

ZIF-67/CS 对阳离子染料孔雀石绿的吸附性能研究

娄杰^{1*}, 付秋平¹, 余磊², 云驰¹, 李霜颖¹, 罗丹¹, 李茂海¹

(1. 贵阳学院材料科学与工程学院, 贵州 贵阳 550005;

2. 贵阳学院教学设备及实验管理中心, 贵州 贵阳 550005)

摘要:针对传统吸附剂与水相分离困难的问题,设计并制备了一种环境友好、成本低廉的壳聚糖复合材料 ZIF-67/CS。针对吸附剂对孔雀石绿(MG)污染物的吸附性能,考察了污染物浓度、接触时间、吸附剂用量、pH 和离子强度对其吸附性能的影响。利用 XRD、SEM、FT-IR、TG 等对其结构、形貌及热稳定性进行了表征。结果表明,在吸附实验中,303.15 K 时 ZIF-67/CS 对 MG 的吸附等温线符合 Temkin 等温吸附模型;吸附动力学拟合结果表明,ZIF-67/CS 对 MG 的吸附行为符合拟二级吸附动力学模型;吸附热力学结果表明吸附过程是自发的、吸热的。ZIF-67/CS 对 MG 的吸附是一个复杂的化学吸附过程,主要由速率决定。

关键词: ZIF-67/CS; ZIF-67; 壳聚糖; 孔雀石绿; 吸附

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)06-0168-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.033

Adsorption of malachite green cationic dye by ZIF-67/CS

LOU Jie^{1*}, FU Qiu-ping¹, YU Lei², YUN Chi¹, LI Shuang-ying¹, LUO Dan¹, LI Mao-hai¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China;

2. Teaching Equipment and Laboratory Management Center, Guiyang University, Guiyang 550005, China)

Abstract: ZIF-67/CS, an environmentally friendly low-cost chitosan-based composite, is designed and prepared in order to solve the problem that traditional adsorbents are difficult to separate from water phase. The impacts of pollutant concentration, contact time, adsorbent dosage, pH and ionic strength on the adsorption performance of ZIF-67/CS adsorbent for malachite green pollutants are investigated. The structure, morphology and thermal stability of ZIF-67/CS adsorbent are characterized by means of XRD, SEM, FT-IR and TG. It is shown that in the adsorption experiment, the adsorption isotherm of malachite green by ZIF-67/CS at 303.15 K conforms to the Temkin isothermal adsorption model. It is indicated by the adsorption kinetic fitting results that the adsorption behavior of malachite green by ZIF-67/CS conforms to the pseudo second-order adsorption kinetic model. It is verified from adsorption thermodynamics results that the adsorption process is spontaneous and heat-absorbing. Therefore, the adsorption of malachite green by ZIF-67/CS is a complex chemical adsorption process, which is mainly determined by the speed.

Key words: ZIF-67/CS; ZIF-67; chitosan; malachite green; adsorption

染料的低生物降解性和杂环结构特殊性阻止了其在工业废水处理系统中的有效生物降解,其毒性给所有生物都带来了一定的健康威胁^[1-2]。孔雀石绿(Malachite Green, MG)是一种阳离子染料,由于其细胞毒性特征和抗寄生虫特性,使 MG 在水产养殖、食品和化学工业中得到广泛应用^[3-4]。然而,环境中的阳离子染料有毒、致癌,诱变可引起肝脏、大脑和中枢神经系统功能障碍等健康问题。因此,在排放到环境之前去除废水中的染料是必要的。目前开发了一系列去除废水中 MG 污染物的方法,包

括生物转化、吸附、混凝沉淀、膜技术、高级氧化^[4-6]。吸附法效率高、操作简单、价廉、适用性强,被认为是目前最有前途的去除废水中 MG 的方法之一^[7]。

近年来,金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs)作为新一代吸附剂,由于其孔径可调和比表面积大而引起了人们的关注,在吸附水中污染物的应用中成为研究热点。然而,MOFs 材料在水溶液中不易回收、易造成二次污染的缺点导致其应用受限^[8]。壳聚糖(Chitosan, CS)因其易于化学改性和

收稿日期:2023-09-08;修回日期:2024-03-30

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(202110976014);贵州省普通高等学校青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2022]004);贵阳市科技局贵阳学院专项资金项目(GYU-KY-(2024));贵州省教育厅 2023 年度自然科学研究项目(黔教技[2023]082 号);贵州省生态环境中优势农产品残留农药降解关键技术研究重点实验室项目(黔教合 KY 字(2018)005)

