

磁性金属有机骨架材料 FeMPC 的制备 及其吸附性能研究

唐祝兴¹, 宋宏权¹, 张岐龙¹, 董 华²

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159; 2. 西北工业集团有限公司, 西安 710043)

摘要: 首先采用水热合成法制备金属有机骨架材料 MIL-101(Fe), 然后通过煅烧 MIL-101(Fe) 制备磁性金属有机骨架材料 FeMPC, 并用于吸附染料废水中的亚甲基蓝。使用扫描电镜、透射电镜、红外光谱等对制备的材料进行表征, 考察 FeMPC 用量、振荡时间、pH 等因素对吸附性能的影响。实验结果表明: 当 FeMPC 用量为 25 mg、振荡时间为 70 min、溶液 pH 为 8 时, FeMPC 对亚甲基蓝的吸附效果较好, 吸附量为 15.24 mg/g, 吸附率为 84.69%, 材料重复使用次数不超过 5 次时能保持一定的吸附效果; FeMPC 对亚甲基蓝的等温吸附符合 Langmuir 模型, 吸附过程符合准二级动力学模型, 属于化学吸附。

关键词: 磁性金属有机骨架材料; MIL-101(Fe); FeMPC; 亚甲基蓝; 吸附

中图分类号: TQ424; X703 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1251.2024.01.013

Preparation and Adsorption Properties of Magnetic Metal-organic Framework Material FeMPC

TANG Zhuxing¹, SONG Hongquan¹, ZHANG Qilong¹, DONG Hua²

(1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Northwest Industries Group Co., Ltd., Xi'an 710043, China)

Abstract: Firstly, the metal-organic framework material MIL-101(Fe) was prepared by hydrothermal synthesis method, and then the magnetic metal-organic framework material FeMPC was prepared by calcining MIL-101(Fe), and was used to adsorb methylene blue in dye wastewater. The materials were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and infrared spectroscopy, and the effects of the amount of material, oscillation time and pH on the adsorption properties of the materials were investigated. The experimental results show that when FeMPC dosage is 25 mg, oscillation time is 70 min, solution pH is 8, FeMPC has a good adsorption effect on methylene blue, the adsorption amount is 15.24 mg/g, the adsorption rate is 84.69%, and the adsorption effect can be maintained when the material is reused no more than 5 times. The isothermal adsorption of methylene blue by FeMPC conforms to the Langmuir adsorption model, and the adsorption process conforms to the quasi-second-order kinetic model, which belongs to chemisorption.

Key words: magnetic metal-organic framework material; MIL-101(Fe); FeMPC; methylene blue; adsorption

随着工业发展、人口增长及城市化进程的加速,世界各地水体污染日益严重^[1-2]。工业废水排放中纺织业位居前列,其中印染加工过程产生的废水是纺织工业的主要污染源^[3-4]。这些工业废水含有大量合成染料,染料种类繁多、浓度高、颜色深,且大多具有毒性、致畸性和致癌性,造成的环境污染十分严重^[5-6]。染料废水成分复杂,通常含有芳烃及杂环化合物,较难处理,目前用于去除工业废水中染料的方法主要有吸附、混凝、高级氧化和膜分离等^[7-8]。吸附法操作简便、效率高,被认为是去除废水中有害无机和有机污染物最有效的方法之一^[9-11]。

吸附剂的开发是吸附研究的重要内容,在高效吸附剂的研究中,金属有机骨架材料(MOFs)受到了广泛的关注。MOFs也称配位聚合物,是由金属中心离子和有机配体在离子键或共价键相互作用键合下形成的晶体材料^[12]。近几年,MOFs因其优异的性能在科学研究和实际应用技术中发挥了重要作用,成为新型功能材料的研究热点。MOFs的有机配体最初主要为含氮配体,随着研究的深入,含有磺酸或羧酸的配体及混合配体逐渐增多^[13],其金属中心原子也由金属元素慢慢被稀土金属以及过渡元素所替代^[14],其晶体构造也越来越丰富^[15]。MOFs材料比表面积大、孔隙率高,结构组成种类繁多,易于实现化学改性,因此在选择性吸附领域备受重视。

为提高MOFs材料的稳定性,研究者通过对有机配体进行修饰,合成了磁性金属有机骨架材料(magnetic metal-organic frameworks,MMOFs)^[16]。MMOFs在生物医学界具有非常大的潜在利用价值,可以用来检测药物,如抗生素药物检测^[17-18]、食品中美洛昔康含量检测^[19]、真菌毒素检测^[20-22]、食品添加剂检测^[23]等;MMOFs材料拥有极高的孔隙占有率和可灵活配位的活性配位点,可对环境中的污染物进行吸附富集,再通过外加磁场作用将其从复杂的基质中提取出来,可重复利用,是一种优良的吸附材料。Yang等^[24]采用溶剂热法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PSS}@ \text{ZIF-67}$ (MZIF-67)复合材料,粒径约50~100 μm ,将其用于吸附甲基橙(MO),pH为8.0时,最佳吸附量为738 mg/g,吸附动力学符合拟二级动力学模型。Wang等^[25]制备了磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MOFs}(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Zr})@ \text{COFs}$,并用于吸附废水中的刚果红(CR)和碱性橙2(CYD)偶氮染料,吸附120 min时达到平衡,当pH为5时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MOF}(\text{Fe})@ \text{COF}$ 对CR和

