[omim][PF_6]萃淋树脂的制备及对萘吸附机制的研究

戴宁[1], 张凤君[1*], 陈继[2], 牧辉[1], 李隋[3], 吕任生[1]
(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130026; 2. 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022; 3. 伊尔姆环境资源管理咨询(上海)有限公司, 上海 200001)

摘要: 将离子液体[omim][PF_6]以液膜的形式固定在大孔吸附树脂上, 制备萃淋树脂, 研究其对水相中萘的吸附及影响因素. 结果表明, 离子液体[omim][PF_6]萃取萘的过程, 萘主要分配在[omim]$^+$的疏水饱和碳链上; 树脂和离子液体质量比为 10∶1 和 20∶1 的萃淋树脂, [omim][PF_6]在水相中的溶解明显小于 2∶1 和 5∶1 的萃淋树脂; 不同质量比萃淋树脂对萘的饱和吸附量大小为 10∶1 萃淋树脂 > 20∶1 萃淋树脂 > 树脂, 对吸附等温线的拟合结果表明, 树脂对萘的吸附更符合 Freundlich 吸附等温式, 而萃淋树脂对萘的吸附则更符合 Langmuir 吸附等温式. 不同温度萃淋树脂对萘的饱和吸附量大小为: 20℃ > 15℃ > 25℃, 随着 pH 的升高饱和吸附量下降, 随着无机盐浓度的提高饱和吸附量均有提高; 正交实验确定的最佳条件为: 温度= 30℃、pH= 3、NaCl 浓度= 2 000 mg·L^{-1}, 其中 pH 值是最主要的影响因素.

关键词: [omim][PF_6]; 萃淋树脂; 萘; 吸附; 影响因素
中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2641-06

Preparation of Solvent Impregnated Resin with [omim][PF_6] and Mechanism of Adsorpting Naphthalene

DAI Ning[1], ZHANG Feng-jun[1], CHEN Ji[2], MU Hui[1], LI Sui[3], LÜ Ren-sheng[1]
(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China; 2. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 3. Environmental Resources Management(Shanghai) Ltd., Shanghai 200001, China)

Abstract: Solvent impregnated resin was prepared by [omim][PF_6] immobilizied which as liquid film to macroporous absorption resin. The mechanism of solvent impregnated resin adsorbing naphthalene in aqueous phase and the impact factors were studied. The results showed that naphthalene was distributed in the hydrophobic saturated hydrocarbons of [omim]$^+$ in process of being extracted by [omim][PF_6]; when the mass ratio of resin and [omim][PF_6] were 10∶1 and 20∶1, the solubility of [omim][PF_6] was less than that of 2∶1 and 5∶1; the sequence of saturated adsorbance of naphthalene with different solvent impregnated resin was $q^0_{10:1} > q^0_{20:1} > q^0_{resin}$; the adsorption of naphthalene by resin was according with Freundlich isotherm, but by solvent impregnated resin was accord with Langmuir isotherm; the saturated adsorbance ranked in a descending order as follows: 20℃, 15℃, 25℃; the saturated adsorbance were improving with the decline of pH and the increase of concentration of inorganic salts; the best condition was that: temperature was 30℃, pH was 3, the concentration of NaCl was 2 000 mg·L^{-1}, and pH was the most important factor by orthogonal experiments.

Key words: [omim][PF_6]; solvent impregnated resin; naphthalene; adsorption; impact factors

离子液体是一类由离子组成的室温下呈液态的物质, 一般由有机阳离子和无机阴离子组成, 具有不挥发、不易燃、热稳定等性质, 使其作为绿色介质在有机合成、两相催化和物质分离等领域受到广泛关注[1~3]. Huddleston 等[4]首次将离子液体用作萃取分离溶剂, 用于苯及其衍生物的萃取分离, 取得较好的分离效果, 并指出离子液体有可能作为挥发性有机溶剂的替代品. 同时, Huddleston 等[4]用[bmim][PF_6]从水中萃取苯的衍生物, 如甲苯、苯胺、苯甲酸、氯苯等, 发现溶质在离子液体/水两相体系中分配系数 $D_{(il)}$ 与在辛醇/水两相体系的分配系数 $D_{(oc)}$ 有大体的正线性关系; 且酸碱类溶质的分配系数小, 可能是因为它们在水中可以电离或与水形成氢键, 因而相对来说与水的亲和力较大. 将离子液体用于萃取分离有机物的研究还包括: Khachatryan 等[5]报道了用[bmim][PF_6]从水溶液中萃取酚类物质; Matsumoto 等[6]考察了[$C_n$mim][PF_6]从发酵液中萃取有机酸; Mcfarlane 等[7]考察了 9 种离子液体从油田采出水中

