

ZIF-67 结构调控及其对盐酸金霉素的吸附性能研究

洪培萍¹, 梁 龙¹, 吴 炼^{1,2}, 马颖康¹, 庞 浩¹

(1. 广东省科学院 化工研究所, 广州 510665; 2. 广西大学 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 南宁 530004)

摘 要: 抗生素排放不当会严重危害水体环境, 开发高效的吸附材料以去除环境中的抗生素, 是当前解决抗生素污染问题的重要手段之一。本研究通过调控合成过程中溶剂配比, 制得一系列不同形貌的类沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-67, 并将其用于吸附盐酸金霉素(CTC)。结果表明, 随着甲醇与水体积比逐渐降低, 所制得的 ZIF-67 从菱形十二面体结构转变为六方片状交叠堆积结构(ZIF-67-3), 后者更有利于 CTC 的吸附。在考察温度、溶液 pH、浓度和杂质离子种类等对 ZIF-67-3 吸附 CTC 性能影响的基础上, 进一步研究了吸附过程动力学。结果表明, 该吸附过程遵循准二级吸附动力学模型和 Langmuir 模型。当 ZIF-67-3 用量为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 20 min 内其对 CTC(初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的移除率可达 90% 以上; 在中性条件下, 吸附容量最大, 可达 $1206.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。ZIF-67-3 主要通过 π - π 阳离子相互作用、氢/配位键等来吸附 CTC, 属于化学吸附机制。六方片状交叠堆积结构的 ZIF-67-3 更有利于充分暴露活性吸附位点, 因而具有更优的 CTC 吸附性能。本研究揭示了合成过程中溶剂配比对 ZIF-67 形貌结构的影响规律, 阐明了 ZIF-67-3 对 CTC 的吸附过程机理, 为 ZIF-67 在四环素类抗生素污染治理领域的实际应用提供了理论支撑。

关 键 词: ZIF-67; 结构调控; 盐酸金霉素; 化学吸附; 吸附动力学

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)04-0388-09

Structure Regulation of ZIF-67 and Adsorption Properties for Chlortetracycline Hydrochloride

HONG Peiping¹, LIANG Long¹, WU Lian^{1,2}, MA Yingkang¹, PANG Hao¹

(1. Institute of Chemical Engineering, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510665, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Improper disposal of antibiotics poses significant risks to the aquatic environment. Development of efficient adsorbents for removal of antibiotics in environment is currently an important approach to address this issue. In this study, a series of zeolitic imidazolate framework (ZIF-67) materials with different morphologies were synthesized by adjusting the solvent composition during the synthesis process to investigate their adsorption properties for chlortetracycline hydrochloride (CTC). The results indicate that as the volume ratio of methanol to water decreases, the synthesized ZIF-67 transforms from a rhombic dodecahedral structure to a stacked hexagonal

收稿日期: 2024-08-16; 收到修改稿日期: 2024-11-06; 网络出版日期: 2024-11-29

基金项目: 广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项资金(2020GDASYL-20200102029); 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室开放基金(2022K013)

GDAS' Project of Science and Technology Development (2020GDASYL-20200102029); Opening Project of Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology (2022K013)

作者简介: 洪培萍(1987-), 女, 工程师. E-mail: 104360006@qq.com

HONG Peiping (1987-), female, engineer. E-mail: 104360006@qq.com

通信作者: 庞 浩, 研究员. E-mail: panghao@gdcri.com

PANG Hao, professor. E-mail: panghao@gdcri.com

platelet structure which is more favorable for the adsorption of CTC. Based on a detailed investigation of the effects of temperature, solution pH, concentration, and types of impurity ions on the adsorption performance of CTC by ZIF-67 with a stacked hexagonal platelet structure (denoted as ZIF-67-3), the kinetics of the adsorption process indicate that the adsorption process follows both pseudo-second-order kinetic model and Langmuir model. Moreover, ZIF-67-3 (at a dosage of $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) achieved a removal rate of over 90% for CTC (with an initial concentration of $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) within 20 min, and the maximum CTC adsorption capacity of ZIF-67-3 could reach $1206.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ under neutral conditions. Since ZIF-67-3 primarily adsorbs CTC through interactions such as π - π/π -cation interaction and hydrogen/coordination bonds, belonging to a monolayer chemical adsorption mechanism, ZIF-67-3 facilitates full exposure of active adsorption sites, thus exhibiting superior CTC adsorption performance. In summary, this study reveals the influence of solvent composition during synthesis on the morphology and structure of ZIF-67, elucidates the adsorption mechanism of ZIF-67-3 adsorbent for CTC, and provides theoretical support for the practical application of ZIF-67 in removal of antibiotic pollution.

Key words: ZIF-67; structure regulation; chlortetracycline hydrochloride; chemical adsorption; adsorption kinetics

CTC 是一种四环素类广谱抗生素, 因其杀菌效果好、价格低、口服作用好等特点被广泛应用于临床医疗、畜牧水产养殖等领域。CTC 含有许多-OH 和-NH₂, 易与多价金属离子形成不易溶解的螯合物, 而且还可以与水中的钙盐和铁盐络合^[1]。另外, 其化学性质稳定, 难以降解和代谢, 易在土壤和水体中富集, 这会导致生物毒性和微生物产生抗药性等问题。目前, 环境中残留抗生素的常用处理方法有吸附法、微生物法和高级氧化法等。其中, 吸附法主要包括物理吸附和化学吸附, 它是利用固体吸附材料将污水中的目标污染物吸附于吸附材料的表面, 从而实现污染物从水样中分离的一种方法。该方法具有能耗低、操作简单、效率高、可重复使用以及不产生毒性副产物等优点, 已成为一种新型高效的污水处理技术^[2]。高效吸附剂是吸附技术中最重要的因素。

当前, 碳材料(活性炭^[3]、石墨烯^[4]、生物炭^[5]等)、金属氧化物^[6]、沸石^[7]和金属有机骨架(MOFs)^[8]等吸附剂材料被广泛用于吸附脱除水体中的四环素类抗生素。其中 MOFs 因比表面积大、孔隙率高、结构可调、活性位点丰富等优点而成为研究热点。类沸石咪唑酯骨架材料(ZIFs)是一类由过渡金属与咪唑或咪唑衍生物相连形成的多孔材料, 结合了 MOFs 和沸石的优点, 因此具有较好的稳定性、较大的表面积和丰富的活性表面位点^[9-11]。ZIFs 及其衍生物都是非常好的吸附材料^[12]。其中 ZIF-67 是一种典型的 ZIFs, 由 Co²⁺和 2-甲基咪唑通过配位键形成, 可以通过改变咪唑配体、pH 调节剂、表面活性剂和溶剂等简单控制 ZIFs 的形貌^[13]。例如, 通过溶液介导的过程, 可以制备出不同形貌(六角形纳米粒