CYD的吸附效果最好,其等温吸附符合Langmuir模型,吸附动力学符合拟二级动力学模型,属于化学吸附,经过7次循环后,吸附率仍超过80%。

本文首先以水热合成法合成MIL-101(Fe),然后通过高温煅烧MIL-101(Fe)得到Fe基MOFs衍生的黑碳材料FeMPC。与大多数MOFs相比,MIL-101(Fe)的制备成本低、反应时间短。通过扫描电镜、透射电镜等对材料进行表征,并以FeMPC为吸附剂对染料废水中的亚甲基蓝进行吸附,探究吸附剂用量、振荡时间、pH等因素对吸附性能的影响,确定适宜的吸附条件。

1 实验部分

1.1 实验主要试剂与仪器

1.1.1 实验主要试剂

六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、对苯二甲酸(H_2BDC)、无水乙酸钠、混合磷酸盐(pH缓冲剂)、亚甲基蓝(生物染色剂),均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙二醇(EG),均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇、浓盐酸,均为分析纯,北京化学试剂厂;邻苯二甲酸氢钾(pH缓冲剂)、硼砂(pH缓冲剂),天津市光复精细化工研究所。

1.1.2 实验主要仪器

定向双向磁力加热搅拌器(JB-2型,金城国胜实验仪器厂);电子天平(BSA224S型,北京赛多利斯科学仪器有限公司);真空干燥箱(DZF-6053型,一恒科学仪器有限公司);双品数显超声波清洗器(KQ-100VDB型,北京市超声仪器有限公司);离心机(TDZ5-WS型,长沙湘仪离心机仪器有限公司);管式电阻炉(KL-SWCK6-10S型,北京宏大博宇科技有限公司);水浴恒温振荡器(SHZ-82型,国宇仪器制造有限公司);pH计(PHS-3C型,北京仪电科学仪器股份有限公司);双光束紫外可见分光光度计(TU-1900型,上海普析通用仪器有限责任公司);傅里叶变换红外光谱仪(TENSOR27型,布鲁克光谱仪器公司);扫描电子显微镜(S-3400N型,日立公司);数显电动搅拌机(GZ-120S型,友联仪器研究所);透射电子显微镜(Tecnai G2F20型,美国FEI公司);超导干涉量子仪(MPMS(SQUID)XL-7型,美国Quantum Design公司);振动样品磁强计(7400型,英国

LakeShore 公司)。

1.2 材料的制备

量取 90 mL DMF,称取 1.236 g H_2BDC 和 4.05 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$,置于烧杯中,超声振荡 15 min,使其分散均匀;将上述混合物移至反应釜中,200 °C 下加热 12 h;冷却后,将粗产物倒入离心管中进行多次离心,取出离心后得到的无磁性粗产物(红橙色固体);将产物倒入蒸发皿中,80 °C 下烘干干燥 8 h,得到 MIL-101(Fe)。

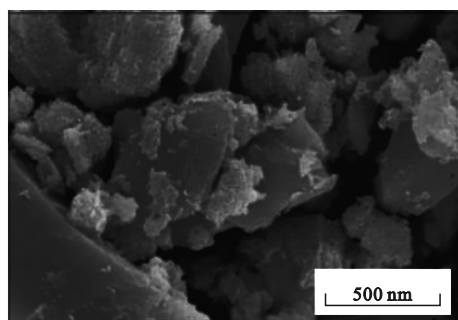
将所得的 MIL-101(Fe)放入管式炉中进行煅烧。具体过程如下:将充满氮气的管式炉以 5 °C/min 的速率加热至 750 °C,然后保持 750 °C 煅烧 6 h,待冷却至室温后取出产物。在煅烧过程中,红橙色材料转变为具有一定磁性的黑色碳材料,分别用无水乙醇和蒸馏水清洗 3 次,外置磁铁分离并进行烘干,得到具有磁性的碳材料 FeMPC。

2 结果与讨论

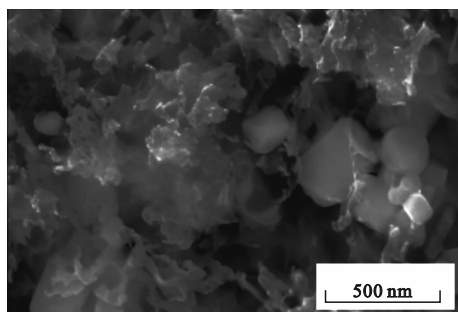
2.1 FeMPC 的表征分析

2.1.1 FeMPC 的微观形貌分析

MIL-101(Fe)和 FeMPC 的扫描电镜(SEM)图如图 1 所示。由图 1(a)可见,MIL-101(Fe)呈不规则多面体状,微粒表面相对粗糙,粒径大小



