

亲水性 p-乙酰氨基酚树脂对茶碱的吸附性能

肖谷清^{1,2}, 龙立平¹, 齐风佩¹, 王姣亮¹, 徐满才²

(1. 湖南城市学院化学与环境工程系, 益阳 413000; 2. 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

摘要:用氯球和 p-乙酰氨基酚合成了亲水性 p-乙酰氨基酚树脂(简记为 GQ-01), 研究乙酰氨基和酚羟基两类氢键作用位点修饰的 GQ-01 树脂对茶碱的吸附性能。实验表明: 在相同茶碱起始浓度下, GQ-01 树脂对茶碱的吸附量是 XAD-4 商业树脂对茶碱吸附量的 1.9 倍; GQ-01 树脂对茶碱的吸附为放热、自发的过程; GQ-01 树脂对茶碱的吸附动力学数据符合 Lagergren 一级速率方程, 颗粒内扩散是吸附速率的主要控制步骤, GQ-01 树脂对茶碱的吸附动力学可采用 HSDM 模型加以描述; GQ-01 树脂对茶碱的动态吸附及脱附实验表明 GQ-01 树脂对水溶液中茶碱的饱和吸附量达到 102.13 mg/mL, 树脂可以通过 80% C₂H₅OH 和 1 mol/L HCl 的混合溶液再生。

关键词: p-乙酰氨基酚树脂; 茶碱; 吸附

茶碱是从茶叶中提取的生物碱, 它对呼吸道平滑肌具有较强的松弛作用, 可缓解支气管痉挛, 是目前常用的平喘药之一^[1]。据报道年产 1000 吨咖啡因的工厂茶碱母液的排放量为 1.2 万吨, 如不回收将造成严重浪费^[2]。从分子结构看, 茶碱是很好的氢键受体, 能和乙酰氨基、酚羟基形成氢键, 在后交联树脂上负载乙酰氨基和酚羟基能增加树脂对茶碱的吸附性能。在后交联树脂的制备过程中, 普遍使用致癌物硝基苯作溶剂, 对操作人员的身体产生严重毒害。为此, 我们用二氯乙烷为溶剂, 制备同时含乙酰氨基和酚羟基两类氢键作用位点的后交联树脂 GQ-01, 研究 GQ-01 树脂对茶碱的吸附性能, 为从工厂茶碱母液中回收利用茶碱提供理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV3010 紫外可见分光光度计(日本岛津公司); ASAP2010 比表面积测定仪(美国 micromeritics 公司); 370FT-IR 红外光谱仪(美国热电尼高力公司)。

交联度为 6% 的氯球(南开大学化工厂); XAD-4 树脂(美国 Rohm and Haas 公司); 茶碱、对乙酰氨基酚、二氯乙烷、无水三氯化铁、乙醇、盐酸等试剂均为分析纯。

1.2 GQ-01 树脂的制备

如图 1, 称取一定量的氯球, 用二氯乙烷溶胀 12h, 加入 8% 氯球质量的 p-乙酰氨基酚和 25% 氯球质量的 FeCl₃, 加热回流 12h, 冷却后过滤, 再用含 1% HCl 的乙醇为溶剂用索氏提取器抽提 12h, 晾干后, 真空干燥, 制得了 p-乙酰氨基酚树脂(GQ-01)。

1.3 树脂理化特征的测定

树脂的红外光谱用傅立叶变换红外光谱仪 370FT-IR 测定, 树脂的比表面积用 ASAP2010 比表面积测定仪测定, 树脂的氯含量用 Volhard 法测定^[3], 树脂的持水量按国家标准 GB 5757-86 测定^[3]。

1.4 树脂对茶碱的吸附

准确称取一定量的湿态树脂, 加入 50.00 mL 不同浓度茶碱溶液, 恒温振荡使吸附达到平衡, 用分光光度计在茶碱最大吸收波长 271 nm 处测定吸附残液中茶碱的浓度, 根据公式 $q = (c_0 - c_e)V/W$ 计算吸附

收稿: 2011-07-08; 修回: 2011-09-18;

基金项目: 湖南省教育厅科研基金(项目号 09C198)资助项目;

作者简介: 肖谷清, 主要从事功能高分子材料的研究, E-mail: xiaoguoqing@yahoo.com.cn.

