

胺基修饰铬金属有机框架材料 NH₂-MIL-101(Cr)从水中去除纳米塑料

王新瑞¹, 邢淑香², 王安楠², 朱伟伟², 陈 考^{2*}, 严 军^{1*}, 王靖翔¹

¹广西民族大学化学化工学院, 中国国家民族事务委员会林产化学与工程重点实验室(广西民族大学), 广西林产化学与工程重点实验室/广西林产化学与工程协同创新中心(广西民族大学), 广西 南宁

²广西民族大学材料与环境学院, 广西先进结构材料与碳中和重点实验室, 广西高校环境友好材料与生态修复重点实验室, 广西 南宁

收稿日期: 2025年3月4日; 录用日期: 2025年4月3日; 发布日期: 2025年4月14日

摘 要

纳米塑料颗粒(NPs)作为一类新型污染物, 其纳米级尺寸特性对水生生态系统具有显著危害。开发高效吸附材料是应对水环境中NPs污染的重要途径。本研究制备了胺基功能化铬基金属有机框架材料NH₂-MIL-101(Cr)作为高效吸附剂用于水体NPs治理, 并系统探究了环境因子对吸附行为的影响机制。通过引入经3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)修饰的MIL-101(Cr), 该材料展现出对NPs吸附的选择性及强化吸附能力。研究明确了影响吸附效率的最佳条件, 最终实现对聚苯乙烯纳米塑料(PS NPs)高达97.5%的去除率。等温吸附实验表明最大吸附容量可达508.39 mg/g, PS NPs主要通过表面吸附作用固定。值得注意的是, 在酸性、中性和碱性条件下, NH₂-MIL-101(Cr)表面始终带正电荷, 而PS NPs在其所处环境中呈负电性。

关键词

NH₂-MIL-101(Cr), 纳米塑料, 吸附, 胺基改性

Amino-Functionalized Chromium-Based Metal-Organic Framework NH₂-MIL-101(Cr) for the Removal of Nanoplastics from Water

Xinrui Wang¹, Shuxiang Xing², Annan Wang², Weiwei Zhu², Kao Chen^{2*}, Jun Yan^{1*},
Jingxiang Wang¹

¹China Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, State Ethnic Affairs Commission, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products/Guangxi Collaborative Innovation

*通讯作者。

文章引用: 王新瑞, 邢淑香, 王安楠, 朱伟伟, 陈考, 严军, 王靖翔. 胺基修饰铬金属有机框架材料 NH₂-MIL-101(Cr)从水中去除纳米塑料[J]. 材料科学, 2025, 15(4): 668-682. DOI: 10.12677/ms.2025.154072

Center for Chemistry and Engineering of Forest Products, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning Guangxi

²Guangxi Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Carbon Neutralization, Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Environmental-Friendly Materials and Ecological Remediation, School of Materials and Environment, Guangxi Minzu University, Nanning Guangxi

Received: Mar. 4th, 2025; accepted: Apr. 3rd, 2025; published: Apr. 14th, 2025

Abstract

Nanoplastics (NPs), plastic particles at the nanometer scale, constitute an emerging class of pollutants with significant adverse effects on aquatic ecosystems. Developing efficient adsorbent materials is an important approach to addressing the issue of NPs pollution in water environments. In this research, we prepare the amino-functionalized chromium metal-organic framework, NH₂-MIL-101(Cr), as effective adsorber to abating of NPs in water. Furthermore, the study also investigates how various environmental factors affect adsorption behavior and mechanism. By incorporating 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) modified MIL-101(Cr), the material demonstrates selectivity against NPs adsorption and the ability to enhance adsorption. The study identifies the optimal conditions that affect the efficiency of adsorption. By the end of the study, a remarkable 97.5% removal of PS NPs is achieved using NH₂-MIL-101(Cr). Notably, the maximal adsorptive ability is determined by isothermal analysis to be 508.39 mg/g, with PS NPs sorbed to the surface. Under acidic, neutral, and alkaline conditions, NH₂-MIL-101(Cr) consistently displays a positive charge, while PS NPs exhibit a negative charge within their environment.

Keywords

NH₂-MIL-101(Cr), Nanoparticles, Adsorption, Amino Modification

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自 20 世纪 50 年代塑料发明以来, 塑料生产量稳步增长。2015 年一份研究报告揭示, 全球产生了惊人的 63 亿吨塑料废弃物, 其中仅 9% 的塑料产品得以回收。与此同时, 12% 的塑料将被焚烧处理, 剩余的 79% 则被填埋或排放到大气中。在环境降解过程中, 塑料分解为各种尺寸的塑料碎片, 包括纳米塑料(NPs)和微塑料(MPs), 这一过程对全球日益严重的塑料污染危机贡献巨大[1]。此外, 这些塑料在与环境接触时常常吸附污染物, 包括重金属和多环芳烃。而这些微塑料和纳米塑料的摄入则妨碍植物生长, 造成光合作用器官的损伤。不仅如此, 动物摄入这些颗粒可能会遇到肝脏、肾脏和胃肠毒性, 还可能干扰其循环系统。目前, 人类活动对水环境的影响日益显著。海洋、湖泊和河流中的塑料污染已成为全球关注的问题。一部分塑料废物进入水体系统, 报告显示, 每年大约 480 万到 1270 万吨未经处理的塑料废物从沿海国家流入海洋。海洋中的塑料广泛分布, 覆盖了从近岸到远洋、从水面到海底的范围。塑料对海洋生态系统和生物体产生有害影响。海洋动物可能摄入塑料, 最终导致窒息、内伤以及食物不平衡[2]。

由于其尺寸较小, 塑料纳米颗粒常常逃避传统水处理方法, 导致其在水环境中的积累。因此, 开发高效、经济且环保的方法以从水体中去除纳米塑料颗粒具有重要意义。金属有机框架(MOFs)是由金属原

子或金属配位中心通过有机键连接而成的晶体结构。MOFs 具有高度可调和多孔的结构,可用于气体、液体、离子等的吸附、存储和分离。MOF 材料在吸附、催化、分离和能量存储等领域表现出巨大的潜力[3]。在微塑料处理领域,MOFs 也引起了大量研究关注和应用[4]。一些研究表明,某些 MOF 材料能够有效地吸附微塑料颗粒。例如,ZIF-67 和 MIL-101(Cr)被探索作为有效的微塑料和纳米塑料吸附剂,Chen 等人验证了 UiO-66-OH@MF 用于通过过滤/吸附去除 PVDF、PMMA 和 PS 微塑料。这些 MOF 材料的多孔结构和表面功能性基团促进了与微塑料的多种相互作用,从而实现了有效去除[5]。此外,MOF 材料的可调性为定制不同类型和大小的微塑料吸附剂开辟了新的方向。

胺基功能化金属有机框架(AM-MOFs)因其作为一种新型吸附材料而备受关注。胺基修饰通过在 MIL-101(Cr)表面引入氨基(-NH₂)功能基团,显著提高了其吸附性能,并且该材料具有丰富的孔隙性和表面功能基团、高晶体性、多孔特性、可调性以及环境友好性,赋予其在吸附等相关领域的高度多样性。因此,丰富的孔隙和胺基功能基团使得 NH₂-MIL-101(Cr)在去除重金属离子或有害气体方面具有广泛的应用前景。然而,关于 NH₂-MIL-101(Cr)去除纳米塑料颗粒的能力的研究相对较少。