(a) MIL-101(Fe)



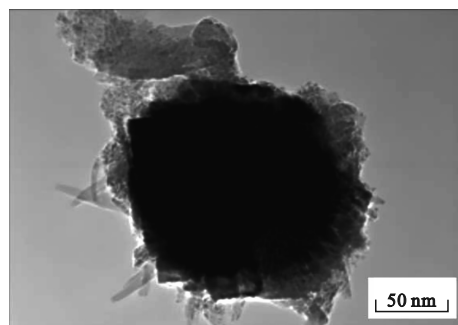
(b) FeMPC

图 1 MIL-101(Fe)和 FeMPC 的扫描电镜图

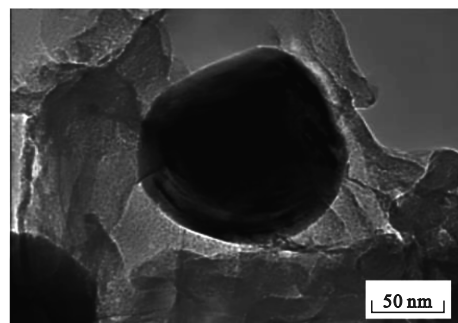
Fig. 1 SEM images of MIL-101(Fe) and FeMPC

为 150 ~ 200 nm;由图 1(b)可见,MIL-101(Fe)经过高温煅烧后制得的 FeMPC 微粒近似球状,且表面相对光滑,原始形态发生改变。

MIL-101(Fe)和 FeMPC 的透射电镜(TEM)图如图 2 所示。由图 2(a)可见,MIL-101(Fe)微粒粒径约为 150 nm,边缘相对粗糙;由图 2(b)可见,FeMPC 微粒边缘轮廓清晰,说明 MIL-101(Fe)经过高温煅烧后失去了其原有形态。



(a) MIL-101(Fe)



(b) FeMPC

图 2 MIL-101(Fe)和 FeMPC 的透射电镜图

Fig. 2 TEM images of MIL-101(Fe) and FeMPC

2.1.2 FeMPC 的成键结构分析

FeMPC 的傅里叶变换红外光谱(FTIR)图如图 3 所示。

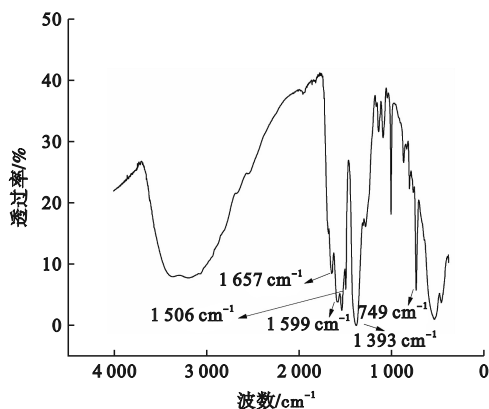


图 3 FeMPC 的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of FeMPC

由图3可知:波数 $1\ 657\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰由 FeMPC 中游离羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动引起;波数 $1\ 599\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 393\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰对应于对苯二甲酸中 $\text{C}-\text{O}$ 的不对称和对称拉伸振动;波数 $749\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 506\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰与 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动和苯环的骨架振动有关。上述结果说明 FeMPC 被成功制备。

2.1.3 FeMPC 的元素分析

FeMPC 的能谱分析(EDS)结果如图4所示。

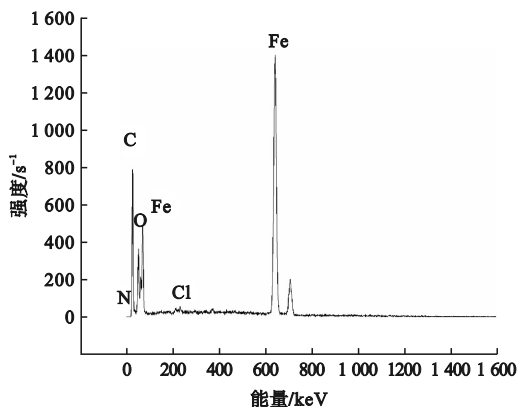


图4 FeMPC EDS 谱图

Fig. 4 EDS spectrum of FeMPC

由图4可以看出,制备的材料中含有 C、O、Fe 和少量 Cl、N 元素,其中 C、H、O、N 是对苯二甲酸和 N,N-二甲基甲酰胺中的元素,Fe、Cl 是 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含有的元素,制备的材料中所含元素种类与反应物元素种类吻合。分析结果显示各元素的含量(质量分数)为: $w(\text{C}) = 27.70\%$, $w(\text{O}) = 7.14\%$, $w(\text{Fe}) = 63.09\%$ 。由此可判断 FeMPC 制备成功。

