文章编号: 0254 - 5357(2014)06 - 0876 - 09

应用光谱 - 电镜 - 热解析手段表征两种金属有机配合物及其对多环芳烃的吸附性能研究

孟 洁, 李 妍*
(天津市功能分子结构与性能重点实验室, 无机 - 有机功能材料化学省部共建教育部重点实验室,
天津师范大学化学学院, 天津 300387)

摘要: 近几年来,金属有机配合物(MOFs)作为环境中痕量多环芳烃(PAHs)的吸附预富集材料仅局限于几种经典的配合物,在实际的分离检测过程中,很少能分析分离结构性质相似的目标物,对相近性质目标物的吸附选择性较差。本文选择配体 5 - 氨基间苯二甲酸以及主体锌离子和铜离子为原料,应用溶剂热合成法合成两种金属有机配合物:锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸和铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸,研究了主体不同的配合物应用于固相萃取预富集 10 种 PAHs 的吸附效果、吸附行为和吸附选择性。结果表明:①两种金属配合物对 PAHs 的平衡吸附量均在 30 mg/g 以上,在 40 h 内对 PAHs 的吸附率达 75% 以上,吸附选择性因子(α_{ij})最高可达 11.4,高于经典 MOF - 5 材料(α_{ij} = 10.9);两种配合物吸附 PAHs 符合拟二级动力学模型,相关系数 R^2 的范围为 0.9179 ~ 0.9995;吸附行为符合 Langmuir 和 Freundlich 方程。②扫描电镜、X 射线粉末衍射、红外光谱等结构表征表明,锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸和铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸分别呈棒状和块状结构,且颗粒大小均匀一致,都可以作为选择性预富集材料应用于吸附结构相似的混合 PAHs,并通过优化后作为色谱柱固定相分析分离检测 PAHs。由于锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸和铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸比表面积分别为 20.392 m^2/g 和 7.44 m^2/g,锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸的预富集能力和吸附效果均优于铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸,且锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸对 PAHs 的吸附效果相近,可以作为预富集材料使用,而铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸对 PAHs 的吸附存在差异,可以作为选择性吸附材料使用。

关键词: 多环芳烃; 金属有机配合物; 气相色谱法; 扫描电镜; X 射线粉末衍射法; 红外光谱法
中图分类号: O625.1; O657.71; P575.2; P575.5; O657.33 **文献标识码:** A

很多环境样品均以痕量形式存在于环境中,预富集是成为样品前处理的重要环节,近年来研究人员一直在探索更好的预富集材料提高样品处理效率。预富集材料应该具有一定的孔径和较大的比表面积,才能和目标物之间形成较强的相互作用达到吸附效果。传统的富集材料如活性炭[1]、碳纳米管[2]等具有较大的比表面积,不同的材料具有不同的孔径,检出限可达 μg/g 级,但是因其结构单一、稳定性差导致适用范围有限。而金属有机配合物(MOF)材料是一类以金属离子或金属簇为配体中心,与羧酸类、含氮类等多种有机物通过配位作用形成的配位聚合物,与活性炭、碳纳米管和分子筛[3]等传统的吸附剂材料相比,其结构多样、具有孔道和尺寸可调控性,可以根据目标物的需要合成具有特定吸附能力的结构,因此将配合物作为富集材料应用于分析环境中痕量多环芳烃(PAHs)具有可行性。近几年来,多种经典结构的金属有机配合物(如 MOF - 5、MIL - 53 和 ZIF - 8 等)应用于预富集痕量

收稿日期: 2014 - 03 - 12; **修回日期:** 2014 - 11 - 10; **接受日期:** 2014 - 11 - 15
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21375095);全国优秀博士学位论文作者专项资助资金(FANEDD - 201023);天津市应用基础研究计划重点项目(12JCZDJC21700);天津市高校"中青年骨干创新人才培养计划资助项目(ZX110GG015);天津市高等学校创新团队培养计划资助项目(TD12 - 5038)
作者简介: 孟洁,硕士研究生,物理化学专业,主要研究配合物在分析化学领域的应用。E-mail: sabrina_meng@126.com。
通讯作者: 李妍,博士,教授,分析化学专业,主要研究绿色样品前处理技术及高灵敏度、高选择性分析方法。
E-mail: hxxyliy@mail.tjnu.edu.cn。

PAHs。例如,Yang 等[4]利用 MOF - 5 作为固相萃取材料检测水样中多环芳烃,检出限为 0.4 ~ 4.0 ng/L。Chen 等[5]利用 MIL - 53 作为固相微萃取剂检测水样中 16 种多环芳烃,检出限为 0.10 ~ 0.73 ng/L。Ge 等[6]将 ZIF - 8 涂覆在固相萃取装置上检测 6 种多环芳烃,检出限为 2 ~ 12 ng/L。也有些其他的金属有机配合物的应用。例如,Zhou 等[7]将铜 - 异烟酸配合物[$Cu(4-C_5H_4N-COO)_2(H_2O)_4$]填充的固相萃取微柱与液相色谱联用检测水样,8 种PAHs(萘、菲、蒽、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘和苯并[ghi]芘)的富集倍数为 200(萘) ~ 2337(苯并[b]荧蒽),检出限为 2 ~ 14 ng/L。以上几种配合物均具有大的孔径和比表面积,富集 PAHs 的能力强,方法回收率高,但是对相近性质的目标物的吸附选择性较差,分析分离能力有限。

为了研究配合物的结构对吸附效果以及吸附选择性的影响,本文根据目标物的分子大小和结构,选择适当的主体和配体合成具有一定孔隙结构的配合物,讨论主体选择不同对配合物结构的影响以及对 10 种多环芳烃吸附效果的影响。

