧量) 和生物毒性^[3-4].水杨酸能够通过多种途径流入污水处理系统,但目前污水处理系统对水杨酸的去除效果低,大部分水杨酸不可避免地流入到地表水,危害人类健康^[5].与催化氧化^[6]、电化学氧化^[7]、光降解^[8]等方法比较,由于水杨酸是一种高附加值的化工原料,通过吸附法回收水杨酸有经济和环保双重意义.吸附法去除水杨酸从机理上有以下几类:(1)用弱碱性、强碱性阴离子交换树脂和纤维,主要是利用阴离子交换机理去除水杨酸^[9];(2)用羟基、醛基、羰基等弱极性基团修饰大孔树脂和膜,主要是利用氢键、疏水作用和筛分效应去除水杨酸^[10];(3)用极性基团修饰超高交联树脂,主要是利用微孔填充效应、极性基团与水杨酸羧基和酚羟基之间的氢键、酸碱作用去除水杨酸^[11].

超高交联树脂以大孔氯甲基聚苯乙烯为原料,用 Friedel-Crafts 反应合成^[11-12].H-103 树脂是一种典型的超高交联树脂,在合成 H-103 树脂时由 $-\text{CH}_2-$ 交联桥与苯环再次交联,形成了相当比例的微孔 (0—2 nm),超高交联树脂不同于大孔树脂的孔结构特征是其含有大量的微孔^[13-14].由于“微孔填充效应”,超高交联树脂比大孔树脂具有更强的吸附能力^[15-16];另一方面,超高交联树脂中微孔数量大,微孔孔径窄且不均一,不可避免地会导致其扩散阻力大、吸附动力学性能差^[17].然而,大孔树脂的介孔 (2—50 nm) 一大孔 (>50 nm) 丰富,大孔树脂的孔结构可以确保吸附质进入大孔树脂时阻力小,吸附平衡时间短^[18].结合超高交联树脂和大孔树脂两类树脂孔结构优势,控制反应温度、反应时间和催化剂用量,第一步将氯甲基聚苯乙烯中的 50% $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 转化为超高交联树脂孔结构,第二步再将 50% $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 与邻氨基嘧啶发生取代反应保持大孔树脂孔结构,合成邻氨基嘧啶负载的双重孔结构树脂 CY-01.鉴于 H-103 树脂是一种典型的超交联树脂,以 H-103 树脂为参照,对比研究水杨酸在 CY-01 树脂和 H-103 树脂上的吸附性能和吸附机理.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 仪器和试剂

Nicolet iS5 红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); Autosorb IQ 比表面积及孔径测定仪 (美国 Micromeritics 公司); UV-3010 紫外-可见分光光度计 (日本日立公司).氯甲基聚苯乙烯购于浙江争光树脂厂, H-103 树脂购于南开大学化工厂, XAD-4 树脂购于美国 Rohm and Haas 公司; 水杨酸, 1,2-二氯乙烷, 1,4-二氧六环、邻氨基嘧啶等试剂均为分析纯.

1.2 CY-01 树脂的制备与表征

取氯甲基聚苯乙烯 30 g, 置于 300 mL 的 1,2-二氯乙烷中溶胀 10 h, 加入 6.0 g 的无水三氯化铁, 80 °C 恒温搅拌反应 45 min, 将氯甲基聚苯乙烯中 50% $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 转化为超高交联树脂孔结构, 制备的树脂命名为 CY-00 树脂.取 CY-00 树脂 25 g 于 300 mL 的 1,4-二氧六环中溶胀 12 h, 加入 22.0 g 的邻氨基嘧啶, 通入 N_2 90 °C 恒温搅拌反应 12 h, 制备的树脂用 2% NaOH 溶液浸泡过夜以中和取代反应中生成的 HCl, 然后用蒸馏水洗至中性, 制备的树脂命名为 CY-01 树脂.树脂红外光谱用 ATR-FTIR 法测定; 树脂孔结构用 N_2 吸附-脱附 DFT 法测定; 树脂中 Cl 元素含量加入 KNO_3 燃烧用 Volhard 法测定^[19].

1.3 CY-01 树脂和 H-103 树脂对水杨酸的吸附与解吸

分别称取质量 m (g) CY-01 树脂和 H-103 树脂, 加入 50 mL 已知初始浓度 C_i ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的水杨酸溶液 (0.1—0.7 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 设定温度下振荡使 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸达平衡, 296.5 nm 处外标法测定平衡终态时水杨酸浓度 C_f ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 计算 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸的量 q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $q = (C_i - C_f) \times 50 / m$.将吸附平衡终态的树脂过滤, 加入 50 mL 对应解吸剂振荡使 CY-01 树脂和 H-103 树脂解吸水杨酸达平衡, 296.5 nm 处测定解吸终态时水杨酸的浓度, 计算水杨酸的解吸率 (%) = (解吸的水杨酸质量/吸附的水杨酸质量) $\times 100\%$.