收稿日期: 2008-10-30; 修订日期: 2009-02-16
基金项目: 吉林大学"985"工程及研究生创新基金项目; 全国水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07207); "十一五"国家科技支撑计划重点项目(2006BAJ08B09); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06A410)
作者简介: 戴宁(1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: daining@email.jlu.edu.cn
* 通讯联系人, E-mail: zhangfengjun@jlu.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

萃取有机酸、醇类、芳香烃化合物; Stepnowski 等[8] 以及 Liu 等[9] 应用离子液体富集有机物样品用于 HPLC 分析等研究.

目前, 将离子液体应用于萃取分离领域的主要难题是: ①离子液体的流失, 无论离子液体在水中的溶解度多小, 萃取过程都会造成部分离子液体进入到水相中[10]; ②离子液体的黏度较大, 扩散慢, 即与传统的有机溶剂相比, 离子液体的黏度通常要高 1 ~ 3 个数量级; ③二次污染, 目前离子液体对环境的影响不确定, 进入到水相的离子液体可能对环境造成污染[10]. 针对以上问题, 本研究将离子液体[omim][PF_6]以液膜形式固定在大孔吸附树脂上, 制备萃淋树脂, 以减小离子液体的流失, 并以萘为"可极化的非极性有机物"的代表, 探讨萃淋树脂对水相中萘的吸附机制及影响因素, 以期为疏水型离子液体在萃取分离水相中有机物的应用做相应的基础理论研究.

1 材料与方法

1.1 萃淋树脂的制备

1.1.1 树脂性质

AB-8 大孔吸附树脂(D101), 规格 HG2-885-76, 交换容量 ≥4.2 mmol·g^{-1}, 粒度 0.3~ 1.25 mm, 湿真密度 1.05~ 1.09 g·mL^{-1}, 含水量 50% ~ 66%.

1.1.2 树脂的预处理

将树脂浸泡在 95% 乙醇中, 搅拌数分钟, 以去除树脂合成过程中的单体及杂质, 静置 0.5 h, 弃去上清液, 用去离子水清洗数次, 50 ℃烘干至恒重.

1.1.3 萃淋树脂的合成

根据树脂和离子液体不同质量比, 将不同质量的[omim][PF_6]用适量无水乙醇溶解后, 浸没 5 g 的树脂(加入乙醇的量控制为刚刚浸没树脂), 浸泡 24 h 后, 50 ℃烘干至恒重, 得不同质量比的萃淋树脂, 备用.

萘溶液为晶体萘(分析纯) 经超声助溶所得. [omim][PF_6](结构式如图 1 所示) 由长春应用化学研究所提供, 纯度> 99%.

1.2 静态吸附实验

准确称取 0.250 g 吸附剂于 250 mL 锥形瓶中, 加入 200 mL 萘溶液, 将瓶口密封, 于恒温振荡器中以 160 r/min振荡 8 h 后, 静置, 测液相[omim][PF_6]及萘浓度.

1.3 测试分析方法

[omim][PF_6]采用 211nm 处紫外分光光度法. 液相萘采用正己烷萃取, 275 nm 处紫外分光光度法, 即取 25 mL 溶液于 60 mL 分液漏斗中, 加入萃取剂环己烷 5 mL; 振荡 5 min 后静置, 待两相充分分层后, 以环己烷为空白, 测有机相在 275 nm 处紫外吸光度.

