

19



LE GOUVERNEMENT
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Économie

11

N° de publication :

LU506891

12

BREVET D'INVENTION

B1

21

N° de dépôt: LU506891

51

Int. Cl.:
B01J 20/28, C02F 1/28, B01D 15/02

22

Date de dépôt: 12/04/2024

30

Priorité:

72

Inventeur(s):
CHEN Bo – Chine

43

Date de mise à disposition du public: 14/10/2024

74

Mandataire(s):
IP SHIELD – 1616 Luxembourg (Luxembourg)

47

Date de délivrance: 14/10/2024

73

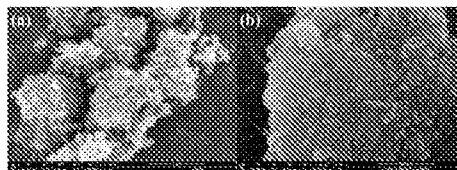
Titulaire(s):
CHENGDU UNIVERSITY – Chengdu City,
Sichuan (Chine)

54

Eine Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu²⁺.

57

Die vorliegende Erfindung offenbart die Herstellung eines Adsorptionsmittels für die gleichzeitige Reinigung von Tetracyclin und Cu²⁺, das die hervorragenden Adsorptionseigenschaften von Chitosan (CS) mit der guten Dispergierbarkeit und magnetischen Trennbarkeit von magnetischen Eisen (III)-Tetroxid-Nanopartikeln (Fe₃O₄) sowie der speziellen Komplexierung von Fe³⁺ mit Antibiotika kombiniert. Ein Fe³⁺-dotiertes magnetisches Chitosan- Komposit-Adsorbens (MCS-Fe³⁺) wurde mit Hilfe der Glutaraldehyd-Vernetzungsmethode synthetisiert, die einfach in der Struktur, stabil in der Wirkung und umweltfreundlich ist; Unter Verwendung der Glutaraldehyd-Vernetzungsmethode wurde mit der vorliegenden Erfindung ein Fe³⁺-dotiertes magnetisches Chitosan-Verbundadsorbens (MCS-Fe³⁺) mit einfacher Struktur, stabiler Wirkung und umweltfreundlich synthetisiert, das eine hohe Adsorptions- und Behandlungseffizienz aufweist, niedrige Kosten hat, einfach zu bedienen ist und nicht leicht eine Sekundärverschmutzung verursacht.



Eine Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu^{2+} LU506891

Technischer Bereich

Die vorliegende Erfindung gehört zum Gebiet der Wasserbehandlung und betrifft insbesondere das Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu^{2+} .

Technologie im Hintergrund

Derzeit wird das Problem der komplexen Verunreinigung von Schwermetallen mit Antibiotika aufgrund der Überschneidung von medizinischen Abwässern, häuslichen Abwässern und Industrieabwässern immer deutlicher. Die aktiven Gruppen wie Carboxyl-, Hydroxyl- und Aminogruppen in vielen häufig verwendeten Antibiotika lassen sich unter bestimmten Bedingungen durch Komplexbildung leicht mit Schwermetallionen verbinden, und die gebildeten Komplexe können giftiger sein als die ursprünglichen Schadstoffe. Darüber hinaus wird die Schwermetall- und Antibiotikakontamination auch die Vielfalt und relative Häufigkeit von ARG in der Umwelt erhöhen, was zu ernsteren ökologischen Gesundheitsrisiken führt. Die Verschmutzung durch Schwermetall- und Antibiotikakomplexe stellt eine große Gefahr für die ökologische Nachhaltigkeit und die menschliche Gesundheit dar. Daher besteht ein dringender Bedarf an einer zusammengesetzten Technologie zur Sanierung der Verschmutzung, die wenig Energie verbraucht, hocheffizient, umweltfreundlich und weithin anwendbar ist.

Chitosan (CS), ein Produkt der teilweisen Acetylierung des natürlichen Polysaccharids Chitin, ist das zweithäufigste Biopolymer in der Natur, insbesondere in Krabben- und Hummerschalen. Aufgrund seiner geringen Kosten, seiner Ungiftigkeit, seiner Biokompatibilität und seiner biologischen Abbaubarkeit ist es ein ideales Adsorptionsmittel für die Behandlung von wasserlöslichen Schwermetallen und organischen Schadstoffen, und der Reichtum an Aminen und Hydroxylgruppen verleiht dem Polysaccharid eine ausgezeichnete biologische Funktionalität und die Fähigkeit, chemische Modifikationsreaktionen zu durchlaufen.

Magnetische Fe_3O_4 -Nanopartikel haben die Vorteile einer geringen Toxizität, einer geringen Größe, einer homogenen Struktur, einer großen spezifischen Oberfläche und einer einfachen Abtrennung von der flüssigen Phase; Fe_3O_4 kann als Träger für viele funktionelle Strukturen verwendet werden.

Basierend auf den oben genannten Vorteilen schlägt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels vor, das die hervorragenden Adsorptionseigenschaften von Chitosan (CS) mit der guten Dispergierbarkeit und den magnetischen Trenneigenschaften von magnetischen Eisentetraoxid-Nanopartikeln (Fe_3O_4) kombiniert.

