张芝诚,李 芮,肖国涛,等.含氟缺陷共价三嗪框架高效吸附水中全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧杂庚酸的特性和机理 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6091-6100
Zhang Z C, Li R, Xiao G T, et al. Efficient adsorption behavior and mechanism of C7HFPO-TA in water by fluorinated defective covalent triazine frameworks [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6091-6100

含氟缺陷共价三嗪框架高效吸附水中全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧杂庚酸的特性和机理

张芝诚[1,2],李 芮[2],肖国涛[1,2],李德燕[1],张明潮[1],朱东海[1],王 维[1,2*] (1.青海大学,省部共建三江源生态与高原农牧业国家重点实验室,青海 西宁 810016；2.青海大学,生态环境工程学院,青海 西宁 810016)

摘要：本研究设计并成功制备了含氟缺陷共价三嗪框架(CTFs),相较于原始 CTFs,含氟缺陷 CTFs 吸附量提升了 55%,并比较了不同粒径 CTFs 的吸附效果,相较于 CTF-F595 (154.403mg/g), CTF-F10 (246.421mg/g)提升了 59%.结果表明,吸附剂粒径的减小不仅能显著提升吸附剂对于吸附质的饱和吸附量,而且可以极快地提升吸附剂对于吸附质的吸附速率.研究发现,在 pH=2 时, CTF-F10 对 C7HFPO-TA 的去除率(89.55%)显著高于 pH=6 (50.15%)和 pH=10 (26.35%).而 NaCl 和 FA 对 CTF-F10 吸附 C7HFPO-TA 效果的影响大致相同,两者的存在使去除率下降了约 20%.DFT 计算结果表明,含氟缺陷 CTFs 对 C7HFPO-TA 的吸附以静电作用和亲氟作用为主.吸附再生实验证明粉末态 CTFs 具有良好的再生性能和循环使用性能.本研究为设计含氟缺陷 CTFs 吸附水中 PFAS 提供了新的思路,并创新性比较 CTFs 不同粒径对 C7HFPO-TA 吸附性能的影响,为水环境中 PFAS 的削减和去除提供了科学技术指导.

关键词：C7HFPO-TA；含氟缺陷；共价三嗪框架；吸附；亲氟作用
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)11-6091-10

Efficient adsorption behavior and mechanism of C7HFPO-TA in water by fluorinated defective covalent triazine frameworks.

ZHANG Zhi-cheng[1,2], LI Rui[2], XIAO Guo-tao[1,2], LI De-yan[1], ZHANG Ming-chao[1], ZHU Dong-hai[1],WANG Wei[1,2*] (1.State Key Laboratory of Plateau Ecology and Agriculture, Qinghai University, Xining 810016, China；2.College of Eco-environmental Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：6091~6100

Abstract: In this study, fluorine-defective covalent triazine frameworks (CTFs) were designed and synthesized to improve adsorption performance for per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS). Compared with pristine CTFs, the fluorine-defective CTFs exhibited a 55% increase in adsorption capacity. A systematic evaluation of different particle sizes revealed that CTF-F10 (246.421mg/g) achieved a 59% higher capacity than CTF-F595 (154.403mg/g). These results demonstrate that reducing the adsorbent particle size not only substantially increases the equilibrium adsorption capacity, but also accelerates the adsorption rate. At pH 2, CTF-F10 achieved a C7HFPO-TA removal efficiency of 89.55%, significantly higher than that at pH 6 (50.15%) and pH 10 (26.35%). The presence of NaCl or fulvic acid (FA) reduced removal efficiency by about 20%. DFT calculations indicated that the adsorption of C7HFPO-TA onto fluorine-defective CTFs is primarily governed by electrostatic and fluorophilic interactions. Regeneration experiments also excellent recyclability and reusability of powdered CTFs. This work establishes a novel design strategy for fluorine-defective CTFs for PFAS removal from water and provides a first comparative evaluation of the particle size effects on C7HFPO-TA adsorption, providing scientific and technical guidance for mitigating PFAS contamination in aquatic environments.