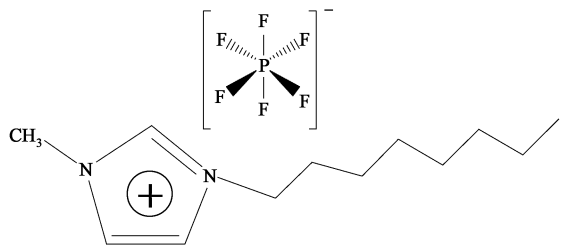

图 1 [omim][PF_6]结构式

Fig. 1 Structure of [omim][PF_6]

萘在[omim][PF_6]中的分配实验, 将 0.2 mL [omim][PF_6]加入到 26.43 mg·L^{-1}的萘溶液中, 振荡 8 h, 取离子液体相, 以纯[omim][PF_6]为对比, 采用傅立叶红外光谱仪表征(KBr 压片法).

2 结果与讨论

2.1 萘在[omim][PF_6]中的分配

$[omim]^+$的咪唑基团为亲水基, 饱和碳链为疏水基, 萘作为非极性、微溶水的物质, 理论上应该分配在饱和碳链(疏水基) 部分, 但由于咪唑环的 π 键与萘也有结构上的相似, 故以红外光谱来表征萘在[omim][PF_6]中的分配, 结果如图 2 所示. 对[omim][PF_6]来说, 3 400~ 4 000 cm^{-1}为O—H的特征吸收谱带, 3 100~ 3 400 cm^{-1}为咪唑环上C—H伸缩振动, 2 400~ 3 000 cm^{-1}为取代基上C—H伸缩振动, 1 400~ 1 600 cm^{-1}为烷基C—H弯曲振动, 1 168.8 cm^{-1}为咪唑环的伸缩振动, 840.9 cm^{-1}为P—F振动[11~13]. 通过对比可知, 3 591.1的峰面积增大, 表明萃取后部分水进入离子液体相中; 萃取后, 2 400~ 3 000 cm^{-1}出现大面积峰值, 说明萘主要分配在疏水的饱和碳链上; 840 cm^{-1}的峰面积减小, 说明$[PF_6]^-$可能有部分水解.

2.2 萃淋树脂最佳质量比的选择

由于[omim][PF_6]与树脂主要以范德华力结合, 所以树脂能够固定[omim][PF_6]的量是有限的, 当萃淋树脂与水相接触时, 过多的[omim][PF_6]会逐渐溶解到水中. 不同质量比的萃淋树脂中[omim][PF_6]在水中的溶解如图 3 所示, 一般说来, [omim][PF_6]的溶解度在1 000 mg·L^{-1}左右, 不同质量比体系均为

