

# 金属-有机骨架材料 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ 对水中双氯芬酸钠的吸附性能

王小兵<sup>1</sup>, 石秀仪<sup>1</sup>, 周星均<sup>2</sup>, 丘秀珍<sup>1</sup>, 卢文贯<sup>1</sup>

(1. 韶关学院化学与环境工程学院, 韶关 512005;

2. 湖南大学化学化工学院, 长沙 410082)

**摘要** 采用溶剂热法合成了金属-有机骨架材料  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ , 对活化后的产物进行了粉末 X 射线衍射 (PXRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 及傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 等表征, 研究了其在水溶液中对双氯芬酸钠的吸附性能. 实验结果表明,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  对双氯芬酸钠具有良好的吸附性能, 对 5 mg/L 的双氯芬酸钠能在 40 min 内达到吸附平衡, 且吸附动力学结果符合准二级动力学曲线, 利用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合吸附等温线, 结果表明 Langmuir 模型拟合效果更好. 循环吸附实验结果表明  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  具有良好的重复利用性. 此外, 结合  $\zeta$  电位测试结果以及 pH 值对吸附效果的影响, 对可能的吸附机理进行了阐述.

**关键词**  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ ; 双氯芬酸钠; 吸附性能; 吸附机理

**中图分类号** O611 **文献标志码** A

药品和个人护理品 (简称 PPCPs) 是一类新型环境污染物, 主要来源于各种处方药、非处方药 (例如消炎镇痛药、抗生素、类固醇、降压药) 以及日用品 (洗发香波、沐浴露、化妆品、香水等). 由于该类物质的大量使用, 部分残留物质不断进入水体、土壤和大气中, 给人体健康和生态环境带来了严重的威胁<sup>[1]</sup>. 常用的净化水体的方法有吸附法、高级氧化法及生物降解法等<sup>[2-4]</sup>. 其中, 吸附法由于操作简单且投入成本低而得到广泛使用. 在采用吸附法净化水体时选择高效、稳定、对环境无污染、重复利用率高的吸附剂是关键. 常见的吸附剂有活性炭、铁 (氢) 氧化物、分子筛及大孔树脂等<sup>[5-8]</sup>. 金属-有机骨架 (MOFs) 类化合物是一类新型的多孔材料, 具有比表面积大、结构稳定的特点, 并且在水中能稳定存在, 更由于其孔径的可调节性和孔表面易于后修饰等优点决定了这类材料可以与一些具有特殊官能团的有机污染物分子间通过静电作用、氢键、芳香堆积作用及亲水-疏水作用等进行结合, 从而达到吸附、分离和富集水体中有机污染物的目的<sup>[9-18]</sup>.

作为较典型的 PPCPs, 双氯芬酸钠 (DCF) 具有消炎、镇痛、解热作用, 是临床上应用广泛的非甾体抗炎药, 目前在水体中已经监测到该物质的残留, 这会对水环境、水体生物以及人类健康带来潜在威胁<sup>[19-23]</sup>. 金属-有机骨架材料  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  具有较大的比表面积, 其孔表面的结构中含有丰富的  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{CO}_2^-$  等官能团, 为该化合物吸附去除水体中的 DCF 提供了可能性<sup>[24]</sup>. DCF 的分子结构如图 1 所示, 其结构中的羧酸根离子、亚氨基及苯环上的氯可以作为氢键的受体或给体, 从而与其它分子之间形成氢键, 苯环结构则可以促进  $\pi\text{-}\pi$  堆积作用的形成<sup>[12,14,25]</sup>.

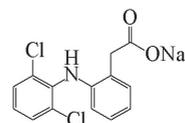


Fig.1 Molecular structure of DCF

本文采用溶剂热法合成了  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ , 对活化后的产物进行了表征, 以其作为吸附剂, 研究

收稿日期: 2017-06-14. 网络出版日期: 2017-12-18.

基金项目: 广东省自然科学基金项目 (批准号: 2016A030307048, 2015A030313750)、广东省普通高校特色创新 (自然科学类) 项目 (批准号: 2014KTSX169)、韶关市科技计划项目 (批准号: 210572) 和广东省大学生攀登计划项目 (批准号: pdjh2016b0458) 资助.