1　金属有机配合物的主配体选取以及合成条件选择

根据目标物的结构和性质,选择合适结构和比表面积的金属有机配合物作为吸附剂是至关重要的。本文选用的 10 种 PAHs 的分子尺寸适中(动力学直径:6.55 ~ 9.28Å)[8],为此,需要选取比表面积、孔径适中的配合物作为预富集材料,而金属有机配合物的结构和比表面积与原料的选择有关[9]。本文选择 5 - 氨基间苯二甲酸为有机配体,5 - 氨基间苯二甲酸具有苯环结构能与 PAHs 形成 π - π 堆积效应,氨基具有孤电子对,不仅能够与中心离子形成配位作用得到多维的结构[10],并且结构中裸露氨基的孤电子对易与目标物形成弱的相互作用,增强吸附预富集能力[11]。主体中心离子选择不同引起不同的配位方式,影响配合物的结构和对 PAHs 的预富集效果。而溶剂热法的使用有利于形成维度更高的配合物结构[12]。基于以上考虑,本文选用锌离子和铜离子为主体,5 - 氨基间苯二甲酸为配体,用溶剂热方法合成得到两种金属有机配合物并表征,探究主体的选择对富集 PAHs 的影响;通过吸附行为和吸附动力学实验探究两种配合物对 10 种 PAHs 的吸附过程,为金属有机配合物应用于富集 PAHs 提供一些理论和实验依据。

2　金属有机配合物的合成及吸附实验

2.1　金属有机配合物的合成

两种配合物:锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸[$Zn(C_8NH_5O_4)(H_2O)$]和铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸[$Cu(C_8H_6NO_4)_2(H_2O)$]的合成分别参照 Wu 等[13]和 Liao 等[14]的合成方法。

锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸的合成:取二水合乙酸锌 0.68 mmol(0.1500 g)和 5 - 氨基间苯二甲酸 0.66 mmol (0.1200 g) 投入装有 18 mL 超纯水的烧杯中,充分搅拌,使固体完全溶解,将混合溶液转移至反应釜中,温度设为 165℃,6 天后取出,有乳白色粉末生成,用超纯水洗 3 ~ 4 次,在 100℃ 下真空干燥 12 h。

铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸的合成:取三水合硝酸铜 2 mmol(0.4832 g)、5 - 氨基间苯二甲酸 1 mmol (0.1812 g)投入装有 15mL 超纯水的烧杯中,充分搅拌,使固体完全溶解;将混合溶液转移至反应釜中,温度设为 140℃,五天后取出,有灰绿色粉末生成,用超纯水洗 3 ~ 4 次,在 100℃ 下真空干燥 12 h。

2.2　金属有机配合物的吸附实验

对两种金属有机配合物吸附能力和吸附方式的研究,包括吸附剂用量、吸附时间和吸附浓度对吸附效果的影响,通过以上实验确定吸附剂用量以及配合物吸附过程的动力学和吸附行为研究,确定吸附机理。

(1)目标物以及吸附容量公式

根据实验需要配制一定浓度的、以丙酮作溶剂的 PAHs 单标和混标溶液,10 种 PAHs 包括萘(NAP)、2 - 甲基萘、1 - 甲基萘、苊烯(ANY)、苊(ANA)、芴(FLU)、菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FLT)和芘(PYR)。这 10 种物质根据含环量分为四组,萘、2 - 甲基萘和 1 - 甲基萘为一组,苊烯、苊为一组、芴、菲和蒽分为一组以及荧蒽和芘为一组。在单标或混标溶液中加入一定量的配合物后,吸附静置一段时间,离心取上层清液,使用气相色谱仪检测上层清液浓度。利用式(1)计算吸附容量[15]:

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \tag{1}$$

式中,q 为吸附容量(mg/g),C_0和 C_e分别表示 PAHs 溶液的初始浓度和平衡浓度(mg/L),V 为溶液的体积(mL),m 为溶液中 PAHs 的质量。

(2)配合物用量对吸附效果的影响

准确称取 2、4、6、8、10、12 mg 配合物放于 1.5 mL 离心管中,加入浓度为 40 mg/L 体积为 1mL 的

单标溶液,温度为 25℃,超声 10 min,40 h 后取上层清液进行测定。

(3)浓度对吸附效果的影响

取 10 mg 配合物放于 1.5mL 离心管中,加入浓度为 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 mg/L 的 PAHs 单标溶液,温度为 25℃,超声 10 min,40 h 后取上层清液测定 PAHs 浓度,选择合适浓度进行性能试验研究。以浓度(C)为横坐标、吸附容量(q)为纵坐标绘制吸附等温线;以 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合配合物与 PAHs 的吸附曲线,求出相关系数 R^2 和吸附常数。

(4)吸附时间对吸附效果的影响

取 10 mg 配合物加入到初始浓度为 40 mg/L 的混合 PAHs 溶液中,温度为 25℃,超声 10 min,使溶液和配合物充分接触,于不同时间间隔取样检测上层清液中 PAHs 的含量;并以时间为横坐标、吸附容量为纵坐标绘制动力学曲线,以拟二级动力学拟合吸附动力学,求出相关系数 R^2 和速率常数 k。