2.1.4 磁性分析

室温下 FeMPC 磁性纳米粒子的磁滞回线如图5所示。

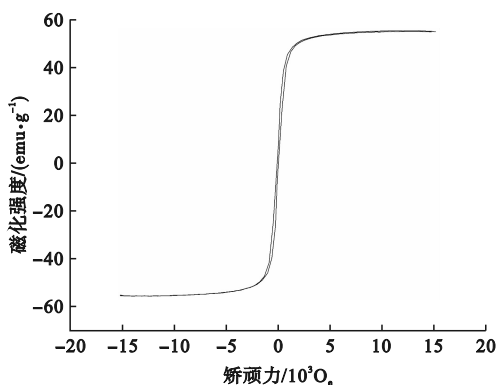


图5 FeMPC 材料的磁滞回线

Fig. 5 Hysteresis loop of FeMPC

由图5可知,FeMPC 材料具有超顺磁性,饱和磁化强度为 $55.48\ \text{emu/g}$,在外加磁场的作用下,材料可以定向移动,有利于回收。

2.2 FeMPC 材料的吸附性能

2.2.1 亚甲基蓝标准曲线的绘制

分别配制浓度为 5、10、15、20、25、30 mg/L 的亚甲基蓝溶液,放置于 6 个比色管中,在波长为 664 nm 处测量其吸光度,对吸光度 A 和溶液浓度 C 间的关系进行线性拟合,拟合结果如图6所示。拟合方程为 $A = 0.014\ 13 + 0.125\ 78C$,可决系数 $R^2 = 0.996$ 。

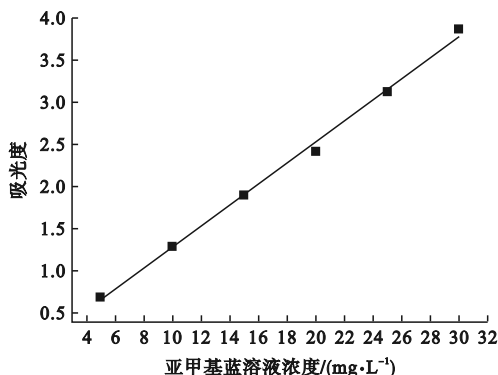


图6 亚甲基蓝溶液的标准工作曲线

Fig. 6 Standard working curve of methylene blue

2.2.2 吸附剂用量对吸附性能的影响

分别移取 30 mL 浓度为 15 mg/L 的亚甲基蓝溶液于 7 个锥形瓶中,调节溶液 pH 至 7,分别称取 5、10、15、20、25、30、35 mg 的 FeMPC 材料放入亚甲基蓝溶液中,室温下振荡 60 min 后,取上清液测其吸光度并计算浓度,再根据如下公式计算吸附量和吸附率。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_0 为吸附前亚甲基蓝溶液浓度, mg/L; C_e 为吸附平衡时亚甲基蓝溶液的浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; m 为吸附剂加入量, g; η 为平衡吸附率, %。

FeMPC 材料用量对吸附量和吸附率的影响如图7所示。由图7可见:随着 FeMPC 用量增加,单位质量材料的吸附量减少,减少速度先快后慢;随着 FeMPC 用量增加,吸附率先快速增加,当 FeMPC 用量达到 25 mg 后,吸附率增加变得缓慢,逐渐趋于稳定。当亚甲基蓝溶液的体积和浓度一定时,吸附剂用量增加会使吸附位点增多,吸

附率提高,但吸附量增加到一定程度后会导致吸附位点的聚集和重叠,物质不易扩散,材料利用率低。为节省材料用量,且保证一定的吸附效果,适宜的材料用量取为 25 mg,此时吸附率达到 83.47%,吸附量为 15.03 mg/g。

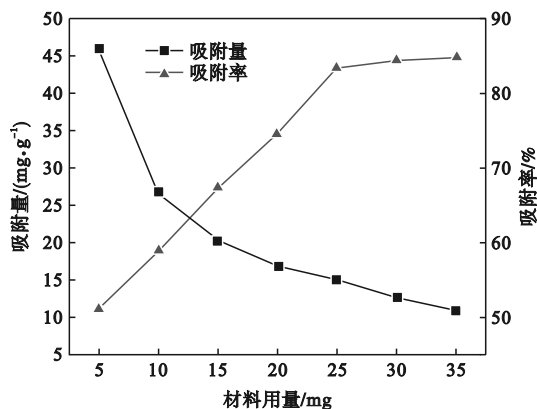


图 7 FeMPC 用量对吸附性能的影响

Fig. 7 The effect of FeMPC dosage on adsorption performance

2.2.3 振荡时间对吸附性能的影响

按照 2.2.2 中的吸附实验方法,FeMPC 材料用量取为 25 mg,调节溶液 pH 为 7,振荡时间分别取为 30、40、50、60、70、80、90 min,测得吸附量和吸附率随振荡时间的变化如图 8 所示。