Inhalt der Erfindung

Um die oben genannten technischen Probleme zu lösen, bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels für die gleichzeitige Reinigung von Tetracyclin und Cu^{2+} , das die hervorragenden Adsorptionseigenschaften von Chitosan (CS) mit der guten Dispergierbarkeit und magnetischen Trennbarkeit von magnetischen Eisentetroxid-Nanopartikeln (Fe_3O_4) sowie der speziellen Komplexbildung von Fe^{3+} mit Antibiotika kombiniert. Mit Hilfe der Glutaraldehyd-Vernetzungsmethode wurde ein Fe^{3+} -dotiertes magnetisches Chitosan-Komposit-Adsorbens (MCS-Fe^{3+}) mit einfacher Struktur, stabiler Wirkung und umweltfreundlich synthetisiert.

Um den technischen Effekt der Lösung der oben genannten technischen Probleme zu erreichen, wird die vorliegende Erfindung durch die folgende technische Lösung realisiert: ein

Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin^{LU506891} und Cu^{2+} , das dadurch gekennzeichnet ist, dass es insbesondere die folgenden Schritte umfasst:

Schritt 1: Wiegen Sie die entsprechende Menge $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in den Bodenkolben, fügen Sie ultrareines Wasser hinzu, rühren Sie magnetisch, bis es sich vollständig aufgelöst hat, und fügen Sie dann konzentrierte Salzsäure hinzu, und fügen Sie unter dem Schutz von Stickstoff die entsprechende Menge 1,5 M NaOH-Lösung zu der oben genannten Lösung hinzu und rühren Sie unter einem Wasserbad. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das entstandene schwarze Fe_3O_4 magnetisch abgetrennt und mit Reinstwasser bis zur Neutralität gewaschen, und schließlich wurden die magnetischen Fe_3O_4 -Nanopartikel durch Gefriervakuumtrocknung gewonnen;

Schritt 2: Die entsprechende Menge Fe_3O_4 und die entsprechende Menge CS, die in Schritt 1 erhalten wurde, wurden in einer bestimmten Konzentration von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung dispergiert und bei Raumtemperatur gerührt, bis sich der CS- Fe^{3+} -Komplex gebildet hatte, und dann wurde 50 % Glutaraldehyd langsam zu der oben gemischten Lösung hinzugefügt, und das Rühren wurde fortgesetzt, um die Vernetzung durchzuführen. Nachdem die Vernetzung abgeschlossen war, wurde das Produkt unter Vakuum bei 60 °C getrocknet und anschließend gemahlen und gesiebt.

Schritt 3: Das in Schritt 2 erhaltene Produkt wurde gewaschen und im Vakuum getrocknet, um MCS- Fe^{3+} zu erhalten.

Ferner beträgt in Schritt 1 die Masse von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die bei der Herstellung des Fe_3O_4 -Materials zugesetzt werden, 2 g bzw. 5,2 g;

Ferner ist die Rührbedingung unter Wasserbad in Schritt 1: magnetisches Rühren unter Wasserbad bei 80 °C für 30 min;

Ferner betrug in Schritt 2 die Masse von Fe_3O_4 und CS, die bei der Herstellung des MCS- Fe^{3+} -Materials zugegeben wurden, 0,5 g und die Konzentration der $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung 0,01 M;

Ferner waren die Bedingungen für das Waschen des in Schritt 2 erhaltenen Produkts in Schritt 3: wiederholtes Waschen mit Reinstwasser und 95%iger Ethanollösung und Vakuumtrocknen bei einer Temperatur von 60°C;

Die vorteilhaften Effekte der vorliegenden Erfindung sind:

1, die vorliegende Erfindung verwendet die Glutaraldehyd-Vernetzungsmethode, um ein Fe^{3+} -dotiertes magnetisches Chitosan-Verbundadsorbens (MCS- Fe^{3+}) zu synthetisieren, das einfach in der Struktur, stabil in der Wirkung und umweltfreundlich ist, und dieses Adsorbens hat eine hohe Adsorptions- und Behandlungseffizienz, ist niedrig in den Kosten, ist einfach im Betrieb und verursacht nicht leicht eine Sekundärverschmutzung.

2, das neue Adsorptionsmittel MCS- Fe^{3+} , das durch die vorliegende Erfindung in dem zusammengesetzten Adsorptionssystem von TC+ Cu^{2+} erhalten wird, unter pH=6, sowohl Cu^{2+} als auch TC fördern gegenseitig die Adsorption; und die Amino- und Hydroxylgruppen auf CS können mit Übergangsmetallionen wie Fe^{3+} komplexiert werden, was die chemische Stabilität des zusammengesetzten Materials erhöht, und es kann auch als Adsorptionsstelle für Antibiotika verwendet werden, um die Adsorptionskapazität weiter zu erhöhen.