子、菱形十二面体、叶形片和立方体)的 ZIFs。此外, 溶剂诱导效应在 ZIFs 的生长过程中起着重要作用, 可以用来开发新的形态或激发相变。Zhang 等^[14]通过调节溶剂中水和甲醇的比例, 简单地控制 ZIF-67 晶体的成核和生长, 这为吸附提供了丰富和易用的调控手段。ZIFs 近年来被广泛用于抗生素的吸附研究^[15]。据报道, 30 °C 时 ZIF-67 对环丙沙星的最大吸附容量为 $471.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[16], 25 和 30 °C 时对四环素的最大吸附容量分别为 409.55 ^[17]和 $456.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[18], 28 °C 时对土霉素的吸附容量为 $122.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[19]。

本工作主要针对 ZIF-67 材料的结构调控及其对抗生素的吸附性能进行研究, 探讨其结构与性能之间的构效关系。通过不同方法对制备的 ZIF-67 材料进行了表征, 系统地考察了吸附条件对 ZIF-67 吸附 CTC 性能的影响, 并研究了吸附过程动力学, 综合评价吸附剂的吸附性能。最后结合实验数据和现有文献报道对吸附机理进行了分析。另外, 本工作在 ZIF-67 合成过程中减少了有机溶剂(甲醇)的使用量, 有效降低了材料制备成本和后续有机废液处理成本, 这一改进有利于促进 ZIF-67 在四环素类抗生素吸附处理领域的实际应用。

1 实验方法

1.1 实验原料

2-甲基咪唑、六水合硝酸钴、CTC、四环素、土霉素、环丙沙星均购自阿拉丁试剂有限公司, 甲醇购自广州化学试剂厂。所用试剂均为分析纯。

1.2 样品合成

首先将 6 mmol 六水硝酸钴和 1 mmol 2-甲基咪唑分别溶于 7.5 mL 甲醇与水的混合溶液中, 然后将六水硝酸钴溶液放置在搅拌器上, 缓慢滴入 2-甲基咪唑溶液, 搅拌 30 min 后, 在室温静置 12 h。接着抽滤含有 ZIF-67 沉淀的紫色溶液, 并用水洗涤, 所得产物放入 60 °C 烘箱干燥 12 h。使用研钵将干燥后的产物充分研磨, 得到紫色 ZIF-67 粉末, 密封保存。

根据甲醇与水的体积比 1:2、1:3.5、1:5.5, 分别将样品记为 ZIF-67-1、ZIF-67-2、ZIF-67-3。

1.3 样品表征

采用德国布鲁克 Advance D8 衍射仪测量样品的 X 射线衍射(XRD)图谱, 扫描速度为 2 (°)/min, 扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$; 采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Nicolet iS10 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪分析表面官能团; 采用美国 TGA 公司 Q50 热重(TG)分析仪测定样品的热稳定性; 使用日本 Hitachi 公司 SU8220 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌; 使用 Micromeritics ASAP 2020 比表面积分析仪在 77 K 下通过 N_2 吸附-脱附等温线测量样品的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积(S_{BET})和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)孔径尺寸; 利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific)表征样品表面的元素和价态。

1.4 CTC 吸附实验

将 50 mL $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CTC 溶液转移到离心管中, 加入一定量的 ZIF-67 使其达到 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在中性条件下利用恒温振荡器在 30 °C、120 r/min 条件下吸附 5、10、20、30、40、50、60、90、120 和 180 min, 使用针头过滤器($0.22\text{ }\mu\text{m}$)进行取样。利用紫外-可见分光光度计(日本 UVmini-1280)检测吸附后的 CTC 溶液在 365 nm^[20]处的吸光度, 将吸光度代入标准曲线, 即可计算 CTC 的质量浓度。CTC 标准曲线的测定方法如下: 配制 10、20、30、40 和 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CTC 溶液, 在 365 nm 处测定并记录吸光度, 以 CTC 质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标进行线性拟合。得到的 CTC 标准曲线 $y=0.1962x-0.0030$, 相关系数 $R^2=0.9992$ 。ZIF-67 对 CTC 的吸附容量 $q(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 和移除率 $R(\%)$ 分别根据公式(1, 2)进行计算:

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 为吸附质的初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C 为吸

附质的剩余质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为吸附质溶液的体积, mL; m 为吸附剂的质量, mg。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

图 1(a)为甲醇和水不同体积比合成的三种 ZIF-67 样品的 XRD 图谱。从图中可以看出, ZIF-67-1 与常规 ZIF-67 模拟峰^[21]基本一致, 而 ZIF-67-2 和 ZIF-67-3 与层状 ZIF(ZIF-L)的模拟峰^[21]基本一致, 这表明当溶剂中甲醇与水的体积比从 1:2 降低到 1:3.5 和 1:5.5 时, ZIF-67 晶体转变为层状结构。

图 1(b)为三种 ZIF-67 样品的 FT-IR 谱图。三个样品的红外特征峰基本一致。1563 cm^{-1} 处的特征峰主要来自 2-甲基咪唑的 C=N 伸缩振动; 427 cm^{-1} 处的特征峰来自 Co-N 的伸缩振动; 993 cm^{-1} 处的特征峰主要是咪唑环 C-H 基团的面外弯曲振动引起的^[22]。上述三个主要特征峰表明本实验合成的三个样品均符合 ZIF-67 分子结构。

采用 TG 曲线对 ZIF-67 样品在 N_2 气氛下的热分解过程进行分析, 结果如图 1(c)所示。由图可见, 三个样品热分解过程均有两个失重阶段: 第一阶段(200~300 °C)与孔道中的有机溶剂蒸发和某些基团(如羟基)的分解相对应; 第二阶段(450~600 °C)曲线更加陡峭, 对应于 2-甲基咪唑分解和 ZIF-67 框架结构遭到破坏^[23]。另外, 650 °C 以上的缓慢失重过程是剩余有机化合物的高温热分解造成的。

图 2 为三个 ZIF-67 样品吸附 CTC 前后的 SEM 照片。可以看出, ZIF-67-1 呈菱形十二面体, ZIF-67-2 呈片状堆积的多面体, ZIF-67-3 呈交叠堆积的六方片状结构, 可见合成体系的溶剂比例对 ZIF-67 形貌结构有极大的影响^[14]。另外, 对比吸附前后的 SEM 照片可知, 吸附 CTC 后, 三个 ZIF-67 样品的形貌结构均未发生改变。ZIF-67-1、ZIF-67-2 和 ZIF-67-3 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布如图 3 所示。ZIF-67-1、ZIF-67-2 和 ZIF-67-3 均显示出 I 型等温线和一个 H3 型滞后回环, 表明存在介孔结构。相关比表面积及孔径参数如表 1 所示。