(5)吸附选择性实验

取 10 mg 配合物于 1.5 mL 离心管中,加入浓度为 40 mg/L、体积为 1 mL 的混标溶液,温度为 25℃,超声 10 min,40 h 后,取上层清液进行测定后带入选择性公式(式 2)计算两两物质之间的选择性[16]。

$$\alpha_{i,j} = \frac{C_i}{C_j} \times \frac{q_j}{q_i} \tag{2}$$

式中,$\alpha_{i,j}$ 为选择性因子,C_i 和 C_j 为 PAHs 在溶液中的平衡浓度,q_i 和 q_j 为某一 PAHsi 和 j 吸附到配合物上的吸附容量。

2.3　金属有机配合物的表征实验

2.3.1　实验仪器和测量条件

Bruker D8 ADVANCE 衍射仪(德国布鲁克 AXS 公司):主要用于测定合成的两种金属有机配合物与原文献是否一致,确定配合物结构。测量条件为:Cu Kα 辐射(λ = 1.5406 nm),工作电压为 40 kV,工作电流 40 mA,扫描范围 $2\theta = 0° \sim 80°$。

SS-550 型扫描电子显微镜(日本岛津公司):用于观测配合物的形貌。操作电压为 15 kV。

Avatar-370 傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司):用于确定配合物重要化学键存在,辅助证明配合物结构。扫描范围为 400~4000 cm^{-1}。

PTC-10A 热重分析仪(日本理学集团公司):用于确定配合物最高耐受温度。测量条件:保护气为空气,温度范围为 25~700℃,升温速率 10 ℃/min。

NOVA 2000e 比表面积分析仪(Quantachrome 公司):用于确定配合物比表面积。

GC1100 气相色谱仪(北京普析通用仪器有限责任公司):检测吸附前后溶液浓度变化。测试条件为:毛细管色谱柱为 SE-54(30 m×0.53 mm×1.0 μm);载气为氮气(纯度≥99.999%),载气流速 2 mL/min,分流比为 1∶1;进样口温度 250℃,检测器(FID)温度 300℃,柱温使用程序升温,起始柱温 100℃,保持 0.5 min,以 15 ℃/min 程序升温至 190℃,再以 20 ℃/min 程序升温至 270℃,保持 10 min。

2.3.2　主要试剂

二水合乙酸锌:分析纯,购自天津市光复精细化工研究所。

三水合硝酸铜:分析纯,购自天津市科威有限公司。

5-氨基间苯二甲酸:分析纯,购自阿拉丁试剂有限公司。

苊(96%)、菲(98%)、荧蒽(98%)、芴(98%)、芘(98%):购自辽宁省鞍山市天长化工有限公司。

2-甲基萘(97%)、1-甲基萘(98%)、苊烯(90%)、蒽(99%):购自上海阿拉丁试剂有限公司。

萘(99%):购自中国天津第二化工厂。

丙酮:色谱纯,购自东方化工厂。

3　金属有机配合物的吸附性能评价

3.1　配合物用量对吸附效果的影响

向 1 mL 浓度为 40 mg/L 的 PAHs 溶液中,分别加入 2、4、6、8、10、12 mg 配合物,超声 10 min 后放置 40 h,离心,利用气相色谱法测定上清液的浓度。图 1 结果显示,随着两种配合物用量的增加,吸附量明显增加,说明两种配合物对 PAHs 均有明显的吸附作用,当吸附剂用量为 10 mg 时基本达到吸附平衡(铜-5-氨基间苯二甲酸吸附 ANT 和锌-5-氨基间苯二甲酸吸附 FLT 除外),因此,本实验配合物采用 10 mg 的用量。此外,铜-5-氨基间苯二甲酸对苊烯和苊的吸附效果最好,吸附量达到 30 mg/g(ANY),主要由于 ANY 具有共轭体系且分子尺寸偏小、空间位阻小,有利于配合物中配体的苯环与 ANY 之间形成 π-π 堆积作用[17]。

3.2　吸附动力学

在吸附初期,吸附容量随时间推移迅速增大,之后随着时间的延续,吸附量增加缓慢,最终达到吸附平衡,10 种 PAHs 在两种配合物上的吸附平衡时间均不超过 40 h,因此选择此时间为吸附平衡时间应用于本实验。

