

杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂去除水中双氯芬酸

王 月¹,熊振湖^{1*},周建国² (1.天津城市建设学院环境与市政工程系,天津市水质科学与技术重点实验室,天津 300384; 2.天津城市建设学院材料科学与工程系,天津 300384)

摘要: 通过偶氮化反应将合成的去叔丁基杯[4]芳烃连接到 Amberlite XAD-4 树脂上,并且采用 FTIR、SEM 和 TG/DTA 法表征了杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂的结构.结果表明,水溶液中杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂对双氯芬酸的去除率远大于单独 Amberlite XAD-4 树脂和杯[4]芳烃.双氯芬酸的浓度为 20mg/L 时,随着杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂投加量的增加,双氯芬酸的去除率增加很快.当吸附剂量增加到 80mg/L 时,双氯芬酸的去除率为 92.8%,并且达到吸附平衡,吸附的双氯芬酸量为 34.02mg/g. Langmuir 和 Freundlich 等温线与实验数据均有很好的拟合度.对热力学参数的计算表明, ΔH 与 ΔG 负值显示出反应的放热和自发过程.

关键词: 杯[4]芳烃; Amberlite XAD-4 树脂; 修饰; 双氯芬酸; 吸附

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2012)01-0081-08

Removal of diclofenac on calyx [4] arene based Amberlite XAD-4 resin from aqueous solutions. WANG Yue¹, XIONG Zhen-hu^{1*}, ZHOU Jian-guo² (1.Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Department of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin 300384,China; 2.Department of Material Science and Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China). *China Environmental Science*, 2012,32(1): 81~88

Abstract: The calyx [4] arene was synthesized and connected to Amberlite XAD-4 resin covalently through a diazotization bound. The structure of Amberlite XAD-4 resin base on calyx [4] arene was characterized using FT-IR, SEM and TG/DTA. The sorption results showed that Amberlite XAD-4 resin base on calyx [4] arene had much better removal to the diclofenac in aqueous solutions than Amberlite XAD-4 resin and calyx [4] arene which were presence alone in aqueous solutions. The removal rate of diclofenac increased rapidly with the calyx [4] arene modified Amberlite XAD-4 resin dosage. In the condition of DCF concentration was 20mg/L, when the Amberlite XAD-4 resin base on calyx [4] arene dosage came up to 80mg/L, the removal rate of diclofenac was 92.8% and reached equilibrium, the corresponding amount adsorbed was 34.02mg/g. Kinetic analyses were conducted using pseudo first-order and second-order models. The linear correlation coefficients and standard deviations of Langmuir and Freundlich isotherms were determined, and the results revealed that Langmuir and Freundlich isotherm were fitted the experimental data well. The thermodynamic parameters calculated indicated, ΔH and ΔG were negative, which predicated adsorption process of diclofenac on f Amberlite XAD-4 resin base on calyx [4] arene resin was exothermic and spontaneous.

Key words: calyx[4]arene; Amberlite XAD-4 resin; modification; diclofenac; adsorption

双氯芬酸(DCF)是一种具有镇痛、抗关节炎和抗风湿作用的非甾体抗炎药,人类服用 DCF 之后有 15%以原药的形式排出体外^[1].由于 DCF 生物降解能力低和在环境中的持久性,污水处理厂仅能将其部分去除(50%),在污水处理厂出水中的浓度已达到 0.14~1.48 $\mu\text{g/L}$,为表面水体和城市废水中最频繁出现的药物与个人护理用品(PPCPs)之一^[2],且对陆生脊椎动物和鱼类的生长已产生逆向作用^[3].另外,污水处理过程的微生物代谢还可能引发 DCF

生物活性代谢物的释放^[4].

目前,去除水中 DCF 的方法有吸附法,膜过滤,高级氧化法等^[5-7].其中吸附处理是一种简单,快速,费用低廉与可重复使用的方法.常用的吸附剂材料有二氧化硅、活性炭、沸石等^[8-10].但这些吸附剂的吸附容量并不充分^[11-12].

收稿日期: 2011-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50878138)

* 责任作者, 教授, zhenhu.xiong@126.com

杯芳烃是由苯酚-甲醛缩合而成的一类环状低聚物,它具有可调节预成型的疏水性空穴,刚性构象以及在其上缘(酚羟基),下缘(叔烷基)可进行选择性的官能团取代^[13-14].这些特性赋予了杯芳烃可与一系列有机或无机化合物形成主-客体配位络合物,并因此被广泛用做水介质中对中性物种和金属离子的捕捉剂^[15-16].但杯芳烃的疏水性导致它在水中的溶解性很低,需要在有机溶剂中进行液-液萃取,而且萃取之后还要进行繁琐的分离步骤^[17-18].另一方面,溶液中杯[4]芳烃的吸附能力还受到构象等因素的制约^[19].上述原因在一定程度上限制了它们在水处理中的实际应用.为此,近期有人采用共价或浸渍方式将杯[4]芳烃结合到聚合物基质上或者接枝到 SiO_2 纳米颗粒上,在改善杯[4]芳烃对有机污染物与重金属离子的选择性萃取的同时还可方便地将吸附剂从水中分离出来^[20-22].

