

# 金属有机框架材料 HKUST-1 吸附水中砷(V)的研究

余文婷, 罗明标\*, 杨亚宣, 张 慧

(东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013)

**摘要:**以均苯三甲酸为配体,与金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  自组装得到稳定的金属有机框架材料(HKUST-1),利用该材料吸附水体中的砷(V),并借助原子荧光光度计进行检测。结果表明,在  $\text{pH}=11$ 、振荡时间为 180 min 时,其最大吸附量  $Q_e=88.6 \text{ mg/g}$ ,经后期拟合,该反应符合拟二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型。该研究成果在一定程度上拓宽了金属有机框架材料的应用。

**关键词:**金属有机框架材料;HKUST-1;砷(V);吸附

中图分类号:O65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0107-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.022

## Study on adsorption of arsenic (V) from water over metal organic frame material HKUST-1

YU Wen-ting, LUO Ming-biao\*, YANG Ya-xuan, ZHANG Hui

(Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, College of Chemistry, Biology and Material Science, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** Stabilized metal organic framework material (HKUST-1) is obtained by self-assembly of metal ion  $\text{Cu}^{2+}$  with trimesic acid as ligand. Arsenic (V) in water is absorbed by this material, which is detected by atomic fluorescence spectrometer. The results show that the maximum adsorption amount of arsenic is  $88.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  when  $\text{pH}=11$  and time is 180 min. After fitting, it is found that the reaction accords with pseudo-secondary kinetics and Langmuir isotherm adsorption model. This research progress broadens the application range of metal organic framework materials on a certain basis.

**Key words:** metal organic frame material; HKUST-1; arsenic (V); adsorption

砷具有毒性和致癌性,其化合物会通过呼吸、食物等进入人体。当超过人体阈值时会引起慢性中毒,甚至会导致皮肤癌、肺癌等多种疾病<sup>[1-5]</sup>。环境中的砷主要来源于火山喷发、岩石矿化等自然作用,同时人类活动也会将砷排放到水体、土壤或者大气中,如开采、冶炼等。由于砷的高毒性,世界卫生组织已将其列为一类致癌物。因此,对砷的处理也越来越引起人们的关注。目前,水中砷的处理方法主要有氧化法、离子交换法、吸附法等。由于吸附法具有简单、可靠、易于操作等优点被广泛应用。常用的吸附剂有活性炭、二氧化钛、铁氧化物以及离子交换树脂<sup>[6-15]</sup>。传统的吸附材料在吸附过程中可能存在二次污染、不易回收、吸附效率低等缺陷。金属有机框架材料(MOFs)是当今比较热门的材料,因其具有比表面积大、孔径可控、易于回收等优点被很多研究者所青睐,广泛应用于气体分离、催化、吸附等领域<sup>[16-19]</sup>。

笔者以均苯三甲酸为配体,金属  $\text{Cu}^{2+}$  为中心,通过水热反应得到的稳定的金属有机框架材料(HKUST-1)来吸附水溶液中的砷(V),并用原子荧光光度计对其进行分析检测。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 仪器与试剂

AFS-8220 原子荧光光度计,北京吉天仪器有限公司生产;万分之一电子分析天平,上海奥豪斯公司生产;PHS-3C 酸度计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;ZWY-240 恒温培养振荡器,上海智城分析仪器制造有限公司生产;离心管(10、50 mL);马弗炉;聚四氟乙烯反应釜;离心管架;烧杯。

均苯三甲酸、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇、甲醇、三水硝酸铜、砷酸氢二钠、氢氧化钠、硼氢化钠、硫脲、抗坏血酸、5%盐酸溶液、5%硫酸溶液、去离子水。

收稿日期:2018-10-02;修回日期:2019-04-09

基金项目:国家自然科学基金(21761001)

作者简介:余文婷(1994-),女,硕士研究生,研究方向为分析化学,1574457394@qq.com;罗明标(1963-),男,博士,教授,研究方向为分析化学及环境污染研究,通讯联系人,luomingbiao\_ecut@126.com。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 实验相关溶液配置

