

铜改性 MIL-101 吸附溶液中碘离子研究

蒋政¹, 张翼¹, 李强¹, 茆平¹, 杨毅^{1,2}, 焦岩²

(1.南京理工大学 环境与生物工程学院, 南京 210094;

2.南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 江苏省环境净化材料工程技术研究中心, 南京 210044)

摘要: 目的 提升 MIL-101 对溶液中放射性碘离子的吸附性能。方法 开展铜掺杂改性 MIL-101 研究。利用 SEM, XRD 和比表面与孔径分析仪等表征方法对改性前后的材料进行物理性能分析, 并考察不同 Cu 掺杂量、吸附时间和初始碘离子浓度对吸附效果的影响。结果 铜改性后吸附率明显增加, 掺杂 20% 的铜时, 材料的比表面积最大, 吸附效果最佳; 吸附速率随时间增大而降低, 而吸附率随初始浓度减小而增大。结论 铜改性后的 MIL-101 对溶液中碘离子有更好的吸附效果, 其吸附速率和吸附量都有明显的优势。

关键词: 放射性碘; 铜改性; MIL-101; 掺杂量; 吸附率

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.01.016

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)01-0066-05

Iodide Ions in MIL-101 Adsorbent Solution Modified with Copper

JIANG Zheng¹, ZHANG Yi¹, LI Qiang¹, MAO Ping¹, YANG Yi^{1,2}, JIAO Yan²

(1.School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2.Jiangsu Engineering Technology Research Center of Environmental Cleaning Materials (CEM), School of Environmental Sciences and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the adsorption performance of MIL-101 on radioactive iodine ions in solution. **Methods** MIL-101 modified with copper doping was researched. Physical properties of materials before and after modification were analyzed with SEM, XRD, specific surface, pore size analyzer, etc. Moreover, effects of adsorption on the content of copper, adsorption time, initial concentration of iodide ions were studied. **Results** The adsorption rate of MIL-101 increased obviously after it is modified with copper. Especially when the content of copper is 20%, it had the best adsorption performance because maximum specific surface was achieved. The adsorption rate decreased with the increase of adsorption time, and increased with the decrease of initial concentration. **Conclusion** MIL-101 has better adsorption property and is dominant in both adsorption rate and adsorption capacity after it is modified with copper.

KEY WORDS: radioactive iodine; copper doping modification; MIL-101; doping amount; adsorption rate

核电站产生的放射性碘的同位素约有 15 种^[1], 其中产量大、放射性高的 ¹³¹I 对人和环境有显著的危害。当放射性碘进入人体后, 能够很快地被甲状腺选

择性富集, 从而使甲状腺受到持续的高剂量照射, 危害甲状腺健康。切尔诺贝利核事故导致了约 4000 例以儿童和青少年为主的甲状腺癌的发生^[2]。2011 年日

收稿日期: 2016-08-08; 修订日期: 2016-08-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(21207066, 11205089); 江苏省环境净化材料工程技术研究中心开放课题(KFK1504); 江苏高校优势学科建设工程资助项目。

作者简介: 蒋政(1993—), 女, 重庆人, 主要研究方向为辐射防护材料。

通讯作者: 杨毅(1973—), 男, 重庆人, 研究员, 博士, 主要研究方向为环境功能材料。

本福岛核电站泄露后,在周围环境的空气、水、颗粒物中均监测出大量的 ^{131}I 和 ^{129}I 核素^[3-7]。在气态排放物中释放的碘量只有很小一部分^[8]。

现有的溶液中碘的去除方法有絮凝沉淀法,阴离子树脂交换法,钠滤膜法,萃取法,吸附法等。其中吸附法具有工艺简单、流程短、成本低廉、去除率高、低污染节能等优点,并且其产生的二次废物易处理、处置,故文中放射性废水的处理选用吸附剂法^[9]。