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

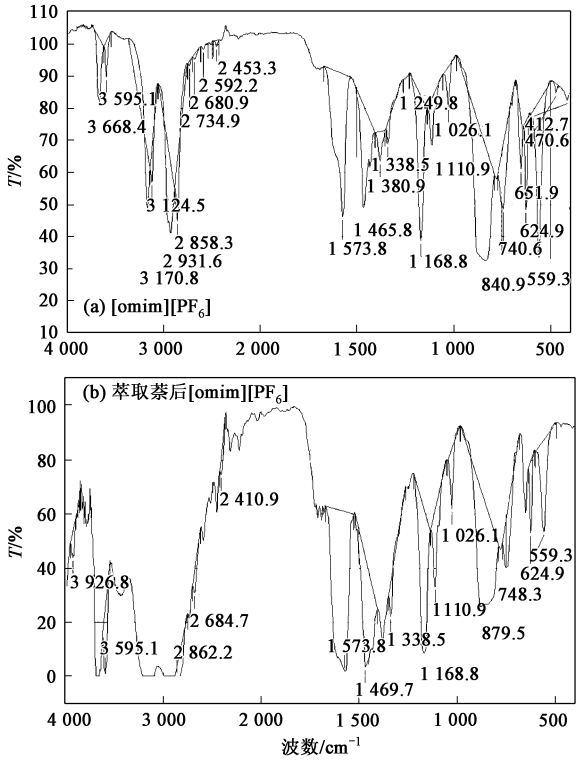

图 2　[**omim**][PF_6] 萃取萘前后红外谱图

Fig. 2　IR spectrum of [omim][PF_6] and [omim][PF_6] loaded with naphthalene

[omim][PF_6] 的不饱和状态, 如果未经固定化处理, [omim][PF_6] 的溶解质量分数应接近 100%. 经过不同质量比固定化制备萃淋树脂后, 萃淋树脂与水接触 24 h, [omim][PF_6] 的溶解质量分数在 10% ~ 40% 之间, 证明固定化处理起到了减少[omim][PF_6] 流失的作用. 随着[omim][PF_6] 的量的增加, [omim][PF_6] 溶解到水中的比例也增加, 且 2∶1 和 5∶1 明显高于 10∶1 和 20∶1. 首先[omim][PF_6] 的溶解损失, 会增加工艺成本, 其次过多的[omim][PF_6] 溶解到水中, 也会造成二次污染. 所以后续实验只考虑树脂和离子液体质量比为 10∶1 和 20∶1 的萃淋树脂.

2.3　吸附热力学

萃淋树脂对萘的吸附等温线及拟合结果如图 4 和表 1 所示, 萃淋树脂对萘的吸附能力要明显高于树脂, 且树脂与离子液体质量比为 10∶1 的萃淋树脂对萘的吸附容量高于 20∶1. 拟合结果表明, 树脂对萘的吸附更符合 Freundlich 吸附等温式, 而萃淋树脂对萘的吸附则更符合 Langmuir 吸附等温式. 这是由于树脂属于多孔介质, 其对萘的吸附应该是“多层”的物理吸附, 此时萘可能“堆积”成几个分子层的厚度, 而使得吸附量不受固体表面积的简单限制[14].

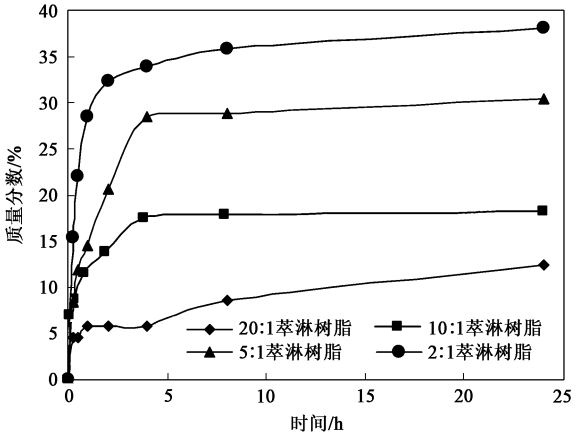

图 3　不同质量比萃淋树脂中[**omim**][PF_6] 在水中溶解的质量分数

Fig. 3　Solubility of [omim][PF_6] with the different mass ratios of resin and [omim][PF_6]

故经验性的 Freundlich 吸附等温式更加吻合; 萃淋树脂对萘的吸附过程, 包括物理吸附和化学吸附, 但首先与萘作用的是[omim][PF_6], 从[omim][PF_6] 萃取萘的红外谱图可以知道, [omim][PF_6] 与萘可能形成某些诸如氢键的化学键, 使得吸附过程主要体现为化学吸附, 而化学吸附被自然限定在形成单分子吸附层的过程中[14], 故更满足 Langmuir 等温线模型的假定[15]. 从 Freundlich 和 Langmuir 拟合结果看出, K_f 值的变化趋势和 q^0 的变化一致. 在 Freundlich 模型的拟合结果中, 所有方程的指数 $n > 1$, 说明是优惠吸附.

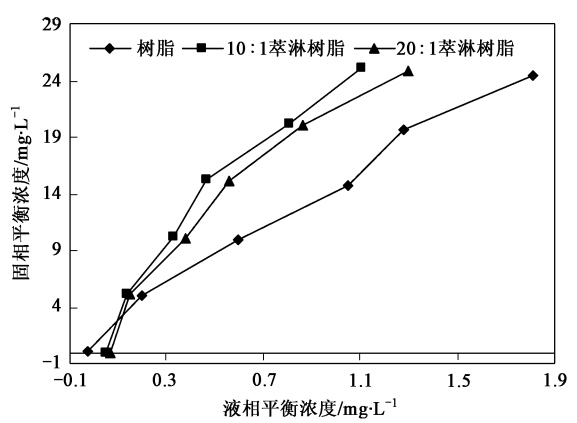

图 4　萃淋树脂对水相中萘的吸附等温线

Fig. 4　Adsorption isotherms of solvent impregnated resin adsorbing naphthalene in aqueous phase

