

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019012701

崔巍, 张卫, 刘淋, 等. 功能化金属有机骨架材料对水中痕量磺胺氯哒嗪的吸附行为及其机理[J]. 环境化学, 2020, 39(1): 80-88.

CUI Wei, ZHANG Wei, LIU Lin, et al. Adsorption behavior and mechanism of functional metal organic frameworks for sulfachloropyridazine in water[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(1): 80-88.

## 功能化金属有机骨架材料对水中痕量 磺胺氯哒嗪的吸附行为及其机理\*

崔巍<sup>1</sup> 张卫<sup>1\*\*</sup> 刘淋<sup>1</sup> 温东东<sup>2</sup>  
沈根祥<sup>3</sup> 胡双庆<sup>3</sup>

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海, 200237; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海, 200092;  
3. 上海市环境科学研究院, 上海, 200233)

**摘要** 近年来, 抗生素的大量使用对生态环境和人类健康构成了严重威胁. 抗生素去除技术开发引起了人们的广泛关注. 本研究制备了4种具有良好水热稳定性的锆基金属骨架有机材料(UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, UiO-66-Cl和UiO-66-NO<sub>2</sub>), 通过比较4种材料对水中痕量磺胺氯哒嗪(SCP)的吸附性能, 从中筛选出最佳吸附剂, 进而探究了温度、pH、共存阴离子、腐殖酸和可再生性等因素对其吸附性能的影响, 探讨了作用机制. 研究表明, 功能基团的引入提升了金属骨架有机材料对SCP的吸附性能, 其中氨基的引入效果最为显著(去除率从11.62%提升至71.12%), 这主要是由于氢键的作用; UiO-66-NH<sub>2</sub>对SCP的吸附符合拟二级动力学, 温度的升高抑制了吸附的进行, pH=6时吸附效果最好; Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>对UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附性能起到了抑制作用, 而腐殖酸影响较小; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的水解导致路易斯酸碱反应, 从而极大地干扰了SCP的吸附过程; UiO-66-NH<sub>2</sub>经过四次循环使用后, SCP去除率下降不到10%. 本研究为采用功能化金属有机骨架材料去除水中污染物提供了新思路.

**关键词** 锆基金属有机骨架材料, 功能化, 氨基, 吸附, 磺胺氯哒嗪.

## Adsorption behavior and mechanism of functional metal organic frameworks for sulfachloropyridazine in water

CUI Wei<sup>1</sup> ZHANG Wei<sup>1\*\*</sup> LIU Lin<sup>1</sup> WEN Dongdong<sup>2</sup>  
SHEN Genxiang<sup>3</sup> HU Shuangqing<sup>3</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China;  
2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China;  
3. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai, 200233, China)

**Abstract:** In recent years, extensive use of antibiotics has greatly threatened the ecological environment and human health, so the removal of antibiotics has been widely investigated. In this study, four zirconium-based metal organic framework (MOF) materials (UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, UiO-66-Cl and UiO-66-NO<sub>2</sub>) with good hydrothermal stability were synthesized to compare their adsorption performance in removing sulfachloropyridazine (SCP) from water. The effects of

2019年1月27日收稿(Received: January 27, 2017).

\* 国家“十三五”水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07207002)和国家自然科学基金(41877124, 21737005)资助.

**Supported by** National Water Pollution Control and Treatment Science and Technology Major Project (2017ZX07207002) and the National Natural Science Foundation of China (41877124, 21737005).

\*\* 通讯联系人, Tel: 021-64253244, E-mail: wzhang@ecust.edu.cn

**Corresponding author**, Tel: 021-64253244, E-mail: wzhang@ecust.edu.cn

temperature, pH, coexisting anion, and humic acid on the adsorption performance of the optimal material were explored. The results show that the introduction of functional groups into MOF enhanced the adsorption ability of UiO-66 for SCP, and the effect of amino group was the most significant (SCP removal rate increased from 11.62% to 71.12%), which might be due to hydrogen bonding. The adsorption of SCP by UiO-66-NH<sub>2</sub> accorded with the pseudo-second order kinetics model, and the adsorption process was inhibited at high temperatures. Co-existing anions including Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> reduced the adsorption ability, and the presence of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> inhibited the adsorption process the most because of the Lewis acid-base reaction. Humic acid had no influences on the adsorption performance of UiO-66-NH<sub>2</sub>, and the removal efficiency of UiO-66-NH<sub>2</sub> decreased by less than 10% after four cycles of use. This study provides a new idea for using functionalized metal-organic framework materials to remove contaminants in water body.

**Keywords:** Zr-MOFs, functionalization, —NH<sub>2</sub>, adsorption, SCP.

抗生素作为新型的痕量有机污染物,由于具有良好的效果而被广泛应用于医疗和畜禽养殖等领域<sup>[1]</sup>.我国每年都会大量生产和使用抗生素.2013年,我国抗生素的总排放量约为53800吨,而其中46%进入水环境<sup>[2]</sup>.抗生素在环境中难以降解,最终直接或间接威胁到人类与生态环境健康.磺胺类抗生素作为其中最典型的一类抗生素,因使用量大、应用范围广和药物性质持久等引起了广泛关注.2012年,磺胺类药物在上海市黄浦江下游的进海口、部分河段以及崇明岛的检测值达到了241.5 ng·L<sup>-1</sup><sup>[3]</sup>.水中抗生素的去除主要采用吸附<sup>[4]</sup>、生物降解<sup>[5]</sup>、高级氧化<sup>[6]</sup>、光催化<sup>[7]</sup>和膜过滤<sup>[8]</sup>等方法.其中吸附的特点是成本低、易操作、无副产物产生,因此被认为是去除水中抗生素的有效方式.调查发现,畜禽养殖废水和地表水中抗生素的检测浓度处于ng·L<sup>-1</sup>和μg·L<sup>-1</sup>水平<sup>[9-10]</sup>.然而,现有的吸附报道中,抗生素浓度设定主要集中在mg·L<sup>-1</sup>水平<sup>[11-13]</sup>.考虑到初始浓度对吸附效果的影响以及实际环境中的推广应用,针对痕量抗生素的吸附去除开展研究极其必要.

