2026 年 10 月 色 谱 Vol.44 No.10
October 2026 Chinese Journal of Chromatography 1223~1232

研究论文

DOI: 10.3724/SP.J.1123.2026.01019

三氟乙酸调控合成缺陷型 UiO-66 用于高效去除全氟壬烯氧基苯磺酸钠

王 璇, 王春晓, 夏 炎*

(南开大学化学学院分析科学研究中心, 天津市生物传感与分子识别重点实验室, 天津 300071)

摘要:全氟壬烯氧基苯磺酸钠(OBS)作为全氟辛烷磺酸(PFOS)的替代品,具有更强的生物积累性、难降解性和细胞毒性。本研究提出了一种缺陷工程策略,通过溶剂热法合成三氟乙酸(TFA)调控的 UiO-66 系列材料(U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 等)用于吸附去除 OBS。扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)结果表明,U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 并未呈现规则的八面体形貌,具有丰富的结构缺陷。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)等进一步证实材料中成功引入三氟甲基(-CF_3)。优化结果表明,在溶液 pH 为 3 时,U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 对 OBS 的吸附效果最佳,离子强度的影响可忽略不计。吸附等温线和吸附动力学模拟结果表明,吸附过程符合 Langmuir 模型和伪二级动力学模型,用 Langmuir 模型计算的饱和吸附容量分别为 684.9 mg/g 和 602.4 mg/g。同时 U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 展现出良好的再生能力,在吸附-解吸-再生过程后仍能保持较高的吸附效率。机理研究表明,其高效吸附性能源于多种吸附机制的协同作用:孔径匹配、静电相互作用、酸碱相互作用、氟-氟相互作用和疏水相互作用。通过与已报道的吸附剂相比,U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 对 OBS 兼具较高的吸附容量和快速吸附的显著优势,是一种有效且易制备的固体吸附剂,在污染物吸附分离的应用中具有较大的潜力。

关键词:金属有机框架;全氟壬烯氧基苯磺酸钠;缺陷工程;吸附;氟-氟相互作用

中图分类号:O658 **文献标识码**:A

Trifluoroacetic acid-modulated synthesis of defective UiO-66 for highly efficient removal of sodium *p*-perfluorous nonenoxybenzenesulfonate

WANG Xuan, WANG Chunxiao, XIA Yan*

(*Research Center for Analytical Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin Key Laboratory of Biosensing and Molecular Recognition, Tianjin 300071, China*)

Abstract: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), widely known as "forever chemicals", present a severe and escalating global threat to ecological systems and human health. Their extreme persistence originates from remarkably strong carbon-fluorine bonds, while their amphiphilic nature facilitates widespread environmental dispersal and bioaccumulation. Among them, sodium *p*-perfluorous nonenoxybenzenesulfonate (OBS) has been extensively used as a commercial alternative to perfluorooctanesulfonic acid (PFOS), which is under strict global regulation. However, mounting evidence has revealed that OBS exhibits higher bioaccumulation, higher environmental persistence, and significant cytotoxicity, raising urgent environmental concerns and creating an urgent demand for efficient remediation technologies. To tackle this challenge, this study proposes a defect-engineering strategy for the design of advanced adsorbent materials. Specifically, a series of trifluoroacetic acid (TFA)-modulated UiO-66-type metal-organic frameworks (MOFs), denoted as

收稿日期:2026-02-10

* **通信联系人**.E-mail:nkxiayan@nankai.edu.cn.

基金项目:国家自然科学基金(22476098).

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 22476098).

U-TFA-10 M, UN-TFA-10 M etc., were successfully synthesized via a solvothermal method. The intentional introduction of structural defects was designed to increase the density of active sites and tailor surface properties, thereby achieving enhanced pollutant capture performance. Comprehensive characterization confirmed the successful material synthesis and modification. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images revealed that U-TFA-10 M and UN-TFA-10 M particles exhibited irregular, fragmented morphologies, a stark contrast to the regular octahedral shape of pristine UiO-66, visually indicating abundant structural defects. X-ray diffraction (XRD) patterns displayed a new broad peak in the 2θ range of 3°−5°, further confirming defect formation. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) identified characteristic vibrations: peaks at 556 cm^{-1} and 482 cm^{-1} corresponded to Zr-O coordination, while a distinct peak at 1 212 cm^{-1} confirmed the presence of -CF_3 groups. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) provided definitive evidence, with a clear F 1*s* signal verifying the successful incorporation of trifluoromethyl moieties into the MOF framework—a critical modification for enabling specific interactions with the target pollutant. Systematic adsorption evaluation and optimization were conducted. The optimal synthesis condition was identified as using 10 mol/L TFA as the modulator. The pH of the solution profoundly influenced adsorption, with maximum OBS removal achieved at pH 3, where the protonated adsorbent surface exerted strong electrostatic attraction towards anionic OBS molecules. Notably, adsorption efficiency remained stable across a range of ionic strengths (Cl^- mass concentration 0−100 mg/L), indicating strong resistance to interference from common salts, a vital advantage for practical application. Adsorption equilibrium data fitted the Langmuir isotherm model (R^2 of 0.999 9 for U-TFA-10 M and 0.999 5 for UN-TFA-10 M), suggesting monolayer adsorption on homogeneous active sites. The maximum adsorption capacities were 684.9 mg/g for U-TFA-10 M and 602.4 mg/g for UN-TFA-10 M. Kinetic analysis followed the pseudo-second-order model (R^2 of 0.999 9 for U-TFA-10 M and 0.998 8 for UN-TFA-10 M), implying chemisorption as the rate-limiting step. The materials also exhibited excellent regenerability and reusability, maintaining high efficiency after repeated adsorption-desorption cycles. Mechanistic studies revealed that the superior performance stems from a synergistic combination of multiple interactions: (1) pore-size matching for physical entrapment; (2) electrostatic attraction between the protonated surface and the OBS sulfonate group; (3) acid-base interaction between unsaturated metal sites (Lewis acids) and the sulfonate group; (4) specific fluorine-fluorine (F-F) interaction between the -CF_3 groups and the OBS perfluorinated chain, enhancing selectivity; and (5) hydrophobic interaction promoting partitioning from the aqueous phase. Compared with other reported OBS adsorbents, U-TFA-10 M and UN-TFA-10 M combined ultrahigh capacity and fast kinetics, with a simple and scalable synthesis route, showing great practical potential. In summary, this work successfully developed U-TFA-10 M and UN-TFA-10 M as efficient, stable, and easily prepared adsorbents for OBS removal. It also validated defect engineering coupled with -CF_3 functionalization as a powerful material design strategy. The mechanistic insights provide a valuable theoretical foundation for developing next-generation materials for the separation and remediation of persistent aquatic pollutants.

