

王海志,薛冬桦,徐昆,等. 2011. 高比表面积极性吸附树脂的制备及其对硝基苯吸附性能的研究[J]. 环境科学学报, 31(7): 1396-1402
Wang H Z, Xue D H, Xu K, *et al.* 2011. Preparation of high surface area polar adsorbent resins for nitrobenzene adsorption [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(7): 1396-1402

高比表面积极性吸附树脂的制备及其对硝基苯吸附性能的研究

王海志¹, 薛冬桦¹, 徐昆², 王丕新^{2,*}

1. 长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012
2. 中国科学院长春应用化学研究所生态环境高分子材料重点实验室, 长春 130012
收稿日期: 2010-09-09 修回日期: 2010-10-15 录用日期: 2010-10-20

摘要: 对聚氯甲基苯乙烯-二乙烯基苯树脂进行羟基修饰, 制得羟基修饰的超高交联吸附树脂, 探讨了修饰单体的加入量对硝基苯吸附量的影响。结合吸附热力学特点, 对硝基苯在两种树脂上吸附过程的吸附焓变、自由能变、吸附熵变进行了理论计算, 并对吸附行为进行了合理的解释。通过对硝基苯在吸附树脂上 293 K、303 K 和 313 K 温度下的吸附等温线进行拟合, 结果表明吸附过程符合 Freundlich 吸附等温方程。此外, 根据热力学数据推测吸附过程为物理吸附。

关键词: 氯甲基苯乙烯修饰; 吸附等温线; 吸附热力学

文章编号: 0253-2468(2011)07-1396-07 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Preparation of high surface area polar adsorbent resins for nitrobenzene adsorption

WANG Haizhi¹, XUE Donghua¹, XU Kun², WANG Pixin^{2,*}

1. School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012
2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Ecomaterial Polymers, Changchun 130012

Received 9 September 2010; received in revised form 15 October 2010; accepted 20 October 2010

Abstract: Vinyl benzylchloride-divinylbenzene copolymeric resin was chemically modified with phenol and hypercrosslinked adsorption resins were synthesized. The effect of phenol addition on adsorption of nitrobenzene is discussed. The thermodynamic characteristics of adsorption, the adsorption enthalpy, free energy and entropy for nitrobenzene adsorbed on two kinds of resins were calculated. The adsorption isotherms at 293 K, 303 K and 313 K indicated that the adsorption on the resins fit the Freundlich equation. Moreover, according to the relative adsorption capacity and isosteric adsorption enthalpy, nitrobenzene was physically adsorbed.

Keywords: vinyl benzylchloride; adsorption isotherms; adsorption thermodynamics

1 引言(Introduction)

芳香族化合物作为主要化工原料, 广泛应用于染料、农业、医药、军工等行业(Dabrowski *et al.*, 2005; Dursun *et al.*, 2005), 但是这类化合物可在环境中长期残留和积累, 因生物降解性差, 有致癌、致畸、致突变等作用, 所以在排放的过程中必须严格控制其在废水中的含量。迄今国内外文献报道的此

类有机废水的处理方法主要有萃取法、氧化法、电解法、生化法、超声波降解法和吸附法, 此外还有焚烧法、泡沫浮选法和共沸蒸馏法等(Ahmaruzzaman *et al.*, 2005; Tsai *et al.*, 2006; Stuber *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2006; Ghosh *et al.*, 2006)。树脂吸附法具有适用范围广、性能稳定、并且对有机污染物可以回收再利用等优点, 在废水处理中得到广泛的研究和应用, 南京大学陈金龙和李爱民等已在该领域

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21004065); 吉林省科技发展计划(No. 20096023)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21004065) and the Technology Development Plan of Jilin Province (No. 20096023)

作者简介: 王海志(1984—), 男, E-mail: wanghaizhi@ciac.jl.cn; * 通讯作者(责任作者), E-mail: pxwang@ciac.jl.cn

Biography: WANG Haizhi(1984—), male, E-mail: wanghaizhi@ciac.jl.cn; * Corresponding author, E-mail: pxwang@ciac.jl.cn

进行了有益的工作(Aimin *et al.* ,2002; 李爱民等, 2001). 商品树脂吸附量低、亲水性差,使用前需要用极性有机溶剂浸润. 针对此缺点,本文选用氯甲基苯乙烯和二乙烯基苯为合成单体,并且在后交联过程中加入极性修饰单体,合成出可具有氢键相互作用的高比表面积吸附树脂,并且通过红外光谱、扫描电镜和 BET 比表面积检测等表征手段对其分析,结果表明此类树脂不但比表面积高、亲水性强而且吸附量大.

