

三聚氰胺功能化多孔有机聚合物的合成 及其对甲基橙的吸附性能

张冲¹, 郭云¹, 彭子芳¹, 张文芬^{1*}, 张书胜^{2*}

(1. 郑州大学化学学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学现代分析与基因测序中心, 河南 郑州 450001)

摘要:首先以对三联苯(TP)和对苯二甲酰氯(TC)为单体合成了酮基聚合物前体(TP-TC),而后基于席夫碱反应将三聚氰胺(MA)与之交联得到胺功能化的多孔有机聚合物 TP-TC-MA。通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附(BET)以及零电荷点(pH_{pzc})的测定等手段对合成的多孔有机聚合物进行表征。以染料废水中典型的阴离子染料甲基橙为研究对象,研究了 TP-TC-MA 对其吸附行为,并探讨了吸附机制。利用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)得出目标污染物的紫外吸收光谱标准曲线,标准曲线拟合相关系数(R²)为0.999。结果表明,TP-TC-MA由于具有高比表面积(708.5 m²/g)和总孔体积(0.556 cm³/g)以及丰富的含氮基团,对阴离子染料甲基橙表现出优异的吸附性能。TP-TC-MA对水中甲基橙的吸附动力学符合准二级动力学方程,吸附平衡数据可以采用Langmuir等温吸附模型描述。经由Langmuir等温吸附模型计算得到的理论最大吸附容量为156.3 mg/g。选择性实验结果表明,TP-TC-MA对阴离子染料甲基橙具有更强的吸附作用,吸附作用机理可归结为静电相互作用、氢键和 π - π 相互作用等。在重复使用5次之后,TP-TC-MA对甲基橙仍保持90%以上的去除率,表明材料具有良好的稳定性和重复利用性,在染料废水处理中具有很好的应用前景。

关键词:多孔有机聚合物;席夫碱反应;吸附;三聚氰胺;甲基橙

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2021)09-0998-08

Preparation of melamine-functionalized porous organic polymer and its adsorption properties for methyl orange

ZHANG Chong¹, GUO Yun¹, PENG Zifang¹, ZHANG Wenfen^{1*}, ZHANG Shusheng^{2*}

(1. College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Center of Advanced Analysis and Gene Sequencing, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this work, a polymer precursor was first synthesized using *p*-terphenyl (TP) and terephthaloyl chloride (TC) as monomers. Then, cross-linking was realized by means of a Schiff base reaction with melamine (MA) as a modifier to obtain an amine-functionalized porous organic polymer TP-TC-MA. The synthesized polymers were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and point of zero charge (pH_{pzc}) measurements, as well as on the basis of nitrogen adsorption-desorption isotherms. Adsorption experiments were carried out to evaluate the adsorption properties of TP-TC-MA for methyl orange (MO), a typical anionic azo dye that has widespread industrial application. The amount of MO adsorbed on TP-TC-MA was evaluated by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy at a wavelength of 463 nm. Microscopic analysis revealed that the as-synthesized polymer had an aggregated particle-shaped structure. XRD spectra confirmed that TP-TC-MA was an amorphous polymer, consistent with the results of high-resolution TEM experiments. The Brunauer-Emmett-

收稿日期:2021-06-09

* 通讯联系人.Tel:(0371)67739689,E-mail:zhangwenfen1988@126.com(张文芬);Tel:(0371)67739689,E-mail:zsszz@126.com(张书胜).

基金项目:国家自然科学基金(21974124,22004109,22076174).

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (Nos. 21974124, 22004109, 22076174).

Teller (BET) specific surface area and total pore volume of TP-TC-MA were determined as 708.5 m²/g and 0.556 cm³/g, respectively. The measured pH_{pzc} of TP-TC-MA was 4.0, probably because of the abundant nitrogen-containing groups provided by MA. The factors affecting adsorption, such as pH, adsorbent dosage, contact time, initial pollutant concentration, and ionic strength, were investigated. Because of the protonation of the N-atom in TP-TC-MA, the pH had a strong impact on the adsorption of MO. The removal efficiency could be maximized at the optimized pH of 3.0. The adsorption equilibrium isotherm, measured at 25 °C and a concentration of 50–500 mg/L, showed that the MO adsorption over TP-TC-MA followed the Langmuir isotherm, with a maximum adsorption capacity of 156.3 mg/g. The modeling of the experimental adsorption data was consistent with the pseudo-second-order kinetic model, which indicated fast adsorption and chemisorption as the dominant mechanism. With increasing ionic strength, the adsorption of MO slightly decreased, suggesting a partial antagonistic ion effect. Results of the selectivity study revealed that TP-TC-MA was more selective toward MO than methylene blue (MB), which indicated that electrostatic interactions played a significant role during the adsorption progress. Five adsorption-desorption cycles showed that TP-TC-MA could be regenerated without significant deterioration of its adsorption efficiency, indicating that it has good stability and reusability. The observed adsorption performance indicated that this MA-modified porous organic polymer offers prospects for further research and application in the treatment of dye-containing wastewaters.