Keywords: metal-organic frameworks; sodium *p*-perfluorous nonenoxybenzenesulfonate; defect engineering; adsorption; fluorine-fluorine interaction

引用本文:王璇,王春晓,夏炎. 三氟乙酸调控合成缺陷型UiO-66用于高效去除全氟壬烯氧基苯磺酸钠. 色谱,2026,44(10):1223-1232.

WANG Xuan, WANG Chunxiao, XIA Yan. Trifluoroacetic acid-modulated synthesis of defective UiO-66 for highly efficient removal of sodium *p*-perfluorous nonenoxybenzenesulfonate. Chinese Journal of Chromatography, 2026, 44(10): 1223-1232.

全氟和多氟烷基化合物（per- and polyfluoroalkyl substances，PFAS）是一类人工合成的有机化合物，由于其高度的疏水性、憎油性、热稳定性和化学稳定性，广泛应用于纺织品、不粘锅和消防泡沫等多个领域[1]。在众多的 PFAS 中，全氟辛酸（perfluorooctanoic acid，PFOA）和全氟辛烷磺酸（perfluorooctanesulfonic acid，PFOS）是最典型的两种[2]。PFOS 具有稳定的 C-F 键（115 kcal/mol，相当于 481 kJ/mol）[3]，在水、土壤和生物体中具有高度的累积性和持久性[4]，对生态系统和人类健康造成极大威胁。由于 PFOS 已被许多国家和地区禁用或者有严格的限制，全氟壬烯氧基苯磺酸钠（sodium *p*-perfluorous nonenoxybenzenesulfonate，OBS）凭借价格低廉、合成简单的优点成为 PFOS 的替代品。

作为一种新型 PFAS，OBS 在 C-F 链上有一个醚基和一个芳基，自然降解更加困难[5]。由于 OBS 疏水和亲水的双重性质，它具有比 PFOS 更强的生物积累性[4]。调查表明，中国的 OBS 产能达 3 500 吨/年[4]，在大庆油田周围的水样中检测出 OBS 残留，最高浓度达 3 200 ng/L[6,7]，2020 年山东省小清河流域地表水中检测到的 OBS 残留量已经超过了 PFOS[8]。已有研究表明，OBS 对斑马鱼和小鼠可产生各种不良影响，包括肠道屏障功能障碍、肝脏代谢异常、昼夜节律改变和甲状腺功能障碍等[9]，在人肝癌细胞中表现出比 PFOS 更严重的细胞毒性[4]。因此，开发高效的 OBS 去除方法，对维护生态系统和保障人类健康具有现实紧迫性和重要意义。

目前，PFAS 的检测方法主要有液相色谱-质谱法（LC-MS）[10-13]和气相色谱-质谱法（GC-MS）[14]。然而，由于环境样品中 PFAS 的水平较低，样品前处理是非常必要的。去除 PFAS 的方法主要有生物降解[15]、光催化[16]、膜分离[17]、混凝[18]、吸附法[19]，其中生物降解所需时间长并且去除不够完全，光催化技术易产生有毒中间体或副产物且成本高，膜分离法膜面易污染，混凝法具有不可控性，而吸附法操作简单、去除效果好，是目前最可行、最经济的去除和预处理方法。传统的吸附剂如活性炭、沸石、离子交换树脂、碳纳米管以及分子印迹材料等已经被用作去除 PFAS，其吸附机理主要为 PFAS 与吸附剂上相应位置的特殊相互作用和疏水效应[20]，然而这些吸附剂的稳定性、选择性和可再生能力较差，导致吸附效率低下。因此，开发一种孔径合适、活性位点丰富、稳定性好的吸附剂是提高吸附效果的关键。

金属有机框架材料（MOFs）是由金属离子或簇与有机配体自组装而成的一类多孔材料，由于制备简单、孔径可调节、结构可设计、比表面积大等优点，在传感[21]、催化[22]、储能[23]和样品前处理[24]等多个领域得到了广泛的应用。然而，受稳定性的限制，目前用于样品前处理的 MOFs 仍然只有少数几类（如 MIL 系列和 ZIF 系列等）。因此，根据目标物的特性来精准设计或功能化 MOFs 吸附剂并将其应用于样品前处理领域具有重要意义[25]。近年来的研究证实了氟-氟相互作用的存在，即 C-F···F-C[26]。含氟官能化吸附剂因其能选择性地从复杂基质中吸附 PFAS 而备受关注[20,27]。其中，氟化 MOFs 抗水性强、稳定性强。UiO 系列 MOFs 因其易于氟化而备受关注。例如，Jiang 等[28]采用水热法制备了氟化金属有机框架材料（UiO-66-F_4），对 OBS 表现出高效选择性吸附（最大吸附量约 451 mg/g），其机理主要依赖于疏水作用和氟-氟相互作用。此外，通过调控 UiO-66 中缺陷的类型（如缺失连接体缺陷、缺失节点缺陷）与浓度，可显著提高其吸附效率。例如，在 UiO-66 中引入连接体缺陷已被证明可以增强对全氟正丁烷磺酸（perfluorobutanesulfonic acid，PFBS）和全氟辛烷磺酸（PFOS）的吸附[29]；Cheng 等[30]通过低共熔溶剂控制 UiO-66 的尺寸和缺陷实现全氟烷基化合物的有效吸附。

本研究使用三氟乙酸（TFA）对 UiO-66 以及 UiO-66-NH_2 进行缺陷调控，合成了 U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 并用于 OBS 的高效、选择性吸附（图 1）。TFA 作为一种强酸性有机调节剂，可以诱导 UiO-66 系列材料产生结构缺陷并且引入三氟甲基（-CF_3），从而改变材料的孔隙结构和表面性质，通过氟-氟相互作用和疏水作用增强对 OBS 的吸附能力。此外，UiO-66-NH_2 中氨基的引入还能为进行合成后修饰提供锚定位点，为进一步开发更高性能的吸附材料奠定基础。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

SmartLab X 射线衍射仪（XRD，日本 Rigaku 公司）；Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，美国 Thermo Fisher 公司）；Apreo S LoVac 扫