**标准溶液:**称取 0.248 1 g 砷酸氢二钠,将其溶于 5% 硫酸溶液中,然后用 5% 硫酸溶液定容于 100 mL 容量瓶中,即得 1 000 mg/L 的 As(V) 溶液,后续溶液可在其基础上进行稀释。

**保护剂:**将 5% 硫脲与 5% 抗坏血酸 (V/V) 配制成一定体积的保护剂。

**还原剂:**将 0.5% 氢氧化钠溶于水中,待完全溶解后加入 2% 硼氢化钠,配制成一定体积的还原剂。

### 1.2.2 样品制备

**A 溶液:**0.335 g 均苯三甲酸溶解于 10 mL *n*(乙醇):*n*(DMF) = 1:1 的溶剂中。

**B 溶液:**0.682 g 三水硝酸铜溶于 5 mL 蒸馏水中。

将 A 溶液在超声下缓慢加入 B 溶液中,室温下搅拌 15 min,然后转移至反应釜中,在 100℃ 下水热反应 7 h,得到蓝色晶体。待其冷却后用 DMF 洗 3 次,再用甲醇浸洗数次,最后将样品置于 60℃ 烘箱中烘干即可。

### 1.2.3 吸附实验

在室温下,将 10 mg HKUST-1 投入 10 mL 已调 pH 的 As(V) 溶液中,在 300 r/min 的恒温培养振荡器中振荡适宜时间,继续进行稀释使其达到 AFS-8220 原子荧光光度计的测定范围并进行测定。控制 pH、振荡时间、初始浓度、温度等变量进行批次试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品表征

在特定的条件下通过水热法制备金属有机框架材料 HKUST-1<sup>[20-21]</sup>,取其粉末进行 XRD 分析,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,当  $2\theta$  小于  $10^\circ$  时,其特征衍射峰为 MOF 的特征峰,而 HKUST-1 的主衍射峰与文献中的报道一致,表明合成的 HKUST-1 晶型良好,可用于后续的吸附实验。

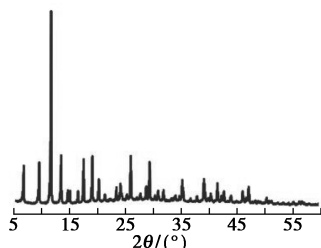


图 1 HKUST-1 的粉末衍射图谱

### 2.2 吸附酸度探究

酸度是影响吸附的重要因素,通过调节不同的 pH 进行吸附研究,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,当 pH = 11 时, HKUST-1 吸附 As(V) 的效果最好,吸附量可达 87.875 mg/g。

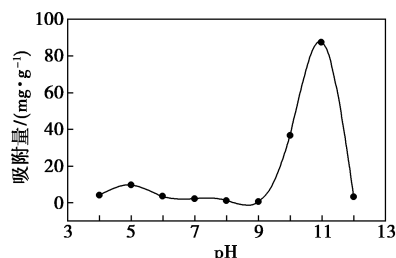


图 2 pH 对 HKUST-1 吸附 As(V) 的影响

### 2.3 吸附动力学

通过考察振荡时间对吸附的影响并借助式(1)、式(2)进行模拟,寻求更为恰当的吸附动力学模型。

拟一级动力学:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

拟二级动力学:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

式中: $t$  为反应时间, min;  $q_e$  为吸附平衡时吸附容量, mg/g;  $q_t$  为时间  $t$  时的吸附容量, mg/g;  $k_1$  为拟一级反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为拟二级反应速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

通过模拟及计算, HKUST-1 吸附 As(V) 的动力学曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出, HKUST-1 吸附 As(V) 更符合拟二级动力学, 其线性相关系数可达 0.998, 该结果在一定程度上揭示了动力学过程中, 吸附主要以化学吸附为主, HKUST-1 与 As(V) 溶液之间的作用主要通过离子交换或者共享电子而形成的化学键。其吸附量与 HKUST-1 的吸附位点有关。

在此基础上, 进一步模拟吸附过程的等温吸附模型, 即在一定温度、振荡时间及酸度条件下, 改变溶液的初始浓度进行吸附研究并进行拟合:

