

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.05.013

# Fe<sup>3+</sup>负载的D113耐盐树脂对水中草甘膦的吸附性能

肖谷清

(湖南城市学院 材料与化学工程学院, 湖南 益阳 413000)

**摘要:** 采用FeCl<sub>3</sub>将D113树脂转型为Fe<sup>3+</sup>负载的D113树脂(命名为R-Fe),研究耐盐性R-Fe对水中草甘膦的吸附性能及机理。采用电感耦合等离子体光谱(ICP)法测得R-Fe中Fe<sup>3+</sup>负载量为1.94 mmol/g, R-Fe对草甘膦的吸附量大于D113树脂和Al<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>负载的D113树脂对草甘膦的吸附量;当草甘膦水溶液中NaCl质量分数为0~16%时, R-Fe对草甘膦的吸附量保持在102.2~105.1 mg/g,相较于330、D301和文献中报道的其他13种吸附剂具有更优异的耐盐性和稳定的草甘膦吸附能力;当草甘膦溶液pH=2.77时,草甘膦主要处于pK<sub>a2</sub>的电离平衡中, R-Fe对草甘膦的吸附量达到最大值105.1 mg/g; R-Fe对草甘膦的吸附机理为R-Fe中Fe<sup>3+</sup>通过与草甘膦中膦酸基的氧原子形成配位键来吸附草甘膦。

**关键词:** 树脂; 草甘膦; Fe<sup>3+</sup>负载D113; 耐盐性; 吸附

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)05-0095-07

## Fe<sup>3+</sup>-loaded D113 as a Salt-resistance Resin for Glyphosate Adsorption in Water

XIAO Gu-qing

(College of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

**Abstract:** D113 resin was modified with FeCl<sub>3</sub> to produce Fe<sup>3+</sup>-loaded D113 resin (hereafter referred to as R-Fe). This study investigated the performance and mechanism of salt resistant R-Fe for glyphosate adsorption in water. The Fe<sup>3+</sup> content in R-Fe was quantified as 1.94 mmol/g using inductively coupled plasma spectrometry (ICP). The adsorption capacity of R-Fe for glyphosate exceeded that of D113 resin, as well as D113 resin loaded by Al<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup>. When the mass fraction of NaCl in the glyphosate aqueous solution ranged from 0 to 16%, the adsorption capacity of R-Fe for glyphosate remained within the range of 102.2 mg/g to 105.1 mg/g. This indicated that R-Fe had superior salt resistance and stable adsorption performance of glyphosate compared to 330, D301, and 13 other adsorbents reported in the literature. When the pH of the glyphosate solution was 2.77, glyphosate predominantly existed in the ionization equilibrium associated with pK<sub>a2</sub>. Under these conditions, the adsorption capacity of glyphosate by R-Fe reached its maximum value of 105.1 mg/g. The adsorption mechanism of R-Fe on glyphosate involved Fe<sup>3+</sup> in R-Fe forming coordination bonds with the oxygen atoms of the phosphonic acid group in glyphosate.

**Key words:** resin; glyphosate; Fe<sup>3+</sup>-loaded D113; salt resistance; adsorption

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678225); 湖南省自然科学基金资助项目(2022JJ50278)

通信作者: 肖谷清 E-mail: xiaoguqing2005@163.com

草甘膦作为一种应用最为广泛的非选择性除草剂,近年来在我国的年产量达到 $30 \times 10^4 \text{ t}^{[1]}$ 。甘氨酸法生产的草甘膦母液中含有1.5%草甘膦、15% NaCl,亚氨基二乙酸(IDA)法生产的草甘膦母液中含有2.0%草甘膦、4.5% NaCl,每生产1 t草甘膦原药,至少产生4 t含有草甘膦和高浓度NaCl的废水。伴随土壤灌溉、降雨径流,草甘膦从土壤迁移到地下水、河流和湖泊,美国自然水体检测到草甘膦最大浓度为 $0.476 \text{ mg/L}$ ,我国浙江省饮用水源检测到草甘膦浓度为 $0.065 \sim 5.930 \mu\text{g/L}$ 。草甘膦经水和食物链进入人体,对神经和内分泌系统产生毒害作用<sup>[2]</sup>,引发人体基因突变及遗传毒性<sup>[3]</sup>,世界卫生组织在2017年将草甘膦列入2A类致癌物。去除水体中草甘膦的方法有生化法、可见光催化降解、氯氧化、电化学氧化等,这些方法存在草甘膦无法回收、运行费用高、容易二次污染等缺点。