本研究旨在合成一种高效的吸附剂,能够去除水中的聚苯乙烯(PS)纳米塑料颗粒,并研究胺基修饰金属有机框架 NH₂-MIL-101(Cr)在去除水中 PS 纳米颗粒时的性能和机理。具体内容包括:(1) 使用 APTMS 对 NH₂-MIL-101(Cr)进行胺基修饰,随后评估其在水中对纳米颗粒的吸附能力,以估算胺基功能基团的贡献。(2) 通过多维批量实验考察 NH₂-MIL-101(Cr)的吸附行为。(3) 采用相同的实验方法探讨其潜在的吸附机理。

2. 材料和方法

2.1. 试剂与仪器

鉴于天然纳米颗粒(NPs)难以区分与定量分析的挑战性,本研究采用荧光标记的常规聚苯乙烯(PS)纳米颗粒(粒径 80 nm,使用 470 nm 激发光与 535 nm 发射光检测绿色荧光),该材料购自倍思乐(中国天津)。

3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)、邻苯二甲酸、硝酸镉、氢氟酸、氢氧化钠、腐殖酸(HA)、无水乙醇及盐酸均采购自麦克林(中国上海)。实验用水相溶剂采用超纯水配制。

2.2. MOF 的制备

MOFs 的合成参照 Férey G 的方法[6]:准确称取 1.1620 g 对苯二甲酸(H₂BDC)与 2.8000 g 九水合硝酸铬(Cr(NO₃)₃·9H₂O)置于 50 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中。依次加入 0.122 mL 40%氢氟酸(HF)、33.6 mL 超纯水及 2 mL APTMS 溶液。超声处理后,混合液在 220℃下进行 8 小时水热反应。反应产物经离心分离后,于 80℃乙醇溶液中回流 5 小时。冷却后再次离心,并于 60℃下用 30 mM 氟化铵溶液回流处理,随后用 60℃超纯水洗涤 5 次以去除残留氟化铵。所得深绿色样品经-35℃冷冻干燥 48 小时后,采用玛瑙研钵研磨成粉末。

2.3. 表征分析

使用 X 射线粉末衍射仪(XRD,日本 Ultime IV 型)测定样品晶体结构。通过扫描电子显微镜(SEM,德国 SUPRA 55 Sapphire 型)观察干燥样品的表面形貌与微观结构。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国 Nicolet Is10 型)表征 NH₂-MIL-101(Cr)的功能基团。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS,德国 51-XXM1004 型)分析样品化学组成。全自动比表面及孔隙度分析仪(BET,美国 ASAP 2460 型)用于测定材料比表面积与孔径分布。通过 Zeta 电位仪(中国 Nano-ZS 型)测定 MIL-101(Cr)、NH₂-MIL-101(Cr)及 PS NPs 的 Zeta 电位。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES/MS,美国 Agilent 7700 型)检测环境水样中多种离子

浓度及 MOFs 中 Cr^{3+} 的溶出量。

2.4. 荧光聚苯乙烯纳米塑料的浓度标准曲线

取原样 PS NPs 溶液，配制 100 ml 标准浓度为 0 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L 的 PS NPs 溶液。然后使用 PS NPs 标准溶液清洗石英比色皿两次。将准备好的 PS NPs 标准溶液置于荧光分光光度计中进行测量。设置荧光分光光度计的扫描类型为光度法，带宽为 5 nm，PMT 电压设置为 700 V，固定激发波长为 488 nm，发射波长为 518 nm。按照浓度从低到高的顺序对 PS NPs 进行光度测量，并绘制荧光强度与 PS NPs 标准溶液浓度的标准曲线。标准曲线将作为定量后续样品中 PS NPs 浓度的参考。标准曲线如图 1 所示。

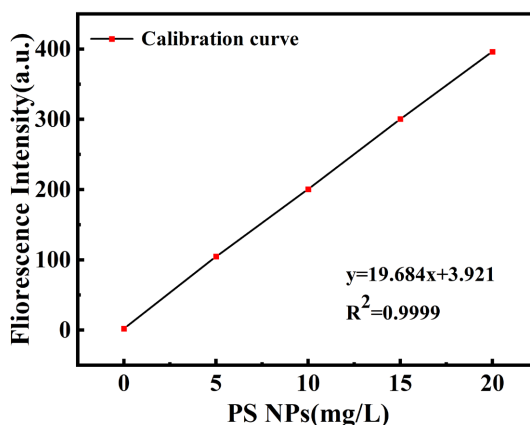


Figure 1. PS NPs standard solution concentration and fluorescence intensity of the standard curve
图 1. PS NPs 标准溶液浓度与荧光强度标准曲线

2.5. 吸附实验

制备完成的复合材料通过批次吸附实验评估其对 PS NPs 的吸附性能。将不同剂量的 $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$ 与 20 mg/L PS NPs 溶液混合，在 35℃、150 rpm 振荡条件下进行 120 min 吸附反应。离心后取上清液，使用荧光分光光度计(中国上海 930 F 型，标准曲线见图 S1)测定 PS NPs 浓度。

实验系统考察了浓度、温度、pH 值及时间等反应参数的影响，通过单因素试验确保可比性。吸附动力学实验设定特定时间间隔(0, 60, 120, 180, 240, 300 min)取样分析。等温吸附研究在 298~338 K 温度梯度下进行，PS NPs 浓度梯度为 5~25 mg/L。同时探究弱酸性与弱碱性环境(pH = 6~8)的影响。 $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$ 的去除能力(q_e)与去除效率(R)通过以下公式计算[7]:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (1)$$

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

其中， C_0 和 C_e 分别表示初始浓度和平衡浓度(mg/L)， V 表示悬浮液的体积(mL)， m 表示气凝胶的质量(mg)， R 为去除效率(%), q_e 表示吸附容量(mg/g)。

2.6. $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$ 中 Cr^{3+} 的浸出实验

取 0.2 g 的 $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$ 加入 100 mL 超纯水中，并在 25℃ 和 35℃ 温度下的水浴搅拌 2 小时。随后，通过离心收集上清液，并采用 0.45 μm 孔径的滤膜进行过滤。接着，使用电感耦合等离子体发射光谱仪分析 $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$ 在水中浸出的 Cr^{3+} 的浓度。

3. 结果与讨论

3.1. MIL-101(Cr)、NH₂-MIL-101(Cr)和 PS NPs 的表征

扫描电子显微镜(SEM)图像显示了 MIL-101(Cr)和 NH₂-MIL-101(Cr)的形态, 如图 2(A), 图 2(B), 图 2(D), 图 2(E)所示。从 SEM 图像可以看出, MIL-101(Cr)的形态相对纤薄且均匀, 颗粒分散。而 NH₂-MIL-101(Cr)则呈现粗糙且多孔的表面, 这使得其比 MIL-101(Cr)更有利于吸附过程。

MIL-101(Cr)和 NH₂-MIL-101(Cr)的氮气吸附-脱附等温线图 2(C)以及颗粒分布曲线图 2(F)进行了分析。由于这两种材料的等温线中都存在滞后回路, 推测它们的吸附-脱附等温线属于 IV 型曲线, 根据 IUPAC 分类法, MIL-101(Cr)表现出明显的饱和吸附平台, 且接近 H2(a)型滞后回路特征, 表明其孔径分布较为均匀。相比之下, NH₂-MIL-101(Cr)未出现显著的吸附平台, 接近 H3 型滞后回路, 表明其孔结构较不规则。通过表 1 中的孔体积和比表面积计算结果可以看出, 尽管 NH₂-MIL-101(Cr)的孔体积和比表面积小于 MIL-101(Cr), 但其孔结构更为多样化。在 APTMS 改性过程中, Si-(CH₂CH₃)₃-NH₂ 的修饰导致其硅烷基团与 Cr 金属节点的配位水分子发生反应, 形成稳定的 Si-O-Cr 键(如图 4 所示), 该过程将其中的乙基基团引入到孔道内壁, 占据孔道空间, 从而导致孔径缩小。同时, 由于乙基的疏水性阻碍了孔道内吸附过程, 进一步降低比表面积。乙基的三维空间位阻效应显著改变了孔道的几何结构, 部分填充了孔道体积导致整体孔体积和比表面积的减少。此外, 氨基通过氢键和配位作用与框架相互作用, 进一步加剧孔道的局部致密化。可以注意到, NH₂-MIL-101(Cr)的孔径增大, 这是由于 Si-(CH₂CH₃)₃-NH₂ 的空间屏障效应所致。此外, 在有机功能基团的支持下, 且在干燥条件下, 毛细作用保持了孔宽度不变, 导致其孔径约为 MIL-101(Cr)的三倍[8]。