金属骨架有机材料(metal organic frameworks, MOFs)是由无机金属中心与有机配体自组装而形成的配位聚合物,具有比表面积大、结晶度高、孔道结构可控性强等特点<sup>[14-15]</sup>.2006年,MOFs材料最早被用来吸附气体<sup>[16]</sup>.2010年,MOFs材料开始被用于液相体系的吸附<sup>[17-18]</sup>,表现出远高于传统活性炭的吸附性能.此外,由于有机配体中官能团的多样性,因而在催化<sup>[19]</sup>、吸附<sup>[20-21]</sup>等领域有着广泛的应用前景.然而,现有报道大多集中于MOFs材料对气体的吸附和催化,而针对水中污染物的去除研究仍较少.

本文合成了4种锆基金属骨架材料(UiO-66、UiO-66-NO<sub>2</sub>、UiO-66-Cl、UiO-66-NH<sub>2</sub>),然后以典型抗生素磺胺氯哒嗪(SCP)为研究对象,考察了4种材料对水中低浓度目标污染物的吸附性能,进而比选出性能最佳的有机骨架材料;采用4种模型研究了吸附机理,探究了温度、pH、共存阴离子和腐殖酸等因素对最佳有机骨架材料吸附性能的影响;最后从经济和环境应用角度出发,评价了材料的可再生性.

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 实验试剂与仪器

实验中用到的试剂甲醇(CH<sub>3</sub>OH)和乙腈(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N)为色谱纯,磺胺氯哒嗪(SCP)、四氯化锆(ZrCl<sub>4</sub>)、盐酸(HCl)、冰醋酸(HAc)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、无水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、腐殖酸(HA)、对苯二甲酸、2,5-二氯对二苯甲酸、2-硝基对苯二甲酸、2-氨基对苯二甲酸和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司.整个实验中,溶液使用去离子水作为溶剂.

实验中用到的常规仪器有高速台式离心机(TGL-16C)、电热鼓风干燥箱(DHG-9070A)、水浴恒温摇床、电子天平和超声仪等.

### 1.2 材料合成与表征

称取84 mg(0.36 mmol)四氯化锆和59.8 mg(0.36 mmol)对苯二甲酸,加入到80 mL DMF中超声溶

解,然后加入 9.6 mL 乙酸,再倒入 200 mL 含有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,密闭后置于 120 °C 的鼓风干燥箱中静置 24 h,自然冷却至室温,离心分离,将甲醇和 DMF 按 1:4 的体积比混合,用来清洗离心所得固体,而后置于 65 °C 的鼓风干燥箱中烘干,得到 UiO-66.采用同等摩尔量的 2,5-二氯对二苯甲酸、2-硝基对苯二甲酸、2-氨基对苯二甲酸替换对苯二甲酸,分别制备得到 UiO-66-NH<sub>2</sub>, UiO-66-Cl 和 UiO-66-NO<sub>2</sub>.

采用 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)分析晶体的结构和组成.采用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察材料的表面形貌.采用 N<sub>2</sub> 吸附脱附法测定材料的比表面积和孔径分布.用 0.1 mmol 的 HCl/NaOH 调节体系 pH=3—10,采用 Zeta 电位分析仪测定材料的 Zeta 电位,获取材料表面零点电位.采用红外光谱仪(fourier transform infrared, FTIR)和 X 射线电子能谱仪(X-ray photoelectron spectrometer, XPS)研究材料的化学组成和表面化学形态.

### 1.3 4 种材料对 SCP 吸附性能的比选

批次量取初始浓度为 1000 μg·L<sup>-1</sup> 的 SCP 溶液,加入 250 mL 的玻璃锥形瓶中,分别添加 0.1 g 的 UiO-66、UiO-66-NH<sub>2</sub>、UiO-66-Cl 和 UiO-66-NO<sub>2</sub>,在 25 °C 的水浴恒温摇床中以 200 r·min<sup>-1</sup> 的速度振荡,在 0、10、60、120、240 min 取样,经 0.22 μm 滤膜过滤后采用高效液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS, Waters)测定溶液中 SCP 浓度.

### 1.4 吸附动力学实验

量取初始浓度为 1000 μg·L<sup>-1</sup> 的 SCP 溶液,加入 250 mL 的玻璃锥形瓶中,添加 0.1 g UiO-66-NH<sub>2</sub>,在 25 °C 的水浴恒温摇床中以 200 r·min<sup>-1</sup> 的速度振荡,在 0、5、10、20、30、60、120、240 min 取样,经 0.22 μm 滤膜过滤后采用 LC-MS/MS 测定溶液中 SCP 浓度,最后通过 4 种典型模型对实验数据进行拟合.

拟一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

拟二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

耶洛维奇(Elovich)方程:

$$q_t = a + b \ln t$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_3 t^{0.5} + C$$

其中,  $q_e$ 、 $q_t$  (μg·g<sup>-1</sup>) 分别表示  $t$  时刻以及吸附平衡时的 SCP 吸附量;  $k_1$ 、 $k_2$  分别为拟一级动力学和拟二级动力学的速率常数;  $k_3$  为颗粒内扩散速率常数;  $a$ 、 $b$  为 Elovich 动力学方程的参数;  $C$  为涉及厚度和边界层的常数;  $t$  为反应时间.

