

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.06.009

## 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO-66-NH}_2$ 材料的制备及其对亚甲基蓝的吸附

刘妍, 唐祝兴\*, 荆静翔

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

**摘要:** 用水热法合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 用巯基乙酸(MAA)对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子进行官能团疏基化, 然后以 UiO-66 为模板制备出磁性金属有机骨架材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO-66-NH}_2$ , 并对亚甲基蓝进行吸附, 使用扫描电镜、透射电镜等对制备的磁性材料进行表征, 考察材料用量、振荡时间、pH 等因素对材料吸附性能的影响。结果表明当亚甲基蓝初始浓度为 4.00 mg/L、材料用量为 4 mg、振荡时间为 90 min、pH 为 9 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO-66-NH}_2$  对亚甲基蓝的吸附效果较佳, 吸附率为 45.67%, 吸附量为 15.03 mg/g。

**关键词:** 金属有机骨架材料; 亚甲基蓝;  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO-66-NH}_2$ ; 吸附

中图分类号: TQ424

文献标识码: A

## Preparation of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO-66-NH}_2$ materials and their adsorption on methylene blue

Liu Yan, Tang Zhuxing\*, Jing Jingxiang

(College of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**Abstract:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was synthesized by hydrothermal method,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were de-grouped with mercaptoacetic acid (MAA), and then the magnetic metal-organic framework material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO-66-NH}_2$  was prepared using UiO-66 as a template, and the methylene blue was adsorbed. The prepared magnetic materials were characterized by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, and the effects of material dosage, oscillation time, pH and other factors on the adsorption properties of the materials were investigated. The results showed that when the initial concentration of methylene blue was 4.00 mg/L, the material dosage was 4 mg, the oscillation time was 90 min, and the pH was 9, the adsorption effect of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO-66-NH}_2$  on methylene blue was better, with an adsorption rate of 45.67% and an adsorption capacity of 15.03 mg/g.

**Keywords:** metal-organic framework materials; methylene blue;  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO-66-NH}_2$ ; adsorption

近年来, 有机污染物引起的水污染如染料污染等非常严重, 其对人类健康和生存环境有很多不利影响, 因此引起了广泛的关注。染料工业的制造工艺非常复杂, 染料的品种也愈加多样, 致使染料废水

的性质越来越复杂化<sup>[1-3]</sup>。纯净和安全的水是每个人的基本需求, 因此目前有毒物质的污染对地球上的生命来说是令人担忧的。因此, 必须采取措施降解或去除废水中的这些有机化合物。一些研究人员

收稿日期: 2023-12-06

修回日期: 2023-12-18

作者简介: 刘妍(2000—), 女, 硕士研究生, email: 1765406219@qq.com

\*通信作者: 唐祝兴(1974—), 男, 博士, 副教授, email: tangzhuxing@163.com

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(LJKZ20234)

通过各种方法解决了这个问题,包括氯化<sup>[4-5]</sup>、生物降解<sup>[6-7]</sup>、吸附<sup>[8-9]</sup>和化学方法<sup>[10-11]</sup>。然而,这些方法有一定的局限性,可能会带来不利的后果。例如,氯化法和化学法会导致二次污染,而生物降解法需要较长时间,不能有效地降解有机化合物。近年来,吸附法因其成本低廉、环境友好和无毒副产物而引起了广大科研者的极大兴趣<sup>[12-18]</sup>。吸附法是非常有前途和有效的处理方法之一,该领域具有很多效果极佳的吸附剂,例如:介孔二氧化硅<sup>[19]</sup>、水凝胶<sup>[20]</sup>、活性炭<sup>[21-22]</sup>、环糊精<sup>[23]</sup>、石墨烯<sup>[24-25]</sup>、碳纳米管<sup>[26-27]</sup>、沸石<sup>[28]</sup>、生物炭<sup>[29-30]</sup>等。但其大多数存在吸附能力差、再生水平低以及在整个处理活动中产生有害的二次产物等缺点<sup>[31]</sup>。