2.2 CTC 的吸附性能分析

2.2.1 吸附容量

图 4 为在 CTC 初始浓度 $C_0=30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附剂用量 $M=100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间 $t=120\text{ min}$ 条件下三种 ZIF-67 样品对 CTC 的吸附容量。由图可知, ZIF-67-3 的吸附容量最高, 为 $285.36\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 这可

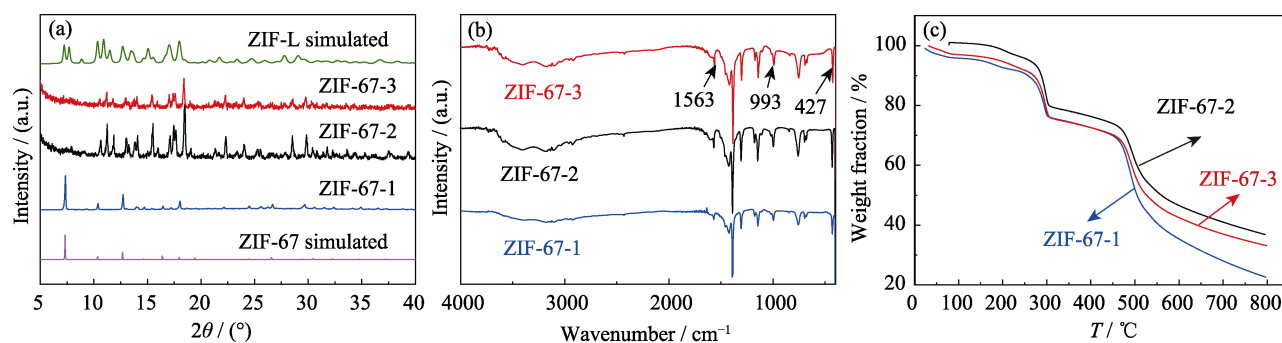


图 1 ZIF-67 样品的结构表征

Fig. 1 Structural characterization of ZIF-67 samples

(a) XRD patterns; (b) FT-IR spectra; (c) TG curves

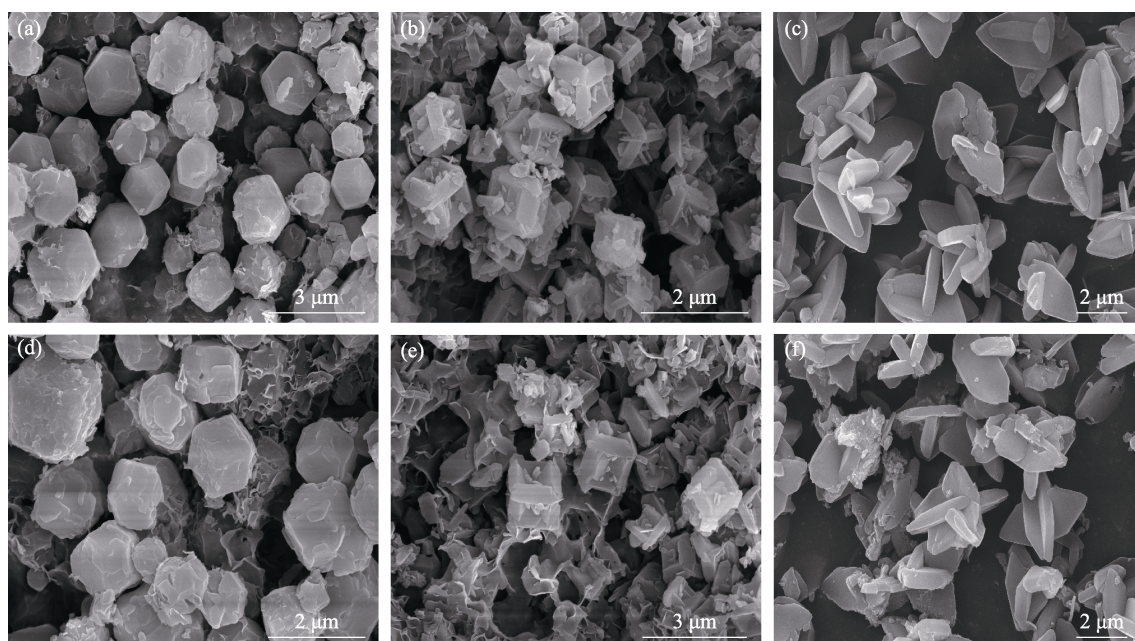


图 2 ZIF-67 样品吸附 CTC 前(a~c)、后(d~f)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of ZIF-67 samples (a-c) before and (d-f) after CTC adsorption

(a, d) ZIF-67-1; (b, e) ZIF-67-2; (c, f) ZIF-67-3

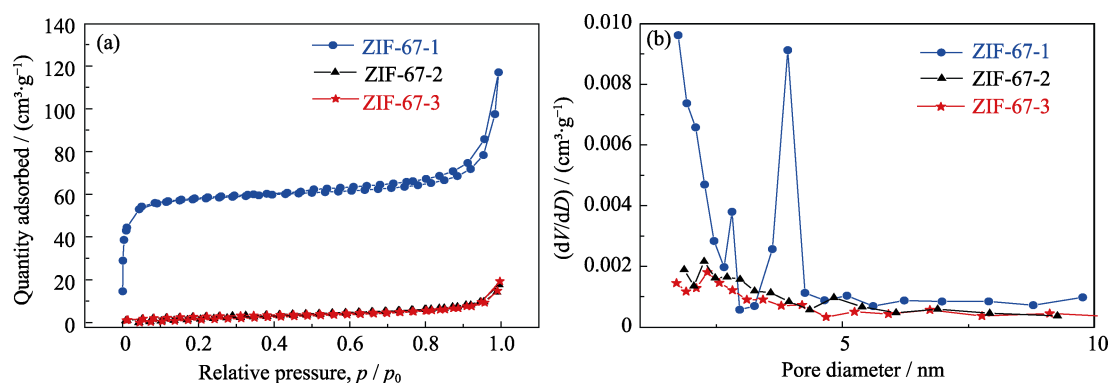


图 3 ZIF-67 样品的 BET 表征

Fig. 3 BET characterization of ZIF-67 samples

(a) N_2 adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distributions

能是因为 ZIF-67-3 呈交叠堆积的六方片状结构, 其吸附活性位点主要分布在片状结构的表面, 有利于 CTC 分子与吸附活性位点的接触。而 S_{BET} 更大的

ZIF-67-1 呈菱形十二面体结构, 其吸附活性位点大部分位于内表面, 这限制了较大分子结构的 CTC 向内表面吸附位点的扩散, 导致 ZIF-67-1 的 CTC 吸附

表 1 ZIF-67 样品的比表面积和孔结构参数
Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of ZIF-67 samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D_{ap}/nm	$V_{\text{t}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
ZIF-67-1	225.0759	13.6804	0.103663
ZIF-67-2	11.2512	10.6783	0.026458
ZIF-67-3	10.0976	13.0387	0.028845

