

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.21.013

双金属掺杂 UiO-66 及其对四环素的吸附特性

阳春, 陈晓虹, 王瀚, 成玉, 胡碧波
(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 锆基金属有机骨架 UiO-66 是一种具有高吸附效率的吸附剂, 为提高其吸附性能, 采用溶剂热法在 UiO-66 中引入铈(Ce)和锰(Mn)两种金属离子制备改性材料 CMN-UiO, 研究了改性材料的性能和对四环素的吸附特性。合成的 CMN-UiO 具有良好的循环再生性能, 其比表面积为 $1\ 056.43\ \text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 $1.35\ \text{nm}$ 。CMN-UiO 较未改性的 UiO-66 对四环素具有更高的吸附效率, 最大吸附容量为 $234.13\ \text{mg}/\text{g}$, 吸附平衡时间为 $40\ \text{min}$, 吸附过程遵循 Langmuir 模型和伪二级动力学模型。当 $\text{pH}=9.0$ 时, CMN-UiO 对四环素的吸附容量最大。CMN-UiO 对四环素的主要吸附机理为静电相互作用、氢键合力、酸碱作用和 $\pi-\pi$ 相互作用。

关键词: 金属有机骨架; UiO-66; 金属掺杂; 四环素; 吸附; 材料改性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)21-0078-08

Bimetal Doping of UiO-66 and Its Characteristics for Tetracycline Adsorption

YANG Chun, CHEN Xiao-hong, WANG Han, CHENG Yu, HU Bi-bo

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Zirconium-based organic framework UiO-66 is an adsorbent with high efficiency. To further improve its adsorption performance, two metal ions cerium (Ce) and manganese (Mn) were doped into UiO-66 by solvothermal method to prepare the modified material CMN-UiO. The performance and tetracycline adsorption characteristics of the modified material were investigated. The synthesized CMN-UiO had good recycling performance. The specific surface area was $1\ 056.43\ \text{m}^2/\text{g}$, and the average pore size was $1.35\ \text{nm}$. Compared with unmodified UiO-66, CMN-UiO exhibited higher tetracycline adsorption efficiency. The maximum adsorption capacity was $234.13\ \text{mg}/\text{g}$, the adsorption reached equilibrium in $40\ \text{min}$, and the adsorption process followed the Langmuir model and pseudo-second-order kinetic model. When the pH was 9.0, CMN-UiO had the maximum tetracycline adsorption capacity. The adsorption mechanisms mainly consisted of electrostatic interaction, hydrogen bonding, acid-base interaction and $\pi-\pi$ interaction.

Key words: metal organic framework; UiO-66; metal doping; tetracycline; adsorption; material modification

抗生素广泛用于疾病治疗,但人和动物摄入后对其利用率很低,残留抗生素通过排泄物进入排水

系统,经部分去除后被排入水环境^[1]。尽管此类化合物在天然水体中的赋存浓度较低,但它对生态系

通信作者: 阳春 E-mail: c.yang@cqu.edu.cn

统和人体健康的潜在威胁不容忽视。四环素(TC)作为畜牧业和人类疾病治疗的常用广谱抗生素之一,在污水厂尾水中被广泛检出^[2-3]。深度去除水中痕量抗生素的常用方法包括吸附、膜分离、催化降解和高级氧化等^[4-6],其中吸附法因其效率高、操作简单、成本低而受到重视。金属有机骨架(MOFs)具有高比表面积、大孔容积和有机无机组分协同作用等优点,是一种具有竞争力的新型吸附剂^[7]。

UiO-66 是一种应用较多的 MOFs 吸附剂,它以锆[Zr(IV)]为金属有机骨架的中心,连接有机配体对苯二甲酸构成稳定的正八面体晶体结构^[8],并可以通过金属掺杂获得更优的吸附性能^[9-11]。Yang 等^[9]报道了锰(Mn)掺杂的 UiO-66 对 TC 的吸附量提高了 4.9 倍,吸附平衡时间约为 100 min。Yang 等^[10]采用铈(Ce)掺杂的 UiO-66 获得了对不同吸附质 40%~70% 的吸附容量提升,吸附平衡时间约为 200~500 min。上述采用单金属的掺杂改性虽提高了吸附剂对目标污染物的吸附量,但吸附平衡时间仍较长。Li 等^[11]通过一步法制备了钴(Co)和铬(Cr)双金属掺杂的 MOFs 材料,获得了改性效果更优的双金属离子共掺杂方式,可以进一步增大材料比表面积,提供更多活性点位,这将有助于提高吸附剂的吸附性能并缩短吸附平衡时间。