Key words：C7HFPO-TA；fluorinated defective；covalent triazine frameworks；adsorption；fluorophilic interaction

全氟烷基和多氟烷基物质(PFAS)是由数千种合成化学品组成的一大类物质,PFAS 具有防污、防油、防水和不粘等特性[1].其中全氟辛酸(PFOA)具有很高的化学稳定性,由于其优越的表面活性性能,曾大量应用于工业制造和消费品领域,但该物质的环境安全隐患与人体健康风险十分隐蔽,即使以低剂量进入环境,也可能对环境安全与人体健康带来风险与隐患.2024 年美国环境保护署提出全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)的饮用水标准中设置的最高含量为 4ng/L,全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟壬酸(PFNA)和全氟-2-丙氧基丙酸(HFPO-DA)的饮用水标准中设置的最高含量为 10ng/L[2].2022 年生态环境部将 PFOA 类和 PFOS 类纳入重点管控新污染物清单,要求加强全方位管控,包括源头限制生

收稿日期：2025-04-24
基金项目：国家自然科学基金资助项目(22366033);青海大学研究生科研和实践创新项目(2025-GMKY-33);青海大学实验教育教学研究项目(SYJG202403)
* 责任作者, 副研究员, weiwang@qhu.edu.cn

产、加工使用以及进出口、加强对废弃的 PFOA 类、PFOS 类的安全处置措施等[3].我国《生活饮用水卫生标准》也规定了 PFOA 和 PFOS 的最高含量来保障饮用水安全与公众健康[4].由于更加严格的氟化品管理措施,因此制造商们开始关注于制造具有相同优异特性的氟化替代品,目前一种新型的氟化学品全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧杂庚酸(C7HFPO-TA)被开发作为 PFOA 的工业替代品,其具有乳化、增溶的作用,作为氟化工行业中的聚合助剂被广泛使用.但其同为 PFAS,C7HFPO-TA 在使用中进入环境中也会对环境安全与人体安全带来潜在危害.据文献报道,C7HFPO-TA 在我国某氟化工区中检出浓度高达 447000ng/L[5],因此开发对这种新型氟工业品的控制处理技术值得关注.此外,我国某疾病预防控制中心对 20 个志愿者血清样本进行 PFAS 检测,研究结果表明 17 种 PFAS 均有检出[6],这证明 PFAS 已渗透进入人体环境,进一步说明了开发削减环境中 PFAS 的控制技术迫在眉睫.

目前对于 PFAS 这一类氟工业品在水中的去除技术,国内外主要采用吸附技术.其中活性炭[7]和树脂[8]是常用的吸附材料,但由于其固定的材料结构、对于 PFAS 缺乏选择性和吸附量不可控的特点,限制了其在水中 PFAS 处理领域的应用.因为共价有机框架材料(COFs)中的三嗪框架(CTFs)具有孔隙结构可调、理化性质稳定、成分变化可控的优点,在 PFAS 处理领域具有很高的应用潜力[9].已有研究[10]制备出的 β-CD-COFs 对 PFAS 具有极快的吸附速度(吸附平衡时间<2min)和极高的吸附容量(0.33~1.51mmol/g). COFs 类材料的成功制备以及对水中 PFAS 的去除效果,说明基于此类材料的吸附技术在削减水中 PFAS 方面具有极强的应用价值.基于上述研究本文选择 CTFs 作为吸附材料,并用于水中 C7HFPO-TA 的去除.查阅文献表明,“氟-氟相互作用”可以增强吸附剂对水中 PFAS 分子的亲和力[11].因此,本研究利用氟-氟相互作用的特性,设计合成了含氟的 CTFs,以增强其对水中 C7HFPO-TA 的吸附性能.此外,为了进一步提升 CTFs 对 C7HFPO-TA 的吸附性能,在 CTFs 中设计引入了缺陷结构以提供更多的潜在相互作用位点.另外,CTFs 材料主要以粉末的形式应用于新污染物的吸附去除,但是其粒径大小对污染物去除效果的影响机制尚不明确.因此,本研究利用筛分和机械研磨法制备了不同粒径的 CTFs,研究率先揭示了 CTFs 粒径对 C7HFPO-TA 吸附的影响,对水中新污染物去除技术的发展具有一定的指导意义.

