

UiO-66(Zr)对 As³⁺ 的吸附性能及吸附动力学研究

Study on adsorption kinetics and adsorptive property of UiO-66(Zr) for As³⁺

余 阳¹ 陈团伟¹ 甄文博¹
YU Yang¹ CHEN Tuan-wei¹ ZHEN Wen-bo¹
卢 菊¹ 张金梁¹ 康彬彬^{1,2}
LU Ju¹ ZHANG Jin-liang¹ KANG Bin-bin^{1,2}

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350002; 2. 福建生物工程职业技术学院, 福建 福州 350002)
(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China;
2. Fujian Bio-engineering Professional Technology Institute, Fuzhou, Fujian 350002, China)

摘要:采用新型金属有机骨架化合物(MOFs) UiO-66(Zr)为吸附剂,研究吸附时间、吸附温度、溶液 pH 对 As³⁺ 吸附效果的影响,并通过吸附等温线和吸附动力学的研究建立 As³⁺ 的吸附动力学模型。结果表明:溶液的 pH 值在比较宽的范围,UiO-66(Zr)新型材料对 As³⁺ 有较高的吸收率,最佳 pH 值为 6.0;初始浓度在 10~60 μg/L 时,UiO-66(Zr)表现出优异的吸附性能,吸附率均达到 99% 左右。通过吸附等温线和吸附动力学的研究,UiO-66(Zr)新型材料对 As³⁺ 的吸附过程在热力学上较符合 Langmuir 模型,属于单分子层吸附;同时,准二级动力学模型能很好地拟合吸附过程($R^2=1.000$)。因此,UiO-66(Zr)新型材料可作为 As³⁺ 吸附、分离和富集的良好吸附剂。

关键词:UiO-66(Zr); 无机砷; 吸附; 动力学

Abstract: In the present study, A new type metal organic framework (MOFs) UiO-66(Zr) was used as the adsorbent to study the influence on adsorption of As³⁺, including the adsorption time, temperature, and solution pH, and an adsorption kinetics model of As³⁺ was established through the researches on adsorption isotherm and adsorption kinetics. Our results showed that the new material UiO-66(Zr) has a high absorptivity for As³⁺ in wide-scope pH value solutions and the best pH value is 6.0. Excellent adsorptive property was found when using the solutions with the initial concentration ranging from 10 to 60 μg/L, and the UiO-66(Zr) adsorption rate can reach to about 99%. Researchs on adsorption isotherm and adsorption kinetics showed that the adsorption process of new material UiO-66

(Zr) for As³⁺ was consistent well with the Langmuir model in thermodynamics, a monolayer adsorption one. Meanwhile, pseudo-second order kinetic model could fit the adsorption process ($R^2=1.000$) very well. Thus, we supposed that the new material UiO-66(Zr) might be used as a good adsorbent for As³⁺ adsorption, separation and enrichment.

Keywords:UiO-66(Zr); inorganic; adsorption; kinetic model

砷(Arsenic, As)是一种毒性极强的类金属元素,在自然界中广泛存在^[1]。砷主要包含无机和有机两种存在形态,随着毒理学评价技术的发展,人们逐渐认识到砷元素在环境中的毒性效应并不取决于它的总量,而是取决于它存在的形态。以砷化合物的半致死量 LD₅₀ (mg/kg) 计,其毒性由大到小依次为: As^{III} (14) > As^V (20) > MMA^V (200~1 800) > DMA^V (200~2 600) > AsC(>6 500) > AsB(>10 000),砷元素与有机基团结合得越多,其毒性越小^[2]。因而一般认为无机砷化物的毒性大于有机砷化物,其中以三价的无机砷毒性最强。多个国家和地区的流行病学资料^[3]证实无机砷是人类致癌物,会引起典型的皮肤损害,其中最常见的是掌跖色素沉着和过度角化。而人体中砷主要源于饮食,如饮用水、海产品、谷类及粮食制品等。

基于砷对人体健康所产生的巨大危害,国内对食品中砷的限量标准均有所规定。中国 GB 2762—2012《食品中污染物限量》中规定了各种食品中总砷及无机砷的限量值,规定无机砷的限量为 0.20 mg/kg; NY 5073—2006《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》中则规定海水鱼中无机砷含量不得超过 0.50 mg/kg,其它水产品的无机砷含量不得超过 1.0 mg/kg。然而砷在食品中的含量很低,且食品的成分复杂,因此如何吸附富集三价的无机砷,成为分析检测砷的关键。近年来,金属有机骨架化合物(MOFs)材料由于具有多

基金项目:亚热带特色农产品保鲜加工与安全控制技术创新研究(编号:612014042)

作者简介:余阳,女,福建农林大学在读硕士研究生。
通讯作者:陈团伟(1982—),男,福建农林大学副教授,博士。
E-mail:chentuanwei2005@163.com

收稿日期:2016—04—25

孔结构和超大的比表面积,用作吸附剂引起了巨大的关注,其中 UiO 系列材料是这类新型稳定的 MOFs 材料之一。目前已在气体吸附,如 CO₂^[4-6];染料色素的吸附,如罗丹明 B^[7]、甲基橙^[8]等;水环境中的重金属吸附,如净化处理污水中的砷^[9]、脱除废水中的硝基苯^[10]等,以及催化^[11]等领域广泛应用。但是,将 UiO 系列材料独特的吸附性能应用于无机砷的分离富集,目前未见报道,因此,探索 UiO-66(Zr)新型材料对三价无机砷的吸附行为,对于分离富集三价无机砷有重要意义。