因为目标物 TC 分子具有碱性,若吸附材料中具有酸性点位,则可借助主客体分子之间的酸碱作用提升对 TC 的吸附能力。Mn 的离子半径与 UiO-66 的金属中心 Zr 离子相似^[12],会与 Zr 相互竞争,导致正常 Zr—O 键形成结构缺陷,这个具有结构缺陷的 Zr—O 团簇具有一定的 Lewis 酸性。Ce(IV)的亲氧性高于 Zr(IV),这将会使 UiO-66 的 μ_3 -OH 基团具有更高的 Brønsted 酸性^[13]。因此,Ce 和 Mn 掺杂通过增加 UiO-66 的酸性点位可以实现对 TC 吸附能力的提升。

因此,笔者通过一步法同时引入 Ce 和 Mn,对 UiO-66 进行双金属改性,制备新型吸附材料金属有机骨架 CMN-UiO,并通过实验探究该改性材料对污水中四环素的吸附去除特性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

2-氨基对苯二甲酸($C_8H_7NO_4$, >98%)、无水四氯化锆($ZrCl_4$, 98%)、四水氯化锰($MnCl_4 \cdot 4H_2O$, 99%)、

氯化铈($CeCl_3$, 99.9%)、对苯二甲酸($C_8H_6O_4$, 99%)、N,N-二甲基甲酰胺(C_3H_7NO , 99.9%)、氯化钠(NaCl, 99.99%)和盐酸四环素($C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$, 96%)均购自上海市阿拉丁生化科技股份有限公司。无水乙醇(C_2H_5OH , 分析纯)、氢氧化钠(NaOH, 分析纯)、盐酸(HCl, 分析纯)均由重庆市川东化工有限公司提供。

1.2 材料的制备

改性材料采用溶剂热法制备^[14]。取氯化锆(0.1165 g, 0.5 mmol)、2-氨基对苯二甲酸(0.0905 g, 0.5 mmol)、氯化铈(1.8600 g, 0.5 mol)和四水氯化锰(0.0990 g, 0.5 mmol)投入到 30.0 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中超声溶解 20.0 min。将上述溶液投入至 50.0 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜后,将反应釜置于烘箱中,在 120.0 °C 下反应 24.0 h 后,用无水乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺分别洗涤 3 次,将洗涤后的材料置于真空干燥箱,在 60.0 °C 下过夜后制得 CMN-UiO。UiO-66 则由氯化锆(0.1165 g, 0.5 mmol)和对苯二甲酸(0.0831 g, 0.5 mmol)采用相同的步骤制备而成。

1.3 材料的表征

使用日立 Regulus8100 场发射扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱仪(EDS)分别观察样品的形态结构和元素分布;通过傅里叶红外光谱仪(FTIR)检测材料表面的官能团;使用岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪(XRD)分析材料晶体结构;使用美国麦克 ASAP2020 物理分析仪测试样品粉末,并采用比表面积检测法(BET)获得比表面积和孔径分布;使用德国 NETZSCH STA 449 F3 热重量分析仪进行热重分析。

1.4 批次吸附实验

① 等温吸附实验:将 TC 标准品溶于纯净水配制成 10.0 mg/L 的工作液,并用盐酸和氢氧化钠溶液将工作液 pH 调节至中性。称取 1.5 mg 材料加入到体积为 50.0 mL 的棕色试剂瓶中,然后加入 30.0 mL 的 TC 工作液置于恒温摇床(转速为 180 r/min,温度为 15、25 和 35 °C)振荡 2.0 h。振荡后的样品经 0.45 μm 的 PES 膜过滤,并用紫外分光光度计检测滤液中的 TC 剩余浓度。

② 吸附动力学实验(时间间隔约为 5.0 min)、离子浓度影响实验(NaCl 浓度为 0~0.1 mol/L)以及 pH 影响实验(pH 为 3.0~11.0):操作与①所述步骤

相同。

③ 循环再生实验:待吸附达到平衡后将材料离心分离并添加NaOH-CH₃OH溶液(1.0 mol/L, V:V=4:1),所得溶液通过振荡仪洗脱。将其再次进行四环素吸附实验,振荡至吸附平衡后取出样品并过0.45 μm的PES滤膜,将滤液置于紫外分光光度计中检测TC剩余浓度。以上步骤重复5次。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

通过扫描电镜分析了CMN-UiO吸附剂的形貌特征,如图1所示。掺杂Ce和Mn双金属离子改性后的CMN-UiO呈凝聚形态,具有良好的分散性和均匀的立方形状,与相关研究中UiO-66的形态相似^[15]。CMN-UiO的直径在120~170 nm左右,而未进行金属掺杂的UiO-66直径约为200 nm^[10]。CMN-UiO较小的粒径和更好的分散性有利于增大吸附剂的比表面积,提高吸附质从液相向吸附剂吸附位点的转移效率。