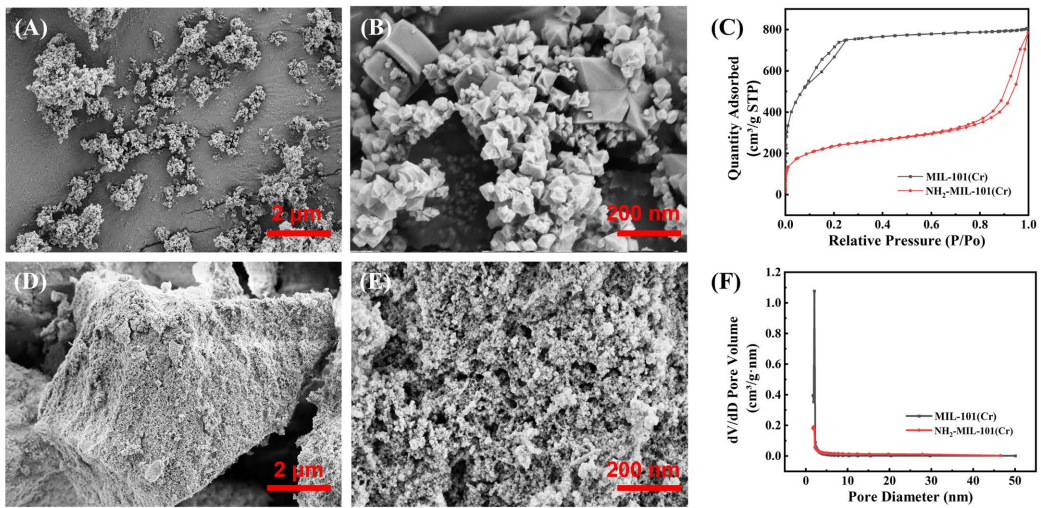


Figure 2. SEM of MIL-101(Cr) (A, B) and NH₂-MIL-101(Cr) (D, E). The N₂ adsorption-desorption isotherms (C) and pore distribution curves (F) for MIL-101(Cr) and NH₂-MIL-101(Cr)

图 2. MIL-101(Cr)的 SEM 图像(A, B)和 NH₂-MIL-101(Cr)的 SEM 图像(D, E); MIL-101(Cr)和 NH₂-MIL-101(Cr)的氮气吸附-脱附等温线(C)和孔分布曲线(F)

Table 1. The physical properties of MIL-101(Cr) and NH₂-MIL-101(Cr)

表 1. MIL-101(Cr)和 NH₂-MIL-101(Cr)的物理性质

Material	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
MIL-101(Cr)	2.59 × 10 ³	1.25	1.92
NH ₂ -MIL-101(Cr)	8.42 × 10 ²	1.22	5.77

使用 Zeta 电位分析仪进行了电位测量,以研究 MOFs 和纳米聚苯乙烯颗粒在水相中的电荷和分散状态。图 3 展示了这两种材料及 PS NPs 在不同 pH 溶液中的 Zeta 电位。将两种材料浸泡在不同 pH 的溶液中,结果显示其表面均为正电荷。然而, $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 比 MIL-101(Cr) 表现出更强的表面电荷,这可能是由于 $-\text{NH}_2$ 的存在,从而增强了其对 PS NPs 的吸附能力。

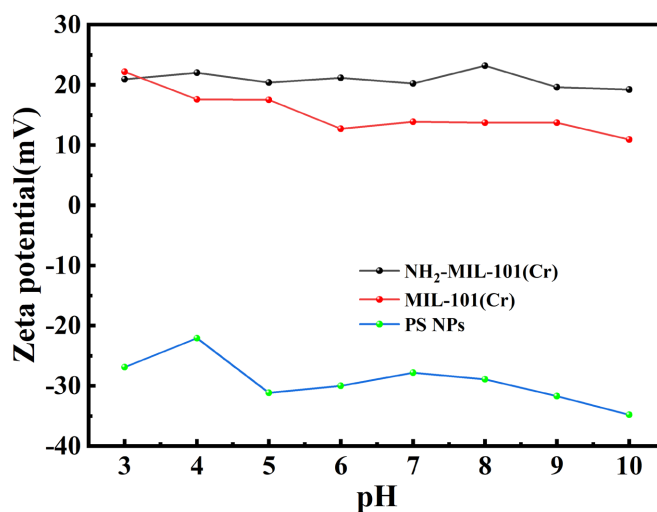


Figure 3. Zeta bitmaps of MIL-101(Cr), $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ and PS NPs
图 3. MIL-101(Cr)、 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 和 PS NPs 的 Zeta 电位图

通过 FTIR 光谱对两种材料的功能基团进行了鉴定,如图 4(A)所示。光谱显示,在 3439 cm^{-1} 附近有一个特征峰,归因于两种材料的 N-H 基团。同样, 1624 cm^{-1} 、 1507 cm^{-1} 和 1398 cm^{-1} 的峰分别表示 C=O、C-H 和 C-O 基团。在 1018 cm^{-1} 和 593 cm^{-1} 的峰与 O-Cr-O 键的连接振动有关。对于 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$,在 1690 cm^{-1} 和 1111 cm^{-1} 附近的信号与 $-\text{NH}_2$ 的对称伸缩振动及 C-N 功能基团有关。此外, 1760 cm^{-1} 附近缺乏强吸收峰,表明 $-\text{COOH}$ 与 Cr^{3+} 在 MOF 结构中形成了配位。同时也研究了 PS NPs 和 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 在吸附反应中的吸附效果,如图 5 所示。PS NPs 的特征显示出一个单一的吸收峰,约在 700 cm^{-1} 附近,归因于苯环的特征吸收峰。 1450 cm^{-1} 、 1492 cm^{-1} 以及 1601 cm^{-1} 附近的吸收峰代表苯环骨架的振动。此外, 2920 cm^{-1} 和 3025 cm^{-1} 的吸收信号主要与脂肪分子中 C-H 键的伸长有关, 3428 cm^{-1} 的信号与 $-\text{OH}$ 的存在有关[9]。然而,在 PS NPs 被 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 吸附处理后,出现与 PS NPs 相同的吸收峰(700 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 3025 cm^{-1} 以及 3428 cm^{-1}),确认了 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 对 PS NPs 的优异吸附行为。进一步研究表明,在 $3300\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的吸收峰主要涉及 $-\text{OH}$ 的振动。引起这些羟基振动的主要原因来自 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 中的 $-\text{NH}_2$ 与 PS NPs 中的 $-\text{OH}$ 之间的相互作用。因此, $-\text{NH}_2$ 的引入增强了 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 对 PS NPs 的吸附反应。