本试验拟通过 UiO-66(Zr)新型材料对三价无机砷吸附性能的研究,探讨其最佳的 pH 值、吸附方式及时间、吸附温度,建立吸附等温线和动力学模型,旨在为 UiO-66(Zr)新型材料在无机砷检测中的前处理操作提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

UiO-66(Zr)新型材料:参照文献[12]的方法制备;
亚砷酸根标准溶液(1.011 μmol/g):GBW08666,国家标准物质研究中心;

盐酸、磷酸、氢氧化钾、硼氢化钾:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

试验过程中所用的水均为 18.2 MΩ 去离子水。

1.1.2 主要仪器设备

场发射环境扫描电镜仪:S4800 型,日本日立公司;
XRD 衍射仪:XPert Pro MPD 型,荷兰 Philips 公司;
同步热重分析仪:STA449C 型,德国 Netzsch 公司;
傅立叶红外扫描仪:Nicolet670 型,美国 Waltham 公司;
比表面积和氮气微孔吸附仪:ASAP 2020 型,美国 Micromeritics 公司;

烘箱:DHG-9030A 型,上海一恒科学仪器有限公司;
双通道原子荧光光谱仪:AFS-3100 型,北京海光仪器有限公司;

pH 计:PB-10 型,北京赛多利斯仪器系统有限公司;
超声波清洗器:KQ-5200DE 型,昆山市超声仪器有限公司;

涡旋震荡器:MS3 型,德国 IKA 公司;
离心机:TGL120M 型,湖南湘仪实验室仪器有限公司;
电子分析天平:BS-124S 型,德国赛多利斯科学仪器北京有限公司。

1.2 方 法

1.2.1 标准曲线的绘制 将亚砷酸根标准溶液配制成浓度为 1 mg/L 标准贮备液,保存至棕色瓶中备用。使用 5%盐酸溶液,配制浓度分别为:10,20,40,60,80 μg/L 系列标准溶液。采用 HG-AFS 并以 5%的盐酸作为载流、20 g/L 硼氢化钾溶液为还原剂,测量标准系列曲线的荧光值并绘制标准曲线。仪器工作参数设置:负高压 240 V,总电流 50 mA,载气流量 400 mL/min,屏蔽气流量 900 mL/min,读数时间 16 s,延迟时间 1 s,测量方法 Std. Curve,读数方式 Peak Area,原子

化器高度 8 cm。

1.2.2 UiO-66 的表征 采用 S4800 型场发射环境扫描电镜仪(FESEM)观察 UiO-66 的表面形貌;采用 XPert Pro MPD 型 X 射线衍射分析仪(XRD)确定是否成功合成 UiO-66;采用 Nicolet 670 傅立叶红外光谱仪(FTIR)分析鉴定 UiO-66 表面的功能基团。

1.2.3 吸附性能研究

(1) pH 对 As³⁺ 吸附性能的影响:配制 50 μg/L 亚砷酸根标准溶液 100 mL,分别将溶液调整至不同的 pH 值(2.0, 3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,8.0,9.0,10.0,11.0,12.0,13.0),各取 5 mL 50 μg/L 亚砷酸根标准溶液与 5 mg UiO-66(Zr)混合,振荡混匀后,200 W 超声波室温吸附 10 min,离心(12 000 r/min,5 min),取上清液进入双通道原子荧光光谱仪(HG-AFS)测量(1.2.1 标准曲线绘制的操作参数),平行测量 3 次,计算不同 pH 值条件下 UiO-66(Zr)对三价砷的吸附率 R。

(2) 吸附方式及时间对 As³⁺ 吸附性能的影响:配制 50 μg/L 亚砷酸根标准溶液 100 mL,在上述确定 pH 条件下,各取 5 mL 与 5 mg UIO-66(Zr)混合,振荡混匀后,研究单一超声时间(1,2,3,5,10,20,30,50,70,90,120,180 min),单一涡旋时间(1,2,3,5,8,10,20,30 min),根据上述单一方式的筛选结果,研究超声—涡旋辅助 1 min 的吸附方式,离心(12 000 r/min,5 min);取上清液进入 AFS 测量,平行测量 3 次,计算不同吸附时间对 5 mg UiO-66(Zr)的吸附率 R 和吸附量 q_e,确定 UiO-66 吸附砷的最佳方式及时间。

(3) 吸附温度对 As³⁺ 吸附性能的影响:配制 50.0 μg/L 总砷标准溶液 100 mL,各取 5 mL 与 5 mg UiO-66 混合,振荡混匀,在上述确定的 pH 和吸附时间下,研究不同温度条件(10,20,40,60,80 ℃)的吸附试验,离心(12 000 r/min,5 min);取上清液进行 AFS 测量,计算 UiO-66 的砷吸附率,确定 UiO-66 吸附砷的最佳温度。