长期以来,人们一直重视研究有机物在水/吸附剂界面的吸附行为(Voice *et al.* ,1983; Graber *et al.* ,1998). 吸附模型的选择和应用是探讨水中有机物在吸附剂上吸附的主要研究内容,常用的吸附模型有 Linear 方程、Freundlich 方程和 Langmuir 方程. 本文分析比较了 Freundlich 方程和 Langmuir 方程对硝基苯在吸附剂上吸附等温线的准确性,并从热力学角度探讨了对硝基苯的吸附作用机理.

2 实验部分(Experimental)

2.1 试剂与仪器

2.1.1 试剂 主要试剂有: 氯甲基苯乙烯 97% (sigma-aldrich)、二乙烯基苯 80% (alfa aesar)、盐酸、丙酮、1,2-二氯乙烷、苯酚(分析纯,北京化工厂)、过氧化苯甲酰(分析纯,北京益利精细化学品有限公司)、氯化铁(分析纯,北京市朝阳区通惠化工厂)、聚乙烯醇(分析纯,北京化工厂).

2.1.2 仪器 主要仪器有: 比表面积测量仪(Autosorb-1C-MS 美国康塔仪器公司)、紫外分光光度计(U-3900 厦门亿辰科技有限公司)、傅立叶红外光谱仪(BRUKER Vertex70 FTIR 德国 Bruker 公司)、数显水浴恒温振荡器(SHA-C 金坛市江南仪器厂)、真空干燥箱(DZF-6050 上海精宏实验设备有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9203A 上海和呈仪器制造有限公司).

2.2 样品制备方法

聚氯甲基苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物 P (DVB-VBC) 和氯甲基苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物的后交联产物 PDV 的合成见参考文献(Ahn *et al.* ,2006). 通过在后交联反应中加入苯酚的方法制备含不同苯酚单元的树脂. 典型的合成方法如下: 取 6.0 g P(DVB-VBC) 置于盛有 80 mL 1,2-二氯乙烷的 100 mL 三口瓶中,加入 2.0 g FeCl_3 ,室温下溶胀 12 h, 80 °C 下反应 6 h 后,再加入 0.03 g 苯酚

(为聚合物质量的 0.5%) ,80 °C 下反应 6 h,冷却、过滤,将产物加入到质量分数为 1% 的盐酸丙酮溶液中搅拌 1 h,然后丙酮洗涤至洗涤液颜色为无色. 用丙酮抽提 8 h,去除 1,2-二氯乙烷及未反应的修饰单体,80 °C 下真空干燥 12 h 得到目标产物 PDVP. 将所得树脂于干燥器中待用.

2.3 硝基苯在吸附树脂上的静态吸附

准确称取吸附树脂 0.100 g 于 250 mL 的碘量瓶中,分别加入 100 mL 浓度为 200、400、600、800、1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯溶液. 将碘量瓶置于已设定好温度(293 K、303 K、313 K) 的恒温振荡器中,以 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡 24 h 以上. 吸附平衡后用紫外分光光度计(标准曲线法) 测定溶液中硝基苯的平衡浓度(C_e),通过式(1) 计算平衡吸附量 Q_e :

$$Q_e = (C_0 - C_e) V / W \quad (1)$$

式中: Q_e 为树脂的平衡吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 为吸附质的初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e 为吸附质的平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液的体积(L); W 为树脂质量(g).