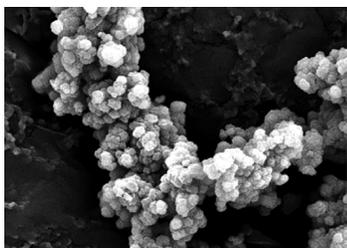


图1 CMN-UiO的SEM照片

Fig.1 SEM photo of CMN-UiO

CMN-UiO的N₂吸附曲线如图2所示。

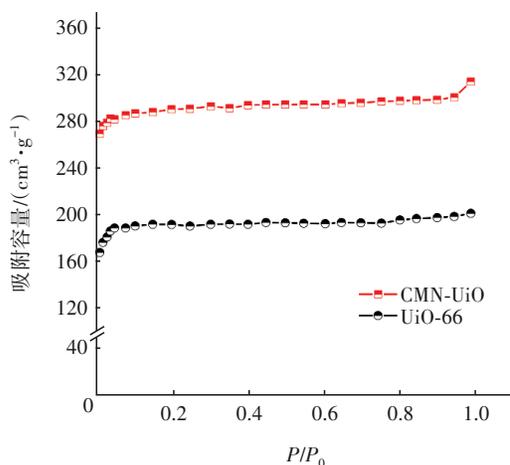


图2 CMN-UiO的N₂吸附曲线

Fig.2 N₂ adsorption curve of CMN-UiO

由图2可知,材料改性前后N₂吸附曲线都为典型的I型等温线,即随着相对压力P/P₀的增大,吸附量逐步增加后趋于平缓,其平衡吸附量趋于一个极限值,这是典型的Langmuir吸附等温线。此外,利用Ce和Mn双金属掺杂改性后的CMN-UiO比表面积为1 056.43 m²/g,孔容为0.58 cm³/g,孔径为1.35 nm,较未改性的UiO-66分别提高了71.95%、70.58%、20.53%,这是由于加入Ce和Mn双金属离子使材料表面产生了更多的金属不饱和点位,进而提升了材料的吸附潜力^[10]。因此从理论上分析,所获得的Ce和Mn掺杂的CMN-UiO将表现出比UiO-66更优的吸附性能,可广泛用于污染物去除和水处理。

材料的组成和相组成通过XRD分析获得,如图3所示。CMN-UiO与UiO-66的特征峰位置相同,且UiO-66的特征峰与报道的研究结果一致^[13],这表明成功制备了Ce和Mn双金属掺杂UiO-66的新型材料CMN-UiO。CMN-UiO在3°~50°有很多清晰的衍射峰,其中在2θ为7.2°、8.8°和26.5°处出现的3个主峰,分别与UiO-66的(111)、(200)和(422)晶面有关^[15],表明引入Ce和Mn离子并未改变材料的晶体结构。在结果中并未出现Ce和Mn的衍射峰,这说明掺杂的两种离子是低负载高色散的,这些元素被纳入了UiO-66的晶格之中^[11]。

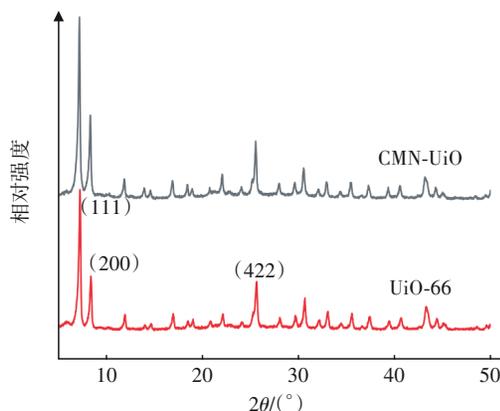


图3 X射线衍射光谱

Fig.3 XRD spectrum

傅里叶变换红外光谱对样品表面官能团组成的表征结果如图4所示。可知UiO-66与CMN-UiO的红外光谱峰值几乎完全相同,这表明双金属掺杂并未使UiO-66原有的官能团发生变化,CMN-UiO仍保持了UiO-66优良的性能。CMN-UiO中位于3 442 cm⁻¹的特征峰是由于凝聚在孔穴中水分子的O—H

基团所致^[12], $1\ 642\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是由于 N—H 的拉伸吸收产生的^[14], 改性材料中苯环的骨架振动则引起了位于 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 附近的光谱吸收带^[16]。Zr—O 的振动发生在 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处, 而 —OH 和 C—H 的拉伸则在 $450\sim 750\ \text{cm}^{-1}$ 处。与 UiO-66 相比, 氨基、Ce 和 Mn 离子改性后 CMN-UiO 晶体的组成官能团没有改变, 但金属离子的引入增强了吸收峰的强度, 使一些吸收峰变得更宽、更宽^[10,17]。双金属离子的引入通过增大 UiO-66 的孔径增强了水分子在孔穴中的聚集, 这有利于保持材料的水热稳定性。