S_{BET} : Specific surface area; D_{ap} : Average pore diameter; V_{t} : Pore volume

容量小于 ZIF-67-3。同样, ZIF-67-2 由于片状堆积多面体结构, 其吸附活性位点也不能充分暴露, 因此其 CTC 吸附容量也不如 ZIF-67-3。在后续实验中, 选择 ZIF-67-3 为研究对象, 进一步考察温度、pH、浓度和杂质离子对 CTC 吸附性能的影响。

2.2.2 温度的影响

CTC 分子在水中的扩散速率随着温度的升高而加快, 这使其能更快地迁移到吸附剂的表面和孔道中, 从而提高其在吸附剂上的吸附速率。随着吸附的进行, 吸附剂上的活性位点逐渐被占据, 吸附容量达到饱和, 吸附达到平衡。图 5(a)显示了 ZIF-67-3 在 20、30、40 和 50 °C 下对 CTC 的移除率。由图可知, 温度越高吸附速率越快, 达到吸附平衡的时间越短。吸附温度对最终 CTC 的移除率影响不大, 在 20 °C 吸附 60 min 后, CTC 的移除率便可达到 90% 以上, 表明常温下 ZIF-67-3 具有较好的 CTC 吸附性能。

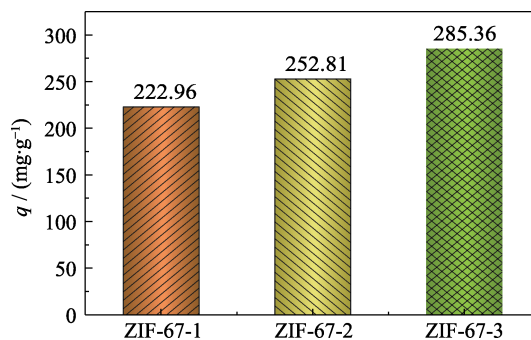


图 4 ZIF-67 样品对 CTC 的吸附容量

Fig. 4 CTC adsorption capacities of ZIF-67 samples ($C_0=30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $M=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $t=120 \text{ min}$)

2.2.3 pH 的影响

ZIF-67 吸附剂的荷电性质和功能基团会受到初始溶液 pH 的影响, 从而影响其 CTC 吸附性能。图 5(b)表明, 随着溶液 pH 升高, ZIF-67-3 对 CTC 的移除率呈先升高后降低的趋势。在 pH 为 6 和 9 时, 移除率接近, 分别为 94.23% 和 94.67%。当 pH 过低(pH 3)或过高(pH 12)时, 移除率均急剧下降, 这是由于 pH 对 CTC 结构有显著影响。在吸附过程中, ZIF-67-3 和 CTC 之间的 π - π 相互作用和静电吸附作用占主导地位^[24]。当 pH 为 3 时, 吸附剂表面主要带正电荷^[25], 此时 CTC 分子以 CTCH_3^+ 形式存在, 带同性电荷, 二者相互排斥, 导致吸附性能下降。随着 pH 增大, 吸附剂表面呈负电性, 而 CTC 分子以 CTCH_2^+ 形式存在, 此时吸附剂和吸附质表

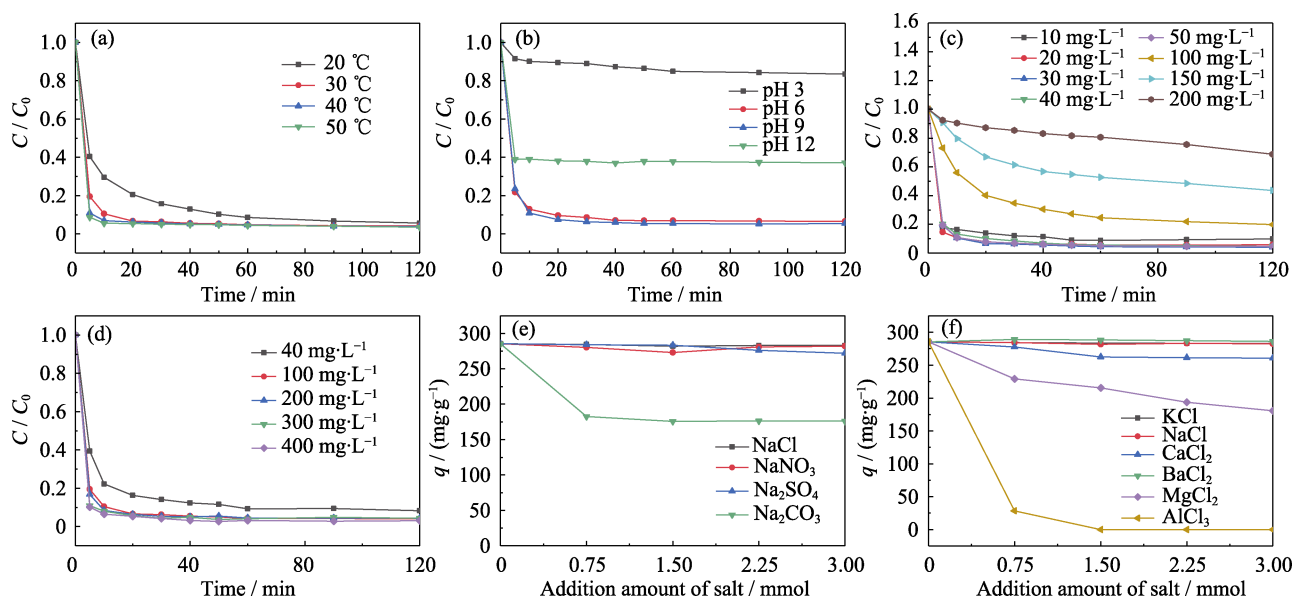


图 5 吸附条件对 ZIF-67-3 吸附 CTC 性能的影响

Fig. 5 Effects of adsorption conditions on CTC adsorption performance of ZIF-67-3

(a) Adsorption temperature ($C_0=30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $M=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); (b) Solution with different pH ($C_0=30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $M=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); (c) CTC initial concentration ($M=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); (d) Amount of adsorbent ($C_0=30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); (e, f) Inorganic salt ($C_0=30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $M=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $t=120 \text{ min}$)

面为相反电荷,产生静电吸引力,吸附性能有所提升。当 pH 达到 12 时,CTC 分子以阴离子形式存在,此时与带负电的吸附剂表面相互排斥,导致吸附性能降低^[26]。由此可推断 ZIF-67-3 在较宽的 pH 范围内均能表现出优异的吸附能力,证明了其对实际废水处理的广泛适用性。