联系人简介: 卢文贯, 男, 博士, 教授, 主要从事功能分子与材料的研究. E-mail: lwg@sgu.edu.cn

了其在水溶液中对 DCF 的吸附性能, 对可能的吸附机理进行了阐述.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

双氯芬酸钠、九水合硝酸铝[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O]和 2-氨基对苯二甲酸(NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>bdc)均为分析纯, 购于北京市华威锐科化工有限公司; 色谱分析中所用甲醇为色谱纯, 购于天津艾杰尔科技有限公司; 实验用均为超纯水. D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国布鲁克公司), Cu K $\alpha$  射线,  $\lambda = 0.15406$  nm; SU8020 型高分辨冷场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司), 加速电压为 5 kV; Avatar 330 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国 Nicolet 公司); Zetasizer Nano S 型纳米粒度电位仪(英国马尔文仪器公司); LC-20(AT)型高效液相色谱仪(HPLC, 日本岛津公司), 色谱柱为 Inertsil C<sub>18</sub> 柱(150 mm×4.6 mm, 5  $\mu$ m), 流动相为甲醇和 0.12% 乙酸(体积比 4:1), 流速设置为 1 mL/min, 柱温为室温, 进样量为 20  $\mu$ L, 检测波长为 276 nm.

### 1.2 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 的合成

称取 0.260 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 和 0.188 g NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>bdc 溶于 10 mL DMF 中, 室温下搅拌 15 min 后置于 25 mL 内衬为聚四氟乙烯的反应釜中, 在 130  $^{\circ}$ C 恒温条件下反应 72 h 后自然冷却至室温, 离心, 沉淀用丙酮充分洗涤后加入 10 mL 甲醇, 于 60  $^{\circ}$ C 活化 12 h, 离心分离, 用甲醇充分洗涤后于 100  $^{\circ}$ C 真空干燥 6 h, 产率 68% [基于 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O]. 元素分析实测值(%), AlC<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> 计算值): C 43.30 (43.46), H 2.84(2.27), N 26.98(27.11).

### 1.3 吸附实验

准确称取 DCF 溶解于二次蒸馏水中配制成 1.00 g/L 标准储备液. 将 50 mL 一定浓度的 DCF 溶液加入具塞锥形瓶中, 用 0.5 mol/L HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值, 再加入 20 mg NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), 悬浮液置于 25  $^{\circ}$ C 恒温水浴摇床振荡, 定时取样, 样品用 0.22  $\mu$ m 滤膜过滤器过滤后用高效液相色谱仪测定 DCF 的浓度. DCF 的吸附量按照式(1)和式(2)计算:

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

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (2)$$

式中:  $q_e$  和  $q_t$  分别为 DCF 的平衡吸附量(mg/g)和  $t$  时刻的吸附量(mg/g);  $c_0$ ,  $c_e$  和  $c_t$  分别为 DCF 的初始浓度、平衡吸附浓度和  $t$  时刻的浓度(mg/L);  $V$  为 DCF 溶液的体积(L);  $m$  为吸附剂 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 的质量(g).

吸附动力学通过准一级反应动力学模型[式(3)]和准二级反应动力学模型[式(4)]进行模拟<sup>[26,27]</sup>:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

式中:  $k_1$  代表准一级动力学模型的吸附速率常数( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  代表准二级动力学模型的吸附速率常数 [ $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ],  $t$  为吸附时间(min).

吸附等温线采用 Langmuir 方程[式(5)]和 Freundlich 方程[式(6)]进行拟合<sup>[28,29]</sup>:

$$q_e = b q_{\max} C_e / (1 + b C_e) \quad (5)$$

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中:  $q_{\max}$  为最大吸附量(mg/g);  $b$  为吸附系数;  $K$  为 Freundlich 常数;  $1/n$  为吸附指数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