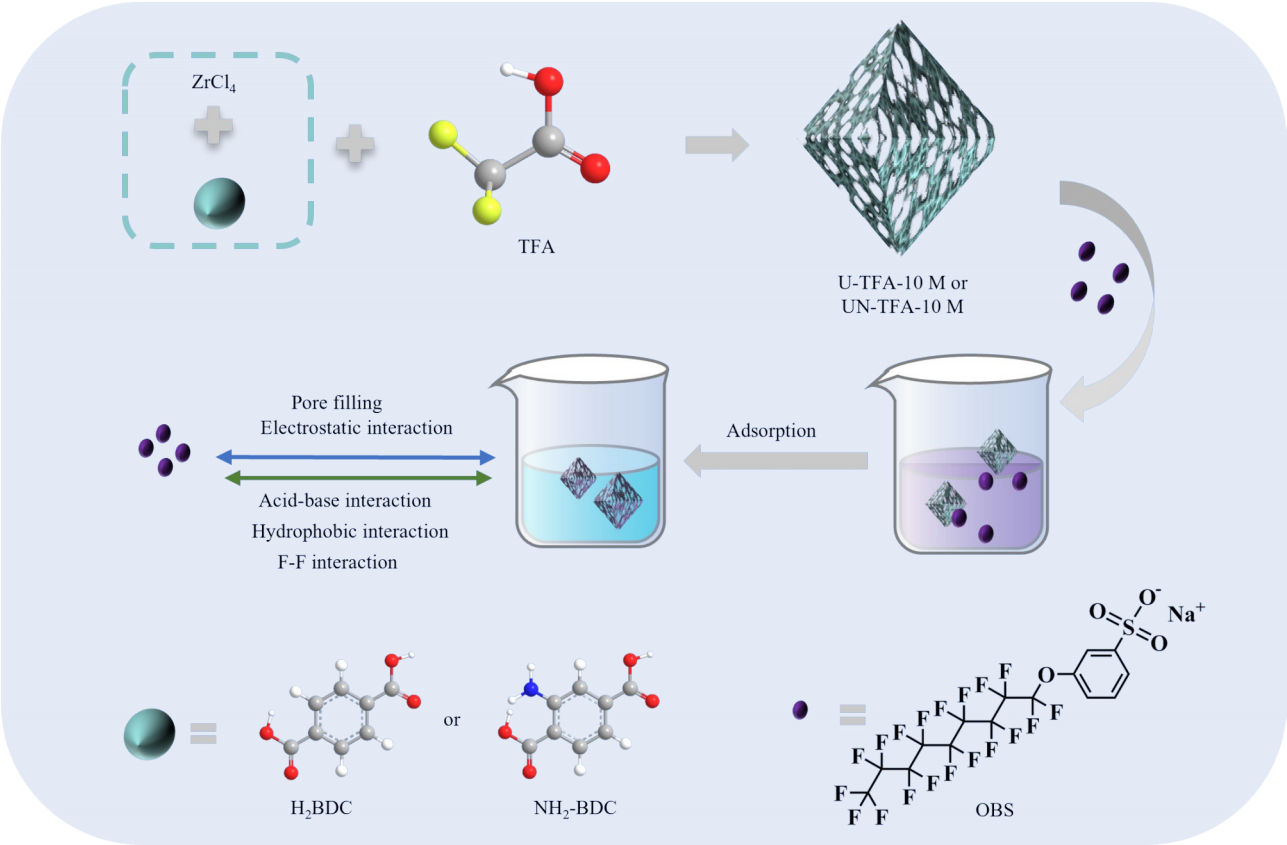


图 1 TFA 调控合成 UiO-66 系列材料以及吸附 OBS 的流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of trifluoroacetic acid-modulated UiO-66 series materials and process for OBS adsorption

TFA: trifluoroacetic acid; U-TFA-10 M: TFA-modulated UiO-66; UN-TFA-10 M: TFA-modulated UiO-66-NH_2; H_2BDC: 1,4-dicarboxybenzene; NH_2-BDC: 2-aminobenzene-1,4-dicarboxylic acid; OBS: sodium *p*-perfluorous nonenoxybenzenesulfonate.

描电子显微镜(SEM,美国 FEI 公司);HT7800 透射电子显微镜(TEM,日本 Hitachi 公司);ESCALAB 250Xi X-射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermo Fisher 公司);UV-3600 紫外-可见分光光度计(UV-Vis,日本 Shimadzu 公司);纳米粒度分析仪(Zetasizer Nano ZS,英国 Malvern Panalytical 公司);冷冻恒温摇床(ATS-032R,上海 Chemstar Ltd. 公司);ASAP 2460 氮气吸-脱附测定仪(美国 Micromeritics 公司)。

氯化锆($ZrCl_4$)、对苯二甲酸(H_2BDC)、TFA、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、Amberlite® IRA-900 阴离子交换树脂(IRA-900)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;2-氨基对苯二甲酸(NH_2-BDC)、丙酸(PA)购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;2-氟苯甲酸(2-FBA)购自上海笛柏生物科技有限公司;苯甲酸(BA)购自上海麦克林生化科技有限公司;OBS 购自上海泰坦科技股份有限公司;氯化钠(NaCl)、活性炭购自天津希恩思奥普德科技有限公司;氢氧化钠(NaOH)购自天津市光复精细化工研究所;盐酸(HCl)购自天津市化学试剂六厂;*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇(EtOH)、甲醇(MeOH)、冰乙酸(AA)购自天津康科德科技有限公司。实验室用高纯水购自天津西青区永清源蒸馏水经营部。

1.2 实验方法

1.2.1 UiO-66、UiO-66-NH_2 的合成

通过溶剂热法合成 UiO-66、UiO-66-NH_2。称取 $ZrCl_4$(0.25 mmol)与 H_2BDC(0.25 mmol)溶于 12.5 mL DMF 中,转移至反应釜内胆中,超声 20 min,将反应釜置于烘箱中,120 ℃加热 48 h。反应结束后冷却至室温,离心收集沉淀,用 DMF、无水乙醇分别洗涤 3 次,将反应物置于真空干燥箱中 60 ℃干燥 24 h。UiO-66-NH_2 合成步骤与之相同,用 NH_2-BDC(0.25 mmol)代替 H_2BDC。