金属-有机骨架(MOFs)材料因其独特的拓扑结构而成为近年来研究的热点。其具有较低的密度、大的比表面积和高孔隙率等,比同类材料在吸附、分离、催化和储能等方面更好,体现了其优良的性能,成为了近几年来新型材料研究热点<sup>[32]</sup>。更具体地说,MOFs具有良好的化学/热稳定性,具有有序的孔隙率、高表面积和可调结构,可实现所需的外表面和孔隙功能化,这是MOFs吸附水中有毒物质的优点,这些特性使MOFs在废水处理中更具吸引力。研究者讨论了MOFs在废水处理中的潜力,MOFs在去除各种有毒物质方面显示出很好的性能,包括染料、抗生素、重金属和其他有机污染物等。但MOFs也存在一些缺点,例如可再生性低、吸附剂的有效收集低和缺乏靶向吸收等。MOFs作为吸附剂在高效水处理中具有广泛应用,对这些关键因素的研究是非常必要的。

UiO(University of Oslo)该类MOFs以 $Zr^{4+}$ 作为金属中心,通过配体组装得到,其中以UiO-66为代表。UiO-66分子中的 $Zr^{4+}$ 八面体与其氧原子之间的强相互作用赋予了其高度的对称性,从而赋予了UiO-66良好的抗酸碱性能以及540 °C的耐高温性能,在众多领域有着广泛的应用前景<sup>[33]</sup>。本文在UiO-66的基础上引入了一些功能基团,如 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、卤素等,改善了UiO的性质,丰富了UiO的种类。

本文用水热法合成 $Fe_3O_4$ 并以UiO为模板合成 $Fe_3O_4@UiO-66-NH_2$ 材料,应用扫描电镜、透射电镜等表征方法对材料进行分析,然后对染料亚甲基蓝进行单因素吸附实验,通过控制吸附时间、MOFs用

量、亚甲基蓝浓度等因素得出最佳吸附条件,并在此条件下测定材料的饱和吸附量。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

#### 1.1.1 实验主要试剂

三氯化铁( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ),沈阳化工试剂厂;无水乙酸钠、氢氧化钠,均为分析纯,国药集团化工试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;巯基乙酸,山东登诺化工;四氯化锌,启迪化工;2-氨基对苯二甲酸,郑州阿尔法化工有限公司;N,N-二甲基甲酰胺,上海阿拉丁生化股份有限公司。

#### 1.1.2 主要仪器

电子天平(BSA224S型,赛多利斯科学仪器北京有限公司);真空干燥箱(D2F-6030型,上海精宏实验设备有限公司);水浴恒温振荡器(SHZ-82型,上海医疗器械有限公司);双光束紫外可见分光光度计(TU-1990型北京普析通用仪器有限责任公司);台式低速离心机(TDZ5-WS型,湖南湘仪实验室仪器实验室开发有限公司);聚四氟乙烯反应釜(KH-100型,巩义市予华仪器有限公司);扫描电子显微镜(S-3400型,日立公司);pH计(PHS-3C型,上海股份有限公司伊电科学)。

### 1.2 材料制备

$Fe_3O_4$ 的制备:用电子天平称取8.1 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶解于150 mL的乙二醇( $CH_2OH$ )<sub>2</sub>溶液中,在磁力搅拌器中搅拌至完全溶解,在上述溶液中加入1.5 g的柠檬酸三钠和14.4 g NaAc,机械搅拌12 h后转入200 °C的反应釜中,移入恒温干燥箱中反应10 h,自然冷却至室温,在外加磁场的情况下分离,并用大量蒸馏水和无水乙醇反复清洗直至上清液清澈后,在恒温干燥箱中60 °C下干燥3 h,得到 $Fe_3O_4$ 磁性微球,转移储存以备后期使用。用巯基乙酸(MAA)对 $Fe_3O_4$ 纳米粒子进行官能团巯基化。从以上步骤中制取的 $Fe_3O_4$ 微球中称取0.1 g,量取20 mL浓度为0.58 mmol/L乙醇溶液,一起加入到MAA溶液(有毒,需带橡胶手套进行操作)中,在振荡器中摇动24 h。产品在外加磁场下收集,在超声波作用下用去离子水和乙醇多次洗涤,直到溶液清澈后,在外加磁场的作用下倒出上层清液,得到巯基化后的 $Fe_3O_4$ 。