黏土和矿石等吸附剂对草甘膦吸附量较小<sup>[4]</sup>。有报道采用活性炭<sup>[5-7]</sup>、树脂<sup>[8]</sup>、活性氧化铝<sup>[8]</sup>、石墨烯基铁复合物<sup>[9]</sup>等处理草甘膦生产废水,但活性炭机械强度小、难以回收反复使用;NDA-88、D301树脂对草甘膦吸附容量大<sup>[8]</sup>,但当草甘膦溶液中共存NaCl时,这些树脂对草甘膦吸附量急剧减少;活性氧化铝中铝与草甘膦发生络合反应吸附草甘膦,不受共存NaCl影响<sup>[8]</sup>,但活性氧化铝价格昂贵;石墨烯基铁复合物对草甘膦吸附效果好,但该吸附剂粒径小、易流失、难回收<sup>[9]</sup>。树脂已广泛应用于水处理<sup>[10]</sup>,但如何采用树脂在高盐浓度下吸附草甘膦一直是一个未解决的难题。笔者采用 $\text{FeCl}_3$ 将D113树脂转型为 $\text{Fe}^{3+}$ 负载的D113树脂(命名为R-Fe),研究R-Fe吸附草甘膦时的耐盐性能、吸附行为和吸附机理。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料与试剂

D113树脂,D301、330树脂,草甘膦, $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、NaCl、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等均为分析纯试剂。

### 1.2 $\text{Fe}^{3+}$ 负载D113树脂的制备

取D113树脂加入无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 抽提10 h,再用蒸馏水洗涤去除 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。取30 g湿态D113树脂、250 mL浓度为2.00 mol/L的 $\text{FeCl}_3$ 加入锥形瓶中,于25 °C恒温振荡96 h,制备 $\text{Fe}^{3+}$ 负载的D113树脂(命

名为R-Fe),然后转移到玻璃层析柱中,采用去离子水淋洗至以 $\text{AgNO}_3$ 检验无 $\text{Cl}^-$ 流出。采用同样的方法制备R-Ni、R-Al。

### 1.3 树脂对草甘膦的吸附性能

取0.2 g的R-Fe湿树脂于锥形瓶中,按树脂含水量转换成干树脂质量,加入25 mL初始浓度 $C_0=0.5 \sim 1.1 \text{ mg/mL}$ 的草甘膦溶液,调节草甘膦溶液的pH和盐浓度,控制温度使吸附达到平衡。按照《草甘膦原药》(GB 12686—2004),采用TU-2600紫外-可见分光光度计测定吸附后的草甘膦浓度 $C_e$ ,计算R-Fe对草甘膦的吸附量,如下式所示:

$$q=25(C_0-C_e)/m \quad (1)$$

式中: $q$ 为草甘膦吸附量,mg/g; $C_e$ 为吸附后草甘膦浓度,mg/mL; $C_0$ 为草甘膦初始浓度,mg/mL; $m$ 为按树脂含水量转换成的干树脂质量,g。

分配系数 $K_d$ 越大,表示树脂的吸附能力越强。 $K_d > 40 \text{ mL/g}$ 表示吸附质强吸附于树脂, $K_d < 10 \text{ mL/g}$ 表示吸附质不吸附于树脂<sup>[11]</sup>,其计算如下式所示:

$$K_d = \frac{m_1/m}{m_2/V} \quad (2)$$

式中: $K_d$ 为分配系数,mL/g; $m_1$ 为吸附在树脂上的吸附质质量,mg; $m_2$ 为溶液中的吸附质质量,mg; $V$ 为溶液体积,mL。

### 1.4 树脂表征

树脂上负载的 $\text{Fe}^{3+}$ 采用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 解吸,使用ICPE-9000电感耦合等离子体光谱仪(ICP)测定 $\text{Fe}^{3+}$ 负载量;采用KBr压片,使用Nexus 870FT-IR傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)在 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内记录树脂的红外光谱;树脂全交换容量、含水量和零电荷点 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 按文献<sup>[12]</sup>测定;采用型号为ESCALAB 250Xi的X射线光电子能谱仪(XPS)测试树脂吸附草甘膦前后的表面化学性质和元素组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂性能

取0.5 g湿态R-Fe于25 mL浓度为2.0 mol/L的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,在25 °C条件下恒温振荡24 h,使 $\text{Fe}^{3+}$ 从树脂表面脱附,树脂从棕黄色转变为白色。将脱附液稀释20倍,计算得到R-Fe中 $\text{Fe}^{3+}$ 含量为 $1.94 \text{ mmol/g}$ 。

D113树脂、R-Fe、草甘膦和吸附草甘膦的R-Fe(记为R-Fe/草甘膦)的FTIR如图1所示。D113树脂中 $\text{COO}^-$ 对称伸缩峰和反对称伸缩峰出现在 $1\,560$