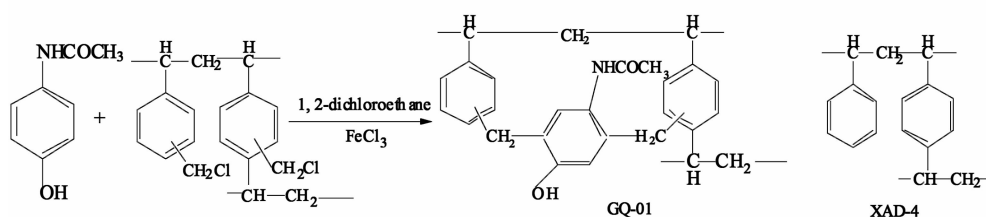


图 1 树脂的结构

Figure 1 Scheme of the reaction and XAD-4

量,式中: q 为吸附量(mg/g), c_0 , c_e 分别为吸附前和吸附后溶液中茶碱的浓度(mg/L), V 为溶液的体积(L), W 为树脂质量(g)。

1.5 树脂对茶碱的吸附动力学

称取 1.996g 湿态树脂置于 1000mL 浓度为 0.775mg/mL 的茶碱溶液中,在 298K 条件下于恒温振荡器中以 200r/min 的转速振荡,定时取样分析茶碱溶液的浓度。

1.6 树脂上茶碱脱附溶剂的选择

称取 0.200g 湿态树脂 7 份于 7 个锥形瓶中,每份中准确加入 50.00mL 已知浓度的茶碱溶液 50.00mL,在 298K 条件下恒温振荡使吸附达到平衡,测定各残液中茶碱的浓度。将锥形瓶中的树脂过滤,加入适量蒸馏水洗涤树脂,过滤,再往 7 个锥形瓶中分别加入 7 种解吸剂,在 298K 条件下恒温振荡使脱附达到平衡,测定各溶液中茶碱的浓度。按下式计算解吸率($\%$):解吸率=(洗脱液浓度 $\times$ 洗脱液体积/吸附量) $\times 100\%$ 。

1.7 树脂对茶碱的动态吸附及脱附

用内径为 1cm 的层析柱湿态装填 GQ-01 树脂 10mL,恒定流速为 2.8BV/h(BV 为床体积),用浓度为 0.800mg/mL 茶碱溶液上柱。以 80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 1mol/L HCl 的混合溶液为脱附剂,脱附前,用 3BV 去离子水洗出上柱液,恒定脱附流速为 1.4BV/h。

2 结果与讨论

2.1 GQ-01 树脂的理化特征

由表 1 可知,GQ-01 树脂与氯球相比,比表面积、孔容和孔径均变化明显。这主要是 p-乙酰氨基酚中羟基和乙酰氨基均活化苯环,使得以 p-乙酰氨基酚为“交联桥”的 Friedel-Crafts 反应很容易发生,反应后树脂比表面积和孔容增大,孔径减小。从表 1 可以看出,和氯球比较,GQ-01 树脂中氯含量明显下降,这是因为氯甲基与苯环发生了 Friedel-Crafts 反应,生成了 HCl;和氯球比较,GQ-01 树脂的持水量明显增大,这是因为 p-乙酰氨基酚“交联桥”中酚羟基和乙酰氨基均可与水形成氢键。GQ-01 树脂可被水直接润湿,因此在使用前不需一些极性溶剂如甲醇、丙酮等过渡,可直接使用。