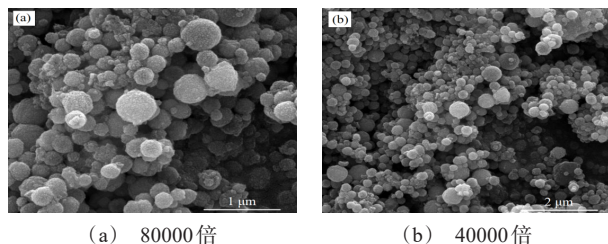
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ 的制备:将上述疏基化后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 加入含有15 mL二甲基甲酰胺(DMF)、0.12 g  $\text{ZrCl}_4$ 和0.09 g 2-氨基对苯二甲酸的混合物中,在振荡器中振荡30 min,确保均匀分散。将上一步的混合物移入高压釜中,高压釜放在恒温干燥箱中,在120 °C的条件下进行反应24 h。冷却到室温后,将反应后的物质倒入烧杯中,在外加磁场的条件下,用N, N-二甲基甲酰胺反复洗涤后得到材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ ,在60 °C下干燥3 h得到固体颗粒,储备待用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ 表征分析

#### 2.1.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ 微观形貌分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ 的扫描电镜图如图1所示,由图1可见,该材料近似呈大小不同的球形,微粒表面相对粗糙,分散相对均匀,材料均匀地负载在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性材料上面。



(a) 80000倍 (b) 40000倍

图1  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ 在不同放大倍数下的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$  at different magnifications

#### 2.1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ 的透射电镜分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ 的透射电镜图如图2所示,由图2可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ 材料的微粒粒径约为100~150 nm,材料表面光滑,微粒边缘相对粗糙。

### 2.2 材料的吸附性能测定

#### 2.2.1 绘制亚甲基蓝标准曲线

(1)首先配制出储备液作为本次实验的亚甲基蓝原始溶液,准确用电子天平称取10 mg亚甲基蓝,溶于1 L蒸馏水中,充分搅拌30 min,使溶液混合均匀。该溶液即为10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝储备液。

(2)分别取储备液稀释合适的倍数配制出浓度为1、2、3、4、5、6、7、8、9和10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝

溶液。

(3)先对紫外分光光度计进行校准后,用蒸馏水做参比溶液,分别取上述溶液,检测其吸光度值。

(4)绘制标准曲线,见图3所示。

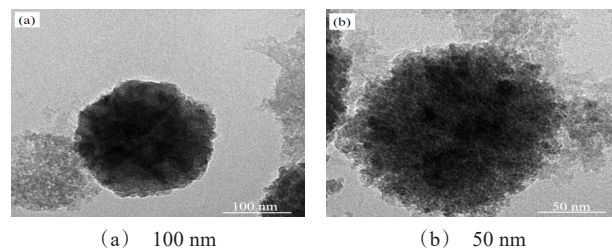


图2  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ 在不同标尺比例下的透射电镜图

Fig.2 Transmission electron microscopy images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$  at different scale scales

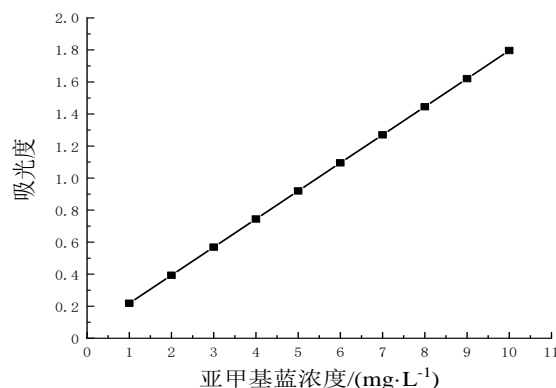


图3 亚甲基蓝标准曲线

Fig.3 The standard curve of methylene blue

由图3可知,亚甲基蓝的标准曲线是 $A=0.17532C+0.04292$ ,相关系数 $R^2=0.9981$ ,该曲线的线性范围1~10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