通过 X 射线衍射(XRD)分析所制备材料的晶体结构,如图 4(B)所示。该图表明两种材料之间存在显著差异。 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 的图谱显示了与(111)和(20)晶面相关的衍射信号,这些信号归因于氮(N)元素,确认了 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 的成功制备。通过对两种材料进行宽扫描 XPS 研究,确定了 MIL-101(Cr)的氨基改性效果,如图 4(C)所示。观察到这两种材料主要由氧(O)、铬(Cr)、碳(C)和氟(F)等化学元素组成。因此,对 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 中的氮元素进行了进一步分析图 4(D)。该谱图中的显著 N1s 峰表明该材料富含氮离子。位于 $401.08\text{ eV}(4f_{7/2})$ 、 $399.32\text{ eV}(4f_{7/2})$ 和 $398.30\text{ eV}(4f_{5/2})$ 的峰分别对应于 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 N-C 功能团[10]。

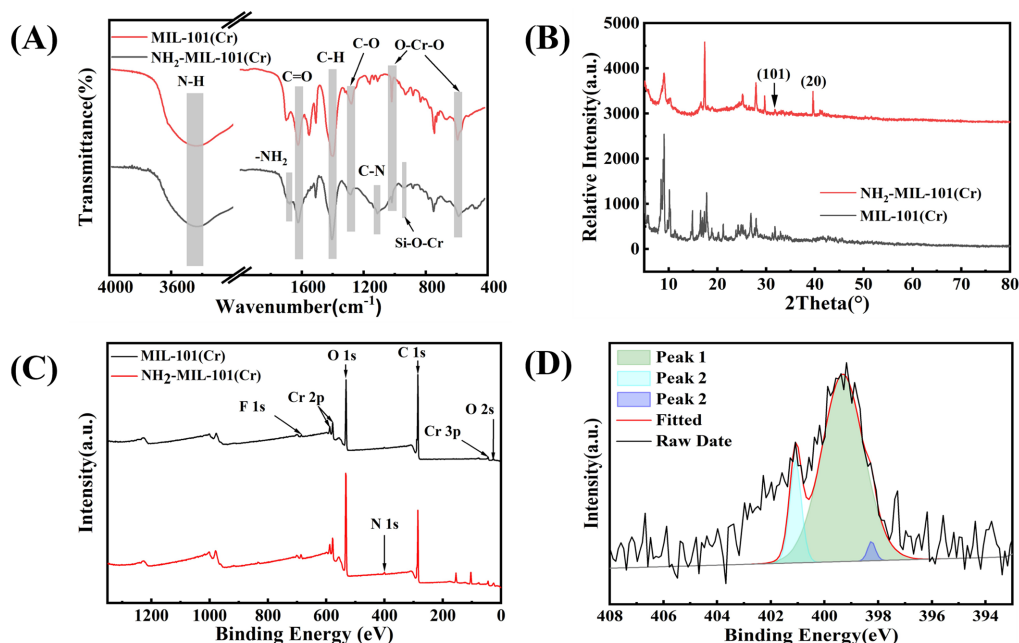


Figure 4. Detection diagram of MIL-101 and NH₂-MIL-101(Cr): (A) FTIR; (B) XRD; (C) XPS; (D) the wide-scan XPS of the N 4f element in NH₂-MIL-101(Cr)

图 4. MIL-101 和 NH₂-MIL-101(Cr)的检测图: (A) FTIR; (B) XRD; (C) XPS; (D) NH₂-MIL-101(Cr)中 N 4f 元素的宽扫描 XPS

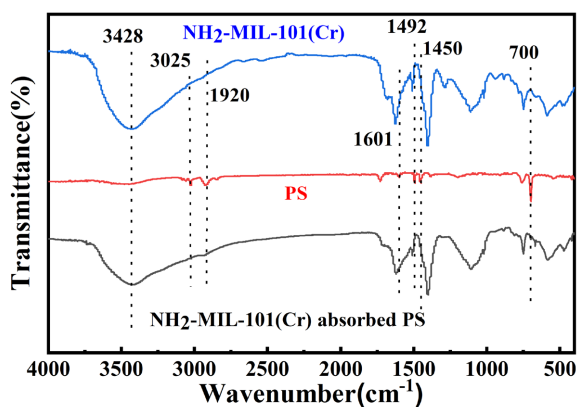


Figure 5. FTIR spectra of PS NPs and NH₂-MIL-101 (Cr) during adsorption process

图 5. PS NPs 和 NH₂-MIL-101(Cr)在吸附过程中的 FTIR 光谱

3.2. 吸附性能的检测

(1) NH₂-MIL-101(Cr)含量对 PS NPs 吸附的影响

通过对比实验,考察了 NH₂-MIL-101(Cr)对 PS NPs 吸附的影响。添加量从 0.05~0.25 g/L,测试对象为 MIL-101(Cr)和 NH₂-MIL-101(Cr),如图 6 所示。研究表明,PS NPs 的吸附性能与 MOFs 的用量有关,且 NH₂-MIL-101(Cr)的吸附性能优于 MIL-101(Cr),这是因为 NH₂-MIL-101(Cr)提供了更多的吸附位点。然而,当污染物的饱和点低于复合材料提供的活性位点时,PS NPs 的去除效果改善较小。在吸附平衡时,最高的 PS NPs 去除效率为 97.5%,此时复合材料浓度为 0.2 g/L。在效率与成本效益之间取得平衡的前提下,选择 0.2 g/L 的 NH₂-MIL-101(Cr)作为测试物质。

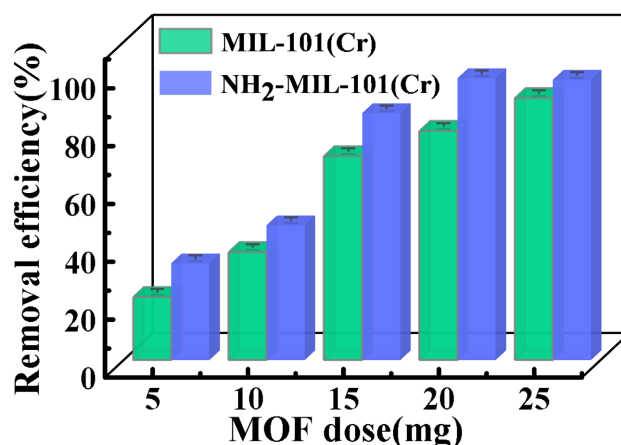


Figure 6. The removal efficiency of PS NPs at various dosages of NH₂-MIL-101(Cr)
图 6. 不同剂量的 NH₂-MIL-101(Cr)对 PS NPs 去除效率的影响

(2) pH 对吸附的影响

研究 pH 对吸附的影响为有机金属框架在不同环境条件下的适应性提供了宝贵的见解。Zeta 电位图 图 7(A)表明, 铬有机金属框架具有显著的正电荷, 而 PS NPs 则表现出较强的负电性。两者对 pH 变化的敏感性较低, 表明 pH 对吸附过程的影响有限。考虑到饮用水通常处于弱酸性至弱碱性范围, 因此选择了 pH 范围为 6.0 至 8.0。图 7(B)展示了 NH₂-MIL-101(Cr)在该 pH 范围内的去除率变化。随着 pH 的升高, 溶液中的可用 H⁺减少, 但 NH₂-MIL-101(Cr)表面-NH³⁺区域的变化保持在最低水平。因此, 数据表明随着 pH 的升高, 表面-NH³⁺基团的存在不会减少, 吸附能力保持不变。令人惊讶的是, NH₂-MIL-101(Cr)在酸性或碱性环境中均表现出优异的吸附能力, 显著扩展了其适用性。