表 1 树脂的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the resins

	氯球	XAD-4 树脂	GQ-01 树脂
BET 表面积(m^2/g)	24.76	950.95	638.20
微孔面积(m^2/g)	3.84	46.02	406.65
孔容(cm^3/g)	0.13	1.21	0.87
孔径(nm)	9.93	5.25	2.85
氯含量	17.08%	—	2.81%
持水量	28.94%	—	58.16%

在 GQ-01 树脂的红外光谱图 2 中 1260cm^{-1} 及 673cm^{-1} 处氯甲基的两个伸缩振动吸收峰已基本消

失,在 1704cm^{-1} 处出现了羰基的伸缩振动吸收峰,在 $3100\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 处出现了 N—H 键和 O—H 键的伸缩振动吸收峰,说明 p-乙酰氨基酚已被成功地修饰在 GQ-01 树脂上。

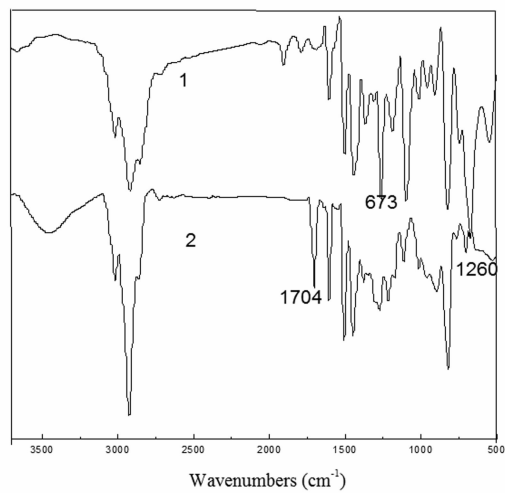


图 2 树脂的红外光谱

Figure 2 IR spectra of resins (1. Chloromethylated polystyrene 2. GQ-01 resin)

2.2 GQ-01 树脂与 XAD-4 树脂对茶碱吸附性能的比较

从图 3 可知,在相同茶碱起始浓度下,GQ-01 树脂对茶碱的吸附量是 XAD-4 树脂对茶碱吸附量的 1.9 倍。由表 1 可知,GQ-01 树脂的比表面积比 XAD-4 树脂的比表面积小,但 GQ-01 树脂微孔面积大,微孔多,微孔可提高树脂的吸附性能^[4~5],且 GQ-01 树脂中乙酰氨基和酚羟基可与茶碱形成氢键,增加树脂对茶碱的吸附^[6,7],故 GQ-01 树脂对茶碱的吸附性能明显优于 XAD-4 树脂。

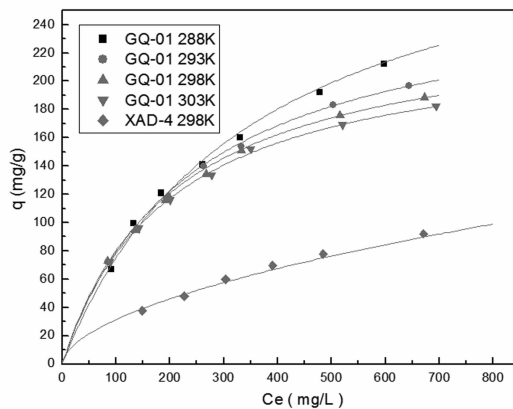


图 3 树脂对茶碱的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherms of theophylline onto GQ-01 resin and XAD-4 resin

2.3 GQ-01 树脂对茶碱的吸附等温线

图 3 是 GQ-01 树脂对茶碱的吸附等温线,这些吸附等温线都是 I 型吸附等温线^[3],且随着温度的升高,吸附量降低,说明 GQ-01 树脂吸附茶碱是放热的过程。根据图 3 作吸附等量线,计算出各个吸附量下的吸附焓 ΔH ^[8]。以 $\ln q$ 对 $\ln C_e$ 作图,用线性回归法求出参数 n ,再由方程 $\Delta G = -nRT$ 求出自由能 ΔG ^[8]。由方程 $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ 求出熵 ΔS 。各热力学函数数据如表 2 所示。