Amberlite XAD-4 是聚苯乙烯型非极性大孔树脂.由于这类树脂具有大的孔结构和较高的比表面积和优良的化学、物理和热稳定性以及对水溶液不同 pH 值的耐受性,使其成为水中有机分子和金属离子优良的固相萃取材料^[23-24].另外,Amberlite XAD-4 树脂聚合物网络中的苯环残基还可以容易地共价连接不同的功能基团,进而衍生出具备优异结合特性的吸附材料^[25-26].

本文研究杯[4]芳烃与 Amberlite XAD-4 树脂二种吸附材料优点的相互结合,提高杯[4]芳烃-Amberlite XAD-4 树脂复合吸附材料的吸附能力.为此,通过重氮化反应将杯[4]芳烃共价结合到 Amberlite XAD-4 树脂上.在杯芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂复合材料表征的基础上,探讨吸附剂的量,溶液 pH 值等参数的变化对去除水中 DCF 的影响;采用准一级与二级模型对吸附过程进行拟合;计算不同温度下吸附自由能(ΔG),焓(ΔH),熵(ΔS)等热力学参数.

1 材料与方法

1.1 材料

实验全部溶液为分析级试剂.NaOH,甲醛,二

苯醚,丙酮,乙酸,乙醇等购自天津江天化学品公司.双氯芬酸(DCF)钠盐的纯度 $\geq 98\%$ (安阳九州药业有限责任公司),用于制备浓度为 500mg/L 的本体溶液,在使用前将其稀释到所需浓度.实验用水为二次蒸馏水.

HZQ-QG 振荡器(中国哈尔滨东联电子技术开发有限公司),紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司).红外光谱的数据由傅利叶变换红外光谱仪 (FTIR, NEXUS-5670, Nicolet, America)测得.采用 S II Nano Technology Inc 的 TG/DTA6300 型热重分析仪检测杯[4]芳烃修饰安珀莱特 XAD-4 树脂的热稳定性.用 PHILIPS 公司的 XL30-ESEM 环境扫描电镜观察修饰树脂的表面形貌.

1.2 吸附剂的制备

1.2.1 杯[4]芳烃的合成 根据文献方法合成了对叔丁基杯[4]芳烃^[27-28],继而以甲苯为溶剂,无水三氯化铝为催化剂,在氮气保护下通过逆付-克反应的脱烷基化得到去叔丁基的杯[4]芳烃.

1.2.2 杯[4]芳烃与 Amberlite XAD-4 树脂的修饰 图 1 给出了杯[4]芳烃(II)在 Amberlite XAD-4 树脂(4)上的固定化过程^[29-30].第 1 步,在连续搅拌下将 Amberlite XAD-4 树脂微球(5.0g)加入到由 65% HNO_3 (10mL)和 98% H_2SO_4 (25mL)组成的混合物中,缓慢升温至 50℃ 反应 30min.降至室温后将反应混合物倾入到冰水中,过滤出硝化的树脂微球,用二次去离子水洗涤硝化的树脂数遍,直到不显酸性.第 2 步,将硝化的树脂加入到由 37% HCl (16mL)和无水乙醇(20mL)组成的混合溶液中,搅拌下加入 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15g, 66.48mmol),在 90℃ 加热回流 37h,使树脂上的硝基还原为氨基.冷却至室温,依次用二次去离子水和 2.0mol/L NaOH 洗涤固体小球,以从生成的氨基树脂($\text{R}-\text{NH}_2$)中去除副产物($\text{R}-\text{NH}_3$) $_2\text{SnCl}_6$.最后,用 2.0mol/L HCl 和过量二次去离子水洗涤氨基树脂.第 3 步,将氨基树脂悬浮在低于 5℃ 冰水(400mL)中,有规律地将 1.0mol/L NaNO_2 和 1.0mol/L HCl 逐滴加入到反应体系中进行树脂的重氮化反应(混合物使淀粉-碘化钾试纸变蓝紫色为反应终点).反应结束,将重氮化树脂过滤,

冷水洗涤.第 4 步是去叔丁基杯[4]芳烃与重氮化树脂的接枝,为此,将冰醋酸与丙酮(3:1)混合液降温至 0~3℃,加入重氮化的树脂与去叔丁基杯[4]芳烃(5mmol, 2.1g)反应过夜,得到修饰树脂的暗灰色小球,过滤,依次用二次去离子水与氯仿洗涤并在室温下干燥.

