

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.02.008

钆金属有机框架的制备及用于吸附辛硫磷的研究

Preparation of gadolinium metal organic framework and its application for adsorption of phoxim

唐 雄 陈茂龙 许 宙 程云辉

TANG Xiong CHEN Mao-long XU Zhou CHENG Yun-hui

(长沙理工大学化学与食品工程学院, 湖南 长沙 410114)

(School of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China)

摘要:金属有机框架材料(MOFs)是一种由金属离子和有机配体通过配位作用,组装成新型的多孔晶体材料。本试验以 $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 H_3BTC 为原料制备钆金属有机框架(Gd-MOF),并考察其对辛硫磷农药的吸附性能。结果表明,Gd-MOF 能有效地吸附水中的辛硫磷农药,吸附量为 33.5 mg/g;当 Gd-MOF 加入量为 40~80 mg 时,辛硫磷的吸附率最高可达 90%;且在 pH 3~7 范围内对辛硫磷有一定的吸附力。推测 Gd-MOF 对辛硫磷的吸附可能是其孔径结构和 Gd^{3+} 对辛硫磷分子间磷氧键有络合作用。Gd-MOF 再生试验结果表明:Gd-MOF 有良好的循环使用性能,可作为一种新型的去除水中辛硫磷农药的复合材料。

关键词:金属有机框架材料;辛硫磷农药;钆金属有机框架;多孔晶体;吸附;水体污染

Abstract: Metal-organic-frameworks is a new type of porous crystal material which is assembled by metal ions and organic ligands. Gd-MOF was prepared by $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ and H_3BTC , and its adsorption performance for phoxim pesticides was investigated. The results showed that Gd-MOF could effectively adsorb phoxim pesticides from water, and the saturated adsorption amount of phoxim was 33.5 mg/g. When Gd-MOF was 40~80 mg, the adsorption rate of phoxim could reached 90%; and in all pH range 3~7, there was a certain adsorption force on the phoxim table. It is speculated that the adsorption of phoxim by Gd-MOF may be due to its pore structure and the interaction of Gd^{3+} with phosphorus-oxygen bonds between phoxim. The results of Gd-MOF regeneration experiments show that Gd-MOF

has good cycle performance. As a new type of composite material for removing phoxim pesticides from water.

Keywords: metal organic framework; phoxim; Gd-MOF; porous crystal; adsorption; water pollution

饮用水安全^[1]事关千家万户,其中自来水的水源大多来自江河湖泊流域等。近年来,水源地农残超标事件的报道^[2]屡见不鲜,辛硫磷农药因其杀虫谱广,击倒力强,且残留期长等特点而被广泛使用,但残留的辛硫磷农药通过径流、雨淋和农田排水等各种方式离开农作物生态系统时,通常会带来水源污染问题。

传统水体残留农药处理方法包括吸附^[3]、催化氧化^[4]和生物降解^[5]等,由于水体农药残留毒性大、成分复杂等特点,往往不易达到预期处理效果。一般来说,催化氧化和生物降解方法可以分解农药分子的复杂结构,但存在降解不够完全的问题;吸附法因简单、绿色环保而成为常用方法,但传统活性炭吸附农药的方法^[3]尚无法解决特异性吸附等问题。

金属有机框架材料是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机无机杂化材料。近年来金属有机框架材料(Metal-organic-frameworks, MOFs)^[6]因比表面积大、孔隙率高、结构可调控等优点广泛应用于小分子的选择性吸附和分离^[7]。Jin 等^[8]利用所合成的 Zr-MOF 吸附甲基对硫磷,吸附率可达 95%,且具备良好的选择性;Akpınar 等^[9]利用所合成的 MOFs 吸附阿特拉津,吸附率高达 90%,对于吸附后的 MOFs,展现出良好的再生能力。