本研究创新性地设计合成了含氟缺陷 CTFs,研究了其对水中 C7HFPO-TA 吸附效果.基于吸附动力学和吸附等温线结果比较了不同粒径 CTFs 的吸附性能.研究了初始溶液 pH 值、无机离子以及共存有机物对含氟缺陷 CTFs 吸附 C7HFPO-TA 效果的影响,并测试了含氟缺陷 CTFs 在 C7HFPO-TA 低浓度环境的吸附性能.通过密度泛函理论(DFT)计算揭示了含氟缺陷 CTFs 对 C7HFPO-TA 的吸附机理;同时研究了含氟缺陷 CTFs 的再生吸附性能,证明粉末态 CTFs 具有可复用性和吸附效果稳定等优势.

1 材料和方法

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂:C7HFPO-TA(98%)购于郑州安慕斯化工产品有限公司,氯化钠(分析纯)购于天津市河东区红岩试剂厂,对苯二腈(98%)和对三氟甲基苯腈(99%)购于上海阿拉丁生化科技有限公司,甲醇(色谱纯)购于山东禹王和天下新材料有限公司,四氢呋喃购于天津市富宇精细化工有限公司.黄腐酸(FA≥90%)购于上海麦克林生化科技股份有限公司.乙酸铵(色谱级)购于天津市科密欧化学试剂有限公司.还原氧化石墨烯(RGO)、氧化石墨烯(GO)和碳纳米管(CNTs)购于中国科学院成都有机化学有限公司.粉末活性炭(PAC)购于北京百灵威科技有限公司.另外实验用水为经过砾鼎超纯水机(LD-DI-Micro-20)处理过的去离子水.

实验仪器:高能行星式球磨仪(PULVERISETTE7,德国飞驰),真空干燥箱(SG-ZKX250,上海大恒光学精密机械有限公司),马弗炉(KSL-1200X,合肥科晶材料技术有限公司),高效液相色谱仪(HPLC,岛津 LC20,日本),X 射线衍射仪(Rigaku SmartLab SE,日本),傅里叶变换红外光谱(nicolet 6700,美国赛默飞),标准检验筛 20、30、100 和 120 目(绍兴市上虞华丰五金仪器有限公司),纳米粒度和 Zeta 电位分析仪(BeNano 90,丹东百特仪器有限公司),表面积及孔径分析仪(ASAP2460,美国麦克).超高效液相色谱串联组合 Q

Exactive Focus 四极杆质谱仪(UHPLC-MS/MS).

1.2　吸附剂的制备及表征

1.2.1　吸附剂的制备　CTF-V: 将对苯二腈(2.1mmol)和氯化锌(2.1mmol)加入到同一根玻璃管中,超声混匀并移至 60℃真空干燥箱中干燥 20min,使用真空泵抽至真空并用火焰封管.随后将玻璃封管移至马弗炉中,加热至 450℃(5℃/min),保持 40h,将产物依次放入 1mol/L 盐酸、去离子水和四氢呋喃溶液中振荡洗涤 15min,真空干燥 12h 后取出,备用,命名为 CTF-V.

CTF-F:将对苯二腈(2.0mmol)、对三氟甲基苯腈(0.2mmol)和氯化锌(2.1mmol)加入到同一根玻璃管中.其余合成方法与 CTF-V 合成方式一致,最终产物命名为 CTF-F.制备示意图见图 1.