1.2.2 TFA 调控 UiO-66 系列材料的合成

UiO-66-TFA-*n* M(以下简称 U-TFA-*n* M,*n* M

表示 TFA 的浓度,其中 M 代表 mol/L)的合成步骤如下:将 $ZrCl_4$(0.25 mmol)与 H_2BDC(0.25 mmol)用 12.5 mL 的 DMF 超声溶解,得到前驱体溶液,转移至反应釜内胆;将 8 mmol 的 TFA 用不同量的高纯水分别配制为 5、7.5、10、12.5 mol/L 的溶液;将不同浓度的 TFA 溶液加入到前驱体溶液中,超声 20 min 使其混合均匀;将反应釜置于烘箱中,120 ℃加热 48 h。其余步骤同上。UiO-66-NH_2-TFA-n M(以下简称 UN-TFA-n M)合成步骤与之相同,用 NH_2-BDC(0.25 mmol)代替 H_2BDC。为了进行对比实验,合成了其他单羧酸调控的 UiO-66-X-10 M(简称 U-X-10 M,X=AA 或 PA)和 UiO-66-NH_2-X-10 M(以下简称 UN-X-10 M,X=AA 或 PA)。

1.2.3　UiO-66 系列材料对 OBS 的吸附实验

称取 400 mg OBS 用高纯水超声溶解并定容至 1 000 mL 得到 OBS 标准溶液(400 mg/L)。称取 2 mg UiO-66、UiO-66-NH_2,2 mg 经不同浓度 TFA 调节的 U-TFA-n M、UN-TFA-n M 以及 2 mg 使用 10 mol/L 不同种类调节剂调节的吸附剂(U-X-10 M、UN-X-10 M,X=AA 或 PA)分别置于 7 mL 离心管中,加入 5 mL OBS 标准溶液,将其置于 25 ℃、220 r/min 摇床吸附 12 h,吸附完成后用 0.22 μm 滤膜过滤,收集上清液进行 UV-Vis 检测,然后根据 OBS 的浓度标准曲线计算吸附后浓度,并通过公式(1)计算吸附剂对 OBS 的吸附容量。

$$q_t=(C_0-C_t)V/m \tag{1}$$

其中,q_t(mg/g)是 OBS 在时间 t(min)时的吸附容量,C_0 与 C_t(mg/L)分别是 OBS 溶液的初始浓度和时间 t(min)时的剩余浓度,V(mL)是 OBS 溶液的体积,m(mg)是吸附剂的质量。

2　结果与讨论

2.1　材料的表征

如图 2 所示,U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 均未呈现良好的八面体形貌并且晶体之间存在一定的重叠,U-TFA-10 M 的尺寸比 UN-TFA-10 M 略大,该现象与文献[31]报道相似。羧酸基团通过 Zr-O 簇进行配位,当配位点被 TFA 占据后晶体无法向该方向继续生长以获得完美的三维拓扑结构,因此材料形貌不够规整。通过 FT-IR 图谱分析了所合成材料的化学结构,如图 3a 所示,在 556 cm^{-1} 和 482 cm^{-1} 处出现的吸收峰来自 Zr-O 配位,U-TFA-10 M、UN-TFA-10 M 在 1 212 cm^{-1} 处产生了新的特征峰,这源于 C-F 键的拉伸振动,证实了 TFA 成功引入[31-33]。从 XPS 谱图(图 3b)能够看到 C、O、F 和 Zr 元素的存在,与 U-TFA-10 M 相比,UN-TFA-10 M 含有明显的 N 元素。研究了不同浓度 TFA 调控的 U-TFA-n M 与 UN-TFA-n M 系列材料的晶体结构。如图 3c、3d 所示,经 TFA 调节的 U-TFA-n M 与 UN-TFA-n M 在 2θ 为 5.5°、7.4°等特征衍射峰位置与原始 UiO-66、UiO-66-NH_2 保持高度一致,说明使用 TFA 构建缺陷的同时未改变材料的三维拓扑结构。经 TFA 调控的 UiO-66 系列材料在 2θ 为 3°~5°范围内出现一个新的宽峰,这是由于 U-TFA-n M、UN-TFA-n M 存在配体缺失缺陷[34]。以上结果说明使用三氟乙酸作为调节剂在 U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 中成功制造了缺陷。

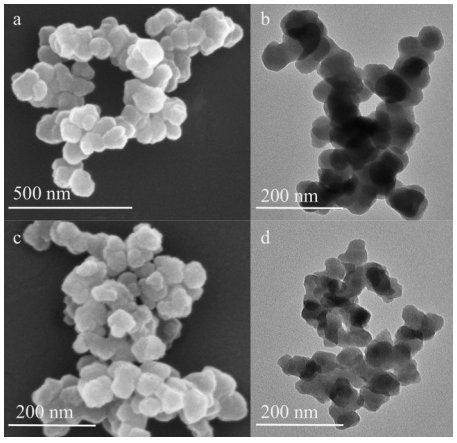


图 2　U-TFA-10 M 的(a)SEM 图和(b)TEM 图;UN-TFA-10 M 的(c)SEM 图和(d)TEM 图

Fig. 2　(a) SEM and (b) TEM images of U-TFA-10 M; (c) SEM and (d) TEM images of UN-TFA-10 M

2.2　吸附条件的优化

使用相同浓度、不同酸度和碳链长度的单羧酸(AA、PA、TFA)调控的吸附剂对 OBS 进行吸附,结果如图 4a 所示,U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 的吸附效果显著优于其他吸附剂,这是由于经过 TFA 调控,成功引入-CF_3 官能团,通过氟-氟相互作用和疏水相互作用提高对 OBS 的吸附性能,且 TFA 酸性强,能产生更多配位缺陷。未经调控的 UiO-66、UiO-66-NH_2 对 OBS 几乎没有吸附效果,与文献[29]报道研究结果一致。对比不同浓度 TFA 调节的 U-TFA-n M 与 UN-TFA-n M 的吸附能力,结果表明(图 4b),当调节剂 TFA 浓度为 10 mol/L 时,吸附效果最好。适当浓度的 TFA 通过竞争配位在 UiO-66、UiO-66-NH_2 中引入缺陷,增加孔隙率和活性位