金属有机骨架材料(MOFs)是一种新型固体吸附剂。相比于传统的多孔材料,MOFs材料具有许多优点:可控纳米孔道架构和超高比表面积,种类多样性、结构可设计性等^[10-11]。MOFs的合成方法有水热法^[12]、微波法^[13]、挥发法^[14]等。由于水热法在合成骨架材料时具有单一步骤完成、易合成单一相、操作流程简单、成本低、环境污染少等优势^[12],因此采用水热法合成样品。

MIL-101作为MOFs材料中的一种,由法国Férey课题组在2005年首次合成并报道出来^[15]。该材料具有极大的比表面积和孔体积,其骨架结构在高温下(高达300℃)不会发生改变^[16]。同时MIL-101具有不饱和金属位,可形成配位键。因此,MIL-101受到广泛的关注,研究结果显示,MIL-101在气体吸附以及催化方面具有广泛的应用前景^[17-18]。

文中采用水热合成法合成具有较大比表面积和孔面积及优秀稳定性的铜掺杂改性MIL-101材料,进行溶液中碘离子的吸附研究,考察了铜掺杂量、吸附时间和碘离子浓度等参数对吸附效果影响,在铜掺杂改性MIL-101材料对溶液中碘具有较好的吸附性能基础上,通过调整参数进一步优化吸附剂的吸附效率。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:九水合硝酸铬;对苯二甲酸;三水硝酸铜;氢氟酸;无水乙醇;氯化钠;磷酸;溴水;甲酸钠;可溶性淀粉;碘化钠;N-N二甲基甲酰胺;上述试剂均为分析纯。去离子水,自制。

仪器及表征方法:利用X射线粉末衍射仪(D8 Advance,德国Bruker公司)对样品进行广角测试,角度为 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$,以此分析样品的物相组成;利用比表面积及孔径分析仪(V-Sorb 2800P,北京金埃谱科技有限公司)通过测量低温下氮气等温线的方法,以Langmuir和BTM等方程为基础分析样品的比表面积和孔径;利用激光衍射粒度分析仪(Mastersizer 3000, Mastersizer 3000)分析样品粒度与直径的状况;利用扫描电子显微镜(日立S-4800,日本Hitachi公司)对样品进行外观形貌、颗粒大小和分散性等性能进行分析。

1.2 材料的合成与改性

MIL-101材料的合成采用的是水热合成法。将4g九水硝酸铬和1.6g对苯二甲酸(摩尔比例1:1)加入100 mL水热反应釜内衬中,加入50 mL去离子水,搅拌,滴加0.2 mL HF,磁力搅拌15 min,超声分散15 min,在220℃下反应8 h。自然冷却至室温,用G1砂芯漏斗过滤取滤液,再用滤纸抽滤取滤渣,将所得产物放入真空干燥箱中160℃下干燥10 h。

铜掺杂改性MIL-101(Cu@MIL-101)的合成也是采用水热合成法。区别在于,在水热合成前,将一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 与对苯二甲酸和九水硝酸铬一起加入到水热反应釜中。原料中铜的质量分数为 $m\%$,则合成产物标记为 $m\%\text{Cu@MIL-101}$ 。

1.3 样品吸附实验

为便于操作,同时出于实验安全考虑,采用无放射性的碘(Na^{127}I)代替有放射性的碘。利用50 mg MIL-101(Cu@MIL-101)分散于50 mL不同浓度的NaI溶液中,超声分散30 s,再在振荡培养箱中振荡摇动3 h。吸附完成后,离心过滤。参考碘蓝光度法^[20],用紫外分光光度计测量滤液在585 nm处的吸光度,通过标准曲线($A=0.3784c+0.0182$, $R^2=0.9998$)得到浓度。

$$\eta = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\%$$

式中: η 为吸附效率,%; c_0 为吸附前溶液中碘离子的浓度,mmol/L; c_1 为吸附后溶液的碘离子浓度,mmol/L。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌与结构表征

MIL-101为八面体结构,如图1所示。图1中a和b的放大倍数相同为10 000,c的放大倍数为5 000倍,d的放大倍数为20 000倍。由图1a和图1b对比可以看出,Cu改性后的MIL-101样品与无改性样品形貌相似,表明物质基本结构未发生改变,改性后颗粒的大小有一定增大。结合图1c和图1d可以看出,合成的晶体比较分散,晶体之间颗粒大小大多相同,颗粒表面较为平滑,结构较为规整。