1.3 分析方法

用 UV-vis 分光光度计分析水溶液中 DCF 浓度,并且计算单位吸附剂对 DCF 的吸附量(公式 1)和去除率(公式 2).每次实验做平行 3 份.

$$q_e = V(C_0 - C_e)/1000m \quad (1)$$

$$r = 100(C_0 - C_t)/C_0 \quad (2)$$

式中, q_e 为吸附剂对吸附质的吸附量,mg/g; V 为溶液体积,mL; C_0 , C_e 和 C_t 分别是吸附前,吸附平衡和 t 时刻溶液中 DCF 的质量浓度,mg/L; m 为杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂的量,g; r 是 DCF 的去除率, %.

1.4 吸附等温线实验

准确称取 80mg 杯[4]芳烃修饰树脂,分别加入到 150mL 浓度为 10,20,30,40,50,60mg/L 的 DCF 水溶液中,然后置于一个振荡器上,于温度 288,298,308,318K,160r/min 摇动 4h,滤出吸附剂,在 275nm 波长下用 UV-vis 分光光度计测定滤液中 DCF 的吸光度.根据 Freundlich 方程(公式 3)与 Langmuir 方程(公式 4)计算吸附等温线的相关常数.

$$\ln q_e = \ln k_f + 1/n \ln C_e \quad (3)$$

$$1/q_e = 1/X_m + 1/X_m a_L C_e \quad (4)$$

式中, k_f 为 Freundlich 吸附系数; n 为 Freundlich 常数; X_m 和 a_L 为 Langmuir 常数.

1.5 吸附动力学实验

取一系列 250mL 锥形瓶,各自加入 150mL 初始浓度为 20mg/L 的 DCF 本体溶液,再分别加入 80mg 杯芳烃修饰树脂,调节 pH 值为 6.0,密封锥形瓶,以 160r/min 速度振摇,一定时间间隔(20, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 420, 480min)取样,用 UV-vis 分光光度计在 275nm 下测定滤液中 DCF 的吸光度,并且计算吸附剂对 DCF 的吸附量.

2 结果与讨论

2.1 杯[4]芳烃修饰树脂的理化性质

2.1.1 杯[4]芳烃修饰树脂的外形外貌 图 2A 是纯 Amberlite XAD-4 树脂放大 30 倍的 SEM 显微图像,可看到 Amberlite XAD-4 树脂比较粗糙的表面.图 2B 是杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂的 SEM 图像(放大 30 倍),可发现杯[4]芳烃覆盖 Amberlite XAD-4 树脂后得到的平滑与规则形状的小球.

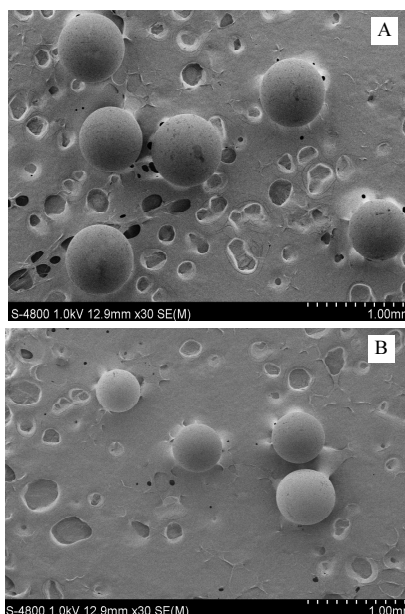


图 2 纯 Amberlite XAD-4 树脂与杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂 SEM 图像

Fig.2 SEM images of pure Amberlite XAD-4TM and Amberlite XAD-4 resin immobilized calyx [4] arene

A. Amberlite XAD-4 树脂; B. 杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂

2.1.2 杯[4]芳烃修饰树脂的 FT-IR 光谱 从图 3(A)可以明显观察到硝化树脂苯环上硝基的反对称伸缩振动(1529cm⁻¹)和对称伸缩振动(1349cm⁻¹)特征峰,以及 C—N 键的伸缩振动(841cm⁻¹)吸收峰.图 3(B)中杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 的特征吸收峰都有体现,但又与二者单独存在的 FT-IR 不同.在 1242,1367, 1455,1507,1698cm⁻¹ 处的峰与 C—O、C—N 和 N=N 基团的吸收有关,显示出 Amberlite XAD-

4 树脂的重氮化和杯[4]芳烃与树脂的连接状态.