Key words: porous organic polymers; Schiff-base reaction; adsorption; melamine; methyl orange (MO)

随着印刷和着色工业化过程的不断发展,染料废水带来的环境污染问题日益突出。在染色过程中,尽管可以通过调节电解质来促进染料的吸着,但15%~20%的染料仍会由于没有完全吸附在着色品上而随废水排放到环境中,对环境造成严重的危害^[1-3]。染料废水的不当排放不仅会降低水的质量,还会通过氧化、羟基化或其他化学反应而产生有毒化合物^[4]。偶氮染料是使用最为广泛的一类合成染料,在纺织工业中60%~70%的染料为偶氮染料,包括苏丹红、酸性红、甲基橙、亚甲基蓝等^[5,6]。这些偶氮染料通常具有稳定的芳香结构,难以通过光降解、氧化和生物降解的途径消除,并且对生物体有致癌和致突变作用。因其导致的环境水体污染将对生态环境产生严重危害^[7,8]。因此,如何从废水中去除这些染料是亟待解决的环境问题之

一。目前,已经有多种方法用以处理染料废水,包括光催化降解、膜过滤、高级氧化法、生物降解法等^[9-12]。然而这些方法往往成本高昂,且会造成二次污染。吸附法由于设备简单、能耗低等特点,因此被认为是从废水中去除染料的最有效方法之一^[13]。

多孔有机聚合物是由有机结构单元设计合成的具有超高交联性的聚合物,包括固有微孔性聚合物(PIM)、多孔有机骨架(POF)、共轭微孔聚合物(CMP)和多孔芳香骨架(PAF)等^[14,15]。多孔有机聚合物作为一类新兴的高度无定形多孔材料,由于具有较高的表面积、可调的孔径尺寸以及可被后修饰功能化等诸多优点,已经在气体分离与储存^[16]、色谱分离^[17,18]、催化^[19]、污染物去除^[20,21]、能源^[22]、化学传感^[23]等方面被广泛应用。近年来,多孔有机聚合物材料也被广泛用于水中染料分子的吸

引用本文:张冲,郭云,彭子芳,张文芬,张书胜. 三聚氰胺功能化多孔有机聚合物的合成及其对甲基橙的吸附性能. 色谱, 2021, 39(9):998-1005.

ZHANG Chong, GUO Yun, PENG Zifang, ZHANG Wenfen, ZHANG Shusheng. Preparation of melamine-functionalized porous organic polymer and its adsorption properties for methyl orange. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(9):998-1005.

附去除^[24,25]。基于聚合物中某些官能团与目标污染物的特定相互作用,功能化后的多孔有机聚合物还显示出对水中染料分子的高效选择吸附^[26-28]。例如,Chen 等^[29]设计合成了一种新型阳离子多孔有机聚合物 C-NSA_{Naph}HCP@ Br,该材料对水中阴离子染料和 Cr₂O₇²⁻的吸附表现出快速、高效、优异的选择性以及良好的可重复利用性。三聚氰胺(MA)具有丰富的氮原子,将其作为后修饰剂引入聚合物可以提高材料含氮量以及亲水性^[30]。同时,氨基的存在可以显著增强主体分子对阴离子染料的静电吸附作用,进而大大提升吸附剂的吸附性能。

本文以对三联苯(TP)和对苯二甲酰氯(TC)为反应单体合成了酮基聚合物前体 TP-TC,而后以三聚氰胺为刚性交联剂基于席夫碱反应成功制备了胺功能化的多孔有机聚合物材料 TP-TC-MA,并使用扫描电镜、透射电镜、傅里叶变换红外光谱、氮气吸附-脱附等手段对其进行了表征。以典型的阴离子偶氮染料甲基橙(MO)为目标物考察了材料的吸附性能,并探究了甲基橙溶液初始 pH 值、材料用量、吸附时间、初始浓度等因素对去除率(*R*)的影响。采用动力学模型和等温线模型对吸附数据进行拟合,并对吸附机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

场发射扫描电子显微镜(Auriga, ZEISS, 德国);透射电子显微镜(Talos F200S, FEI, 美国);红外光谱分析仪(FT-IR Frontier, Perkin-Elmer Inc., 荷兰);氮气吸附-脱附仪(ASAP2420-4MP, Micromeritics, 美国);真空干燥箱(DZF-6050, 上海一恒科学仪器有限公司);紫外-可见分光光度计(TU-1901, 北京普析通用仪器有限公司);超声波清洗仪(KSK 2210LHC, 上海科导超声仪器有限公司);pH 计(FE20, 梅特勒-托力多仪器有限公司, 瑞士);纯水机(Milli-Q Integral, Millipore, 美国)。

对三联苯、对苯二甲酰氯、三聚氰胺和无水氯化铝购自上海麦克林生化科技有限公司。二氯甲烷、盐酸(纯度 36.5%, 优级纯)、浓硝酸(纯度 63%, 优级纯)、氢氧化钠、甲基橙、亚甲基蓝(MB)和无水乙醇、甲醇、二甲基亚砷购自天津科密欧化学试剂公司。除非特殊说明,本工作所用试剂均为分析纯。