2.4　吸附影响因素实验

后续实验均选择吸附量大的质量比为 10∶1 的萃淋树脂进行试验, 分别讨论温度、pH 值和盐度

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 萃淋树脂对水相中萘的吸附等温线拟合

Table 1 Fitting results of the adsorption isotherms

树脂	Freundlich			Langmuir		
	$\ln K_f$	$1/n$	R^2	b	q^0	R^2
AB-8 树脂	2.732 8	0.720 3	0.987 9	0.88	33.11	0.980 8
101 萃淋树脂	3.190 4	0.759 1	0.988 3	0.80	52.36	0.995 8
201 萃淋树脂	3.079 1	0.751 4	0.99 2	0.83	46.08	0.994 2

对吸附的影响.

2.4.1 温度

不同温度下的吸附等温线及离子液体在水相中的溶解情况如图 5、图 6 所示. 一般来说, 提高温度有利于溶质向吸附剂的扩散, 但本实验吸附量大小却为 20 ℃> 15 ℃> 25 ℃, 可以看出, 适当的提高温度(15~ 20 ℃) 有利于溶质的扩散, 但进一步提高温度(20~ 25 ℃) 则降低吸附容量, 这是由于提高温度同时会促进固定在树脂上的离子液体向水相的溶解(如图 6 所示), 溶解的离子液体对萘也有一定的静电引力作用存在, 从而降低了萘向固相扩散的动力, 降低了萃淋树脂对水相的萘的吸附量.

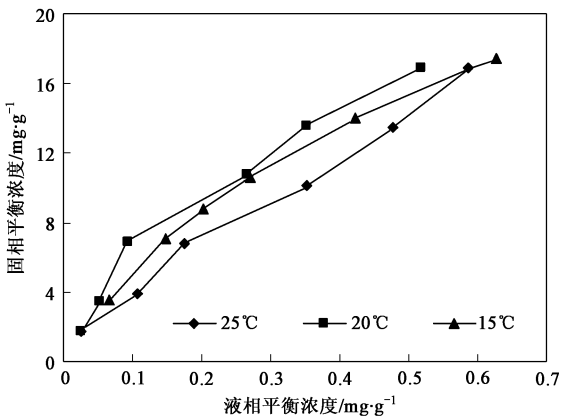

图 5 不同温度下的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms with different temperature

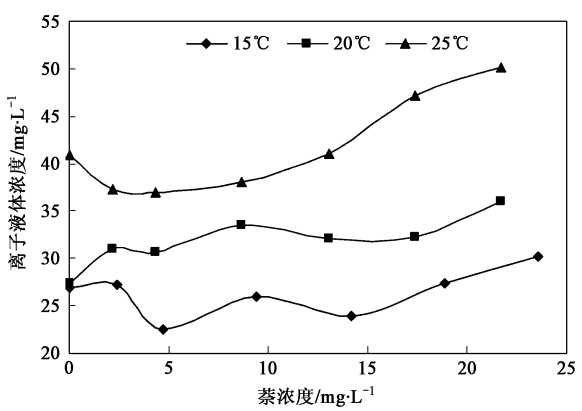

图 6 不同温度时[omim][PF_6]向水相的溶解

Fig. 6 Solubility of [omim][PF_6] with different temperature

2.4.2 pH 值

不同 pH 值下的吸附等温线及离子液体在水相中的溶解如图 7、图 8 所示. 随着 pH 的升高, 吸附量下降(图 7), 且不同 pH 值条件下离子液体在水相中的溶解大小顺序为: 3< 5< 7≈9(图 8). 由于咪唑环上的 H(2) 原子与水形成的氢键是影响溶解性的主要原因[16], 当溶液呈酸性时, 由于 H^+ 的存在, 抑制 H(2) 原子与水形成氢键, 从而抑制了离子液体的溶解;H^+ 与[PF_6]$^-$ 间的离子作用力强于咪唑环上的 H(2) 与[PF_6]$^-$ 中的氟原子之间的氢键作用, 为萘的分配提供了更大的空间; 离子液体在水相中的溶解性随 pH 值的降低而减小, 故吸附量也随着 pH 值的减小而增大, 这一结果与文献报道基本相同[17].