#### 2.2.2 材料用量对吸附性能的影响

取8个锥形瓶贴上标签,分别放入所配制的浓度为4.10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝25 mL,将1、2、3、4、5、6、7和8 mg的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ 分别放入以上8个锥形瓶中,在水浴恒温振荡器中震荡30 min后取出,用磁铁吸住锥形瓶的底部,使材料沉淀,取上清液用紫外分光光度计分别测得各个吸光度,根据下面公式计算吸附量和吸附率。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $q_e$ 为反应达到平衡时的吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $c_0$ 为初



始时质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $c_e$  为平衡时质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $V$  为溶液体积,  $\text{L}$ ;  $\eta$  为吸附率, %。测得吸附量和吸附率随材料用量的变化如图4所示。

由图4可见,随着材料用量的增加,对亚甲基蓝的吸附量逐渐降低,吸附率逐渐增加,材料用量为1~4 mg时吸附率增加速率较快,然后随着材料用量的增多吸附率的增加速度趋于平缓,逐渐趋于稳定。当亚甲基蓝溶液的体积和浓度一定时,吸附剂用量增加会导致吸附位点的聚集和重叠,物质不易扩散,材料利用率低。因此,为了考虑吸附效果且节省材料,当材料用量为4 mg时最为适宜,此时吸附量为  $13.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,吸附率为53.82%。

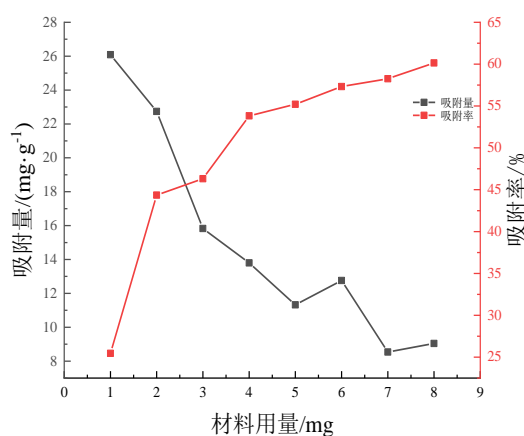


图4 材料用量对吸附性能的影响

Fig.4 Effect of material dosage on adsorption performance

### 2.2.3 振荡时间对吸附性能的影响

取亚甲基蓝储备液8 mL和2 mL蒸馏水混合,测其溶液的吸光度为0.802,计算出浓度为  $4.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将上述溶液放在12个锥形瓶中,之后放入4 mg的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$  材料,用水浴振荡器在室温下振荡,分别在10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110和120 min后取上清液测其吸光度(用磁铁在瓶底部吸住  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$  后倒出上清液),根据公式计算出浓度,进一步计算出吸附量和吸附率,测得吸附量和吸附率随振荡时间的变化如图5所示。

由图5可见,在振荡时间为10~90 min条件下,吸附剂的吸附量从  $6.676 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  增至  $16.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,吸附率从28.06%增至75.75%;之后随着振荡时间的增加吸附量和吸附率也有增长,但涨幅不大,可能是由于振荡时间过长,材料对亚甲基蓝吸附已经达到

饱和,故吸附量和吸附率增长缓慢,因此振荡时间为90 min时吸附效果最为适宜,吸附量达到  $16.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,吸附率为75.75%。