### 1.5 不同因素对 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附性能的影响

溶液中 SCP 初始浓度为 100—1000 μg·L<sup>-1</sup>, 初始 pH 值为 3—10, 温度为 25、35、45 °C, 共存阴离子 Cl<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度为 0.001—0.1 mol·L<sup>-1</sup>, 腐殖酸(HA)浓度为 1、5、10、25 mg·L<sup>-1</sup>, 分别探究以上因素对 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附性能的影响.将溶液加入 250 mL 的玻璃锥形瓶中,添加 0.1 g UiO-66-NH<sub>2</sub>, 添加 0.1 g UiO-66-NH<sub>2</sub>, 在 25 °C 的水浴恒温摇床中以 200 r·min<sup>-1</sup> 的速度振荡,在 240 min 取样,经 0.22 μm 滤膜过滤后采用 LC-MS/MS 测定溶液中 SCP 浓度.每组设置 3 个平行样,最后取平均值.

### 1.6 吸附材料的循环利用

将吸附后的溶液离心分离,所得固体浸入 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液,置于 40 °C 的水浴恒温摇床中,以 200 r·min<sup>-1</sup> 的速度振荡 240 min,离心分离,用去离子水洗涤材料至中性,于 65 °C 烘箱中干燥,备用.以上过程重复 3 次.参考上述实验步骤,评价 UiO-66-NH<sub>2</sub> 对 SCP 的吸附性能.

### 1.7 LC-MS/MS 检测方法

乙腈和超纯水(0.5%甲酸)分别为 LC-MS/MS 流动相 A 和流动相 B.先用 20% 流动相 A 洗脱,然后从 1.5—4 min 线性升至 95%,保持 2 min 不变,再将流动相 A 调节至初始状态并保持 4 min.流速为 0.25 mL·min<sup>-1</sup>,进样体积为 2 μL,通过正电喷雾离子(Electrospray Ionization, ESI)模式检测.质谱重要参数设定如下:毛细管电压 3.5 kV;源块温度 150 °C;去溶剂化温度 500 °C;脱溶和锥形气体均为氮气,流速分别为 1000 L·h<sup>-1</sup> 和 50 L·h<sup>-1</sup>.质控实验结果表明 SCP 回收率为 92%—113%,RSD 小于 3%,符合检测要求.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 4 种材料对 SCP 的吸附效果

实验制备了 4 种铈基金属骨架有机材料,它们对溶液中 SCP 的去除效果如图 1 所示.随着吸附时间增加,4 种材料对 SCP 的去除率不断增大,在 2 h 后逐渐达到吸附平衡.在 SCP 初始浓度为  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,0.1 g 的 UiO-66、UiO-66-Cl、UiO-66-NO<sub>2</sub> 和 UiO-66-NH<sub>2</sub> 对 SCP 的去除率分别为 11.62%、14.73%、23.66% 和 72.12%.

实验表明,氯基、硝基和氨基的引入提高了材料对 SCP 的吸附能力.其中氨基的引入效果最为明显,UiO-66-NH<sub>2</sub> 对 SCP 的去除率最高,达到了 70% 以上.原因可能有以下两点:(1) UiO-66-NH<sub>2</sub> 中的氮原子与 SCP 中的氮原子结合形成了氢键;(2) 两者之间氮原子的互斥促使 SCP 中的氮原子重排再次形成了氢键<sup>[22]</sup>.由于氢键具有很强的作用力,从而导致 UiO-66-NH<sub>2</sub> 对 SCP 的去除率明显优于其余 3 种材料.

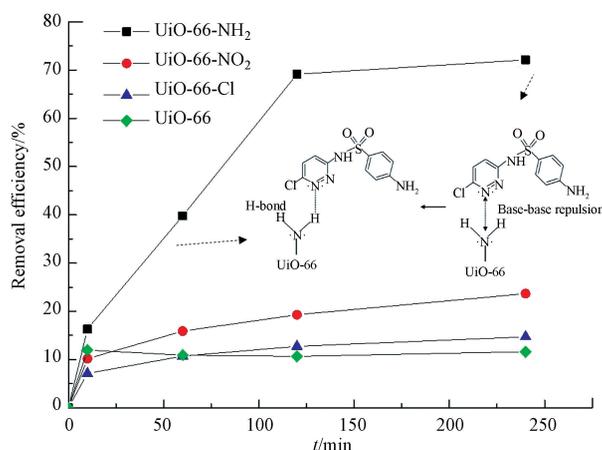


图 1 4 种吸附材料对 SCP 的去除效率

Fig.1 Removal efficiency of four kinds of adsorbent materials on SCP

### 2.2 材料的表征和分析

#### 2.2.1 XRD

采用 XRD 研究了 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的晶体结构,结果见图 2(a).从 XRD 谱图中可以看出,在  $7.5^\circ$ 、 $8.5^\circ$  和  $25.5^\circ$  处出现特征衍射峰,与以往文献报道相符<sup>[23]</sup>,表明材料合成成功.通过 Jade 6 软件对材料的 XRD 数据进行处理,得到 UiO-66-NH<sub>2</sub> 晶粒平均尺寸为 142.3 nm.此外,吸附前后材料的大部分衍射峰强度良好,显示材料的晶体结构较为稳定<sup>[24]</sup>.

#### 2.2.2 SEM

采用 SEM 研究了 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的表面形貌.如图 2(b) 所示,UiO-66-NH<sub>2</sub> 的颗粒分布均匀,粒径约为 150 nm,整体呈现规则的八面体形状,形成了良好的框架结构.