1.2 三聚氰胺功能化多孔有机聚合物的合成

根据文献^[31]报道的方法合成三聚氰胺改性的

多孔有机聚合物 TP-TC-MA。将 1.015 g TC (5 mmol) 和 1.151 g TP (5 mmol) 溶解在盛有 100 mL 二氯甲烷的三口烧瓶中。将溶液保持在 20 °C, 并缓慢加入无水 AlCl₃ 催化剂 (1.330 g, 10 mmol)。接下来, 将混合物在 70 °C 下磁力搅拌, 并在 N₂ 保护下回流 16 h。冷却至室温后, 将所得白色沉淀物用二氯甲烷、甲醇和水彻底洗涤 3 次, 然后在索氏提取器中用水-甲醇 (1:1, v/v) 进一步纯化 24 h, 以除去未反应的单体以及催化剂。最后, 将得到的白色固体放入 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 得到聚合物前体 TP-TC。将 0.20 g TP-TC 和 1.20 g MA 分散在盛有 50 mL 二甲基亚砷的 100 mL 圆底烧瓶中, 然后将混合物在 160 °C 下磁力搅拌, 并在 N₂ 保护下回流 72 h。反应结束后, 将沉淀物用二甲基亚砷、甲醇和水交替洗涤, 而后用水-甲醇 (1:1, v/v) 通过索氏提取法进一步纯化 24 h, 以除去未反应的 MA。最后, 将该材料放入 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 得到三聚氰胺功能化多孔有机聚合物 TP-TC-MA。

1.3 甲基橙标准曲线绘制

首先配制 100 mg/L 的甲基橙母液, 而后用超纯水稀释至 0.1、1、5、10、20 mg/L, 通过紫外-可见分光光度计(波长 463 nm)测出吸光度, 并以甲基橙的质量浓度为横坐标(*x*, mg/L), 吸光度为纵坐标(*y*), 绘制标准曲线。最终得到甲基橙溶液的标准曲线方程 $y = 0.0421x - 0.002$, 相关系数 (R^2) 为 0.999。

1.4 吸附实验

1.4.1 吸附动力学实验

将 20 mg TP-TC-MA 加入到 20 mL 初始浓度为 100 mg/L 的 MO 水溶液中, 并调节溶液 pH 值至 6.0, 在间隔时间为 0、2、5、10、20、30、60、120、180 min 时取一定的溶液, 通过紫外-可见分光光度计(波长: 463 nm)测定每个时间点溶液中剩余 MO 的含量。TP-TC-MA 对 MO 在时间 *t* (min) 下的吸附量 q_t (mg/g) 由方程(1)计算:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_t 分别表示吸附前和 *t* 时间时溶液中吸附质的质量浓度 (mg/L); *V* 表示溶液的总体积 (L); *m* 表示吸附剂的质量 (g)。

1.4.2 吸附等温线实验

将 20 mg TP-TC-MA 分散于盛有 20 mL MO 水溶液的锥形瓶中, MO 的初始浓度分别为 50、100、

200、300、400 和 500 mg/L,并调节溶液 pH 值至 6.0。再将混合物在恒温水浴振荡器中于 25 ℃ 下以 160 r/min 平衡 2 h。最终将溶液在 5 000 r/min 下离心 5 min,取上清液稀释到一定倍数,经紫外-可见分光光度计测定吸附前后 MO 的浓度,并分别根据方程(2)、(3)计算平衡吸附量 q_e (mg/g) 和去除率。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (2)$$

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, c_e 表示吸附平衡时溶液中吸附质的含量 (mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 三聚氰胺功能化多孔有机聚合物材料的结构性能表征

实验通过红外光谱来确定 TP-TC-MA 的特征官能团。如图 1a 所示,聚合物前体 TP-TC 在 1 644 cm^{-1} 处的峰归因于酮 (C=O) 的伸缩振动吸收,而在 MA 引入后,酮 (C=O) 的伸缩振动几乎消失。在 3 049、1 470 和 1 346 cm^{-1} 处出现的新的特征吸收峰分别归因于 N-H、C=N 和 C-N 的伸缩振动,表明 MA 已经成功对聚合物前体做了改性。通过 X 射线衍射分析材料的晶型结构,从图 1b 可以看出,TP-TC-MA 和 TP-TC 的衍射图都存在一个宽峰,符合非晶态聚合物的典型特征。通过氮气吸附-脱附曲线来测试材料的比表面积和孔结构特征,结果如图 1c 所示。根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的分类标准,TP-TC-MA 的氮气吸附-脱附等温线属于典型的 IV 型,说明其具有介孔结构,而在低压区观察到氮气吸附量迅速上升说明其具有丰富的微孔 (孔径分布见图 1c 的插图)。利用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算样品的 BET 表面积,结果表明经过 MA 改性后聚合物的比表面积和孔体积分别提高至 708.5 m^2/g 和 0.556 cm^3/g 。

材料的零电荷点 (pH_{PZC}) 是通过 Balistreri 的方法以固体加入法测定的^[32]。由图 1d 可知,随着起始 pH 的增加, ΔpH 有一个先升高后下降的过程,TP-TC-MA 的零电荷点在 $\text{pH} = 4.0$ 处,可能是因为材料存在较多的含氮官能团等碱性基团。