和 1 400 cm<sup>-1</sup>处,R-Fe 在 1 720 cm<sup>-1</sup>出现羰基伸缩振动吸收峰。对比D113树脂,R-Fe中COO<sup>-</sup>对称伸缩振动峰“红移”至 1 590 cm<sup>-1</sup>处,反对称伸缩振动峰“红移”至 1 420 cm<sup>-1</sup>,表明 Fe<sup>3+</sup>取代 Na<sup>+</sup>后与 COO<sup>-</sup>形成离子键,影响了COO<sup>-</sup>的电子分布。

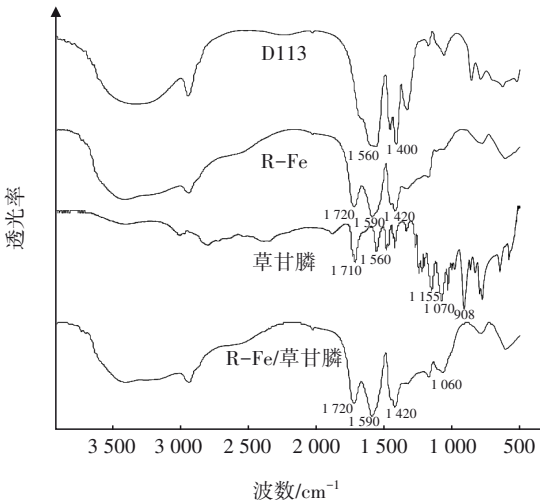


图 1 FTIR 图谱

Fig.1 FTIR spectrum

零电荷点  $pH_{PZC}$  是树脂表面净电荷等于零的  $pH$ <sup>[12]</sup>。加酸碱调节 0.1 mol/L KNO<sub>3</sub> 溶液的初始  $pH$ , 记为  $pH_i$ 。取 0.2 g 湿树脂加入到 50 mL 的 KNO<sub>3</sub> 溶液中,在 25 °C 下振荡 48 h 后检测 KNO<sub>3</sub> 溶液的  $pH$ , 记为  $pH_f$ 。以  $\Delta pH(pH_f - pH_i)$  对  $pH_i$  作图(见图 2),树脂零电荷点是  $\Delta pH = 0$  对应的  $pH_i$ 。由图 2 可知,D113 树脂的  $pH_{PZC} = 7.16$ ,R-Fe 的  $pH_{PZC} = 2.77$ ,说明 D113 树脂转化为 R-Fe 后,树脂的零电荷点降低,树脂表面酸度增加<sup>[12]</sup>。D113、D301 和 330 的全交换容量通过酸碱中和滴定法测定,树脂的特性如表 1 所示。

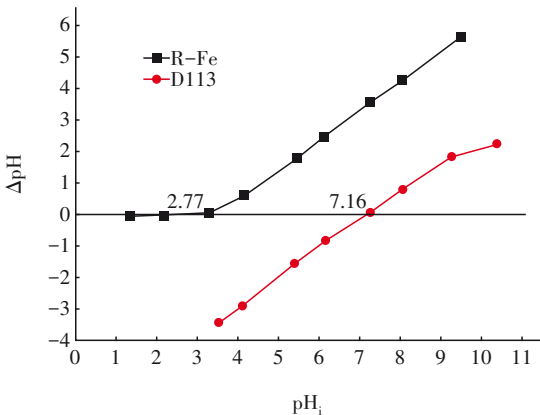


图 2 R-Fe 的零电荷点

Fig.2 Zero charge points of R-Fe

表 1 4 种树脂的特性

Tab.1 Characteristics of four resins

项目	树脂骨架	孔结构类型	功能基	全交换容量/(mmol·g <sup>-1</sup> )	含水量/%
D113	聚丙烯酸	大孔型	—COOH	10.8	45~52
D301	聚苯乙烯	大孔型	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.8	48~58
330	环氧树脂	凝胶型	—NH <sub>2</sub>	9.0	60~70
R-Fe	聚丙烯酸	大孔型	(—COO) <sub>3</sub> Fe	2.1	65~75

