

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.02.001

磁性金属有机骨架材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 的制备及其吸附性能的研究

唐祝兴*, 张岐龙, 余 孟

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 对染料的吸附一直都是人们研究、关注的热点。通过水热合成法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 复合材料, 使之作为吸附剂对孔雀石绿溶液进行吸附。通过紫外可见分光光度计测定, 以吸附量为评价指标, 考察了其对孔雀石绿的吸附能力。采用扫描电镜和能谱分析等手段对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 材料进行了表征, 确定合成材料为质地均匀、表面多孔的磁性纳米材料。结果表明: 当振荡时间是 90 min, pH 为 3, 吸附剂用量为 4 mg 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 材料对孔雀石绿溶液的吸附效果最好, 表明其对该溶液有良好的吸附效果。

关键词: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$; 吸附剂; 孔雀石绿; 紫外可见分光光度计

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Preparation of Magnetic Metal-Organic Framework Material $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZIF-7}$ and Its Adsorption Properties

TANG Zhuxing*, ZHANG Qilong, YU Meng

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Adsorption of dyes has always been a research hotspot. In this experiment, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ composite material was prepared by a hydrothermal synthesis method and adsorbed malachite green solution as an adsorbent. The adsorption amount was used as an evaluation index to measure with a UV-visible spectrophotometer to investigate its ability to adsorb malachite green. Then this material was characterized by scanning electron microscopy and energy spectrum analysis. The results showed that the synthetic material was a magnetic nanomaterial with uniform texture and porous surface. And the material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ had the best adsorption effect on the solution when the shaking time was 90 min, the pH was 3, and the amount of adsorbent was 4 mg. Therefore, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ nanocomposite had good adsorption performance for malachite green solution.

Keywords: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$; adsorbent; malachite green; UV-visible spectrophotometer

废水中的有机物主要是卤代、硝基、氨基等; 无机物质主要包括硫酸、盐酸、氯化钠等^[1]。废水中

化学需氧量(COD)浓度为三千至数万单位的浓度。且染料废水都有共同的特性, 比如色度高、有机物

收稿日期: 2020-02-19

修回日期: 2020-05-25

作者简介: 唐祝兴(1974—), 男, 副教授, 博士后, 研究方向: 纳米磁性材料的制备及其性质。

email: tangzhuxing@163.com

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究一般项目(LG201619)

质的浓度较高、组分复杂以及水质水量波动范围极大。孔雀石绿(MG)是一种深绿色阳离子三芳基甲烷染料,对真菌攻击和原生动动物感染有很好的效果,被广泛用作水产养殖中的杀生剂^[2]。当我们品尝水产品时,孔雀石绿会进入体内并残留下来^[3]。在20世纪初,孔雀石绿在实践中被证实具有驱虫杀菌的效果后,开始被人们广泛应用水产动物中的一些疾病的预防和治疗,主要用于水霉病、鳃霉病和小瓜虫病等^[4]。但最近几年,由于环境持久性和急性毒性,现如今MG已被禁止用于水产养殖,但该染料仍用于非水产养殖目的,并直接排放到水体中。因此,人们越来越认识到从水性流出物中除去MG对于防止环境污染是必不可少的。此外,该染料还在食品、医药、制造业等领域都有一定的用途。然而,MG可引起致癌、致突变、致染色体断裂、致畸性和呼吸毒性,并且毒性作用使得该染料受到很多关注。

目前已经开发了各种处理技术,包括主要的物理、化学和生物过程。在所提出的所有方法中,物理吸附由于其高效率、简单的设计和易于操作而被认为是最流行和有效的方法。因此已经进行了大量的研究,通过多种吸附剂的使用来除去MG,比如黏土、活性炭、农业文化废物和金属有机骨架等。最近几年,为有效达到增加金属有机骨架材料(MOFs)的性能和适用性的目的^[5],研究人员已经深入探索MOFs材料的结构和特性^[6]。金属有机骨架材料不仅有MOFs材料的特点^[7],还有其他功能材料特点,例如光学特性、电学特性、磁学特性和催化等特性^[8]。这些功能材料主要包括金属纳米粒子、石墨烯等^[9]。