#### 2.2.3 N<sub>2</sub> 吸附/脱附

N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线如图 2(c,d) 所示.可观察到材料的吸附类型在低  $P/P_0$  处呈现出 I 类曲线的特点,在高  $P/P_0$  (0.9—1) 处呈现出 IV 类曲线的特点,原因可能是颗粒间的堆叠.根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法得出 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 SCP 前后的比表面积分别为  $672.806 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  和  $653.537 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .此外,通过 Horvath-Kawazoe (HK) 模型得出 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附前后的微孔尺寸分布,从图 2(c,d) 可以观察到吸附前后 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的孔尺寸主要集中在 0.9 nm 和 0.7 nm,表明了材料的微孔结构以及孔道的稳定性.

#### 2.2.4 Zeta

为探究 UiO-66-NH<sub>2</sub> 对低浓度 SCP 的吸附行为,通过 Zeta 电位对材料的表面电荷性质进行了研究.从图 2(e) 可知,UiO-66-NH<sub>2</sub> 的零电点在 3.4,当溶液 pH 值低于 3.4 时,UiO-66-NH<sub>2</sub> 表面带正电荷,当溶

液 pH 值大于 3.4 时, UiO-66-NH<sub>2</sub> 表面带负电荷。

### 2.2.5 FT-IR

图 2(f) 是 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 SCP 前的红外谱图, 在 3457.1 cm<sup>-1</sup> 和 3348.4 cm<sup>-1</sup> 处为 N—H 的对称和不对称伸缩振动峰, 表明氨基的成功引入<sup>[25]</sup>。1658.8 cm<sup>-1</sup> 和 1576.2 cm<sup>-1</sup> 处峰归属于 C=O 的伸缩振动峰, 来自有机配体与模板剂(乙酸)煅烧后的羧基。图 2(f S1) 是 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附 SCP 后的红外谱图, 3383.3 cm<sup>-1</sup> 处峰的出现以及 2928.3 cm<sup>-1</sup> 处峰的加强, 表明 UiO-66-NH<sub>2</sub> 上的氨基与 SCP 之间形成了氢键, 1658 cm<sup>-1</sup> 处的峰左迁形成 1652.5 cm<sup>-1</sup> 和 1620.8 cm<sup>-1</sup> 处的峰也佐证了氢键的形成<sup>[26]</sup>。

### 2.2.6 XPS

UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 XPS 谱如图 2(g, h, i) 所示。图 2(g) 中 N 1s 由 399.48 eV 和 400.63 eV 两个峰组成, 后者表示材料的质子化氨基峰(NH<sup>+</sup>)。吸附后(g S2) 质子化氨基峰(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) 负偏移, 推测可能是由于吸附材料与目标污染物之间的氢键作用导致<sup>[27]</sup>, 与 FR-IR 谱图得到的吸附机理相互印证。图 2(h) 中 O 1s 由一个单峰(531.8 eV) 组成, 表示材料中有机配体中的—COO<sup>-</sup>。图 2(i) 中的两个峰归属于 Zr 3d<sub>5/2</sub> 和 Zr 3d<sub>3/2</sub>, 表明锆以 Zr<sup>2+</sup> 的形式存在。