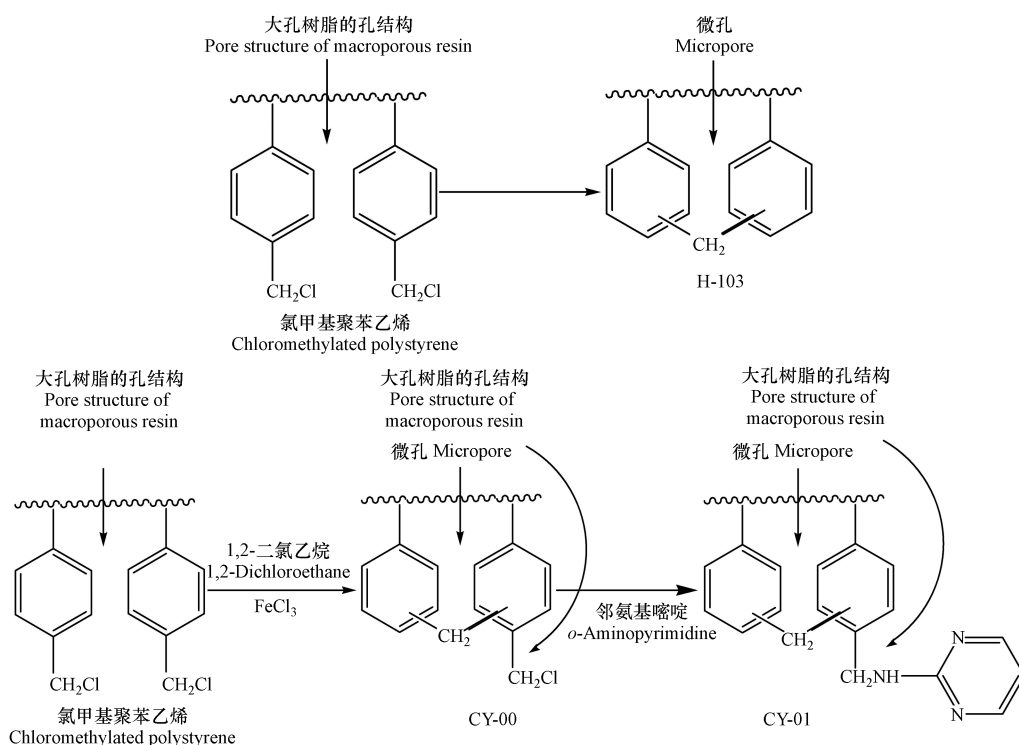


图 1 CY-01 树脂的制备
Fig.1 Synthesis of CY-01 resin

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 CY-01 树脂和 H-103 树脂的表征

图 2 为氯甲基聚苯乙烯、CY-01 树脂和 H-103 树脂的红外光谱.氯甲基聚苯乙烯中氯元素质量百分含量 17.23%, 红外光谱图中 673 cm^{-1} 和 1260 cm^{-1} 为氯甲基聚苯乙烯中 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的特征吸收峰. 1587 cm^{-1} 对应负载在 CY-01 树脂上邻氨基嘧啶中嘧啶环的 $\nu_{\text{N}=\text{C}}$ 特征吸收峰, 3420 cm^{-1} 为 CY-01 树脂上邻氨基嘧啶中 $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 特征吸收峰, CY-01 树脂氮元素质量百分含量 6.67%, 表明氨基和嘧啶基已负载在 CY-01 树脂上. CY-01 树脂氯元素质量百分含量 0.96%, CY-01 树脂上对应的 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 红外吸收特征峰基本消失. 1610 cm^{-1} 、 1510 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 对应 H-103 树脂中苯环的特征吸收峰.

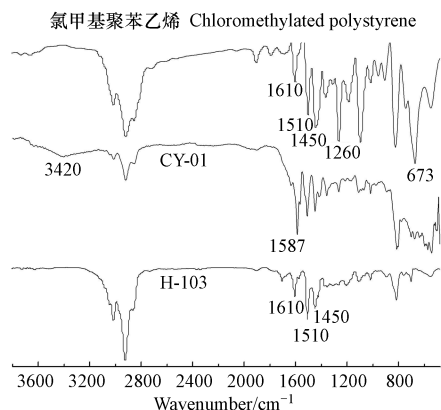


图 2 氯甲基聚苯乙烯、CY-01 树脂和 H-103 树脂的红外光谱
Fig.2 IR spectra of chloromethylated polystyrene, CY-01 resin and H-103 resin