2.2.4 CTC 初始浓度和吸附剂用量的影响

图 5(c)为在吸附剂用量为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,不同 CTC 初始浓度($C_0=10\sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)对 CTC 移除率的影响。可以看出,当初始浓度不超过 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,CTC 的移除率在 20 min 内均可达到 80%以上;当初始浓度超过 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,CTC 的移除率明显降低,且最终移除率低于 80%。这是由于在吸附剂用量一定的情况下,随着溶液中 CTC 初始浓度的升高,吸附剂表面活性位点越来越难以对过多 CTC 进行吸附。因此,实验选择在 CTC 初始浓度 $C_0=30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,进一步考察不同吸附剂用量的影响。图 5(d)显示,当吸附剂用量大于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,CTC 的移除率达到 90%以上,且继续增加吸附剂用量,CTC 的移除率增大不明显。吸附剂用量过低时,吸附活性位点数量不足,达到饱和吸附后 CTC 无法再被移除。增大吸附剂用量可提供更多的吸附活性位点,有效提高 CTC 移除率;但当移除率达到 90%以上后,此时溶液主体中 CTC 质量浓度过低($<3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),不利于 CTC 分子向吸附剂表面的扩散和吸附,因此进一步增大吸附剂用量并不能明显增大 CTC 的移除率。考虑到 CTC 初始浓度和吸附剂用量过高或过低都不利于后续测定吸附动力学参数,因此选择 $C_0=30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $M=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 进行后续吸附实验。

2.2.5 杂质离子的影响

由于抗生素废水通常含有多种离子,因此有必要研究杂质离子类型和浓度对 ZIF-67-3 吸附 CTC 性能的影响。图 5(e, f)显示了杂质离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 对 ZIF-67-3 吸附性能的影响。结果表明,吸附过程中加入不同浓度的 K^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 离子均对 CTC 的饱和吸附容量几乎没有影响。然而, CO_3^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子对 ZIF-67-3 的吸附能力有明显的负面影响,抑制了 ZIF-67-3 对 CTC 的吸附。且随着这些离子浓度增大,CTC 的吸附容量显著降低。另外,三价离子(Al^{3+})对吸附 CTC 的抑制作用大于二价离子(CO_3^{2-} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+})。 CO_3^{2-} 抑制 CTC 吸附可能是 ZIF-67-3 中的 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 离子按照 Schulze-Hardy 规则选择性吸附 CO_3^{2-} ,导致 π -阳离子相互作用受到抑制^[27],ZIF-67-3 的负电荷增加。

不同电荷和半径的离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+})对吸附 CTC 的影响不同。 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 的离子半径分别为 0.097、0.099 和 $0.051 \text{ nm}^{[28]}$ 。 Al^{3+} 的离子半径远小于 Na^+ 和 Ca^{2+} ,且前者的电荷大于后者。因此, Al^{3+} 比 Na^+ 和 Ca^{2+} 更容易被 ZIF-67-3 吸附^[27],表明 CTC 与高价阳离子之间存在竞争吸附,导致 CTC 吸附受到严重的限制。

2.3 吸附机理研究

2.3.1 吸附动力学

为了研究 ZIF-67-3 的 CTC 吸附动力学行为,分别拟合其等温线模型及动力学模型。如图 6(a)所示,ZIF-67-3 的吸附能力随着 CTC 质量浓度的增加而增加,直到达到平衡,实验最大吸附容量为 $1206.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($t=120 \text{ min}$)。表 2 对比了 ZIF-67-3 与当前文献报道的 ZIFs 吸附剂对 CTC 的最大吸附容量^[29-33]。

图 6(b, c)分别是 ZIF-67-3 吸附 CTC 的 Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线。由拟合结果可知 Langmuir 和 Freundlich 模型线性拟合的 R^2 分别为 0.995 和 0.949,说明 ZIF-67-3 对 CTC 的吸附过程更符合 Langmuir 吸附模型,因此该吸附过程以单分子层化学吸附为主^[34]。

图 6(d, e)分别是准一级和准二级模型的拟合曲线。结果显示,ZIF-67-3 的准二级模型拟合曲线的相关系数($R^2=0.999$)大于准一级模型拟合曲线的相关系数($R^2=0.964$),进一步表明 ZIF-67-3 对 CTC 是以化学吸附为主^[35]。

图 6(f)为三种不同结构的 ZIF-67 样品,在吸附剂用量 $M=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、CTC 初始浓度 $C_0=30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下对 CTC 的移除率。由于 ZIF-67-3 的六方片状交叠堆积结构更有利于活性吸附位点的充分暴露,在 20 min 时 ZIF-67-3 对 CTC 的移除率达到 90%以上,在 120 min 时达到 95.97%,移除速率和移除率均高于 ZIF-67-1 和 ZIF-67-2。

2.3.2 XPS 分析

图 7(a)为 ZIF-67-3 吸附 CTC 前后的 XPS 图谱,从图中可观察到 C、O、N、Co、Cl 元素,说明通过溶剂热法成功合成了 ZIF-67。吸附 CTC 后,ZIF-67-3 的 $\text{C}1s$ 和 $\text{O}1s$ 峰明显增强,且在 199.47 eV 处出现 $\text{Cl}2p$ 峰,表明 ZIF-67-3 表面成功吸附了 CTC。图 7(b)显示,吸附 CTC 后,ZIF-67-3 的 $\text{Co}2p$ 结合能从 780.73 eV 移动到 780.53 eV ,并且 $\text{Co}2p_{1/2}$ 和 $\text{Co}2p_{3/2}$ 峰均向较小的结合能方向偏移,这可能是由于 ZIF-67-3 中不饱和或开放金属位点与 CTC 分子发生配位作用^[36]。在 785.81 和 801.68 eV 的两个小而不明显的峰是典型的 Co^{2+} 震荡卫星峰^[37]。