2.2 D113 负载不同阳离子对吸附草甘膦的影响

D113 树脂负载不同阳离子吸附草甘膦的等温线如图 3(a)所示。可知,R-Fe 对草甘膦的吸附量大于 R-Al、R-Ni 和 D113 对草甘膦的吸附量。D113 树脂上没有负载可形成配位键的金属阳离子,对草甘膦的吸附量最小;R-Ni 上负载 Ni<sup>2+</sup>,Ni<sup>2+</sup> 对草甘膦存在配位键<sup>[12]</sup>,其对草甘膦的吸附量大于 D113 树脂对草甘膦的吸附量;R-Al 中 Al<sup>3+</sup> 较 R-Ni 上负载 Ni<sup>2+</sup> 的电荷高,电荷越高吸引草甘膦配位体的能力越强<sup>[12]</sup>,因此 R-Al 对草甘膦的吸附量大于 R-Ni 对草甘膦的吸附量;Al<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 电荷相同,但 Fe<sup>3+</sup> 比 Al<sup>3+</sup> 离子半径大,Fe<sup>3+</sup> 周围可容纳的草甘膦配位体更多,因此 R-Fe 对草甘膦的吸附量大于 R-Al 对草甘膦的吸附量。D113 树脂负载不同阳离子吸附草甘膦的分配系数见图 3(b)。可知,R-Fe 和 R-Al 吸附草甘膦的分配系数  $K_d > 40$  mL/g,表示草甘膦强吸附于 R-Fe 和 R-Al;而 R-Ni 和 D113 树脂吸附草甘膦的分配系数  $K_d < 40$  mL/g,再次表明高电荷的 Fe<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 吸引草甘膦配位体的能力更强,D113 树脂负载不同阳离子的配位能力影响树脂对草甘膦的吸附量。

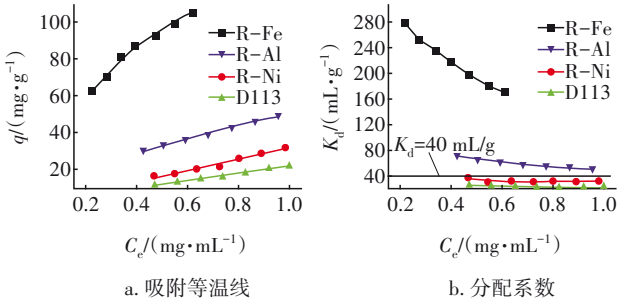


图 3 D113 树脂负载不同阳离子对吸附草甘膦的影响

Fig.3 Effects of different cations supported on D113 on the adsorption of glyphosate

2.3 R-Fe 转型时间对吸附草甘膦的影响

由杭州泳洲水处理科技有限公司、安徽三星树脂厂提供的 D113 树脂分别转型 24 h 后,加入 25 mL 浓度为 1.1 mg/mL 的草甘膦溶液,于 25 °C 吸附达到

平衡,得到的R-Fe对草甘膦的吸附量分别为55.02、55.34 mg/g,可知由两家不同公司生产的D113树脂转型得到的R-Fe对草甘膦的吸附量无明显差异。由安徽三星树脂厂提供的D113树脂分别转型24、48、72和96 h后得到的R-Fe,其对草甘膦的吸附量分别为55.34、74.13、100.67和105.05 mg/g。随着R-Fe转型时间的增加,R-Fe对草甘膦的吸附量呈递增趋势,说明转型时间越长,D113树脂转型成R-Fe越充分。当转型时间从72 h增加到96 h时,R-Fe对草甘膦的吸附量增加不再明显,说明D113树脂转型成R-Fe已趋于平衡。

## 2.4 R-Fe的耐盐性能

草甘膦生产废水中存在大量的盐,实验选用NaCl为盐类物质代表,研究R-Fe的耐盐性能。加入25 mL浓度为1.1 mg/mL的草甘膦溶液,其中NaCl质量分数控制为0~16%,于25 °C吸附达到平衡,结果如图4(a)所示。可知,在无盐条件下330和D301树脂对草甘膦的吸附量较大;在0.2%和1%少量NaCl存在的条件下,330和D301树脂对草甘膦的吸附量急剧下降,这是因为330和D301树脂属于阴离子交换树脂,它们通过阴离子交换吸附草甘膦。当草甘膦溶液中存在NaCl时,Cl<sup>-</sup>与草甘膦阴离子竞争330和D301树脂表面的阴离子交换位点,造成330和D301树脂吸附Cl<sup>-</sup>而不吸附草甘膦。与330和D301树脂不同,NaCl的加入对R-Fe吸附草甘膦无明显影响,这主要是由于草甘膦较NaCl中Cl<sup>-</sup>具有更强的配位能力。NaCl对R-Fe吸附草甘膦的影响见图4(b),可知R-Fe在吸附含盐浓度为0~16%的草甘膦时,吸附量保持在102.2~105.1 mg/g,表现出良好的耐盐性能。