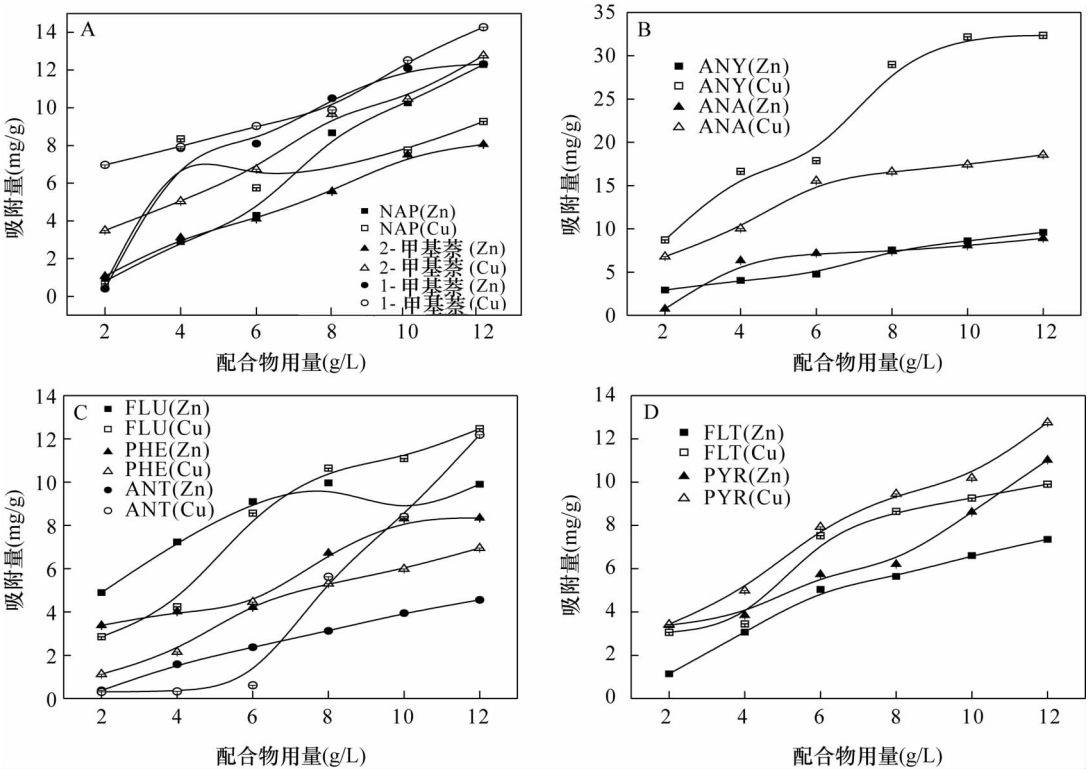

图 1　两种配合物用量对 10 种 PAHs 吸附效果的影响

Fig. 1　The adsorption effect of adsorbent dosage of two complexes on the 10 PAHs

为了进一步探究吸附过程,用拟二级动力学(式 3)进行拟合[18]:

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2q_e^2}+\frac{1}{q_e}t \tag{3}$$

式中,q_t是 t 时间的吸附量(mg/g),q_e为平衡吸附量的拟合值(mg/g),k_2为拟二级动力学速率常数,t 为时间(min)。

拟合结果如表 1 所示。拟二级动力学方程的相关系数 R^2 在 0.9179 ~ 0.9995 范围内,能够很好地描述两种配合物对 PAHs 的吸附动力学机理。铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸的吸附速率高于锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸,但是吸附平衡量小于锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸,这是因为锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸的比表面积大于铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸,反应面积大,π - π 相互作用强[19];而中心粒子 +2 价铜由于发生杂化使其含有空轨道,除了与 PAHs 间的 π - π 共轭作用,中心粒子 +2 价铜对 PAHs 的吸附也有一定贡献,因而吸附更快,但是配合物与 PAHs 的 π - π 共轭作用是吸附平衡量的决定性因素。

3.3　吸附等温方程

在室温下,选择配合物用量 10 mg,吸附平衡时间 40 h,测定浓度对吸附效果的影响。研究表明,在初始阶段即 PAHs 浓度较低时,吸附容量随着 PAHs 浓度的增大迅速增大,之后达到平衡。吸附等温线用 Langmuir 和 Freundlich 方程(式 4 和式 5)拟合[18],拟合结果如表 2 所示:

$$\frac{C_e}{q_e}=\frac{C_e}{Q_0}+\frac{1}{Q_0b} \tag{4}$$

$$\log q_e=\log k_f+\frac{1}{n}\log C_e \tag{5}$$

式(4)中,C_e为平衡浓度(mg/L);q_e为平衡吸附量(mg/g);Q_0为最大吸附量(mg/g);b 为 Langmuir 常数(L/mol)。

式(5)中,C_e为平衡浓度(mg/L);q_e为平衡吸附量(mg/g);k_f和 n 分别为与吸附容量和吸附强度有关的 Freundlich 常数。

由表 2 可知,R^2 的范围在 0.8452 ~ 0.9993,说明 Langmuir 和 Freundlich 方程可以较好地对吸附数据进行拟合。

3.4　吸附选择性

向混合 PAHs 中加入 10 mg 配合物,超声后放置 40 h 使用气相色谱测定,并计算选择性,如表 3 和表 4 所示,锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸对 PAHs 的吸附效果优于铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸,但是吸附选择性较差,对 10 种 PAHs 的吸附效果相近,可以作为

预富集材料使用;而铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸对 10 种 PAHs 的吸附存在差异,可以作为选择性吸附材料使用。

对于萘、1 - 甲基萘和 2 - 甲基萘,配合物对 2 - 甲基萘的选择性更佳,这是因为 2 - 甲基萘具有甲基,与配合物的苯环之间存在弱的相互作用,并且 2 - 甲基萘的甲基使得其空间位阻较 1 - 甲基萘小,利于吸附;苊烯与苊之间的选择因子只有 0.19,说明配合物对它们的吸附效果相近,这与它们的结构相似有关。

对于芴、菲和蒽,配合物更倾向于吸附蒽,这主要由于蒽具有共轭体系,并且空间位阻小于菲;铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸对荧蒽的吸附大于芘,荧蒽的动力学直径小于芘,位阻较小,因而吸附效果更佳[16]。

表 1　动力学方程拟合结果

Table 1　Kinetic parameters for the adsorption of PAHs on two compounds at 25℃

PAHs 化合物	锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸				铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸			
	吸附量实验值 (mg/g)	吸附量理论值 (mg/g)	速率常数 k [g/(mg·min)]	R^2	吸附量实验值 (mg/g)	吸附量理论值 (mg/g)	速率常数 k [g/(mg·min)]	R^2
萘	38.40	60.83	4.30×10^{-4}	0.9179	20.01	21.49	9.23×10^{-3}	0.9950
2 - 甲基萘	38.69	52.30	8.26×10^{-4}	0.9743	24.84	24.30	1.83×10^{-2}	0.9994
1 - 甲基萘	38.75	72.52	2.20×10^{-4}	0.9671	15.35	17.19	2.77×10^{-3}	0.9527
苊烯	38.33	51.49	3.26×10^{-4}	0.9123	32.76	34.99	6.50×10^{-3}	0.9965
苊	38.07	58.51	4.87×10^{-4}	0.9436	19.99	20.83	1.20×10^{-2}	0.9986
芴	38.21	52.74	7.22×10^{-4}	0.9324	16.94	18.26	2.02×10^{2}	0.9995
菲	38.53	55.34	6.04×10^{4}	0.9275	29.28	29.67	1.25×10^{-2}	0.9979
蒽	37.97	53.94	5.89×10^{4}	0.9286	30.96	31.26	9.79×10^{-3}	0.9961
荧蒽	38.57	21.71	5.01×10^{3}	0.9859	31.25	41.14	7.05×10^{-3}	0.9969
芘	39.31	35.22	1.41×10^{2}	0.9878	36.73	47.89	1.35×10^{-3}	0.9867