(4) 初始浓度的吸附试验:分别配制初始浓度 C₀为 10, 20,30,40,50,60,70,80 μg/L 的亚砷酸钠标准溶液,根据上述确定的 pH 值、时间、温度,分别投放 5 mg UiO-66(Zr)至不同起始浓度的总砷标准溶液,经涡旋、超声吸附后,离心,取上清液进入双通道原子荧光光谱仪(HG-AFS)测量荧光响应值,并平行测量 3 次。计算不同初始浓度下 UiO-66(Zr)对三价砷的吸附率 R 和吸附量 q_e,为 UiO-66 吸附等温线的拟合提供试验数据。

1.2.4 吸附等温线和吸附动力学研究及模型建立

(1) UiO-66 吸附等温线模型的拟合:Langmuir 模型方程^[13]假设吸附剂表面均匀,各吸附质之间的吸附能都相同,且吸附过程是单分子层吸附,Langmuir 方程为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (1)$$

式中:

q_e——吸附平衡时三价砷的吸附量,μg/g;

C_e——溶液的平衡浓度,μg/L;

K_L——Langmuir 吸附常数;

q_{max}——吸附剂的最大吸附量。

将 $\frac{C_e}{q_e} - C_e$ 拟合直线, $q_{\max}$ 、 K_L 可通过拟合直线中的斜率和截距求出。

Freundlich 模型方程^[14]是经验方程,适用于表面不均匀的吸附剂进行多分子层吸附, Freundlich 方程为:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F, \tag{2}$$

式中:

q_e ——吸附平衡时 As³⁺ 的吸附量, $\mu\text{g/g}$;

C_e ——溶液的平衡浓度, $\mu\text{g/L}$;

K_F ——Freundlich 常数,代表吸附能;

$1/n$ ——Freundlich 等温线偏离线性的程度,若 $1/n < 1$,说明吸附过程容易进行, $1/n > 1$,说明该吸附过程不易发生。

将 $\log q_e - \log C_e$ 拟合直线, $\frac{1}{n}$ 和 K_F 可通过拟合后直线中的斜率和截距求出。

(2) UiO-66 吸附动力学模型的拟合:为了进一步研究 UiO-66 对总砷的吸附过程,分别应用准一级动力学模型^[15]和准二级动力学模型^[16]对试验数据进行拟合,方程式分别为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2}, \tag{4}$$

式中:

q_t ——在 t 时刻,每 g UiO-66 吸附总砷的吸附量, $\mu\text{g/g}$;

k_1 、 k_2 ——分别为速率常数,分别以 $\ln(q_e - q_t) - t$ 和

$\frac{t}{q_t} - t$ 拟合直线,并得到线性相关系数 R^2 。准一级和准二级

方程中的 k_1 、 k_2 分别可通过所得直线方程的斜率和截距计算得出。

1.3 数据统计与分析

1.3.1 UiO-66 对 As³⁺ 吸附率的计算 吸附率 R 按式(5)计算:

$$R = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100\%, \tag{5}$$

式中:

R ——UiO-66(Zr) 在吸附平衡时对三价砷的吸附率, %;

C_o 、 C ——溶液中 As³⁺ 的初始浓度、吸附平衡时的浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

1.3.2 UiO-66 对 As³⁺ 吸附量的计算

(1) 吸附量 q_t 计算的公式:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{M}, \tag{6}$$

式中:

q_t ——在 t 时刻每克 UiO-66(Zr) 的 As³⁺ 吸附量, $\mu\text{g/g}$;

C_o 、 C_t ——溶液中 As³⁺ 的起始浓度和 t 时刻测得的浓度, $\mu\text{g/L}$;

V ——溶液的体积, L;

M ——吸附剂的质量, g。

(2) 吸附量 q_e 计算公式:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{M}, \tag{7}$$

式中:

q_e ——每克 UiO-66(Zr) 在吸附平衡时对三价砷的吸附量, $\mu\text{g/g}$;

C_o 、 C_e ——溶液中三价砷的起始浓度、平衡浓度, $\mu\text{g/L}$;

V ——溶液的体积, L;

M ——吸附剂的质量, g。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的绘制

以亚砷酸钠标准溶液浓度为横坐标、荧光强度为纵坐标,绘制标准曲线见图 1。标准曲线方程为 $Y = 52.096X + 7.7964$, 相关系数为 $R^2 = 0.9997$, 表明亚砷酸钠标准溶液在 $0 \sim 80 \mu\text{g/L}$ 范围内与荧光强度呈良好线性相关,符合朗伯—比尔定律。

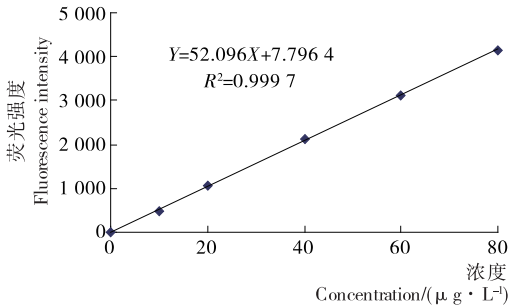


图 1 亚砷酸钠标准曲线图

Figure 1 Standard curve of arsenite

2.2 UiO-66 的表征

2.2.1 FESEM 分析 通过场发射环境扫描电镜仪,在 $5 \mu\text{m}$ 和 500 nm 条件下,观察到的 UiO-66 的形貌见图 2。由图 2(b)可知,UiO-66 的颗粒直径在 $20 \sim 50 \text{ nm}$,呈明显的正六边形。