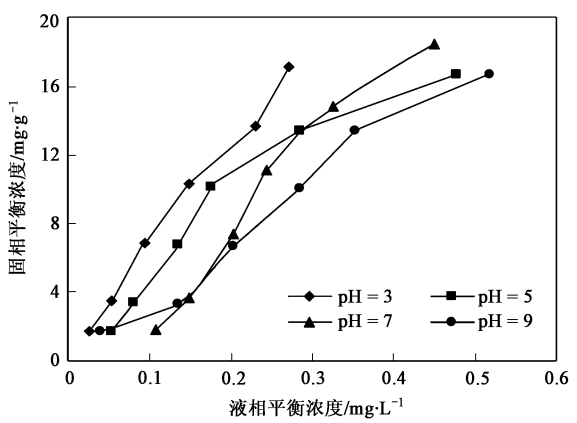

图 7 不同 pH 值的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherms with different pH

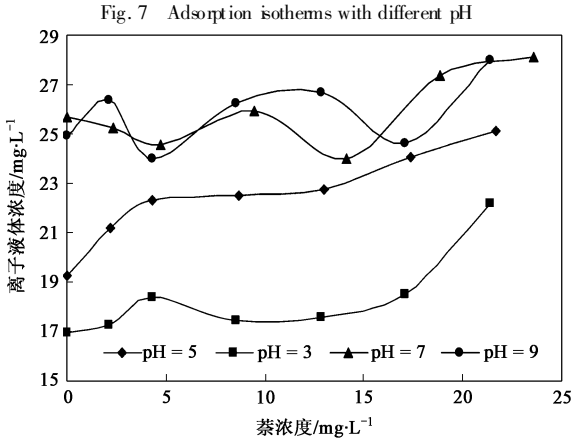

图 8 不同 pH 值[omim][PF_6]向水相的溶解

Fig. 8 Solubility [omim][PF_6] with different pH

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.4.3 盐度

无机电解质对吸附的影响主要考虑其对离子液体向水相溶解的影响,本实验考察了 4 种常见的无机盐在不同浓度下对吸附及离子液体在水相中的溶解的影响,结果如表 2、图 9 所示. 随着盐浓度的提高,吸附量均有提高,离子液体在水相中的溶解均有减小. 这主要是由于盐析作用所致,即盐在水溶液中存在强烈的水合作用,吸引大量的自由水分子,使水溶液中自由水分子的浓度大大降低,一方面,降低了离子液体向水相中的溶解,另一方面,使得萘在水相中的浓度相对增加,有利于萘向萃淋树脂的扩散[17],这两方面都有利于吸附量的提高. 又由于加入 NaCl 的吸附量最大,后续正交实验盐的影响因素选择 NaCl.

表 2　不同无机盐不同浓度时的吸附等温线拟合

Table 2　Fitting of the adsorption isotherms with different kind and concentration of salt

Langmuir 方程参数	NaCl 浓度/mg·L^{-1}			KCl 浓度/mg·L^{-1}			$CaCl_2$ 浓度/mg·L^{-1}			Na_2SO_4 浓度/mg·L^{-1}		
	100	500	1 000	100	500	1 000	100	500	1 000	100	500	1 000
b	1.39	1.48	1.17	1.57	1.48	2.16	1.56	0.79	0.86	0.97	2.09	0.79
q^0	31.55	40.32	41.15	31.45	34.25	34.84	31.75	36.10	40.00	34.36	34.25	37.17
R^2	0.983 4	0.996 4	0.990 1	0.994 7	0.982 5	0.999 2	0.994 8	0.989 5	0.990 5	0.995 9	0.993 7	0.990 2