表 2　吸附等温线的 Langmuir[a]和 Freundlich[b]方程拟合参数

Table 2　Langmuir and Freundlich Simulation results of adsorption isotherms for ten PAHs on two compounds

PAHs 化合物	锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸			铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸		
	Q_0^a/k_f^b	b^a/n^b	R^2	Q_0^a/k_f^b	b^a/n^b	R^2
萘	18.20 ± 2.79^a	0.018 ± 0.002^a	0.9554	30.25 ± 9.27^a	0.043 ± 0.0043^a	0.8452
2 - 甲基萘	29.54 ± 5.35^a	0.013 ± 0.002^a	0.9391	34.67 ± 6.57^a	0.012 ± 0.008^a	0.9334
1 - 甲基萘	0.003 ± 0.0001^b	0.452 ± 0.025^b	0.9781	1.003 ± 0.126^b	1.019 ± 0.033^b	0.9919
苊烯	0.023 ± 0.013^b	0.587 ± 0.006^b	0.9773	0.063 ± 0.033^b	0.679 ± 0.068^b	0.9333
苊	47.08 ± 13.19^a	0.012 ± 0.003^a	0.8668	51.41 ± 11.07^a	0.0087 ± 0.0004^a	0.9162
芴	12.72 ± 0.38^a	0.0030 ± 0.0006^a	0.9687	51.49 ± 8.06^a	0.007 ± 0.0001^a	0.9590
菲	24.87 ± 5.40^a	0.051 ± 0.0005^a	0.9345	17.50 ± 4.12^a	0.123 ± 0.001^a	0.9129
蒽	12.82 ± 0.30^a	0.29 ± 0.002^a	0.9993	48.88 ± 6.38^a	0.0064 ± 0.0002^a	0.9633
荧蒽	24.65 ± 4.00^a	0.019 ± 0.003^a	0.9622	18.76 ± 3.77^a	0.022 ± 0.006^a	0.9346
芘	47.04 ± 8.70^a	0.0072 ± 0.0001^a	0.9289	17.37 ± 3.24^a	0.030 ± 0.0002^a	0.9238

表 3　锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸对 PAHs 的吸附选择性

Table 3　Selectivities calculated from uptake from mixtures of ten PAHs in acetone by $Zn(C_8NH_5O_4)(H_2O)$]

分析物 i	分析物 j									
	萘	2 - 甲基萘	1 - 甲基萘	苊烯	苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘
萘	-	1.25	0.90	0.84	1.08	0.95	1.06	0.78	1.76	2.41
2-甲基萘		-	0.72	0.68	0.87	0.76	0.85	0.63	1.41	1.93
1-甲基萘			-	0.94	1.20	1.06	1.18	0.87	1.95	2.67
苊烯				-	1.28	1.13	1.26	0.93	2.09	2.86
苊					-	0.88	0.98	0.72	1.62	2.22
芴						-	1.11	0.82	1.85	2.53
菲							-	0.74	1.66	2.27
蒽								-	2.25	3.08
荧蒽									-	1.37

表 4　铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸对 PAHs 的吸附选择性

Table 4　Selectivities calculated from uptake from mixtures of ten PAHs in acetone by [$Cu(C_8H_6NO_4)_2(H_2O)$]

分析物 i	分析物 j									
	萘	2 - 甲基萘	1 - 甲基萘	苊烯	苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘
萘	-	1.45	0.44	5.02	0.97	0.91	2.19	2.56	0.65	3.86
2-甲基萘		-	0.30	3.45	0.67	0.63	1.51	1.76	0.45	2.65
1-甲基萘			-	11.4	2.20	2.06	4.98	5.81	1.47	8.76
苊烯				-	0.19	0.18	0.44	0.51	0.13	0.77
苊					-	0.94	2.26	2.64	0.67	3.98
芴						-	2.41	2.82	0.71	4.25
菲							-	1.17	0.30	1.76
蒽								-	0.25	1.51
荧蒽									-	5.95
芘										-

4　金属有机配合物的结构表征

4.1　扫描电镜分析

对配合物锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸和铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸进行电镜扫描分析,鉴定样品表面结构,SEM 照片见图 2A 和图 2B。如图所示,锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸和铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸分别呈棒状和块状结构,且颗粒大小均匀一致,符合作为富集材料的基本要求。

4.2　X 射线粉末衍射分析

X 射线衍射分析是重要的表征手段,通过 X 射线分析图与原文献中分析图比对发现,两种配合物成功合成,如图 2C 和图 2D 所示。根据文献[13 - 14]报道,锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸为三维结构晶体,四个 5 - 氨基间苯二甲酸去离子化与锌离子配位,形成扭曲八面体结构,该配合物的孔径尺寸是 8.264 Å × 8.264 Å,足以使 PAHs 进入孔道中,与 PAHs 形成钻穿效应和与配体之间的 π - π 共轭作用。铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸为二维结构,四个 5 - 氨基间苯二甲酸去离子化后与铜离子配位,四个配体平铺在中心离子周围,配体中的苯环可与 PAHs 形成 π - π 共轭作用。因此铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸的吸附速率更快,锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸吸附缓慢但吸附效果优于铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸。