由图 3 可以看出,氯甲基聚苯乙烯的孔径分布以介孔-大孔为主,CY-01 树脂和 H-103 树脂的孔径分布以微孔为主,H-103 树脂中微孔比 CY-01 树脂微孔多.由图 1 和表 1 可知,氯甲基聚苯乙烯合成 H-103树脂和 CY-00 树脂后,氯甲基聚苯乙烯内部介孔-大孔被—CH₂—交联桥围成许多微孔,微孔面积从氯甲基聚苯乙烯 3.6 m²·g⁻¹显著增加到 H-103 树脂 665.7 m²·g⁻¹、CY-00 树脂 607.8 m²·g⁻¹.氯甲基聚苯乙烯中的 50% —CH₂Cl 转化为超高交联树脂孔结构,合成 CY-00 树脂.第二步再将 50% —CH₂Cl 与邻氨基嘧啶发生取代反应保持大孔树脂孔结构,合成邻氨基嘧啶负载的双重孔结构树脂 CY-01.CY-00 树脂的—CH₂Cl 中的氯原子被邻氨基嘧啶取代变成 CY-01 树脂后,树脂极性增强引起树脂缩孔,同时邻氨基嘧啶“填充”了部分的树脂内部孔道,使 CY-01 树脂比 CY-00 树脂的微孔面积、介孔-大孔面积变小,平均孔径变窄.邻氨基嘧啶负载的 CY-01 树脂含有超高交联树脂孔结构,又有大孔树脂的孔结构.

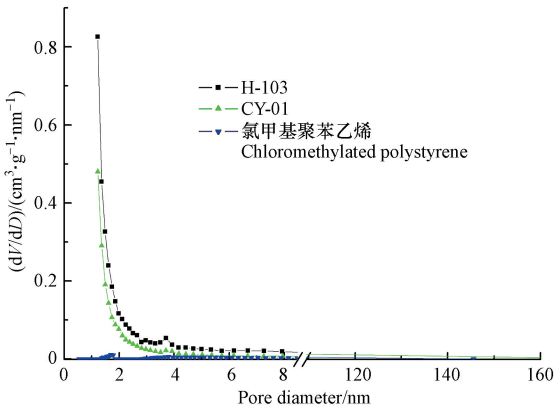


图 3 氯甲基聚苯乙烯、CY-01 树脂和 H-103 树脂的孔径分布

Fig.3 The pore size distribution of chloromethyl polystyrene, CY-01 resin and H-103 resin

表 1 CY-01 树脂和 H-103 树脂的特性

Table 1 Properties of CY-01 resin and H-103 resin

	氯甲基聚苯乙烯 Chloromethylated polystyrene	H-103	CY-00	CY-01	XAD-4
表面积 Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	46.2	1136.6	929.4	768.3	913.2
微孔面积 Micropore surface area/(m ² ·g ⁻¹)	3.6	665.7	607.8	527.7	111.7
介孔-大孔面积 Mesopore-macropore surface area/(m ² ·g ⁻¹)	42.6	470.9	321.7	240.7	801.5
孔容 Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.431	1.432	1.364	1.121	1.315
微孔孔容 Micropore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.001	0.283	0.258	0.223	0.038
平均孔径 Average pore diameter/nm	37.3	5.04	5.87	5.84	5.76
Cl/%	17.23	—	8.32	0.96	—
N/%	0	—	0	6.67	—

2.2 4 种树脂对水杨酸吸附性能的比较

图 4 为不外加酸碱调节水杨酸溶液的 pH 值时,CY-01、H-103、CY-00 和 XAD-4 等 4 种树脂对水杨酸吸附性能的比较.在相同的吸附温度 298 K 和相同水杨酸平衡浓度 C_i时,4 种树脂对水杨酸的平衡吸附量顺序为 CY-01> H-103> CY-00> XAD-4.H-103、CY-00 和 XAD-4 等 3 种树脂的微孔面积大小顺序为:H-103> CY-00> XAD-4,这与 3 种树脂吸附水杨酸的吸附量顺序相一致,表明微孔在这 3 种树脂吸附水杨酸中起着重要作用,微孔面积越大,对应的平衡吸附量越大^[14-15].CY-01 树脂的总表面积在 4 种树脂中是最小的,其微孔面积比 H-103、CY-00 树脂的微孔面积小,但 CY-01 树脂对水杨酸的吸附量最大.CY-01 树脂双重孔结构中超高交联树脂的微孔有“微孔填充效应”,微孔可增强 CY-01 树脂吸附水杨酸的能力;CY-01 树脂双重孔结构中大孔树脂负载的嘧啶基和氨基显碱性,可增强 CY-01 树脂吸附水杨酸这一酸性物质的能力.