Beschreibung der beigefügten Zeichnungen

Um die technischen Lösungen der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung deutlicher zu veranschaulichen, werden die begleitenden Zeichnungen, die bei der Beschreibung der Ausführungsformen zu verwenden sind, im Folgenden kurz beschrieben, und es wird offensichtlich sein, dass die begleitenden Zeichnungen in der folgenden Beschreibung nur einige der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind und dass für eine Person mit

gewöhnlichen Kenntnissen auf dem Gebiet der Technik andere begleitende Zeichnungen auf der Grundlage dieser Zeichnungen ohne kreative Arbeit erhalten werden können. LU506891

Bild 1 zeigt ein schematisches SEM von (a) Fe_3O_4 , (b) MCS-Fe^{3+} , das durch die vorliegende Erfindung erhalten wurde;

5 Bild 2 zeigt ein schematisches TEM von (a) Fe_3O_4 , (b) MCS-Fe^{3+} , erhalten durch die vorliegende Erfindung;

Bild 3 zeigt ein schematisches Diagramm der Auswirkung des Verhältnisses von Fe_3O_4 , CS, Fe^{3+} auf die TC-Adsorption in dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung;

10 Bild 4 zeigt die Wirkung der Cu^{2+} -Konzentration und des anfänglichen pH-Werts auf die TC-Adsorption bei der erfindungsgemäßen Zubereitungsmethode;

Bild 5 zeigt (a) die Adsorptionskinetik von Cu^{2+} in Anwesenheit oder Abwesenheit von TC in der Präparationsmethode der vorliegenden Erfindung; (b) die Adsorptionskinetik von TC in Anwesenheit oder Abwesenheit von Cu^{2+} .

Detaillierte Beschreibung

15 Die technischen Lösungen in den Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden in Verbindung mit den beigegeführten Zeichnungen in den Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung klar und vollständig beschrieben, und es ist offensichtlich, dass die beschriebenen Ausführungsformen nur einen Teil der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung und nicht alle Ausführungsformen darstellen. Ausgehend von den Ausführungsformen
20 der vorliegenden Erfindung fallen alle anderen Ausführungsformen, die von einem Fachmann ohne schöpferische Arbeit erreicht werden, in den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung.

Ausführungsform 1

Unter Bezugnahme auf die Bilder 1 bis 5 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu^{2+} dadurch
25 gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte umfasst:

Schritt 1: 2 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 5,2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in einen 500-mL-Dreihalskolben eingewogen, mit 25 mL Reinstwasser versetzt und bis zum vollständigen Auflösen magnetisch gerührt, dann werden 0,85 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben. Unter dem Schutz von Stickstoff wurden 250 ml einer 1,5 M NaOH-Lösung langsam durch einen Dosiertrichter in die
30 obige Lösung gegeben und 30 Minuten lang im Wasserbad bei 80 °C magnetisch gerührt. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde das entstandene schwarze Fe_3O_4 magnetisch abgetrennt und bis zur Neutralität mit Reinstwasser gewaschen, und schließlich wurden die magnetischen Fe_3O_4 -Nanopartikel durch Gefrier-Vakuum-Trocknung gewonnen.

Schritt 2: 0,5 g Fe_3O_4 und 0,5 g CS wurden in 0,01 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung dispergiert und 4
35 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, um einen CS- Fe^{3+} -Komplex zu bilden. Dann wurden 5 mL 50%iges Glutaraldehyd langsam zu der obigen Mischung gegeben und das Rühren wurde für 2 h zur Vernetzung fortgesetzt. Das Produkt wurde nach Abschluss der Vernetzung unter Vakuum bei 60 °C getrocknet und dann gemahlen und gesiebt.

Schritt 3: Die erhaltenen Pulver wurden wiederholt mit Reinstwasser und 95%iger
40 Ethanollösung bis zur Neutralität gewaschen und unter Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Die spezifischen BET-Oberflächen (SBET) von Fe_3O_4 und MCS-Fe^{3+} wurden mit 101,35 und 13,79 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt, während das Gesamtporenvolumen (V_{total}) 0,3693 bzw. 0,0386 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ betrug.

Ausführungsform 2

45 Verfahren zur Anwendung:

Fügen Sie 10 mg MCS-Fe³⁺ Material zu der zu behandelnden Lösung hinzu, um eine Suspension in einem 100 mL Erlenmeyerkolben zu bilden, und schütteln Sie in einem Schüttler mit konstanter Temperatur für 24 Stunden, so dass die Oberfläche des Materials für die Schadstoffe in dem Körper des Wassers, um das Adsorptionsgleichgewicht zu erreichen, und dann kann aus dem TC oder Cu²⁺ entfernt werden. LU506891

Ausführungsform 3

Ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu²⁺, umfassend die nachfolgenden Schritte:

Untersuchung der Wirkung des Massenverhältnisses von Fe₃O₄ zu CS auf das Adsorptionsexperiment von TC single system, einschließlich der folgenden Schritte:

(1) Materialvorbereitung: 0,5 g Fe₃O₄ und 0,25 g, 0,5 g, 1 g, 2,5 g CS wurden in 0,01 M Fe(NO₃)₃-Lösung dispergiert und 4 h lang bei Raumtemperatur gerührt, um CS-Fe³⁺-Komplexe zu bilden. Dann wurden 5 ml 50%iges Glutaraldehyd langsam zu der oben genannten Mischung gegeben und 2 Stunden lang gerührt, um eine Vernetzung zu erreichen. Nach Abschluss der Vernetzung wurde das Produkt unter Vakuum bei 60 °C getrocknet und anschließend gemahlen und gesiebt. Das erhaltene Pulver wurde wiederholt mit Reinstwasser und 95 %iger Ethanollösung bis zur Neutralität gewaschen und unter Vakuum bei 60 °C getrocknet.