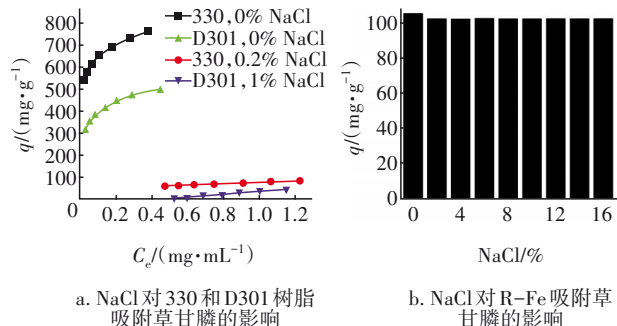


图4 树脂耐盐性能比较

Fig.4 Comparison of salt resistance of resins

## 2.5 pH对R-Fe吸附草甘膦的影响

草甘膦具有四级电离常数( $pK_{a1}=0.78$ ,  $pK_{a2}=$

2.29,  $pK_{a3}=5.96$ ,  $pK_{a4}=10.98$ )<sup>[13]</sup>,其电离平衡如图5所示。加入25 mL不同pH的1.1 mg/mL草甘膦溶液,于25 °C吸附达到平衡,pH对R-Fe吸附草甘膦的影响见图6。图6同时列出了草甘膦四级电离曲线,0~1.0表示草甘膦未电离的比例,0代表全部电离,1.0代表未电离。草甘膦在不同pH时的电离形式不同,其存在形态亦不同。当草甘膦溶液pH=2.77时,恰好为R-Fe的零电荷点,R-Fe对草甘膦的吸附量达到最大值105.1 mg/g;此时,草甘膦 $pK_{a1}$ 基本电离完全, $pK_{a3}$ 和 $pK_{a4}$ 处于未电离状态,草甘膦主要处于 $pK_{a2}$ 电离状态,以分子形态2和一价阴离子两种形态存在。当pH<2.77时,随着pH降低,H<sup>+</sup>增加,H<sup>+</sup>将R-Fe中Fe<sup>3+</sup>交换下来,因此R-Fe对草甘膦的吸附量随pH的降低而迅速减小。当pH>2.77时,随着pH升高,溶液中OH<sup>-</sup>增加,草甘膦发生多级电离,电离出来的阴离子数目及其所带负电荷均增加,而此时R-Fe表面带负电荷<sup>[12]</sup>,排斥同样带负电荷的草甘膦,因此R-Fe对草甘膦的吸附量减小。

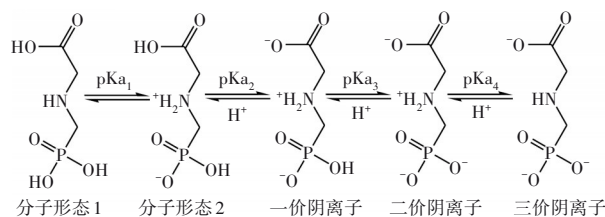


图5 草甘膦分子结构及其四级电离

Fig.5 Molecular structure and four orders ionization of glyphosate

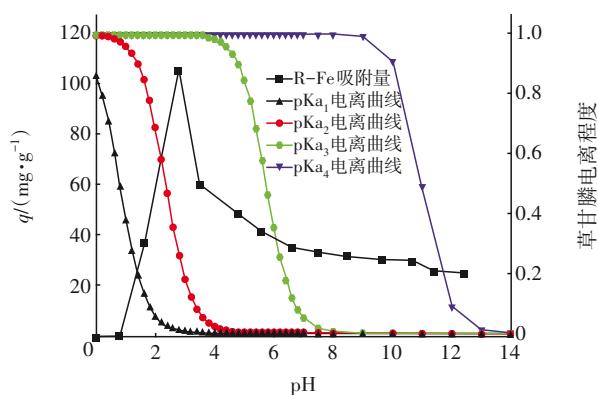


图6 pH对R-Fe吸附草甘膦的影响

Fig.6 Effects of pH on the adsorption of glyphosate by R-Fe

## 2.6 温度对R-Fe吸附草甘膦的影响

温度对R-Fe吸附草甘膦的影响见图7。随着温度升高,R-Fe对草甘膦的吸附量增加,这是因为R-Fe通过配位键吸附草甘膦,升高温度有利于配位



反应的发生。采用Freundlich方程和Langmuir方程对吸附过程进行拟合<sup>[3]</sup>,结果见表2。

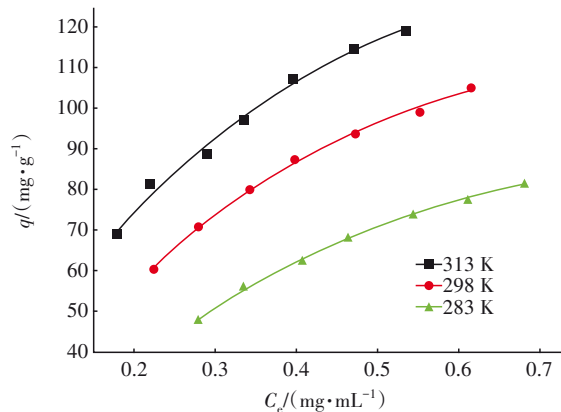


图7 温度对R-Fe吸附草甘膦的影响

Fig.7 Effects of temperature on the adsorption of glyphosate by R-Fe

由表2中 $R^2$ 和 $P<0.0001$ 可知,R-Fe在实验的草甘膦浓度范围内对草甘膦的吸附更符合Langmuir方程。反映最大吸附量的参数 $q_m$ 、吸附作用力参数