通过扫描电镜和透射电镜对所合成的多孔有机聚合物材料进行微观形貌表征,结果见图 2。由扫描电镜图可知,经过 MA 改性后的聚合物显示出颗

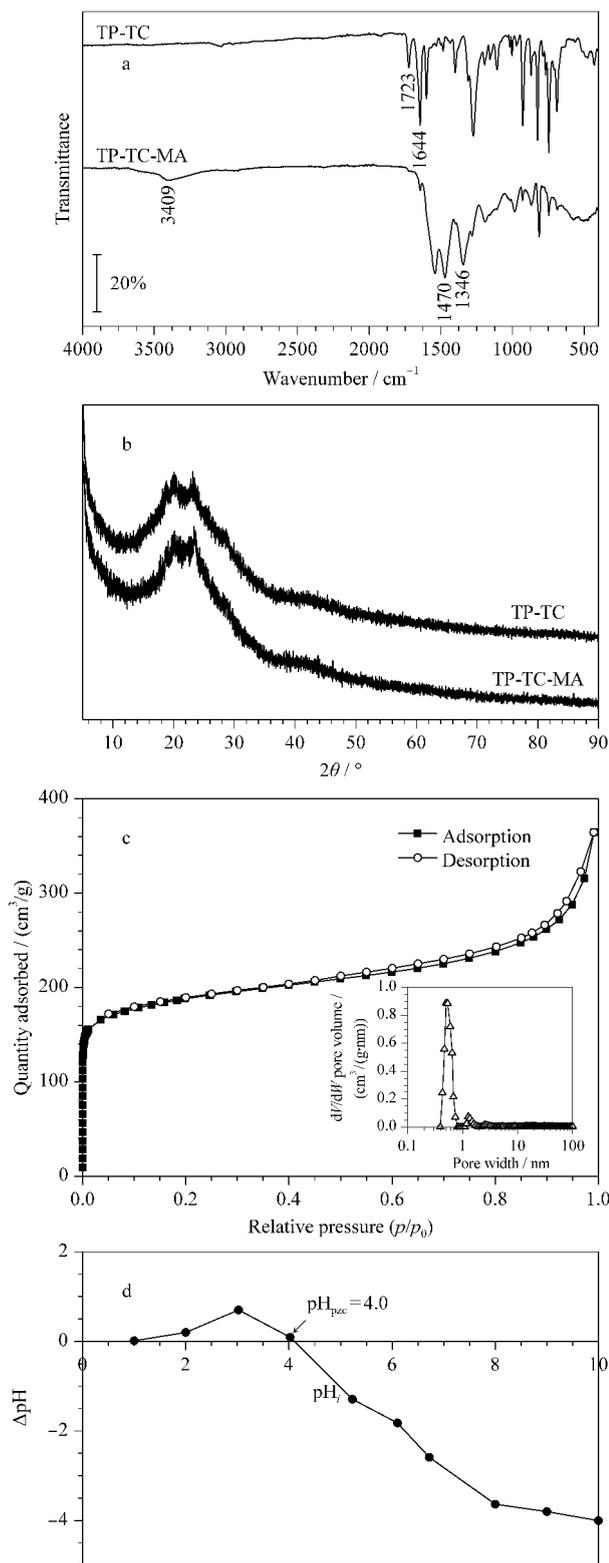


图 1 TP-TC-MA 的表征

Fig. 1 Characterization of p-terphenyl-terephthaloyl chloride-melamine (TP-TC-MA)

a. FT-IR spectra; b. X-ray diffraction pattern; c. N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (the inset); d. determination of the pH_{PZC} .

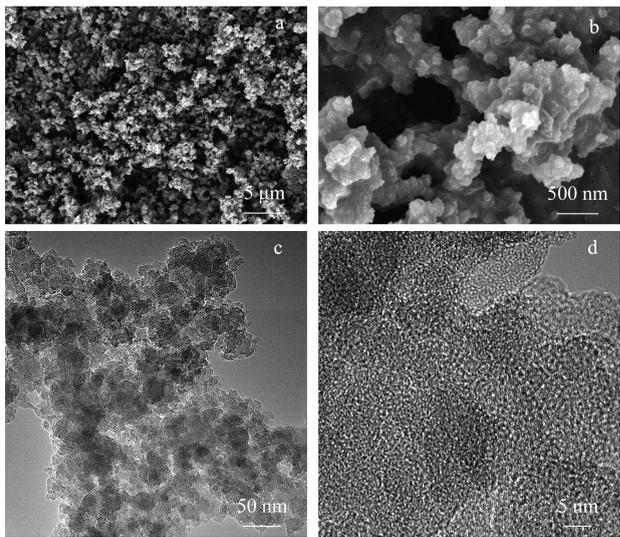


图 2 TP-TC-MA 的微观形貌

Fig. 2 Microscopic morphology of TP-TC-MA

a, b. scanning electron microscopy images; c, d. transmission electron microscopy images.

粒状聚集的形貌特征,在高分辨透射电镜图中也可以看出聚合物属于无定形结构,与 X 射线衍射图谱的表征结果一致。这些结果说明三聚氰胺功能化多孔有机聚合物 TP-TC-MA 的成功合成。

2.2 吸附条件的考察

2.2.1 材料用量对吸附性能的影响

为了研究材料用量对吸附效果的影响,称取 2、5、10、15、20 和 25 mg 吸附剂分别加入到 10 mL 初始浓度为 100 mg/L 的 MO 溶液中,并调节溶液 pH 值为 6.0,恒温振荡 2 h 后,离心分离。将上层清液稀释到一定倍数后,用紫外-可见分光光度计测定上层清液中 MO 的浓度,并计算 TP-TC-MA 对 MO 的去除率,结果如图 3a 所示。当吸附剂的质量从 2 mg 增加到 10 mg 时,MO 的去除率从 57.5% 增加到 99.5%。这是因为随着吸附剂质量的增加,TP-TC-MA 表面的吸附活性位点也相应增加,从而去除率有所提高。当吸附剂用量为 10 mg 时,MO 的去除率已经接近最大值,继续增加吸附剂用量,去除率没有明显增加。因此,在溶液体积为 10 mL、初始浓度为 100 mg/L 的条件下,优化后的材料用量为 10 mg。后续吸附实验保证材料用量和溶液体积比例一致。