2.2.2 XRD 分析 合成的 UiO-66 呈结晶态,具有高度的对称性以及良好的拓扑结构。由图 3 可知, 2θ 在 $5^\circ \sim 10^\circ$ 有两个特征峰,在 26° 区域存在一个特征峰,峰型尖锐,根据 Scherrer 公式的原理,说明合成材料的结晶程度高,晶相好。同时,UiO-66 的整体峰型与模拟的 UiO-66 XRD 衍射峰的位置十分吻合,说明 UiO-66 晶体制备成功。

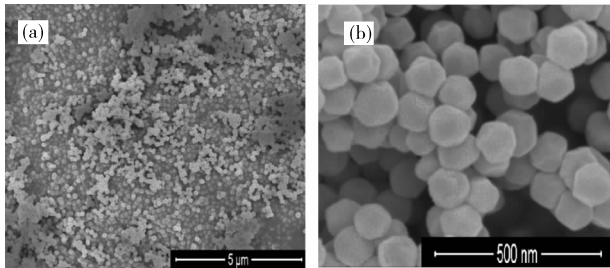


图 2 UiO-66 的 FESEM 图

Figure 2 FESEM images of UiO-66 materials

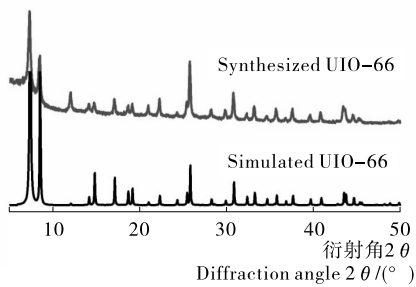


图 3 UiO-66 的 XRD 衍射谱图

Figure 3 XRD pattern of synthesized UiO-66 and simulated UiO-66

2.2.3 FTIR 分析 FTIR 表征可确定化学物质的部分结构及官能团,UiO-66 的 FTIR 谱图见图 4。在 1 660 cm⁻¹ 处的特征峰为羧基中碳氧双键 C=O 的振动吸收,1 585 cm⁻¹ 和 1 397 cm⁻¹ 处为 COO⁻ 的伸缩振动而引起的吸收峰,由此可知,UiO-66 中含有对苯二甲酸上的羧基。在 746 cm⁻¹ 产生的振动峰与 Zr—(μ₃)—O 键一致,说明 UiO-66 中含有锆离子,且通过 μ₃—O 与对苯二甲酸桥联配位,从而形成 UiO-66 的八面体次级结构单元。

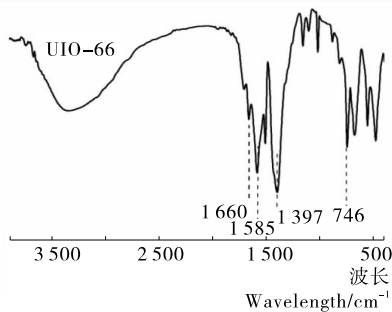


图 4 UiO-66 的傅立叶红外光谱图

Figure 4 FITR spectrum of UiO-66

2.3 吸附性能的研究

2.3.1 pH 值对吸附性能的影响 pH 值是影响吸附效率的一个重要影响因素,pH 值的改变,可能会影响到体系中 As³⁺ 的存在形态以及吸附剂表面功能基团的活性,同时还可以明确 UiO-66 是否具有稳定的耐酸碱性能。相关研究^[17]表明:在适宜的 pH 范围内,吸附才能行之有效。UiO-66 (Zr) 在不同 pH 值下对三价砷的吸附率见图 5。

当 pH 值在 2.0~13.0 范围内,UiO-66(Zr) 对三价砷吸附率均在 60% 以上,随着 pH 值的增大,吸附率逐渐上升,当

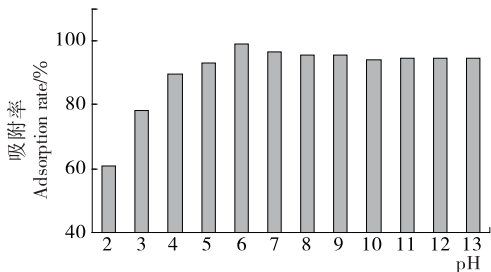


图 5 UiO-66(Zr) 在不同 pH 值下对三价砷的吸附率

Figure 5 Effect of AsⅢ adsorption rate of UiO-66(Zr) under different pH

pH=6.0 时,吸附率最高,达到了 98%,之后 pH 值继续上升,吸附率虽有所下降,但稳定在 95% 左右。这可能是在强酸条件下,UiO-66(Zr) 发生部分溶解,同时溶液中的氢离子与 As³⁺ 发生竞争吸附;在中性和强碱条件下,UiO-66(Zr) 发生去质子化作用,使其表面带负电,因此对亚砷酸根离子的吸附产生抑制作用,因而吸附率下降,然而,亚砷酸根离子在碱性条件下发生电离,其电负性增强,有助于吸附 UiO-66 (Zr) 的静电吸附,因此吸附率可以保持稳定。因此可得出,UiO-66(Zr) 在 pH=6.0 条件下,为 As³⁺ 最佳的吸附条件。同时还可以推断,UiO-66(Zr) 在大范围 pH 条件下都有较高的吸附率,说明 UiO-66(Zr) 在 As³⁺ 吸附方面应用广泛,且具有良好的耐酸碱性。