图 2 为所制备样品的 PXRD 谱图、SEM 照片和 FTIR 谱图. 由 PXRD 谱图[图 2(A)]可见, 该化合

物具有良好的结晶性能,且各衍射峰的峰位与文献报道的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  峰位吻合,说明所合成的化合物为  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  [12,30,31]. 由 SEM 照片[图 2(B)]可见,产物  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  主要呈不规则的棒状结构,且在生长过程中出现团聚现象,与 Chin 等[32]报道的形貌类似. FTIR 谱图[图 2(C)]中  $1400$  和  $1440\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为 2-氨基对苯二甲酸与  $\text{Al(III)}$  离子配位后羧基的不对称伸缩振动峰,  $1608\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可以归属为羧基的对称伸缩振动峰,  $3380$  和  $3350\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可归属为配体中  $\text{-NH}_2$  的伸缩振动峰[12].

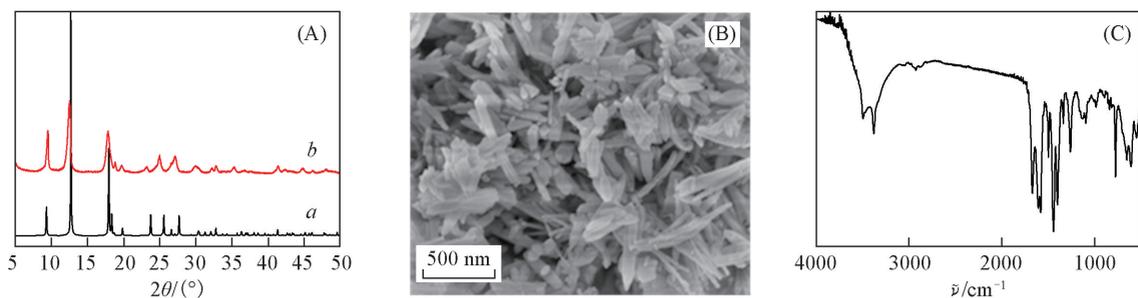


Fig.2 Simulated(a) and experimental(b) PXRD patterns(A), SEM image(B) and FTIR spectrum(C) of  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$

## 2.2 $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ 对 DCF 的吸附性能

2.2.1 吸附动力学 如图 3(A)所示,在  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , DCF 的初始浓度为  $5\text{ mg/L}$ ,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  的投加量为  $0.5\text{ g/L}$  的条件下,  $40\text{ min}$  时  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  对 DCF 达到吸附平衡,此时的去除率约为  $71\%$ ,平衡吸附量为  $9.1\text{ mg/g}$ [图 3(B)]. 从吸附曲线来看,开始  $10\text{ min}$  内处于快速吸附阶段,随后出现较为缓慢的增长,到  $40\text{ min}$  时逐渐趋于平衡. 这主要是由于在初始阶段,吸附剂  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  暴露的吸附位点较多,单位时间内总的表面吸附量较大,而在后期由于吸附活性位点的逐渐减少,以及 DCF 分子之间的空间位阻、分子之间的静电排斥、以及吸附质向吸附剂内扩散等作用造成吸附量非常缓慢的增加,并最终趋于平衡. 通过动力学模拟得到在该条件下  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  吸附 DCF 的动力学曲线如图 3(C)和(D)所示. 准一级、准二级动力学曲线拟合得到的相关系数  $R^2$  的数值分别为  $0.9664$  和