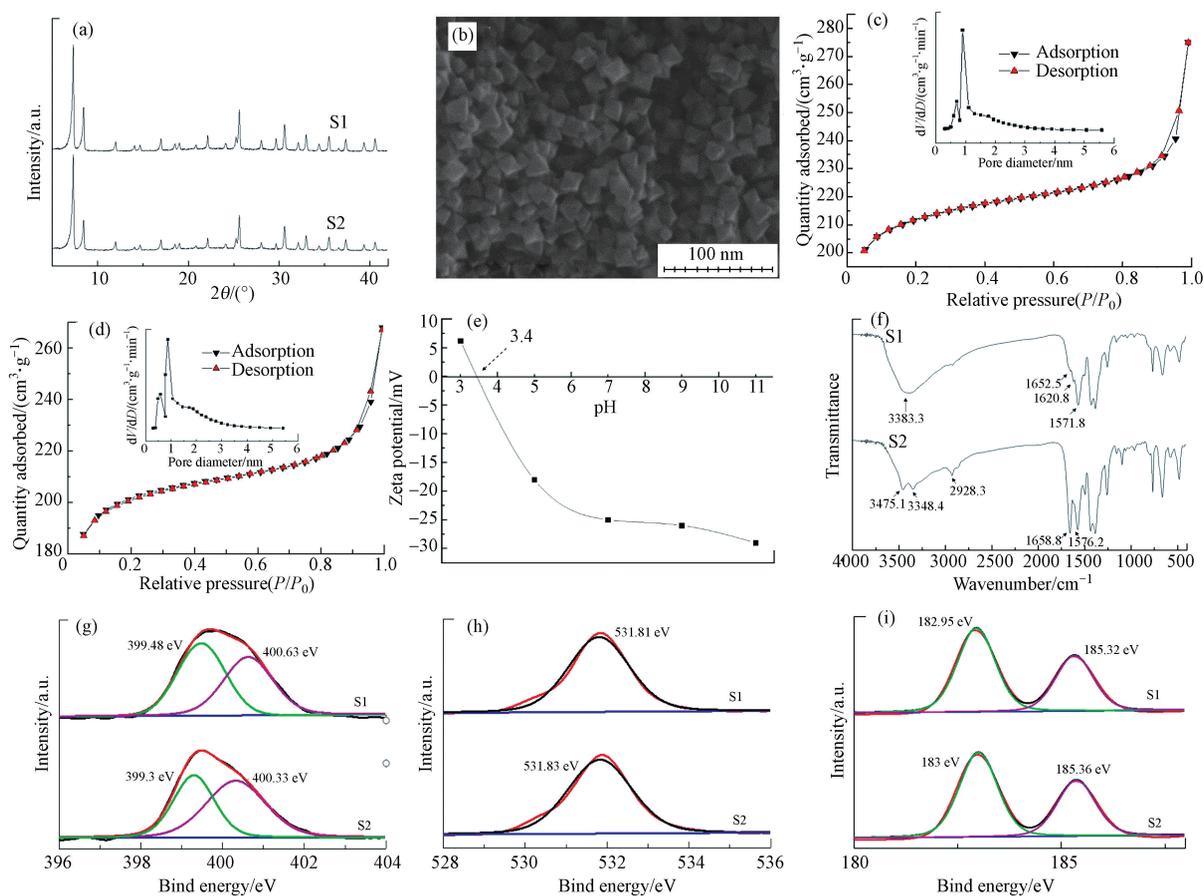


图 2 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的 XRD(a S1: 吸附前; a S2: 吸附后)、SEM(b)、吸附 SCP 前(c)后(d)的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线、Zeta 电位变化(e)、吸附 SCP 前(f S2)后(f S1)的 FTIR 以及吸附 SCP 前(g S1: N1s; h S1: O1s; i S1: Zr3d)后(g S2: N1s; h S2: O1s; i S2: Zr3d)的 XPS

**Fig.2** XRD patterns (a S1: before adsorption; a S2: after adsorption), SEM (b), N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms (c: before adsorption; d: after adsorption), Zeta potentials (e), FTIR (f S2: before adsorption; f S1: after adsorption) and XPS (before adsorption: g S1: N1s, h S1: O1s, i S1: Zr3d; after adsorption: g S2: N1s, h S2: O1s, i S2: Zr3d) of UiO-66-NH<sub>2</sub>

### 2.3 吸附动力学

SCP 吸附动力学曲线如图 3 所示.在前 20 min,属于快速吸附阶段,在 60 min 时逐渐达到吸附平衡.随着反应时间增加,UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的吸附量逐渐增大.为分析 UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的吸附过程,采用拟一级动力学、拟二级动力学、Elovich 模型以及颗粒内扩散模型对实验数据进行了拟合(表 1).模型参数表明,拟一级动力学方程( $R^2 = 0.985$ )和拟二级动力学方程( $R^2 = 0.997$ )均能比较好地描述 UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的吸附过程,说明该吸附既有物理吸附也有化学吸附<sup>[27]</sup>.随着氨基的引入,材料对 SCP 的去除率有了极大的提高,由 10%提升到了 70%以上,表明 UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的吸附过程是以化学吸附及氢键作用为主导<sup>[22,28]</sup>.从表 1 可以看出,Elovich 模型可以较好地拟合反应参数,表明在整个吸附过程中,UiO-66-NH<sub>2</sub>具有均匀分布的表面吸附性能<sup>[29]</sup>.此外,颗粒扩散模型常数  $C$  较大,表明材料的边界层对吸附性能的影响很大.

从表 2 可以看出,UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的吸附容量为 803  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,Tambat 等<sup>[30]</sup>发现 UiO-66-NH<sub>2</sub>对番红精染料的吸附容量为 390  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;Adams 等<sup>[31]</sup>发现粉末活性炭对 SCP 的吸附容量为 4.5  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .对比发现本文吸附材料吸附容量较低,主要原因是目标污染物初始浓度设置在痕量范围内,而现有报道<sup>[32]</sup>中吸附剂对痕量 SCP 的吸附容量仅为 375  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

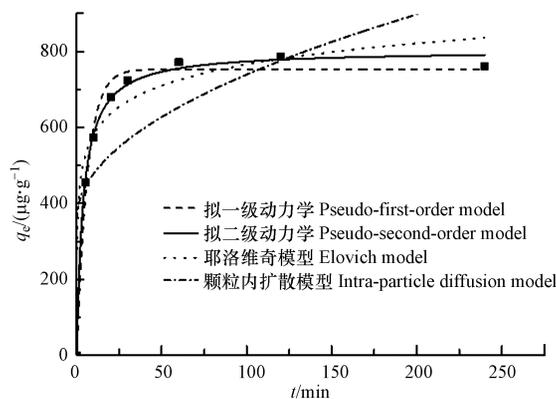


图 3 SCP 的吸附动力学

Fig.3 Adsorption kinetics of SCP

表 1 吸附动力学模型参数

Table 1 Adsorption kinetic model parameters

拟一级动力学 Pseudo-first-order model			拟二级动力学 Pseudo-second-order model			耶洛维奇模型 Elovich model			颗粒内扩散模型 Intra-particle diffusion model		
$q_e/$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1$	$R^2$	$q_e/$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$	$k_3$	$C$	$R^2$
752.71	0.0016	0.985	802.67	0.00331	0.997	395.79	80.33	0.958	38.13	357.93	0.446

表 2 材料参数与吸附性能

Table 2 Material parameters and adsorption properties

吸附剂 Adsorbents	比表面积 Specific surface area/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	目标污染物 Target pollutants	初始浓度 Initial concentration/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	吸附容量 Adsorption capacity/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	参考文献 References
UiO-66-NH <sub>2</sub>	246.8	番红精染料	135	390	[30]
粉末活性炭	—	SCP	20	4.5	[31]
根粉	1.8	SCP	1	0.375	[32-33]
UiO-66-NH <sub>2</sub>	672.8	SCP	1	0.803	本文

### 2.4 温度的影响

温度对 UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附性能的影响如图 4(a)所示.随着温度由 25  $^{\circ}\text{C}$  升高至 45  $^{\circ}\text{C}$ ,UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的去除率由 75% 逐渐降低至 60% 左右,表明温度的升高对材料的吸附性能起到了抑制作用,

UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的吸附是一个放热过程。

### 2.5 初始 pH 值的影响

溶液初始 pH 值对 UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附性能的影响如图 4(b) 所示. 在 pH=3 时, UiO-66-NH<sub>2</sub>对初始浓度 1000 μg·L<sup>-1</sup>的 SCP 去除率为 59.85%, 原因是 pH=3 时, SCP 主要以中性(SCP<sup>0</sup>)和部分阳离子状态(SCP<sup>+</sup>)存在于溶液中<sup>[34]</sup>, 而 UiO-66-NH<sub>2</sub>表面电荷为正, 所以 SCP 与材料之间的静电作用较为薄弱. UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的去除率随着 pH 值升高逐渐增大, 在 pH=6 左右达到 71.37%, 这可能是由于材料表面带负电荷, 与溶液中中性(SCP<sup>0</sup>)或阳离子状态(SCP<sup>+</sup>)间发生静电作用从而促进了吸附<sup>[35]</sup>. 随后在 pH 值为 6—10 范围内略微降低, 是由带负电荷 UiO-66-NH<sub>2</sub>与溶液中主要以阴离子状态存在的 SCP<sup>-</sup>以及 OH<sup>-</sup>之间发生静电排斥进而降低了吸附性能.

通过对吸附前后 pH 值的测定, 除了初始 pH=3 外, 其余溶液吸附后的 pH 值均降低至 4 左右. 总的来看, UiO-66-NH<sub>2</sub>在水溶液中具备一定的耐酸性和耐碱性, 因此 UiO-66-NH<sub>2</sub>在去除水中痕量有机污染物方面具有良好的应用前景.

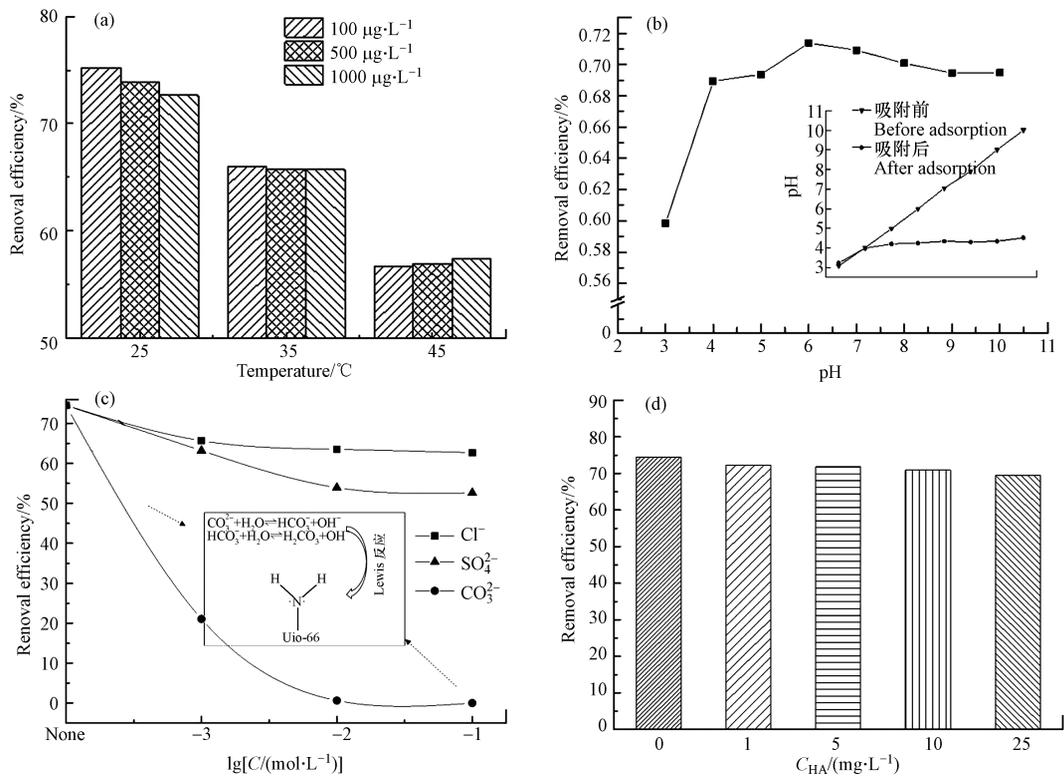


图 4 温度(a)、初始 pH(b)、共存阴离子(c)和腐殖酸(d)对 SCP 吸附的影响

Fig.4 Effects of temperature (a), initial pH (b), co-existing anions (c) and HA (d) on the adsorption of SCP

### 2.6 共存阴离子和腐殖酸的影响

3 种共存阴离子对 UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附性能的影响如图 4(c) 所示. Cl<sup>-</sup>对 UiO-66-NH<sub>2</sub>的影响最小, 当 Cl<sup>-</sup>浓度从 0.001 mol·L<sup>-1</sup>升高到 0.1 mol·L<sup>-1</sup>, UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的去除率仍达到 65% 以上; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>对 UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附性能的影响比 Cl<sup>-</sup>大, 这可能是由于多价态的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>表面电荷密度比低价态的 Cl<sup>-</sup>大, 因此与吸附剂之间的亲和力更强<sup>[36]</sup>; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>对 UiO-66-NH<sub>2</sub>吸附性能的影响最为显著, 在 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度为 0.001 mol·L<sup>-1</sup>时, UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的去除率降至 20% 左右, 继续提高 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度至 0.01 mol·L<sup>-1</sup>和 0.1 mol·L<sup>-1</sup>, UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的去除率逐渐降至 5% 以下. 由表 3 可知, 原因可能是大量 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>在水中持续水解产生 OH<sup>-</sup>, 从而与材料上的 -NH<sub>2</sub>发生了 Lewis 酸碱反应, 破坏了 UiO-66-NH<sub>2</sub>与 SCP 间氢键的形成, 从而使 UiO-66-NH<sub>2</sub>对 SCP 的吸附性能下降. 此外, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>作为多价态阴离子与 UiO-66-NH<sub>2</sub>之间良好的亲和力也在一定程度上抑制了吸附反应的进行.