作者简介:娄杰(1988-),女,硕士,高级实验师,主要研究方向为环境功能材料,通讯联系人,1808641679@qq.com。

化学稳定性好而成为生物质基吸附剂的典型代表,是一种天然多糖的衍生物,存在于昆虫、螃蟹、虾和龙虾的外骨骼和其他无脊椎动物的内部结构中,且结构中具有氨基($-\text{NH}_2$)和羟基($-\text{OH}$)基团,是消除有毒污染物的潜在吸附材料^[9]。通常通过交联^[10-11]、接枝^[12]、引入磁性材料^[13]和纳米材料^[14]等方式进行改性,广泛应用于各种废水的处理。

笔者采用原位生长法制备了壳聚糖复合材料 ZIF-67/CS,研究其用来吸附去除染料废水中的孔雀石绿,考察了初始浓度、接触时间、吸附剂用量、pH 和离子强度等对吸附性能的影响,建立 ZIF-67/CS 吸附过程的动力学、等温线和热力学模型。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

主要试剂:乙酸钴·四水($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、2-二甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$)、壳聚糖、甲醇(CH_3OH)、乙酸(CH_3COOH)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司和天津市富宇精细化工有限公司生产;吸附物、孔雀石绿($\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{12}$,最大吸光度的波长 617 nm),上海麦克林生化科技有限公司生产;实验用水为去离子水。

利用 ZEISS 公司生产的 SIGMAHD 型场发射扫描电子显微镜研究样品的表面形貌和晶体结构。利用日本理学 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)分析晶体的结构,以 $\text{Cu}-\text{k}\alpha$ 作为波长源辐射,扫描范围为 $5 \sim 60^\circ$ 。

1.2 ZIF-67/CS 的制备

ZIF-67/CS 的合成参照文献[15]中所述的方法并进行优化。将 3.0 g 壳聚糖和 1.416 2 g 醋酸钴溶解于 100 mL 醋酸溶液(2.0%)中,在恒温 60°C 的条件下搅拌 2 h,用胶头滴管取其溶液滴入浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液中。静置等待 60 min 后,取出 CS/Co^{2+} 微球,用去离子水洗涤除去多余的 NaOH (洗涤 3 次),然后将 CS/Co^{2+} 微球加入含 3.940 8 g 2-甲基咪唑的 100 mL 甲醇溶液中搅拌 12 h。将所得 ZIF-67/CS 凝胶复合微球用超纯水将凝胶球洗涤至中性,放入冰箱中冷冻,再放入冷冻干燥机中进行冷冻干燥。

1.3 批量实验

所有吸附实验在固定温度的水浴摇床下进行。振荡器转速为 180 r/min,振荡器内部环境黑暗。所有吸附实验均在达到吸附时间后用高速离心机离

心,以减少误差。最后用紫外-可见分光光度计(UV-6100)测定上清液,MG 波长为 617 nm。其中,某时刻吸附量、平衡吸附量、去除率的计算式分别为:

$$q_t = [(c_0 - c_t) \times v] / m \quad (1)$$

$$q_e = [(c_0 - c_e) \times v] / m \quad (2)$$

$$R = [(c_0 - c_e) / c_0] \times 100\% \quad (3)$$

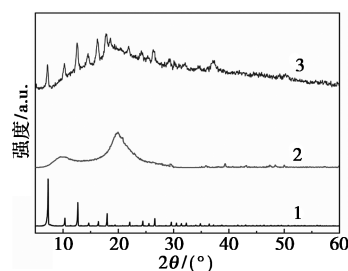
其中: q_t 为 t 时刻 ZIF-67/CS 吸附的 MG 量,mg/g; c_0 为废水中 MG 的初始质量浓度,mg/L; c_t 、 c_e 分别为 t 时刻和平衡时废水中残留 MG 的质量浓度,mg/L; v 为废水溶液体积,L。

2 结果与讨论

2.1 ZIF-67/CS 和 CS 的表征

2.1.1 XRD 分析

ZIF-67、CS 和 ZIF-67/CS 的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,ZIF-67 的 XRD 衍射峰较强,与参考文献[16]中报道的结果一致;CS 的 XRD 衍射峰较弱,2 个主要的宽峰是 CS 的特征衍射峰^[17];合成的 ZIF-67/CS 与 ZIF-67 和 CS 相关的尖锐峰均出现,由于引入 ZIF-67 并在 CS 上部分接枝,同时衍射峰发生偏移,交联降低了壳聚糖链段的自由度,从而降低了链段的规整性,导致结晶度降低^[18],说明成功制备了 ZIF-67/CS。