Langmuir 等温吸附模型:

$$c_e/q_e = c_e/q_m + 1/k_L q_m \quad (3)$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$\ln q_e = \ln k_F + (1/n) \ln c_e \quad (4)$$

式中: $c_e$  为吸附平衡时溶液中吸附质的质量浓度, mg/L;  $q_e$  为吸附平衡时吸附容量, mg/g;  $q_m$  为最大吸附容量, mg/g;  $k_L$  为与吸附有关的常数, L/mg;  $k_F$  为吸附常数, mg/g。

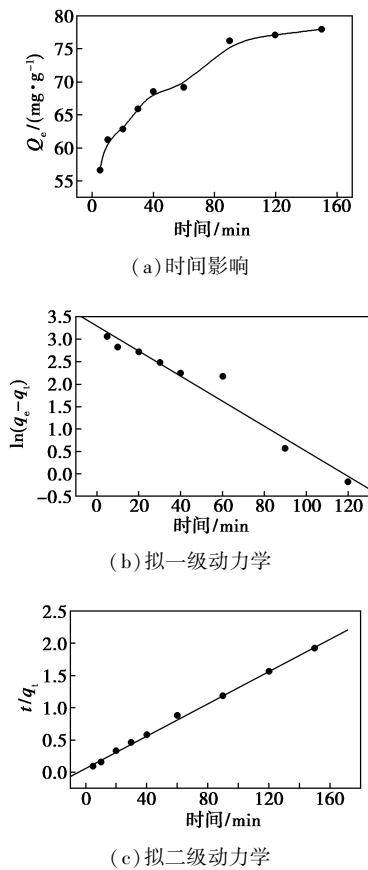


图3 HKUST-1 吸附过程中的时间影响及动力学模拟图

经计算,该实验更契合 Langmuir 等温吸附模型,其线性相关系数可达 0.96,吸附过程主要是以单层吸附为主。

### 2.4 吸附热力学

为了进一步解释吸附过程,还研究了吸附热力学过程,由式(5)、式(6)的计算模拟,得到吸附过程中的  $\Delta S^\circ$  和  $\Delta H^\circ$ , 然后根据两者之间与吉布斯自由能的关系,计算反应的吉布斯自由能,如表 1 所示。由表 1 可以看出,整个吸附过程是吸热反应,且在不同的温度下吉布斯自由能的变化都小于零,故该反应为自发反应,吸附过程以化学吸附为主。

$$\ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

式中: $\Delta S^\circ$ 为熵变, $J/(mol \cdot K)$ ;  $\Delta H^\circ$ 为焓变, $kJ/mol$ ;  $\Delta G^\circ$ 为吉布斯自由能, $kJ/mol$ ;  $T$ 为温度, $K$ ;  $R$ 为气体常数, $8.314 J/(mol \cdot K)$ ;  $K_d$ 为分配系数。

表1 HKUST-1 吸附 As(V) 的热力学参数

目标物	$\Delta H^\circ / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S^\circ / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$\Delta G^\circ / (kJ \cdot mol^{-1})$		
			298.15 K	308.15 K	318.15 K
As(V)	$3.62 \times 10^{-3}$	69.94	-20.85	-21.55	-22.25

### 2.5 吸附机理

为了更好地解释吸附机理,通过扫描电镜及红外光谱仪对吸附前后 HKUST-1 进行分析,结果分别如图 4、图 5 所示。由图 4 可以看出,吸附前金属有机框架 HKUST-1 表面光洁,且能谱图上也明显地看到各元素。吸附后,材料表面不再光洁,且能谱图上很明显地有 As 的出现,表明 HKUST-1 确实在表面吸附了 As。由图 5 可以看出, $3\ 000 \sim 3\ 200\ cm^{-1}$ 处为羟基伸缩振动峰, $1\ 650\ cm^{-1}$ 处为羧基  $C=O$  吸收振动峰,吸附前后变化最大的是  $815\ cm^{-1}$ 处,这是由于吸附过程中形成了  $Cu-O-As$  导致峰型凸显。