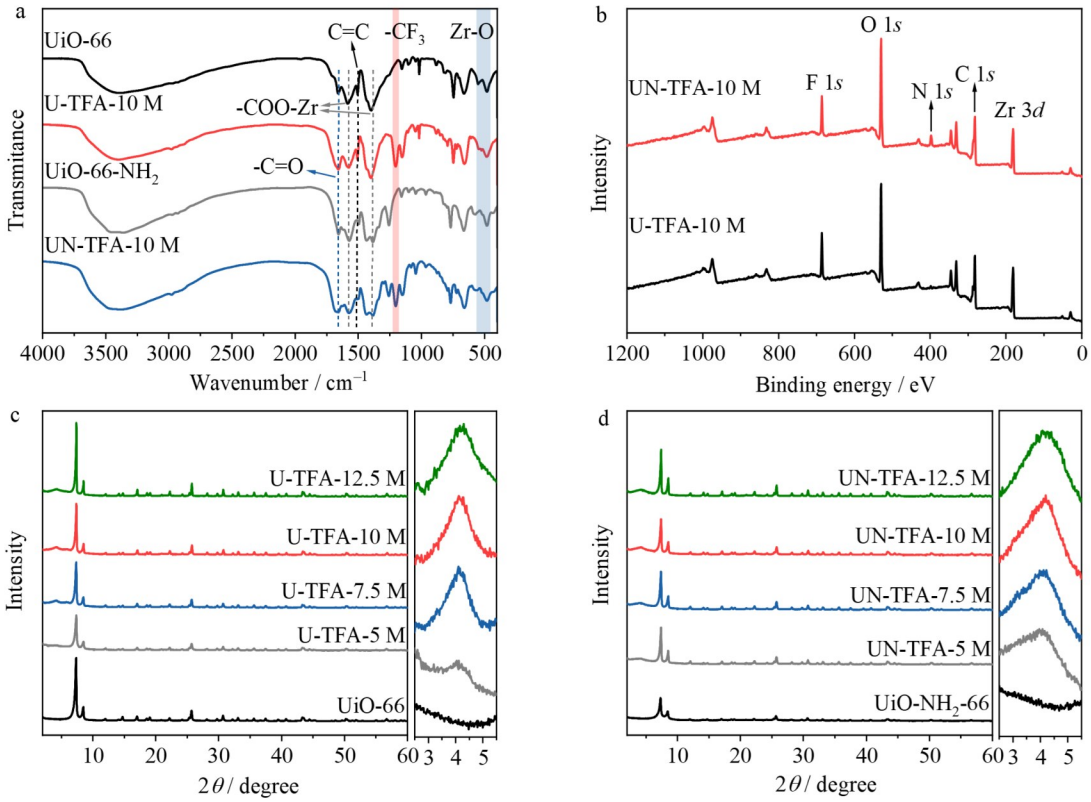


图 3 （a）UiO-66 系列材料的 FT-IR 图；（b）U-TFA-10 M、UN-TFA-10 M 的 XPS 谱图；不同浓度 TFA 调控（c）UiO-66、（d）UiO-66-NH_2 的 XRD 谱图

Fig. 3 （a）FT-IR spectra of the UiO-66 series materials; （b）XPS survey spectra of U-TFA-10 M and UN-TFA-10 M; XRD patterns of （c）UiO-66 and （d）UiO-66-NH_2 synthesized with varying concentrations of TFA

U-TFA-5 M/UN-TFA-5 M, U-TFA-7.5 M/UN-TFA-7.5 M, U-TFA-10 M/UN-TFA-10 M, and U-TFA-12.5 M/UN-TFA-12.5 M represent the adsorbents prepared by tuning the TFA concentration to the indicated values (5, 7.5, 10, 12.5 mol/L).

点，但过高浓度可能破坏框架结构，造成吸附能力的下降。用体积可忽略不计的 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 调节 OBS 分析物溶液的 pH 值，考察了吸附剂在 pH 值为 3~9 范围内对 OBS 的吸附情况。如图 4c 所示，在酸性条件下，U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 对 OBS 有较高的吸附容量，但随着溶液 pH 的升高，吸附容量显著下降。水环境中存在的大量无机阴离子可能会与 OBS 竞争吸附位点，在不同浓度的氯化钠溶液中，探究了离子强度对吸附性能的影响。如图 4d，当 Cl^- 质量浓度从 0 上升至 100 mg/L 时，U-TFA-10 M、UN-TFA-10 M 的吸附容量略有上升或下降，无明显的线性相关性，离子强度对 OBS 吸附效率的影响可以忽略不计。

2.3 吸附等温线和吸附动力学

通过在 298 K 下改变 OBS 的初始浓度进行吸附等温线研究，探究吸附剂与 OBS 之间的相互作用及两种吸附剂的表面特性。吸附等温线结果（图 5a）表明，U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 对 OBS 的平衡吸附容量随初始浓度的增加先快速上升后趋于平缓。通过模型拟合，Langmuir 模型（R^2>0.999 5）相对于 Freundlich 模型（R^2<0.973 0）具有更好的线性关系（图 5b、5c），说明 OBS 在两种吸附剂表面的吸附行为符合单分子层吸附特征，不存在 OBS 分子之间的相互作用[35]。根据 Langmuir 模型计算得到 U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 的理论最大吸附容量分别是 684.9 mg/g 和 602.4 mg/g，表现出优异的吸附性能。

通过改变吸附剂与 OBS 溶液之间的接触时间，研究了 U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 的吸附动力学行为。如图 5d 所示，两种吸附剂在 10 min 内对 OBS 的去除率达 90% 以上，表明其具有快速的吸附动力学特性。随后，吸附速率逐渐降低，并在 30 min 内达到平衡。这一现象主要归因于在初始阶段材料表面存在大量未被占据的活性位点，随着吸附的进行，剩余吸附位点逐渐减少，最终达到动态平