2.2.2 溶液初始 pH 的影响

吸附剂表面电荷和染料溶液化学性质的变化分别取决于零电荷点和酸解离常数 (pK_a)。通过考察

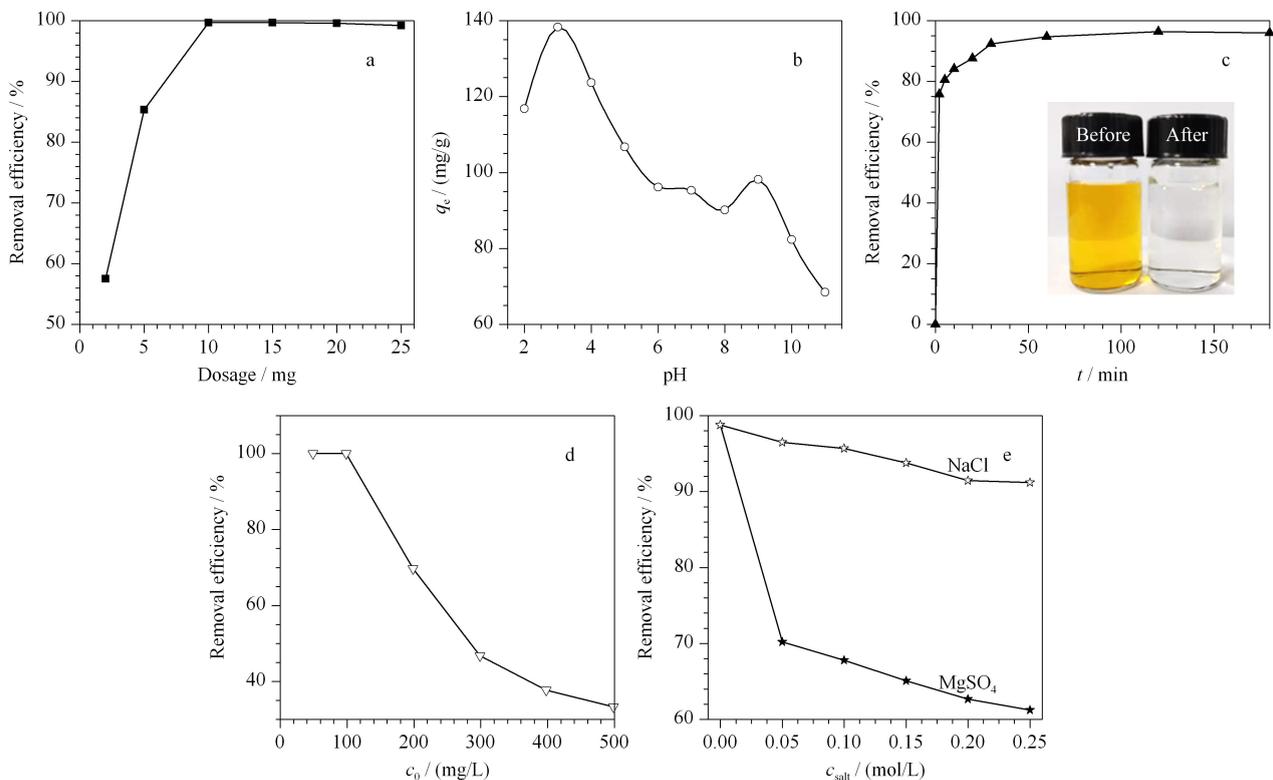


图 3 不同因素对 TP-TC-MA 吸附 MO 的影响

Fig. 3 Influence of different factors on the adsorption of methyl orange (MO) by TP-TC-MA

a. amounts of sorbents; b. pH value; c. adsorption time; d. initial contents; e. ionic strength.

TP-TC-MA 对 pH 范围为 2~11 的 100 mg/L MO 溶液的吸附效果来评价溶液 pH 值对 TP-TC-MA 吸附 MO 的影响。结果如图 3b 所示,随着 pH 值的增加,MO 的吸附容量先增加而后逐渐降低。这可以通过 MO 官能团所带的不同电荷与 TP-TC-MA 之间的静电吸引来解释。MO 含有磺酸基($-\text{SO}_3^-$)和胺基团($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$),其 pK_a 为 3.4,并且其存在形式受溶液 pH 值影响较大。在强酸体系中,溶液中的氢离子会与 TP-TC-MA 中的氨基和亚氨基产生质子化效应,有利于与阴离子染料 MO 产生静电引力,因此低 pH 值有利于阴离子染料 MO 的吸附。但 pH 过低时,溶液中的氢离子过多,MO 中的氨基也会发生质子化反应,不利于 MO 与带正电荷的 TP-TC-MA 结合,同时多余的 H^+ 会与 MO 产生竞争吸附,不利于吸附过程,从而导致吸附剂对 MO 的吸附量下降;而在溶液 pH 值高于 4 时,氨基开始去质子化,而磺酸根的负电荷密度随 pH 值的增加而显著增加。pH 值过高,质子化程度不足,同样会导致吸附容量下降。吸附剂的吸附效率也取决于其 pH_{pzc} ,对于阳离子吸附质,在 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 的溶液中观察到更高的吸附;然而,对于阴离子吸附质则相反。材料的 pH_{pzc} 约为 4.0,因此当 pH 高于 4.0 时,观察到材料的吸附性能有所下降。尽管材料在 pH 值为 3.0 的条件下对溶液中 MO 具有较高的吸附性能,但考虑到实际染料废水的 pH 值约为 6~8,故本实验将溶液 pH 值条件为 6.0。此外,pH 过高时也发现材料对 MO 存在一定的吸附,说明材料对 MO 的吸附机理不仅仅存在静电相互作用,也可能存在氢键、芳香环的 π - π 共轭作用等。