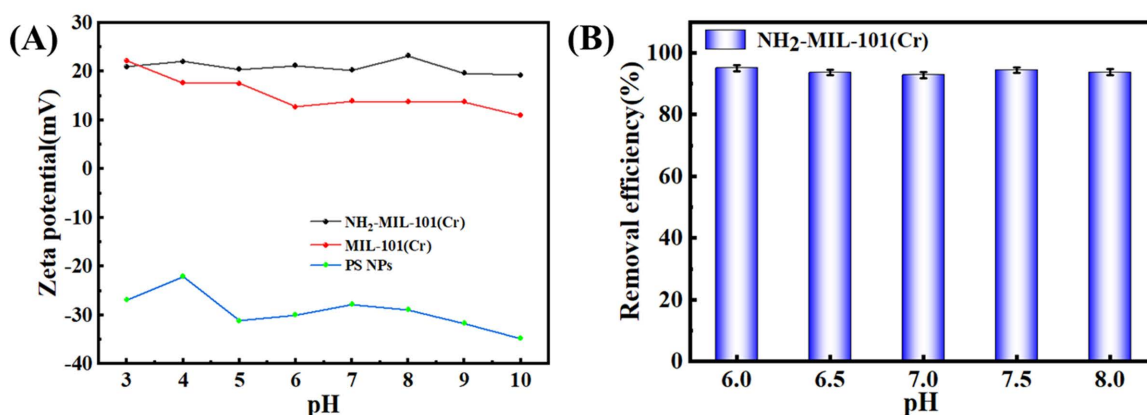


Figure 7. (A) Zeta bitmaps of MIL-101(Cr), NH₂-MIL-101(Cr) and PS NPs, (B) Removal efficiency of NH₂-MIL-101(Cr) adsorbed PS NPs under different pH

图 7. (A) MIL-101(Cr)、NH₂-MIL-101(Cr)和 PS NPs 的 Zeta 电位图, (B) NH₂-MIL-101(Cr)吸附 PS NPs 在不同 pH 的去除率

(3) 存储时间对吸附性能的影响

除了研究吸附时间外, 该研究还考察了存储时间对吸附效果的影响。研究比较了存储时间为 0, 0.5, 1, 1.5 和 2 小时的情况。图 8 展示了存储时间与去除效率之间的关系, 结果显示去除效率的变化极小, 曲线几乎保持不变。由此可以得出结论, 存储时间对 PS NPs 的去除效率没有显著影响。

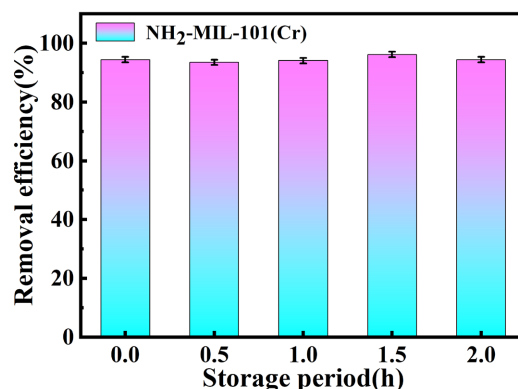


Figure 8. Removal efficiency of NH₂-MIL-101(Cr) adsorbed PS NPs under different storage time
图 8. NH₂-MIL-101(Cr)吸附 PS NPs 在不同储存时间下的去除效率

(4) 离子类型和腐殖酸(HA)对吸附的影响

金属有机框架(MOFs)对聚苯乙烯纳米颗粒(PS NPs)的吸附效率可能受到环境中各种离子和天然有机物质(NOM)的影响。随后,评估了离子类型对 NH₂-MIL-101(Cr)吸附的影响,实验溶液中包含浓度为 5 mM 的 Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺ 和 Ca²⁺。如图 9(A)所示,阳离子和阴离子对 MOFs 的吸附效率均显示出轻微影响。阳离子和阴离子的去除率分别低于 4.4%和 5.8%。由于电荷密度较低, PO₄³⁻, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 对吸附的影响小于 Cl⁻ 和 HCO₃⁻。此外, PO₄³⁻ 和 HCO₃⁻ 作为缓冲剂调节溶液的 pH 值。公式(4~7)解释了在 5 mM 浓度下, PO₄³⁻ 和 HCO₃⁻ 发生水解反应,导致 pH 值分别上升至 11.62 和 10.98。阳离子 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 不影响水的酸碱度,但公式(8)表明 NH₄⁺ 的水解反应是可逆的,使其溶液呈现弱碱性。总体而言,离子对吸附的阻碍作用相对较弱,主要是由于水溶液中离子的竞争,导致静电屏蔽效应有限。

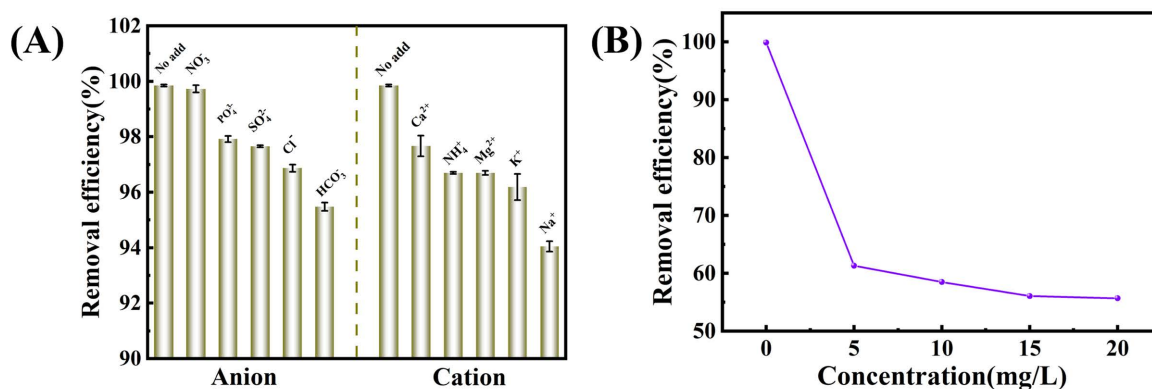


Figure 9. (A) The influence of ion type (5 mM) and (B) HA on the removal of PS NPs
图 9. (A) 离子类型(5 mM)对 PS NPs 去除的影响; (B) 腐殖酸(HA)对 PS NPs 去除的影响

腐殖酸(HA)是常见的天然有机物(NOM)类型之一,通常用于研究有机物对吸附行为的影响。图 9(B)展示了不同浓度的腐殖酸对 NH₂-MIL-101(Cr)吸附特性的影响。如图所示,在 5 mg/L 的腐殖酸浓度下,使用 NH₂-MIL-101(Cr)去除 PS NPs 的效率迅速下降至 61.3%。这一现象主要归因于腐殖酸与 NH₂-MIL-101(Cr)之间的静电作用和氢键吸附,最终导致 PS NPs 的吸附效率下降。此外,腐殖酸还会产生强烈的空间位阻作用,与纳米粒子竞争活性位点,在吸附过程中占据了更多的活性位点,从而抑制了 PS NPs 的吸附。

(5) 吸附动力学

为了评估复合材料的去除能力,平衡时间是一个关键点。图 10(A)显示了快速的初始反应,大约 57.6% 的 PS NPs 在 60 分钟内被吸附。在 120 分钟时,吸附速率略有下降,此时 93.1% 的 PS NPs 被吸附。尽管 NH₂-MIL-101(Cr)在初期为 PS NPs 提供了大量的活性位点,但显然在 120 分钟后,反应速率减慢,直到接近平衡。为了更好地理解吸附过程,通过拟合伪一级动力学模型(方程(9))和伪二级动力学模型(方程(10))进行了分析,如下所示[11]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \tag{8}$$

$$q_t = q_e - q_e / (1 + k_2 q_e t) \tag{9}$$

在给定的方程中, q_e 表示平衡时的吸附容量(mg/g),而 q_t 表示在任意时间 t 时吸附的污染物量(mg/g)。伪一级和伪二级吸附模型的动力学方程分别由 k_1 (min⁻¹)和 k_2 (g/(mg·min))表示。通过线性图的斜率和截距,可以计算出动力学常数 k_1 和 k_2 。