本实验制备了 Fe_3O_4 粒子,然后用苯并咪唑、六水合硝酸锌、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等药品制得具有沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)修饰改性的磁性微球ZIF-7,再用其修饰 Fe_3O_4 ,从而得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$,利用多种表征手段对材料进行表征,探究出最佳吸附因素,得到处理孔雀石绿工业废水的新型方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:JA1203型电子天平(上海精密科学仪器

有限公司);X410M1型EDS能谱分析仪(德国Bruker光谱仪器公司);TAS-990型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用有限责任公司);TENSOR27型傅里叶变换红外光谱仪(国布鲁克光谱仪器公司);QUANTA250型扫描电子显微镜(美国FEI公司)。

药品:乙二醇、DMF、三氯化铁、无水乙酸钠、六水合硝酸锌、苯并咪唑,皆为分析纯;孔雀石绿为生物染色剂。

1.2 材料制备

1.2.1 Fe_3O_4 纳米粒子的制备

(1)用天平准确称量2.7 g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体,在研磨和粉碎后,加入150 mL乙二醇溶液,使之溶解。

(2)待溶液完全溶解后,用天平称取7.2 g无水乙酸钠,把混合物研磨至其粉碎,之后置于烧杯中,并将其用保鲜膜用来密封,使用搅拌器进行磁力搅拌,时间为1 h,振荡使其全部溶解,转移至聚四氟乙烯反应容器。

(3)将其放入真空干燥箱中,设置温度为200 °C,在此条件下持续加热反应8 h以上,等到反应进行完全后将反应釜置于室内,使其自然冷却。

(4)从釜取出制备出的产物,倒入干燥的蒸发皿中,用磁铁分离,并且使用大量无水乙醇进行反复洗涤。放入烘箱内,设置温度为60 °C直至完全干燥后转移贮存以备后期使用。

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 复合材料的制备

(1)用天平分别称取0.595 g的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和0.2365 g苯并咪唑于烧杯中,并加入0.4 g已制备好的 Fe_3O_4 粒子,同时取45 mL的DMF倒入烧杯内,并把它们放到高压反应釜内。

(2)把反应釜放到烘箱内,设置温度为130 °C,并保持在130 °C的温度下持续加热反应24 h使之反应完全,并使其在室温下自然冷却。

(3)将反应后的溶液移至蒸发皿中,外加磁铁分离,并用大量DMF溶液反复清洗后,放入烘箱内,设置温度为60 °C直至完全干燥后转移贮存,以备后期使用。

1.3 吸附原理及吸附量、吸附率的计算

吸附是一种物质在物理作用力(范德华力)或者化学作用力(化学键力)的影响下在其他物质表

面富集的过程。吸附量的计算公式为:

$$q=(C-C_0)V/W \quad (1)$$

吸附率的计算公式为:

$$\eta=(C-C_0)/C \times 100\% \quad (2)$$

式中: C 为吸附前孔雀石绿的浓度, mg/L; C_0 为吸附完成后孔雀石绿的浓度, mg/L; V 为原溶液的体积, mL; W 为吸附剂加入量, g。

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

图1为室温下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 的 SEM 照片。在 20 kV 加速电压, 工作距离 10.9 mm, 80000 倍放大倍率操作条件下, 可以看出 Fe_3O_4 的形貌类似于球状粒子, 由图可以看出 ZIF-7 的表面附有大量球状粒子, 说明 Fe_3O_4 已经附着在 ZIF-7 的表面。

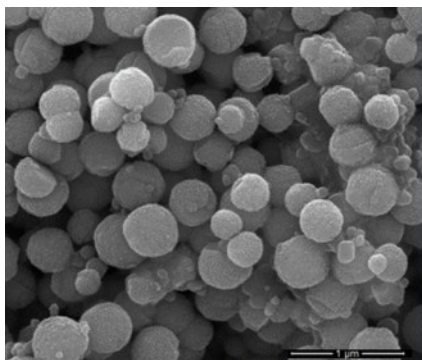


图1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 的 SEM 照片

Fig.1 SEM photograph of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$

2.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

图2为室温下所制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 的红外光谱图。599 cm^{-1} 处有比较宽的吸收峰是由于 Fe-O-Fe 伸缩振动, 因此可断定为 Fe_3O_4 的特征峰。在 1000、1082 和 1160 cm^{-1} 处是苯并咪唑 C=N 的伸缩振动所导致。1461 cm^{-1} 、1701 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 C-N、C=C 的伸缩振动。由图可知, ZIF-7 已附着在 Fe_3O_4 粒子的表面。