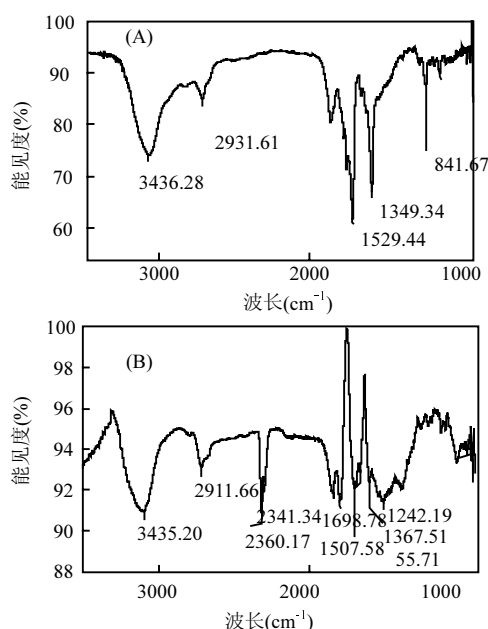


图3 Amberlite XAD-4 硝基衍生物与杯[4]芳烃修饰
Amberlite XAD-4 树脂的 FT-IR 谱

Fig.3 FT-IR spectrum of Amberlite amino derivative and
Amberlite XAD-4 resin modified with calyx
[4] arene

A. Amberlite XAD-4 硝基衍生物; B. 杯[4]芳烃修饰 Amberlite
XAD-4 树脂

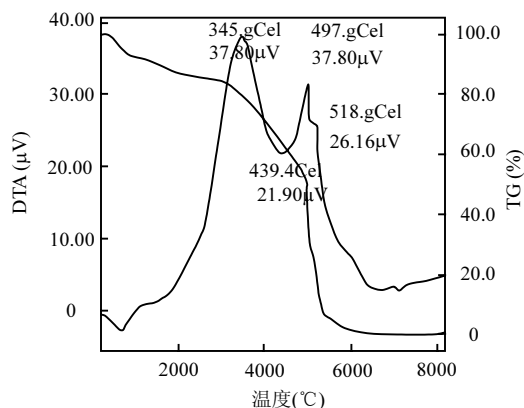


图4 杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂的热重分析

Fig 4 TG/DTA of Amberlite XAD-4 resin modified
with calyx[4]arene

2.1.3 杯[4]芳烃修饰树脂的热重分析 如图 4
所示的热重分析(DTA/TG)曲线可知,在加热初期,

杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂就有热损失,例如在 68℃ 出现了一个小的吸热峰,这是由于水分损失产生的;在 349℃ 出现一个大的放热峰,可能源自杯[4]芳烃和 XAD-4 树脂上某些功能基团的热解;497℃ 处小的放热峰预示杯芳烃骨架的开裂;最后阶段的热重曲线下降到零,说明修饰树脂在此温度下的汽化。

2.2 三种相关吸附剂的吸附性能比较

图 5 给出了修饰树脂与纯 Amberlite XAD-4 树脂吸附 DCF 吸附的比较,反应条件为 DCF 浓度 20mg/L, pH 值 6.0, 接触时间 4h.

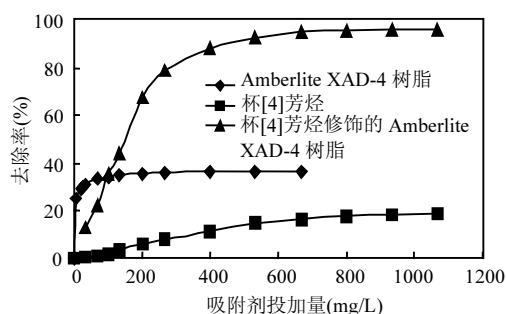


图5 杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂和 Amberlite
XAD-4 树脂及杯[4]芳烃去除 DCF 的比较

Fig.5 The comparison for the removal of diclofenac by
modified resin, Amberlite XAD-4 and calyx [4] arene

由图 5 发现,在同样条件下修饰树脂对 DCF 的吸附量比纯 Amberlite XAD-4 树脂及单独杯[4]芳烃对 DCF 的吸附量大很多,而且随投加量的增加差距更显著.当修饰树脂的量增加到 80mg 以上时,去除率的增加趋于平缓并达到平衡.

一般认为,溶液中杯[4]芳烃以锥体,部分锥体,1,2-交替及 1,3-交替的构像存在^[31],而且以锥体构象的杯[4]芳烃分子最容易与客体分子形成包结络合物^[32].由于溶液中杯[4]芳烃的锥体构象只是全部构象体的一部分,而且并不是所有的杯[4]芳烃分子都参与与有机物的包结作用,表现为溶液中杯[4]芳烃对 DCF 的去除率不高.但当杯[4]芳烃固定在 Amberlite XAD-4 树脂上时,由于构象间的转变受阻,大部分杯[4]芳烃分子以锥体构象存在^[33],而该构象的空穴尺寸适合 DCF 这类有机分子.因此,在疏水作用力驱动下 DCF 分子进