当饮用被辛硫磷污染的水源后,人体内的胆碱酯酶的活性部分与辛硫磷分子紧密结合,形成磷酸化胆碱酯酶,胆碱酯酶丧失分解乙酰胆碱的能力,从而使中枢神经系统及胆碱酯酶神经过度兴奋,最后转入抑制和衰竭,危

基金项目:国家自然科学基金(编号:31601550)

作者简介:唐雄,男,长沙理工大学在读硕士研究生。

通信作者:程云辉(1964—),女,长沙理工大学教授,博士。

E-mail:Chengyh6488@sina.com

收稿日期:2019-01-02

及生命。早期从磷酸、亚磷酸与稀土金属的研究中发现^[10],磷氧键的氧端对稀土金属钆盐有极强的配位能力,而有机磷农药分子中普遍含有磷氧键,辛硫磷分子结构中含有 3 个磷氧键(图 1)。本研究拟以 $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ 为稀土金属盐,1,3,5-均苯三甲酸(H_3BTC)为有机羧酸配体,水和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,采用水热法合成 Gd-MOF 晶体,对其结构进行表征,考察 Gd-MOF 对辛硫磷农药的吸附性能。

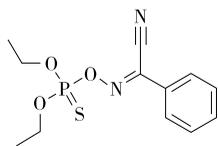


图 1 辛硫磷分子结构式

Figure 1 Phoxim molecular structure

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

六水氯化钆:分析纯,北京华威锐科化工有限公司;

1,3,5-均苯三甲酸:分析纯,北京百灵威科技有限公司;

N,N -二甲基甲酰胺、氢氧化钠、无水羧酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

盐酸:分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

1.2 仪器与设备

电子天平:FA2004N 型,上海精密科学仪器有限公司;

烘箱:DHG-9036A 型,上海精宏有限公司;

水浴锅:HH 数显型,邦面仪器上海有限公司;

紫外-可见分光光度计:UV-1800 型,日本岛津公司;

离心机:TG16-WS 型,湖南湘仪离心机仪器有限公司;

超纯水仪:PURELAB 型,美国 Millipore 公司;

漩涡混合器:SZ-1 型,江苏金坛市金城国胜实验仪器厂;

傅里叶红外光谱仪:Thermo Nicolet 670 型,美国 FTIR 公司;

透射电子显微镜:JEOLJEM-2100 型,日本电子株式会社。

1.3 方法

1.3.1 合成方法 根据文献^[10]修改如下:将 $DyCl_3 \cdot xH_2O$ 换成 $GdCl_3 \cdot 6H_2O$,其他保持不变。称取 $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.13 mmol) 48 mg,再加入 1,3,5-均苯三甲酸(H_3BTC 0.1mmol) 20 mg 溶解在 DMF; H_2O (10 mL,体积比为 4 : 1)烧杯中,室温搅拌 10 min,加入乙酸钠($NaAc$ 0.5 mmol) 41 mg,60 °C 水浴反应 2.5 h,弃去上

清,烘干,得白色粉末 Gd-MOF。

1.3.2 吸附方法 在室温下(20 °C),加入相同质量 Gd-MOF(30 mg)和不同浓度相同体积的辛硫磷(20 ~ 200 mg/L 10 mL)进行吸附。

1.3.3 再生方法 在温度为 120 °C,时间为 4 h 的条件下,对吸附后的 Gd-MOF 进行热再生^[14]。

1.3.4 Gd-MOF 吸附辛硫磷的吸附量计算 采用紫外-可见分光光度计分析辛硫磷的浓度,辛硫磷浓度变化由 Gd-MOF 吸附前后得到,按式(1)计算:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

式中:

Q_e ——辛硫磷吸附量,mg/L;

C_o ——辛硫磷初始质量浓度,mg/L;

C_e ——辛硫磷吸附平衡时的质量浓度,mg/L;