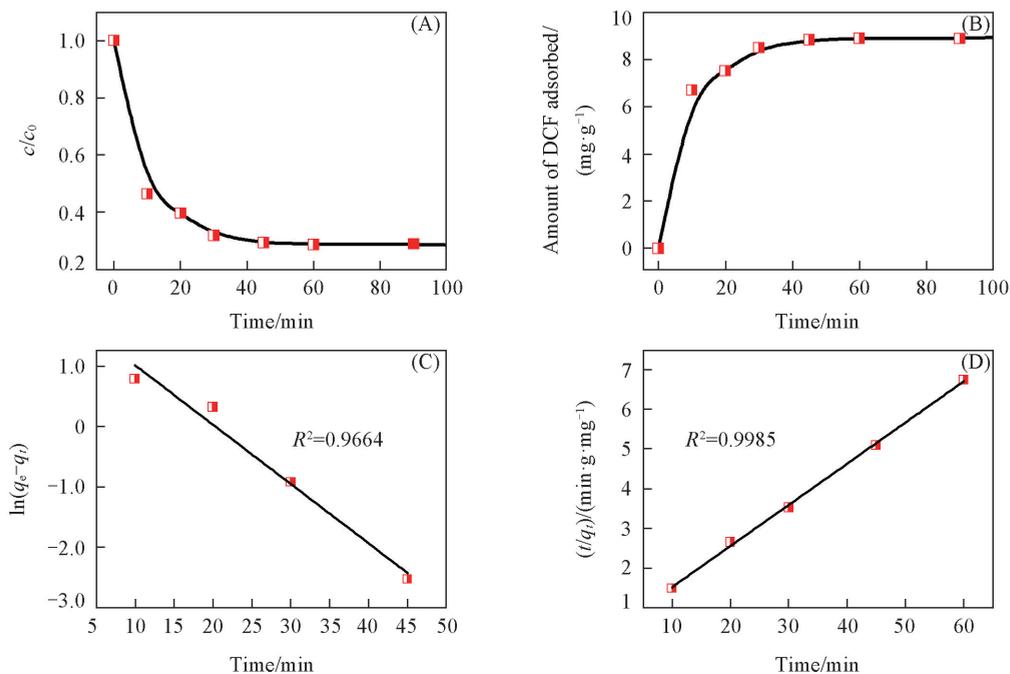


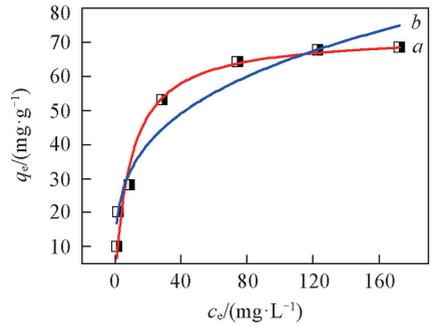
Fig.3 Time profile of DCF adsorption on  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  (A, B), pseudo-first-order kinetics model(C) and pseudo-second-order kinetics model(D)

0.9985, 拟合得到的  $q_e$  值分别为 7.360 mg/g 和 9.662 mg/g, 后者的  $q_e$  值与实验值更接近, 说明该吸附过程更符合准二级动力学吸附模型, NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 对 DCF 的吸附主要受化学作用影响, 吸附速率主要由吸附剂表面未被占有的吸附空位数的平方决定. 相关动力学参数如表 1 所示.

**Table 1 Kinetic parameters for adsorption of DCF on NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)**

Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order kinetics model		
$R^2$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1/min^{-1}$	$R^2$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$
0.9664	7.360	0.098	0.9985	9.662	0.0221

**2.2.2 吸附等温线** 为保证达到吸附平衡, 对不同起始浓度 DCF 的吸附量在振荡 24 h 后取样测定. 由图 4 可以看出, 随着 DCF 平衡浓度的增加, NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 对双氯芬酸钠的吸附量也逐渐增加, 当平衡浓度为 74 mg/L 时, 吸附量趋于饱和. 表 2 给出了 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的拟合结果, Langmuir 模型的相关系数更高, 说明 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 对 DCF 的吸附等温线能更好地符合代表单分子层吸附的 Langmuir 吸附模型, 拟合出来的饱和吸附量为 71.3 mg/g, 与实验值 68 mg/g 吻合得较好. 从 Freundlich 模型拟合出来的  $1/n$  值为 0.291, 体现为优惠型吸附.



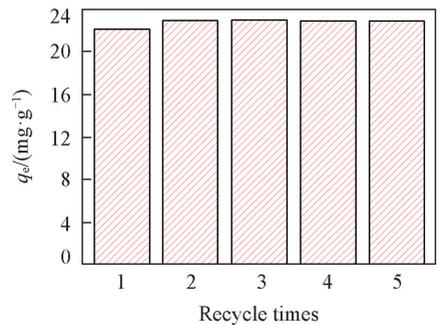
**Fig.4 Adsorption isotherm of DCF on NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)**

a. Langmuir isotherm; b. Freundlich isotherm.