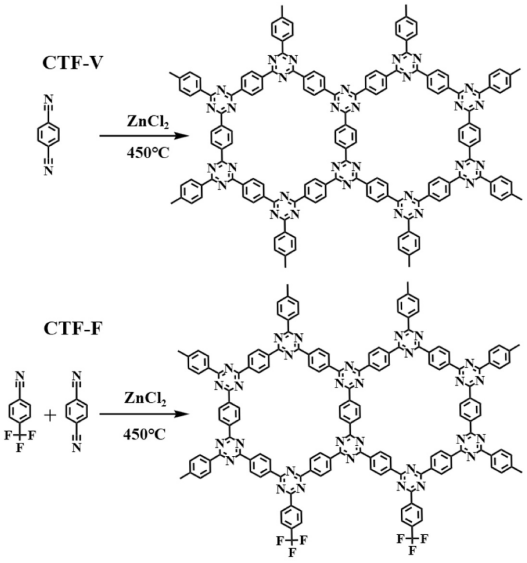


图 1　CTF-V 和 CTF-F 的制备示意

Fig.1　Schematic representation of the preparation of CTF-V and CTF-F

将 CTF-F 过 20 目筛(孔径约为 850μm)且不通过 30 目筛(孔径约为 595μm),即将粒径控制在 850~595μm,命名为 CTF-F595.将 CTF-F 通过 100 目筛(孔径约为 150μm)且不通过 120 目筛(孔径约为 125μm),即将粒径控制在 150~125μm,命名为 CTF-F125.其次采用高能行星式球磨仪对 CTF-F 进行球磨,设置仪器参数为 500r/min,正转 60min,反转 60min,正转与反转中间暂停 10min.采用纳米粒度仪检测球磨后 CTF-F 的平均粒径,将控制在约 10μm 命名为 CTF-F10.为使 CTF-V 与 CTF-F 在相同情况下进行吸附效果比较,CTF-V 粒径控制方法与 CTF 一致,将 CTF-F 的粒径控制在 150~125μm,命名为 CTF-V125.

1.2.2　吸附剂的表征　采用 XRD 检测材料的晶型结构.通过 N_2 物理吸附脱附实验检测吸附剂的比表面积,并得到孔体积-孔径分布曲线.

1.3　吸附性能研究

吸附动力学实验:将 CTFs(0.2g/L)加入浓度为 49.5mg/L C7HFPO-TA(pH=4)水溶液中,在 300K 下以 180r/min 恒温振荡,在 0~48h 间隔取样.吸附等温线实验:将 CTFs(0.2g/L)加入 C7HFPO-TA(pH=4)水溶液中,C7HFPO-TA 浓度分别为 10~80mg/L,48h 后取样.pH 值对水中 PFAS 去除具有显著影响[12],因此研究了不同初始溶液 pH(2~10)对 CTFs 吸附 C7HFPO-TA 的影响.并采用 Zeta 电位分析仪测试材料在不同 pH 值环境下的 Zeta 电位.水溶液中无机离子的存在也会影响阴离子的表面性质[13],从而影响去除效果,因此本文研究了不同浓度 NaCl(20~100mg/L)影响下 CTFs 对 C7HFPO-TA 的去除效果.实验探究了在低浓度 C7HFPO-TA 环境中 CTFs 的吸附性能,将 CTFs(0.2g/L)加入浓度为(20~ 100μg/L) C7HFPO-TA(pH=4)水溶液.此外,可溶性共存有机物如黄腐酸(FA)可能会与吸附剂产生相互作用[14],从而影响 PFAS 在吸附剂上的吸附,因此研究了不同 FA 浓度(20~100mg/L)对 CTFs 吸附 C7HFPO-TA 的影响.研究使用 RGO、GO、CNTs 和 PAC 进行实验效果对比,实验条件与吸附动力学实验条件一致,以对比 CTFs 的吸附效果.为了评估 CTF-F 循环使用性能,采用溶剂(质量比为甲醇:水=3:1,添加 1% NaCl)洗脱法[15]对吸附饱和的 CTF-F 进行洗脱.采用 PES 滤膜(0.45 μm)对液体样品进行过滤,并采用高效液相色谱仪检测 C7HFPO-TA 的浓度,计算 CTFs 对 C7HFPO-TA 的吸附量.

1.4　C7HFPO-TA 检测方法

采用 HPLC 检测 C7HFPO-TA 高浓度(mg/L).HPLC 配备电导检测器(CDD-10Avp,日本)和 C18 色谱柱(4.6mm×250mm,粒径 5μm).液相色谱柱柱温设置为 45℃,进样体积为 40μL,流动相设置为甲醇/500mg/L 磷酸二氢钠(71/29,*V*/*V*),流速为 1.0mL/min.

采用 UHPLC-MS/MS 检测 C7HFPO-TA 低浓度(μg/L).该质谱仪在负离子模式下提供电喷雾电离

源.PFAS 分析中使用 Shim-pack 色谱柱(3.0mm×150mm 内径,3.0μm).流动相由甲醇和 4mmol/L 乙酸铵的二元混合物组成,流速为 0.3mL/min.乙酸铵的梯度如下:0~2min 时保持为 90%,2~4min 线性下降至 20%,4~10min 时保持在 20%,10~16min 时线性上升至 90%.