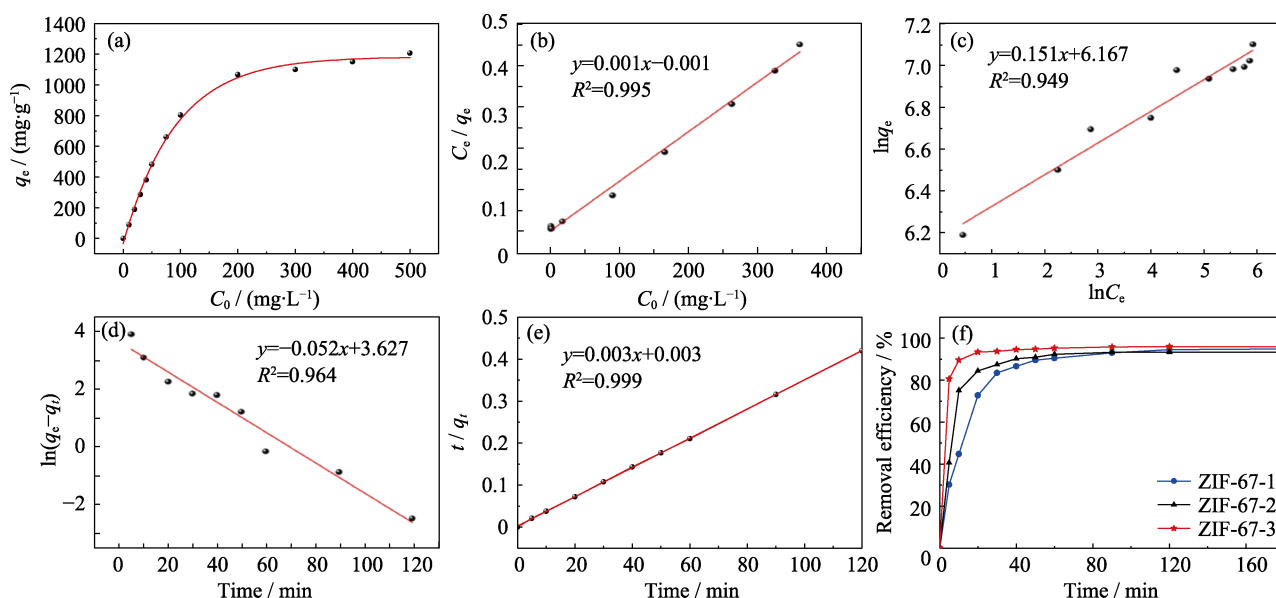


图 6 ZIF-67-3 吸附 CTC 的动力学研究

Fig. 6 Adsorption kinetics of CTC by ZIF-67-3

(a) Effect of C_0 on adsorption capacity; (b, c) Adsorption isotherms of (b) Langmuir and (c) Freundlich models; (d, e) Linear fitting curves of (d) pseudo-first-order and (e) pseudo-second-order kinetic models; (f) Removal efficiency of CTC by different ZIF-67 samples ($V=50$ mL, $C_0=30$ mg·L⁻¹, $M=100$ mg·L⁻¹)

表 2 不同吸附剂对 CTC 的最大吸附容量对比^[29-33]Table 2 Comparison of optimal adsorption capacities of CTC by different adsorbents^[29-33]

Adsorbent	Adsorbent dosage/(g·L ⁻¹)	CTC concentration/(mg·L ⁻¹)	Adsorption time/h	Adsorption capacity/(mg·g ⁻¹)	Ref.
Activated carbons	1.00	700	200	309.90	[29]
Fe ₃ O ₄ /ZIF-8-G	0.20	200	10	608.06	[30]
CoO/P-BNFs	0.20	150	12	655.47	[31]
Fe _{in} /Zn-MOF	0.25	100	24	546.40	[32]
MC-800	0.33	200	30	1158.10	[33]
ZIF-67-3	0.10	500	2	1206.58	This work

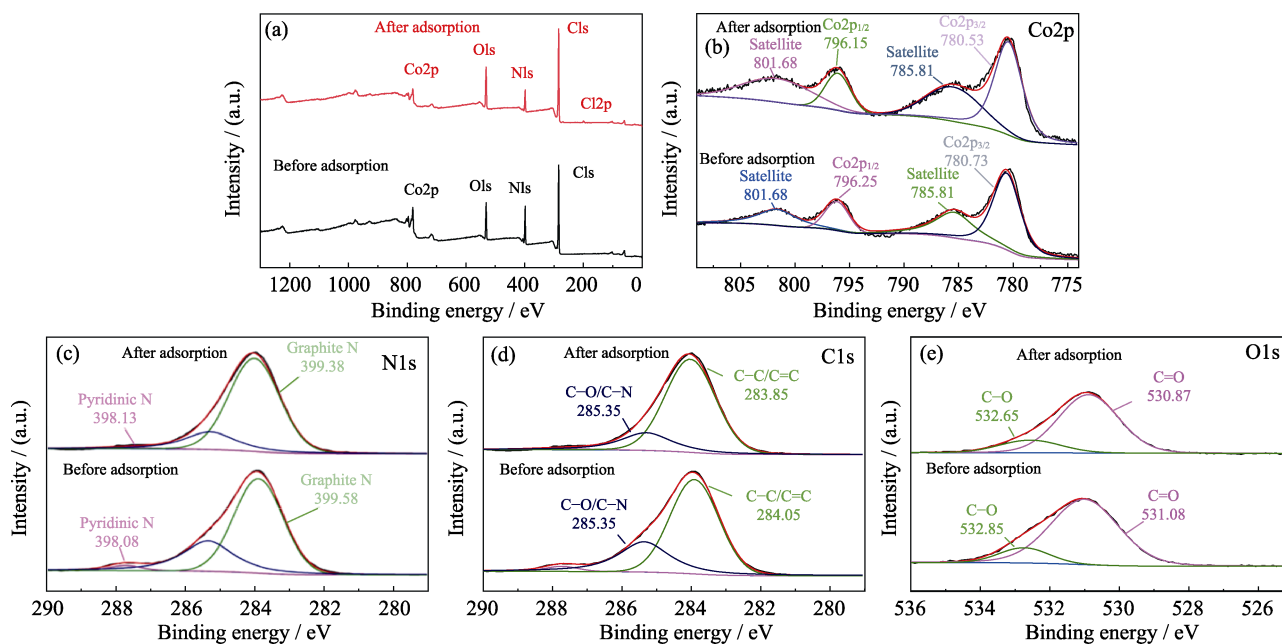


图 7 吸附 CTC 前后 ZIF-67-3 的 XPS 图谱

Fig. 7 XPS spectra of ZIF-67-3 before and after CTC adsorption

(a) Full XPS spectra; (b-e) High-resolution XPS spectra of (b) Co2p, (c) N1s, (d) C1s and (e) O1s

图 7(c)为 N1s 的高分辨率 XPS 图谱。吸附前可以观察到 398.08(C-N)和 399.58 eV(C=N)处的两个峰, 这主要来自 ZIF-67 的咪唑环。其中 398.08 eV 为中心峰, 对应吡啶氮^[38], 吡啶氮易与钴配位, 有利于吸附的进行。吸附 CTC 后, C-N 和 C=N 峰的结合能位置出现了偏移。此外, C1s 的高分辨率 XPS 图谱如图 7(d)所示, 在 284.05 和 285.35 eV 处的两个峰可分别归因于 C-C/C=C 和 C-O/C-N^[39]。O1s 的高分辨率 XPS 图谱如图 7(e)所示, 位于 531.08 和 532.85 eV 处的两个峰分别对应于-C=O 和-C-O 基团。吸附 CTC 后, 这两个峰的结合能分别偏移至 530.87 和 532.65 eV, 再次表明 ZIF-67-3 成功吸附了 CTC。