从表 2 可以看出:(1) ΔH 小于 0,表明 GQ-01 树脂吸附茶碱是放热的过程;(2) ΔG 小于 0,说明 GQ-01 树脂吸附茶碱可以自发进行;(3) ΔS 小于 0,说明 GQ-01 树脂吸附茶碱后,茶碱分子被限制在树脂吸附位点上,体系变得更为有序。

表 2 GQ-01 树脂吸附茶碱的热力学函数

Table 2 Thermodynamics functions of theophylline onto GQ-01 resin

吸附量(mg/g)	焓(kJ/mol)	自由能(kJ/mol)				熵(J/mol·K)			
		288k	293k	298k	303k	288k	293k	298k	303k
180.77	-24.35	-4.91	-6.37	-7.82	-8.68	-67.50	-61.37	-55.47	-51.72
170.45	-19.71	-4.91	-6.37	-7.82	-8.68	-51.39	-45.53	-39.90	-36.40
160.14	-15.86	-4.91	-6.37	-7.82	-8.68	-38.02	-32.39	-26.98	-23.70
150.67	-11.71	-4.91	-6.37	-7.82	-8.68	-23.61	-18.23	-13.05	-10.00

2.4 GQ-01 树脂对茶碱的吸附动力学

将 GQ-01 树脂吸附茶碱的动力学数据按照 Lagergren 一级吸附动力学方程拟合,可求得茶碱在树脂上的吸附速率常数^[9]。一级吸附动力学方程为: $\log C_t = \log C_e + k_1 t / 2.303$ 。其中, k_1 为一级吸附动力学方程速率常数, C_t 为时刻 t (min) 时溶液中茶碱的浓度(mg/L), C_e 为平衡时溶液中茶碱的浓度(mg/L)。由图 4 知拟合得到的吸附速率常数 k_1 为 $3.025 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$,拟合相关系数为 0.997。

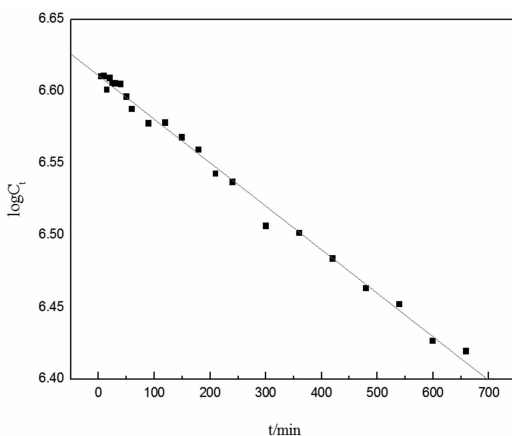


图 4 GQ-01 树脂吸附茶碱的 Lagergren 一级方程

Figure 4 The Lagergren first order adsorption kinetics equation of theophylline onto GQ-01 resin

在吸附时间短、吸附剂成球形颗粒、快速搅拌条件下,树脂吸附时液膜阻力可忽略不计,吸附时颗粒内扩散过程为吸附速率的控制步骤,吸附过程的动力学特征可用 HSDM 模型来描述^[10~11]。HSDM 模型为:

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{Dt}{R^2} \right]^{1/2} + L$$

其中, q_t 为即时吸附量(mg/g), q_e 为平衡吸附量(mg/g), t 为时间(min), R 为树脂半径, D 为颗粒内扩散系数, L 为常数项。由图 5 可知, q_t 对 $t^{0.5}$ 呈良好线性关系(相关系数 R 为 0.997),表明颗粒内扩散过程为 GQ-01 树脂对茶碱吸附速率的主要控制步骤,拟合得到颗粒内扩散系数 D 为 $4.72 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。根据文献^[10,11],由于 q_t 对 $t^{0.5}$ 的直线未通过原点,说明虽然颗粒内扩散是其主要控制步骤,但吸附速率同时还受液膜扩散的影响。