2.2.3 吸附时间的影响

为了确定吸附达到平衡时所用的吸附时间,室温下在 20 mL 100 mg/L MO 的水溶液中加入 20 mg TP-TC-MA,吸附剂对 MO 的去除率随时间的变化如图 3c 所示。在 0~10 min 时间段,因为有大量的活性位点被利用,短时间内 MO 的去除率迅速增加;吸附一段时间后,吸附位点逐渐饱和导致吸附缓慢,直至去除率不再增加。从图中可以看出,吸附过程在 60 min 时已逐渐达到吸附平衡。图 3c 插图显示了材料吸附前后 MO 溶液的颜色变化,即吸附开始前 MO 溶液为橙黄色,吸附 180 min 后溶液颜色基本消失,体现了材料对水中 MO 的去除能力。

2.2.4 溶液初始浓度的影响

在吸附过程中,溶液的初始浓度可以提供吸附

推动力。一般说来,在一定浓度范围内,溶液初始浓度越大,则推动力越大,有利于快速吸附,但浓度过高会导致吸附不完全。

从图 3d 中可以看出,随着溶液初始浓度的增加,MO 去除率逐渐降低。当 MO 的初始浓度在 100 mg/L 以下时,MO 的去除率可以保持在 99.9% 以上,而当溶液初始浓度高于 100 mg/L 时,MO 的去除率发生明显的下降。为实现较高的去除率,将 MO 溶液初始质量浓度定为 100 mg/L。

2.2.5 离子强度的影响

由于实际废水中通常存在大量阴离子和阳离子,离子强度通过影响溶液中氢离子的分布,特别是被吸附离子的活度系数,从而影响吸附过程。因此,用不同浓度的盐溶液(NaCl 、 MgSO_4)进一步考察离子强度对 TP-TC-MA 吸附 MO 的影响。由图 3e 的结果可以看出,不论是 NaCl 还是 MgSO_4 都会对 TP-TC-MA 吸附 MO 产生抑制作用,可能是因为溶液中的阴离子(Cl^- 或 SO_4^{2-})占据活性位点,与 MO 产生竞争吸附,从而导致材料对 MO 的去除率降低。 SO_4^{2-} 比 Cl^- 显示出更强的抑制作用,可能是因为 SO_4^{2-} 比 Cl^- 带有较多的电荷,且离子尺寸较大。所以,较低的盐浓度有利于材料对 MO 的吸附。

2.3 吸附动力学

为考察 TP-TC-MA 对染料 MO 的吸附平衡时间,对吸附过程进行了吸附动力学研究,并采用准一级动力学模型和准二级动力学模型分析了 MO 在 TP-TC-MA 上吸附动力学特征,结果见图 4。准二级动力学模型的拟合相关系数($R^2 = 0.999$)明显高于准一级动力学模型($R^2 = 0.699$),且计算得到的平衡吸附量 $q_{e, \text{cal}}$ (94.34 mg/g) 接近实验值 $q_{e, \text{exp}}$ (93.69 mg/g)。动力学拟合的结果说明 TP-TC-MA 对 MO 的吸附过程遵循准二级动力学规律,吸附速率与 MO 浓度的二次方成正比,吸附剂的吸附性能与吸附剂存在的吸附位点成正比,且吸附过程以化学吸附为主。

2.4 吸附等温线

为了更充分地了解 TP-TC-MA 对 MO 的吸附行为特性,我们对吸附过程数据做了平衡吸附等温线研究。采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附数据进行线性拟合,结果如图 5 所示。可以看出,Langmuir 模型拟合的 R^2 (0.998) 明显高于 Freundlich 模型的 R^2 (0.798),说明材料对 MO 的吸附过程更符合 Langmuir 吸附模型,其吸附机理存在单层化