1—ZIF-67;2—CS;3—ZIF-67/CS

图 1 ZIF-67/CS、CS、ZIF-67 的 XRD 图

2.1.2 扫描电子显微镜分析

CS 和 ZIF-67/CS 的扫描电镜图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,壳聚糖呈层状结构、光滑扁平。从图 2(b)中可以看出,ZIF-67 颗粒在壳聚糖中呈均匀分布,壳聚糖变得粗糙并包裹着 ZIF-67,这些形态变化证实了 ZIF-67 的成功引入,并通过与 CS 交联形成了稳定的网络结构^[19]。层状结构加上粗糙的孔壁会产生更多的比表面积,使 MG 能在 ZIF-67/CS 的活性组分方向富集,从而提高染料吸附的有效性。

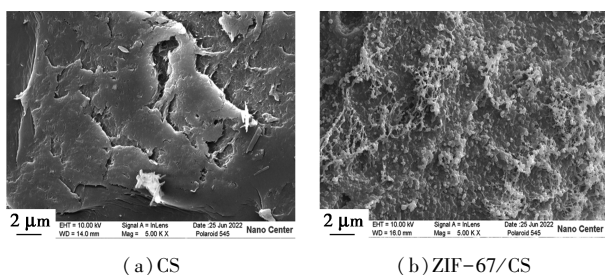
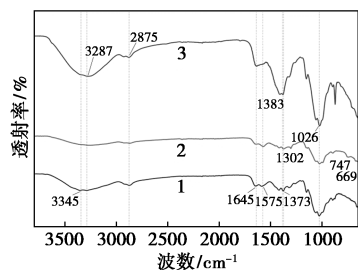


图 2 CS 和 ZIF-67/CS 的扫描电镜图

2.1.3 FT-IR 分析

CS、ZIF-67/CS 和 ZIF-67/CS-MG 的 FT-IR 光谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在 $3\ 345\ \text{cm}^{-1}$ 处的宽峰归因于 O—H 和 N—H 的拉伸振动,在 $2\ 875\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰归因于 C—H 的拉伸振动。在 $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰可归因于酰胺—CONH—的 C—O 伸缩振动峰。在 $1\ 575\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 373\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰分别与 N—H 和 $\text{CH}_2\text{—OH}$ 的弯曲振动有关,在 $1\ 026\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰值与 CS 中糖苷键的 C—O—C 弯曲振动有关^[20]。根据 ZIF-67/CS 的 FT-IR 光谱,ZIF-67 出现在 $1\ 350\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰可归因于咪唑环的伸缩振动。在 $1\ 302\ \text{cm}^{-1}$ 处为咪唑环的面内弯曲振动,而在 $747,669\ \text{cm}^{-1}$ 处的 2 个峰是由咪唑环的面外弯曲振动引起的^[21],ZIF-67 和 CS 的特征峰同时出现在 FT-IR 光谱中。因此,证实了 ZIF-67/CS 的成功合成。吸附 MG 后—OH 的伸缩振动从 $3\ 345\ \text{cm}^{-1}$ 移动到 $3\ 287\ \text{cm}^{-1}$,说明—OH 在吸附 MG 后存在相互作用,这是—OH 与 MG 分子之间的氢键作用所致^[22]。同时,N—H 的伸缩振动从 $1\ 373\ \text{cm}^{-1}$ 向 $1\ 383\ \text{cm}^{-1}$ 发生轻微位移,这是由于 ZIF-67/CS 结构中—NH₂ 基团之间的氢键作用所致^[23]。



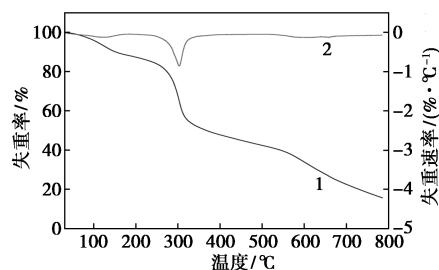
1—CS;2—ZIF-67CS;3—ZIF-67/CS-MG

图 3 ZIF-67/CS 吸附前后的 FT-IR 图

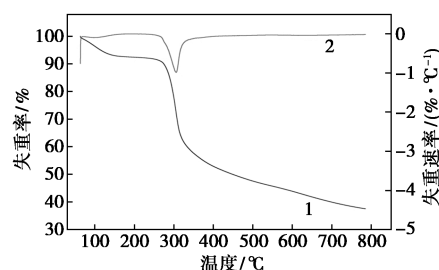
2.1.4 TG/DTG 分析

利用热重分析研究了 ZIF-67/CS 复合微球及吸附 MG 后的热稳定性。ZIF-67/CS 和 ZIF-67/CS-MG 的 TG 和 DTG 曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在温度范围为 $25\sim 125\text{℃}$ 时,ZIF-67/CS