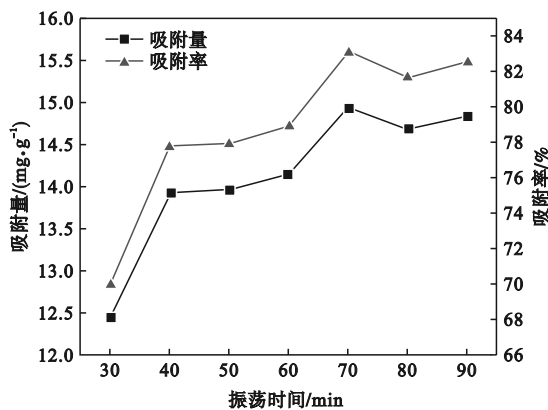


图 8 振荡时间对吸附性能的影响

Fig. 8 Effect of oscillation time on adsorption performance

由图 8 可见,随着振荡时间增加,吸附量和吸附率均先逐渐增大,振荡时间达到 70 min 时,吸附量和吸附率达到最大,之后随着振荡时间的增加,吸附量和吸附率会有不同程度的减少。由于振荡时间越长,吸附反应进行越充分,故吸附量和吸附率均增加;当振荡时间为 70 min 时达到吸附平衡,此后随着振荡时间增加,吸附过程可能发生

逆反应,导致吸附量和吸附率发生不同程度下降。故适宜的振荡时间取为 70 min,此时吸附量为 14.96 mg/g,吸附率达到 83.10%。

2.2.4 溶液 pH 对吸附性能的影响

按照 2.2.2 中的吸附实验方法,FeMPC 材料用量取为 25 mg,振荡时间取为 70 min,调节溶液 pH 分别为 3、4、5、6、7、8、9、10,测得吸附量和吸附率随 pH 的变化如图 9 所示。

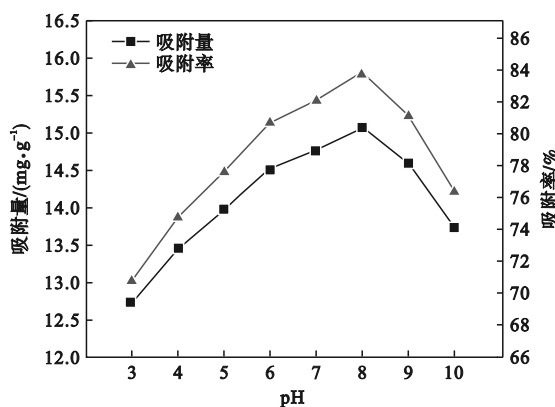


图 9 溶液 pH 对吸附性能的影响

Fig. 9 The effect of solution pH on adsorption performance

由图 9 可见,随着溶液 pH 的增大,FeMPC 对亚甲基蓝的吸附量及吸附率均逐渐增大,当 pH 为 8 时,吸附量和吸附率达到最大,之后随着 pH 增大,吸附量和吸附率均减小。由于材料内部结构会随着溶液酸碱性不同而发生一定程度的变化,其中吸附位点的变化对吸附性能产生影响。故适宜的 pH 为 8,此时吸附量为 15.09 mg/g,吸附率达到 83.84%。

2.2.5 FeMPC 的平均吸附量

按上述适宜的吸附条件做 5 组平行实验,即振荡时间为 70 min、FeMPC 材料用量为 25 mg、pH 为 8,测得吸光度,并分别计算吸附量及吸附率。取 5 次实验数据的平均值,得到 FeMPC 材料对亚甲基蓝的平均吸附率为 84.69%,平均吸附量为 15.24 mg/g。

2.2.6 FeMPC 的重复使用性能

为探究材料的重复使用性能,根据上述实验得到的适宜吸附条件,按照 2.2.2 中方法进行重复吸附实验。每次实验后将锥形瓶内的吸附材料取出,放入无水乙醇中经超声振荡 30 min、烘干后重复使用。测得材料的重复使用性能如图 10 所示。由图 10 可见:材料重复使用次数不足 5 次时,其对亚甲基蓝的吸附性能表现稳定,吸附率能

达到82%以上,吸附效果良好;当材料第6次重复使用时,其对亚甲基蓝的吸附性能明显下降,吸附率降到80%以下;为避免实验偶然性,继续将材料重复使用,当重复使用7~8次时,材料对亚甲基蓝的吸附率持续降低。故采用 FeMPC 对亚甲基蓝进行吸附时,重复使用次数以不超过5次为宜。