4.3　热重分析

热重实验考察了两种配合物的最高耐受温度,如图 2E 和图 2F 所示,锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸在 330 ~ 365℃区间失重 7%,为配合物的水分子;在 470 ~ 480℃区间失重 70.5%,为配合物的 5 - 氨基间苯二甲酸部分,在 500℃后保持不变;铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸在 310 ~ 325℃区间失重 81.4%,为配合物的水分子、一个 5 - 氨基间苯二甲酸和另一个 5 - 氨基间苯二甲酸的两个羧基,在 325℃后保持不变;证明两种物质可以应用为吸附剂进行热吸附 - 脱附实验。

4.4　红外光谱分析和比表面积测定

红外光谱图表明了两种配合物的结构,图 2G 和图 2H 中 3450 cm^{-1} 出现了 N—H 伸缩振动吸收峰,1700 cm^{-1} 和 1260 cm^{-1} 附近为 C═O 和 C—O 伸缩振动吸收峰,1610、1584、1506 和 1454 cm^{-1} 反映了苯环的碳 - 碳伸缩振动吸收峰,说明与配合物的结构相符。通过测定,锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸和铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸的比表面积分别为 20.392 m^2/g 和 7.44 m^2/g。根据比表面积值说明锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸的预富集能力更强,吸附效果更好,进一步证明了实验结果。

5　两种金属配合物的实用性能评价

锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸和铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸分别符合三维和二维结构,表明主体选择不同会影响晶体形成,由于主体离子 d 轨道电子数不同、杂化和配位形式不同,影响与配体配位的方向,导致两种配合物具有不同的结构和比表面积。因此,主体的选择在晶体形成过程中起到至关重要的作用。两种配合物的颗粒大小均一,符合作为预富集材料的基本要求。两种配合物相比较而言,锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸的吸附平衡量大于铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸,主要由于锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸的比表面积较大(20.392 m^2/g),与 PAHs 的相互作用强;铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸的比表面积小(7.44 m^2/g),结构中配体是以平铺的形式存在,与 PAHs 作用更快。通过比较发现,配合物的比表面积对吸附效果的影响很大,起决定性作用;然而,比表面积小的铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸吸附选择性较好,吸附选择因子最高可达到 11.4,高于经典的 MOF - 5 材料[20]。

同时通过热稳定性的测定发现,锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸和铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸的热稳定好,可以应用到固相萃取/微萃取涂覆材料以及色谱柱固定相,锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸对 10 种 PAHs 均有很好的吸附效果,因而可以作为预富集材料使用;而铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸由于对 10 种 PAHs 具有吸附选择性,因而可以应用于填柱材料,在 PAHs 分析方面具有应用潜力。

6　结语

选用溶剂热法合成两种金属有机配合物,通过调节主体中心离子得到结构不同的配合物,通过表征可知锌 - 5 - 氨基间苯二甲酸和铜 - 5 - 氨基间苯二甲酸分别符合三维和二维结构,具有不同的比表面积和孔径。将两种配合物作为预富集材料应用于富集 PAHs,吸附率达 75% 以上。结合 PAHs 的结构和性质,通过选择适当的配体合成出具有一定孔径和比表面积的配合物,提高吸附选择性,解决了经典金属有机配合物吸附选择性不佳的问题,为今后应用金属有机配合物分析分离性质相似的目标物的研究提供理论基础。需要注意的是,要将配合物的合成方法进一步优化,再通过筛选选取尺寸一致、形状相同的配合物应用于分析分离材料,因此需要更加深入研究。