2.4 硝基苯在吸附树脂上吸附饱和时间的测定

准确称取 0.100 g 树脂置于 250 mL 碘量瓶中,加入 100 mL 初始浓度为 1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯溶液,在 293 K 下恒温振荡,在不同时间段取样分析,测定吸附质的浓度,直至达到吸附平衡.

3 结果(Results)

3.1 吸附树脂的红外光谱分析

图 1 为吸附树脂的红外光谱图,其中 A 是氯甲基苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物 P(DVB-VBC) 后交联产物 PDV 的红外谱线, B 为氯甲基苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物 P(DVB-VBC) 的红外谱线, C 是 P(DVB-VBC) 后交联过程中加入聚合物质量的

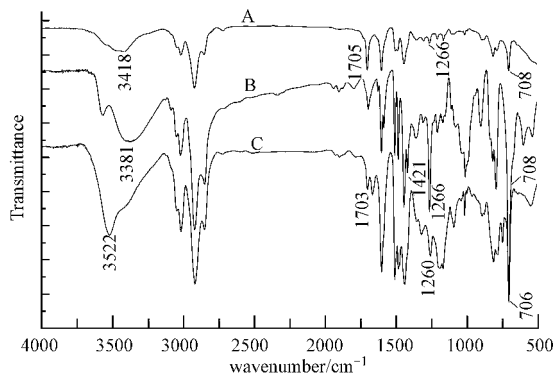


图 1 吸附树脂的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of adsorbent

0.5% 的苯酚修饰物 PDVP 的红外谱线. 图中 700 cm^{-1} 处左右存在较强的吸收峰, 这是因为存在大量的 C—Cl 键($-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的 C—Cl 键的伸缩振动), 在 A、C 中的强度较 B 而言已大大减弱, 证明了 Cl 在后交联反应过程中的消耗; 1260 cm^{-1} 左右的吸收峰为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的 C—H 键的面内弯曲振动; A、C 上出现 1700 cm^{-1} 左右的吸收峰, 表明有羰基的存在, 而在氯甲基苯乙烯-二乙烯苯共聚物中不存在这样的特征吸收峰. 因此, 可以认为, 在氯甲基苯乙烯和二乙烯苯共聚物发生后交联反应同时还发生了氯甲基氧化反应生成羧基或羰基的反应(Meng

et al., 2007). C 中在 3500 cm^{-1} 处出现较强的一OH 吸收峰, 证明了苯酚成功接到树脂骨架上.

3.2 吸附树脂的表面形貌及特征参数

A 为氯甲基苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物 P(DVB-VBC), B 是 P(DVB-VBC) 后交联产物 PDV, C 是氯甲基苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物 P(DVB-VBC) 后交联过程中加入聚合物质量的 0.5% 的苯酚修饰物. 由图 2 可以看出 A 的表面比较平滑, 没有孔结构, 而 B 和 C 表面粗糙, 有孔结构的特征. 吸附树脂的物性参数见表 1.

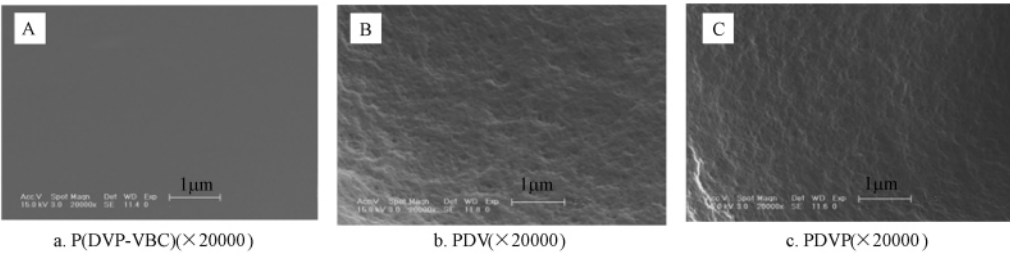


图 2 吸附树脂的扫描电子显微镜照片
Fig. 2 SEM photomicrographs of the adsorbents

表 1 吸附树脂的表面特性
Table 1 Properties of the resin adsorbents

性质	P(DVB-VBC)	PDV	PDVP
极性	非极性	非极性	极性
BET 比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	—	1237	993
Langmuir 吸附表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	—	1876	1505
微孔面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	—	834	660
外表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	—	403	333
平均孔径/nm	—	2.44	2.55
孔容量/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	—	0.754	0.634