入树脂固定的杯[4]芳烃的空穴内而形成主-客体包结物(图 6)。另一方面,杯[4]芳烃上的羟基与 DCF 上的羧基可以形成氢键,导致杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂对 DCF 的吸附性能的增大。至于修饰树脂的量达到一定程度去除率达到平衡的原因,可能是当修饰树脂上吸附的 DCF 量达到一定浓度时,修饰树脂对 DCF 的作用相对变小,修饰树脂上的 DCF 与溶液中剩余的 DCF 可能呈现相同的电性,而同种电荷之间形成静电斥力,有碍于修饰树脂对溶液中 DCF 的吸附,造成了杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂对 DCF 的吸附去除率随着投加量的增加而趋于平缓。

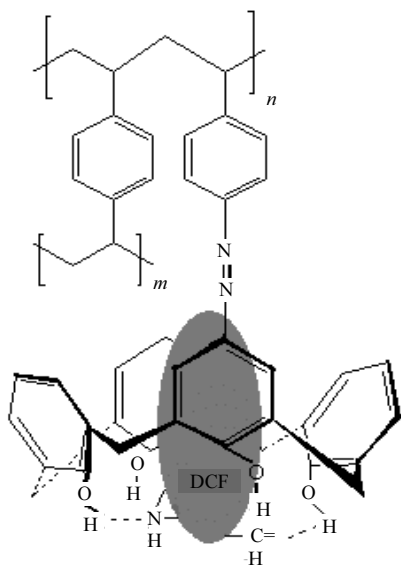


图 6 化合物 5 与 DCF 的相互作用示意

Fig.6 Proposed interactions of the adsorbent with DCF

2.3 pH 值对杯芳烃修饰树脂吸附 DCF 的影响

pH 值决定着吸附剂上作用位点的化学形态,因而对整个吸附过程,尤其是对于吸附剂的吸附容量有至关重要的作用。将 DCF 的初始浓度固定为 20mg/L,修饰树脂的量为 80mg,反应时间为 4h,在不同 pH 值(例如 1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0,7.0 和 9.0)进行实验,所得结果列于图 7。

由图 7 可见,当溶液 pH 值为 1 到 6 时,DCF 的去除率均超过 90%。一般来说,由于 DCF 中羧基($-\text{COOH}$)的存在,它在低 pH 值下表现为游离分子状态,这有利于 DCF 分子通过 $\pi-\pi$ 作用进入

杯[4]芳烃及其多孔树脂的空穴而被吸附。随 pH 值的增加,不断增多的羟基负离子(OH^-)将羧基中并逐渐成为带负电荷的离子($-\text{COO}^-$),导致离子型 DCF 与分子态的 DCF 共存于溶液中。由于离子型 DCF 的羧基负离子是一种典型的吸电子基团,而 Amberlite XAD-4 树脂苯乙烯聚合体的大 π 键共轭体系容易供给电子,二者通过静电吸附作用形成电子授-受体。这是 DCF 吸附量增加的重要因素。但当 pH 值 >6 时,溶液中大量增加的 OH^- 使杯[4]芳烃苯环上的酚羟基脱去质子形成负电荷,导致负电性的吸附剂与负离子型 DCF 产生静电排斥,使 DCF 的去除率明显下降,到 pH 值为 9 则去除率仅为 1%。

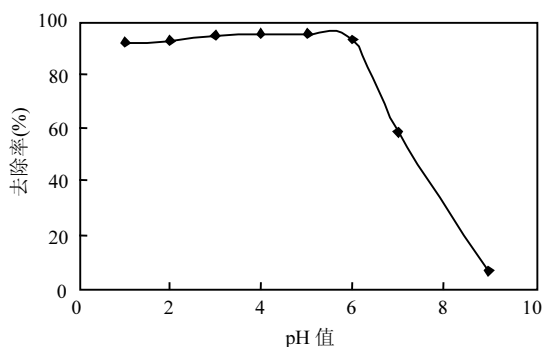


图 7 不同 pH 值下的 DCF 去除率

Fig.7 The removal rate of Diclofenac at different pH

2.4 杯芳烃修饰树脂吸附 DCF 的等温线

图 8 给出了在 DCF 初始浓度为 10mg/L 到 60mg/L,杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂的量为 80mg,溶液体积为 150mL,温度分别为 288, 298, 308, 318K,恒温 160r/min 摇动 4h 条件下,杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂对 DCF 的吸附等温线。

由图 8 可见,在 298K 下,初始浓度为 20mg/L 的 DCF 在杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂上的饱和吸附量达 34.02mg/g,并且修饰树脂对 DCF 的饱和吸附量随初始浓度的增大而增大。温度升高,饱和吸附量略有下降,说明此吸附过程为放热过程,低温对吸附有利。