2.3.3 FT-IR 分析

ZIF-67-3 吸附 CTC 前后的 FT-IR 图谱如图 8 所示。C=N 特征峰从 1563 cm^{-1} 偏移至 1555 cm^{-1} , 且强度进一步增大, 这可能是 CTC 与咪唑环之间 π - π 相互作用的结果^[40]。此外, C-H 特征峰从 993 cm^{-1} 偏移至 986 cm^{-1} , 这可能是由于 ZIF-67-3 中 C-H 与 CTC 苯环的共轭作用^[41]。427 cm^{-1} 处的特征峰表明 ZIF-67-3 中存在 Co-N 伸缩振动, 然而吸附 CTC 后, 该特征峰移动到 431 cm^{-1} 。这一结果可能是 CTC 与 ZIF-67-3 中的不饱和金属络合的结果, XPS 的分析结果也证实了这一点^[32]。氢键主要在 ZIF-67-3 中未配位的咪唑环、甲基基团与 CTC 的-OH、-NH₂ 基团之间形成。吸附 CTC 后, -C=O 和-OH 特征峰从 1532 和 3412 cm^{-1} 偏移至 1526 和 3399 cm^{-1} , 结合 O1s 的高分辨率 XPS 图谱中-C=O 和-C-O 两个峰位置的偏移, 证明了氢键的存在^[42]。

2.3.4 吸附机理

综上所述, ZIF-67-3 主要是通过 π - π / π -阳离子相互作用、氢/配位键等对 CTC 进行化学吸附, 材料形貌结构及活性吸附位点的分布对其吸附性能起重要作用^[43]。ZIF-67-3 的六方片状交叠堆积结构有利于活性吸附位点的充分暴露, 有效促进了 CTC 与吸附

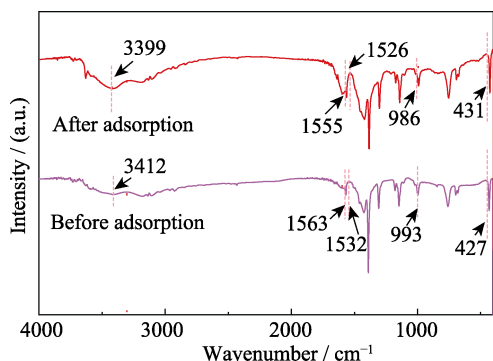


图 8 吸附 CTC 前后 ZIF-67-3 的 FT-IR 图谱

Fig. 8 FT-IR spectra of ZIF-67-3 before and after CTC adsorption

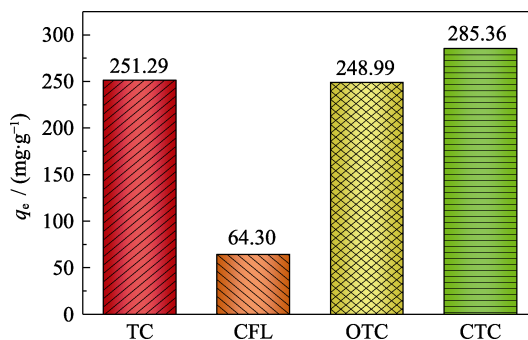


图 9 ZIF-67-3 对不同抗生素的吸附容量

Fig. 9 Adsorption capacities of antibiotics by ZIF-67-3 ($C_0=30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $M=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $t=120 \text{ min}$)

活性位点的接触, 从而提升了其 CTC 吸附性能。

2.4 ZIF-67-3 对不同抗生素的吸附性能

本研究进一步对比了 ZIF-67-3 对不同抗生素的吸附性能, 图 9 为 ZIF-67-3 对四环素(TC)、环丙沙星(CFL)、土霉素(OTC)和 CTC 的吸附容量。从图中可以看出, ZIF-67-3 不仅对 CTC 的吸附性能较优, 而且对 TC 和 OTC 也具有较强的吸附性能, 这说明 ZIF-67 对四环素类抗生素具有优异的吸附性能, 进一步证明了 ZIF-67-3 材料在四环素类抗生素污染治理方面的普适性。

3 结论

本工作通过改变溶剂体积比制备出不同形貌的 ZIF-67 材料。当甲醇/水体积比为 1 : 5.5 时, 可以得到交叠堆积的六方片状 ZIF-67-3 材料, 该结构有利于充分暴露 ZIF-67-3 材料表面吸附活性位点, 从而有效提高 ZIF-67-3 对 CTC 的吸附性能。在中性条件下, 该材料($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)可在 20 min 内吸附 90% 以上 CTC($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 对 CTC 的吸附容量最高可达 $1206.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于现有文献报道。动力学研究表明, ZIF-67-3 吸附 CTC 的过程符合准二级动力学模型, 主要通过 π - π / π -阳离子相互作用、氢/配位键等对 CTC 进行吸附, 材料形貌结构及活性吸附位点的分布对其吸附性能起主要作用。本研究制备的 ZIF-67 吸附剂有望成为高效的水处理材料, 具有良好的实际应用前景。

参考文献:

- [1] 陈小赛. 钴铝双金属氧化物对水体盐酸金霉素去除研究. 南昌: 南昌大学硕士学位论文, 2021.
- [2] 刘铭辉. 金属-有机框架材料对微囊藻毒素吸附性能研究. 赣州: 江西理工大学硕士学位论文, 2023.
- [3] DUAN C, MA T, WANG J, *et al.* Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-base adsorbents: a review. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101339.