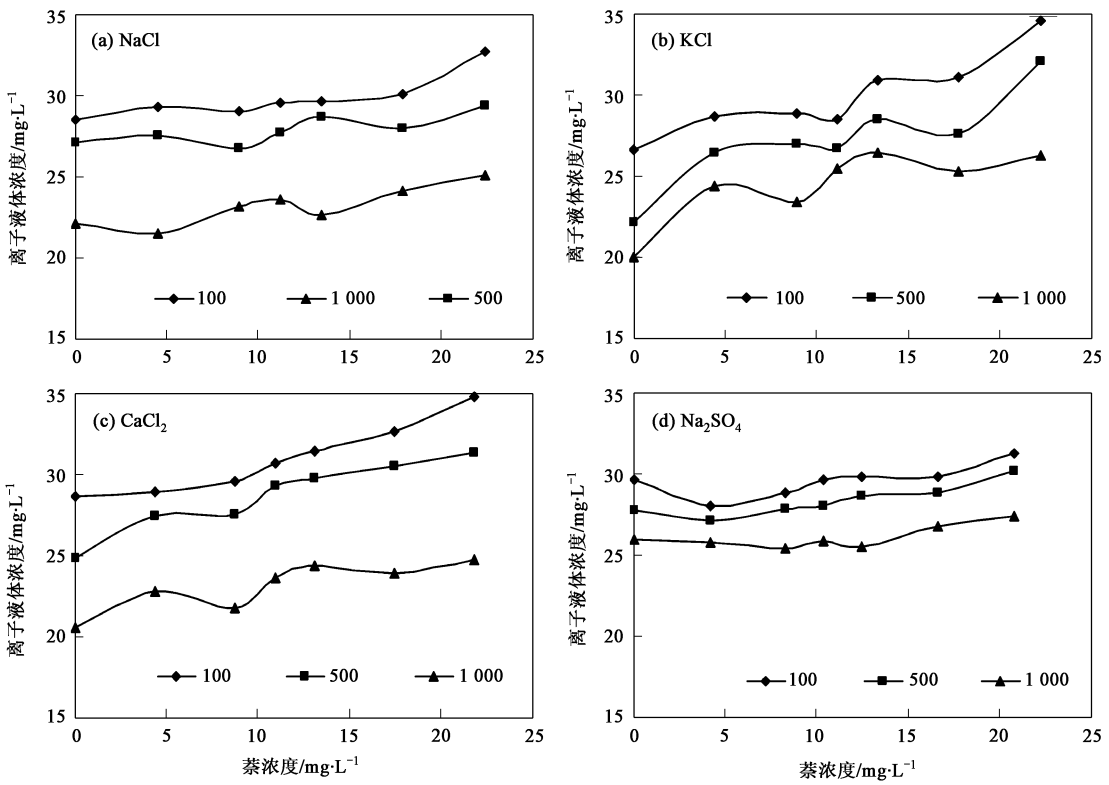

图 9　[omim][PF_6]向水相的溶解随盐种类和浓度变化曲线

Fig. 9　Solubility of [omim][PF_6] changes with different kind and concentration of salts

2.4.4 影响因素正交实验

为确定最佳的吸附条件,根据前部分实验,设计了三因素四水平的 $L_{16}(4^3)$ 正交试验,因素水平表和直观分析表如表 3 所示.

由直观分析表可知,实验 13 为较优条件,浸渍树脂对萘的饱和吸附量最大,为 66.67 mg·g^{-1},因素组合为:温度 = 30 ℃、pH = 3、NaCl 浓度 = 2 000 mg·L^{-1}. 由计算出的极差可知,pH 值的 R 值最大,是影响实验结果的主要因素,其次为盐 NaCl 浓度,最后是温度.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 正交实验结果表

Table 3 Results of the orthogonal experiments

实验序号	因素			饱和吸附量 q^0
	t/℃	pH	NaCl/mg·L^{-1}	/mg·g^{-1}
1	15	3	100	43.48
2	15	5	500	22.62
3	15	7	1 000	41.15
4	15	9	2 000	40.32
5	20	3	500	60.61
6	20	5	100	28.90
7	20	7	2 000	24.39
8	20	9	1 000	29.07
9	25	3	1 000	27.86
10	25	5	2 000	42.25
11	25	7	100	44.44
12	25	9	500	32.57
13	30	3	2 000	66.67
14	30	5	1 000	25.32
15	30	7	500	44.64
16	30	9	100	58.14
K_1	36.89	49.66	43.74	
K_2	35.74	30.52	40.11	
K_3	37.53	38.66	30.85	
K_4	48.69	40.03	44.16	
R	12.95	19.14	13.31	

3 结论

(1) 离子液体萃取萘的过程, 萘主要分配在 $[omim]^+$ 疏水的饱和碳链上.