2.5 GQ-01 树脂上茶碱脱附溶剂的选择

从表 3 可知,当用乙醇为解吸剂时,随着乙醇浓度的增加,解吸率增加。这是由于随着乙醇浓度的增加,茶碱在解吸剂中溶解度增大,因而解吸率增加;当用 80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 1 mol/L HCl 的混合溶液时,解吸率最高。这是因为在乙醇中加入了 HCl ,加入的 HCl 与茶碱反应,使茶碱不能再与 GQ-01 树脂形成氢键,因而解吸率比乙醇做解吸剂时高。

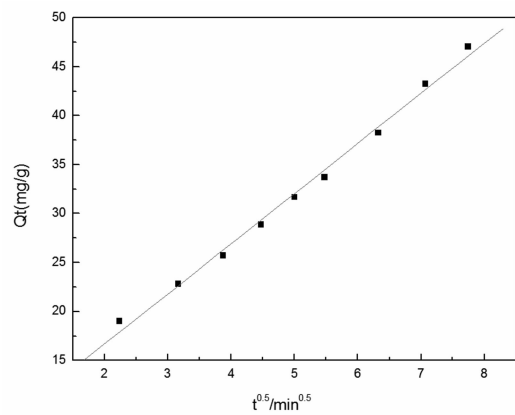


图 5 GQ-01 树脂吸附茶碱的 HSDM 模型

Figure 5 HSDM model of theophylline onto GQ-01 resin

表 3 GQ-01 树脂上茶碱的静态解吸

Table 3 The static elution ratio of theophylline onto GQ-01 resin

解吸剂	20%	40%	60%	80%	100%	80% C ₂ H ₅ OH	80% C ₂ H ₅ OH
	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH	0.5mol/L HCl	1 mol/L HCl
解吸率	55.08%	72.54%	81.15%	82.24%	82.46%	96.25%	99.53%

2.6 GQ-01 树脂对茶碱的动态吸附及脱附

图 6 为 GQ-01 树脂对茶碱水溶液的动态吸附曲线。从图可知,在流出液为 34.2BV 时出现泄漏(上样浓度的 2%)。图 7 为 GQ-01 树脂对茶碱水溶液的动态脱附曲线。从图可知,以 80% C₂H₅OH 和 1mol/L HCl 的混合溶液为洗脱剂,茶碱很容易洗脱下来(小于 5BV)。在室温下,GQ-01 树脂对茶碱的饱和吸附量达到 102.13mg/mL(湿树脂)。

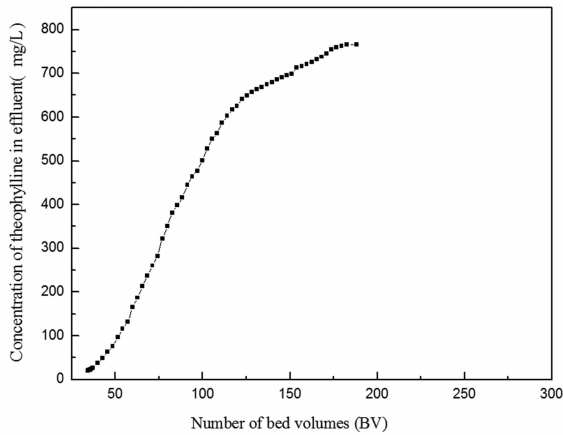


图 6 树脂对茶碱的动态吸附曲线

Figure 6 Fluidizing adsorption curve of theophylline

3 结论

用二氯乙烷为溶剂,FeCl₃ 为催化剂,氯球与 p-乙酰氨基酚反应,制得了性能较好的 GQ-01 树脂。与商业树脂 XAD-4 相比,GQ-01 树脂对茶碱有非常好的吸附效果。GQ-01 树脂对茶碱的吸附为放热、自发的过程。吸附动力学数据符合 Lagergren 一级速率方程,颗粒内扩散是吸附速率的主要控制步骤。动态吸附及脱附实验表明湿态的 GQ-01 树脂对水溶液中茶碱的饱和吸附量达到 102.13mg/mL,树脂可以通