2.3.2 吸附方式及时间对 As³⁺ 吸附性能的影响 研究 UiO-66 对总砷吸附率随时间的变化,一方面可用来确定吸附平衡的时间,另一方面可用于计算 UiO-66 对总砷的吸附速率。在 pH=6 条件下,采用超声方式考察吸附时间对总砷吸附率的影响见图 6。随着超声时间的延长,UiO-66 对总砷的吸附效率也逐渐提高,在 0~30 min 时,吸附速率较快,这是因为 UiO-66 的比表面积很大,有传质阻力较小的优势,当超声时间在 30 min 之后,吸附趋于平衡,达到 98% 以上,并且随着时间的增长,吸附率缓慢提升,最终吸附时间在 180 min 时,吸附率达到 99%。

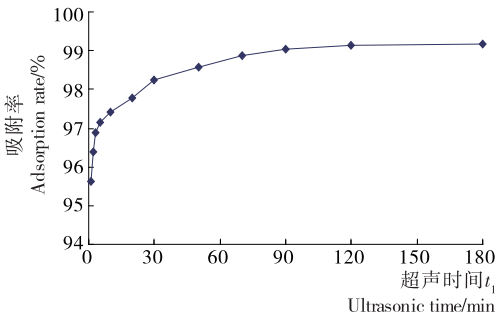


图 6 超声时间对总砷吸附率的影响

Figure 6 Effect of ultrasonic time on the adsorption rate of total arsenic

采用涡旋吸附的结果如图 7 所示,在吸附时间 1~10 min 内,UiO-66 对总砷快速吸附,在涡旋 10 min 时吸附率达到 96%,继续涡旋,吸附趋于稳定,吸附率没有明显增高。对比两种方式可知,在相同时间(0~30 min)内,超声的吸附率均高于涡旋,这是由于涡旋相对于超声的过程中,不能很好的将 UiO-66 均匀分散在溶液中,有可能会发生吸附剂的团聚问题,而超声波的振动能够在溶液内部生成数以百万计的微小空化气泡,这些气泡会不断地生长然后破裂,在这一系列过程中产生的高温高压可以提高物质的传输,因此超声波的空化效应可以提升吸附过程的物质扩散速率,使吸附效率明显提升。然而,从超声的吸附平衡时间可以得出,吸附平衡时间在 30 min,为了能继续缩短吸附时间,采用超声联合涡旋辅助 1 min 的吸附方式,得到的结果见图 8。

超声 1,3,5,7,9 min 后,进行涡旋辅助 1 min 吸附,对砷吸附效果的影响见图 8。超声 1 min—涡旋辅助 1 min 的吸

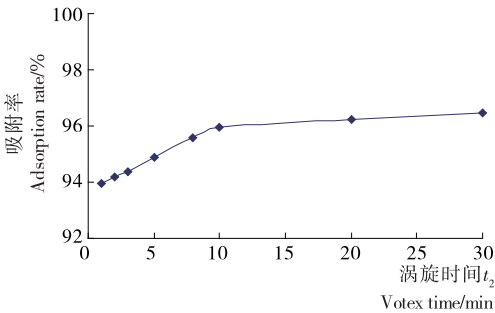


图 7 涡旋时间对总砷吸附率的影响

Figure 7 Effect of vortex time on the adsorption rate of total arsenic

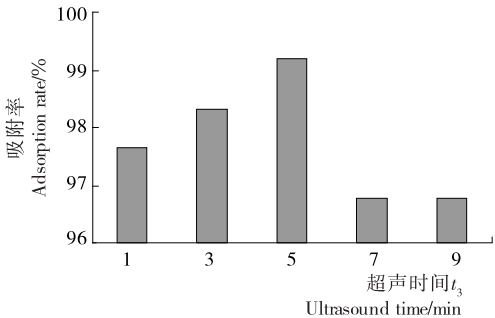


图 8 超声—涡旋辅助 1 min 对总砷吸附率的影响

Figure 8 Effect of ultrasound-vortex assisted 1 min on the adsorption rate of total arsenic

附率达到 97.6%。当超声 5 min—涡旋辅助 1 min 时,接近 100% 吸附。当超声时间分别为 7 min 和 9 min 时,吸附率发生下降,但与单一超声方式的吸附率持平(97%),这可能是在高频率的超声后,UiO-66 吸附的总砷在不断发生吸附—脱附过程所导致,此时涡旋的辅助效果不大。综上所述,结合吸附率和吸附时间两者考虑,采用超声 5 min—涡旋辅助 1 min,作为后续吸附时间。

2.3.3 吸附温度对 As³⁺ 吸附性能的影响 讨论温度因素对总砷的吸附,是为了确定 UiO-66 吸附总砷最佳的温度条件,所得的结果有助于确定 UiO-66 在实际吸附过程中是否具有良好的热稳定性。在 pH=6,吸附时间为超声 5 min,涡旋 1 min,不同超声温度对 UiO-66 吸附效果的影响见图 9。超声温度在 10~60℃ 时,总砷吸附率稳定在 99% 左右,而当超声温度上升至 80℃ 时,吸附率反而降低,为 95%。可知