2.5 杯芳烃修饰树脂吸附 DCF 的动力学

为了探讨杯[4]芳烃修饰树脂对 DCF 的吸附

速率,在 DCF 初始浓度 $C_0=20\text{mg/L}$, $\text{pH}6.0$,吸附剂投加量为 533.3mg/L 条件下,分别在 $288,298,308,318\text{K}$ 下,研究了吸附剂与 DCF 接触时间对吸附量的影响,结果如图 9 所示。

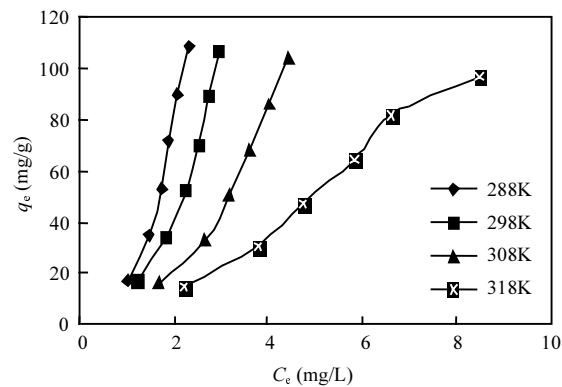


图 8 杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂对于 DCF 的吸附等温线

Fig.8 Adsorption isotherms of DCF on Amberlite XAD-4 resin modified with calyx[4]arene

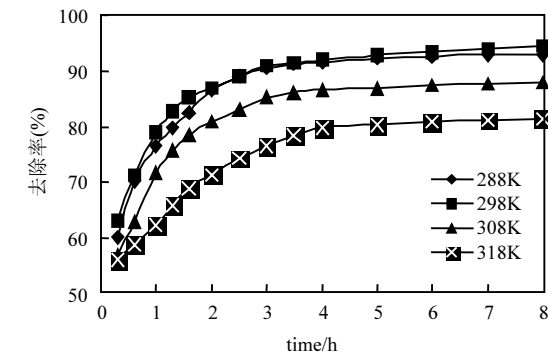


图 9 杯[4]芳烃修饰的 Amberlite XAD-4 树脂在不同温度下对 DCF 的吸附速率。

Fig.9 The adsorption rates of Amberlite XAD-4 resin modified with calyx[4]arene to the DCF under the various temperature

由图 9 可见,不同温度下吸附剂对 DCF 的吸附速度有类似的趋势.开始时吸附速度较快,前 20min 去除率就达到了 60% 左右,在 4h 后达到吸附平衡状态.对于这个现象,可认为开始时吸附剂上有大量未被占据的表面位点促使吸附速度相当快,但随吸附量的增大,吸附剂上剩余表面位点

逐渐减少,表现为吸附量的饱和。

为确定 DCF 在杯[4]芳烃修树脂上的吸附速度,分别采用准一级方程式(5)和准二级方程式(6)模拟吸附过程的动力学。

$$\ln(q_e-q_t)=\ln(q_e)-k_1t \tag{5}$$

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2q_e^2}+\frac{t}{q_e} \tag{6}$$

式中: $q_e(\text{mg/g})$ 和 $q_t(\text{mg/g})$ 是平衡与时间 t 杯[4]芳烃修饰树脂吸附的 DCF 量; k_1 是一级方程式(5)的吸附速度常数; k_2 是二级方程(6)的吸附速度常数。

$288\sim 318\text{K}$ 的 q_e 和 k_1 值可根据方程式(5)的 $\ln(q_e-q_t)$ 对时间 t 线性截距和斜率计算,方程式(6) t/q_t 对 t 的图形应当给出一个线性关系,由此可得不同温度下的 q_e 与 k_2 .上述 2 个方程的相关计算结果列于表 1。

表 1 不同温度下动力学模型回归系数

Table 1 Coefficients of kinetic model regression at different temperatures

温度 (K)	一级动力学模型			二级动力学模型		
	$k_1(\text{h}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$k_2(\text{h}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
288	-0.7955	13.5923	0.9928	0.1248	38.1679	0.9998
298	-0.5783	10.4291	0.977	0.1267	37.8778	0.9999
308	-0.7023	11.7965	0.9784	0.1216	35.8423	0.9998
318	-0.7081	14.3478	0.9913	0.0991	33.6700	0.9994

注: DCF 的浓度= 20mg/L , $\text{pH}6$

由表 1 可看出,准二级动力学模型比准一级模型更好地描述了杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂对 DCF 的吸附动力学。

2.6 杯芳烃修饰树脂吸附 DCF 的热力学

根据方程式(5)与(6),在 $288,298,308,318\text{K}$,评估了杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂吸附 DCF 的热力学参数。

$$\ln k_0=\frac{-\Delta H}{RT}+\frac{\Delta S}{R} \tag{7}$$

$$\Delta G=-RT\ln k_0 \tag{8}$$

式中, $\Delta H,\Delta S,\Delta G,T$ 分别是焓, 熵, Gibbs 自由能和绝对温度, k_0 是吸附平衡常数 L/mol , R 是气体常数, $8.314\times 10^{-3}\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$,根据方程式(7), $\ln k_0$ 对 $1/T$ 绘图可得直线,由斜率与截距得到 $\Delta H=-22.49\text{kJ/mol},\Delta S=-60.25\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. ΔH 为负,说明