(2) Experimentelles Verfahren: Die TC-Konzentration wurde auf 50 mg/L eingestellt und der pH-Wert auf 10; 0,01 g jedes Materials wurde in einen 100 ml großen, gemahlten Erlenmeyerkolben eingewogen und 30 ml TC hineingegossen; dann wurde der Kolben 24 Stunden lang bei 25 °C und 180 U/min geschwenkt.

(3) Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Adsorptionswirkung besser ist, wenn das Massenverhältnis von Fe₃O₄ zu CS 1:1 beträgt.

Um die Auswirkung der Fe³⁺-Konzentration auf die Adsorptionsexperimente eines einzelnen Systems zu untersuchen, wurden die folgenden Schritte durchgeführt:

(1) Materialherstellung: 0,5 g Fe₃O₄ und 0,25 g, 0,5 g, 1 g, 2,5 g CS wurden in 0,1 M, 0,01 M Fe(NO₃)₃-Lösung dispergiert und 4 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, um einen CS-Fe³⁺-Komplex zu bilden. Anschließend wurden 5 ml 50 %iges Glutaraldehyd langsam zu der oben genannten Mischung gegeben und 2 Stunden lang gerührt, um eine Vernetzung zu erreichen. Nach Abschluss der Vernetzung wurde das Produkt unter Vakuum bei 60 °C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt. Das erhaltene Pulver wurde wiederholt mit Reinstwasser und 95%iger Ethanollösung bis zur Neutralisation gewaschen und unter Vakuum bei 60 °C getrocknet.

(2) Experimentelles Verfahren: Bereiten Sie eine TC-Konzentration von 50 mg/L vor, stellen Sie einen pH-Wert von 10 ein; wiegen Sie 0,01 g jedes Materials in einen 100-mL-Erlenmeyerkolben ein, gießen Sie 30 mL TC-Lösung ein und oszillieren Sie bei 25 °C für 24 h bei 180 U/min.

(3) Experimentelle Ergebnisse: Wenn die Fe³⁺-Konzentration 0,1 M beträgt, ist die Adsorptionswirkung besser.

(4) Bestimmung der Restkonzentration: Die erhaltene Lösung wurde filtriert und der Rest-TC wurde mit einem UV-Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 357 nm bestimmt.

Ausführungsform 4

Ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu²⁺, umfassend die folgenden Schritte:

(1) Herstellung einer Lösung mit einer TC-Konzentration von 20 mg/L, einer TC-Cu²⁺-Konzentration von 20 mg/L+5 mg/L, einer TC-Cu²⁺-Konzentration von 20 mg/L+10 mg/L, einer

TC-Cu²⁺-Konzentration von 20 mg/L+20 mg/L, einer TC-Cu²⁺-Konzentration von 20 mg/L+40 mg/L. Der pH-Wert wurde mit 1 M NaOH und 1 M HCl eingestellt, und der pH-Bereich lag zwischen 3 und 6;

(2) Wiegen Sie 0,01 g jedes der in Beispiel 1 hergestellten MCS-Fe³⁺-Materialien in einem gemahlten Erlenmeyerkolben und stellen Sie zwei parallele Proben bei unterschiedlichen Konzentrationen und pH-Bedingungen her;

(3) Gießen eines Volumens von 30 mL jeder der Lösungen in (1) in (2) und Einsetzen in einen Schüttler mit einer Schütteldauer von 24 h und einer Rotationsgeschwindigkeit von 180 U/min;

Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass Cu²⁺ eine fördernde Wirkung auf die Adsorption von TC hatte, und es gab eine positive Korrelation zwischen der Entfernungsrate und der Cu²⁺-Konzentration im Bereich von 0-20 mg/L. Die Ergebnisse der Experimente waren wie folgt.

Die Methode zur Bestimmung der Restkonzentration, einschließlich der Bestimmung von TC und Cu²⁺, war wie folgt:

(1) Die erhaltene Einsystemlösung wurde filtriert und der TC-Rest wurde mit einem UV-visuellen Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 357 nm bestimmt;

(2) Die erhaltene Lösung des zusammengesetzten Systems wurde filtriert und angesäuert, und der verbleibende TC wurde bei einer Wellenlänge von 270 nm bestimmt;

(3) Bestimmung der verbleibenden Cu²⁺-Konzentration durch Flammen-Atomabsorption.