V ——辛硫磷溶液的体积,L;

m ——吸附剂 Gd-MOF 的质量,g。

1.3.5 Gd-MOF 吸附辛硫磷效率的计算 采用紫外-可见分光光度计分析辛硫磷的浓度,辛硫磷浓度变化由 Gd-MOF 吸附前后得到,按式(2)计算:

$$\eta = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

η ——辛硫磷吸附效率,%;

C_o ——辛硫磷初始质量浓度,mg/L;

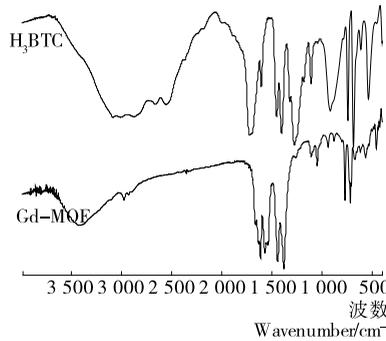
C_e ——辛硫磷吸附平衡时的质量浓度,mg/L。

1.3.6 Gd-MOF 的表征 为考察所合成 Gd-MOF 的晶体形态是否具有应有特征,本研究采用傅里叶红外(FT-IR)、水合粒径(DLS)、透射电镜(TEM)以及 X 粉末衍射(XRD)对 Gd-MOF 结构进行了表征^[11]。

2 结果分析

2.1 Gd-MOF 的表征

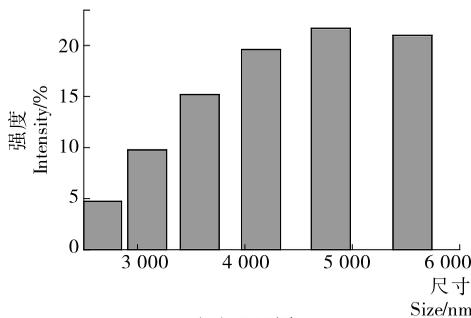
2.1.1 Gd-MOF 的 FT-IR 表征 由图 2 可知:配体 H_3BTC 的主要特征吸收峰包括 $\nu_{O-H} = (3\ 000\ cm^{-1})$ 、 $\nu_{C=O} = (1\ 710\ cm^{-1})$ 和自由羧基的反对称伸缩振动 $\nu_{as} = 1\ 610\ cm^{-1}$ 与对称伸缩振动 $\nu_s = (1\ 410, 1\ 610\ cm^{-1})$ 。在合成得到的 MOFs 中 H_3BTC 原有的 3 个吸收峰 $\nu_{O-H} = 3\ 000\ cm^{-1}$ 、 $\nu_{C-O} = 2\ 460\ cm^{-1}$ 、 $\nu_{C=O} = 1\ 710\ cm^{-1}$;反对称伸缩振动与对称伸缩振动分别发生红移现象,分别移动到 $1\ 620, 1\ 430\ cm^{-1}$;但新产生了 $3\ 500, 1\ 040, 715 \sim 775\ cm^{-1}$ 的特征吸收峰,在 $3\ 500\ cm^{-1}$ 出现 ν_{O-H} 伸缩振动峰是由 MOF 中的水分子引起的, $715 \sim 775\ cm^{-1}$ 是由金属 Gd^{3+} 与苯环的面外弯曲振动而引起的,在 $1\ 040\ cm^{-1}$ 处由于金属 Gd^{3+} 与氧键的结合导致 ν_{C-H} 键面内弯曲而引起的。以上结果均证明金属 Gd^{3+} 和配体成功配位^[11],与 Guo^[10] 报道的 MOFs 的红外图谱的出峰

图2 Gd-MOF和H₃BTC的红外图谱Figure 2 Infrared spectra of Gd-MOF and H₃BTC

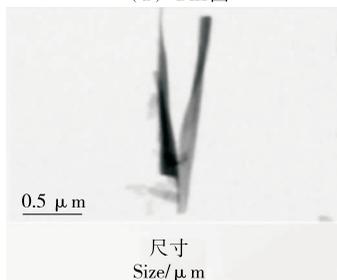
位置以及峰形基本一致,表明试验成功合成出 Gd-MOF。试验结果与林小英等^[11]的研究发现一致,即相比于有机羧酸配体,MOFs 中有机羧酸配体的的主要特征吸收峰将发生红/蓝移现象。