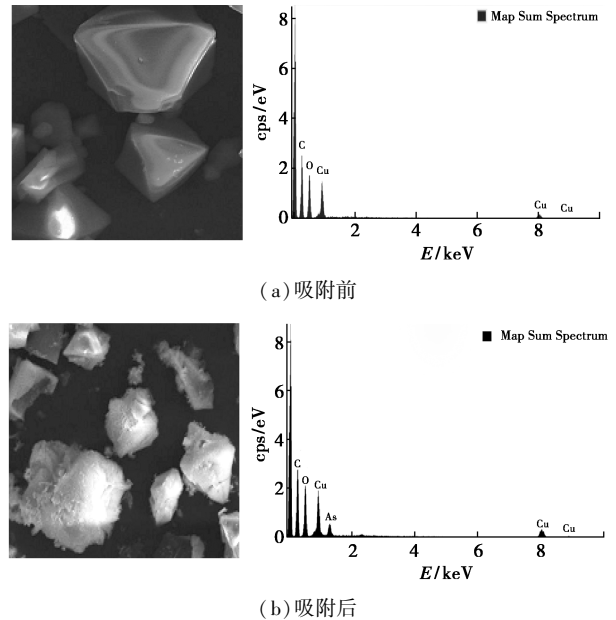


图4 吸附前后 HKUST-1 的扫描电镜及能谱图

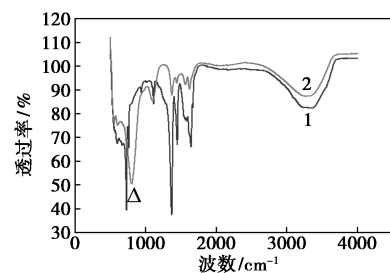


图5 吸附前后 HKUST-1 的红外光谱图

### 3 结论

利用金属有机框架材料 HKUST-1 吸附水溶液中的 As(V), 结果表明,在  $pH = 11$ 、振荡时间为 180 min 时,其最大吸附量可达  $88.6\ mg/g$ 。通过计算拟合,该实验符合拟二级动力学及 Langmuir 等温

吸附模型,在热力学探究中发现其  $\Delta G < 0$ ,表明反应是自发进行的,多为单层化学吸附。通过电镜及红外分析表明,吸附过程中形成了 Cu—O—As 键,将 As(V) 吸附于材料上,这一结果拓宽了金属有机框架材料的应用领域,也为很好地处理水溶液中的砷提供技术指导。