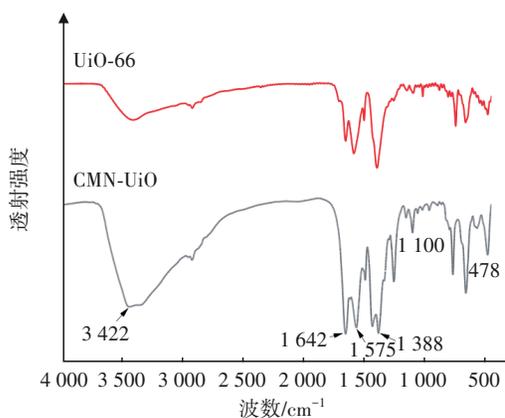


图 4 傅里叶变换红外光谱

Fig.4 FTIR spectrum

CMN-UiO 具有良好的热稳定性, 其热重分析结果见图 5。在氮气下 CMN-UiO 于 $27\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 显示出 60.1% 的质量损失, 可以分为两个阶段: 第一阶段 ($<300\ ^\circ\text{C}$) 的失重率为 35.8%, 这与物理附着的水分子和残留在孔隙间 N,N-二甲基二酰胺分子的挥发有关; 第二阶段 ($300\sim 800\ ^\circ\text{C}$) CMN-UiO 的失重率为 24.3%, 在这个阶段骨架坍塌产生了金属氧化物, 残余的固体为 CMN-UiO、氧化锆、氧化铈和氧化锰的混合物。

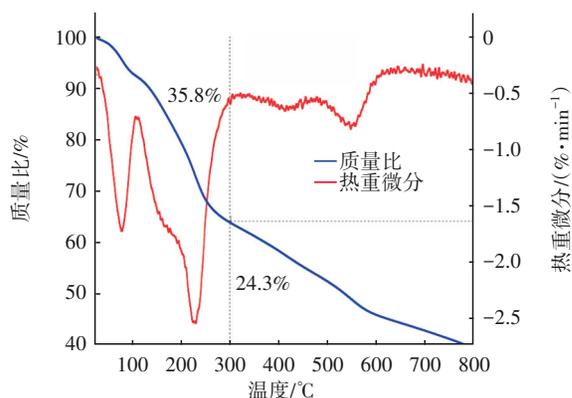


图 5 热重分析

Fig.5 Thermogravimetric analysis

X 射线能谱分析结果见图 6。可知, CMN-UiO 中存在 Zr、Mn、Ce、C 和 O 元素, 表明了 Ce 和 Mn 的成功掺杂。

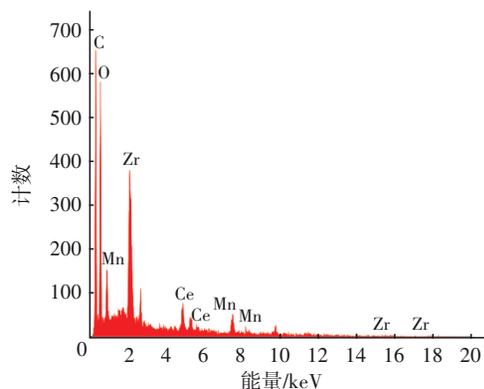


图 6 X 射线能谱

Fig.6 EDS spectrum

2.2 吸附动力学

为探究 UiO-66 改性前后吸附性能的变化规律, 研究了 CMN-UiO 和 UiO-66 对 TC 吸附量随时间变化的过程, 结果如图 7 所示。CMN-UiO 对溶液中 TC 的吸附性能明显高于 UiO-66, 这表明在 UiO-66 中掺杂的 Ce 和 Mn 双金属增强了其对 TC 的吸附能力。UiO-66 在 $0\sim 10\ \text{min}$ 吸附量快速增大, 之后因吸附点位趋于饱和, 吸附速率趋缓, 该吸附过程经 $200\ \text{min}$ 后逐渐趋于平衡, 此时的吸附量为 $28.53\ \text{mg/g}$ 。CMN-UiO 对 TC 的吸附性能变化趋势与 UiO-66 相似, 但 CMN-UiO 快速吸附的持续时间更长 ($0\sim 20\ \text{min}$), 吸附量 ($110.12\ \text{mg/g}$) 更大, 而且达到吸附平衡的时间也更短 (约 $40\ \text{min}$)。