2.1.2 Gd-MOF 的 DLS 和 TEM 的表征 图 3 是 Gd-MOF 的 DLS 和 TEM 图,由图 3(a)可知,Gd-MOF 的粒径大小分布在 3~6 μm,较为集中的分布区间为 4 μm 左右,而且与图 3(b)TEM 表征数据中的大小基本一致,证明所合成的 Gd-MOF 是均匀分散的 MOFs 材料。Guo 等^[10]研究利用乙酸钠作为去质子化剂,合成后的 MOFs 尺寸大小范围约为 0.200~5.000 μm。由 TEM 图还可以看出该 Gd-MOF 是细长状的,有利于小分子进入材料的孔洞内。

2.1.3 Gd-MOF 的 XRD 的表征 图 4 是本试验合成 Gd-MOF 和 Guo 等^[10]报道 MOFs 的 XRD 图谱,由图 4 可知



(a) DLS图



(b) TEM图

图3 Gd-MOF的DLS及其TEM图

Figure 3 Gd-MOF DLS diagram and its TEM diagram

Gd-MOF 的特征峰与 Guo 等^[10]的晶体结构数据模拟的 XRD 图谱出峰位置基本一致(8.48,10.61,18.03,22.93),说明两者匹配程度较高,合成的 Gd-MOF 纯度及结晶度都较高。

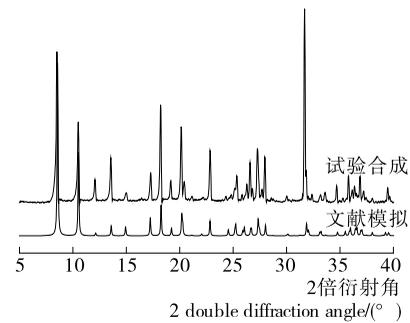


图4 MOF的XRD图谱

Figure 4 XRD pattern of MOF

2.2 Gd-MOF 对水中辛硫磷的吸附性能的研究

基于金属 Gd³⁺ 与辛硫磷分子之间的络合作用^[10],本研究拟将 Gd-MOF 作为辛硫磷分子的吸附剂,Gd-MOF 的制备及其用于吸附辛硫磷的原理如图 5 所示。由图 5 可见,Gd-MOF 的孔径与辛硫磷分子尺寸匹配较好,这使得辛硫磷分子能够进入 Gd-MOF 的孔中。而 Gd³⁺ 的配位水也容易被辛硫磷所取代,配体的苯环与辛硫磷的苯环也会产生 π-π 相互作用。最终促使该 Gd-MOF 能够较好的吸附辛硫磷分子。

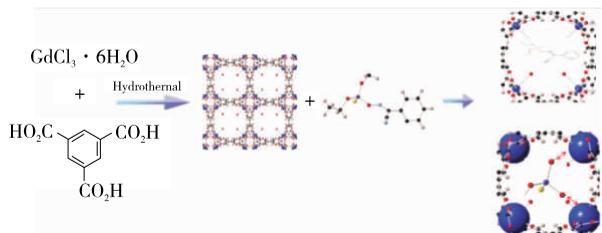


图5 Gd-MOF 的制备及其用于吸附辛硫磷的原理图

Figure 5 Preparation of Gd-MOF and its schematic diagram for adsorption of phoxim

2.2.1 辛硫磷的饱和吸附曲线 图 6 是辛硫磷的饱和吸附曲线,从图 6 可知,当辛硫磷浓度在 20~80 mg/L 范围时,Gd-MOF 空间孔径通道大多未被占据,此时吸附量增大趋势明显;随着辛硫磷浓度提高至 100 mg/L,Gd-MOF 空间孔径大多被占据,吸附曲线趋于平缓^[11],但吸附量仍呈增大趋势;当辛硫磷浓度提高至 160 mg/L 时,平衡吸附量不再增大,说明 Gd-MOF 中吸附位点已达到饱和状态,最终平衡吸附量为 33.5 mg/g。