**Table 2 Parameters of adsorption isotherm derived from the Langmuir and Freundlich models**

Langmuir model			Freundlich model		
$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$	$K$	$n$	$R^2$
71.3	0.1006	0.962	16.910	3.462	0.933

**2.2.3 吸附剂的循环利用** 当吸附达到平衡后, 利用乙醇作为洗脱剂研究了 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 的重复利用情况. 如图 5 所示, 当吸附剂的浓度为 0.4 g/L, DCF 的浓度为 10 mg/L 时, 经 5 次循环后, NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 对双氯芬酸钠仍然保持较好的吸附效果, 表明其循环利用效果较好.



**Fig.5 Reusability of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) toward adsorption of DCF**

**2.2.4 吸附机理** 图 6(A) 示出了 DCF 的浓度为 20 mg/L 时, pH 值对 DCF 的吸附量的影响. 在 pH 值为 2~4 范围内, 吸附量基本没有变化; 当 pH 值大于 4 时, 吸附量有非常微小的降低; 当 pH 值大于 7 时, 吸附量急剧下降. 如图 6(B) 所示, NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 的零点电位 ( $pH_{PZC}$ ) 为 9.2, DCF 的  $pK_a$  值为 4.2<sup>[5]</sup>. 当在水溶液中  $pH < pH_{PZC}$  时, NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 表面带正电荷,  $pH > pH_{PZC}$  时, NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 表面带负电荷. 因此当 pH 值在 2~4 时, 如图 7(A) 所示, 双氯芬酸钠带有较多的正电荷, 与 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 产生静电斥力, 但此时双氯芬酸钠中未脱质子的羧基与 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 中的 —NH<sub>2</sub> 之间形成 N—H...O 和 O—H...N 氢键, 以及苯环结构中存在的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用超过了静电斥力, 使得 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 对双氯芬酸钠具有较大的吸附量. 如图 7(B) 所示, 当 pH 值大于 4 时, 即  $pH > pK_a$  时, 双氯芬酸钠羧基上的质子脱去, N 原子仍然有部分被质子化而带上部分正电荷, 此时 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 表面仍带有部分正电荷, 与双氯芬酸钠之间产生互相排斥, 但与双氯芬酸钠脱去质子后的带部分负电荷的羧基产生静电吸引; 同样, 分子之间的 N—H...O 氢键作用, 苯环之间的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用的使其产生一定吸附效果, 最终的吸附效果几乎没有发生改变. 当 pH 值继续增大到 8 时, 由于 NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) 在较强碱性条件下会出现骨架的坍塌, 且随着碱性的增强, 骨架坍塌现象更加严重, 导致吸附效果急剧降低. 因

此,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  在酸性以及中性条件下对双氯芬酸钠具有较好的吸附效果, 且其作用力主要来源于分子之间的氢键作用以及  $\pi\text{-}\pi$  堆积作用.

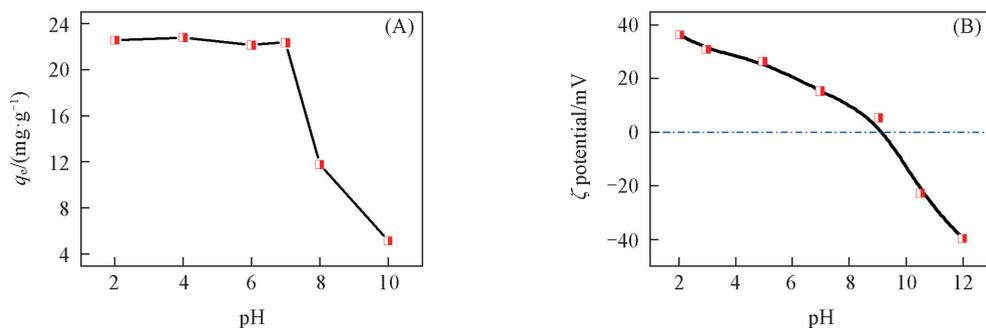


Fig.6 Effects of pH on DCF adsorption (A) and  $\zeta$  potential of  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  (B)