1.5 模型拟合方法

溶液中 C7HFPO−TA 的吸附去除率和吸附容量分别由式(1)和式(2)计算:

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \tag{1}$$

$$Q_t = (C_0 - C_t)\frac{v}{m} \tag{2}$$

式中:C_0 为溶液中 C7HFPO−TA 初始浓度,mg/L;C_t 为在 t 时刻时溶液中 C7HFPO−TA 的浓度,mg/L;v 为溶液的反应体积,L;m 代表吸附剂的质量,g.

使用拟一级动力学模型式(3)和拟二级动力学模型式(4)[16]对吸附数据进行拟合,分析 C7HFPO−TA 在 CTFs 上的吸附行为.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

式中:q_e 代表为吸附平衡时 CTFs 对 C7HFPO−TA 的吸附量,mg/g;q_t 代表 t 时刻时 CTFs 的吸附量,mg/g;k_1 代表一级动力学吸附常数;k_2 代表拟二级动力学吸附常数.

采用 Langmuir 式(5)和 Freundlich 式(6)[17]等温线模型对吸附等温线数据进行拟合,以分析吸附过程的本质.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{k_1 t} \tag{5}$$

$$\ln Q_e = \ln K_F \frac{1}{n} C_e \tag{6}$$

式中:k_1 代表 Langmuir 模型的常数;C_e 为吸附平衡时 C7HFPO−TA 浓度,mg/L;Q_e 为吸附平衡时 C7HFPO−TA 的吸附容量,mg/g;Q_m 代表 Langmuir 模型拟合的最大吸附容量,mg/g;K_F 和 n 为 Freundlich 常数.

1.6 吸附机理分析

利用 Gaussian 09 软件进行 DFT 计算[18]. 结构优化使用 rb3lyp 泛函、基组使用 6−31g,添加 d 轨道弥散,并使用 SMD 模型模拟水溶剂环,吸附能的计算方法如下:

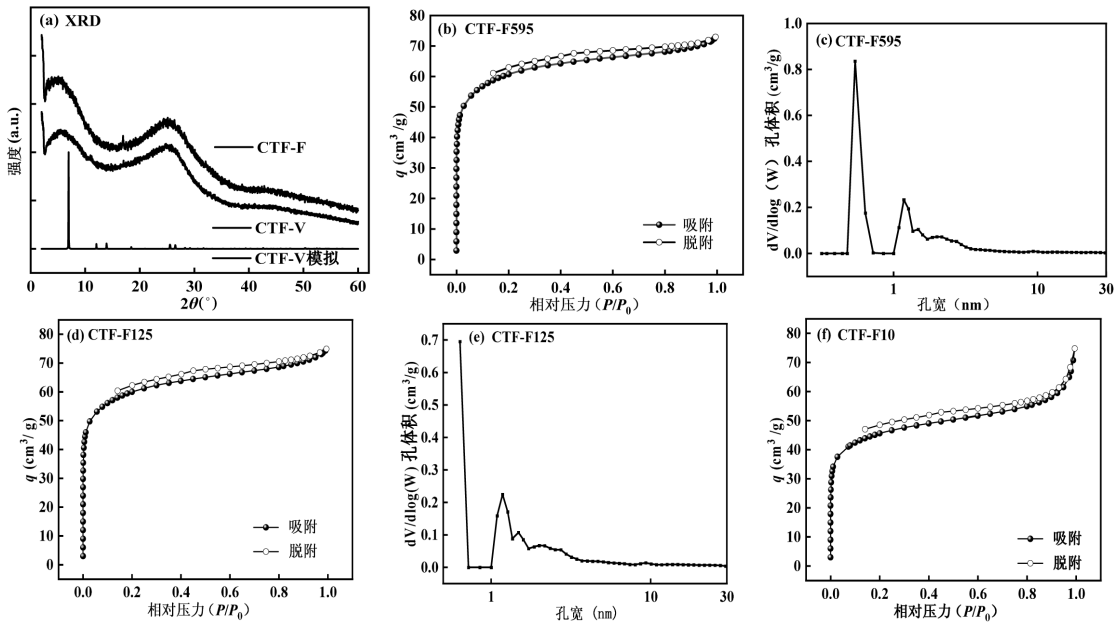
$$E_{ads} = E_{total} - E_{slab} - E_{adsorbent} \tag{7}$$

式中:E_{total} 代表 C7HFPO−TA 吸附在 CTFs 上的吸附能,eV;E_{slab} 代表吸附剂 CTFs 的能量,eV;$E_{adsorbent}$ 代表吸附质 C7HFPO−TA 的能量,eV.