2.2.2 Gd-MOF 质量对辛硫磷吸附率的影响 不同 Gd-MOF 质量对辛硫磷吸附率的影响结果如图 7 所示,从图 7 可知,当 Gd-MOF 质量 < 70 mg 时,吸附率一直呈上

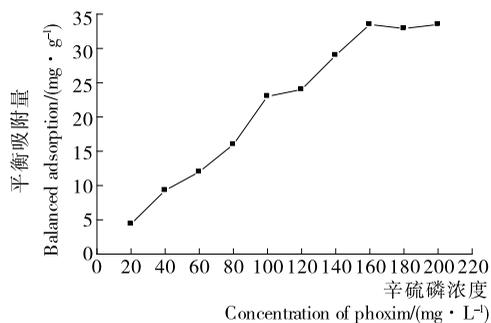


图 6 辛硫磷的饱和吸附曲线

Figure 6 Saturated adsorption curve of phoxim

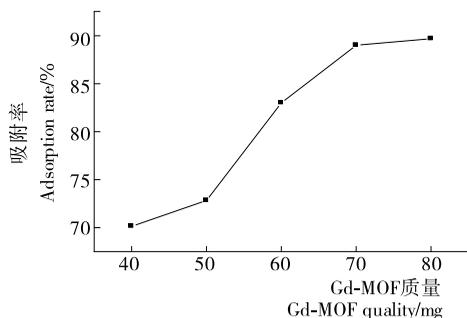


图 7 Gd-MOF 质量对吸附率的影响

Figure 7 Effect of Gd-MOF amounts on adsorption ratio

升趋势,当 Gd-MOF 质量为 70 mg 时,吸附率可达 89.01%;当 MOFs 质量 > 70 mg 时,吸附率趋于平缓,这可能是钆金属离子之间的聚集堵塞了吸附孔径而致^[11]。

2.2.3 吸附时间对吸附率的影响 吸附时间对辛硫磷吸附率的影响结果如图 8 所示。从图 8 可知,在吸附开始的 5~10 min 内,吸附率几乎呈直线增大,在 10 min 时吸附率可达 84.91%;吸附 10~50 min 后,吸附率呈缓慢增长趋势;吸附 50 min 以上吸附率更趋平缓。

2.2.4 pH 值对吸附率的影响 溶液 pH 值是影响吸附效果的因素之一,主要体现在对吸附剂表面电荷的控制。考虑到 pH 值过低,可能会导致 MOFs 结构框架裂解;而 pH > 7^[13] 时,可能会破坏辛硫磷分子中的磷氧键结构而导致其分解。本试验在 pH 3~7 范围内考察了 Gd-MOF

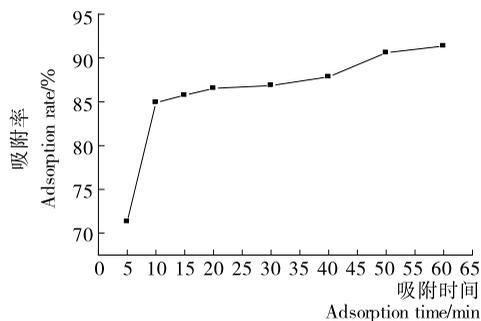


图 8 吸附时间对吸附率的影响

Figure 8 Effect of adsorption time on adsorption ratio

对辛硫磷的吸附率,结果如图 9 所示。由图 9 可知,在相同 MOFs 质量条件下,pH 在 3~6 变化时,MOFs 对辛硫磷溶液均存在吸附作用,且吸附率无明显变化;在 pH 接近中性条件下,由于溶液中 H⁺ 浓度的减少,可能降低了辛硫磷分子和 MOFs 之间的络合作用,从而导致吸附率下降。