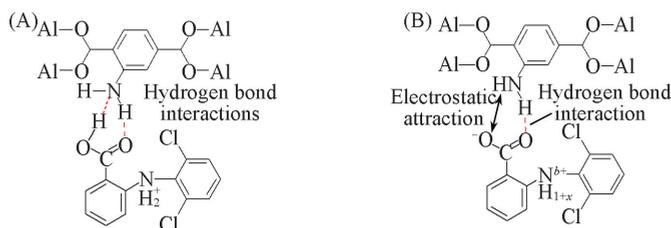


Fig.7 Plausible mechanism of DCF adsorption on  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  at  $\text{pH} < 4$  (A) and  $4 < \text{pH} < 7$  (B)

### 3 结 论

$\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  作为一种典型的金属-有机骨架材料, 对水溶液中残留的双氯芬酸钠具有良好的吸附性能. 吸附动力学研究表明该吸附过程能够更好地符合二级动力学模型; 对不同浓度双氯芬酸钠吸附性能的研究表明, 该吸附过程能够更好地符合 Langmuir 模型. 循环吸附实验表明  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  具有良好的重复利用性能.  $\zeta$  电位测试及 pH 值对吸附效果的影响表明在不同的 pH 值范围内,  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$  和双氯芬酸钠之间存在不同的作用力, 在酸性及中性条件下, 二者之间的氢键和  $\pi\text{-}\pi$  堆积作用是发生吸附的主要分子水平因素. 初步的研究结果表明, 金属-有机骨架材料作为一种优良的多孔吸附材料, 在水体中有机污染物的去除方面将会得到更广泛的应用.

### 参 考 文 献

- [1] Ayman A. G., Mohamed I. K. E. S., Alaa S. A., Ragaa E. S., *Arabian J. Chem.*, **2013**, 6, 145—163
- [2] Szewczyk R., Sobon A., Siaba M., Dhigofiski J., *J. Hazard. Mater.*, **2015**, 291, 52—64
- [3] Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Tosato M. L., Pramauro E., Zerbini O., *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, 24, 1559—1565
- [4] Tong H., Ouyang S. X., Bi Y. P., Umezawa N., Oshikiri M., Ye J. H., *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 229—251
- [5] Biswa N. B., Pill W. S., Sung H. J., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 301, 27—34
- [6] Zhang S. P., Dong Y. Y., Yang Z., Yang W. B., Wu J. Q., Dong C., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 304, 325—334
- [7] Kelly A. L., Treavor H. B., *Water Research*, **2013**, 47, 6432—6444
- [8] Li L., Sun T. H., Shu C. H., Zhang H. B., *J. Hazard. Mater.*, **2016**, 311, 142—150
- [9] Liu K. F., Ren D. N., Sun H., Shen B. X., Liu J. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(10), 1856—1862 (刘克峰, 任丹妮, 孙辉, 沈本贤, 刘纪昌. 高等学校化学学报, **2016**, 37(10), 1856—1862)
- [10] Mithun S., Biswa N. B., Pill W. S., Sung H. J., *J. Hazard. Mater.*, **2017**, 324, 131—138
- [11] Pan Y., Li Z., Zhang Z., Tong X. S., Li H., Jia C. Z., Liu B., Sun C. Y., Yang L. Y., Chen G. J., Ma D. Y., *J. Environ. Management*, **2016**, 169, 167—173
- [12] Li C., Xiong Z. H., Zhang J. M., Wu C. S., *J. Chem. Eng. Data*, **2015**, 60, 3414—3422
- [13] Ahmed I., Jung S. H., *J. Hazard. Mater.*, **2015**, 283, 544—550
- [14] Jia Z. Q., Jiang M. C., Wu G. R., *Chem. Eng. J.*, **2017**, 307, 283—290