采用约化密度梯度函数(RDG)方法[19]可视化地研究了吸附剂与吸附质之间的弱相互作用,借助 Multiwfn[20]和 VMD 绘制了分子表面静电势(ESP)[21]和分子间弱相互作用力,从而进一步揭示了 CTFs 与 C7HFPO−TA 之间的吸附机理.

2 结果与讨论

2.1 CTFs 材料表征



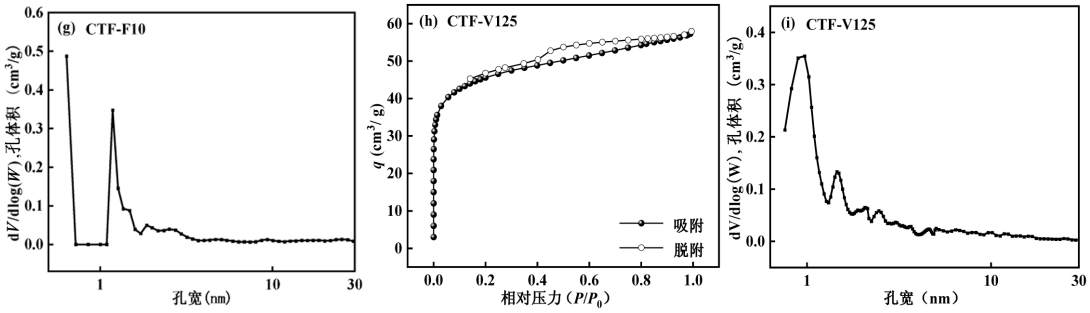


图 2　不同 CTF XRD、氮气吸附脱附曲线和孔径分布

Fig.2　XRD patterns, N_2 adsorption–desorption isotherms, and pore-size distribution curves of different CTFs

图 2(a)为 CTF-V 和 CTF-F 的 XRD 谱图,在 2θ=6.95°、18.45°和 26.55°都检测出衍射峰,可以看出 CTF-V 和 CTF-F 均具有一定的结晶度且与 CTF-V 结构模拟出的 XRD 衍射图谱总体保持一致.图 2(b)~(i)为 CTF-F 和 CTF-V 的氮气吸附脱附曲线和孔径分布图,孔径均分布在 2nm 以下,说明材料主要以微孔为主,这更有利于暴露更多的活性位点.相较于 CTF-V 孔径分布图,CTF-F 的峰型更加尖锐,从而说明孔径分布的更加均匀.根据国际纯粹化学和应用化学学会(IUPAC)对吸附等温线的分类[22],四种材料的吸附等温线均为Ⅰ型,说明四种吸附剂材料中均含微孔结构.而当氮气压力为 0.5 时,四种吸附剂材料的氮气吸附等温线出现了回滞环,因此四种吸附等温线均属于Ⅰ型和Ⅳ型混合型曲线.

采用 N_2 吸附脱附实验测定了四种 CTFs 的 BET 比表面积(图 2),相较于 CTF-V125,CTF-F125 的比表面积增加了 46.924m^2/g,这一结果表明研究制备的 CTF-F 相较于 CTF-V 具有更多的孔隙结构.而 CTF-F10 相较于 CTF-F125 比表面积减小的原因可能是吸附剂粒径的减小,造成了部分孔道被破坏.

2.2　CTFs 的吸附特性

2.2.1　CTF-F125 和 CTF-V125 的吸附动力学及热力学实验　如图 3(a)所示,在 0~12h 时 CTF-V125 对 C7HFPO-TA 具有较快的吸附速度,在此过程中,CTF-V125 的吸附位点被 C7HFPO-TA 迅速占据.而在 12~48h 时,CTF-V125 对 C7HFPO-TA 的吸附速度较慢,这是因为 CTF-V125 的吸附点位基本被 C7HFPO-TA 占据,导致此吸附过程的吸附减慢.吸附过程在 12h 时逐渐接近吸附平衡.由于 CTF-F125 引入了氟官能团及缺陷孔,在 12h 时仍具有较高的吸附速率,到 36h 时吸附速率才逐渐变缓,这充分说明含氟缺陷对 CTFs 吸附性能的提升有显著影响.