结合表 1 和图 1 可以看出在后交联之前, 即聚合物 P(DVB-VBC) 不存在孔结构, 而 PDVP 和 PDV 都有较高的比表面积, PDVP 较之 PDV 而言比表面积、孔面积和孔容量明显下降. 其中微孔面积下降的幅度大于外表面积下降的幅度, 所以导致整体的比表面积的下降, 说明极性单体的加入主要影响微孔面积的减少.

3.3 不同加酚量对硝基苯吸附量的影响

不同苯酚投料量所制备的吸附树脂对硝基苯吸附性能见图 3. 从图 3 中可以看出, 在温度为 293 K, 硝基苯水溶液浓度为 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下, 吸附树脂对硝基苯的吸附量随苯酚单体量的增加先迅速增加, 再缓慢降低, 然后迅速降低. 由于吸附树脂骨

架和硝基苯中都含有苯环, 苯环之间的 $\pi-\pi$ 作用的存在导致这类树脂对硝基苯等芳香族化合物有一定的吸附量(王小梅等, 2008). 由表 1 数据可以看出, PDVP 的比表面积小于 PDV 的比表面积, 但吸附量却比 PDV 大, 显然单从比表面积大小方面上无法解释对硝基苯的吸附行为. 由于硝基苯极性大, 容易与 PDVP 树脂表面极性基团产生氢键相互作用(Andrzej *et al.*, 2001; Min *et al.*, 2001; 刘福强等, 2004), 所以 PDVP 对硝基苯的吸附量高于 PDV 对硝基苯的吸附量.

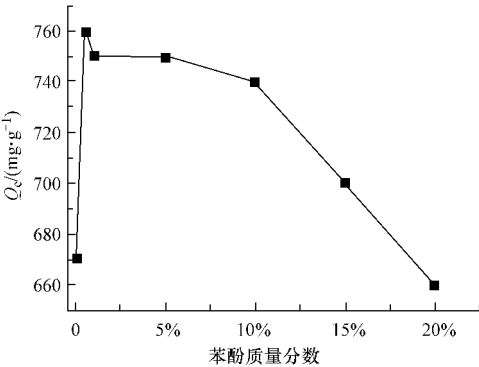


图 3 不同质量分数的 PDVP 吸附树脂的吸附性能(温度为 293 K, 浓度为 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Fig. 3 Effect of different phenol wt% in PDVP resin adsorbents on adsorption capacity ($T=293\text{ K}$, $C=1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

3.4 两种树脂对硝基苯的吸附等温曲线

树脂 PDV 和 PDVP 对硝基苯的等温吸附曲线如图 4 所示,硝基苯在两种吸附树脂上的吸附量随着温度的升高而略有下降,说明此吸附是放热反

应.降低温度有利于吸附.据此采用经典的平衡模型 Langmuir 和 Freundlich 吸附方程式对上述实验数据进行拟合,结果见表 2.