的质量损失较小,这是由于壳聚糖内部水分的消除;其次,在 $300\sim 800\text{℃}$ 范围内,ZIF-67/CS 内部结构的稳定性、官能团的大小和分解结合键的强度依次出现了显著的质量损失^[24]。DTG 曲线上的峰值分别出现在 $124.5, 303.4\text{℃}$ 和 581.9℃ ,ZIF-67/CS 的最终残留量约为 15.7% 。在吸附了 MG 染料后,ZIF-67/CS 复合微球的热稳定性崩溃,主要的热分解阶段 $264\sim 328\text{℃}$ 的失重率约为 30% ,DTG 曲线上的峰值分别出现在 103.7℃ 和 306.6℃ ,ZIF-67/CS-MG 的最终残留量约为 36.7% ,这是由于在吸附过程中消耗了不同的官能团,减弱了 ZIF-67/CS 复合微球前驱体之间的静电吸引作用^[25]。



(a) ZIF-67/CS



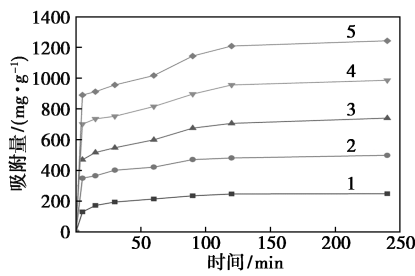
(b) ZIF-67/CS-MG

1—TG;2—DTG

图 4 ZIF-67/CS 和 ZIF-67/CS-MG 的 TG 和 DTG 曲线

2.2 初始浓度及接触时间的影响

接触时间和孔雀石绿(MG)质量浓度对吸附的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出,ZIF-67/CS 对 MG 的吸附量随着 MG 的初始质量浓度的增大而增大,也随着接触时间的延长而增大;吸附能力在初始 5 min 内迅速增加,这是因 ZIF-67/CS 吸附位点较为丰富,低质量浓度的 MG 在 30 min 内达到吸附平衡的 78.3% ,随着吸附位点的减少,吸附过程缓慢上升,直到在 120 min 左右达到吸附平衡;在吸附条件初始质量浓度为 $500\ \text{mg/L}$ 、溶液体积为 $25\ \text{mL}$ 、振荡温度为 30℃ 时,ZIF-67/CS 对 MG 的吸附在 120 min 时达到平衡,吸附量达到 $1241.81\ \text{mg/g}$,去除率达到 99.34% 。

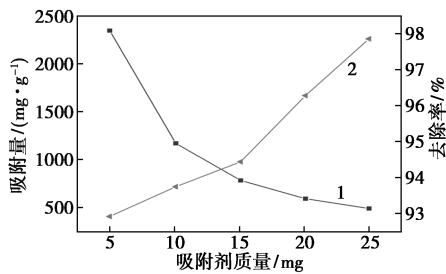


1—100 mg/L; 2—200 mg/L; 3—300 mg/L;
4—400 mg/L; 5—500 mg/L

图5 接触时间和孔雀石绿(MG)质量浓度对吸附能力的影响

2.3 吸附剂质量的影响

吸附剂 ZIF-67/CS 的投加质量对孔雀石绿吸附效果和去除率的影响如图 6 所示。由图 6 可知,当投加质量从 5 mg 增加到 25 mg,去除率由 92.91% 增至 97.85%,这是因为随着吸附剂质量的增加,可获得更多的吸附位点;而吸附量从 2 343.58 mg/g 降至 489.28 mg/g,原因是增加的吸附位点发生了聚集和重叠,同时由于孔雀石绿的初始质量浓度一定时,吸附位点不能够完全被占据,导致单位位点吸附孔雀石绿的数量下降。综上考虑,选择吸附剂质量为 10 mg。



1—吸附量; 2—去除率

图6 吸附剂 ZIF-67/CS 的投入质量对孔雀石绿吸附效果和去除率的影响

2.4 pH 对孔雀石绿吸附性能的影响

在初始质量浓度为 500 mg/L 的孔雀石绿溶液中,考察了 pH 对 ZIF-67/CS 吸附孔雀石绿的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可知,随着 pH 的增加,水溶液中孔雀石绿的吸附量逐渐增加。在酸性条件下,ZIF-67/CS 凝胶中的胺基被质子化,使材料表面带正电荷,孔雀石绿在水溶液中也表现出正电荷,他们之间产生静电排斥使吸附量下降^[18]。当溶液向碱性环境转变时,胺基的质子化程度减弱,从而降低了孔雀石绿的排斥作用,在氢键和静电作用下,ZIF-67/CS 对孔雀石绿的吸附增加。