加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 改性后合成的MIL-101样品较无添加合成的样品的XRD图如图2所示。图2中出现了MIL-101具有的主要特征峰,对比两曲线可以看出,10%Cu@MIL-101与无改性MIL-101的XRD图都出现了三个主要的特征峰,且出峰的位置基本一致,小角部分位置一样,在 5.2° , 8.5° , 9.2° ,峰型基本相似。这表明改性后的样品结构较无改性的样品晶体骨架未发生改变。

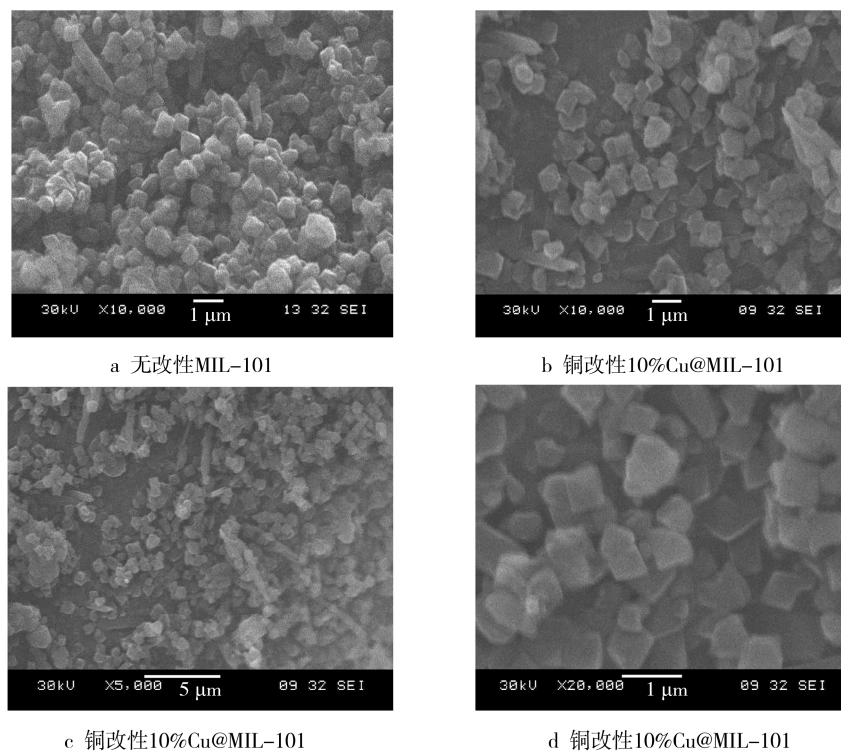


图1 无改性与改性后的扫描电镜图

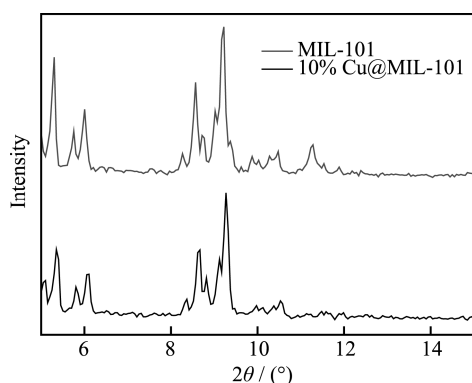


图2 10%Cu@MIL-101与无改性XRD图

表1是不同铜掺杂量的MIL-101的比表面积和孔面积状况,由表1可知,随着铜掺杂的量增加,样品的比表面积和孔径都有所增加,20%铜掺杂量的样品比表面积最大。随着掺杂量的进一步增加,比表面积呈现下降趋势,这可能是由于过度掺杂MIL-101造成的孔道堵塞。