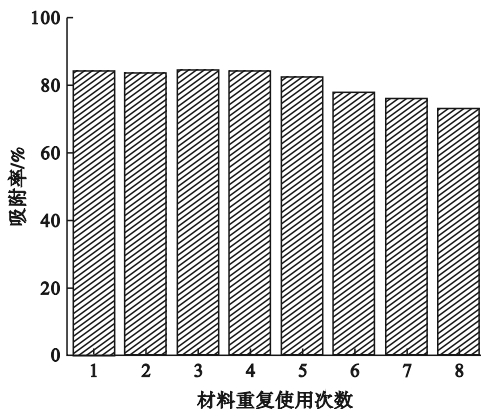


图10 材料的重复使用性能

Fig. 10 Reusable performance of materials

2.3 等温吸附热力学

配制浓度分别为11、12、13、14、15 mg/L的亚甲基蓝溶液,在温度分别为298、308、318 K下按适宜的吸附条件进行吸附实验,测得吸附平衡浓度(C_e)和平衡吸附量(q_e),绘制吸附等温线如图

11所示。

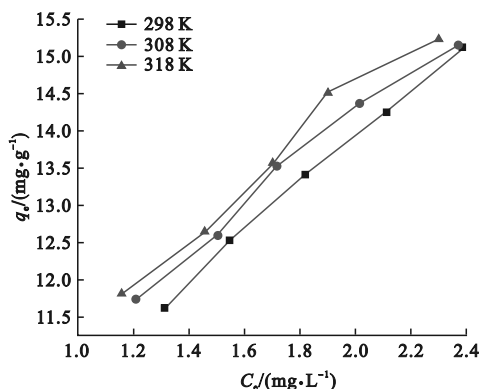


图11 FeMPC对亚甲基蓝的吸附等温线

Fig. 11 Adsorption isotherm of methylene blue onto FeMPC

分别采用Langmuir吸附模型和Freundlich吸附模型^[26]对图11中等温吸附数据进行拟合,两个模型方程分别为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中: K_L 为Langmuir吸附常数,L/mg; q_m 为饱和吸附量,mg/g; K_f 为Freundlich系数,L/g; n 为Freundlich常数。

拟合结果如表1所示。

表1 Langmuir模型和Freundlich模型拟合结果

Table 1 Fitting results using Langmuir model and Freundlich model

温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_f/(L \cdot g^{-1})$	n	R^2
298	21.88	0.71	0.997 32	10.34	2.30	0.999 23
308	22.00	0.83	0.996 83	10.90	2.58	0.990 56
318	22.29	0.94	0.990 13	11.09	2.40	0.977 29

由表1可见,Langmuir模型拟合得到的可决系数更高(三个温度下 R^2 均高于0.99),故FeMPC对亚甲基蓝的吸附更符合Langmuir模型。

2.4 吸附动力学

配制浓度为15 mg/L的亚甲基蓝溶液,分别在298、308、318 K温度下按照适宜的吸附条件进行吸附实验,振荡吸附40 min后每隔10 min取样一次,测定亚甲基蓝的吸附量,直至90 min。

Lagergren准一级动力学方程和HO准二级动力学方程^[26]分别为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: q_t 是吸附时间为 t 时的单位吸附量,mg/g; K_1 为一级吸附速率常数, \min^{-1} ; K_2 为二级吸附速率常数, $g/(mg \cdot \min)$ 。

按照式(5)和式(6)对实验数据进行拟合,拟合结果如表2所示。

由表2可知,准二级动力学方程拟合的可决系数 R^2 均大于0.995,且均高于对应温度下的准一级动力学方程拟合结果。FeMPC对亚甲基蓝的吸附更符合准二级动力学模型,属于化学吸附过程。

表 2 动力学方程拟合结果
Table 2 Kinetic equation fitting results

温度/ K	准一级动力学				准二级动力学			
	拟合方程	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_1/$ min^{-1}	R^2	拟合方程	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_2/$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
298	$\ln(q_e - q_t) = 2.20361 - 0.97878t$	9.06	2.25413	0.94751	$t/q_t = 1.18157 + 0.05806t$	17.22	0.00815	0.99538
308	$\ln(q_e - q_t) = 1.61047 - 0.01761t$	5.01	0.04056	0.92352	$t/q_t = 0.53068 + 0.06105t$	16.38	0.00702	0.99815
318	$\ln(q_e - q_t) = 2.42666 - 0.04256t$	11.32	0.09802	0.77529	$t/q_t = 0.59274 + 0.06397t$	15.63	0.00691	0.99798

3 结论

1) 采用水热合成法制备了 MIL-101(Fe), 并进一步通过管式电阻炉对 MIL-101(Fe) 进行高温煅烧, 成功制备了 FeMPC 材料。

2) 当亚甲基蓝溶液初始浓度为 15 mg/L、材料用量为 25 mg、振荡时间为 70 min、pH 为 8 时, FeMPC 对亚甲基蓝的吸附效果较佳, 吸附率为 84.69%, 吸附量为 15.24 mg/g。材料可重复使用, 次数以不超过 5 次为宜。

3) FeMPC 对亚甲基蓝的等温吸附符合 Langmuir 模型。FeMPC 对亚甲基蓝的吸附动力学符合 HO 准二级动力学模型, 属于化学吸附过程。

参考文献 (References):

[1] SARAVANAN A, KUMAR P S, YAASHIKAA P R, et al. Mixed biosorbent of agro waste and bacterial biomass for the separation of Pb (II) ions from water system [J]. Chemosphere, 2021, 277:130236.