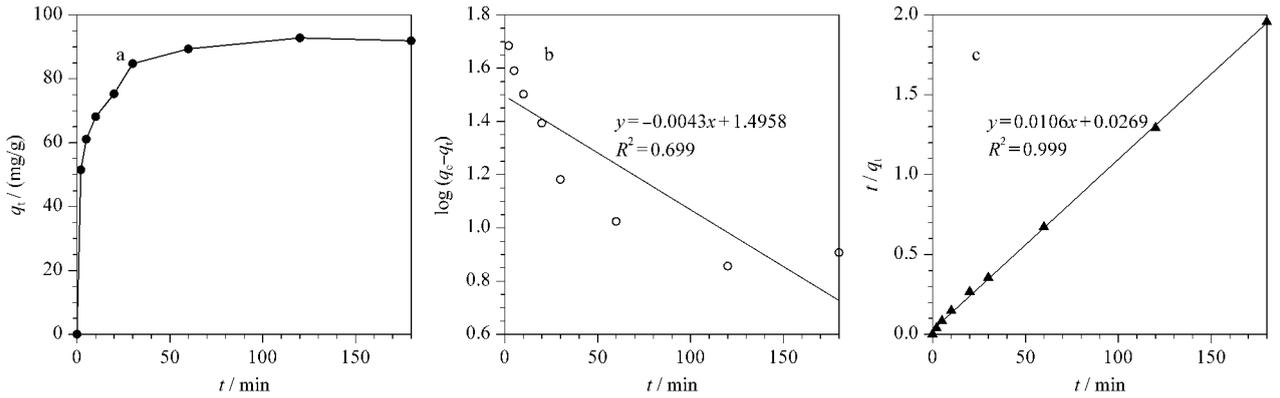


图 4 TP-TC-MA 对 MO 的溶液的吸附动力学

Fig. 4 Adsorption kinetics of TP-TC-MA for MO

a. effect of contact time on MO adsorption over TP-TC-MA; b. the pseudo-first-order kinetic model; c. pseudo-second-order kinetic model.

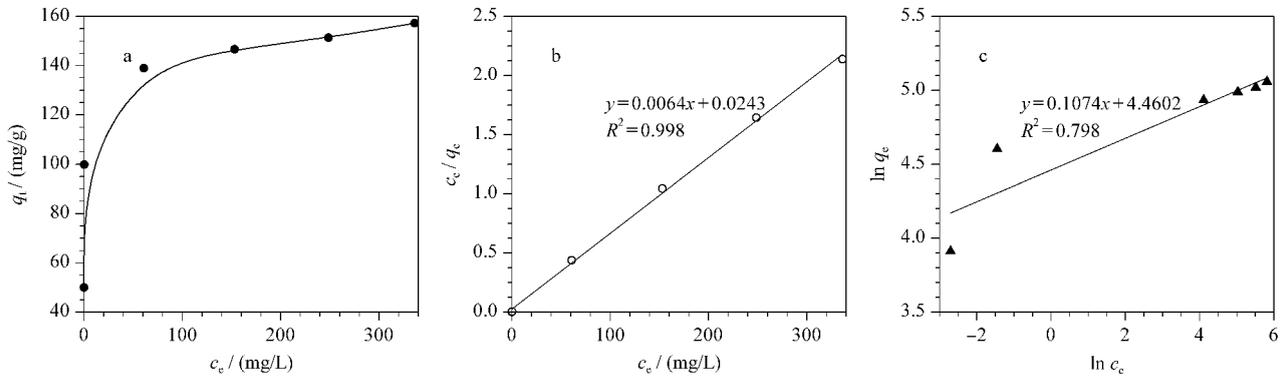


图 5 TP-TC-MA 对 MO 的吸附平衡等温线

Fig. 5 Adsorption equilibrium isotherms of MO on TP-TC-MA

a. adsorption curve at different mass concentrations; b. Langmuir isotherm model; c. Freundlich isotherm model.

学吸附过程。根据 Langmuir 模型计算得到的材料对 MO 的最大吸附量为 156.3 mg/g, 与实验值接近; 而基于 Freundlich 模型的参数 n 表示吸附过程的支持力, $1/n = 0.107$ (介于 0.1 ~ 0.5 之间), 说明吸附比较容易发生。

2.5 材料的重复利用性

为了考察 TP-TC-MA 对 MO 吸附的重复利用性, 将 10 mg 吸附剂投入到 10 mL 100 mg/L 的 MO 溶液中并进行静态吸附 2 h, 使之吸附达到吸附平衡, 而后再用乙醇对吸附 MO 后的材料洗涤数次进行解吸附。如此循环 5 次来考察材料的重复利用性, 结果如图 6 所示。随着使用次数的增加, 材料对 MO 的去除效率逐渐降低。可能是因为在吸附-解吸附-再生的循环过程中, 吸附剂与吸附质之间发生了化学反应, 导致解吸不完全。重复使用 5 次之后, TP-TC-MA 对 MO 的吸附去除率仍保持在 90% 以上, 说明 TP-TC-MA 可多次循环利用。

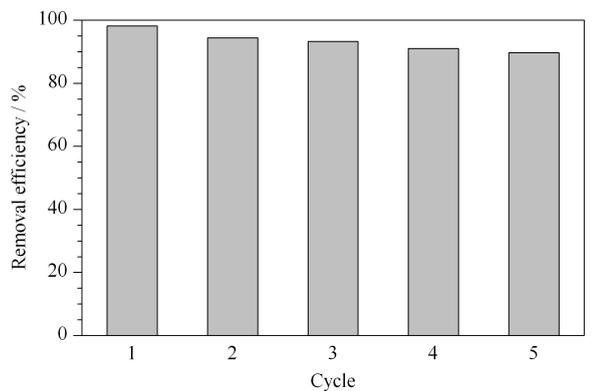


图 6 TP-TC-MA 吸附 MO 的重复利用性

Fig. 6 Reusability of TP-TC-MA for MO adsorption

2.6 材料的选择性

为了进一步考察 TP-TC-MA 对 MO 的吸附选择性, 将 10 mg TP-TC-MA 加入到 MO 和 MB 的混合溶液 (20 mg/L) 中, 并用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液 (或 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液) 调节 pH 至 3.0, 恒