### 参考文献

- [1] Karagas M R, Gossai A, Pierce B, *et al.* Drinking water arsenic contamination, Skin Lesions, and Malignancies: Systematic review of the global evidence[J]. *Curr Environ Health Rep*, 2015, 2(1): 52-68.
- [2] 马文静, 阎莉, 张建锋. 二氧化钛对地下水中砷硅的吸附及再生回用[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1241-1247.
- [3] Azimi A, Azari A, Rezakazemi M, *et al.* Removal of heavy metals from industrial wastewaters: A review [J]. *ChemBioeng Reviews*, 2017, 4(1): 37-59.
- [4] Xu F, Hu J, Zhang J, *et al.* Nanomaterials in speciation analysis of mercury, arsenic, selenium, and chromium by analytical atomic/molecular spectrometry [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2017, (2): 00-00.
- [5] Meng F, Yang B, Wang B, *et al.* Novel dendrimer-like magnetic biosorbent based on modified orange peel waste: Adsorption-reduction behavior of arsenic[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11).
- [6] 李聪, 钟溢健, 解庆林, 等. 不同吸附材料处理水中砷的效应分析[J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 21-25.
- [7] 李昱秀, 张焕祯, 李海燕. 负载铁氧化物吸附剂水处理除砷研究进展[J]. *水处理技术*, 2017, 43(7): 5-11.
- [8] 屈建国, 周宁玉, 谢朝新, 等. 改性活性炭除砷研究进展[J]. *当代化工*, 2017, 46(7): 1458-1461.
- [9] Yao S H, Ma X C, Wang B Y, *et al.* Adsorption removal of arsenic from aqueous solutions by chemically modified wheat bran[J]. *Journal of Shen Yang University of Chemical Technology*, 2018, 32(2): 97-105.
- [10] 曾辉平, 尹灿, 李冬, 等. 基于铁锰泥的除砷吸附剂性能比较及吸附机理[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(9): 3373-3379.
- [11] 赵纪舒, 赵寅捷, 耿丽平, 等. 芦根表面铁氧化物对水体中五价砷吸附性能的研究[J]. *中国农学通报*, 2017, 33(5): 66-71.
- [12] 梁美娜, 王敦球, 朱义年, 等. 羟基磷灰石/蔗渣炭复合吸附剂的制备及其对 As(V) 的吸附机理[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(4): 607-614.
- [13] 朱瑾. 铁锰氧化物/石墨烯复合材料对水中砷的吸附性能及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [14] 张涛, 梁美娜, 王敦球, 等. 蔗渣炭-镁铁双金属氧化物吸附剂对水中 As(V) 的吸附研究[J]. *水处理技术*, 2018, 40(8): 896-901.
- [15] 梁美娜, 王敦球, 朱义年, 等. 蔗渣炭/氧化铁复合吸附剂的制备及其吸附 As(V) 的机理[J]. *桂林理工大学学报*, 2016, 36(4): 754-764.
- [16] 高迪, 王艳玲, 张扬. MOFs 处理水中重金属污染的研究进展[J]. *辽宁化工*, 2017, 46(2): 177-179.
- [17] 周维娜. 金属有机框架材料吸附痕量  $Hg^{2+}$  研究[D]. 上海: 东华理工大学, 2015.
- [18] 马小亮, 李杰, 李凤亭. 类沸石金属有机框架材料吸附去除饮用水中微量砷的研究[J]. *绿色科技*, 2018, (2): 25-27.
- [19] 姜妹伊. 噻吩羧酸类金属-有机框架材料的设计合成及其汞离子吸附性能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2018.
- [20] Xu Z P, Stevenson G, Lu C Q, *et al.* Dispersion and size control of layered double hydroxide nanoparticles in aqueous solutions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(34): 16923-16929.
- [21] 韩素英, 韩新华, 曹运祥, 等. 金属有机框架材料 HKUST-1 吸附分离  $CH_4/N_2$  性能研究[J]. *石油炼制与化工*, 2018, 49(5): 43-48. ■

### 赢创重组其聚酰胺业务

赢创正在重组其高性能聚合物业务线旗下的聚酰胺业务。

公司已着手建造一个全新的聚酰胺 12 (PA 12) 一体化生产装置,并扩大其在德国马尔化工园区内透明聚酰胺的生产。上述举措将帮助赢创进一步聚焦高性能材料领域,服务极具潜力的汽车、石油和天然气、3D 打印和光学行业等增长市场。作为重组计划的一部分,赢创将完全关闭在威滕基地的聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 业务。

#### 专注特种材料

赢创在德国投资约 4 亿欧元,将其 PA 12 的总产能提高 50% 以上。该项目将扩大位于德国北威州马尔化工园区现有的 PA 12 产能,并生产其前体。该一体化生产装置计划于 2021 年上半年投入使用。

与此同时,赢创还将扩大在马尔化工园区透明聚酰胺的生产,计划于 2020 年第一季度完成。这将使赢创的

高性能材料的总体产能翻倍。

作为重组的一部分,赢创还将于 2020 年第一季度末停止在威滕基地生产和销售聚邻苯二甲酰胺。相关员工将从 PPA 工厂转移到马尔化工园区,在新的 PA 12 生产工厂工作。

目前,赢创的威滕基地占地 16 公顷,拥有近 300 名员工。该基地建有多个有机物生产设施,是油漆、涂料和粘合剂行业的主要原材料生产基地之一。2018 年,赢创在威滕基地新建的特种共聚酯生产工厂已投产。

#### 生物基聚合物完善现有聚酰胺产品组合

名为 Terra 的系列生物基聚合物将继续保留在赢创目前重组的高性能聚合物系列之中。

赢创在开发和制造高性能塑料方面拥有 50 多年的经验。公司全面的产品组合几乎涵盖所有工业应用领域。

(王哲)