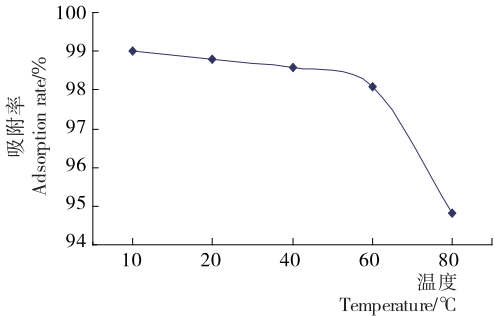


图 9 UiO-66 在不同温度下对总砷吸附率的影响

Figure 9 The effect of UiO-66 on the rate of total arsenic adsorption at different temperatures

UiO-66 材料具有良好的热稳定性,且在正常室温条件下(10~40℃)能保持较高的吸附性能。

2.3.4 初始浓度的吸附试验 在 pH=6,吸附时间为超声 5 min—涡旋 1 min 的条件下,UiO-66 吸附不同初始浓度总砷的结果见图 10。由图 10 可知,初始浓度 C₀ 在 10~80 μg/L 时,UiO-66 表现出优异的吸附性能,吸附率均在 95% 以上,且起始浓度在 60 μg/L 以内,吸附率均能达到 99% 左右。

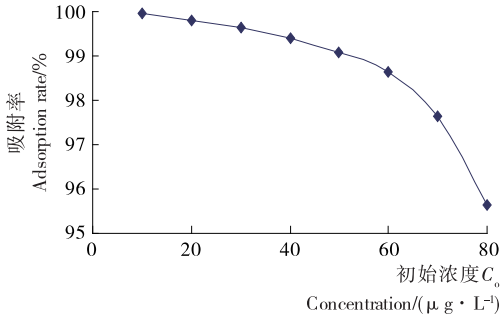


图 10 不同初始浓度下 UiO-66 对总砷的吸附率曲线

Figure 10 Adsorption rate curves of UiO-66 on total arsenic at different initial concentrations

2.4 吸附动力学研究及模型的建立

2.4.1 吸附等温线分析 UiO-66(Zr)对 As³⁺ 溶液的吸附等温线可用来描述 UiO-66(Zr)的平衡吸附量与被吸附溶液的平衡浓度之间的关系^[18],是研究吸附过程中吸附剂与被吸附材料中最为基础的研究方法。不同的初始浓度 C₀ 下,根据吸附平衡时,试验测得的平衡浓度 C_e,计算得到 UiO-66(Zr)的平衡吸附量 q_e,以 q_e 为纵坐标,C_e 为横坐标,作吸附等温线,结果见图 11。

为了更好了解 UiO-66(Zr)的吸附机理,分别使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对试验结果进行拟合,拟合图和模型相关系数分别见图 12 和表 1。

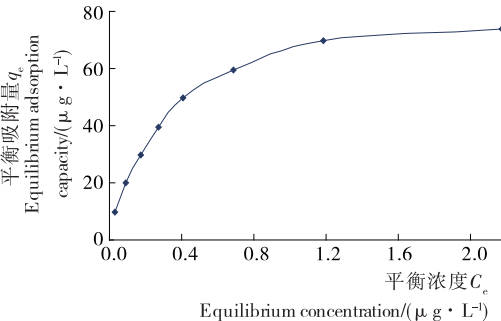


图 11 UiO-66(Zr)吸附 As³⁺ 的吸附等温线

Figure 11 Adsorption isotherms of As³⁺ on UiO-66

表 1 等温吸附模型的常数及相关性

Table 1 Parameters and correlation of isothermal adsorption model

T/ K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{max} /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L /$ ($\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$)	R^2	$\frac{1}{n}$	$K_F /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
303.15	172.41	3.41	0.998 0	0.512 8	136.62	0.980 2

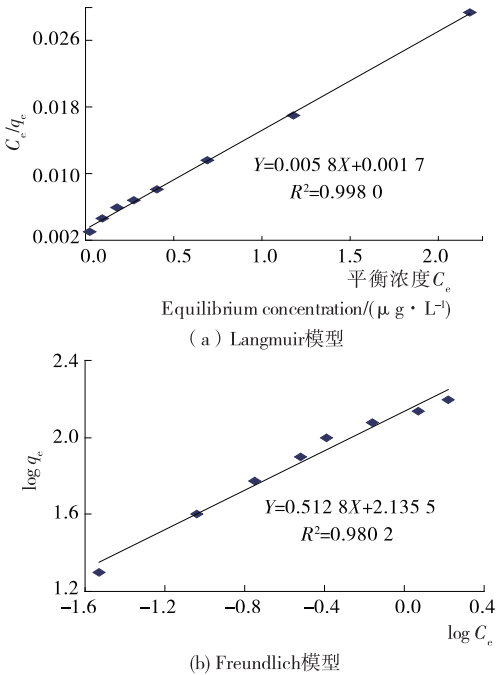


图 12 吸附等温线模型拟合图
Figure 12 Adsorption isotherm model fitting

采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程都能很好拟合 UiO-66(Zr)的吸附过程。对比两种模型的相关系数可以看出,Langmuir 方程($R^2=0.998\ 0$)比 Freundlich 方程($R^2=0.980\ 2$)拟合效果要好,更符合吸附的试验结果,说明 UiO-66(Zr) 吸附三价砷为单分子层吸附的过程。此外, Freundlich 方程拟合的数据中, $1/n=0.512\ 8<1$,说明吸附过程容易进行。