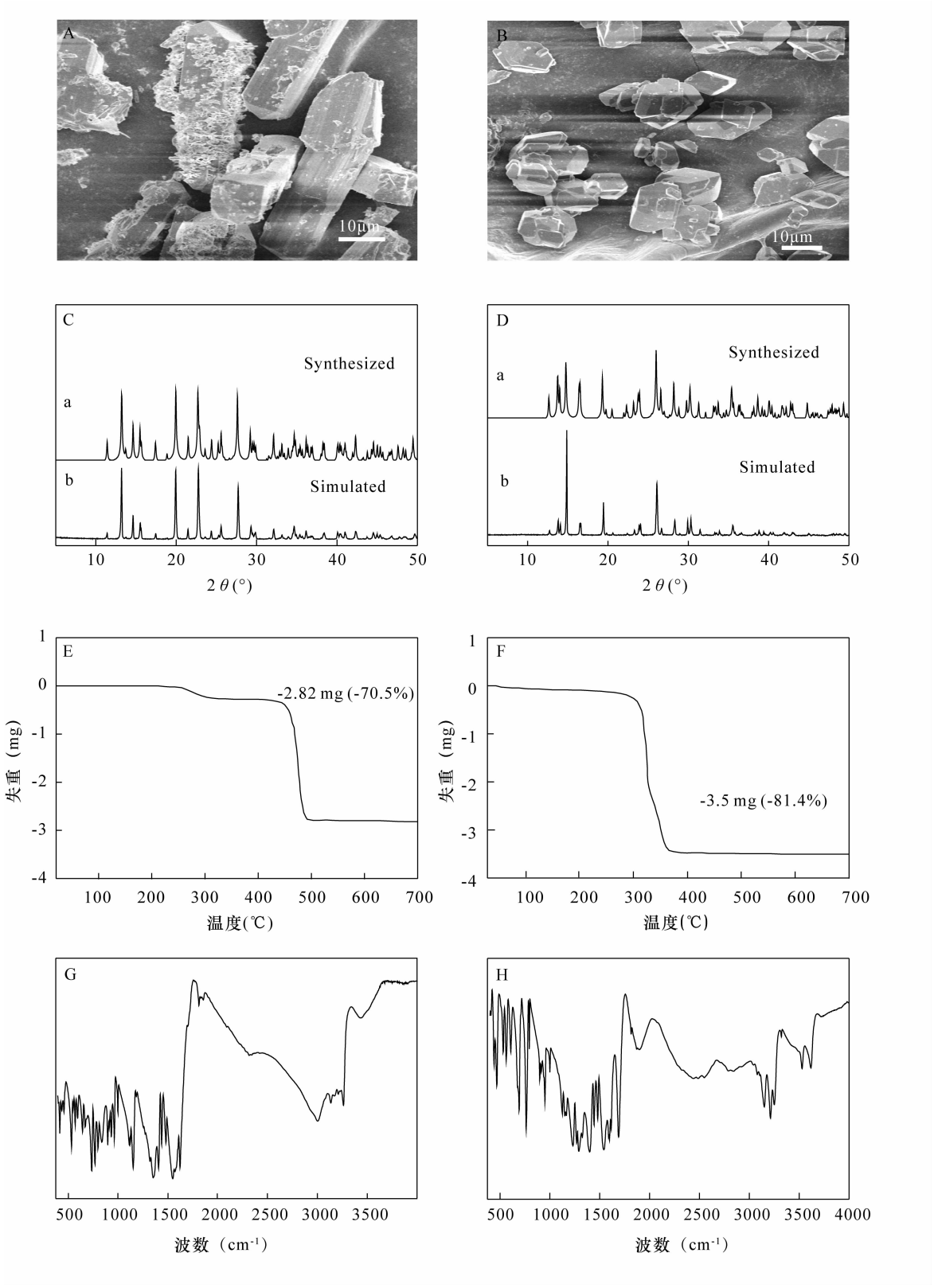

图 2　配合物锌－5－氨基间苯二甲酸和铜－5－氨基间苯二甲酸的扫描电镜图(A)和(B),X 射线衍射图谱(C)和(D),热重分析图(E)和(F)以及红外光谱图(G)和(H)

Fig. 2　The experimental SEM image (A) and (B), XRD pattern and the simulated pattern (C) and (D), TGA curve (E) and (F) and FTIR spectra (G) and (H) of compound $Zn(C_8NH_5O_4)(H_2O)$ and $Cu(C_8H_6NO_4)_2(H_2O)$, respectively

7 参考文献

[1] 郭林中,韦瑞杰,王海潮,魏建录. 改性活性炭的制备及其对金吸附性能的研究[J]. 岩矿测试,2014,33(4):528 - 534.

[2] 卢月美,巩前明,梁吉,聂庆东. 碳纳米管复合微球修饰 L - 色氨酸及其对 LDL 的吸附性能[J]. 无机化学学报, 2013, 29(10):2034 - 2042.

[3] 郭玉华,蒲敏,陈标华. C2 - C5 直链烯烃在 HY 和 H - ZSM - 5分子筛上的吸附[J]. 物理化学学报, 2010,26(9):2503 - 2509.

[4] Yang S L, Chen C Y, Yan Z H, Cai Q Y, Yao S Z. Evaluation of metal-organic framework 5 as a new SPE material for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters[J]. *Journal of Separation Science*,2013,36(7):1283 - 1290.

[5] Chen X F, Zang H, Wang X, Cheng J G, Zhao R S, Cheng C G, Lu X Q. Metal-organic framework MIL-53 (Al) as a solid-phase microextraction adsorbent for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analyst*, 2012, 137(22): 5411 - 5419.

[6] Ge D, Lee H K. Water stability of zeolite imidazolate framework 8 and application to porous membrane-protected micro-solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(47): 8490 - 8495.

[7] Zhou Y Y, Yan X P, Kim K N, Wang S W, Liu M G. Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials[J]. *Journal of Chromatography A*,2006, 1116(1 - 2):172 - 178.

[8] Ahmad R, Wong-Foy A G, Matzger A J. Microporous coordination polymers as selective sorbents for liquid chromatography[J]. *Langmuir*, 2009, 25(20):11977 - 11979.

[9] Lee C Y, Bae Y S, Jeong N C, Farha O K, Sarjeant A A, Stern C L, Nickias P, Snurr R Q, Hupp J T, Nguyen S T. Kinetic separation of propene and propane in metal-organic frameworks: Controlling diffusion rates in plate-shaped crystals via tuning of pore apertures and crystallite aspect ratios [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2011, 133(14):5228 - 5231.

[10] Erxleben A. Structures and properties of Zn(Ⅱ) coordination polymers[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2003, 246(1 - 2):203 - 228.

[11] Couck S, Denayer J F M, Baron G V, Remy T, Gascon J, Kapteijn F. An amine-functionalized MIL-53 metal organic framework with large separation power for CO_2 and CH_4[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2009, 131(18):6326 - 6327.

[12] Stuart L J. Metal-organic frameworks[J]. *Chemistry Society Review*, 2003,32(2):276 - 288.

[13] Wu C D, Lu C Z, Yang W B, Zhuang H H, Huang J S. Hydrothermal synthesis, structures, and magnetic properties of three novel 5-aminoisophthalic acid ligand bridged transition metal cation polymers[J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(12):3302 - 3307.