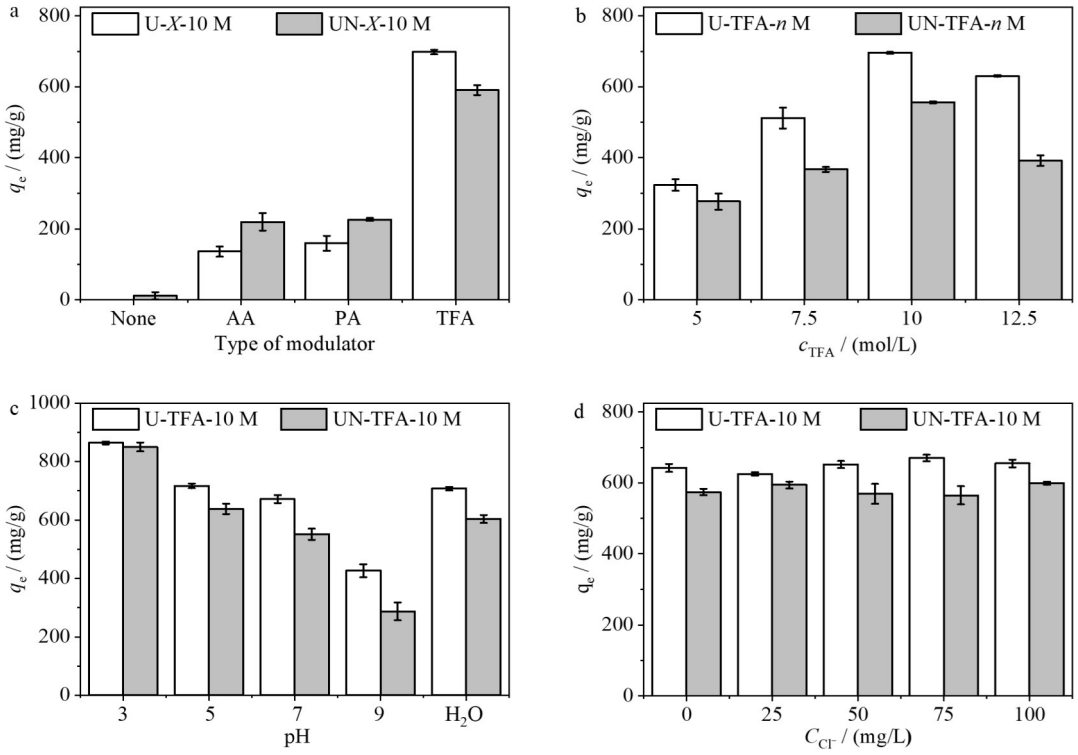


图 4　(a)调节剂种类、(b)TFA 浓度、(c)pH 和(d)Cl^-质量浓度对 UiO-66 系列材料吸附 OBS 的影响

Fig. 4　Effects of (a) modulator type, (b) TFA concentration, (c) pH, and (d) Cl^- mass concentration on the adsorption of OBS by the UiO-66 series materials

q_e: adsorption capacity at adsorption equilibrium; AA: acetic acid; PA: propionic acid.

衡。采用伪一级动力学和伪二级动力学模型进行拟合分析，结果表明(如图 5e、5f)，伪一级动力学模型拟合偏差较大，两种吸附剂的吸附更符合伪二级动力学模型，其线性相关系数更高，说明 OBS 在 U-TFA-10 M 或 UN-TFA-10 M 上的吸附行为受化学吸附机制主导。

2.4　重复与再生能力

重复与再生能力是评价吸附剂应用性能的重要参数。通过吸附-解吸-再生实验探究了 U-TFA-10 M、UN-TFA-10 M 的再生性能，如图 6a，经过一次再生循环后，再生材料吸附容量有所降低；但是相较于未再生的商用吸附剂阴离子交换树脂(IRA-900)、活性炭来说，再生材料(Re-U：再生 U-TFA-10 M，Re-UN：再生 UN-TFA-10 M)仍然具有更优的吸附效果(图 6b)，在实际应用方面具有一定前景。对比发现，UN-TFA-10 M 的再生材料相较于原始材料吸附性能变化相对较小，说明其再生性能相对更好。

2.5　吸附机理

U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 对新型污染物 OBS 表现出优越的吸附性能，基于 Freundlich 模型计算的非线性指标 n 值远高于 1，说明吸附过程中涉及多种吸附机制。综合表征测试结果、吸附实验以及分析物的结构特性，分析了 TFA 调控缺陷 UiO-66 系列材料对 OBS 的可能存在的吸附机理：孔径匹配、静电相互作用、酸碱相互作用、氟-氟相互作用和疏水相互作用。

N_2 吸附-脱附实验表明 TFA 调控后材料具有高比表面积和孔径，U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 的孔径分别为 1.73 nm、1.93 nm，OBS 的分子长度为 1.26 nm[36]，而 UiO-66、UiO-66-NH_2 对 OBS 基本没有吸附效果，说明了可能存在孔径匹配作用。XRD 谱图(图 3c、3d)中 U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 在 2θ 为 3°~5°范围内宽峰的出现表明 TFA 成功制造了缺陷。吸附完成后，XRD 谱图(图 7a)在 2θ 为 3°~5°范围内的峰消失，说明 OBS 与 Zr 进行了结合，吸附过程可能涉及酸碱相互作用。不同 pH 下的吸附实验(图 4c)表明，在低 pH 条件下，吸附剂表面高度质子化带正电荷，吸附效果显著，随着 pH 升高，质子化程度降低，吸附量出现下降，这说明吸附过程中存在静电相互作用。在低 pH 条件下，

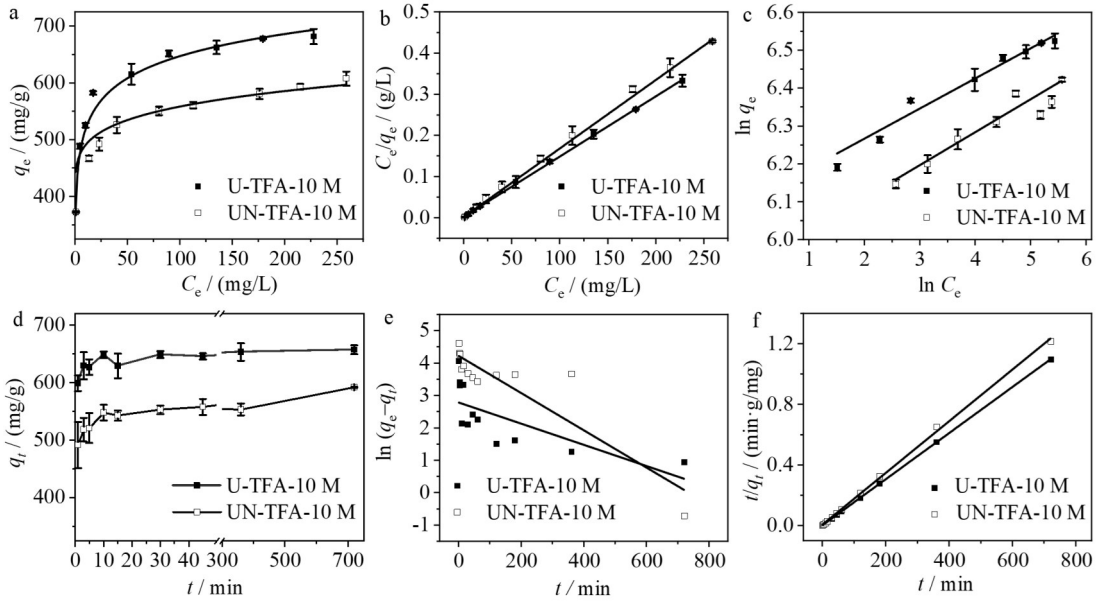


图 5 OBS 在 U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 上的(a)吸附等温线、(b)Langmuir 模型拟合曲线、(c)Freundlich 模型拟合曲线、(d)吸附动力学曲线、(e)伪一级动力学模型拟合曲线和(f)伪二级动力学模型拟合曲线

Fig. 5 (a) Adsorption isotherms, (b) Langmuir model fitting curves, (c) Freundlich model fitting curves, (d) adsorption kinetics, (e) pseudo-first-order kinetic model fitting curves, and (f) pseudo-second-order kinetic model fitting curves of OBS on U-TFA-10 M and UN-TFA-10 M

q_t: adsorption capacity at time t; C_e: mass concentration at adsorption equilibrium.