杯芳烃修饰树脂吸附 DCF 是放热过程.由方程式 (8),得到 288,298,308,318K 下的 Gibbs 自由能 ΔG 分别为 $-5.0537, -4.6606, -3.9358, -3.2749$ kJ/mol. ΔG 为负说明修饰树脂对 DCF 吸附是自发过程,而且随温度升高 ΔG 的绝对值变小,也证明低温利于修饰树脂对 DCF 的吸附.

关于低温有利于杯[4]芳烃修饰树脂对 DCF 吸附的原因,可能是当溶液中的吸附质在固体表面上吸附后,吸附质分子从原来的三维自由运动变成限制在表面层上的二维运动.根据热力学第二定律,运动自由能的减少意味着熵的减少 ($\Delta S < 0$).由计算得到吸附过程中 Gibbs 自由能减少 ($\Delta G < 0$),在等温下,根据热力学的基本关系式: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,也可以推知 $\Delta H < 0$ (放热过程),由此可知降低温度对吸附过程有利.

3 结论

3.1 不同的 3 种吸附剂对 DCF 的吸附结果表明,杯[4]芳烃修饰树脂对 DCF 有最大的吸附容量,原因是杯[4]芳烃与树脂的偶联使得杯芳烃的优势构象得以固定,促进了修饰树脂对水中 DCF 的去除.在最佳条件下,杯[4]芳烃修饰树脂对 DCF 去除率达到 92.8%.

3.2 溶液 pH 值对吸附过程有很大影响,溶液 pH 为 1 到 6,杯[4]芳烃修饰树脂对 DCF 的去除率超过 90%,随 pH 值增大,DCF 的 $-\text{COOH}$ 变成负电荷离子 ($-\text{COO}^-$),而且吸附剂中杯[4]芳烃的酚羟基 ($-\text{OH}$) 脱质子也形成负电荷 ($-\text{O}^-$),DCF 负离子与吸附剂负电荷位点之间的静电排斥力使 DCF 的去除率迅速减少,到 $\text{pH}=9$,DCF 去除率仅有 1.1%.

3.3 根据准一级与准二级速度方程式对吸附数据进行了回归分析,得到了不同温度下的吸附速度常数和平衡吸附量,在 298K,2 个速度方程的回归系数都达到 97%以上,而且准二级模型比准一级模型更准确地反映了吸附动力学.

3.4 等温实验表明,Langmuir 和 Freundlich 等温线与实验数据均有很好的拟合度,并且表明降低温度有利于杯芳烃修饰树脂对 DCF 的吸附.

3.5 热力学参数的计算与理论分析表明 $\Delta G < 0$,表明杯[4]芳烃修饰 Amberlite XAD-4 树脂对 DCF 的

吸附是自发的,这意味着 $\Delta S < 0$,进而推知 $\Delta H < 0$,预示吸附是一个放热过程,温度低对吸附有利.

参考文献:

- [1] Zhang Y J, Geißen S U, Carmen G. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies [J]. Chemosphere, 2008,73(8):1151-1161.
- [2] Klamerth N, Rizzo L, Malato S. et al. Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g/L}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents [J]. Water Research, 2010, 44(2):545-554.
- [3] Scheurell M, Franke S, Shah R M, et al. Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan [J]. Chemosphere, 2009,77(6):870-876.
- [4] Gloria T, Lucila C, Karim T, et al. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain) [J]. Science of The Total Environment, 2010,408(17):3584-3595.
- [5] 于万禄,熊振湖,马华继. Photo-Fenton 法降解水中新型污染物双氯芬酸及降解产物的毒性评价 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(10):2070-2075.
- [6] Antigoni A, Evroula H, Nikolaos P, et al. Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/ TiO_2 photocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2010,161(1/2):53-59.
- [7] Fernando J B, Almudena A, Juan F, et al. Kinetic modelling of TOC removal in the photocatalytic ozonation of diclofenac aqueous solutions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100(1/2):289-298.
- [8] An F, Gao B J, Feng X Q. Adsorption of 2,4,6-trinitrotoluene on a novel adsorption material PEI/SiO_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,166(2/3):757-761.
- [9] Zhu H S, Yang X J, Mao Y P, et al. Adsorption of EDTA on activated carbon from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,185(2/3):951-957.
- [10] 周岩梅,张 琼,刁晓华,等.硝基苯和西维因在活性炭上的吸附效果及动力学研究 [J]. 中国环境科学, 2010,30(9):1177-1182.
- [11] 熊振湖,王 璐,周建国,等.磁性多壁碳纳米管吸附水中双氯芬酸及吸附过程的热力学与动力学 [J]. 物理化学学报, 2010, 26(11):2890-2898.
- [12] Zhang S J, Shao T, Tanju K. The effects of dissolved natural organic matter on the adsorption of synthetic organic chemicals by activated carbons and carbon nanotubes [J]. Water Research, 2011,45(3):1378-1386.
- [13] Kazem D S, Yones M O. Functionalisation of the upper rim of