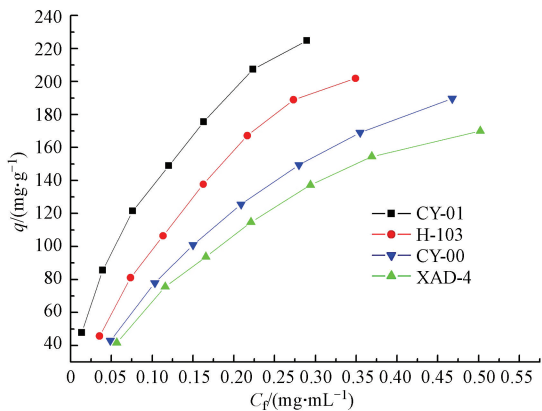


图 4 四种树脂对水杨酸吸附性能的比较

Fig.4 Comparison of adsorption properties of salicylic acid onto four resins

4 种树脂吸附水杨酸用 Langmuir 方程 $1/q = 1/q_m + 1/q_m K_L C_f$ 和 Freundlich 方程 $q = K_F C_f^{1/n}$ 拟合^[20]. q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)、 q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 对应 4 种树脂对水杨酸的平衡吸附量、饱和吸附量; C_f ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 是吸附平衡时水杨酸的浓度; K_F 、 K_L ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 n 为表征树脂对水杨酸吸附能力的特征参数.由表 2 可知,CY-01 树脂吸附水杨酸适应 Freundlich 方程,而 H-103、CY-00、XAD-4 树脂吸附水杨酸适应 Langmuir 方程,对应 $R^2 > 0.99$.H-103、CY-00、XAD-4 树脂的孔道内表面均是非极性的,发生均质吸附,吸附为单层吸附.H-103、CY-00、XAD-4 树脂吸附水杨酸的参数 q_m 和 K_L 均减小,进一步证实 H-103、CY-00、XAD-4 树脂对水杨酸的吸附量下降.CY-01 树脂的超高交联树脂孔结构的表面是非极性的,CY-01 树脂的大孔树脂孔结构的表面引入氨基和嘧啶基,对应孔结构表面是极性的,这使得 CY-01 树脂吸附水杨酸是不均匀的,吸附是多层吸附.

表 2 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的拟合参数

Table 2 The correlative parameters of Langmuir and Freundlich equation

树脂 Resin	T / K	Freundlich equation			Langmuir equation		
		K_F	n	R^2	q_m	K_L	R^2
CY-00	298	3.531	1.515	0.9902	306.7	3.337	0.9997
XAD-4	298	3.221	1.531	0.9843	291.5	2.957	0.9994
H-103	283	4.537	1.436	0.9801	434.8	3.789	0.9967
H-103	298	3.654	1.421	0.9846	389.1	3.409	0.9989
H-103	313	2.342	1.358	0.9879	364.9	2.491	0.9996
CY-01	283	19.79	2.049	0.9966	257.1	29.79	0.9781
CY-01	298	12.93	1.959	0.9981	221.7	19.62	0.9814
CY-01	313	9.759	1.895	0.9955	217.4	13.05	0.9864

2.3 pH 值对 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸的影响

水杨酸的 $\text{p}K_{a1}$ 值 2.98^[21], 计算不同 pH 值水溶液中水杨酸的分子比(水杨酸分子在水杨酸分子和水杨酸离子总和中所占的比).用 HCl 和 NaOH 调节水杨酸溶液的 pH 值,从图 5 可以看出,H-103 树脂对水杨酸的吸附量与水杨酸的分子比随 pH 值的变化相一致.水杨酸以水杨酸分子形式存在时,H-103 树脂对水杨酸的吸附量大.CY-01 树脂在 pH 值为 2.76 时对水杨酸的吸附量最大.当 pH 值<2.76 时,CY-01 树脂对水杨酸的吸附量随 pH 值的降低而减小.这是因为 CY-01 树脂上负载有嘧啶基和氨基,嘧啶基和氨基容易与 H^+ 反应,降低了 CY-01 树脂吸附水杨酸的能力.当 pH 值>2.76 时,CY-01 树脂对水杨酸的吸附量随 pH 值的变化与水杨酸的分子比随 pH 值的变化相一致.

2.4 温度对 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸的影响

图 6 为温度对 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸的影响.由图 6 可知,随温度降低 CY-01 树脂和 H-103 树脂对水杨酸的吸附量都增大.降低温度可提高 CY-01 树脂和 H-103 树脂对水杨酸的吸附量,说

明 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸均为放热过程^[21].CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合^[21].由表 2 可知,随温度降低,CY-01 树脂吸附水杨酸的参数 K_F 和 n 均增大,H-103 树脂吸附水杨酸的参数 q_m 和 K_L 均增大,反映降低温度均可以增强 CY-01 树脂和 H-103 树脂对水杨酸的吸附能力^[21].