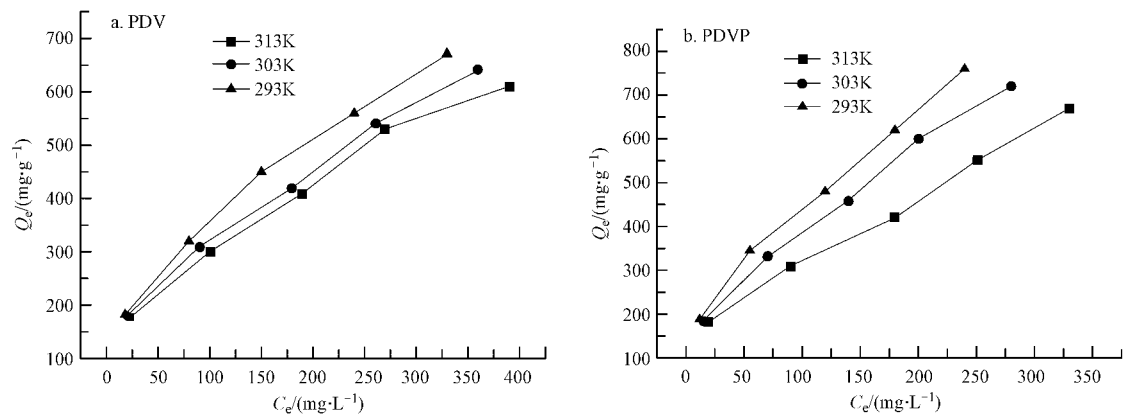


图 4 吸附树脂 PDV 和 PDVP 不同温度下的等温吸附曲线
Fig. 4 Sorption isotherms of nitrobenzene onto PDV and PDVP at different temperatures

表 2 硝基苯在吸附树脂 PDV 和 PDVP 上平衡等温线拟合结果

Table 2 Fitted results by different isotherms for the equilibrium absorption data of nitrobenzene on PDV and PDVP			Langmuir 方程			Freundlich 方程		
吸附剂名称	吸附质	温度 /K	K_L	$q_m / (mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_f	n	R^2
PDV	nitrobenzene	293	0.010	833	0.93	47.9	2.22	0.99
		303	0.009	709	0.90	46.8	2.33	0.98
		313	0.009	729	0.92	42.7	2.27	0.98
PDVP	nitrobenzene	293	0.013	926	0.89	60.3	2.22	0.98
		303	0.010	909	0.88	50.1	2.17	0.98
		313	0.008	833	0.84	45.7	2.27	0.96

Langmuir 方程 $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$ (2)

Freundlich 方程 $\lg Q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e$ (3)

式中: Q_e 为有机物在吸附剂上的平衡吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$); C_e 为平衡时有机物在溶液中的质量浓度 ($mg \cdot L^{-1}$); K_f 为平衡吸附系数; q_m 为饱和吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$); K_L 和 n 均为适用于相应方程的常数.

从表 2 可以看出,在所研究的浓度和温度范围内,由于 Freundlich 方程中的 R^2 几乎都大于 0.98,所以 Freundlich 方程比 Langmuir 方程能更好地描述两种吸附树脂对硝基苯的等温吸附. Freundlich 等温方程的指数 $n > 1$ 时表明所研究的吸附过程为优惠吸附(何炳林等,1995),而本工作的 n 值均大于 2,说明两种吸附树脂的吸附优惠性相对更好.从 Freundlich 等温方程的常数 K_f 显示,随着温度的升

高 K_f 减小,说明了吸附量的减小,表明在一定的温度范围内降低温度有利于吸附.

3.5 硝基苯在吸附树脂上的吸附热力学

根据吸附等温式推算出吸附剂与吸附分子之间以及吸附剂与溶剂之间的吸附焓变 ΔH 、自由能变 ΔG 和熵变 ΔS . PDV 及含质量分数 0.5% 苯酚的 PDVP 的计算结果见表 3. 吸附焓变 ΔH 根据 Van't Hoff 方程(Juang *et al.*, 1996; 刘福强等, 2004) 可以得出公式

$\lg C_e = - \lg(K_0) + \frac{\Delta H}{RT}$ (4)

式中, C_e 是在绝对温度 T 时相应于一定吸附量的溶液内残余溶质浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), K_0 为常数. R 为气体常数 ($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T 为绝对温度 (K).

可以根据式 (4) 通过 $\lg C_e$ 对 $1/T$ 拟合直线的斜率计算 ΔH ,如图 5 所示.