(2) 当树脂和离子液体质量比为 10∶1 和 20∶1 时, $[omim][PF_6]$ 在水相中的溶解明显小于质量比 2∶1 和 5∶1 时, 不同质量比萃淋树脂对萘的饱和吸附量大小顺序为: 10∶1 萃淋树脂> 20∶1 萃淋树脂> 树脂, 数值分别为 52.36、46.08 和 33.11mg·g^{-1}, 拟合结果表明, 树脂对萘的吸附更符合 Freundlich 方程, 而萃淋树脂对萘的吸附则更符合 Langmuir 方程.

(3) 因素实验表明, 不同温度萃淋树脂对萘的饱和吸附量大小为: 20℃> 15℃> 25℃, 随着 pH 的升高饱和吸附量下降, 随着不同无机盐浓度的提高饱和吸附量均有提高.

(4) 萃淋树脂吸附萘的影响因素正交实验确定最佳条件为: 温度= 30℃、pH= 3、NaCl 浓度= 2 000 mg·L^{-1}, 其中 pH 值是影响吸附量大小的最主要因素.

参考文献:

[1] 柯明, 周爱国, 宋昭峥, 等. 离子液体的毒性[J]. 化学进展, 2007, **19**(5): 671-679.

[2] 胡雪生, 余江, 夏寒松, 等. 离子液体的绿色合成及环境性质[J]. 化学通报, 2005, **12**: 906-910.

[3] 李汝雄. 绿色溶剂——离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[4] Huddleston J G, Rogers R D, Willauer H D, *et al*. Room temperature ionic liquids as novel media for "clean" liquid-liquid extraction[J], Chem Commun, 1998, (16): 1765-1766.

[5] Khachatryan K S, Smirnova S V, Torocheshnikova I I, *et al*. Solvent extraction and extraction-voltammetric determination of phenols using room temperature ionic liquid[J]. Anal Bioanal Chem, 2005, **381**(2): 464-470.

[6] Matsumoto M, Mochiauki K, Fukunishi K, *et al*. Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to *Lactobacillus rhamnosus*[J]. Sep Purif Technol, 2004, **40**(1): 97-101.

[7] McFarlane J, Ridenour W B, Luo H, *et al*. Room temperature ionic liquids for separating organics from produced water[J]. Sep Sci Technol, 2005, **40**: 1245-1265.

[8] Stepnowski P. Solid-phase extraction of room-temperature imidazolium ionic liquids from aqueous environmental samples[J]. Anal Bioanaly Chem, 2005, **381**(1): 189-193.

[9] Liu J F, Chi Y G, Jiang G B. Screening the extractability of sine typical environmental pollutants by ionic liquids in liquid-phase microextraction[J]. Sep Sc, 2005, **28**(1): 87-91.

[10] 张锁江, 吕兴梅, 等. 离子液体——从基础研究到工业应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006. 270, 278-279.

[11] 卢泽湘, 袁霞, 吴剑, 等. 咪唑类离子液体的合成和光谱表征[J]. 化学世界, 2005, **3**: 148-150.

[12] 于颖敏. 离子液体[Bmim]Br 的光谱表征[J]. 中国石油大学胜利学院学报, 2007, **21**(4): 21-22.

[13] 赵风云, 王建英, 刘洪杰, 等. 系列室温离子液体 1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐的合成及性质研究[J]. 化学试剂, 2007, **29**(4): 229-231.

[14] 德鲁·迈尔斯著, 吴大成, 等译. 表面、界面和胶体——原理及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 142-145.

[15] 冯孝庭. 吸附分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 5-15.

[16] Crosthwaite J M, Muldoon M J, Aki S, *et al*. Brennecke, Liquid phase behavior of ionic liquids with alcohols: Experimental studies and modeling[J]. Phys Chem B, 2006, **110**(18): 9354-9361.

[17] 赵文岩, 韩萌, 戴树桂. 离子液体 1-甲基 3-己基咪唑六氟磷酸用于水中多环芳烃萃取的研究[J]. 环境化学, 2005, **24**(4): 467-470.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net