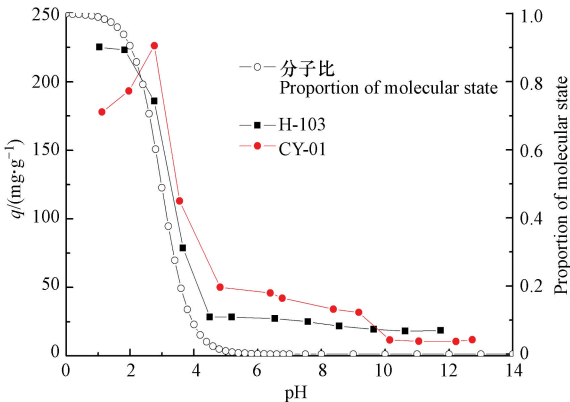


图 5 pH 值对吸附水杨酸的影响
Fig.5 Effect of pH value on the adsorption of salicylic acid

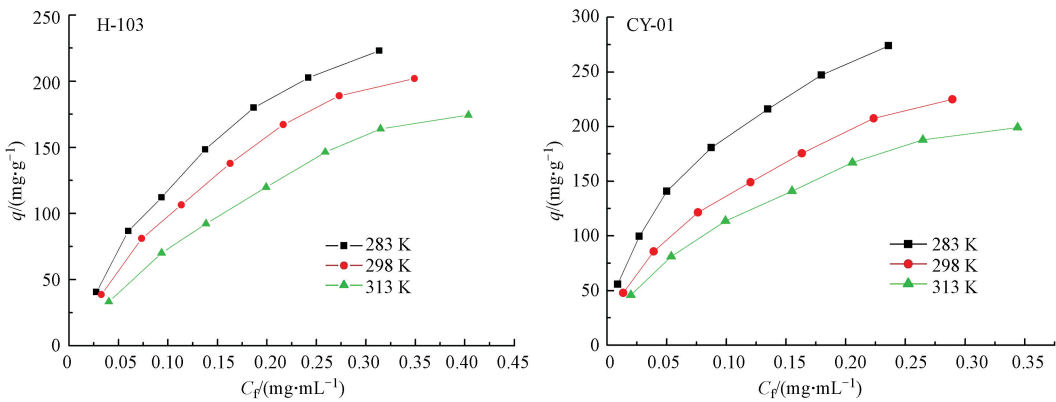


图 6 温度对吸附水杨酸的影响
Fig.6 Effect of temperature on the adsorption of salicylic acid

按公式 (1) $\ln C_i$ 对 $1/T$ 作图,从 Clapeyron-Clausius 方程斜率计算树脂吸附水杨酸的焓变 ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[22];对 Freundlich 方程 $K_d = K_f^n$,对 Langmuir 方程 $K_d = K_L$,按公式 (2) 计算树脂吸附水杨酸的吉布斯自由能变 ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[23];按公式 (3) 计算树脂吸附水杨酸的熵变 ΔS ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T (K) 温度、 R ($8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 为常数^[24],计算结果如表 3 所示.表 3 中所有 $\Delta H<0$,进一步说明 CY-01树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸均为放热过程.相同的吸附量时,CY-01 树脂吸附水杨酸 ΔH 的绝对值比 H-103 树脂吸附水杨酸 ΔH 的绝对值大,说明 CY-01 树脂吸附水杨酸后能量降低越多^[22];表 3 中所有 $\Delta G<0$,说明 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸均为自发过程^[23].相同温度时,CY-01 树脂吸附水杨酸 ΔG 的绝对值比 H-103 树脂吸附水杨酸 ΔG 的绝对值大,说明 CY-01 树脂吸附水杨酸更容易、更自发;表 3 中所有 $\Delta S<0$,说明水杨酸被 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附后变得更为有序^[24].

$$\ln C_i = \Delta H / (RT) + k$$

(1)

$$\Delta G = -RT \ln K_d$$

(2)

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$$

(3)

2.5 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸的动力学

图 7 为 298 K 水杨酸初始浓度 $C_i=0.601\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸的动力学曲线.由图 7 可以看出,CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸分别 720 min、1080 min 达到平衡,两种树

脂对水杨酸的吸附速率大小顺序为 CY-01>H-103.

表 3 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸的热力学参数

树脂 Resin	Q/ (mg·g ⁻¹)	-ΔH/ (kJ·mol ⁻¹)	-ΔG/(kJ·mol ⁻¹)			-ΔS/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)		
			283 K	298 K	313 K	283 K	298 K	313 K
H-103	119.6	15.88	3.134	3.039	2.375	45.04	43.09	43.15
	139.6	16.05	3.134	3.039	2.375	45.64	43.66	43.69
CY-01	119.6	26.53	14.39	12.42	11.23	42.89	47.35	48.88
	139.6	27.43	14.39	12.42	11.23	46.08	50.37	51.76

Pseudo-first-order rate equation:

$$\ln \frac{q}{q-q_t}=k_1t$$

(4)

Pseudo- second-order rate equation:

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2\times q^2}+\frac{t}{q}$$

(5)

式中, q_t 、 q 分别为 t (min) 时刻和平衡时 CY-01 树脂和 H-103 树脂对水杨酸的吸附量 (mg·g⁻¹), k_1 (min⁻¹) 和 k_2 (g·mg⁻¹·min⁻¹) 分别为 Pseudo-first-order 方程和 Pseudo- second-order 方程的速率常数^[24]. 两种树脂吸附水杨酸数据用 Pseudo-first-order 方程和 Pseudo-second-order 方程拟合,拟合结果如表 4.由 $R^2>0.99$ 可知,在 0—1080 min 整个吸附时间内,H-103 树脂吸附水杨酸不适合 Pseudo-first-order 方程,但在 2 个吸附时间段 0—720 min 和 720—1080 min,H-103 树脂吸附水杨酸均适合 Pseudo-first-order 方程.在 0—720 min 整个吸附时间内,CY-01 树脂吸附水杨酸适合 Pseudo-first-order 方程.