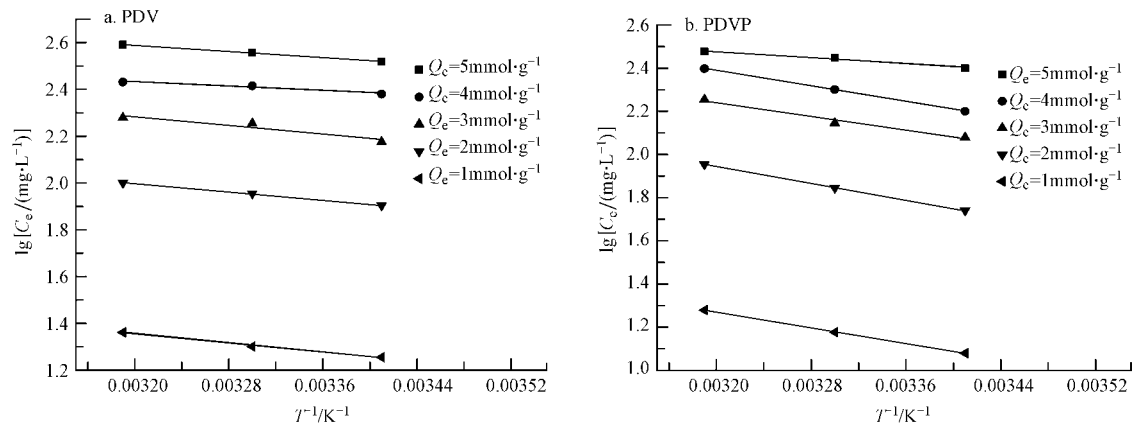


图5 硝基苯在吸附树脂 PDV 和 PDVP 上等量吸附焓变曲线

Fig. 5 Determination curves of isosteric enthalpy change for nitrobenzene onto PDV and PDVP

自由能变可以通过公式 Gibbs 方程 (Bell *et al.*, 1987) 推得

$$\Delta G = -RT \int_0^X q(x) \frac{dX}{X} \tag{5}$$

式中, ΔG 代表单位吸附剂上的吸附自由能变 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) X 代表溶质在溶液中的摩尔数 $q(x)$ 为吸附等温方程式. 选用 Freundlich 吸附等温方程取代式中 $q(x)$ 时, 推导出的单位吸附质的吸附自由能变 ΔG 与 $q(x)$ 无关.

$$\Delta G = -nRT \tag{6}$$

式中 n 代表 Freundlich 常数, 并被 Powell 等认为与吸附剂-吸附质之间吸附推动力密切相关 (Powell *et al.*, 2000) , 从吸附热力学角度, 吸附自由能变 ΔG 也体现了吸附推动力的大小, 两者的讨论是统一的. 吸附熵可以采用 Gibbs-Helmholtz 方程 (Garcíadelgado *et al.*, 1992) 计算:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \tag{7}$$

表3 硝基苯在吸附树脂 PDV 和 PDVP 上的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for the absorption of nitrobenzene on PDV and PDVP

Resin	$Q_e / (\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			$\Delta S / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$		
			293 K	303 K	313 K	293 K	303 K	313 K
PDV	1	-4.02	-5.41	-5.87	-5.91	4.74	6.11	6.04
	2	-3.66				5.97	7.29	7.19
	3	-3.88				5.22	6.57	6.49
	4	-1.93				11.88	13.00	12.72
	5	-2.74				9.11	10.33	10.13
PDVP	1	-7.54	-5.41	-5.47	-5.99	-7.27	-6.83	-4.95
	2	-8.08				-9.11	-8.61	-6.68
	3	-6.65				-4.23	-3.89	-2.11
	4	-7.48				-7.06	-6.63	-4.76
	5	-7.57				-7.37	-6.93	-4.41

吸附焓变 ΔH 的大小可以直接反映出吸附剂与吸附质分子之间以及吸附剂与溶剂之间作用力的性质. 由表 3 可见, 硝基苯在 PDV 和 PDVP 上的等量吸附焓变 $\Delta H < 0$, 表明两种吸附过程都是放热过程, 低温有利于吸附的进行, 两种树脂的吸附自由能变 $\Delta G < 0$, 表明了两种吸附树脂对硝基苯吸附的自发性. PDVP 对硝基苯的吸附熵变 ΔS 为负值, 这是因为吸附质被吸附到吸附剂表面后, 与吸附剂表

面的羟基基团形成氢键, 氢键束缚了硝基苯在溶液中运动的缘故. 而在吸附剂 PDV 吸附过程中, 吸附熵变 ΔS 为正值的原因可能是 PDV 吸附剂表面不含极性基团, 不能很好地束缚吸附质分子.