2.3 能谱分析

图3为室温下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 的能谱分析图。从能谱图能分析出所制备样品中各元素的含量, 具体含量见表1, 其中含有 C、N、O、Zn、Fe 等。C、N、Zn 元素是苯并咪唑中的元素, 由此我们可以知道已成功的将 ZIF-7 包裹在 Fe_3O_4 的表面。

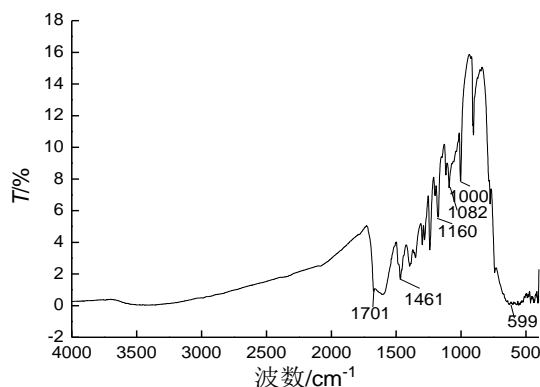


图2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 的红外谱图

Fig.2 Infrared spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$

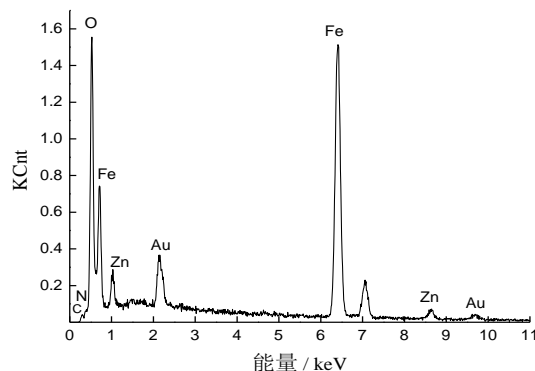


图3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 材料的能谱图

Fig.3 Energy spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ material

2.4 标准曲线的绘制

分别配制孔雀石绿溶液的浓度为 5、10、15、20、25 mg/L。绘制标准曲线, 不同浓度孔雀石绿溶液吸光度 A 为纵坐标, 横坐标为孔雀石绿浓度。如图4所示, 孔雀石绿标准回归方程为 $A=0.10678C+0.0995$, 相关系数 $R^2=0.99565$ 。

2.5 振荡时间的选择

分别量取 4 份 20 mL 10 mol/L MG 溶液, 于其中加入 2 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$, 振荡时间分别为 30、60、90、120 min。等到振荡结束后, 用磁石吸住磁性材料, 取得上清液, 测得吸光度 A 代入回归方程及式(1)计算吸附量。以吸附量为纵坐标, 振荡时间为横坐标作图。由图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 材料对孔雀石绿的吸附量随振荡时间延长而出现波动, 呈现出先增大后减小的趋势, 当振荡时间为 90 min 时, 吸附量最大。

2.6 最佳 pH 的选择

量取 5 份 20 mL 配制好的 10 mg/L 的 MG 溶液,

放入5个锥形瓶,再分别用0.1 mol/L的HCl和NaOH溶液调节pH,使pH分别为2、3、4、5、6、7,称量3 mg的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 于各个锥形瓶中,在室温下振荡30 min。用上述2.3中同样的方法,根据测得的吸光度而计算出的吸附量为纵坐标,pH为横坐标作图,如图6所示。随着pH的增大, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 对孔雀石绿的吸附量先增大然后降低,当溶液pH为3时,吸附量最大。