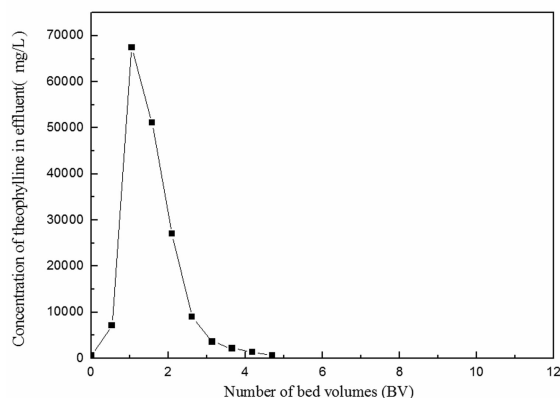


图 7 树脂对茶碱的动态脱附曲线

Figure 7 Fluidizing desorption curve of theophylline

过 80% C_2H_5OH 和 1mol/L HCl 的混合溶液再生。树脂对茶碱的吸附量大,脱附容易,可用于从工厂茶碱母液中回收茶碱。

参考文献:

- [1] 王重,史作清,李家政. 离子交换与吸附, 2003,19(1):16~22.
- [2] 胡熙恩,白润生,王学军,万春荣,杨建文,杨欣. 清华大学学报(自然科学版),1996,36(12):13~19.
- [3] 何炳林,黄文强. 离子交换与吸附树脂. 上海:上海科教出版社,1995:126,394,351~352,323~324, 402.
- [4] LIU P, CHAO L, QIAN H M, Li A M, ZHANG Q X. Chin Chem Lett, 2009, 20(4):492~495.
- [5] XIE Z M. Mater Lett, 2009, 63(5):509~501.
- [6] Abdullah M A, Chiang L, Nadeem M. Chem Eng J, 2009, 146(3):370~376.
- [7] 张全兴,陈金龙,许昭怡,潘丙才,李爱民,张伟铭,韩永忠. 高分子通报, 2005, (4):116~121.
- [8] 肖谷清,王姣亮,龙立平,蔡玲. 应用化学, 2010, 27(12):1451~1456.
- [9] Huang J H, Yan C, Huang K L. J Colloid Interface Sci, 2009, 332(1):60~64.
- [10] Arasteh R, Masoumi M, Rashidi A M, Moradi L, Samimi V, Mostafavi S T. Appl Surf Sci, 2010, 256(14):4447~4455.
- [11] Chang C F, Chang C Y, Hsu K E. J Hazard Mater, 2008, 155(1~2):295~304.

The Adsorption Performances for Theophylline onto the Hydrophilic Resin Modified by p-Acetaminophen

XIAO Gu-qing^{1,2}, LONG Li-ping¹, QI Feng-pei¹, WANG Jiao-liang¹, XU Man-cai²

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: The objective of this work was to study the adsorption performances for theophylline onto the p-acetaminophen resin (GQ-01 resin) with two kinds of the hydrogen bond site of acetamino group and hydroxyl group. The GQ-01 resin modified with p-acetaminophen was synthesized with chloromethylated polystyrene and p-acetaminophen by Friedel-Crafts reaction. The results showed that the adsorption property of theophylline onto GQ-01 resin was 1.9 times that of XAD-4. Heat was discharged during the adsorption and the adsorption occurred automatically. The adsorption kinetic date of theophylline fitted to the Lagergren first order rate equation. The intrapartical diffusion of theophylline was the main rate-controlling step. The adsorption kinetic date could be described by HSDM model. The saturated adsorption quantity of theophylline was up to $102.13 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ according to the dynamic adsorption and desorption experiments at 298 K. The resin could be regenerated by 80% ethanol and 1 mol/L HCl .

Key words: P-acetaminophen resin; Theophylline; Adsorption