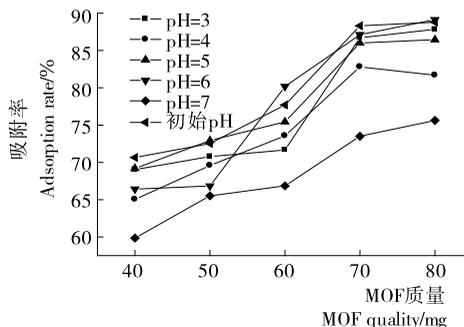


图 9 pH 值对吸附率的影响

Figure 9 Effect of pH values on adsorption ratio

2.2.5 Gd-MOF 再生效果试验 再生能力是 MOFs 作为吸附剂的重要评价指标,本研究利用辛硫磷对热不稳定的特点,对吸附辛硫磷后的 MOFs 进行热再生,并对其再生后的吸附性能进行了考察,再生次数对辛硫磷吸附性能的影响见图 10。由图 10 可知,再生 3 次后,Gd-MOF 对辛硫磷的平衡吸附量仅下降了 16%,这与 Lv^[14] 的研究结果一致。

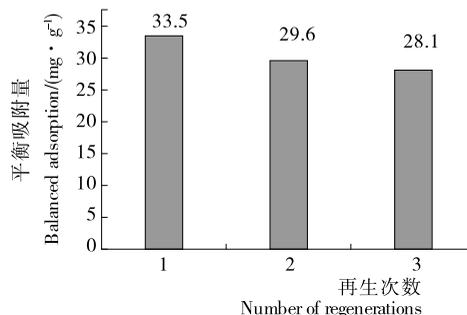


图 10 Gd-MOF 再生后的平衡吸附量

Figure 10 Adsorption equilibrium after the regeneration of Gd-MOF

2.2.6 Gd-MOF 对实际样品中辛硫磷吸附效果的验证实验 为了验证本试验合成的 Gd-MOF 对实际样品中辛硫磷的吸附效果,本研究针对自来水和河水样品进行了加标回收实验,先将不同浓度的辛硫磷样品添加到自来水和河水中,再利用 Gd-MOF 对其进行吸附,结果如表 1 所示。从表 1 可知,Gd-MOFs 对自来水和河水中辛硫磷的吸附率分别达到 79.31%,76.41%。与 Bahrami^[15] 研究的 MOFs 对毒死蜱的的吸附率还存在一定的差距,后续研究可考虑通过对 MOFs 进行后修饰^[16] 来提高其对辛硫磷的吸附率。

表 1 Gd-MOF 对不同水环境中辛硫磷加标回收测定及吸附效果

Table 1 Gd-MOF recovery and adsorption of phoxim in different water environments ($n=3$)

样品	浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	实测浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附率/%
自来水	50	10.46 ± 0.98	79.08
	70	14.48 ± 0.34	79.31
河水	50	10.60 ± 0.20	78.80
	70	16.51 ± 0.17	76.41

3 结论

本试验以 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为稀土金属盐,1,3,5-均苯三甲酸为有机羧酸配体,通过水热法制备 Gd-MOF,并考察其对辛硫磷农药的吸附性能。结果表明:Gd-MOF 对辛硫磷的平衡吸附量为 33.5 mg/g ,在 pH 3~7 时对辛硫磷表现出一定吸附力。Gd-MOF 对辛硫磷的吸附可能是稀土金属离子对辛硫磷分子间磷氧键的氧端有配位络合作用。尽管越来越多的 MOFs 被合成出来,但应用主要集中在荧光传感方面,利用 MOFs 吸附农药的报道并不多见,后期研究将进一步改善 MOFs 的结构功能和尺寸大小,以提高 MOFs 对辛硫磷的吸附率。