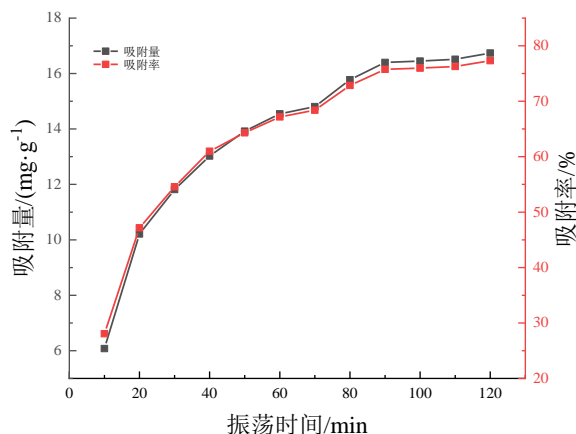


图5 振荡时间对吸附性能的影响

Fig.5 Effect of oscillation time on adsorption performance

### 2.2.4 pH对吸附性能的影响

取所配制的浓度为  $0.60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的亚甲基蓝25 mL分别放入7个50 mL的锥形瓶中,使用pH计分别调节每个锥形瓶的pH为5、7、8、9、10、11和12,在恒温水浴振荡器中振荡30 min后,外加磁场的情况下,取各个锥形瓶的上清液,测出各个pH条件下的吸光度,利用公式计算出浓度后,再根据计算公式计算出吸附量和吸附率,测得吸附量和吸附率随pH的变化如图6所示。

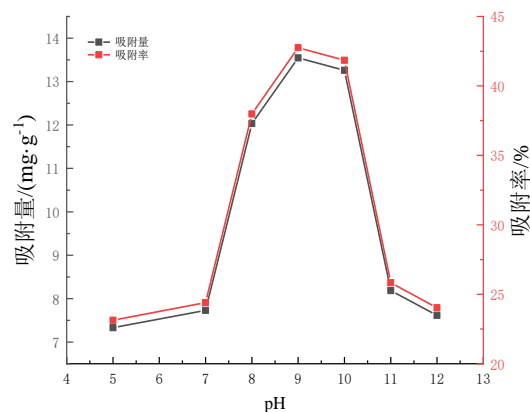


图6 pH对吸附性能的影响

Fig.6 Effect of pH on adsorption performance

由图6可见,随着溶液pH的增大,材料对亚甲基蓝的吸附量和吸附率呈现先增大后减少的趋势,pH为5~7时,材料对亚甲基蓝的吸附量和吸附率增加较为缓慢,pH为7~9时,材料对亚甲基蓝的吸附

量和吸附率增加速度较快,当pH为9时,吸附量和吸附率达到最大,之后随着pH的增加,材料对亚甲基蓝的吸附量和吸附率有所下降,可能由于pH过高破坏了材料的结构,使材料的结构发生变化,吸附位点也会随之变化,从而对吸附效果产生影响,故当pH为9时,材料对亚甲基蓝的吸附效果最为适宜,吸附量为 $13.545 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,吸附率为42.75%。

### 2.2.5 亚甲基蓝初始浓度对吸附性能的影响

常温下,分别取上述亚甲基蓝储备液在7个锥形瓶中,配制浓度为2、3、4、5、6、7和 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液20 mL,加入4 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ ,在恒温水浴振荡器中振荡30 min后,外加磁场的情况下,取上清液测量吸光度,根据公式计算出吸附后的浓度,之后算出吸附量和吸附率,测得吸附量和吸附率随亚甲基蓝浓度的变化如图7所示。

由图7可见,材料对亚甲基蓝溶液的吸附量随亚甲基蓝初始浓度的增加而增加,且先增加后降低,在亚甲基蓝浓度为 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附速率最高,达43.89%,吸附量为 $9.5255 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,其后随亚甲基蓝用量的增加而降低,因此亚甲基蓝浓度为 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时材料的吸附效果最为适宜。