腐殖酸(HA)对 UiO-66-NH<sub>2</sub> 吸附性能的影响如图 4(d) 所示.当 HA 的浓度在 1—25 mg·L<sup>-1</sup> 之间时, HA 对 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的吸附性能并没有太大影响.这可能是由于腐殖酸作为一种大分子有机物质,难以进入到纳米级吸附材料 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的孔洞中占据吸附位点,因而吸附性能不受影响.

表 3 共存阴离子对溶液 pH 值的影响  
Table 3 Effect of coexisting anions on the pH of solution

浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	共存阴离子(co-existing anions)		
	Cl <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
0.1	4.710	11.138	5.423
0.01	4.480	10.313	5.324
0.001	4.282	8.001	5.073

### 2.7 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的可再生性

UiO-66-NH<sub>2</sub> 循环使用后的吸附效果如图 5 所示.在 SCP 初始浓度为 1000 μg·L<sup>-1</sup> 时,4 次循环实验后,UiO-66-NH<sub>2</sub> 对溶液中 SCP 去除率依次为 74.3%、70.6%、68.4% 和 65.2%,第四次吸附实验时,材料对 SCP 的去除率仍在第一次吸附实验的 85% 以上,表明制备的材料性能优良,经济性强,应用潜力大.

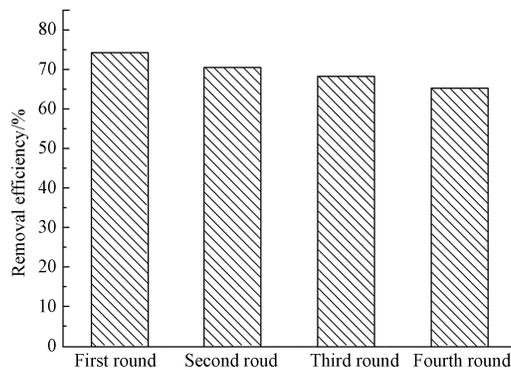


图 5 UiO-66-NH<sub>2</sub> 的可再生性  
Fig.5 The reproducibility of UiO-66-NH<sub>2</sub>

## 3 结论 (Conclusion)

(1) 制备了 4 种锆基金属骨架有机材料吸附去除水中低浓度 SCP,表明氨基的引入最为明显地提升了材料对 SCP 的吸附性能(从 11.62% 提升至 72.12%),主要是因为形成了氢键;

(2) UiO-66-NH<sub>2</sub> 对 SCP 的吸附在 4 h 基本达到平衡,且更符合拟二级动力学方程,是化学吸附主导的吸附过程.SCP 去除率随着温度升高而降低,表明是一个放热的吸附过程;

(3) UiO-66-NH<sub>2</sub> 对 SCP 的吸附在 pH=6 时最大.Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的存在降低了材料的吸附性能,Lewis 酸碱反应导致 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的抑制效应最大,而腐殖酸对吸附过程的影响较小.4 次循环实验后,SCP 去除率从 74.3% 降至 65.2%,表明 UiO-66-NH<sub>2</sub> 具有优良的可再生性.

### 参考文献 (References)

- [1] 殷哲云, 闵露娟, 金立涛, 等. HPLC-MS/MS 测定 3 类污水处理厂污泥及污水中的 8 种药物[J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1720-1727. YIN Z Y, MIN L J, JIN L T, et al. HPLC-MS/MS was used to determine 8 drugs in sludge and sewage of 3 kinds of sewage treatment plants[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 1720-1727 (in Chinese).
- [2] ZHANG Q, YING G, PAN C, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49: 6772-6782.
- [3] 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素[J]. 环境科学, 2012, 33(2): 652-657. HONG L J, SHI L, ZHANG Y L, et al. Simultaneous determination of 10 sulfa antibiotics in water by solid phase extraction and high performance liquid chromatography[J]. Environmental Chemistry, 2012, 33(2): 652-657 (in Chinese).
- [4] DERYLO-MARCEWSKA A, BLACHNIO M, MARCZEWSKI A W, et al. Phenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon-