参考文献

- [1] WANG Xing, MA Bai-wen, BAI Yao-hui, et al. Comparison of the effects of aluminum and iron (III) salts on ultrafiltration membrane biofouling in drinking water treatment[J]. Environmental Sciences & Ecology, 2018, 63: 96-104.
- [2] 周一明, 赵鸿云, 刘珊, 等. 水体的农药污染及降解途径研究进展[J]. 中国农学通报, 2018, 34(9): 141-145.
- [3] 王娇娇, 冯咏梅, 程贤阳, 等. 活性炭吸附处理高盐农药废水的研究[J]. 烟台大学学报: 自然科学与工程版, 2014, 27(4): 308-312.
- [4] MARCZEWSKI A W, SECZKOWSKA M, DERYLO-MARCZEWSKA A, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of selected phenoxyacid pesticides on activated carbon; effect of temperature[J]. Adsorption-journal of the International Adsorption Society, 2016, 22(2): 777-790.
- [5] 李亚平, 胡艳芳, 杨凡昌, 等. 拟除虫菊酯类农药光降解的研究进展[J]. 土壤, 2015, 47(1): 14-19.
- [6] ALTINTAS C, AVCI G, DAGLAR H, et al. A database for CO_2 Separation Performances of MOFs based on Computational Materials Screening[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(20): 17 257-17 268.
- [7] GAO Xue-chuan, CUI Rui-xue, JI Guan-feng. Size and surface controllable metal-organic frameworks (MOFs) for fluorescence imaging and cancer therapy[J]. Nanoscale, 2018, 10(13): 6 205-6 211.
- [8] JIN Rong-rong, JI Fen-qi, LIN Hua-qing, et al. The synthesis of Zr-metal-organic framework functionalized magnetic graphene nanocomposites as an adsorbent for fast determination of multi-pesticide residues in tobacco samples [J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1 577(23): 1-7.
- [9] ISIL Akpinar, RIKI Drout, TIMUR Islamoglu, et al. Islamoglu Exploiting $\pi-\pi$ Interactions to Design an Efficient Sorbent for Atrazine Removal from Water[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(6): 6 097-6 103.
- [10] GUO Hai-ling, ZHU Yong-zhong, WANG Song, et al. Combining Coordination Modulation with Acid-Base Adjustment for the Control over Size of Metal-Organic Frameworks[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(3): 444-450.
- [11] 林小英, 苏婷, 钟琴华, 等. Ni-MOF 的合成、表征及其 CO_2 吸附性能[J]. 福建工程学院学报, 2018, 16(4): 346-350.
- [12] GAO Song, CHEN Mao-long, ZHOU Zhao-hui. Substitution of gadolinium ethylenediaminetetraacetate with phosphites: Towards gadolinium deposit in nephrogenic systemic fibrosis[J]. Dalton Trans, 2013, 43(2): 639-645.
- [13] HAN Yun-hu, TIAN Chong-bin, LI Qian-hong, et al. Highly chemical and thermally stable luminescent EuxTb1-x MOF materials for broad-range pH and temperature sensors[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(38): 8 065-8 070.
- [14] LV Zhi-min, WANG Hai-yan, CHEN Chang-lun. Enhanced removal of uranium(VI) from aqueous solution by a novel Mg-MOF-74-derived porous MgO/carbon adsorbent [J]. Chemistry, 2019, 537: 1-10.
- [15] HAJAR Bahrami, BEHZAD Rezaei, MOHAMMAD T Jafari. Coupling of a novel electrospun polyacrylonitrile/amino-Zr-MOF nanofiber as a thin film for microextraction-corona discharge-ion mobility spectrometry for analysis of chlorpyrifos in water samples [J]. Analytical Methods, 2019, 11: 1 073-1 079.
- [16] 杨祝红, 吴培培, 张所瀛, 等. 不同氨基修饰条件对 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}\text{CO}_2$ 吸附性能的影响[J]. 化工学报, 2014, 65(5): 1 928-1 934.