[2] KHAN M I, MUBASHIR M, ZAINI D, et al. Cumulative impact assessment of hazardous ionic liquids towards aquatic species using risk assessment methods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 415:125364.

[3] MURUGESAN A, LOGANATHAN M, SENTHIL KUMAR P, et al. Cobalt and nickel oxides supported activated carbon as an effective photocatalysts for the degradation Methylene Blue dye from aquatic environment [J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2021, 21:100406.

[4] RENITA A A, VARDHAN K H, KUMAR P S, et al. Effective removal of malachite green dye from aqueous solution in hybrid system utilizing agricultural waste as particle electrodes [J]. Chemosphere, 2021, 273:129634.

[5] JIANG D N, CHEN M, WANG H, et al. The application of different topological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 380:471-483.

[6] LIANG J Y, NING X A, SUN J, et al. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 166:56-62.

[7] 莫静宇. 钽/钴掺杂的 UiO-66 对废水中染料的吸附性能研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2021.

[8] WONG S, GHAFAR N A, NGADI N, et al. Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1):2928.

[9] ABHINAYA M, PARTHIBAN R, KUMAR P S, et al. A review on cleaner strategies for extraction of chitosan and its application in toxic pollutant removal [J]. Environmental Research, 2021, 196:110996.

[10] SHARMA G, ALGARNI T S, KUMAR P S, et al. Utilization of Ag₂O-Al₂O₃-ZrO₂ decorated onto rGO as adsorbent for the removal of Congo red from aqueous solution [J]. Environmental Research, 2021, 197:111179.

[11] ULLAH S, ALSEHEMI A G, MUBASHIR M, et al. Adsorption behavior of mercury over hydrated lime: experimental investigation and adsorption process characteristic study [J]. Chemosphere, 2021, 271:129504.

[12] LI W F, ZHANG T, LV L, et al. Room-temperature synthesis of MIL-100(Fe) and its adsorption performance for fluoride removal from water [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 624:126791.

[13] ZHANG J W, ZHAO C C, ZHAO Y P, et al. Metal-organic frameworks with improved moisture stability based on a phosphonate monoester: effect of auxiliary N-donor ligands on framework dimensionality [J]. CrystEngComm, 2014, 16(29):6635-6644.

[14] MARINO P, DONNARUMMA P R, BICALHO H A, et al. A step toward change: a green alternative for the synthesis of metal-organic frameworks [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(48):16356-16362.

[15] HOSSEINI Y, NAJAFI M, KHALILI S, et al. Assembly of amine-functionalized graphene oxide for efficient and selective adsorption of CO₂ [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 270:124788.

[16] METEKEU B E, HUANG J K, ZENG J B, et al. Magnetic metal-organic framework composites for environmental monitoring and remediation [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 413:213261.

[17] GAO X J, SUN G H, GE F Y, et al. Three anionic indium-organic frameworks for highly efficient and selective dye adsorption, lanthanide adsorption, and luminescence regulation [J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(13):8396-8407.

[18] DU F Y, SUN L S, TAN W, et al. Magnetic stir cake sorptive extraction of trace tetracycline antibiotics in food samples: preparation of metal-organic framework-embedded polyHIPE monolithic composites, validation and application [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2019, 411(10):2239-2248.

[19] LIU S Y, LI S, YANG W, et al. Magnetic nanoparticle of metal-organic framework with core-shell structure as an adsorbent for magnetic solid phase extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs [J]. Talanta, 2019, 194:514-521.

- [20] 侯广月,杜营,杨帆,等. 谷物及其制品中真菌毒素的前处理及检测技术研究进展[J]. 中国果菜,2019,39(12):64-70.
HOU G Y, DU Y, YANG F, et al. Progress of pretreatment and detection techniques of mycotoxins in cereals and its products[J]. China Fruit & Vegetable, 2019, 39(12): 64-70. (in Chinese)
- [21] HU S S, OUYANG W J, GUO L H, et al. Facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{HKUST-1}$ composites as a novel biosensor platform for ochratoxin A[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 92: 718-723.
- [22] LV S W, LIU J M, LI C Y, et al. Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66-SO}_3\text{H}$ core-shell functional adsorbents for highly selective and efficient removal of organic dyes[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(20): 7770-7777.
- [23] TANG B, ZHANG J H, ZI M, et al. Solid-phase extraction with metal-organic frameworks for the analysis of chiral compounds[J]. Chirality, 2016, 28(12): 778-783.
- [24] YANG Q X, REN S S, ZHAO Q Q, et al. Selective separation of methyl orange from water using magnetic ZIF-67 composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 49-57.
- [25] WANG Q Z, ZHAO Y J, SHI Z, et al. Magnetic amino-functionalized-MOF ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Zr}$) @ COFs with superior biocompatibility: performance and mechanism on adsorption of azo dyes in soft drinks[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129955.
- [26] 蒋绍阶,王洪武. 磁性金属有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZIF-8}$ 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.
JIANG S J, WANG H W. Preparation of magnetic metal organic framework $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZIF-8}$ and its high efficient adsorption towards azo dye congo red[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2347-2356. (in Chinese)