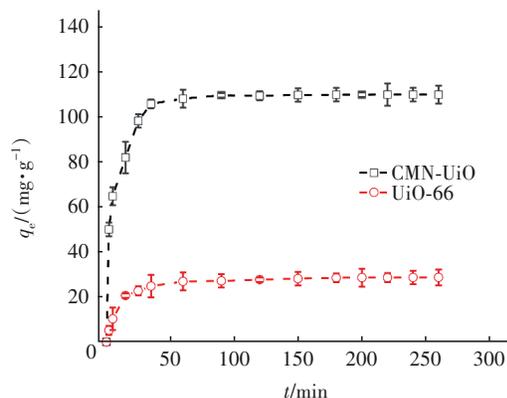


图 7 吸附量变化曲线

Fig.7 Variation curve of adsorption capacity

采用伪一级和伪二级动力学模型拟合 CMN-UiO 吸附 TC 的实验数据, 结果见图 8。模型拟合相关参数如下: 伪一级动力学模型中 q_e 模拟值 $t =$

3.77 mg/g, $R^2_{\text{伪一级}}=0.8843$; 伪二级动力学模型中 q_e 模拟值₂=111.86 mg/g, $R^2_{\text{伪二级}}=0.9993$ 。相关系数显示该过程更接近于伪二级动力学模型,其模拟的平衡吸附量更接近实验值($q_{e\text{实验值}}=110.12$ mg/g),这表明该吸附为化学吸附。

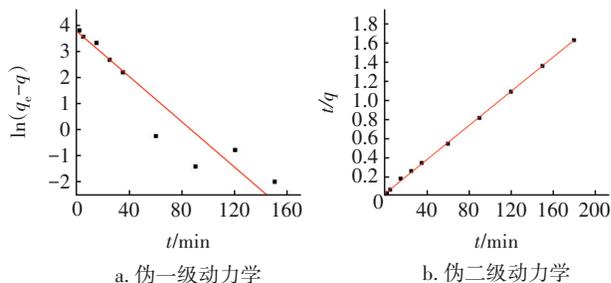


图 8 CMN-UiO 吸附 TC 的动力学模型拟合

Fig.8 Kinetic model fitting of CMN-UiO adsorption of TC

2.3 吸附等温线

采用 Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式模型对吸附等温实验数据进行拟合,结果如图 9 所示。

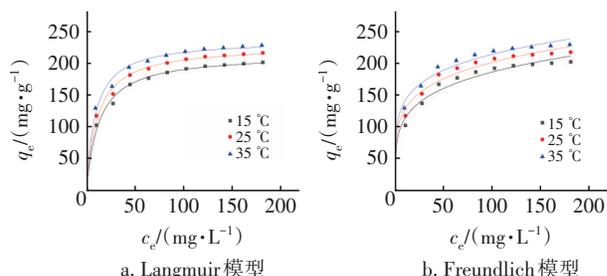


图 9 CMN-UiO 在不同温度下的吸附等温线

Fig.9 Adsorption isotherm of CMN-UiO at different temperatures

表 1 为 CMN-UiO 吸附 TC 的等温吸附模型

参数。

表 1 CMN-UiO 吸附 TC 的等温吸附模型参数

Tab.1 Isothermal adsorption model parameters for the adsorption of TC by CMN-UiO

温度/ °C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R_1^2	$k_f/[(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}]$	$n/(\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{mg}^{-1})$	R_2^2
15	215.08	0.077 5	0.990 6	70.02	0.211 9	0.979 6
25	228.43	0.089 5	0.988 3	81.99	0.194 7	0.984 1
35	234.13	0.109 6	0.985 9	93.90	0.178 5	0.968 1

由表 1 可知,Langmuir 模型在实验温度下获得的相关系数均优于 Freundlich 模型,这表明 CMN-UiO 对 TC 的吸附是单分子层均匀吸附,属于化学吸附过程,这与吸附动力学拟合的结果是一致的。平衡吸附量与反应温度的正相关关系说明反应朝着升温方向进行,因此在实际应用中需注意温度对吸附效果的影响。

经 Langmuir 模型推算,25 °C 时 CMN-UiO 对 TC 的理论最大吸附量为 228.43 mg/g。CMN-UiO 与不同改性方式获得的吸附剂对 TC 的最大吸附容量、吸附平衡时间和环境条件的对比见表 2。

通过表 2 的对比分析可知,CMN-UiO 吸附材料具有吸附容量更大和到达吸附平衡时间更短的特点,因此 CMN-UiO 是一种具有应用潜力的新型吸附剂。Ce 和 Mn 双金属掺杂带来的性能提升得益于改性材料获得了更大的比表面积和更多的吸附点位、双金属之间的协同效应以及过渡金属与 TC 分子之间的强化学键合力^[11]。

表 2 CMN-UiO 与其他材料对 TC 吸附效果的对比

Tab.2 Comparison of TC adsorption by CMN-UiO and other materials

吸附剂	改性方式	吸附剂用量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	温度/K	吸附平衡时 间/min	最大吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
UiO-66	—	0.5	—	298	200	23.10	[18]
MnUiO-66	单金属掺杂	0.3	6.0	298	100	184.50	[9]
CoUiO-66	单金属掺杂	0.2	5.4	298	60	224.10	[19]
UiO-66-(OH) ₂ /GO	官能团改性	0.5	11.0	298	60	37.96	[20]
UiO-66-(COOH) ₂ /GO	官能团改性	0.5	3.0	293	2 880	164.91	[21]
CuCo/MIL-101(Cr)	双金属掺杂	0.5	9.0	298	60	225.18	[22]
CMN-UiO	双金属掺杂	0.05	9.0	298	40	228.43	本研究