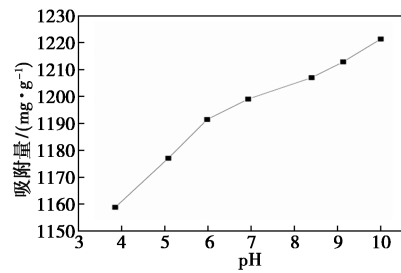


图7 pH对孔雀石绿(MG)吸附的影响

2.5 离子强度对吸附性能的影响

工业废水中普遍存在的盐会影响 ZIF-67/CS 的吸附能力^[19],此外,盐的存在也会导致离子强度的变化。因此,通过在 MG 溶液中加入 2 种常见盐 (NaCl 和 KCl) 来考察盐对吸附性能的影响,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,当 MG 溶液中存在 NaCl、KCl 时,吸附量均略有下降,即使 NaCl 的浓度从 0.001 mol/L 上升到 0.1 mol/L,吸附量的变化只有 50 mg/g 左右。当 KCl 浓度从 0.001 mol/L 上升到 0.1 mol/L,吸附量的变化也只有 100 mg/g 左右。2 种盐得到类似的结果,说明盐对 ZIF-67/CS 吸附的影响在一定浓度范围内不显著,且没有明显的阻碍或促进 MG 在 ZIF-67/CS 上吸附。

表1 离子强度对孔雀石绿(MG)吸附的影响

离子浓度	Na ⁺ 浓度/(mol·L ⁻¹)					
	0	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
吸附量/(mg·g ⁻¹)	1209.68	1191.66	1190.93	1172.34	1161.34	1149.30
离子浓度	K ⁺ 浓度/(mol·L ⁻¹)					
	0	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
吸附量/(mg·g ⁻¹)	1209.68	1159.00	1126.76	1114.69	1107.41	1065.32

2.6 吸附等温线

吸附等温线是描述吸附质/吸附剂达到平衡状态时系统行为的数学模型,反映 ZIF-67/CS 凝胶球与 MG 的相互作用。在 ZIF-67/CS 质量为 10 mg、混合时间为 240 min、初始 MG 质量浓度为 100~500 mg/L 的条件下进行批量实验获得平衡数据。为了进一步确定吸附机理,采用 Langmuir、Freundlich 和 Tempkin 方程解释了吸附过程^[26-29]。3 种等温模型的线性表达式如下^[30-32]:

Langmuir 模型:

$$c_e/q_e = 1/(k_L q_m) + c_e/q_m$$

Freundlich 模型:

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

Tempkin 模型:

$$q_e = (R_T/B_T) \ln A_T + (R_T/B_T) c_e$$

式中: k_L 为 Langmuir 常数; k_F 和 n 分别为与吸附能力和吸附强度有关的 Freundlich 常数; A_T 为 Tempkin 的结合常数; B_T 为吸附热; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

表 2 等温线方程的拟合参数

初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线			Tempkin 等温线			
	C_0	q_L	k_L	R^2	$1/n$	k_f	R^2	A_T	B_T	R^2
500		2500	0.2857	0.9212	0.7793	552.35	0.9695	3.7754	487.51	0.9929

2.7 吸附动力学

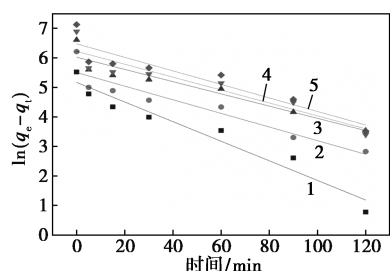
通过动力学实验评价了在时间影响下 ZIF-67/CS 对 MG 的吸附速率。通过接触时间和孔雀石绿 (MG) 质量浓度的影响, 可以看出吸附剂在吸附初始阶段活性位点为空, 提供了丰富的吸附位点; 随着吸附位点的减少, 吸附过程缓慢走向平衡, 在 120 min 时最大吸附量达到 1 241.81 mg/g。为了进一步研究吸附过程, 拟一级动力学、拟二级动力学用于动力学分析, 其线性方程为^[33]:

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

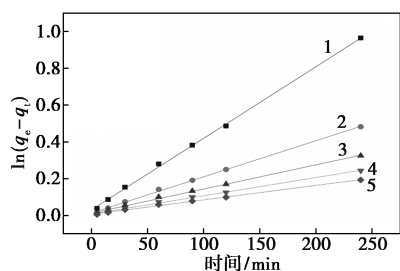
$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$$

式中: k_1 为拟一级动力学模型速率常数, min⁻¹; k_2 为拟二级动力学模型的速率常数, g/(mg·min)。

ZIF-67/CS 吸附 MG 的拟一级和拟二级动力学线性拟合图及相应的拟合参数分别如图 8 和表 3 所



(a) 拟一级动力学模型



(b) 拟二级动力学模型

1—100 mg/L; 2—200 mg/L; 3—300 mg/L;
4—400 mg/L; 5—500 mg/L

图 8 不同孔雀石绿 (MG) 离子质量浓度下 ZIF-67/CS 吸附 MG 的动力学拟合曲线

等温线方程的拟合参数如表 2 所示。采用相关系数 R^2 确定最佳等温吸附模型。通过对比 3 个模型拟合的相关系数 R^2 可知, ZIF-67/CS 对孔雀石绿染料的吸附过程更符合 Temkin 等温吸附模型, 说明 ZIF-67/CS 的吸附主要是吸附剂之间的相互作用, 其吸附热的趋势是线性的。