表1 铜掺杂量对比表面积的影响

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{Langmuir}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
MIL-101	2548.16	3584.01
MIL-101-Cu5%	1263.63	1364.06
MIL-101-Cu10%	2249.61	2993.23
MIL-101-Cu20%	3854.03	5460.88
MIL-101-Cu25%	2367.73	3323.11

2.2 材料的吸附性能研究

不同掺杂量下改性MIL-101的吸附效率见表2。由表2可知,掺杂了铜改性MIL-101样品的吸附率较无改性样品都有提高,掺杂量不同,对吸附效果的影响不同。由表2中吸附率的变化可以看出,10%Cu@MIL-101至20%Cu@MIL-101时,随着掺杂量的增加吸附率逐渐增大,而到25%Cu@MIL-101时,吸附率有一定的下降,掺杂Cu元素的改性MIL-101的样品在20%是吸附率达到了最大,吸附率较无改性样品提高了5倍。

表2 不同掺杂量下的改性MIL-101的吸附效率

样品	吸附率/%
MIL-101	5.61
5%Cu@MIL-101	8.39
10%Cu@MIL-101	11.46
15%Cu@MIL-101	13.01
20%Cu@MIL-101	25.01
25%Cu@MIL-101	23.12

改性MIL-101对碘的吸附率随时间的变化如图3所示,可以看出,吸附刚开始时,样品对碘的吸附速率较大,吸附时间达到20 min后,吸附速率逐渐减慢,曲线变化逐渐缓和。结合图1a可以看出,吸附速率随时间增大逐渐降低。从图3看出,1~4 min吸附速率较为接近,5~20 min吸附速率较为接近,前

20 min 改性 MIL-101 对碘的吸附率增长量占前 3 h 吸附率增长量的 70%。由此可见, 骨架材料中的微孔吸附碘逐渐饱和, 使吸附速率下降。

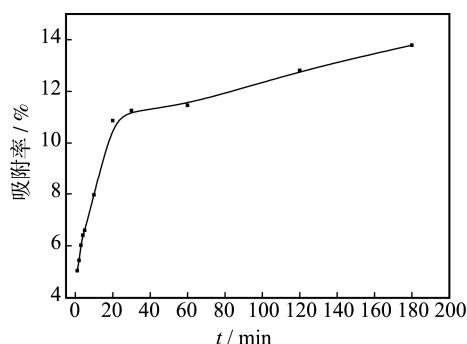


图3 改性 MIL-101 对碘的吸附率随时间的变化

不同掺杂量 MIL-101 在不同碘浓度下的吸附率变化如图 4 所示。可以看出, 掺杂铜改性后的 MIL-101 样品随着吸附碘浓度的减小, 吸附率逐渐增大。掺杂量为 0.48 g 的改性 MIL-101 样品在各浓度下的吸附率最大, 掺杂量为 0.12 g 时最小。掺杂量为 0.36 g 的改性 MIL-101 样品随浓度变化时, 吸附率的变化最大。

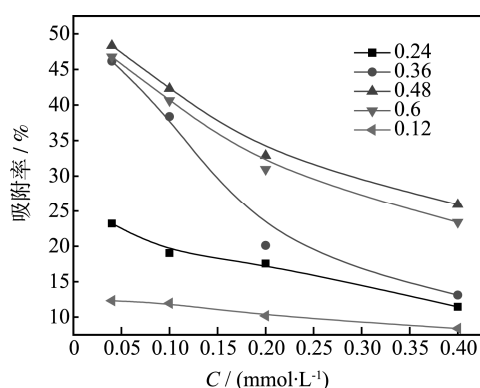


图4 不同掺杂量 MIL-101 在不同碘浓度下的吸附率变化

3 结论

文中采用高温水热法合成 MIL-101, 掺杂金属铜改性制备 MIL-101, 通过表征方法进行性能方面的分析, 考察掺杂量对吸附效果的影响, 进行吸附性能测试。得出以下结论。

1) 制备了无改性和掺杂铜改性的金属有机骨架结构材料 MIL-101, 并对材料进行了表征, 由电镜图和 XRD 图看出改性后结构未发生大的变化, 晶体结构规整, 掺杂量不同, 制得的材料性能有所差异。当掺杂量为 20% 时, 比表面积最大, 吸附等温线高。