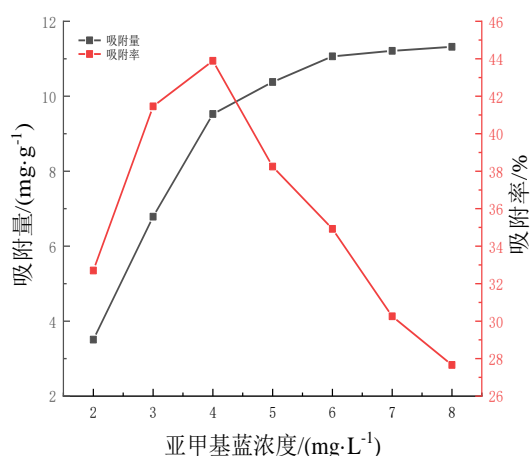


图7 亚甲基蓝浓度对吸附性能的影响

Fig.7 Effect of the concentration of methylene blue on adsorption performance

### 2.2.6 饱和吸附量的测定

取所配制的浓度为 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝25 mL,用pH计调节溶液的pH为9后,称取4 mg的材料,加入上述溶液中,在常温下震荡90 min,用紫外分光光度计测出溶液的吸光度,计算出最佳吸附量,测得原溶液的吸光度为1.154,加入MOFs材料

后的吸光度为0.627,经过上述公式计算测出饱和吸附量为 $15.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UIO}-66\text{-NH}_2$ 对亚甲基蓝的吸附能力较好,可达到 $15.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 2.2.7 材料的重复使用性能

移取初始浓度为 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液20 mL于锥形瓶中,调节溶液pH至9,并向其中加入4 mg材料,在室温下振荡90 min后,取上清液测其吸光度并计算平衡浓度及吸附率。每次实验后将锥形瓶内的吸附材料取出,放入无水乙醇中经超声振荡30 min、烘干后重复使用。以材料重复使用次数为横坐标,吸附率为纵坐标作图,材料重复使用性能如图8所示。

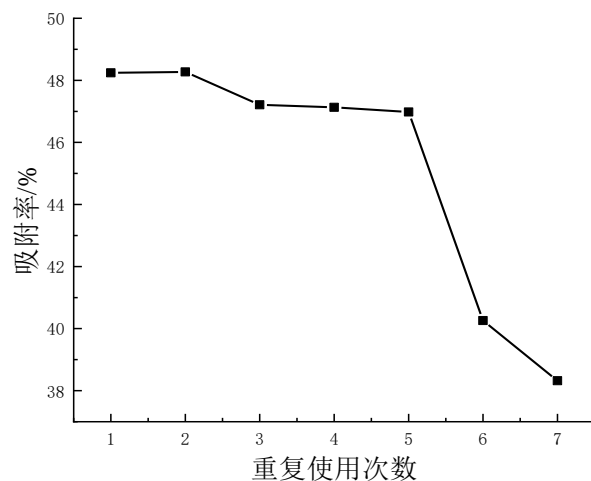


图8 重复使用次数

Fig. 8 Number of reuses

由图8可见,材料重复利用次数不足5次时,材料对亚甲基蓝的吸附性能表现稳定,且吸附率达到47%以上,此时吸附效果良好;当材料重复利用5次后,材料对亚甲基蓝的吸附率有明显下降趋势,其吸附率下降到47%以下,吸附性能变差,所以材料重复使用次数不超过5次为宜。

### 2.2.8 吸附动力学研究

结合文献[34],为了探究UIO-66- $\text{NH}_2$ 材料的吸附机理,引入了拟一级动力学模型和拟二级动力学模型进行分析,根据公式计算出 $R^2$ 值进行比对,结果显示材料在拟一级动力学模型中的 $R^2$ 值为0.9569,在拟二级动力学模型中的 $R^2$ 值为0.9989,因此材料吸附实验动力学模型符合拟二级动力学模型,吸附速率由化学吸附控制。本文中用 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与UIO-66- $\text{NH}_2$ 进行复合, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 使材料具有磁性,并不影响材料的吸附机理。