- Equilibrium and kinetics[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 349-360.
- [ 5 ] BRIONES R M, ZHUANG W Q, SARMAH A K. Biodegradation of metformin and guanidylurea by aerobic cultures enriched from sludge[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 255-262.
- [ 6 ] KHAN M F, YU L L, ACHARI G, et al. Degradation of sulfolane in aqueous media by integrating activated sludge and advanced oxidation process[J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 1-8.
- [ 7 ] LU J, SUN J, CHEN X, et al. Efficient mineralization of aqueous antibiotics by simultaneous catalytic ozonation and photocatalysis using  $MgMnO_3$  as a bifunctional catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 48-57.
- [ 8 ] SHARMA V, KUMAR R V, PAKSHIRAJAN K, et al. Integrated adsorption-membrane filtration process for antibiotic removal from aqueous solution[J]. *Powder Technology*, 2017, 321: 259-269.
- [ 9 ] LIANG C, ZHANG X, FENG P, et al. ZIF-67 derived hollow cobalt sulfide as superior adsorbent for effective adsorption removal of ciprofloxacin antibiotics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 95-104.
- [ 10 ] 王娅南,彭洁,黄合田,等. 贵阳市城市河流典型抗生素的分布特征[J]. *环境化学*, 2018, 37(9): 2039-2048.
- WANG Y N, PENG J, HUANG H T, et al. Distribution characteristics of typical antibiotics in urban rivers of Guiyang City [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(9): 2039-2048(in Chinese).
- [ 11 ] PENG J, WU E, WANG N, et al. Removal of sulfonamide antibiotics from water by adsorption and persulfate oxidation process[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 274: 632-638.
- [ 12 ] CHEN X, JIANG X, YIN C, et al. Facile fabrication of hierarchical porous ZIF-8 for enhanced adsorption of antibiotics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 194-204.
- [ 13 ] LUO Y, CHEN J, WU C, et al. Effect of particle size on adsorption of norfloxacin and tetracycline onto suspended particulate matter in lake [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 549-559.
- [ 14 ] DHAKA S, KUMAR R, DEEP A, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 380: 330-352.
- [ 15 ] ZHANG X F, WANG Z, FENG Y, et al. Adsorptive desulfurization from the model fuels by functionalized UiO-66(Zr)[J]. *Fuel*, 2018, 234: 256-262.
- [ 16 ] JHUNG S H, LEE J H, YOON J W, et al. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19: 121-124.
- [ 17 ] HAQUE E, LEE J E, JANG I T, et al. Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 535-542.
- [ 18 ] HAQUE E, JUN A W, JHUNG S H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185: 507-511.
- [ 19 ] GUO T M, QIU M, QI X H. Selective conversion of biomass-derived levulinic acid to ethyl levulinate catalyzed by metal organic framework (MOF)-supported polyoxometalates[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 572: 168-175.
- [ 20 ] WANG R, XU H J, ZHANG K, et al. High-quality Al@Fe-MOF prepared using Fe-MOF as a micro-reactor to improve adsorption performance for selenite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 272-280.
- [ 21 ] SARKER M, SONG J Y, JHUNG S H. Carboxylic-acid-functionalized UiO-66-NH<sub>2</sub>: A promising adsorbent for both aqueous- and non-aqueous-phase adsorptions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 124-131.
- [ 22 ] HASAN Z, TONG M, JUNG B K, et al. Adsorption of pyridine overamino-functionalized metal-organic frameworks: Attraction via hydrogen-bonding versus base-base repulsion[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 21049-21056.
- [ 23 ] ZHAO P W, LIU X H, TIAN W L, et al. Adsorbent of 2,4,6-Trichlorophenol from aqueous solution by surfactant intercalated ZnAl layered double hydroxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 597-604.
- [ 24 ] ZLOTEA C, PHANON D, MATJAZ M, et al. Effect of NH<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub> functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(18): 4879-4881.
- [ 25 ] ZHU H L, HUANG J P, ZHOU Q Y, et al. Enhanced luminescence of NH<sub>2</sub>-UiO-66 for selectively sensing fluoride anion in water medium [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 208: 67-74.
- [ 26 ] 刘宇航,周珠贤,江黎明,等. 氨基修饰的锆基金属有机框架材料对香料的吸附和缓控释[J]. *中国科学:化学*, 2018, 49(4): 41-46.
- LIU Y H, ZHOU Z X, JIANG L M, et al. Adsorption and slow controlled release of amine-modified zirconium base materials on spices were studied[J]. *Chin Science: Chemical*, 2018, 49(4): 41-46(in Chinese).
- [ 27 ] LIN K Y, LIU Y T, CHEN S Y. Adsorption of fluoride to UiO-66-NH<sub>2</sub> in water: Stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 461: 79-87.
- [ 28 ] AKSU Z, TUNC O. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40: 831-847.
- [ 29 ] 常春,王胜利,郭景阳,等. 不同热解条件下合成生物炭对铜离子的吸附动力学研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(7): 2491-2502.
- CHANG C, WANG S L, GUO J Y, et al. Adsorption kinetics of Cu<sup>+</sup> on biochar under different pyrolysis conditions[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 36(7): 2491-2502(in Chinese).
- [ 30 ] TAMBAT SNEHA N, SANE PRIYANKA K, SURESH S, et al. Hydrothermal synthesis of NH<sub>2</sub>-UiO-66 and its application for adsorptive removal of dye[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29: 2626-2632.
- [ 31 ] ADAMS C, WANG Y, LOFTIN K, et al. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, 128(3): 253-260.
- [ 32 ] LIU L, LIN S, ZHANG W, et al. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfachloropyridazine in heat-activated persulfate oxidation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 515-524.
- [ 33 ] LIN S, WANG G X, ZHONG Y N, et al. Long-root *Eichhornia crassipes* as a biodegradable adsorbent for aqueous As(III) and As(V) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183: 365-371.
- [ 34 ] AZHAR M R, ABID H R, PERIASAMY V, et al. Adsorptive removal of antibiotic sulfonamide by UiO-66 and ZIF-67 for wastewater treatment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 500: 88-95.
- [ 35 ] AZHAR M R, ABID H R, SUN H Q, et al. Excellent performance of copper based metal organic framework in adsorptive removal of toxic sulfonamide antibiotics from wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 478: 344-352.
- [ 36 ] 马福臻,周少奇,刘泽珺,等. 三维网状 HZO@SGH 对水中氟离子的吸附作用和机制[J]. *环境科学*, 2018, 39(2): 828-837.
- MA F Z, ZHOU S Q, LIU Z J, et al. Adsorption and mechanism of 3d mesh HZO@SGH on fluorine ions in water[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(2): 828-837(in Chinese).