- [15] Jia J., Xu F. J., Long Z., Hou X. D., Sepaniak M. J., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 4670—4672
- [16] Liu D., Lang J. P., Abrahams B. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 11042—11045
- [17] Wu B., Zhang W. H., Ren Z. G., Lang J. P., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 14893—14896
- [18] Shi Y. X., Li W. X., Chen H. H., Young D. J., Zhang W. H., Lang J. P., *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 5515—5518
- [19] Lin K. Y. A., Yang H. T., Lee W. D., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 81330—81340
- [20] Schwaiger J., Ferling H., Mallow U., Wintermayr H., Negele R. D., *Aquatic Toxicol.*, **2004**, 68, 141—150
- [21] Oaks J. L., Gilbert M., Virani M. Z., Watson R. T., Meteyer C. U., Rideout B. A., Shivaprasad H. L., Ahmed S., Chaudhry M. J. I., Arshad M., Mahmood S., Ali A., Khan A. A., *Nature*, **2004**, 427, 630—633
- [22] Stulten D., Zuhkle S., Lamshoft M., Spitteller M., *Sci. Total Environ.*, **2008**, 405, 310—316
- [23] Letzel M., Metzner G., Letzel T., *Environ. Inter.*, **2009**, 35, 363—368
- [24] Serra C. P., Berger R., Yang W., Gascon J., Kapteijn F., *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, 124, 96—108
- [25] Xie L. J., Liu S. Q., Han Z. B., Jiang R. F., Zhu F., Jiang R. F., Xu R. Q., Su C. Y., Ouyang G. F., *Anal. Bioanal. Chem.*, **2017**, 409, 5239—5247
- [26] Hameed B. H., Rahman A. A., *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 160, 576—581
- [27] Haque E., Lee J. E., Jang I. T., Hwang Y. K., Chang J. S., Jegal J., Jhung S. H., *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 181, 535—542
- [28] Liu Y. L., Luo X. S., Zhang Z., Zhou P. X., Yang Z. W., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2015**, 31(4), 627—632
- [29] Fu Q. L., He J. Z., Blaney L., Zhou D. M., *Chemosphere*, **2016**, 159, 103—112
- [30] Cheng X., Zhang A., Hou K., Liu M., Wang Y., Song C., Zhang G., Guo X., *Dalton Trans*, **2013**, 42, 13698—13705
- [31] Couck S., Gobechiya E., Kirschhock C. E. A., Serra-Crespo P., Juan-Alcañiz J., Joaristi A. M., Stavitski E., Gascon J., Kapteijn F., Baron G. V., Denayer J. F. M., *ChemSusChem*, **2012**, 5, 740—750
- [32] Chin J. M., Chen E. Y., Menon A. G., Tan H. Y., Hor A. T. S., Schreyer M. K., Xu J. W., *CrystEngComm*, **2013**, 15, 654—657

## Adsorption Behavior of Metal-organic Framework NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) for Diclofenac Sodium in Aqueous Solution<sup>†</sup>

WANG Xiaobing<sup>1</sup>, SHI Xiuyi<sup>1</sup>, ZHOU Xingjun<sup>2</sup>, QIU Xiuzhen<sup>1</sup>, LU Wenguan<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract** The metal-organic framework(MOF) material of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) was solvothermally synthesized, and characterized by powder X-ray diffraction(PXRD), scanning electron microscopy(SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR). The adsorption behavior of the as-prepared NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) for diclofenac sodium(DCF) was studied in aqueous solution. The experimental results showed that NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) had a high adsorption capacity on the target material and reach adsorption equilibrium in 40 min when the concentration of DCF was 5 mg/L. Furthermore, the adsorption kinetics of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) for DCF conformed to the pseudo second-order kinetics model. Langmuir model and Freundlich model were used to fit the adsorption isotherms, and the Langmuir model showed a better fit. The experiment of cyclic adsorption showed that NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) had a good recycle performance. Moreover, the possible adsorption mechanism was demonstrated by the combination of  $\zeta$  potential tests and adsorption effect experiments under different pH values.

**Keywords** NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al); Diclofenac sodium; Adsorption capacity; Adsorption mechanism

(Ed.: F, K, M)

<sup>†</sup> Supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China(Nos.2016A030307048, 2015A030313750), the Featured Innovation Projects in Colleges and Universities of Guangdong Province, China(Natural Science)(No.2014KTSCX169), the Science and Technology Projects of Shaoguan City, China(No.2105-72) and the Student "Climbing" Programs of Guangdong Province, China(No.pdjh2016b0458).