### 2.2.9 吸附热力学研究

结合文献[34],依据Langmuir模型和Freundlich模型进行分析,UIO-66-NH<sub>2</sub>材料在Langmuir模型中的 $R^2$ 值为0.996,在Freundlich模型中的 $R^2$ 值为0.9763,相比较之下,Langmuir模型可以更好地描述材料的吸附过程,材料的吸附过程为单层吸附。计算不同样品的吸附热力学参数, $\Delta G$ 均为负值,并且随着温度的升高而降低,这说明材料的吸附均为自发过程,温度不断升高,吸附效果更好, $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 值也均为正值,吸附均为吸热过程。

## 3 结论

(1)通过溶剂热法制备出了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@UIO-66-NH<sub>2</sub>的复合材料,用于对亚甲基蓝的吸附性研究,通过控制pH、亚甲基蓝初始浓度、材料的用量、振荡时间,来进行单因素分析。当亚甲基蓝初始浓度为4.00 mg·L<sup>-1</sup>、材料用量为4 mg、振荡时间为90 min、pH为9时,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@UIO-66-NH<sub>2</sub>对亚甲基蓝的吸附效果较佳,吸附率为45.67%,吸附量为15.03 mg·g<sup>-1</sup>。

(2)对材料进行重复使用性能实验,材料重复利用次数不足5次时,材料对亚甲基蓝的吸附性能表现稳定,吸附率达到47%以上,材料重复利用5次后,吸附率下降,材料重复使用次数不超过5次为宜。

## 参考文献

- [1] Wang O, Yang Z. Industrial water pollution water environment treatment and health risks in China[J]. Environmental Pollution, 2016, 218: 358-365.
- [2] 唐祝兴, 张岐龙. 磁性金属有机骨架材料Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/IR-MOF-3的制备及其吸附性能的研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2021, 40(2): 56-60, 71.
- [3] Zhang S, Wang J, Zhang Y, et al. Applications of water-stable metal-organic frameworks in the removal of water pollutants: A review [J]. Environmental Pollution, 2021, 291: 118076.
- [4] Lei C, Liang F, Li J, et al. Electrochemical reductive dechlorination of chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs): Effects of molecular structure on the dehalogenation reactivity and mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 1054-1064.
- [5] Miran H A, Altarawneh M, Jiang Z T, et al. Decomposition of selected chlorinated volatile organic compounds by ceria (CeO<sub>2</sub>) [J]. Catalyst Science & Technology, 2017, 17: 3902-3919.
- [6] Greskowiak J, Hamann E, Burke V, et al. The uncertainty of biodegradation rate constants of emerging organic compounds in soil and groundwater-A compilation of literature values for 82 substances[J]. Water Research, 2017, 126: 122-133.
- [7] Boonnorat J, Techkarnjanaruk S, Honda R, et al. Use of aged sludge bioaugmentation in two-stage activated sludge system to enhance the biodegradation of toxic organic compounds in high strength wastewater[J]. Chemosphere, 2018, 202: 208-217.
- [8] Li X, Yang Z, Wang P, et al. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review[J]. Separation And Purification Technology, 2020, 235: 116213.
- [9] Yang K, Xing B. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 110(10): 5989-6008.
- [10] Gakhar Y, Hazra A. Oxygen vacancy modulation of titania nanotubes by cathodic polarization and chemical reduction routes for efficient detection of volatile organic compounds[J]. Journal of Nanomaterials, 2020, 16: 9082-9093.
- [11] Zhang X, Gao B, Fang J, et al. Chemically activated hydrochar as an effective adsorbent for volatile organic compounds (VOCs) [J]. Chemosphere, 2019, 218: 680-686.
- [12] Gupta G, Laur M, Kansal S K, et al.  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets: An efficient material for sunlight-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. Ceramics International, 2022, 48(20): 29580-29588.
- [13] Kaur M, Mehta S K, Devi P, et al. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/NH<sub>2</sub>-MIL-88B (Fe) heterostructure: An efficient sunlight driven photocatalyst for the degradation of antibiotic tetracycline in aqueous medium[J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32(12): 4788-4804.
- [14] Gupta G, Kansal S K, Umar A, et al. Visible-light driven excellent photocatalytic degradation of ofloxacin antibiotic using BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles[J]. Chemosphere, 2023, 314: 137611.
- [15] Kaur M, Mehta S K, Devi P, et al. NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) nanoparticles decorated over ZnO microrods: An efficient bifunctional material for degradation of levofloxacin and detection of Cu(II)[J]. Journal of Alloys