通过对 PS NPs 在 NH₂-MIL-101(Cr)上的吸附动力学研究,发现吸附时间的变化对 PS NPs 的吸附能力有一定影响,如图 10(B)和表 2 所示。拟合数据结果表明,准二级动力学模型的 R² 值高于准一级动力学模型。这表明 NH₂-MIL-101(Cr)的吸附反应与反应时间以及 MOFs 材料界面活性位点的分布等因素密切相关。

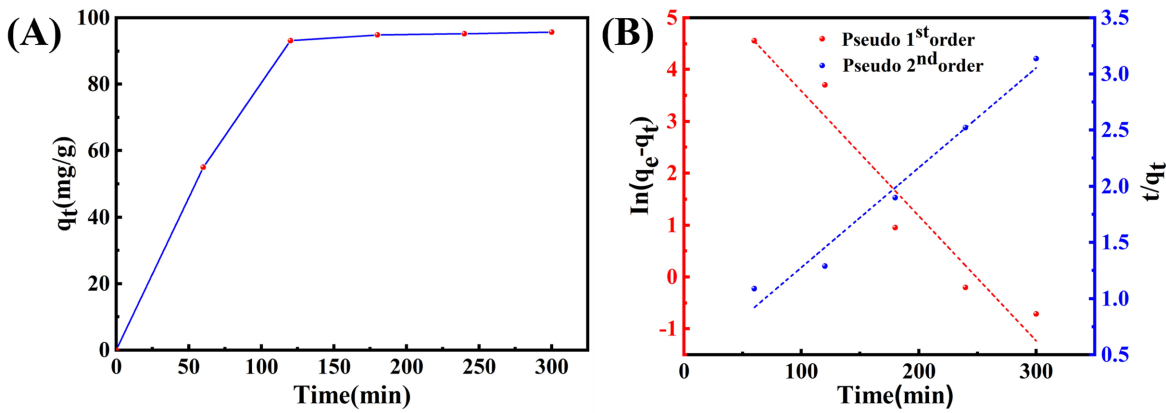


Figure 10. (A) The influence of time for PS NPs removal performance; (B) The pseudo-first and pseudo-second order kinetic models for PS NPs adsorption by 0.20 g/L NH₂-MIL-101(Cr)

图 10. (A) 对 PS NPs 吸附容量随时间的影响; (B) 0.20 g/L NH₂-MIL-101(Cr)对 PS NPs 吸附的伪一级和伪二级动力学模型

Table 2. Adsorption kinetic parameters of PS NPs on NH₂-MIL-101(Cr) obtained by fitting pseudo-first order and pseudo-second-order kinetic models

表 2. 通过拟合伪一级动力学模型和伪二级动力学模型得到的 PS NPs 在 NH₂-MIL-101(Cr)上的吸附动力学参数

伪一级动力学模型			伪二级动力学模型		
K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g/(mg·min))	q_e (mg/g)	R^2
2.4×10^{-2}	94.44	0.9217	2.0×10^{-4}	112.61	0.9678

(6) 吸附等温线和热力学

在 25℃、35℃、45℃、55℃和 65℃的不同温度下, 评估了 NH₂-MIL-101(Cr)对不同初始浓度的 PS NPs 的吸附性能。根据这些实验获得的数据, 采用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行了拟合, 以确定最大吸附容量和相关参数。以下是 Langmuir 和 Freundlich 拟合模型的公式[12]:

$$q_e = Q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (10)$$

$$q_e = K_F C_e^n \quad (11)$$

在这些方程中, C_e 表示吸附质的平衡浓度(mg/L), q_e 表示平衡吸附容量(mg/g), $Q_{\max}$ 表示根据 Langmuir 模型计算的最大吸附能力(mg/g), 其中 K_L (L/mg)、 K_F ((mg/g) (L/mg)^{1/n})和 n 分别是 Langmuir 和 Freundlich 模型的等温常数。

为了更有效地理解 PS NPs 吸附到 NH₂-MIL-101(Cr)上的吸附机制, 选择了两种等温模型图 11(A), 如表 3 所示。显示了相应的数据。测试结果与 Langmuir 模型高度契合($R^2 = 0.95\sim 0.99$), 表明随着温度的升高, 吸附效率增加, 并且该物质的吸附位点上发生了吸附。该材料在 25℃、35℃、45℃、55℃和 65℃ 下的最大吸附值分别为 165.19、186.49、188.80、255.77 和 508.39 mg/g, 与实验结果相似。

Table 3. The adsorption isotherm coefficients of PS NPs on NH₂-MIL-101(Cr) determined by fitting the Langmuir and Freundlich models

表 3. 通过拟合 Langmuir 和 Freundlich 模型确定的 PS NPs 在 NH₂-MIL-101(Cr)上的吸附等温线系数

Temperature (K)	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F ((mg/g) (L/mg) ^{1/n})	n	R^2
298	165.185	0.0098	0.987	4.736	0.796	0.925
308	186.492	0.0189	0.961	6.391	0.732	0.982
318	188.799	0.0204	0.937	8.270	0.717	0.932
328	255.770	0.0269	0.962	6.875	0.791	0.947
338	508.393	0.0311	0.951	5.765	0.890	0.946

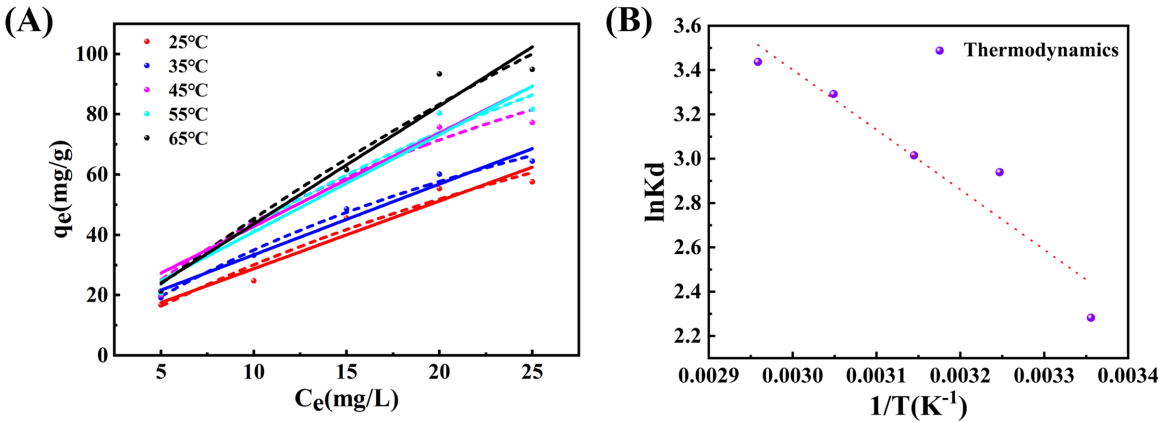


Figure 11. (A) The Langmuir (Dashed line) and Freundlich (Solid line) isotherm models for the PS NPs adsorption by 0.20 g/L NH₂-MIL-101(Cr) at various starting concentrations (0.005~0.025 g/L). (B) The adsorption thermodynamic models of NH₂-MIL-101(Cr)