- [4] PAVAGADHI S, TANG A L L, SATHISHKUMAR M, *et al.* Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: adsorption and kinetic experiments. *Water Research*, 2013, **47**(13): 4621.
- [5] ZHAO N, LIU K, YAN B F, *et al.* Chlortetracycline hydrochloride removal by different biochar/Fe composites: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **403**: 123889.
- [6] MEHDINIA A, HADDAD H, MOZAFFARI S. Polyimide-coated magnetic nanoparticles as a sorbent in the solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples. *Journal of Separation Science*, 2016, **39**(17): 3418.
- [7] LIU S G, DING Y Q, LI P F, *et al.* Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with *N,N*-dimethyl dehydroabietylamine oxide. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **248**: 135.
- [8] GU Z Y, YANG C X, CHANG N A, *et al.* Metal-organic frameworks for analytical chemistry: from sample collection to chromatographic separation. *Accounts of Chemical Research*, 2012, **45**(5): 734.
- [9] SONG W Q, ZHU M, ZHU Y F, *et al.* Zeolitic imidazolate framework-67 functionalized cellulose hybrid aerogel: an environmentally friendly candidate for dye removal. *Cellulose*, 2020, **27**(4): 2161.
- [10] CHEN G Y, HE S, SHI G B, *et al.* In-situ immobilization of ZIF-67 on wood aerogel for effective removal of tetracycline from water. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **423**: 130184.
- [11] KURUPPATHPARAMBIL R R, JOSE T, BABU R, *et al.* A room temperature synthesizable and environmentally friendly heterogeneous ZIF-67 catalyst for the solvent less and co-catalyst free synthesis of cyclic carbonates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **182**: 562.
- [12] DEHAHAN A, MOHAMMADI A A, YOUSEFI M, *et al.* Enhanced kinetic removal of ciprofloxacin onto metal-organic frameworks by sonication, process optimization and metal leaching study. *Nanomaterials*, 2019, **9**(10): 1422.
- [13] ZHANG Z, CHEN Y, XU X, *et al.* Well-defined metal-organic framework hollow nanocages. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(2): 429.
- [14] ZHANG Z, CHEN Y, HE S, *et al.* Hierarchical Zn/Ni-MOF-2 nanosheet-assembled hollow nanocubes for multicomponent catalytic reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(46): 12517.
- [15] KUMAR P, BANSAL V, KIM K H, *et al.* Metal-organic frameworks (MOF) as futuristic options for wastewater treatment. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 2018, **62**: 62130.
- [16] LIANG C H, ZHANG X D, FENG P, *et al.* ZIF-67 derived hollow cobalt sulfide as superior adsorbent for effective adsorption removal of ciprofloxacin antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **344**: 95.
- [17] KONG Y, ZHUANG Y, HAN K, *et al.* Enhanced tetracycline adsorption using alginate-graphene-ZIF67 aerogel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **588**: 124360.
- [18] LIU Q, YU H H, ZENG F M, *et al.* Polyaniline as interface layers promoting the in-situ growth of zeolite imidazole skeleton on regenerated cellulose aerogel for efficient removal of tetracycline. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **579**: 119.
- [19] NGUYEN D T C, VO D V N, NGUYEN C N Q, *et al.* Box-Behnken design, kinetic, and isotherm models for oxytetracycline adsorption onto Co-based ZIF-67. *Applied Nanoscience*, 2021, **11**(8): 2347.
- [20] 林红华, 黄冬菊. 用紫外分光光度法测定盐酸金霉素含量试验. 福建畜牧兽医, 2000, **22**(4): 24.
- [21] LI X, LI Z H, LU L, *et al.* The solvent induced inter-dimensional phase transformations of cobalt zeolitic-imidazolate frameworks. *Chemistry—A European Journal*, 2017, **23**(44): 10638.
- [22] HU M, LOU H, YAN X, *et al.* In-situ fabrication of ZIF-8 decorated layered double oxides for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **271**: 68.
- [23] YANG Q X, REN S S, ZHAO Q Q, *et al.* Selective separation of methyl orange from water using magnetic ZIF-67 composites. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **333**: 49.
- [24] LIU M, GAO Y, WANG Y, *et al.* Status and opportunities in the treatment of tetracyclines from aquatic environments by metal-organic frameworks (MOFs) and MOFs-based composites. *Materials Today Chemistry*, 2022, **26**: 21.
- [25] YU L L, CAO W, WU S C, *et al.* Removal of tetracycline from aqueous solution by MOF/graphite oxide pellets: preparation, characteristic, adsorption performance and mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **30**(164): 289.
- [26] ZHAO Y J, ZHAO H F, ZHAO X D, *et al.* Synergistic effect of electrostatic and coordination interactions for adsorption removal of cephalexin from water using a zirconium-based metal-organic framework. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **580**: 256.
- [27] LIU Y D, LI J S, WU L R, *et al.* Magnetic spent bleaching earth carbon (Mag-SBE@C) for efficient adsorption of tetracycline hydrochloride: response surface methodology for optimization and mechanism of action. *Science of the Total Environment*, 2020, **722**: 137817.
- [28] KILISLIOGLU A. The effect of various cations and pH on the adsorption of U(VI) on Amberlite IR-118H resin. *Applied Radiation and Isotopes*, 2003, **58**(6): 713.
- [29] OCAMPO-PEREZ R, LEYVA-RAMOS R, RIVERA-UTRILLA J, *et al.* Modeling adsorption rate of tetracyclines on activated carbons from aqueous phase. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, **104**: 579.
- [30] WANG Z L, CHEN X Y, MENG Z, *et al.* A water resistance magnetic graphene-anchored zeolitic imidazolate framework for efficient adsorption and removal of residual tetracyclines in wastewater. *Water Science Technology*, 2020, **81**(11): 2322.
- [31] WANG B Z, BAI W J, WANG G X, *et al.* CoO modified porous boron nitride fibers for the adsorption and removal of chlortetracycline from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, **632**: 127749.
- [32] HU X, XIE Y, HE R, *et al.* Nano-iron wrapped by graphitic carbon in the carbonaceous matrix for efficient removal of chlortetracycline. *Separation and Purification Technology*, 2021, **279**: 119693.
- [33] FAN S, QU Y, YAO L, *et al.* MOF derived cluster-shaped magnetic nanocomposite with hierarchical pores as an efficient and regenerative adsorbent for chlortetracycline removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **586**: 433.
- [34] AMALI A J, SUN J K, XU Q. From assembled metal-organic framework nanoparticles to hierarchically porous carbon for electrochemical energy storage. *Chemical Communications*, 2014, **50**(13): 1519.
- [35] LIN K Y A, CHEN B C. Efficient elimination of caffeine from water using oxone activated by a magnetic and recyclable cobalt/carbon nanocomposite derived from ZIF-67. *Dalton Transactions*, 2016, **45**(8): 3541.
- [36] LI M F, LIU Y G, LIU S B, *et al.* Performance of magnetic graphene oxide/diethylenetriaminepentaacetic acid nanocomposite for the tetracycline and ciprofloxacin adsorption in single and binary systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **521**: 150.
- [37] XIANG Y J, XU Z Y, WEI Y Y, *et al.* Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: mechanisms and influencing factors. *Journal of Environmental Management*, 2019, **237**: 128.
- [38] HENG Y, FANG Z, LI J, *et al.* Defective metal-organic framework derived from the waste plastic bottles for rapid and efficient nitroimidazole antibiotics removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, **650**: 836.
- [39] LIU W, ZHANG L, YAN W, *et al.* Single-atom dispersed Co-N-C catalyst: structure identification and performance for hydrogenative coupling of nitroarenes. *Chemical Science*, 2016, **7**(9): 5758.
- [40] WANG M, ZHANG J X, GUO C M, *et al.* Metal-organic frameworks (ZIF-67) as efficient cocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂: the role of the morphology effect. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**: 4768.
- [41] NIE L H, YANG Y Q, XIN S T, *et al.* Easy-regeneration Mn-doped ZIF-67 derivative adsorbent with ultra-high adsorption capacity for tetracycline hydrochloride in wastewater. *Separation and Purification Technology*, 2024, **338**: 126429.
- [42] LIU M, LIU Z, MA T, *et al.* Luminescent cellulose-based porous binary metal-organic gels in an adsorption bed for effective adsorption and sensitive detection of chlortetracycline hydrochloride. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **414**: 125473.
- [43] YANG G R, GAO Q Z, YANG S Y, *et al.* Strong adsorption of tetracycline hydrochloride on magnetic carbon-coated cobalt oxide nanoparticles. *Chemosphere*, 2020, **239**: 124831.