$K_L$ 均随温度升高而增大,与升高温度有利于R-Fe与草甘膦配位的结论相一致<sup>[3]</sup>。

表3列出了其他13种吸附剂由Langmuir方程计算得到的最大吸附量。草甘膦生产废水中存在大量的盐,研究需考虑盐浓度对吸附剂吸附草甘膦性能的影响。当盐存在时,吸附剂对草甘膦的吸附量变化较大,如文献[3]报道交联氨基淀粉在无盐时对草甘膦的最大吸附量高达566.4 mg/g,而在1.0 mol/L的NaCl存在时对草甘膦的吸附量为0。由表3中R-Fe与文献中吸附剂对草甘膦吸附量的比较可知,在盐存在的条件下,R-Fe对草甘膦具有更优异的耐盐性和更稳定的吸附能力。另外从吸附剂的制备来看,活性炭负载水合氧化铁由于活性炭机械强度小、颗粒易碎,吸附剂难以回收;与树脂相比,活性氧化铝本身价格昂贵。而D113树脂是一种经典的商业化树脂,其性能已达到工业化应用要求,且Fe<sup>3+</sup>负载的D113树脂转型操作简单,更易于工业化生产。

表2 R-Fe吸附草甘膦的拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of the adsorption of glyphosate by R-Fe

T/K	Freundlich 方程参数				Langmuir 方程参数			
	$K_F/[\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}]$	$n$	$R^2$	$P$	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$	$P$
283	1.881	1.723	0.986 7	<0.000 1	158.7	0.001 6	0.994 5	<0.000 1
298	3.557	1.888	0.986 4	<0.000 1	179.9	0.002 3	0.997 2	<0.000 1
313	5.488	2.029	0.987 9	<0.000 1	185.9	0.003 3	0.991 3	<0.000 1

表3 文献中吸附剂对草甘膦吸附量的比较

Tab.3 Comparison of the adsorption capacities of adsorbents for glyphosate in the literature

序号	吸附剂	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	草甘膦浓度;吸附剂用量	$q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ ;盐	参考文献
1	MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75(298 K)	1 g/L; 8 g/L	无实验	[1]
2	Cu <sup>2+</sup> 负载4A沸石	112.7(298 K)	50~150 mg/L; 2 g/L	无实验	[2]
3	交联氨基淀粉	566.4(293 K)	1.0 mmol/L; 1 g/L	0; 1.0 mol/L NaCl	[3]
4	针铁矿	7.9(298 K)	5~50 mg/L; 0.4 g/L	7.9; 0.01 mol/L NaCl	[4]
5	活性炭C <sub>KH</sub>	152.9(298 K)	0.5 g/L; 2 g/L	无实验	[6]
6	活性炭负载水合氧化铁	120(298 K)	50~1 000 mg/L; 4 g/L	0~18; 离子强度 1 mol/L	[7]
7	活性氧化铝	92.9(303 K)	0.1~1 g/L; 2 g/L	92.9; 8% NaCl	[8]
8	磁性 MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 石墨烯杂化材料	39(278 K)	5~80 mg/L; 1 g/L	无实验	[9]
9	纳米氢氧化铜改性D201树脂	113.7(303 K)	400 mg/L; 1 g/L	40~146; 2%~18% NaCl	[14]
10	GQ-08树脂	356.81(298 K)	0.6~1.5 mg/mL; 2 g/L	66.44; 16% NaCl	[15]
11	稻壳衍生出来的生物炭	123.03(298 K)	0~100 mg/L; 0.5 g/L	无实验	[16]
12	金属有机骨架/石墨烯氧化物	482.69(室温)	2.5~60 mg/L; 20 mg/L	无实验	[17]
13	胺化木质素/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /La(OH) <sub>3</sub>	83.87(298 K)	250 mg/L; 1 g/L	无实验	[18]
14	R-Fe	179.9(298 K)	1.1 mg/mL; 8 g/L	102.2~105.1; 0~16% NaCl	本研究

2.7 R-Fe的解吸

R-Fe 吸附草甘膦达到平衡后,分别以 25 mL

H<sub>2</sub>O、2 mol/L NaOH、2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为解吸剂,于 298 K 解吸平衡后测定草甘膦浓度。水是一种配体,草