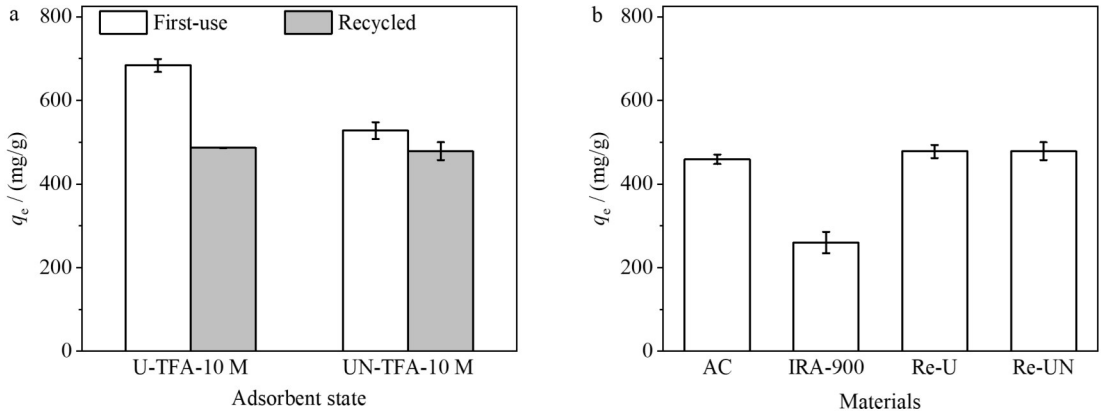


图 6 (a)U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 的原始材料与再生材料吸附性能对比;(b)再生 U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 与商用吸附剂吸附性能对比

Fig. 6 (a) Comparison of adsorption performance between pristine and regenerated U-TFA-10 M and UN-TFA-10 M; (b) adsorption performance comparison of regenerated U-TFA-10 M and UN-TFA-10 M with commercial adsorbents

AC: activated carbon; IRA-900: anion exchange resin; Re-U: regenerated U-TFA-10 M; Re-UN: regenerated UN-TFA-10 M.

UN-TFA-10 M 与 U-TFA-10 M 的吸附差距缩小,这是由于 UN-TFA-10 M 的-NH_2 在低 pH 下质子化为-NH_3^+,静电作用加强。虽然 pH 为 3 时吸附效果最好,但如图 7b 所示,此时 Zeta 电位不是最高值,说明吸附过程受其他因素影响。如图 4a 所示,U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 的吸附效果显著优于其他单羧酸调控的吸附剂,表明引入的-CF_3 官能团与 OBS 的全氟烷基疏水链之间存在氟-氟相互作用和疏水相互作用。通过选择性吸附实验(图 7c),U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 对 OBS 的吸附量显著高于其他污染物(BA、2-FBA、SDBS),这可能是因为 OBS 分子尺寸与材料孔径匹配度更高,也说明了孔径匹配作用的存在。U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 对 SDBS 和 OBS 吸附效果相对更好,这是因为强酸

性磺酸基团更易与质子化吸附剂表面结合，也说明了静电作用的存在。2-FBA 吸附效果略优于 BA，说明可能通过氟-氟相互作用进行吸附。

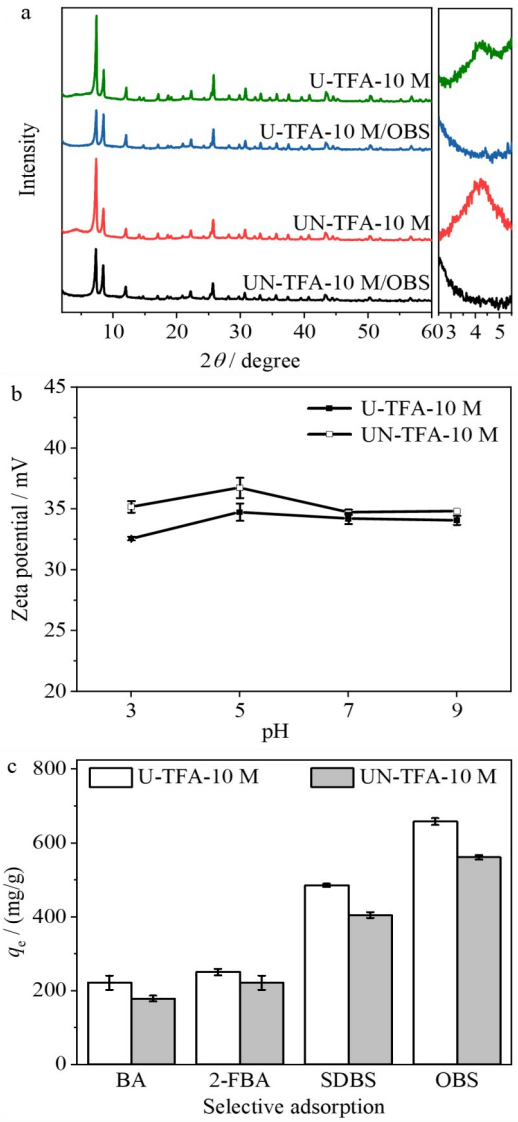


图 7　U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M（a）吸附 OBS 前后的 XRD 图、（b）Zeta 电位图和（c）对不同分析物的吸附

Fig. 7　U-TFA-10 M and UN-TFA-10 M: (a) XRD patterns before and after OBS adsorption, (b) Zeta potential, and (c) adsorption toward different analytes

BA：benzoic acid；2-FBA：2-fluorobenzoic acid；SDBS：sodium dodecyl benzene sulfonate.