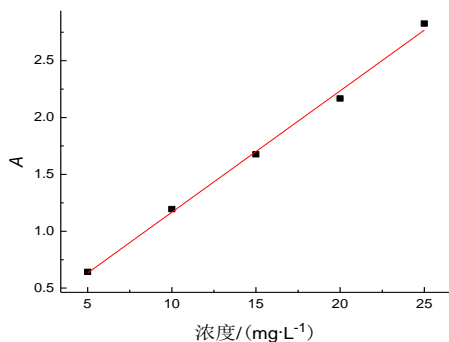


图4 孔雀石绿标准曲线

Fig.4 Malachite green standard curve

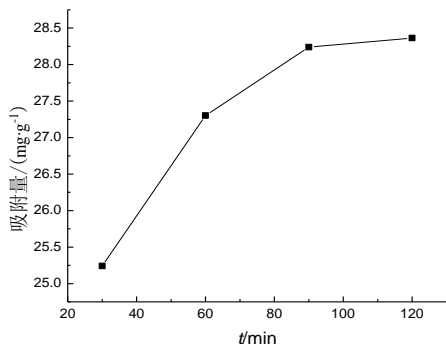


图5 振荡时间与吸附量的关系

Fig.5 Relationship between oscillation time and adsorption capacity

2.7 材料用量的选择

量取5份20 mL 10 mg/L MG溶液置于5个干燥锥形瓶内,分别称取2、3、4、5、6 mg的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 复合材料,在室温下振荡30 min后,测定其吸附后的浓度。

可以看出,吸附量随材料用量变化而变化,吸附量随载体用量增加而增加,材料用量超过4 mg后吸附量增加渐缓,根据式(2)计算可知,当材料用量为4 mg时,吸附率最大,吸附率为71.96 %。所以材料用量选择4 mg为佳。

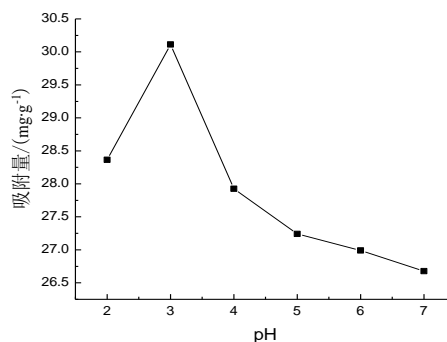


图6 pH与吸附量的关系

Fig. 6 Relationship between pH and adsorption capacity

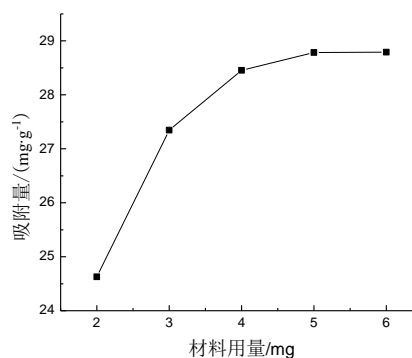


图7 材料用量与吸附量的关系

Fig.7 The relationship between the amount of material and the amount of adsorption

3 结论

本文通过采用水热合成法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 复合材料,并对其做了表征。并以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 纳米复合材料为吸附剂吸附孔雀石绿,在最大吸收波长下用分光光度计进行测定吸附结果。研究振荡时长、溶液pH、材料用量等因素对该溶液的吸附效果。结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF-7}$ 复合材料吸附孔雀石绿溶液的最佳条件为:振荡时间是90 min,pH为3,吸附剂用量为4 mg。

参考文献

- [1] 施光明. ADC发泡剂生产中氯化母液的清洁回收工艺[J]. 氯碱工业, 2009, (6): 26-28.
Shi G M. Clean recovery process of chlorinated mother liquor in ADC foaming agent production [J]. Chlor-Alkali Industry, 2009, (6): 26-28 (in Chinese).
- [2] 李宁. 073孔雀石绿对健康的影响[J]. 国外医学(卫生学分册), 2005, (5): 262-264.