图 11. (A) 在不同初始浓度(0.005~0.025 g/L)下, 0.20 g/L NH₂-MIL-101(Cr)对 PS NPs 的吸附的 Langmuir(虚线)和 Freundlich(实线)等温吸附模型。(B) NH₂-MIL-101(Cr)的吸附热力学模型

基于此, 通过建立纳米粒子和 NH₂-MIL-101(Cr)的热力学吸附模型, 我们可以揭示它们之间的相互作用

用机制[13]:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \tag{12}$$

$$K_d = K_L \times 1000 \tag{13}$$

$$\ln K_d = (\Delta ST - \Delta H)/RT \tag{14}$$

其中， ΔG 代表吉布斯自由能(kJ/mol)， R 代表通用气体常数(8.314 J/(K·mol))， T 代表绝对温度(K)， K_d 代表吸附平衡常数(L/g)， K_L 代表拟合的弗伦德利希吸附等温线常数(L/mg)， ΔS 代表吸附熵变化(J/(K·mol))， ΔH 代表吸附焓变(kJ/mol)。

通过使用公式(13~15)计算不同温度下的 ΔG 和 ΔH 值，如表 4 和图 11(B)所示。所有的 ΔG 数据均为正值，表明吸附过程具有自发性。同时，正值的 ΔH 数据(19.36 kJ/mol)表明该过程为吸热反应。这些热力学参数为揭示不同温度条件下吸附过程的能量变化和动力学特征提供了重要依据。

Table 4. The thermodynamic parameters for deposition PS NPs on NH₂-MIL-101(Cr)

表 4. PS NPs 吸附在 NH₂-MIL-101(Cr)上的热力学参数

Thermodynamic parameters				
Temperature (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	ΔH (kJ/mol)	R^2
298	-5.655	95.78	22.50	0.910
308	-7.526			
318	-7.973			
328	-8.978			
338	-9.659			

(7) NH₂-MIL-101(Cr)累积吸附性能测试

通过多次循环实验评估 NH₂-MIL-101(Cr)对 PS 的吸附效率。在该实验中，将 4 mg NH₂-MIL-101(Cr)与 20 mg/L 的 PS NPs 悬浮液混合，在 35℃ 水浴中振荡 2 小时，然后通过离心收集吸附的 NH₂-MIL-101(Cr)。随后，将其重新加入 20 mg/L 的 NP 悬浮液中进行吸附实验，重复进行 5 个循环。图 12 显示，经过多次循环测试后，NH₂-MIL-101(Cr)对 PS NPs 的去除效率呈下降趋势。在五个循环后，去除效率约为 65%。同时，NH₂-MIL-101(Cr)表面吸附的 PS NPs 含量曲线显示出增加趋势，逐渐趋于平稳。上述研究结果为 NH₂-MIL-101(Cr)在环境中的应用提供了新的见解。

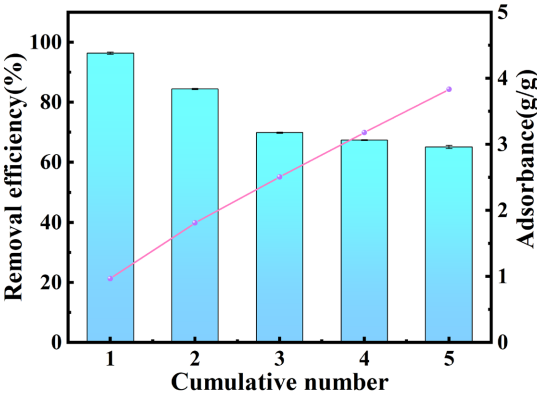


Figure 12. Cumulative adsorption performance for NH₂-MIL-101(Cr)

图 12. NH₂-MIL-101(Cr)的累积吸附性能

3.3. NH₂-MIL-101(Cr)在水中的 Cr³⁺浸出实验

表 5 展示了在不同温度下, 铬离子从 NH₂-MIL-101(Cr)中的浸出行为, 结果表明随着温度的升高, 铬离子的浸出量逐渐增加。这个趋势表明, 较高的温度促进了铬离子的释放。在 25℃时, 浸出量最低, 而在 35℃时浸出量显著增加。这个现象可能与温度对 NH₂-MIL-101(Cr)稳定性和解吸过程的影响有关, 因为较高的温度可能加速铬离子的解吸, 并促进其从固体结构迁移到溶液中。作为一种金属有机框架, NH₂-MIL-101(Cr)的吸附性能对环境条件非常敏感。温度的升高可能导致结构发生变化, 例如晶体框架的部分解体或孔隙的扩展, 从而促进铬离子的释放。此外, 高温还可能加快溶液中离子的扩散速率。然而, 本研究在 35℃下进行吸附实验。根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006), 饮用水中总铬的最大允许浓度为 ≤ 0.05 mg/L (50 μ g/L), 实验数据显示铬离子浓度保持在 15 μ g/L 以下, 符合这一标准。综上所述, 研究结果突显了温度对 NH₂-MIL-101(Cr)中铬离子浸出的显著影响, 反映了材料性能与环境因素之间的相互作用。这些数据为进一步优化 NH₂-MIL-101(Cr)在水处理及相关领域中的应用提供了宝贵的支持。

Table 5. Cr³⁺ dissolution concentration at 25°C and 35°C

表 5. 25℃和 35℃下 Cr³⁺浸入水中的浓度

Temperatur (°C)	Cr ³⁺ Concentration C ₁ (ug/L)	Cr ³⁺ Concentration C ₂ (ug/L)	Cr ³⁺ Concentration C ₃ (ug/L)	Average (ug/L)
25	12.54	12.704	12.627	12.624
35	13.998	14.225	14.617	14.280

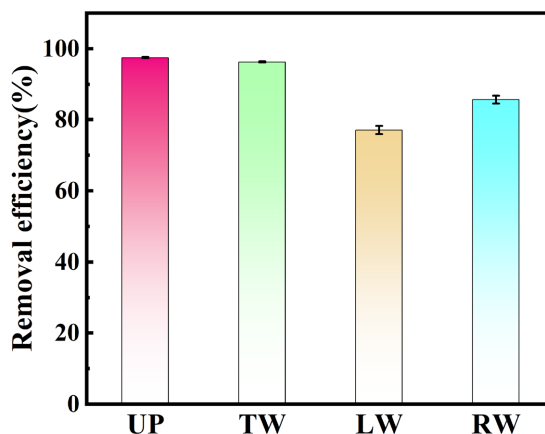


Figure 13. NH₂-MIL-101(Cr)对复杂水质中 PS NPs 的去除效率

图 13. NH₂-MIL-101(Cr) removal efficiency of PS NPs for complex water substrates

3.4. 复杂水质中的 PS NPs 吸附效果

自然有机物(NOM)与 PS NPs 相互竞争, 并且可以通过静电作用与 NH₂-MIL-101(Cr)结合。二价阳离子与 PS NPs 以及 NOM 之间的复杂桥接作用导致系统的电荷和稳定性下降, 吸附能力减弱; 同时水中存在的阴离子如 HCO₃⁻ 和 Cl⁻ 等与 PS NPs 存在竞争 MOF 吸附位点的现象, 以及氨基质子化后与阴离子结合降低了材料的吸附能力, 故而导致 NH₂-MIL-101(Cr)对环境水的吸附能力减弱。与超纯水相比, 自来水中的 NH₂-MIL-101(Cr)和 PS NPs 的绝对电位变化较小, 而湖泊水和河源水中在单变量条件下研究了吸附的影响后, 进行了四种典型水体的吸附实验: 超纯水(UW)、自来水(TW)、湖泊水(LW)和河源水(RW), 以评估 NH₂-MIL-101(Cr)在复杂水质中的吸附能力(见图 13)。根据改性 MOF 和 PS NPs 在复杂水质中的