用密度泛函理论(DFT)RB3LYP/6-311G 方法计算水杨酸分子中最大的二面角为羧基中羟基和酚羟基所组成的二面角 18.609°,水杨酸分子尺寸为 0.701 nm × 0.459 nm.尽管水杨酸分子尺寸较小,但 H-103树脂吸附水杨酸平衡时间长达 1080 min,而 CY-01 树脂吸附水杨酸的平衡时间为 720 min.H-103 树脂为典型的超高交联树脂孔结构,从图 3 树脂的孔径分布和表 1 中树脂的微孔面积可知,H-103 树脂的微孔比 CY-01 树脂多,水杨酸被吸附进入 H-103 树脂时阻力比 CY-01 树脂大,因而 H-103 树脂吸附水杨酸平衡时间长.水杨酸被吸附进入 H-103 树脂的大孔-介孔相对容易,水杨酸被吸附进入 H-103 树脂的微孔需克服更大的扩散阻力,因而 H-103 树脂吸附水杨酸呈现两个时间段.CY-01 树脂为双重孔结构树脂,CY-01 树脂中的大孔树脂孔结构可减少水杨酸进入 CY-01 树脂的扩散阻力,CY-01 树脂中负载的氨基和嘧啶基团可增强 CY-01 树脂吸附水杨酸的推动力,因而其平衡吸附时间比 H-103 树脂短,吸附速率比 H-103 树脂大,CY-01 树脂吸附水杨酸表现为在整体吸附时间内符合 Pseudo-first-order 方程.

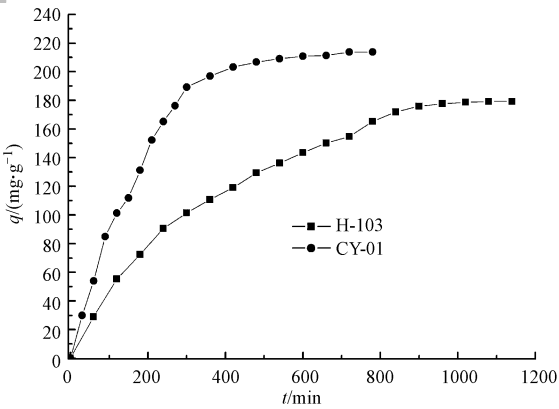


图 7 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸的动力学

Fig.7 Adsorption kinetic of salicylic acid onto CY-01 resin and H-103 resin

表 4 水杨酸吸附动力学参数

Table 4 Adsorption kinetic correlation parameters of 2,4-D acid

树脂 Resin	初始浓度 Initial concentration/ (mg·mL ⁻¹)	时间 Time/min	Pseudo-first-order equation		Pseudo-second-order equation	
			k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
H-103	0.601	0—1080	0.0049	0.8589	8.345×10^{-4}	0.3722
H-103	0.601	0—720	0.0027	0.9971	4.812×10^{-5}	0.9198
H-103	0.601	720—1080	0.0123	0.9933	0.0048	0.7377
CY-01	0.601	0—720	0.0074	0.9945	5.884×10^{-4}	0.8003

2.6 CY-01 树脂和 H-103 树脂对水杨酸的吸附机理

由表 5 可知,当 C₂H₅OH 浓度从 20%增加到 60%时,H-103 树脂吸附的水杨酸解吸率增加,这是由于水杨酸在 C₂H₅OH 中的溶解性随 C₂H₅OH 浓度的增大而增加.当 C₂H₅OH 浓度大于 60%时,H-103 树脂吸附的水杨酸可完全解吸下来.H-103 树脂吸附水杨酸以疏水作用为吸附主要推动力,说明水杨酸与 H-103 树脂之间的吸附作用力小;当 C₂H₅OH 浓度从 20%增加到 100%时,C₂H₅OH 可部分解吸被 CY-01 树脂吸附的水杨酸,说明 CY-01 树脂吸附水杨酸存在疏水作用,被 CY-01 树脂依靠疏水作用吸附的水杨酸可用 C₂H₅OH 解吸.100% C₂H₅OH 解吸的水杨酸仅 69.55%,说明 CY-01 树脂对水杨酸的吸附还存在化学作用.NaOH 与 CY-01 树脂吸附的水杨酸发生酸碱反应,2 mol·L⁻¹ NaOH 不能全部解吸被 CY-01 树脂吸附的水杨酸,说明 CY-01 树脂吸附水杨酸除酸碱作用外,还存在其他作用.1 mol·L⁻¹ NaOH-80% C₂H₅OH 的混合溶液可将 CY-01 树脂吸附的水杨酸解吸,说明 CY-01 树脂吸附水杨酸存在疏水作用和化学作用.