3.6 硝基苯在吸附树脂上吸附饱和时间的测定

温度为 293 K, 初始浓度为 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝基苯溶液在 PDV 和 PDVP 吸附树脂上的饱和吸附时间曲线见图 6. 硝基苯在 PDVP 上和 PDV 上都具有

较快的吸附速度, 150 min 内基本达到吸附平衡。

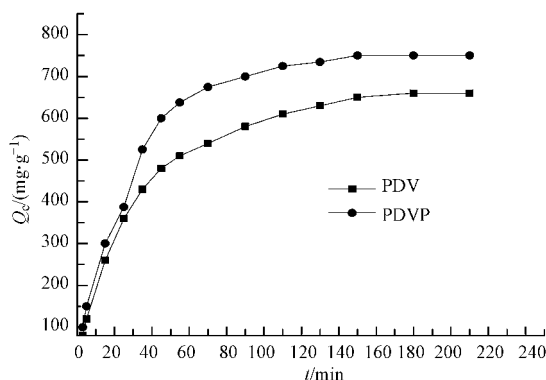


图6 硝基苯在PDV和PDVP上的饱和吸附时间

Fig. 6 Saturated absorption time of nitrobenzene onto PDV and PDVP

4 结论 (Conclusions)

1) 采用化学修饰法在聚(氯甲基苯乙烯-二乙烯基苯)后交联阶段进行羟基修饰, 合成的氢键型的超高交联吸附树脂PDVP, 该树脂具有较高的比表面积和良好的微孔结构。以硝基苯为吸附质进行吸附实验, 结果表明氢键型吸附树脂PDVP对硝基苯的吸附量比未被修饰树脂PDV的吸附量高很多。

2) 在所研究的硝基苯溶液浓度范围内, 吸附剂对硝基苯溶液的等温吸附能用Freundlich等温方程很好的拟合。由于在吸附过程中吸附剂和吸附质之间可能同时存在着各种作用力, 如范德华力, 氢键力、偶极间力、疏水间力, 配位基交换和化学键等, 所以吸附不但和比表面积有关, 还和吸附剂与吸附质之间的作用力有关; 各种作用力所释放的热是不同的。本文通过两种吸附树脂对水溶液中硝基苯的吸附热力学参数吸附焓变 ΔH 、自由能变 ΔG 和熵变 ΔS 的计算结果可知, 它们对硝基苯的吸附过程是一个自发的、放热的吸附过程, 所以降低温度有利于吸附树脂对吸附质的吸附。

责任作者简介: 王丕新(1961—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事水溶性高分子的合成方法、天然高分子的改性方法以及工业废水处理和工艺研究。

参考文献 (References):

- Ahmaruzzaman M, Sharma D K. 2005. Adsorption of phenols from wastewater[J]. *Journal of Colloid and interface Science* 287 (1): 14-24
- Ahn J H, Jang J E, Oh C G *et al.* 2006. Rapid generation and control of

microporosity, bimodal pore size distribution, and surface area in davankov-type hyper-cross-linked Resins [J]. *Macromolecules* 39 (2): 627-632

Bell J P, Tsezos M. 1987. Removal of hazardous organic pollutants by biomass adsorption [J]. *Journal Water Pollution Control Federation*, 59(4): 191-198

Dabrowski A, Podkościelny P, Hubicki Z, *et al.* 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical Review [J]. *Chemosphere* 58(8): 1049-1070

Dursun A Y, Kalayci C S. 2005. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin [J]. *Journal of Hazardous Materials* 123 (1/3): 151-157

Ghosh U K, Pradhan N C, Adhikari B. 2006. Synthesis and characterization of porous polyurethaneurea membranes for pervaporative separation of 4-nitrophenol from aqueous solution [J]. *Bulletin of Materials Science* 29(3): 225-231