- and Compounds, 2022, 928: 166909.
- [16] Kaur M, Singh S, Mehta S K, et al. CeO<sub>2</sub> quantum dots decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets: A potential scaffold for fluorescence sensing of heavy metals and visible-light driven photocatalyst[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170637.
- [17] Walia S, Kaur M, Kansal S K. Adsorptive removal of 2,4-dinitrophenol from aqueous phase using amine functionalized metal organic framework (NH<sub>2</sub>-MIL101(Cr)) [J]. Chemical Physics, 2022, 289: 126493.
- [18] Kaur M, Mehta S K, Kansal S K. Construction of multifunctional NH<sub>2</sub>-UiO-66 metal organic framework: Sensing and photocatalytic degradation of ketorolac tromethamine and tetracycline in aqueous medium[J]. Environment Science and Pollution Research, 2023, 30: 8464-8484.
- [19] Maiga D T, Msagati T A M, Kiluiya K F, et al. Preparation of SPE hybrid mesoporous silica sorbents for the analysis and removal of organic pollutants in water[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2014, 72-75: 83-87.
- [20] Tran V V, Park D, Lee Y C. Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment[J]. Environment Science and Pollution Research, 2018, 25: 24569-24599.
- [21] Duan C Y, Ma T Y, Wang J Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 37: 101339.
- [22] Peng J L, He Y L, Zhou C Y, et al. The carbon nanotubes-based materials and their applications for organic pollutant removal: A critical review[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(5): 1626-1636.
- [23] Ma S, Zhou H C. A metal-organic framework with entatic metal centers exhibiting high gas adsorption affinity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(36): 11734-11735.
- [24] Faysal Hossain M D, Akther N, Zhou Y. Recent advancements in graphene adsorbents for wastewater treatment: Current status and challenges[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(10): 2525-2538.
- [25] Wu Y P, Yu D Y, Feng Y, et al. Facile synthesized N-doped graphene sheets and its ferromagnetic origin[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(12): 3841-3846.
- [26] Engel M, Chefetz B. Removal of triazine-based pollutants from water by carbon nanotubes: Impact of dissolved organic matter (DOM) and solution chemistry [J]. Water Research, 2016, 106: 146-154.
- [27] Han T T, Xiao Y L, Tong M M, et al. Synthesis of CNT@MIL-68(Al) composites with improved adsorption capacity for phenol in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 275: 134-141.
- [28] Hailu S L, Nair B U, Redi-Abshiro M, et al. Preparation and characterization of cationic surfactant modified zeolite adsorbent material for adsorption of organic and inorganic industrial pollutants[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(4): 3319-3329.
- [29] Liu Z, Xu Z, Xu L, et al. Modified biochar: Synthesis and mechanism for removal of environmental heavy metals[J]. Carbon Research, 2022, 8(1): 2.
- [30] Chen H B, Gao Y R, Li J H, et al. Engineered biochar for environmental decontamination in aquatic and soil systems: A review[J]. Carbon Research, 2022, 1(1): 1-12.
- [31] Luo Q L, He L, Wang X Y, et al. Cyclodextrin derivatives used for the separation of boron and the removal of organic pollutants[J]. Science of the Total Environment, 2020, 749: 141478.
- [32] 唐祝兴, 侯金铭. 有机金属骨架材料 MIL-101(Cr) 对甲基橙的光催化研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2020, 39(1): 40-43.
- [33] Valenzano L, Civalieri B, Chavan S, et al. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(7): 1700-1718.
- [34] 王子杰. UiO-66-NH<sub>2</sub> 复合材料的合成及其对淡化海水中硼的吸附性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2021.