2.6　与其他吸附剂对比

由于 OBS 是 PFOS 的新型替代品，目前针对 OBS 的研究相对较少，相较于其他已报道的 OBS 的吸附剂（表 1），U-TFA-10 M 与 UN-TFA-10 M 具有更高的吸附容量和更快的吸附平衡时间。

表 1　本研究开发的吸附剂与其他吸附剂对 OBS 的吸附效果比较

Table 1　Comparison of OBS adsorption performance between the adsorbents developed in this work and other reported adsorbents

Adsorbents	$q_{m,exp}$/(mg/g)	BET/(m^2/g)	t/h	Ref.
R2-GAC	382.9	1705.0	72	[5]
Fe_3O_4/rGO	241.8	95.5	120	[36]
CTF2/Fe_3O_4	783.8	852.4	3	[37]
UiO-66-F_2	215.6	593.0	24	[28]
UiO-66-F_4	451.2	814.0	24	[28]
U-TFA-10 M	668.5	1819.0	0.5	this work
UN-TFA-10 M	592.7	1450.0	0.5	this work

$q_{m,exp}$: experimental maximum adsorption capacity; R2-GAC: reactivated granular-activated carbon; Fe_3O_4/rGO: magnetic graphene-based Fe_3O_4 composites; CTF2/Fe_3O_4: magnetic covalent organic frameworks; UiO-66-F_2/UiO-66-F_4: metal-organic frameworks.

3　结论

本工作采用溶剂热法制备了由三氟乙酸调控的 U-TFA-10 M 和 UN-TFA-10 M 两种缺陷 MOFs，用于全氟化合物 OBS 的吸附。三氟乙酸作为调节剂，其羧酸基团通过 Zr-O 簇与原配体竞争配位，实现了对 UiO-66 的缺陷调控，提供了更大的比表面积、孔体积以及更多活性吸附位点。引入的-CF_3 官能团使材料可以通过孔径匹配、静电相互作用、酸碱相互作用、氟-氟相互作用和疏水相互作用实现对 OBS 的高效吸附，具有优异的选择性、快速的吸附速率和较强的吸附能力，合成方法操作简便，在吸附去除 OBS 的应用中具有巨大的潜力。

参考文献：

[1] Gaines L G T. Am J Ind Med, 2023, 66(5): 353
[2] Zhou X S, Li X K, Chen W R, et al. Chem Eng J, 2025, 513: 163108
[3] Xu T, Liu Y, You T Q, et al. Toxics, 2024, 12(4): 298
[4] Ye Y Y, Liu B Y, Wang Z J, et al. Sci Total Environ, 2023, 910: 168446
[5] Wang W, Mi X, Shi H L, et al. R Soc Open Sci, 2019, 6(9): 191069
[6] Li S Y, Gu M B, Huang J, et al. Appl Catal, B, 2022, 311: 121364
[7] Tang A P, Zhang X H, Li R F, et al. Chemosphere, 2022, 295: 133855
[8] Shi Y L, Song X W, Jin Q, et al. Environ Int, 2020, 135: 105418
[9] Lyu Y, Guo R Y, Zhong W J, et al. Environ Sci Technol, 2025, 59(22): 10799
[10] Zhao L Y, Li S, Wang T, et al. Food Chem, 2025, 480: 143944

[11] Liu M Y, Gao J, Yang H X, et al. J Food Compos Anal, 2025, 144: 107708
[12] Wang J D, Wang Y W, Wu J X, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(7): 756
王建迪, 王仪伟, 吴佳欣, 等. 色谱, 2025, 43(7): 756
[13] Ren Z, Ma J P, Liu Y J, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(11): 1235
任真, 马继平, 刘雅静, 等. 色谱, 2025, 43(11): 1235
[14] Wang C L, Zhang H X, Zhu L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(11): 1239
王春兰, 张海煊, 朱丽, 等. 色谱, 2021, 39(11): 1239
[15] Li W L, Meng F P, Sun W J. J Hazard Mater, 2025, 499: 140061
[16] El-Sawaf A K, Nassar A A, Hammouda G A, et al. Surf Interfaces, 2025, 76: 107957
[17] Chen S, Qiu L L, Yu X R, et al. Sep Purif Technol, 2025, 379: 134948
[18] Wang P, An G Y, Carra I, et al. Sep Purif Technol, 2025, 355: 129562
[19] Bonnet N, Marzari N. J Chem Phys, 2025, 163(21): 214713
[20] Fan L, Duan H L, Wang J, et al. J Hazard Mater, 2021, 420: 126659
[21] Mohanty B, Kumari S, Yadav P, et al. Coord Chem Rev, 2024, 519: 216102
[22] Li X F, Zhu Q L. EnergyChem, 2020, 2(3): 100033
[23] Zhang X, Chen A, Zhong M, et al. Electrochem Energy Rev, 2019, 2(1): 29
[24] Bazargan M, Ghaemi F, Amiri A, et al. Coord Chem Rev, 2021, 445: 214107
[25] Qian H L, Yan X P. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(1): 22
钱海龙, 严秀平. 色谱, 2020, 38(1): 22
[26] Catani M, Guzzinati R, Marchetti N, et al. Anal Chem, 2015, 87(13): 6854
[27] He Y L, Zhou J Q, Li Y, et al. J Am Chem Soc, 2024, 146(9): 6225
[28] Jiang L D, Huang Z Y, Xu J C, et al. Chem Eng J, 2024, 484: 149355
[29] Clark C A, Heck K N, Powell C D, et al. ACS Sustainable Chem Eng, 2019, 7(7): 6619
[30] Cheng L R, Fan C, Deng W L. Chemosphere, 2024, 358: 142155
[31] Xuan K, Pu Y F, Li F, et al. J CO2 Util, 2018, 27: 272
[32] Konno H, Tsukada A. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 2022, 651: 129749
[33] Yang L, Liu T J, Li Z, et al. Mater Chem Phys, 2023, 301: 127535
[34] Feng X, Jena H S, Krishnaraj C, et al. J Am Chem Soc, 2021, 143(51): 21511
[35] Shi S L, Ocampo-Pérez R, Lv J P, et al. Environ Technol Innov, 2021, 23: 101602
[36] Wang W, Cao Y, Hu X, et al. J Hazard Mater, 2020, 386: 121662
[37] Wang W, Shao H P, Sun C, et al. Environ Sci Nano, 2022, 9(4): 1466