Zeta 电位和大小(见表 6)，结果显示，NH₂-MIL-101(Cr)对 PS NPs 的去除率为：自来水(98.3%) > 河源水(85.7%) > 湖泊水(77.1%)。根据以往的经验，即使超纯水 UW 的 pH 值低于这些溶液，NH₂-MIL-101(Cr)的去除率也不应低于 90.0%。以上结果表明，水的 pH 不是吸附的主要障碍，化学成分才是。根据 pH 影响实验，NH₂-MIL-101(Cr)的去除效率在 pH 增加时未表现出显著变化，并且始终保持在 90.0%以上。结果表明，吸附的主要障碍不依赖于 pH，而可能与水的化学成分有关。通过对水质中的离子浓度测试(见表 7)，发现湖泊水的阳离子含量显著较高。此外，的电位值呈下降趋势，其中湖泊水的绝对值降幅最大。这最终减少了静电效应。总的来说，由于 MOFs 具有较高的比表面积和吸附位点，NH₂-MIL-101(Cr)在真实复杂水环境中仍能有效去除 PS NPs。

Table 6. The Zeta potential and size of modified-MOF and PS NPs in the various kinds of water solutions
表 6. 各种水溶液中修饰的金属有机框架(MOF)和 PS 纳米粒子的 Zeta 电位和粒径

		Ultrapure Water	Tap Water	Lake Water	River Water
Zeta potential	NH ₂ -MIL-101 (Cr)	8.43	11.5	2.5	3.68
	PS NPs	-29.80	-21.50	-15.60	-17.70
	PS NPs+NH ₂ -MIL-101(Cr)	3.75	0.75	-8.45	-12.70
Size (nm)	PS NPs	82.15	87.07	103.93	102.83

Table 7. The chemical composition of the various kinds of water solutions utilized in the studies.
表 7. 研究中复杂水质的化学成分。

	Tap Water	Lake Water	River Water
pH	6.75	6.89	7.16
Na ⁺ (mg/L)	4.00	4.87	5.81
Mg ²⁺ (mg/L)	2.07	5.65	4.81
K ⁺ (mg/L)	2.32	7.34	4.00

4. 结论

本研究采用氨基改性方法制备了一种基于铬的金属有机框架(MOF)，证明其是有效的吸附剂，可从水溶液中去除纳米颗粒。经过 APTMS 改性后，NH₂-MIL-101(Cr)对 PS 纳米颗粒表现出较强的吸附能力，相较于未改性 MIL-101(Cr)，其吸附性能更优。在 25℃、35℃、45℃、55℃和 65℃下，NH₂-MIL-101(Cr)的最大吸附容量分别为 165.19、186.49、188.80、255.77 和 508.39 mg/g。此外，其去除纳米颗粒的性能优于其他材料。热力学和动力学分析表明，该吸附过程为自发的吸热化学反应，温度有助于反应的进行。此外，NH₂-MIL-101(Cr)对不同水 pH 值具有良好的适应性。在 pH 值为 6.0 到 8.0 之间时，其去除效率可达到 90.0%。进一步研究发现，竞争离子的存在虽会限制吸附过程，但影响较小。然而，天然有机物(NOM)不仅占据 MOF 表面的活性位点，还影响 NH₂-MIL-101(Cr)和 PS 纳米颗粒的电势，从而影响它们在水体中的去除效果。因此，湖水(LW)的水质在一定程度上影响 NH₂-MIL-101(Cr)的吸附能力。浸出实验表明，随着温度升高，NH₂-MIL-101(Cr)中铬离子的浸出量增加，但浸出量仍低于饮用水标准规定的数值。这一发现对有效水处理材料的开发具有重要意义。重要的是，材料在较广泛的 pH 范围内表现出适用性，并带有较高的电荷。总体而言，NH₂-MIL-101(Cr)作为吸附负电荷纳米颗粒的材料展现出潜力，预示着在水处理中的应用前景。

基金项目

本研究受到广西民族大学校级引进人才科研启动项目(2022GXUNXSHQN03), 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2025KY0216)。

参考文献

- [1] Golwala, H., Zhang, X., Iskander, S.M. and Smith, A.L. (2021) Solid Waste: An Overlooked Source of Microplastics to the Environment. *Science of the Total Environment*, **769**, Article ID: 144581. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144581>
- [2] Tuuri, E.M. and Leterme, S.C. (2023) How Plastic Debris and Associated Chemicals Impact the Marine Food Web: A Review. *Environmental Pollution*, **321**, Article ID: 121156. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121156>
- [3] Obaid, M., Alsadun, N., Shekhah, O., Almahfoodh, S., Zhou, S., Ghaffour, N., *et al.* (2023) Deployment of Superhydrophilic and Super-Antifouling Cr-Soc-MOF-1-Based Membrane for Ultrafast Separation of Stabilized Oil-in-Water Emulsions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 31067-31076. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c05285>
- [4] Lee, Y., Yu, K., Ravi, S. and Ahn, W. (2018) Selective Adsorption of Rare Earth Elements over Functionalized Cr-MIL-101. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 23918-23927. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b07130>
- [5] Mohana, A.A., Rahman, M., Sarker, S.K., Haque, N., Gao, L. and Pramanik, B.K. (2022) Nano/microplastics: Fragmentation, Interaction with Co-Existing Pollutants and Their Removal from Wastewater Using MEMBRANE Processes. *Chemosphere*, **309**, Article ID: 136682. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136682>
- [6] Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., *et al.* (2005) A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science*, **309**, 2040-2042. <https://doi.org/10.1126/science.1116275>
- [7] Ji, X., Liu, Y., Gao, Z., Lin, H., Xu, X., Zhang, Y., *et al.* (2024) Efficiency and Mechanism of Adsorption for Imidacloprid Removal from Water by Fe-Mg Co-Modified Water Hyacinth-Based Biochar: Batch Adsorption, Fixed-Bed Adsorption, and DFT Calculation. *Separation and Purification Technology*, **330**, Article ID: 125235. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125235>
- [8] Chen, K., Feng, Q., Feng, Y., Ma, D., Wang, D., Liu, Z., *et al.* (2022) Ultrafast Removal of Humic Acid by Amine-Modified Silica Aerogel: Insights from Experiments and Density Functional Theory Calculation. *Chemical Engineering Journal*, **435**, Article ID: 135171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135171>
- [9] Li, Y., Li, M., Li, Z., Yang, L. and Liu, X. (2019) Effects of Particle Size and Solution Chemistry on Triclosan Sorption on Polystyrene Microplastic. *Chemosphere*, **231**, 308-314. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.116>
- [10] Tolkki, A., Kaunisto, K., Heiskanen, J.P., Omar, W.A.E., Huttunen, K., Lehtimäki, S., *et al.* (2012) Organometallic Tris(8-Hydroxyquinoline)aluminum Complexes as Buffer Layers and Dopants in Inverted Organic Solar Cells. *Thin Solid Films*, **520**, 4475-4481. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.084>
- [11] Wang, J. and Guo, X. (2020) Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method. *Chemosphere*, **258**, Article ID: 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- [12] Wang, J. and Guo, X. (2020) Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *Journal of Hazardous Materials*, **390**, Article ID: 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- [13] Peng, G., Xiang, M., Wang, W., Su, Z., Liu, H., Mao, Y., *et al.* (2022) Engineering 3D Graphene-Like Carbon-Assembled Layered Double Oxide for Efficient Microplastic Removal in a Wide pH Range. *Journal of Hazardous Materials*, **433**, Article ID: 128672. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128672>