甘膦也是一种配体,当R-Fe吸附草甘膦以水解吸时,解吸率为8.59%,表明R-Fe中的 $\text{Fe}^{3+}$ 与草甘膦的配位能力强于 $\text{Fe}^{3+}$ 与水的配位能力。2 mol/L NaOH对R-Fe吸附草甘膦的解吸率为75.01%,这是因为R-Fe上负载的 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{OH}^-$ 结合形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,降低了 $\text{Fe}^{3+}$ 与草甘膦形成配位键的能力。2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 对R-Fe吸附草甘膦的解吸率为99.32%,这是因为R-Fe与 $\text{H}^+$ 反应使 $\text{Fe}^{3+}$ 从树脂上脱附下来。

## 2.8 R-Fe对草甘膦的吸附机理

由图1可知,草甘膦羰基伸缩振动峰、 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动峰、 $\text{P}-\text{O}$ 非对称性伸缩振动峰和 $\text{P}-\text{OH}$ 伸缩振动峰分别出现在1 710、1 155、1 070、908  $\text{cm}^{-1}$ 。吸附前草甘膦1 560  $\text{cm}^{-1}$ 处N—H振动峰在吸附后R-Fe/草甘膦的红外光谱中消失,这与吸附后N—H

转化为 $\text{NH}_2^+$ 相一致,表明草甘膦N—H中N原子与 $\text{H}^+$ 结合后,失去了与R-Fe中 $\text{Fe}^{3+}$ 配位的能力;1 070  $\text{cm}^{-1}$ 处 $\text{P}-\text{O}$ 吸收峰在吸附后R-Fe/草甘膦的红外光谱中“蓝移”至1 060  $\text{cm}^{-1}$ ,表明R-Fe中的 $\text{Fe}^{3+}$ 通过与 $\text{P}-\text{O}$ 键的氧原子形成配位键而吸附草甘膦。

R-Fe吸附草甘膦的XPS光谱见图8。由图8(a)可知,R-Fe表面N 1s和P 2p的XPS吸收峰的出现表明草甘膦被R-Fe吸附,并与R-Fe表面结合。由图8(b)可知,草甘膦中的P存在形态及对应的结合能分别为133.9 eV( $\text{P}=\text{O}$ )和132.9 eV( $\text{P}-\text{O}$ )。由图8(c)可知,草甘膦被R-Fe吸附后出现了结合能为133.4 eV的新吸收峰,其归属为 $\text{P}-\text{O}-\text{Fe}$ ,表明R-Fe中 $\text{Fe}^{3+}$ 通过与草甘膦中膦酸基的氧原子形成配位键来吸附草甘膦。

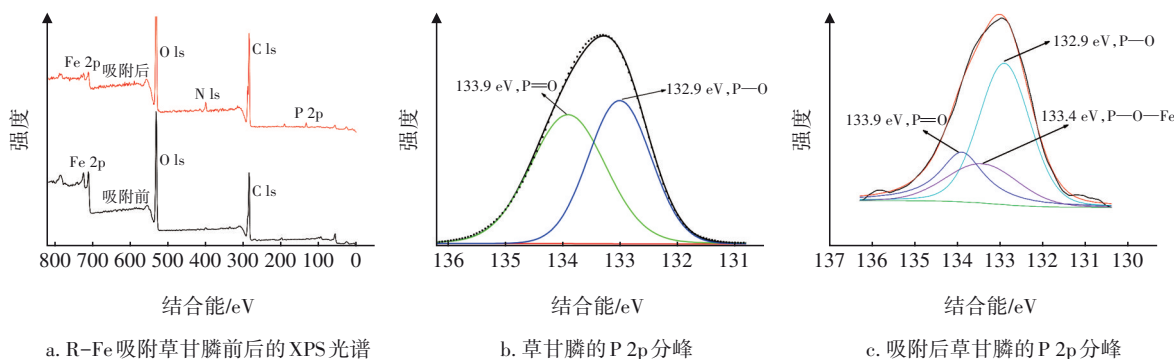


图8 R-Fe吸附草甘膦的XPS光谱

Fig.8 XPS of the adsorption of glyphosate by R-Fe

## 3 结论

D113树脂已规模化生产,其转型R-Fe操作简单;R-Fe对草甘膦的吸附量大于R-Al、R-Ni和D113对草甘膦的吸附量;在草甘膦水溶液中含有质量分数为0~16%的NaCl时,R-Fe显示出良好的耐盐性能;当草甘膦水溶液pH=2.77时,R-Fe对草甘膦的吸附量最大;R-Fe对草甘膦的吸附机理为R-Fe中 $\text{Fe}^{3+}$ 通过与草甘膦中膦酸基的氧原子形成配位键来吸附草甘膦。

## 参考文献:

[1] 林永东,孙彦龙,郑彤,等.  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附草甘膦及微波紫外耦合降解再生工艺[J]. 环境工程学报, 2015, 9(4): 1815-1822.  
LIN Yongdong, SUN Yanlong, ZHENG Tong, et al.  $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  adsorption of glyphosate and microwave UV coupling degradation and regeneration process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9

(4): 1815-1822 (in Chinese).