2.4 pH 对 TC 吸附的影响

pH 的变化会改变溶液的质子化状态、吸附剂表面官能团及 TC 分子的组成。pH 对 CMN-UiO 的 Zeta 电位影响曲线如图 10 所示。当 pH 从 3.0 增加到

11.0 时,Zeta 电位总体呈现降低态势:当 3.0<pH<8.8 时,CMN-UiO 的 Zeta 电位为正,样品带正电;当 pH=8.8 时,CMN-UiO 处于零电位点;当 pH>8.8 时,CMN-UiO 的 Zeta 电位为负,样品带负电。

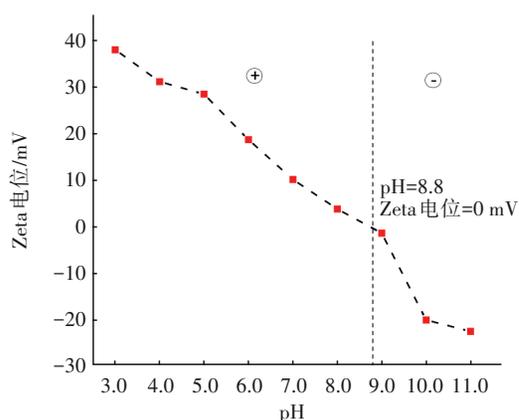


图 10 不同 pH 下的 Zeta 电位

Fig.10 Zeta potential at different pH

TC 是典型的两性分子,其溶液中的 3 个离解常数 ($pK_{a1}=3.3$, $pK_{a2}=7.7$, $pK_{a3}=9.7$) 确定了 TC 的存在形态主要为单价阳离子态 (TC^+ , $pH<3.3$)、分子态 (TC^0 , $3.3<pH<7.7$)、单价阴离子态 (TC^- , $7.7<pH<9.7$) 和二价阴离子态 (TC^{2-} , $pH>9.7$)^[23-24], pH 对 CMN-UiO 吸附 TC 的影响如图 11 所示。

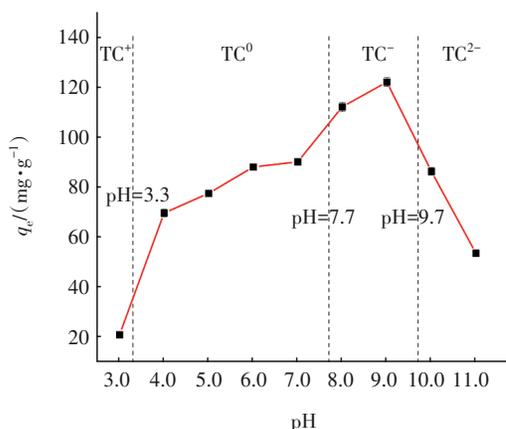


图 11 pH 对 CMN-UiO 吸附 TC 的影响

Fig.11 Effect of pH on the adsorption of TC by CMN-UiO

当 $pH=9.0$ 时, CMN-UiO 对 TC 的吸附效果最好, 这表明材料适用于具有一定碱度的水。当 $pH<3.3$ 时, 材料表面正电荷与 TC 阳离子产生静电斥力, 导致吸附性能较差; 当 $3.3<pH<7.7$ 时, TC 主要以两性离子形式存在, 使得它们与 CMN-UiO 发生非静电的吸引或排斥作用。与 $pH=3.0$ 相比, 吸附能力在这一阶段 ($pH=3.3\sim 7.7$) 显著提高, 这是 TC 的芳香结构通过 $\pi-\pi$ 相互作用与 CMN-UiO 有机部分的苯环相互作用的结果, TC 中的官能团受体如 $-OH$ 、 $-NH_x$ 与 CMN-UiO 的 $-COOH$ 等含氧基团之间也会形成氢键合力^[16]。UiO-66 具有 Lewis 酸性性质, 而 TC 分子的叔胺基团由于氮原子的电负性而呈弱碱性,

因此开放金属点位与叔胺基团之间的酸碱相互作用也是化学吸附机制之一^[10]。当 $7.7<pH<8.8$ (零电位点) 时, 吸附效果仍然呈上升趋势, 这是因为带正电的 CMN-UiO 与阴离子形式 TC 之间的静电吸引力增强了。当 $pH>8.8$ 时, 材料表面的负电荷和阴离子形式的 TC 导致负电荷排斥力增强, 而且同为碱性离子的 OH^- 也会与 TC 争夺 CMN-UiO 上 Lewis 酸的结合点位, 这使得吸附效果迅速下降。因此, CMN-UiO 对 TC 的吸附机理主要为 $\pi-\pi$ 相互作用、氢键合力、酸碱相互作用, 而吸附剂与吸附质之间的静电相互作用也不可忽视。