- calyx [4] arene via alcoholysis and hydrosilylation reactions [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2010,695(4):505–511.
- [14] Mevlüt B, Şeref E, Mustafa Y. Synthesis of di-substituted calyx [4] arene-based receptors for extraction of chromate and arsenate anions [J]. *Tetrahedron*, 2009,65(38):7963–7968.
- [15] Serkan E, Müfit B, Mustafa Yz. Extraction of carcinogenic aromatic amines from aqueous solution using calix[n]arene derivatives as carrier [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3):1170–1176.
- [16] Muhammad A K, Imam B S, Sherazi S T, et al. A highly efficient calyx [4] arene based resin for the removal of azo dyes [J]. *Desalination*, 2011,268(1–3):83–89.
- [17] Aydan Y, Elif Y, Mustafa Y, et al. Removal of azo dyes from aqueous solutions using calyx [4] arene and β -cyclodextrin [J]. *Dyes and Pigments*, 2007,74(1):54–59.
- [18] Elsellami L, Chartron V, Vocanson F, et al. Coupling process between solid–liquid extraction of amino acids by calixarenes and photocatalytic degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,166(2/3):1195–1200.
- [19] Serkan S, Fatih O, Mustafa Y. Synthesis and evaluation of chromate and arsenate anions extraction ability of a N-methylglucamine derivative of calix[4]arene immobilized onto magnetic nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1–3):312–319.
- [20] Huang H Y, Zhao C D, Ji Y S, et al. Preparation, characterization and application of p-tert-butyl-calix[4]arene-SBA-15 mesoporous silica molecular sieves [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1–3):680–685.
- [21] Sibghatullah M, Najma M, Shahabuddin M, et al. An efficient calyx [4] arene based silica sorbent for the removal of endosulfan from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011,186(2/3): 1696–703.
- [22] Tatsuya O, Ryota S, Kaoru O, et al. Adsorption of amino acid derivatives on calixarene carboxylic acid impregnated resins [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2009,69(2):105–110.
- [23] 徐清萍,朱广存.XAD-16 大孔树脂分离甘草黄酮的研究 [J]. *河南工业大学学报 (自然科学版)*, 2010,31(1):49–52.
- [24] Imam B S, Shahabuddin M, Bhanger M I. Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlite resin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1–3):815–819.
- [25] Geoffrey D, Catherine B, André Ma, et al. Synthesis and applications of XAD-4–DAN chelate resin for the separation and determination of Se (IV) [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2009,69(12):877–883.
- [26] Sudhir R D, Harjinder K, Shobhana K M. Selective solid-phase extraction of rare earth elements by the chemically modified Amberlite XAD-4 resin with azacrown ether [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2010,70(9):692–698
- [27] 李书军,张德华,吕汉清,等.杯[4]芳烃合成路线的探讨 [J]. *湖北师范学院学报(自然科学版)*, 2007,27(4):71–74.
- [28] 王浩华,胡小安,罗永刚,等.杯[4]芳烃的合成与表征 [J]. *楚雄师范学院学报*, 2007,22(9):42–45.
- [29] Imam B S, Shahabuddin M, Bhanger M I. Synthesis and application of a highly efficient tetraester calyx [4]arene based resin for the removal of Pb^{2+} from aqueous environment [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009,638(2):146–153.
- [30] Muhammad A K, Imam B S, et al. Synthesis and application of calix[4]arene based resin for the removal of azo dyes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,172(1):234–239.
- [31] Bernadette S C, Denis F D, John M. Coordination chemistry of calix[4]arene derivatives with lower rim functionalisation and their applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, 253(7/8):893–962.
- [32] Kazem D S, Yones M O. Functionalisation of the upper rim of calyx [4] arene via alcoholysis and hydrosilylation reactions [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2010,695(4):505–511.
- [33] Carmelo S, Carmela B, Fabio G G, et al. Inclusion of aromatic and aliphatic anions into a cationic water-soluble calix[4]arene at different pH values [J]. *Tetrahedron Letters*, 2009,50(14):1610–1613.

作者简介: 王 月(1985–),女,天津市人,天津城市建设学院硕士研究生,主要从事水中有机污染物化学控制的研究.发表论文 3 篇.