Garcíadelgado R A, Cotoruelo L M, Rodríguez J J. 1992. Equilibrium study of single-solute adsorption of anionic surfactants with polymeric xad resins [J]. *Separation Science and Technology* 27 (7): 975-987

Graber E R, Borisover M D. 1998. Hydration-facilitated sorption of specifically interacting organic compounds by model soil organic matter [J]. *Environmental Science & Technology* 32(2): 258-263

何炳林, 黄文强. 1995. 离子交换与吸附树脂 [M]. 上海: 上海科技教育出版社. 397-399

He B L, Huang W Q. 1995. Ion Exchange and Adsorption Resin [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Education Press. 397-399 (in Chinese)

Jung M W, Ahn K H, Lee Y, *et al.* 2001. Evaluation on the adsorption capabilities of new chemically modified polymeric adsorbents with protoporphyrin IX [J]. *Journal of Chromatography A* 917(1/2): 87-93

Juang R S, Chou T C. 1996. Sorption of citric acid from aqueous solutions by macroporous resins containing a tertiary amine equilibria [J]. *Separation Science and Technology* 31(10): 1409-1425

Li A M, Zhang Q X, Zhang G C, *et al.* 2002. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent [J]. *Chemosphere* 47(9): 981-989

李爱民, 张全兴, 刘福强, 等. 2001. 一种亲水的酚羟基修饰的聚苯乙烯树脂对酚类化合物的吸附热力学 [J]. *离子交换与吸附*, 17(6): 515-525

Li A M, Zhang Q X, Liu F Q, *et al.* 2001. Thermodynamic study of adsorption of phenolic compounds on a phenol hydroxyl modified polystyrene [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 17(6): 515-525 (in Chinese)

刘福强, 陈金龙, 李爱民, 等. 2004. 氨基萘酚磺酸在改性超高交联吸附树脂和弱碱树脂上的静态吸附行为比较 [J]. *高分子学报* 5(5): 661-666

Liu F Q, Chen J L, Li A M, *et al.* 2004. Comparison studies on the static adsorption performance of amino-naphthol-sulfonic acid onto weakly basic resin and modified hypercrosslinked polymeric adsorbent [J].

- Acta Polymerica Sinica ,5(5) : 661-666 (in Chinese)
- Meng G H ,Li A M ,Yang W B ,*et al.* 2007. Mechanism of oxidative reaction in the post crosslinking of hypercrosslinked polymers[J]. Acta Metallurgica Sinica 43 (6) : 2732-2737
- Powell T ,Brion G M ,Jagtoven M. 2000. Investigating the effect of carbon shape on virus adsorption [J]. Environmental Science & Technology 34(13) : 2779-2783
- Stuber F ,Font J ,Eftaxias A. 2005. Chemical wet oxidation for the abatement of refractory non-biodegradable organic wastewater pollutants [J]. Process Safety and Environmental Protection ,83 (B4) : 371-380
- Tsai S Y ,Juang R S. 2006. Biodegradation of phenol and sodium salicylate mixtures by suspended *Pseudomonas putida* CCRC 14365 [J]. Journal of Hazardous Materials ,138 (1) : 125-132
- Voice T C ,Weber W J. 1983. Sorption of hydrophobic compounds by sediments I. Theory and background[J]. Water Research ,17(10) : 1433-1441
- 王小梅 ,彭江鸣 ,赵晨曦 ,等. 2008. 大孔交联聚(对乙烯基苄基苯胺) 树脂对苯酚的吸附[J]. 化学学报 66(8) : 990-994
- Wang X M ,Peng J M ,Zhao C X ,*et al.* 2008. Adsorption of phenol onto macroporous crosslinked poly(p-vinylbenzylaniiline) resin [J]. Acta Chimica Sinica ,66(8) : 990-994 (in Chinese)
- Yang C F ,Yu Q ,Zhang L J ,*et al.* 2006. Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater [J]. Chemical Engineering Journal ,117(2) : 179-185