Ausführungsform 5

Ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu²⁺, umfassend:

(1) Herstellen einer Lösungskonzentration von 20 mg/L+20 mg/L für TC-Cu²⁺ und 20 mg/L+20 mg/L für Cu²⁺-TC, und Einstellen des pH-Wertes mit 1 M NaOH, 1 M HCl auf pH 6;

(2) 0,01 g jedes der in Beispiel 1 hergestellten MCS-Fe³⁺-Materialien in einem gemahlten Erlenmeyerkolben einwiegen und zwei parallele Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen und Adsorptionszeiten herstellen;

(3) Ein Volumen von jeweils 30 mL der Lösung aus (1) wird in (2) gegossen und in einen Schüttler mit 180 U/min gestellt;

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass Cu²⁺ die Adsorption von TC deutlich fördert, während TC die Adsorption von Cu²⁺ ebenfalls deutlich fördert.

Die Methode zur Bestimmung der Restkonzentration, einschließlich der Bestimmung von TC und Cu²⁺, war wie folgt:

(1) Die erhaltene Einzelsystemlösung wurde filtriert und der TC-Rest wurde mit einem UV-visuellen Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 357 nm bestimmt;

(2) Die erhaltene Lösung des zusammengesetzten Systems wurde filtriert und angesäuert, und der verbleibende TC wurde bei einer Wellenlänge von 270 nm bestimmt;

(3) Bestimmung der verbleibenden Cu²⁺-Konzentration durch Flammen-Atomabsorption.

Arbeitsprinzip:

Wie aus Bild 1 ersichtlich, ist in Bild 1(a) deutlich zu erkennen, dass reines Fe₃O₄ unregelmäßige Nanopartikel mit rauer Oberfläche sind. Die Oberfläche des MCS-Fe³⁺-Komposits in Bild 1(b) ist dagegen deutlich glatter als die von Fe₃O₄, was beweist, dass die organische Schicht um die Oberfläche von Fe₃O₄ gewickelt ist oder die Fe₃O₄-Nanopartikel in die Chitosan-Matrix eingebettet sind. Die sehr unterschiedlichen Oberflächenmorphologien von Fe₃O₄ und MCS-Fe³⁺ sind ein guter Hinweis auf die erfolgreiche Herstellung der Materialien.

Bild 2: Wie in Bild 2(a) gezeigt, handelt es sich bei Fe_3O_4 um unregelmäßige Nanopartikel und es wurden deutliche Gitterstreifen beobachtet, was auf die erfolgreiche Herstellung von Fe_3O_4 -Nanopartikeln mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 10 nm und ohne Verunreinigungen mit scharfen Kanten hinweist. Die innere Struktur von MCS-Fe^{3+} ist in Bild 2(b) dargestellt. Das unter dem Transmissionselektronenmikroskop beobachtete MCS-Fe^{3+} hat die Form einer Teilchenstapelung, aber es ist immer noch möglich, Fe_3O_4 und seine extern eingekapselte organische Schicht anhand des Gitters zu unterscheiden, und der Rand von Fe_3O_4 wird glatt, nachdem es von der organischen CS-Schicht eingekapselt wurde. Die obigen Schlussfolgerungen stimmen im Wesentlichen mit denen der REM-Charakterisierung überein, was auf die erfolgreiche Herstellung von MCS-Fe^{3+} hinweist.

Aus Bild 3 geht hervor, dass bei einem Verhältnis von Fe_3O_4 zu CS von 1:0,5 die 0,01 M Fe^{3+} -Lösung effektiver ist als die 0,1 M Fe^{3+} -Lösung, da das spezifische Gewicht von CS niedrig ist, die Fe^{3+} -Beladung von CS in zwei verschiedenen Konzentrationslösungen gesättigt ist und die saurere Umgebung für die Komplexbildung von Fe^{3+} mit CS möglicherweise nicht günstig ist. Im Gegensatz dazu war die Adsorptionswirkung von 0,01 M Fe^{3+} Lösung schlechter als die von 0,1 M Fe^{3+} Lösung in den Materialien mit Fe_3O_4 : CS von 1:1, 1:2 und 1:5, was darauf hindeutet, dass das Beladungsverhältnis von Fe^{3+} in 0,01 M Fe^{3+} Lösung niedriger war als das von 0,1 M Fe^{3+} Lösung. In der Zwischenzeit steigt die TC-Entfernung und nimmt dann mit der Erhöhung des spezifischen Gewichts des CS ab, was darauf hindeutet, dass die Einheitsladung von Fe^{3+} ihr Maximum bei einem Fe_3O_4 : CS von 1:1 erreicht. Wenn die Konzentration der Fe^{3+} -Lösung weiter erhöht wird, würde die Hydrolyse von Fe^{3+} dazu führen, dass sich die Lösung in einer extrem sauren Umgebung befindet, was der Komplexbildung von Fe^{3+} mit CS sowie der Vernetzungsreaktion zwischen Glutaraldehyd und CS nicht förderlich ist. Daher wurde das endgültige Massenverhältnis von Fe_3O_4 zu CS auf 1:1 und die Konzentration der Fe^{3+} -Lösung auf 0,1 M festgelegt.