表 3 ZIF-67/CS 吸附 MG 动力学相关系数

初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	拟一级动力学			拟二级动力学		
	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
100	175.35	0.0332	0.9457	256.4102	0.0004954	0.9991
200	245.03	0.0231	0.8871	500.0000	0.0002962	0.9986
300	411.66	0.0207	0.9028	769.2307	0.0001362	0.9973
400	502.25	0.0219	0.8620	1000.0000	0.0001250	0.9975
500	647.16	0.0229	0.8721	1250.0000	0.0001015	0.9974

示。从图 8、表 3 中可以看出, 拟二级模型的相关系数 (R^2 , 99% 以上) 大于拟一级模型的相关系数 (低于 95%)。此外, 拟二级模型拟合的 q_e 与实验得到的 q_e 更接近。因此, 吸附机理主要为化学吸附, 拟二级模型可以更好地描述 ZIF-67/CS 对 MG 的吸附过程。

2.8 吸附热力学

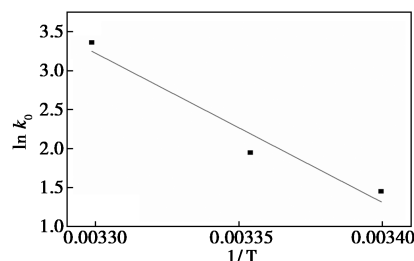
通过热力学分析进一步评价 MG 在 ZIF-67/CS 上吸附的可行性和能量变化, 结果如图 9 所示。利用公式计算 3 种不同温度下的 k_0 值。此外, 相关的热力学参数 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 的计算式分别为:

$$k_0 = (c_0 - c_e)/c_e$$

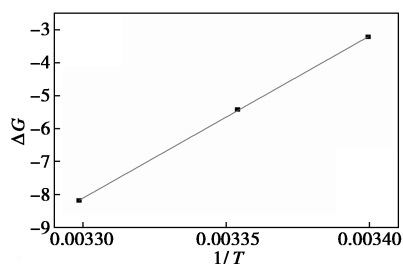
$$\ln k_0 = \Delta S/R - \Delta H/RT$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

式中: c_0 和 c_e 分别为初始 MG 浓度和平衡 MG 浓度; k_0 为平衡常数。



(a) 温度对 MG 吸附的影响



(b) ZIF-67@CS 对 MG 吸附的热力学拟合

图 9 温度对吸附效果的影响

ZIF-67/CS 吸附 MG 的吸附热力学参数如表 4 所示。

表 4 ZIF-67/CS 吸附 MG 热力学参数

初始质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	焓变 ΔH / ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	熵变 ΔS / [$\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$]	在不同温度下的吉布斯 自由能变 ΔG /($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)		
			294.15 K	298.15 K	303.15 K
500	159.1881	0.5521	-3.2216	-5.4302	-8.1908

从表 4 中可知,当 $\Delta H > 0$ 时是一个吸热过程。当 $\Delta G < 0$ 时,在一定的实验温度范围内该过程是自发的。因此,ZIF-67/CS 复合材料对孔雀石绿的吸附过程是自发的、吸热的。

2.9 可重用性研究

ZIF-67/CS 吸附 MG 后,用 0.5 mol/L 氢氧化钠对 ZIF-67/CS 进行脱附,然后用无水乙醇洗涤 3 次,在冷冻干燥机中干燥。4 次重复使用后的 MG 在 ZIF-67/CS 上的吸附量从 1 241.81 mg/g 下降到 889.71 mg/g,保持初始样品容量的 71% 左右。结果表明,ZIF-67/CS 具有可回收利用的吸附性能,详见图 10。

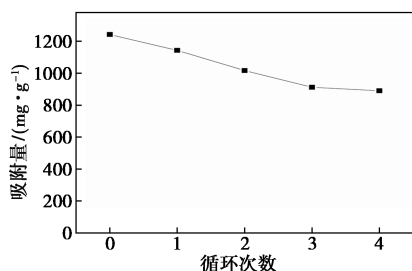


图 10 ZIF-67/CS 的循环性能

3 结论

(1) 吸附等温实验结果表明,在 30℃ 下,ZIF-67/CS 对孔雀石绿的最大吸附能力为 1241.81 mg/g,吸附等温线符合 Temkin 等温吸附模型。