2.5 离子浓度的影响

溶液中的盐离子会在一定程度上影响吸附效果, NaCl 浓度对 CMN-UiO 吸附 TC 的影响见图 12。在离子强度由 0 变为 0.1 mol/L 的过程中, TC 的吸附容量从 129.4 mg/g 降至 101.0 mg/g , 这可以用同离子竞争吸附点位来解释^[25]。NaCl 的加入抑制了阴离子型 TC 与带正电荷的 CMN-UiO 之间的静电相互作用, 也可能因 Cl^- 与 TC 竞争 CMN-UiO 上的活性点位, 使得 CMN-UiO 吸附的 TC 减少。但随着离子强度进一步增大, 吸附效果仍可以维持在初始值的 78% 以上, 这表明静电相互作用不是主要的作用力, CMN-UiO 具有一定程度的抗水质波动能力。

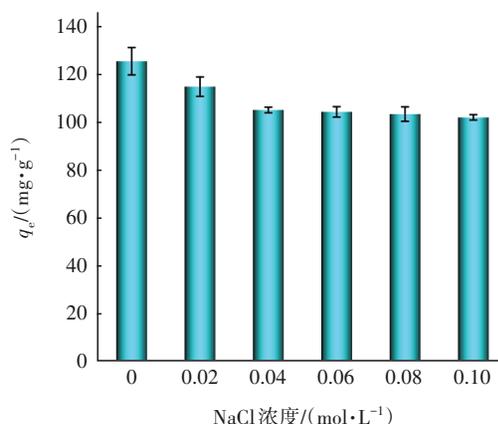


图 12 NaCl 浓度对 CMN-UiO 吸附 TC 的影响

Fig.12 Effect of NaCl concentration on the adsorption of TC by CMN-UiO

2.6 循环再生

循环再生实验结果见图 13。随着实验次数的增加, CMN-UiO 对 TC 的最大吸附容量逐渐从 233.56 mg/g 降低至 175.95 mg/g , 可见经过 5 次重复再生实验, CMN-UiO 的吸附容量仍可保持在初始值

的75%左右,这表明该材料具有良好的再生性能,可多次重复用于对污水中TC的吸附去除。

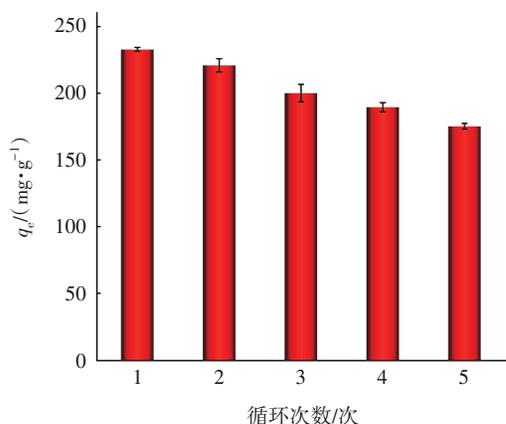


图13 循环次数对CMN-UiO吸附TC的影响

Fig.13 Effect of recycling times on the adsorption of TC by CMN-UiO

3 结论

① Ce和Mn双金属离子掺杂的锆基金属有机骨架比表面积为1 056.43 m²/g,平均孔径为1.35 nm,对四环素的最大吸附容量为234.13 mg/g。该改性通过掺杂增加了金属吸附点位,增大了比表面积和孔径,进而提高了其吸附能力。

② CMN-UiO对TC的吸附过程为化学吸附,符合Langmuir模型和伪二级动力学模型。其作用机制主要为 π - π 作用、酸碱作用和氢键合力,而且静电相互作用也是一个重要的驱动力。

③ CMN-UiO是一种稳定且再生性较好的吸附剂,在弱碱性条件(pH=9.0)下对TC的吸附容量最大,可用于污水深度处理和水环境质量提升。

参考文献:

[1] MODENES A N, BAZARIN G, BORBA C E, *et al.* Tetracycline adsorption by tilapia fish bone-based biochar: mass transfer assessment and fixed-bed data prediction by hybrid statistical-phenomenological modeling [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 279: 123775.

[2] GAO P, XU W L, RUAN X H, *et al.* Long-term impact of a tetracycline concentration gradient on the bacterial resistance in anaerobic-aerobic sequential bioreactors [J]. *Chemosphere*, 2018, 205: 208-316.

[3] XIONG Y H, HOZIC D, GONCALVES A L, *et al.* Increasing tetracycline concentrations on the

performance and communities of mixed microalgae-bacteria photo-bioreactors [J]. *Algal Research*, 2018, 29: 249-256.