Bild 4: Bild 4 zeigt die Variation der TC-Entfernung mit dem pH-Wert und der Cu^{2+} -Konzentration, wenn der anfängliche pH-Wert niedriger als 6 ist. Es sollte betont werden, dass das Vorhandensein von Cu^{2+} die TC-Adsorption zu diesem Zeitpunkt hemmte, und je höher die Cu^{2+} -Konzentration war, desto deutlicher war die Hemmung, was darauf hindeutet, dass Cu^{2+} und TC im Adsorptionsprozess in einem Konkurrenzverhältnis standen. Wenn der anfängliche pH-Wert des Systems 6 erreichte, stieg die TC-Entfernungsrate schnell an, und die Wirkung von Cu^{2+} auf die TC-Entfernung wurde von einer Hemmung in eine Förderung umgewandelt, und die Entfernungsrate war positiv mit der Cu^{2+} -Konzentration im Bereich von 0-20 mg/L-1 korreliert. Die allgemeine Erklärung für dieses Phänomen ist, dass Cu^{2+} und TC Komplexe bilden und somit die TC-Adsorption fördern. Die Bildung von Komplexen zwischen Cu^{2+} und TC hatte jedoch bereits bei $\text{pH} = 3$ begonnen, was darauf hindeutet, dass die Bildung von Komplexen die TC-Adsorption in diesem Prozess nicht unmittelbar fördert: 1) Die Komplexbildung von Cu^{2+} und TC koexistierte mit der Adsorptionskonkurrenz, und wenn der pH-Wert unter 6 lag, war die Konkurrenz stärker als die Komplexbildung, so dass schließlich eine Hemmung auftrat; (2) Wenn der pH-Wert 6 erreichte, nahm die Entfernung von TC plötzlich zu und Cu^{2+} wurde zum Promotor, was mit der Tatsache zusammenhängen könnte, dass der CuTCO -Komplex bei $\text{pH}=6$ zu erscheinen begann, weil der von Cu^{2+} und TC bei niedrigem pH-Wert gebildete Komplex CuHTC^+ dem Oberflächenpotential des Adsorptionsmittels entspricht, was wahrscheinlich zu elektrostatischer Abstoßung führt und die Beladung von TC ungünstig beeinflusst. Als die Cu^{2+} -Konzentration 40 mg/L-1 erreichte, stieg die TC-Entfernungsrate nicht mehr weiter an und nahm sogar ab. Dies

könnte auf den Anstieg der Cu^{2+} -Konzentration zurückzuführen sein, der mit der Bildung einer konkurrierenden Adsorption mit TC verbunden ist. LU506891

Aus Bild 5: Aus Bild 5(a) ist ersichtlich, dass die Gleichgewichtszeit für die Adsorption von TC durch MCS-Fe^{3+} bei $\text{pH}=6$ etwa 48 h betrug. Die Verlängerung der Adsorptionszeit war hauptsächlich auf den geringen Anteil an negativ geladenem TC, die schwache elektrostatische Anziehung und die Unfähigkeit von TC, sich der Oberfläche des Adsorptionsmittels schnell zu nähern, zurückzuführen. Die Anwesenheit von Cu^{2+} förderte offensichtlich die Adsorption von TC, und die Komplexbildungsreaktion zwischen Cu^{2+} und TC steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit der Förderung der TC-Adsorption durch Cu^{2+} . Bild 5(b) zeigt deutlich, dass die Adsorption von Cu^{2+} durch MCS-Fe^{3+} etwa doppelt so hoch war, wenn TC vorhanden war. Gleichzeitig änderte sich auch die Zeit bis zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts geringfügig, was eindeutig darauf hinweist, dass die Anwesenheit von TC die Adsorption von Cu^{2+} durch MCS-Fe^{3+} beeinflusst.

Die oben genannten Phänomene zeigen, dass die vorliegende Erfindung erfolgreich ein Fe^{3+} -dotiertes magnetisches Chitosan-Komposit-Adsorptionsmittel (MCS-Fe^{3+}) mit einfacher Struktur, stabiler Wirkung und umweltfreundlich unter Verwendung der Glutaraldehyd-Vernetzungsmethode entwickelt und synthetisiert hat. In dem zusammengesetzten Adsorptionssystem von TC/ Cu^{2+} wurde festgestellt, dass sowohl Cu^{2+} als auch TC die Adsorption des jeweils anderen bei $\text{pH}=6$ fördern.

In der Beschreibung der vorliegenden Spezifikation soll die Beschreibung mit Bezug auf den Begriff „eine Ausführungsform“, „Beispiel“, „spezifisches Beispiel“ und dergleichen bedeuten, dass die spezifischen Merkmale, Strukturen, Materialien oder Eigenschaften, die in Verbindung mit der Ausführungsform oder dem Beispiel beschrieben werden, in mindestens einer Ausführungsform oder einem Beispiel der vorliegenden Erfindung enthalten sind. In dieser Beschreibung beziehen sich schematische Ausdrücke der oben genannten Begriffe nicht unbedingt auf dieselbe Ausführungsform oder dasselbe Beispiel. Darüber hinaus können die beschriebenen spezifischen Merkmale, Strukturen, Materialien oder Eigenschaften in einer oder mehreren Ausführungsformen oder Beispielen in geeigneter Weise kombiniert werden.