2.4.2 吸附动力学分析 为了考察反应物浓度、超声、涡旋等因素对反应速率的影响,对 As^{3+} 在 UiO-66(Zr)上发生的吸附反应进行动力学研究。首先,根据 UiO-66(Zr)对 As^{3+} 的吸附量和吸附时间的关系作图,超声和涡旋的吸附量随时间变化的结果见图 13、14。由图 13(a)和图 14(a)可知,在初始阶段, As^{3+} 吸附迅速,这可能是 UiO-66(Zr)表面有大量可利用的正电荷。此外,相比于超声方式,涡旋的平衡时间较短,但平衡吸附量低于超声方式,说明随着时间的变化,超声确实能增强吸附过程中的反应动力,并使 UiO-66(Zr)表面的活性位点分布得更加均匀。

根据拟合的线性,对所得数据进行回归分析,计算各方程的动力学参数和系数,结果见表 2。

表 2 准一级、准二级动力学方程相关参数

Table 2 The relevant parameters of the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

模式	$q_e(\text{exp.})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_e(\text{cal})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	$q_e(\text{cal})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
超声	49.59	1.43	0.033 1	0.995 1	49.50	0.116 6	1.000
涡旋	48.57	1.35	0.046 8	0.954 8	48.54	0.212 2	1.000

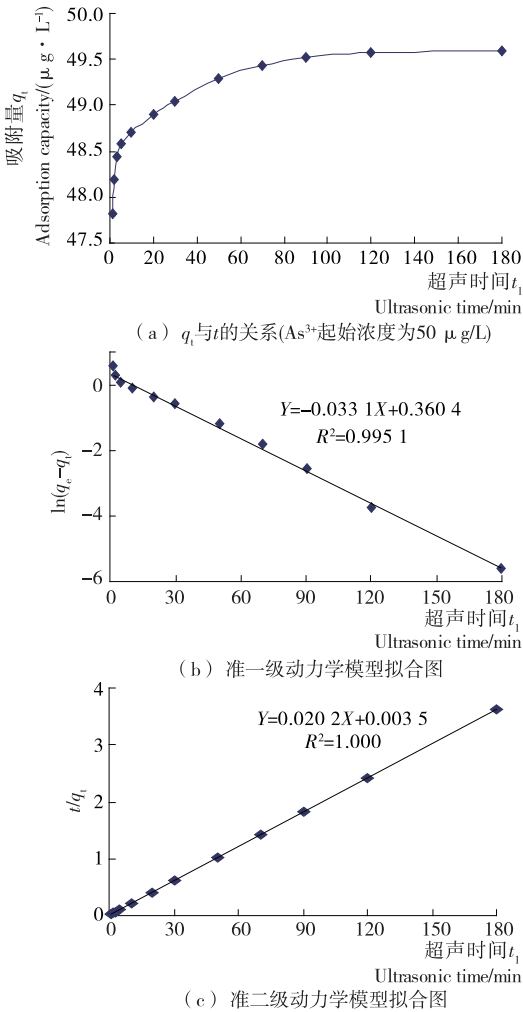


图 13 超声条件下 UiO-66(Zr)吸附过程的动力学模型
Figure 13 Kinetic model of the process of adsorption of UiO-66 under ultrasonic condition

表 2 的拟合结果显示,准一级动力学、准二级动力学的相关系数 R^2 都大于 0.99,说明两者的动力学方程都适用于 UiO-66(Zr)吸附。但准一级动力学方程的相关系数较低,且拟合得出的理论平衡吸附量与试验平衡吸附量之间的差距较大,说明准一级动力学方程不是主要的吸附动力学机理。相反,准二级动力学方程的相关系数 $R^2>0.999$,同时,超声与涡旋方式得到的试验值的平衡吸附量(49.59,48.57 $\mu\text{g/g}$)与通过准二级动力学计算所得的理论平衡吸附量数据(49.50,48.54 $\mu\text{g/g}$)十分接近,说明准二级动力学方程更符合 UiO-66(Zr)吸附 As^{3+} 。