表 5 CY-01 树脂和 H-103 树脂的静态解吸

Table 5 Static desorption of CY-01 resin and H-103 resin

树脂 Resin	20% C ₂ H ₅ OH	40% C ₂ H ₅ OH	60% C ₂ H ₅ OH	80% C ₂ H ₅ OH	100% C ₂ H ₅ OH	2 mol·L ⁻¹ NaOH	1 mol·L ⁻¹ NaOH-80% C ₂ H ₅ OH
H-103	59.77%	91.37%	100.00%	100.00%	100.00%	—	—
CY-01	39.12%	58.79%	65.78%	68.68%	69.55%	79.83%	100.00%

为了进一步阐明 CY-01 树脂与水杨酸之间的化学作用,考察外加电解质 NaCl 对 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸的影响.由图 8 可知,随着水杨酸溶液中 NaCl 质量分数的增加,H-103 树脂对水杨酸的吸附量 q 呈现线性增大,线性拟合方程为 $q = 163.9 + 2.999w$, w 为水杨酸溶液中 NaCl 质量分数(%), $R^2 = 0.9919$.由图 1 可知 H-103 树脂为非极性树脂,随着水杨酸溶液中电解质 NaCl 质量分数的增加,水杨酸与 H-103 树脂之间的疏水作用增强,H-103 树脂对水杨酸的吸附量呈现线性增大,说明疏水作用为 H-103 树脂吸附水杨酸的主要吸附推动力^[25].水杨酸溶液中外加电解质 NaCl 质量分数从 0%增加到 2%时,CY-01 树脂对水杨酸的吸附量 q 减少,这是因为外加电解质 NaCl 中的 Cl⁻ 与水杨酸阴离子竞争 CY-01 树脂上的阴离子吸附位点,因而吸附量 q 减少.水杨酸溶液中外加电解质 NaCl 质量分数从 2%增加到 10%时,水杨酸与 CY-01 树脂之间的疏水作用增强,CY-01 树脂对水杨酸的吸附量 q 增加,说明 CY-01 树脂吸附水杨酸存在疏水作用和阴离子交换.

3 结论 (Conclusion)

由于 CY-01 树脂的双重孔结构特征,CY-01 树脂比 H-103 树脂吸附水杨酸表现出了更大的吸附量

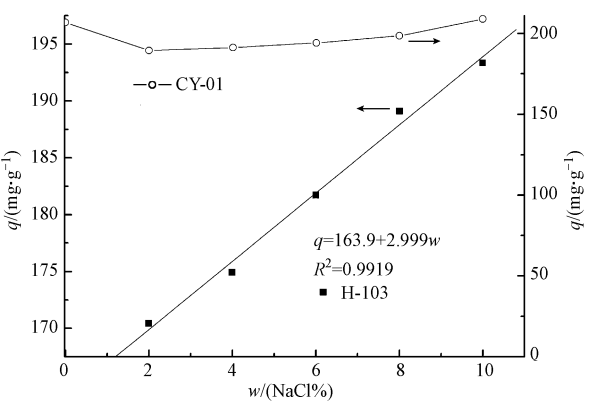


图 8 NaCl 对 CY-01 树脂和 H-103 树脂吸附水杨酸的影响

Fig.8 Effect of NaCl on the adsorption of salicylic acid onto CY-01 resin and H-103 resin

和吸附速率.当 C_2H_5OH 浓度大于 60% 时 H-103 树脂吸附的水杨酸可完全解吸下来, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH-80% C_2H_5OH 的混合溶液可将 CY-01 树脂吸附的水杨酸解吸. H-103 树脂吸附水杨酸以疏水作用为吸附机理, CY-01 树脂吸附水杨酸存在疏水作用和阴离子交换的多重吸附机理. CY-01 树脂在吸附分离水体中水杨酸等芳香酸方面有潜在的应用前景.

参考文献 (References)