(2) MG 在 ZIF-67/CS 上的吸附遵循伪二阶动

力学,过程速率主要通过多步骤控制实现,在 2 h 内达到最大吸附平衡,化学吸附是主要的吸附过程。热力学分析结果表明,MG 在 ZIF-67/CS 上的吸附是吸热和自发的。

(3) 经过 4 次循环后,吸附量保持在初始样品容量的 71% 左右,说明吸附剂具有良好的可重用性。这些特性使 ZIF-67/CS 成为一种去除水中 MG 的潜在吸附剂。

参考文献

- [1] Zhang F, Wei Z, Zhang W N, *et al.* Effective adsorption of malachite green using magnetic barium phosphate composite from aqueous solution[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2017, 182: 116-122.
- [2] Jing Z, Li Y, Zhang Y, *et al.* Enhanced methylene blue adsorption using zirconate alginate/graphene oxide/UiO-67 aerogel spheres: Synthesis, characterization, kinetic studies, and adsorption mechanisms[J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 238: 124044.
- [3] Mall I D, Srivastava V C, Agarwal N T K, *et al.* Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses [J]. *Colloid Surface A*, 2005, 264(1/3): 17-28.
- [4] Ghaedi M, Jah A H, Khodadoust S, *et al.* Cadmium telluride nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of sunset yellow[J]. *Spectrochim Acta A*, 2012, 90(5): 22-27.
- [5] Ye F, Xu B, Lu T, *et al.* Theoretical study on adsorption properties of methyl methacrylate and its molecular chain within metal-organic frameworks[J]. *J Phys Org Chem*, 2017, 31(4): e3786.
- [6] Karthikeyan S, Gupta VK, Boopathy R, *et al.* A new approach for the degradation of high concentration of aromatic amine by heterocatalytic Fenton oxidation: Kinetic and spectroscopic studies[J]. *J Mol Liq*, 173(2012): 153-163.
- [7] 蒋绍阶,王洪武.磁性金属有机骨架 Fe_3O_4 @ZIF-8 的制备及对偶氮染料刚果红的高效吸附[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2347-2356.
- [8] Wang Y T, Dai X, Zhan Y X, *et al.* In situ growth of ZIF-8 nanoparticles on chitosan to form the hybrid nanocomposites for high-efficiency removal of Congo Red[J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 137: 77-86.
- [9] A-Maria C, Anton F, Denisa F, *et al.* Chitosan/graphene oxide nanocomposite membranes as adsorbents with applications in water purification[J]. *Materials*, 2020, 13(7): 1687.
- [10] Liu Q, Ji N, Xiong L, *et al.* Rapid gelling, self-healing, and fluorescence-responsive chitosan hydrogels formed by dynamic covalent crosslinking[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 246: 116586.
- [11] Xiong S, Sun W, Chen R, *et al.* Fluorescent dialdehyde-BODIPY chitosan hydrogel and its highly sensing ability to Cu^{2+} ion[J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 273: 118590.
- [12] Sun Y, Zhou S, Sun W, *et al.* Flocculation activity and evaluation of chitosan-based flocculant CMCTS-g-P(AM-CA) for heavy metal removal[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 241: 116737.