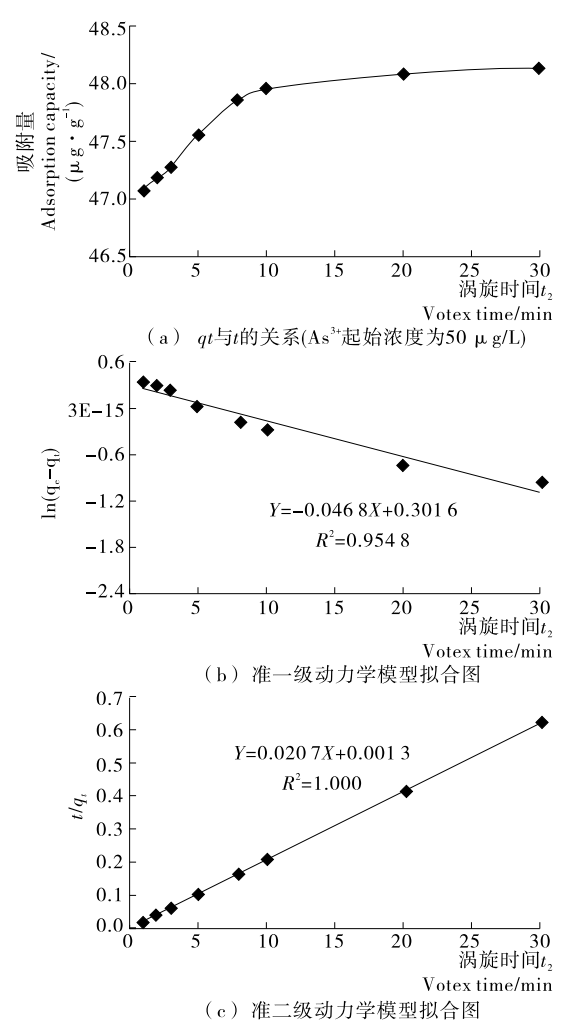


图 14 涡旋条件下 UiO-66(Zr)吸附过程的动力学模型
Figure 14 Kinetic model of the process of adsorption of
UiO-66 under whirl condition

3 结论

根据试验发现,在 20 ℃,pH 6,As³⁺ 初始浓度 60 μg/L 下,采用涡旋辅助 1 min,超声吸附 5 min,UiO-66 对 As³⁺ 的吸附率最高;并且通过吸附等温线和吸附动力学的拟合研究,表明 UiO-66(Zr)对 As³⁺ 的吸附过程在热力学上较好地符合 Langmuir 模型,说明 UiO-66(Zr)对三价砷吸附、分离和富集有良好的吸附作用,因此,UiO-66(Zr)新型材料可作为检测三价无机砷时,样品预处理时分离和富集三价无机砷之用。今后将进一步研究 UiO-66(Zr)在检测食品中三价无机砷的应用。

参考文献

[1] 郭同兵,黄谦,刘剑波.微波消解氢化物原子荧光法测定食品中的砷和汞[J].食品与机械,2011,27(4):87-89,108.
[2] 韩枫,岳兵,米健秋,等.反相色谱—电感耦合等离子体质谱联用技术快速测定大米中无机砷[J].环境化学,2015,34(1):194-197.
[3] 黄秋嫔,韦友欢,吴颖珍.砷污染对人体健康的危害效应研究[J].微量元素与健康研究,2009,26(4):65-67.

[4] HU Zhi-gang, ZHANG Kang, ZHANG Mei, et al. A combinatorial approach towards water-stable metal-organic frameworks for highly efficient carbon dioxide separation[J]. Chemsuschem, 2014, 7(10): 2 791-2 795.
[5] ABID H R, TIAN Hu-yong, ANG Ha-ming, et al. Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 187: 415-420.
[6] ETHIRAJ J, ALBANESE E, CIVALLERI B, et al. Carbon dioxide adsorption in amine-functionalized mixed-ligand metal-organic frameworks of UiO-66 topology[J]. Chemsuschem, 2014, 7(12): 3 382-3 388.
[7] HE Qin-qin, CHEN Qi, LU Meng-meng, et al. Adsorption behavior of rhodamine B on UiO-66 [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014, 22(11/12): 1 285-1 290.
[8] PU Shan, XU Lei, SUN Lin, et al. Tuning the optical properties of the zirconium-UiO-66 metal-organic framework for photocatalytic degradation of methyl orange [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2015, 52: 50-52.
[9] WANG Cheng-hong, LIU Xin-lei, CHEN J Paul, et al. Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 1-10.
[10] XIE Li-ting, LIU Da-huan, HUANG Hong-liang, et al. Efficient capture of nitrobenzene from waste water using metal-organic frameworks [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 246: 142-149.
[11] 杜峰,李鹏. UiO-66(Zr)系列 MOFs 催化材料的制备及在乳酸乙酯合成中的应用[J]. 化工进展, 2015, 34(11): 3 938-3 943.
[12] TAI Shi-jun, ZHANG Wei-quan, ZHANG Jin-sheng, et al. Facile preparation of UiO-66 nanoparticles with tunable sizes in a continuous flow microreactor and its application in drug delivery[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 220: 148-154.
[13] GALAN J, RODRIGUEZ A, GOMEZ J M, et al. Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219: 62-68.
[14] WANG Li-ping, HUANG Zhu-cheng, ZHANG Ming-yu, et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on modified ACFs by chemical vapor deposition[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 189: 168-174.
[15] SALAMEH Y, AL-LAGTAH N, AHMAD M N M, et al. Kinetic and thermodynamic investigations on arsenic adsorption onto dolomitic sorbents [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(2): 440-446.
[16] CHAN L S, CHEUNG W H, ALLEN S J, et al. Separation of acid-dyes mixture by bamboo derived active carbon[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 67(2): 166-172.
[17] 王琴. 功能化 Fe₃O₄ 纳米颗粒的合成与吸附汞离子应用[D]. 无锡: 江南大学, 2012: 35-36.
[18] 何琴琴. UiO-66 及其复合材料的制备和吸附光催化性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014: 27-30.