Die oben offengelegten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind nur als Hilfe bei der Darstellung der Erfindung gedacht. Die bevorzugten Ausführungsformen sind keine erschöpfende Aufzählung aller Details, noch beschränken sie die Erfindung auf die spezifischen Ausführungsformen nur beschrieben. Offensichtlich können viele Modifikationen und Variationen in Übereinstimmung mit dieser Beschreibung vorgenommen werden. Diese Ausführungsformen werden in dieser Beschreibung ausgewählt und speziell beschrieben, um die Prinzipien und praktischen Anwendungen der vorliegenden Erfindung besser zu erklären, so dass die Fachleute auf dem Gebiet, zu dem sie gehört, die Erfindung gut verstehen und nutzen können. Die vorliegende Erfindung ist nur durch die Ansprüche und deren gesamten Umfang und Äquivalente begrenzt.

Ansprüche

LU506891

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu^{2+} , dadurch gekennzeichnet, dass es insbesondere die folgenden Schritte umfasst:

Schritt1: Die entsprechende Menge $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird in einen Rundkolben eingewogen, mit Reinstwasser versetzt und bis zur vollständigen Auflösung magnetisch gerührt, dann mit konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Stickstoffschutz mit der entsprechenden Menge 1,5 M NaOH-Lösung versetzt und im Wasserbad gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das entstandene schwarze Fe_3O_4 mittels eines angelegten Magnetfeldes einer Fest-Flüssig-Trennung unterzogen und mit Reinstwasser bis zur Neutralität gewaschen, und schließlich wurden die magnetischen Fe_3O_4 -Nanopartikel durch Gefriertrocknung gewonnen;

Schritt2: Die entsprechende Menge an Fe_3O_4 und die entsprechende Menge an CS, die in Schritt1 erhalten wurden, wurden in einer bestimmten Konzentration von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung dispergiert und bei Raumtemperatur gerührt, bis sich der CS- Fe^{3+} -Komplex gebildet hatte, und dann wurde 50% Glutaraldehyd langsam zu der oben gemischten Lösung hinzugefügt, und das Rühren wurde bis zur Vernetzung fortgesetzt, und das Produkt wurde nach Abschluss der Vernetzung im Vakuum bei 60 °C getrocknet und dann gemahlen und gesiebt.

Schritt 3: Das in Schritt 2 erhaltene Produkt wurde gewaschen und im Vakuum getrocknet, um MCS- Fe^{3+} zu erhalten.

2. Ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu^{2+} nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die bei der Herstellung des Fe_3O_4 -Materials in Schritt 1 zugegeben wird, 2 g bzw. 5,2 g beträgt.

3. Ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu^{2+} nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Rührbedingung unter Wasserbad in Schritt 1 ist: magnetisches Rühren für 30 min unter 80 °C Wasserbad.

4. Ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu^{2+} nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt 2 die Masse von Fe_3O_4 und CS, die bei der Herstellung des MCS- Fe^{3+} -Materials zugesetzt werden, beide 0,5 g betragen und die Konzentration der $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung 0,01 M beträgt.

5. Ein Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels zur gleichzeitigen Reinigung von Tetracyclin und Cu^{2+} nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bedingungen für das Waschen des in Schritt 2 erhaltenen Produkts in Schritt 3 sind: wiederholtes Waschen mit Reinstwasser und 95%iger Ethanollösung und Vakuumtrocknung bei einer Temperatur von 60°C.