(责任编辑:宋颖韬)

(上接第68页)

- LI Z M, SUN Y, HE Y H, et al. Short text classification with category feature expansion and N-gram subword filtration based on FastText[J]. Journal of Chinese Computer Systems, 2022, 43(8): 1596-1601. (in Chinese)
- [14] 李保珍,顾秀莲. 面向未登录词及多义词的共线性词嵌入改进[J]. 计算机技术与发展, 2022, 32(12): 117-122.
LI B Z, GU X L. Co-occurrence word embedding improvement for unknown and polysemous words[J]. Computer Technology and Development, 2022, 32(12): 117-122. (in Chinese)
- [15] 黄光红,林广栋,吴尔杰,等. 深度神经网络 Softmax 函数定点算法设计[J]. 中国集成电路, 2022, 31(7): 60-64.
HUANG G H, LIN G D, WU E J, et al. Design of fixed-point algorithm for Softmax of DNN[J]. China Integrated Circuit, 2022, 31(7): 60-64. (in Chinese)
- [16] 张光华,高天娇,陈振国,等. 基于 N-gram 静态分析技术的恶意软件分类研究[J]. 计算机科学, 2022, 49(8): 336-343.
ZHANG G H, GAO T J, CHEN Z G, et al. Study on malware classification based on N-gram static analysis technology[J]. Computer Science, 2022, 49(8): 336-343. (in Chinese)
- [17] 王勇,何养明,陈荟西,等. RHS-CNN:一种基于正则化层次 Softmax 的 CNN 文本分类模型[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2020, 34(5): 187-195.
WANG Y, HE Y M, CHEN H X, et al. RHS-CNN: a CNN text classification model based on regularized hierarchical Softmax[J]. Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science), 2020, 34(5): 187-195. (in Chinese)
- [18] 杨成,芦天亮,闫尚义,等. 基于 N-gram 和 Transformer 的 DGA 恶意域名检测[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2022, 28(3): 100-108.
YANG C, LU T L, YAN S Y, et al. DGA malicious domain detection based on N-gram and Transformer[J]. Journal of People's Public Security University of China (Science and Technology), 2022, 28(3): 100-108. (in Chinese)
- [19] QIN P D, XU W R, GUO J. A novel negative sampling based on TFIDF for learning word representation[J]. Neurocomputing, 2016, 177: 257-265.
- [20] 孙雪钰. 基于远程监督的关系抽取关键技术研究[D]. 济南:齐鲁工业大学, 2022.
- [21] 张鑫鑫. 人工智能在网络安全中的应用[J]. 无线互联科技, 2023, 20(6): 29-35.
ZHANG X X. Application of artificial intelligence in network security[J]. Wireless Internet Technology, 2023, 20(6): 29-35. (in Chinese)
- [22] 畅鑫,李艳斌,田森,等. 基于一维卷积循环神经网络的深度强化学习算法[J]. 计算机测量与控制, 2022, 30(1): 258-265.
CHANG X, LI Y B, TIAN M, et al. Reinforcement learning algorithm based on one-dimensional convolutional recurrent network[J]. Computer Measurement & Control, 2022, 30(1): 258-265. (in Chinese)
- [23] 许丹丹,徐洋,张思聪,等. 基于 DCNN-GRU 模型的 XSS 攻击检测方法[J]. 计算机应用与软件, 2022, 39(2): 324-329.
XU D D, XU Y, ZHANG S C, et al. XSS attack detection method based on DCNN-GRU model[J]. Computer Applications and Software, 2022, 39(2): 324-329. (in Chinese)

(责任编辑:和晓军)

(上接第74页)

- [13] 张春晓,何军. 一种基于对抗正则化的图像特征提取方法[J]. 小型微型计算机系统, 2021, 42(5): 1034-1038.
ZHANG C X, HE J. Image feature extraction method based on adversarial regularization[J]. Journal of Chinese Computer Systems, 2021, 42(5): 1034-1038. (in Chinese)
- [14] WANG Q L, WU B G, ZHU P F, et al. ECA-Net: efficient channel attention for deep convolutional neural networks [C]//2020 IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR). Seattle, WA, USA: IEEE, 2020: 11531-11539.
- [15] WANG M, DENG W H. Deep visual domain adaptation: a survey[J]. Neurocomputing, 2018, 312: 135-153.

(责任编辑:宋颖韬)