温振荡一段时间,用紫外-可见分光光度计测得吸附前后溶液吸收光谱。从图7中可以看出,MO的吸收光度几乎完全消失,但MB的吸收光谱只是略微有所降低。对比图7插图吸附前后溶液颜色从初始紫色变为蓝色,说明溶液中剩余染料大部分为MB。在酸性条件下,静电引力在吸附过程中起到很大作用,材料表现出对阴离子染料MO的特异性吸附。

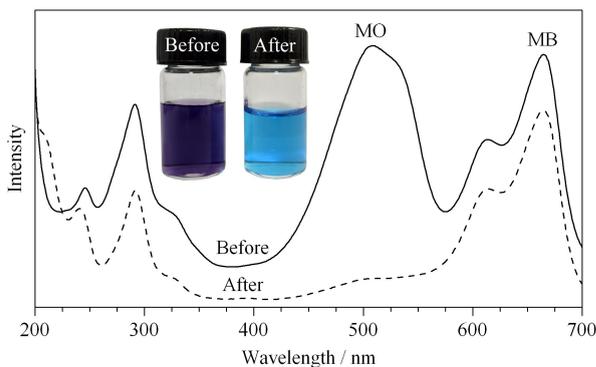


图7 MO和MB的混合溶液经TP-TC-MA吸附前后的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of the mixture solution of MO and methylene blue (MB) before and after adsorption by TP-TC-MA

3 结论

本文通过两步法成功制备了三聚氰胺功能化的多孔有机聚合物TP-TC-MA,并将其用于水中阴离子染料甲基橙的吸附去除。TP-TC-MA具有很高的比表面积和孔体积以及丰富的含氮基团,对甲基橙表现出优异的吸附性能;稳定性好,可重复利用,从而实现染料废水的净化。本研究提出的三聚氰胺改性的多孔有机聚合物为处理染料废水提供了新的思路。

参考文献:

[1] Vlyssides A G, Papaioannou D, Loizidou M, et al. *Waste Manage*, 2000, 20(7): 569

[2] Chen Y J, Xie M X, Feng Z, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35(12): 1240
陈玉洁, 谢明雪, 冯卓, 等. 色谱, 2017, 35(12): 1240

[3] Li P, Zhang D W, Jia Q. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(3): 297
李萍, 张大伟, 贾琼. 色谱, 2020, 38(3): 297

[4] Kocaokutgen H, Gür M, Serkan Soylu M, et al. *Dyes Pigm*, 2005, 67(2): 99

[5] Wen W, Zhang W F, Zhang Y H, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(5): 491
闻威, 张文芬, 张岩皓, 等. 色谱, 2019, 37(5): 491

[6] Yang X H, Wu W Q, Wang B, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(2): 195
杨晓涵, 吴雯倩, 王彬, 等. 色谱, 2020, 38(2): 195

[7] Mashkoo F, Nasar A. *J Magn Magn Mater*, 2020, 500: 166408

[8] Chen X, Deng Q, Lin S, et al. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2017, 91: 173

[9] Yun J, Wang Y, Liu Z, et al. *Chemosphere*, 2020, 259: 127390

[10] Oguz E, Keskinler B. *Dyes Pigm*, 2007, 74(2): 329

[11] Tobaldi D M, Škapin A S, Pullar R C, et al. *Ceram Int*, 2013, 39(3): 2619

[12] Zhuang M, Sanganyado E, Zhang X, et al. *J Environ Manage*, 2020, 261: 110222

[13] Huang Z, Li Y, Chen W, et al. *Mater Chem Phys*, 2017, 202: 266

[14] Kaur P, Hupp J T, Nguyen S T. *ACS Catal*, 2011, 1(7): 819

[15] Lee J S M, Cooper A I. *Chem Reviews*, 2020, 120(4): 2171

[16] Liao C, Liang Z, Liu B, et al. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(3): 2889

[17] Zhao W, Zuo H, Guo Y, et al. *Talanta*, 2019, 201: 426

[18] Zuo H, Guo Y, Zhao W, et al. *ACS Appl Mater Int*, 2019, 11(49): 46149

[19] Du M, Agrawal A M, Chakraborty S, et al. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(9): 8126

[20] Anito D A, Wang T X, Liu Z W, et al. *J Hazard Mater*, 2020, 400: 123188

[21] Pan X, Ding C, Zhang Z, et al. *Micropor Mesopor Mater*, 2020, 300: 110161

[22] Xu L, Liu R, Wang F, et al. *J Energy Storage*, 2019, 25: 100873

[23] Dong J, Zhang K, Li X, et al. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1142

[24] Li C, Sun M, Ji X, et al. *J Sep Sci*, 2020, 43(3): 622

[25] Naushad M, Alqadami A A, AlOthman Z A, et al. *J Mol Liq*, 2019, 293: 111442

[26] Shen Y, Ni W X, Li B. *ACS Omega*, 2021, 6(4): 3202

[27] Shen X, Ma S, Xia H, et al. *J Mater Chem A*, 2018, 6(42): 20653

[28] He Y, Xu T, Hu J, et al. *RSC Adv*, 2017, 7(48): 30500

[29] Chen X, Deng Q, Lin S, et al. *Regul Toxicol Pharm*, 2017, 91: 173

[30] Wang L, Xiao Q, Zhang D, et al. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(32): 36652

[31] Zhang C, Peng Z F, Zhang Y H, et al. *Sep Purif Tech*, 2021, 274: 119097

[32] Lataye D H, Mishra I M, Mall I D. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(11): 3934