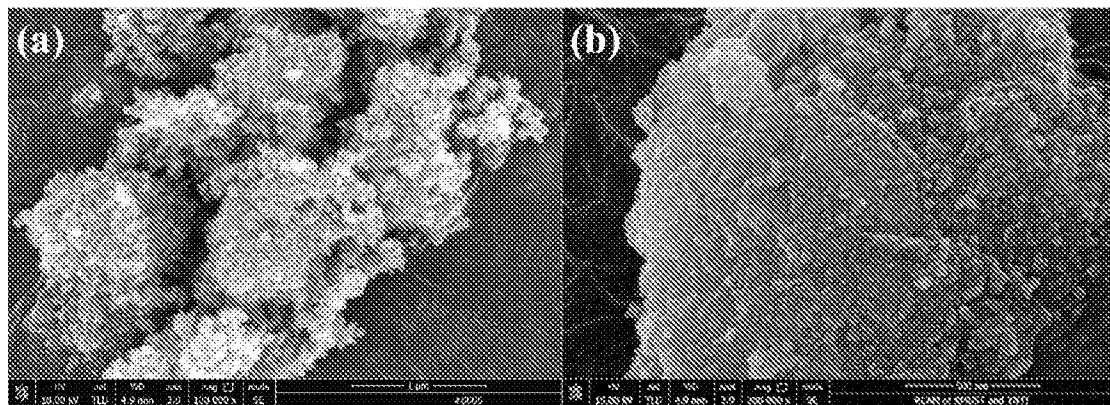


Bild 1

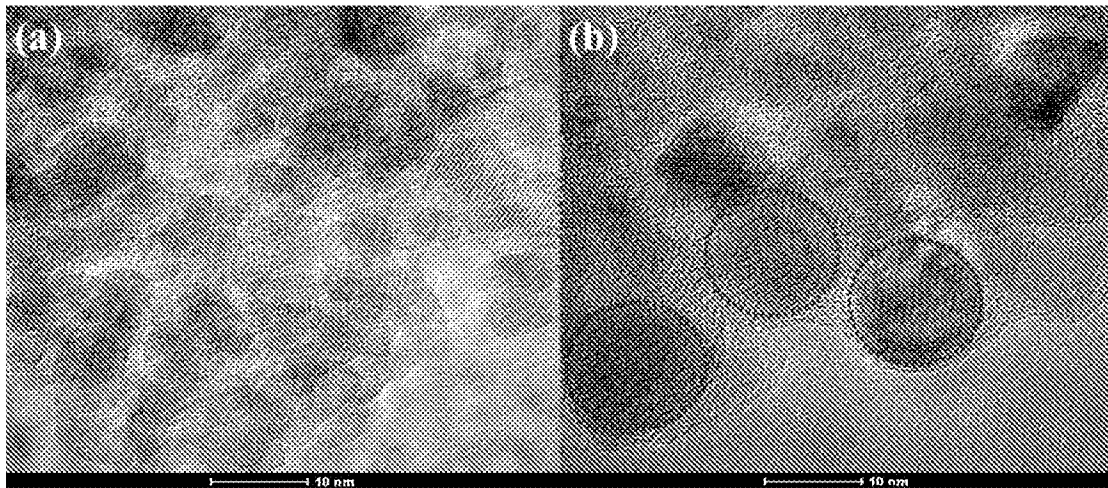


Bild 2

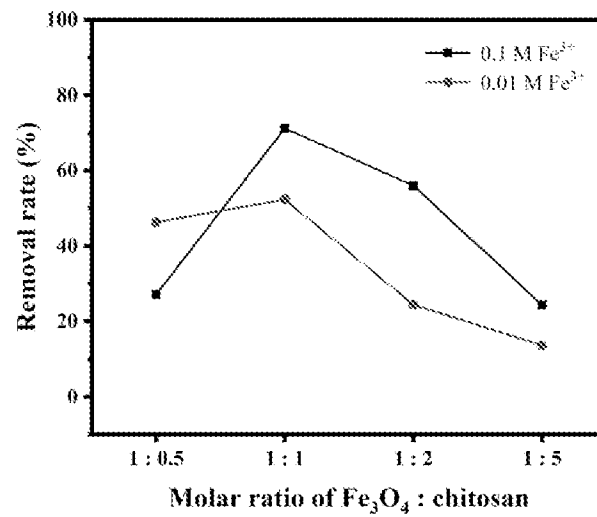


Bild 3

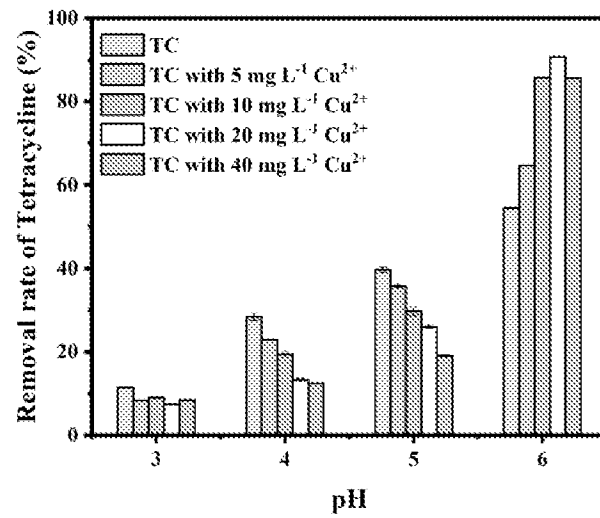


Bild 4

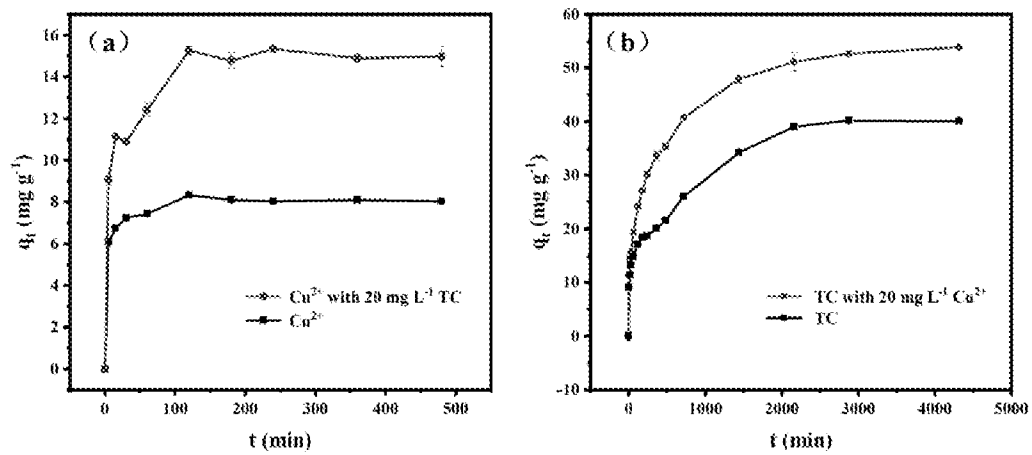


Bild 5