[14] Liao Q X, Li Z J, Zhang J, Kang Y, Dai Y M, Yao Y G. Poly [[copper(Ⅱ)-di-μ-5-amino-isophthalato(1-)-κ4N:O] monohydrate][J]. *Acta Crystallographica*, 2004, C60(10):m509 - m511.

[15] 贾敏,金为群,崔红敏,陈继. N - 甲基咪唑固载化离子交换树脂对砷的吸附分离[J]. 分析化学,2013,41(1):57 - 62.

[16] Alaerts L, Maes M, Giebeler L, Jacobs P A, Martens J A, Denayer J F M, Kirschhock C E A, de Vos D E. Selective adsorption and separation of ortho-substituted alkylaromatics with the microporous aluminum terephthalate MIL-53[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2008, 130(43):14170 - 14178.

[17] Xu H L, Li Y, Jiang D Q, Yan X P. Hydrofluoric acid etched stainless steel wire for solid-phase microextraction [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(12):4971 - 4977.

[18] Malkoc E, Nuhoglu Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(Ⅵ) onto waste acorn of Quercus ithaburensis[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2007, 46(10): 1020 - 1029.

[19] Huo S H, Yan X P. Metal-organic framework MIL-100 (Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(1):7449 - 7455.

[20] Maes M, Vermoortele F, Alaerts L, Couck S, Kirschhock C E A, Denayer J F M, de Vos D E. Separation of styrene and ethylbenzene on metal-organic frameworks: Analogous structures with different adsorption mechanisms[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2010, 132(43):15277 - 15287.

The Characterization of Two Metal-Organic Complexes Investigated by Spectroscopy, Electron Microscope and Thermogravimetric Analysis and Their Adsorption Behaviour for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

MENG Jie, *LI Yan**

(Tianjin Key Laboratory of Structure and Performance for Functional Molecules; Key Laboratory of Inorganic-Organic Hybrid Functional Material Chemistry, Ministry of Education; College of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The classification of metal-organic framework (MOFs) is presently restricted to a few classical structures of MOFs for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). However, separation of a similar construction of analytes and selectivity are not satisfactory using these MOFs in many cases. In the work presented herein, aminoisophthalic was selected as the ligand and copper ion and zinc ion as the subjects to prepare two metal-organic frameworks ([$Zn(C_8NH_5O_4)(H_2O)$] and [$Cu(C_8H_6NO_4)_2(H_2O)$]) by the hydrothermal synthesis method. Adsorption capacity, adsorption behavior and adsorption selectivity of two MOFs were studied for ten PAHs. The results indicate that ① the equilibrium adsorption capacity for PAHs are >30 mg/g and adsorption rates are >75%. The highest selectivity of two as-prepared MOFs reached 11.4, exceeding the classical MOF-5 ($\alpha_{ij}=10.9$). Adsorption of PAHs on two as-prepared MOFs could be well described by the pseudo-second order kinetic model, with correlation coefficients R^2 of 0.9179 – 0.9995. The PAHs adsorption behavior of two MOFs is in accord with the Langmuir model and Freundlich equation with correlation coefficients R2 of 0.8452 – 0.9993. ②The shapes of [$Zn(C_8NH_5O_4)(H_2O)$] and [$Cu(C_8H_6NO_4)_2(H_2O)$] are rod and bulk respectively, with homogeneous distribution from evidence of scanning electron microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Infrared Spectroscopy. Specific surface areas of [$Zn(C_8NH_5O_4)(H_2O)$] and [$Cu(C_8H_6NO_4)_2(H_2O)$] are 20.392 m^2/g and 7.44 m^2/g, respectively. Adsorption capacity of [$Zn(C_8NH_5O_4)(H_2O)$] is better than }. Comparatively, [$Zn(C_8NH_5O_4)(H_2O)$]n can be applied as the material for pre-concentration of PAHs and [$Cu(C_8H_6NO_4)_2H_2O$] as the packing column material for separation of PAHs.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; metal-organic framework; Gas Chromatography; Scanning Electron Microscope; X-ray Photoelectron Spectroscopy; Infrared Spectroscopy

《中国无机分析化学》2015 年征订启事

国内统一刊号：CN 11 – 6005/O6　　国内邮发代号：80 – 377

国际标准刊号：ISSN 2095 – 1035　　广告经营许可证：京西工商广字第 0425 号

《中国无机分析化学》(投稿网址：http://zgwjfxhx.bgrimm.cn)是由北京矿冶研究总院主办的无机分析化学专业性学(技)术期刊。本刊包括岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、综述评论、技术交流、信息之窗等栏目。读者对象为从事无机分析化学及相关技术的广大科研人员、工程技术人员、管理人员、大专院校师生、相关公司及企事业单位。

《中国无机分析化学》是美国“CA 千种表”中我国化学化工类核心期刊,《中文科技期刊数据库》刊源,中国期刊网入网期刊,《中国科学引文数据库》刊源,《中国学术期刊》(光盘版)入编期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》刊源,《中国化学化工文摘》收录期刊。《中国无机分析化学》一直秉承“读者第一,作者至上,以人为本,以质为根”的办刊理念,全方位为中国无机分析化学工作者服务,促进中国无机分析化学行业的发展!

《中国无机分析化学》在国内外公开发行,季刊,单价 10.00 元,全年 40.00 元。全国各地邮局发行,漏订的单位和读者请与编辑部联系。工作电话：010 – 63299759,传真：010 – 63299754,E – mail：zgwjfxhx@163.com。

工作地址：北京市南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼 905(邮政编码 100160)