- Li N. 073 Malachite green's effect on health [J]. Foreign Medicine (Section of Hygiene), 2005, (5): 262-264 (in Chinese).
- [3] 徐红霞. 水产品中孔雀石绿的危害及控制措施[J]. 农村经济与科技, 2012, (12): 39-40.
- Xu H X. The harm and control measures of malachite green in aquatic products [J]. Rural Economy and Technology, 2012, (12): 39-40 (in Chinese).
- [4] 张毅. 浅析水产养殖禁用药物—孔雀石绿[J]. 黑龙江水产, 2011, (4): 28-30.
- Zhang Y. Analysis of the banned drugs in aquaculture-malachite green [J]. Heilongjiang Aquatic Products, 2011, (4): 28-30 (in Chinese).
- [5] Li S, Huo F. Metal-organic framework composites: From fundamentals to applications [J]. Nanoscale, 2015, 7(17): 7482-7501.
- [6] Zhu Q L, Xu Q. Metal-organic framework composites [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(16): 5468-5512.
- [7] Horiuchi Y, Toyao T, Saito M, et al. Visible-light-promoted photocatalytic hydrogen production by using an amino-functionalized Ti(IV) metal-organic framework [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(39): 20848-20853.
- [8] Li Z, Yin L. Sandwich-like reduced graphene oxide wrapped MOF-derived ZnCo_2O_4 -ZnO-Con nickel foam as anodes form high performance lithium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(43): 2156-21577.
- [9] Bradshaw D, Garai A, Huo J. Metal-organic framework growth at functional interfaces: Thin films and composites for diverse applications[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(6): 2344-2381.

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地2021年两期(总83、84期)

电镀技术、化验员、电镀废水治理学习班开学通知

中表协电镀分会第七次会员代表大会上为济南浩金表面技术有限公司颁发了《中国电镀教育培训基地》的资质证书,授予“‘中国电镀培训基地’济南基地”。在中表协电镀分会的直接领导下,与山东省及国内相关高校联合举办电镀技术、化验员、废水治理学习班,系统地讲解基础理论、新技术、新工艺。

一、招生对象及培养目标

初中以上文化水平、具有一定生产知识的技术骨干,通过学习掌握电镀基础知识,常用工艺,电镀液及电镀废水的治理、分析方法,镀层测试技术等,提高分析解决故障的能力,可进行电镀工艺、车间、废水处理站、化验室设计,推广清洁生产技术。

二、开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

开设《电镀化学基础》、《电化学与电镀原理》、《电镀工艺学》、《电镀液及电镀废水化学分析》、《电镀测试技术》、《镀层质量标准及检测方法》、《电镀废水治理》等7门课程。以课堂教学为主,理论联系实际,开设30~35个实验,进行生产实习;请专家进行讲座,并组织学员赴国内先进地区参观。学习期满经考试合格者,可颁发中国电镀协会结业证书;也可再次报名,根据考试者条件技能水平,经考核合格者,由机械工业职业技能鉴定指导中心颁发初、中、高、技师、高级技师五个等级职业能力认定证书,作为工作上岗的资格证明,协助推荐工作及赴外研修。

三、开学具体事项

1、学习时间:第83期2021年4月20日至5月21日,第84期2021年9月20日至10月21日,每期31天,五一节、国庆节前10天开学;(如在生产淡季或企业和个人需要,经协商,暑假6月至9月10日,寒假11月至次年4月10日,皆可举办学习班和个人培训,学习技术项目、时间、人数不限,费用等另行协商!)

2、学习费用:培训费(含实验费、资料费、参观费等)4800元(不含税),中途退学者不退。

3、食宿安排:食宿自理,由公司协助安排酒店,标准由各单位决定(食宿费一般每天120元左右,简易宿舍可洗澡每天20元)。

4、联系方式:联系人:济南市历城区唐冶中路2号楼4567号1508室(15层)

《济南浩金表面技术有限公司》石勇 石磊 石金生。

电话:(0531)88278889 手机:18660813836;13001715085;13006594941。

5、开学时间:第83期2021年4月20日全天报到,第84期2021年9月20日全天报到,当日晚开学并补课,次日正式上课。参加学习班者请于开学前15天电话(或微信)通知给联系人,以便安排学习资料、食宿。来校时请带1寸彩色免冠照片2张,参加国家机械工业职业技能鉴定指导中心职业资格证书考试者,发给相关文件,请在网上申请报名并带小二寸彩色免冠照片1张。

6、报到公交线路:①乘飞机 乘大巴济南长途汽车总站南站换乘69路至清联花园站下即到;②由济南火车西站(长途汽车西站)乘K910或BRT1至三孔桥站下,换乘69路至清联花园站下即到;③济南长途汽车总站南站乘69路至清联花园站下即到;④由济南火车站乘4路长途汽车总站南站下,换乘69路至清联花园站下即到。

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地
济南浩金表面技术有限公司