- [13] Jamali M, Akbari A. Facile fabrication of magnetic chitosan hydrogel beads and modified by interfacial polymerization method and study of adsorption of cationic/anionic dyes from aqueous solution [J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(3): 105175.
- [14] You J, Liu C, Feng X, *et al.* In situ synthesis of ZnS nanoparticles onto cellulose/chitosan sponge for adsorption-photocatalytic removal of Congo red [J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 288: 119332.
- [15] Fu Q P, Lou J, Yuan H, *et al.* In-situ grown ZIF-67@chitosan (ZIF-67@CS) for highly efficient removal of Pb(II) from water [J]. *J Solid State Chem*, 2022, 316: 123629.
- [16] Omer A M, El-Monaem E M, El-Latif Mona M, *et al.* Facile fabrication of novel magnetic ZIF-67 MOF@aminated chitosan composite beads for the adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solutions [J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 265: 118084.
- [17] El-Shahat M, Abdelhamid A E, Abdelhameed R M. Capture of iodide from wastewater by effective adsorptive membrane synthesized from MIL-125-NH₂ and cross-linked chitosan [J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 231: 115742.
- [18] Wan X, Rong Z, Zhu K, *et al.* Chitosan-based dual network composite hydrogel for efficient adsorption of methylene blue dye [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 222: 725-735.
- [19] Lin K, Chang H. Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water [J]. *Chemosphere*, 2015, 139: 624-631.
- [20] El-Shahat M, Abdelhamid A E, Abdelhameed R M, *et al.* Capture of iodide from wastewater by effective adsorptive membrane synthesized from MIL-125-NH₂ and cross-linked chitosan [J]. *Polym*, 2020, 231: 115742.
- [21] Anusuya N, Saranya J, Sounthari P, *et al.* Corrosion inhibition and adsorption behaviour of some bis-pyrimidine derivatives on mild steel in acidic medium [J]. *J Mol Liq*, 2017, 225: 406-417.
- [22] Asfaram A, Ghaedi M, Ghezalbash G R, *et al.* Application of experimental design and derivative spectrophotometry methods in optimization and analysis of biosorption of binary mixtures of basic dyes from aqueous solutions [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2017, 139: 219-227.
- [23] Alper O, Mehmet R K, Seçil D, *et al.* Adsorption of malachite green from aqueous solution using hydroxyethyl starch hydrogel improved by graphene oxide [J]. *J Polym Environ*, 2022, 30: 2928-2942.
- [24] Jing Zhenyu, Li Yanhui, Zhang Yang, *et al.* Enhanced methylene blue adsorption using zirconate alginate/graphene oxide/UiO-67 aerogel spheres; Synthesis, characterization, kinetic studies, and adsorption mechanisms [J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 238: 124044.
- [25] AbdElAziz A Nayl, Ahmed I Abd-Elhamid, Wael A A Arafa, *et al.* Chitosan-functionalized-graphene oxide (GO@CS) beads as an effective adsorbent to remove cationic dye from wastewater [J]. *Polymers*, 2022, 14: 4236.
- [26] Perreault F, Faria A F, Elimelech M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5861-5896.
- [27] Tong X, Zhang J, Chen Q. Zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide/magnetic chitosan nanocomposites for efficient removal of Congo red from aqueous solution [J]. *New J Chem*, 2021, 45: 19416.
- [28] Zhang X, Lin Q, Luo S, *et al.* Preparation of novel oxidized mesoporous carbon with excellent adsorption performance for removal of malachite green and lead ion [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 442: 322-331.
- [29] Ghasemi M, Mashhadi S, Asif M, *et al.* Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for Malachite green dye [J]. *J Mol Liq*, 2016, 213: 317-325.
- [30] Lou J, Fu Q P, Yu L, *et al.* Highly effective removal of Pb²⁺ from wastewater by nickel-based metal organic framework [J]. *J Solid State Chem*, 2022, 315: 123535.
- [31] Jiang M, Chen L, Niu N. Enhanced adsorption for malachite green by functionalized lignin magnetic composites; Optimization, performance and adsorption mechanism [J]. *J Mol Struct*, 2022, 1260: 132842.
- [32] 姜杰, 付秋平, 余磊, 等. MOF(Ni)-74 对废水中偶氮染料刚果红的吸附性能研究 [J]. *化学试剂*, 2021, 43(11): 1466-1472.
- [33] Fu Q P, Lou J, Shi D, *et al.* Adsorption and removal mechanism of Pb(II) by oxidized multi-walled carbon nanotubes [J]. *J Iran Chem Soc*, 2022, 19: 2883-2890. ■
- [27] Keita B, Girard F, Nadjo L, *et al.* Cyclic voltammetric evidence of facilitation of the reduction of nitrite by the presence of molybdenum in Fe- or Cu-substituted heteropolytungstates [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 508(1): 70-80.
- [28] Lee J, Kim S. Semiconducting properties of passive films formed on Fe-Cr alloys using capacitance measurements and cyclic voltammetry techniques [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 104(1): 98-104.
- [29] Mohammed-Ibrahim J. A review on NiFe-based electrocatalysts for efficient alkaline oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 448: 227375-227375.
- [30] Gong M, Dai H. A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts [J]. *Nano Research*, 2015, 8(1): 23-39.
- [31] Wang J, Guo Y, Liu B, *et al.* Detection and analysis of reactive oxygen species (ROS) generated by nano-sized TiO₂ powder under ultrasonic irradiation and application in sonocatalytic degradation of organic dyes [J]. *Ultrasonics- Sonochemistry*, 2010, 18(1): 177-183.
- [32] Roberto M, Samantha R, Novella B, *et al.* Fenton-dependent damage to carbohydrates; Free radical scavenging activity of some simple sugars [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(25): 7418-25.
- [33] Liang Z, Shen R, Ng H Y, *et al.* A review on 2D MoS₂ cocatalysts in photocatalytic H₂ production [J]. *Journal of Materials Science Technology*, 2020, 56 (prepublish): 89-121.
- [34] Li X, Zhu H. Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications [J]. *Journal of Materiomics*, 2015, 1(1): 33-44. ■

(上接第 167 页)