[2] ZAVAREH S, FARROKHZAD Z, DARVISHI F. Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 155: 1-8.  
[3] GUO L, CAO Y C, JIN K J, et al. Adsorption characteristics of glyphosate on cross-linked amino-starch [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018, 63: 422-428.  
[4] YANG Y, DENG Q Z, YAN W, et al. Comparative study of glyphosate removal on goethite and magnetite: adsorption and photo-degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 581-589.  
[5] HERATH G A D, POH L S, NG W J. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology [J]. Chemosphere, 2019, 227: 533-540.  
[6] 杨会珠,刘志英,李磊,等. 氧化、还原改性对活性炭

- 吸附草甘膦的影响[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(10): 10-14, 23.
- YANG Huizhu, LIU Zhiying, LI Lei, *et al.* Study on adsorption of glyphosate on modified activated carbon [J]. Environmental Pollution and Control, 2009, 31(10): 10-14, 23 (in Chinese).
- [7] 葛磊, 王静, 陈欢, 等. 活性炭负载水合氧化铁对草甘膦吸附性能的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(10): 1745-1748.
- GE Lei, WANG Jing, CHEN Huan, *et al.* Adsorption of glyphosate from aqueous solutions by hydrous ferric oxide preloaded into activated carbon [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(10): 1745-1748 (in Chinese).
- [8] 彭波, 陈建, 王静, 等. 草甘膦在树脂和活性氧化铝上吸附行为的比较[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2007, 27(5): 505-510.
- PENG Bo, CHEN Jian, WANG Jing, *et al.* Comparison of adsorption properties of glyphosate on resins and activated aluminas [J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2007, 27(5): 505-510 (in Chinese).
- [9] YAMAGUCHI N U, BERGAMASCO R, HAMOUDI S. Magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295: 391-402.
- [10] 杜萌, 张敏, 李宗超, 等. 大孔吸附树脂去除饮用水中酚类环境激素的效能[J]. 中国给水排水, 2021, 37(7): 49-57.
- DU Meng, ZHANG Min, LI Zongchao, *et al.* Effectiveness of macroporous adsorption resin for the removal of phenolic environmental hormones in drinking water [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(7): 49-57 (in Chinese).
- [11] 何健, 冯民, 朱臻怡, 等. Chelex-100树脂对铅、镉、钠的吸附性能及其应用于原子吸收光谱法测定高盐食品中铅、镉含量[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(2): 170-173.
- HE Jian, FENG Min, ZHU Zhenyi, *et al.* Adsorbility of lead, cadmium and sodium on the chelating resin, Chelex-100 and its application to AAS determination of lead, cadmium in high-salt food [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49(2): 170-173 (in Chinese).
- [12] XIAO G Q, MENG Q D. D151 resin preloaded with Fe<sup>3+</sup> as a salt resistant adsorbent for glyphosate from water in the presence 16% NaCl [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 190: 110140.
- [13] FIORILLI S, RIVOIRA L, CALI G, *et al.* Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as reusable adsorbent for highly efficient removal of glyphosate from water [J]. Applied Surface Science, 2017, 411: 457-465.
- [14] ZHOU C Y, JIA D M, LIU M, *et al.* Removal of glyphosate from aqueous solution using nanosized copper hydroxide modified resin: equilibrium isotherms and kinetics [J]. Journal Chemical Engineering Data, 2017, 62: 3585-3592.
- [15] XIAO G Q, WEN R M. Comparative adsorption of glyphosate from aqueous solution by 2-aminopyridine modified polystyrene resin, D301 resin and 330 resin: influencing factors, salinity resistance and mechanism [J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 411: 1-6.
- [16] HERATH I, KUMARATHILAKA P, AIWABEL M I, *et al.* Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 225: 280-288.
- [17] YANG Q F, WANG J, ZHANG W T, *et al.* Interface engineering of metal organic framework on graphene oxide with enhanced adsorption capacity for organophosphorus pesticide [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 19-26.
- [18] LI C S, LI Y J, LI Q, *et al.* Regenerable magnetic aminated lignin/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/La(OH)<sub>3</sub> adsorbents for the effective removal of phosphate and glyphosate [J]. Science of the Total Environment, 2021, 788: 147812.
- 
- 作者简介:肖谷清(1970—),男,湖南益阳人,博士,教授,主要研究方向为水环境污染控制技术。  
E-mail:xiaoguoqing2005@163.com。  
收稿日期:2023-08-05  
修回日期:2023-08-19

(编辑:沈靖怡)