- [1] FLORENZA X, GARCIA-SEGURA S, CENTELLAS F, et al. Comparative electrochemical degradation of salicylic and aminosalicic acids: Influence of functional groups on decay kinetics and mineralization[J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 171-178.
- [2] XIAO G Q, WEN R M, WEI D M. Effects of the hydrophobicity of adsorbate on the adsorption of salicylic acid and 5-sulfosalicylic acid onto the hydrophobic-hydrophilic macroporous polydivinylbenzene/polymethylacrylethylenediamine IPN[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 421: 33-38.
- [3] LING X, LI H B, ZHA H W, et al. Polar-modified post-cross-linked polystyrene and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 400-407.
- [4] HUANG J H, LI Y. Hydrophobic-hydrophilic interpenetrating polymer networks (IPNs) composed of hydrophobic polystyrene (PST) and hydrophilic polyacryldiethylenetriamine (PADETA) networks and their high efficient adsorption to salicylic acid[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 427: 384-389.
- [5] 冯家豪, 刘海洋, 汪应灵, 等. 次氯酸钠氧化降解水杨酸[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(2): 531-536.
- [5] FENG J H, LIU H J, WANG Y L, et al. Oxidation of salicylic acid by sodium hypochlorite[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(2): 531-536 (in Chinese).
- [6] YANG M, XU A H, DU H Z, et al. Removal of salicylic acid on perovskite-type oxide LaFeO_3 catalyst in catalytic wet air oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139: 86-92.
- [7] CHOU W L, WANG C T, HUANG K Y, et al. Electrochemical removal of salicylic acid from aqueous solutions using aluminum electrodes[J]. *Desalination*, 2011, 271: 55-61.
- [8] MOHITE S V, RAJPURE K Y. Oxidative degradation of salicylic acid by sprayed WO_3 photocatalyst[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2015, 200: 78-83.
- [9] 谢祖芳, 陈渊, 晏全, 等. 水杨酸和磺基水杨酸在 D201 树脂上的共吸附行为[J]. *化学工程*, 2011, 39(6): 44-49.
- [9] XIE Z F, CHEN Y, YAN Q, et al. Coadsorption behavior of salicylic acid and sulfosalicylic acid on D201 resin[J]. *Chemical Engineering*, 2011, 39(6): 44-49 (in Chinese).
- [10] 李玉红, 宋超, 赵孔双, 等. 壳聚糖膜对水杨酸吸附及释放过程的实时介电谱法研究[J]. *化学学报*, 2004, 62(16): 1495-1502.
- [10] LI Y H, SONG C, ZHAO K S, et al. Salicylic Acid Adsorption and release on chitosan membrane real-time dielectric spectroscopy study[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(16): 1495-1502 (in Chinese).
- [11] 徐超, 刘金鑫, 孙伟之, 等. 新型超高交联吸附树脂的制备及其对水杨酸、没食子酸吸附性能[J]. *环境化学*, 2018, 37(4): 807-816.
- [11] XU C, LIU J X, SUN W Z, et al. Synthesis of novel hypercrosslinked resin and their absorption towards salicylic acid and gallic acid[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(4): 807-816 (in Chinese).
- [12] KUANG W, LIU Y N, HYANG J H. Phenol-modified hyper-cross-linked resins with almost all micro/mesopores and their adsorption to aniline[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 487: 31-37.
- [13] WANG X M, ZHANG T, HUO J Q, et al. Tunable porosity and polarity of polar post-cross-linked resins and selective adsorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 487: 231-238.
- [14] 张全兴, 李爱民, 潘丙才. 离子交换与吸附树脂的发展及在工业废水处理与资源化中的应用[J]. *高分子通报*, 2015, (9): 21-43.
- [14] ZHANG Q X, LI A M, PAN B C. The development of ion exchange resin and adsorption resin and its application in industrial wastewater treatment and resources[J]. *Polymer Bulletin*, 2015, (9): 21-43 (in Chinese).
- [15] ZHANG M C, LI A M, ZHOU Q, et al. Effect of pore size distribution on tetracycline adsorption using magnetic hypercrosslinked resins[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 184: 105-111.
- [16] JIANG X F, HUANG J H. Adsorption of Rhodamine B on two novel polar-modified post-cross-linked resins: Equilibrium and kinetics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 467: 230-238.
- [17] LONG C, LI A M, WU H S, et al. Adsorption of naphthalene on macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbent: Effect of pore structure of adsorbents on thermodynamic and kinetic properties[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2009, 333: 150-155.
- [18] XIAO G Q, WEN R M, LIU A J, et al. Adsorption performance of salicylic acid on a novel resin with distinctive double pore structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329: 77-83.
- [19] XIAO G Q, WEN R M, WEI D M, et al. A novel hyper-cross-linked polymeric adsorbent with high microporous surface area and its adsorption to theophylline from aqueous solution[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 228: 168-173.
- [20] MA Y, ZHOU Q, LI A M, et al. Preparation of a novel magnetic microporous adsorbent and its adsorption behavior of *p*-nitrophenol and chlorotetracycline[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266: 84-93.
- [21] DEAN J A. *Lange's Handbook of Chemistry*[M]. 15th ed., New York: McGraw-Hill Book Co., 1999.
- [22] GARCIA-DELGADO R A, COTORUELO-MINGUEZ L M, RODRIGUEZ J J. Equilibrium study of single -solute adsorption of anionic surfactants with polymeric XAD resins[J]. *Separation Science and Technology*, 1992, 27: 975-987.
- [23] 张增强, 张一平. 几个吸附等温模型热力学参数的计算方法[J]. *西北农业大学学报*. 1998, 26(2): 94-97.
- [23] ZHANG Z Q, ZHANG Y P. Method of calculating the thermodynamic parameters from some isothermal absorption models[J]. *Acta University Agriculture Boreali-Occidentalis*, 1998, 26(2): 94-97 (in Chinese).
- [24] XIAO G Q, WEN R M. Comparative adsorption of glyphosate from aqueous solution by 2-aminopyridine modified polystyrene resin, D301 resin and 330 resin: Influencing factors, salinity resistance and mechanism[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 411: 1-6.
- [25] HU Y Q, GUO T, YE X S. Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 392-397.