2) 铜改性制备的 MIL-101 相对于无改性材料对碘的吸附能力都得到了提升, 掺杂量对吸附率有一定影响。当铜元素掺杂量为 20%, 吸附率达到最大。

3) 铜改性 MIL-101 吸附速率随时间增大逐渐降低, 3 h 逐渐趋于平缓。改性后的 MIL-101 样品随着

吸附碘浓度的减小, 吸附率逐渐增大。铜改性样品吸附碘的质量, 随着浓度的增加, 吸附碘的量增大。

参考文献:

- [1] 查永如, 邹剑明. 核事故时放射性碘污染及稳定性碘化物应用[J]. 中国职业医学, 1999 (2): 51—54.
- [2] TIGERAS A, BACHET M, CATALETTE H, et al. PWR Iodine Speciation and Behaviour Under Normal Primary Coolant Conditions: An Analysis of Thermodynamic Calculations, Sensibility Evaluations and NPP Feedback [J]. Progress in Nuclear Energy, 2011, 53(5): 504—515.
- [3] SCHNOOR J L. Lessons from Fukushima[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(9): 396—397.
- [4] MASSON O, BAEZA A, BIERINGER J, et al. Tracking of Airborne Radionuclides from the Damaged Fukushima Dai-Ichi Nuclear reactors by European Networks[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45: 7670—7677.
- [5] AMANO Hikaru, AKIYAMA Masakazu, CHUNLEI Bi, et al. Radiation Measurements in the Chiba Metropolitan Area and Radiological Aspects of Fallout from The Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plants Accident[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2012, 111: 42—52.
- [6] HOSODA Masahiro, TOKONAMI Shinji, TAZOE Hirofumi, et al. Activity Concentrations of Environmental Samples Collected in Fukushima Prefecture Immediately after The Fukushima Nuclear Accident[J]. Scientific Reports, 2013(3): 2283—2288.
- [7] XU Sheng, FREEMAN S P, HOU Xiao-lin, et al. Iodine Isotopes in Precipitation: Temporal Responses to 129I Emissions from the Fukushima Nuclear Accident[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(19): 10851—10859.
- [8] KULYUKHIN S A, KAMENSKAYA A N, MIKHEEV N B, et al. Basic and Applied Aspects of The Chemistry of Radioactive Iodine in A Gas Medium[J]. Radiochemistry, 2008, 50(1): 1—20.
- [9] 张小璇, 叶李艺, 沙勇, 等. 活性炭吸附法处理染料废水[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2005, 44(4): 542—545.
- [10] PERRY John J IV, PERMAN Jason A, ZAWOROTKO Michael J. ChemInform Abstract: Design and Synthesis of Metal—Organic Frameworks Using Metal—Organic Polyhedra as Supramolecular Building Blocks[J]. Cheminform, 2009, 38(5): 1400—1417.

- [11] KITAGAWA S, KITAURA R, NORO SI. Functional Porous Coordination Polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(18): 2334—2375.
- [12] EDDAOUDI Mohamed, KIM Jaheon, ROSI Nathaniel, et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage[J]. *Science*, 2002, 295(5554): 469—472.
- [13] WENBIN Lin. Homochiral Porous Metal—Organic Frameworks: Why and How[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(8): 2486—2490.
- [14] 张红梅. 浅谈水热法合成[J]. *科学之友*, 2009, 6(18): 141—142.
- [15] JACEK Klinowski, FILIPE A Almeida Paz, PATRICIA Silva, et al. Microwave-Assisted Synthesis of Metal—Organic Frameworks[J]. *Dalton Trans*, 2010, 40(2): 321—330.
- [16] FÉREY G, MELLOTT-DRAZNIEKS C, SERRE C, et al. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area[J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040—2042.
- [17] 王伟. 用于碳捕获的金属有机骨架材料 MIL-101 制备研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- [18] HONG D Y, HWANG Y K, SERRE C, et al. Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 9(10): 1537—1552.