- [4] 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.
- [5] GUO C S, GAO S W, LV J P, *et al.* Assessing the photocatalytic transformation of norfloxacin by BiOBr/iron oxides hybrid photocatalyst: kinetics, intermediates, and influencing factors [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 205: 68-77.
- [6] ZHANG H M, SONG X D, LIU J H, *et al.* Photophysical and photochemical insights of the photodegradation of norfloxacin: the rate-limiting step and the influence of Ca²⁺ ion [J]. *Chemosphere*, 2018, 219: 236-242.
- [7] DU C Y, ZHANG Z, YU G L, *et al.* A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis [J]. *Chemosphere*, 2021, 272(12): 129501.
- [8] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42): 13850-13851.
- [9] YANG Z H, CAO J, CHEN Y P, *et al.* Mn-doped zirconium metal-organic framework as an effective adsorbent for removal of tetracycline and Cr(VI) from aqueous solution [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 277: 277-285.
- [10] YANG J M, YING R J, HAN C X, *et al.* Adsorptive removal of organic dyes from aqueous solution by a Zr-based metal-organic framework: effects of Ce(III) doping [J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(11): 3913-3920.
- [11] LI Z J, SUN Y K, XING J, *et al.* One step synthesis of Co/Cr-codoped ZnO nanoparticle with superb adsorption properties for various anionic organic pollutants and its regeneration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 352: 204-214.
- [12] FU C H, ZHOU H Q, TAN L F, *et al.* Microwave-activated Mn-doped zirconium metal-organic framework nanocubes for highly effective combination of microwave dynamic and thermal therapies against cancer [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2201-2210.

- [13] BAKURU V R, CHURIPARD S R, MARADUR S P, *et al.* Exploring the Bronsted acidity of UiO-66 (Zr, Ce, Hf) metal-organic frameworks for efficient solketal synthesis from glycerol acetalization [J]. Dalton Transactions, 2019, 48(3): 843-847.
- [14] FU L K, WANG S H, LIN G, *et al.* Post-modification of UiO-66-NH₂ by resorcylic aldehyde for selective removal of Pb(II) in aqueous media [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 229: 470-790.
- [15] MESHARAM A A, SONTAKKE S M. Synthesis, characterization and stability of Ni-Ce-Zr trimetallic metal organic framework [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 46: 6201-6206.
- [16] WAMMER K H, SLATTERY M T, STEMIG A M, *et al.* Tetracycline photolysis in natural waters: loss of antibacterial activity [J]. Chemosphere, 2011, 85(9): 1505-1510.
- [17] XIONG W P, ZENG Z T, LI X, *et al.* Ni-doped MIL-53 (Fe) nanoparticles for optimized doxycycline removal by using response surface methodology from aqueous solution [J]. Chemosphere, 2019, 232: 186-194.
- [18] CHEN C Q, CHEN D Z, XIE S S, *et al.* Adsorption behaviors of organic micropollutants on zirconium metal-organic framework UiO-66: analysis of surface interactions [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(46): 41043-41054.
- [19] CAO J, YANG Z H, XIONG W P, *et al.* One-step synthesis of Co-doped UiO-66 nanoparticle with enhanced removal efficiency of tetracycline: simultaneous adsorption and photocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 126-137.
- [20] SUN Y Z, CHEN M, LIU H, *et al.* Adsorptive removal of dye and antibiotic from water with functionalized zirconium-based metal organic framework and graphene oxide composite nanomaterial UiO-66-(OH)₂/GO [J]. Applied Surface Science, 2020, 525: 146614.
- [21] WANG K N, WU J J, ZHU M L, *et al.* Highly effective pH-universal removal of tetracycline hydrochloride antibiotics by UiO-66-(COOH)₂/GO metal-organic framework composites [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 284: 121200.
- [22] JIN J H, YANG Z H, XIONG W P, *et al.* Cu and Co nanoparticles co-doped MIL-101 as a novel adsorbent for efficient removal of tetracycline from aqueous solutions [J]. Science of the Total Environment, 2019, 650: 408-418.
- [23] LIU P, LIU W J, JIANG H, *et al.* Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution [J]. Bioresource Technology, 2012, 121: 235-240.
- [24] YI L S, ZUO L Z, WEI C H, *et al.* Enhanced adsorption of bisphenol A, tylosin, and tetracycline from aqueous solution to nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes via cation- π and π - π electron-donor-acceptor (EDA) interactions [J]. Science of the Total Environment, 2020, 719: 137389.
- [25] PENG X M, HU F P, ZHANG T, *et al.* Amine-functionalized magnetic bamboo-based activated carbon adsorptive removal of ciprofloxacin and norfloxacin: a batch and fixed-bed column study [J]. Bioresource Technology, 2017, 249: 924-934.

作者简介:阳春(1975-),男,四川简阳人,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为污水处理理论与技术。

E-mail: c.yang@cqu.edu.cn

收稿日期:2022-04-24

修回日期:2022-09-19

(编辑:沈靖怡)