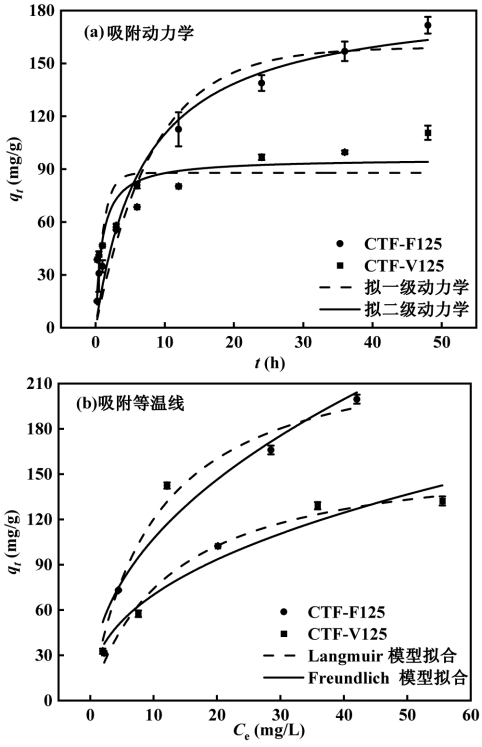


图 3　CTF-V125, CTF-F125 吸附动力学和吸附等温线

Fig.3　CTF-V125, CTF-F125 adsorption kinetics and adsorption isotherms

采用拟一级和拟二级动力学模型对 2 种材料吸附 C7HFPO-TA 的动力学过程进行拟合.相关系数值(R^2)(表 1)可知,拟二级动力学模型较拟一阶动力学模型更好的描述了吸附过程,说明化学吸附为吸附过程的主要控制因素[23].这一结果证明了在 CTFs 与 C7HFPO-TA 之间存在较强的相互作用.研究评估了 CTF-F125 与 CTF-V125 在 48h 吸附时的吸附

量,发现 CTF−F125 吸附量较 CTF−V125 吸附量提升了 55%.同时由图 3(b)得出随着平衡浓度的增加,2 种 CTFs 对 C7HFPO−TA 的吸附量逐渐增加,最后接近最大吸附容量.其中 CTF−F125 对 C7HFPO− TA 的拟合最大吸附容量达 240.366mg/g,是 CTF−V125 拟合最大吸附容量 166.122mg/g 的 1.45 倍.这充分说明通过在 CTFs 中引入含氟缺陷,显著地提升了 CTF−F 对于 C7HFPO−TA 的吸附效果. Langmuir 模型是吸附中应用最广泛的经验模型之一[24],该模型假定吸附质通过单层吸附附着在均匀的吸附剂表面上[25].根据拟合结果,Langmuir 模型更好的描述了 C7HFPO−TA 在材料上的吸附过程,其中 CTF−V125 和 CTF−F125 的拟合 R^2 分别为 0.985 和 0.981,表明吸附可能是在均相活性位点上的单层吸附.并且 Freundlich 模型也表现出良好的拟合效果,且 n 值均 > 1,表明 C7HFPO−TA 容易吸附在 CTFs上.

表 1 CTFs 对 C7HFPO−TA 的吸附动力学和吸附等温线拟合参数

Table 1 Adsorption kinetics and adsorption isotherm fitting parameters for C7HFPO−TA on CTFs

模型	参数	CTF−F595	CTF−V125	CTF−F125	CTF−F10
拟一级动力学模型	q_e(mg/g)	81.300	87.887	159.100	196.51
	k_1[g/(mg·min)]	0.155	0.885	0.120	6.839
	R^2	0.644	0.605	0.952	0.845
拟二级动力学模型	q_e(mg/g)	85.972	96.025	187.260	199.804
	k_2[g/(mg·min)]	0.003	0.010	0.0007	0.094
	R^2	0.744	0.782	0.974	0.993
Langmuir 等温线模型	q_m(mg/g)	154.403	166.122	240.366	246.421
	b(L/mg)	0.014	0.080	0.099	0.180
	R^2	0.878	0.985	0.981	0.968
Freundlich 等温线模型	K_f	3.530	27.009	38.214	59.072
	n	1.360	2.414	2.230	2.723
	R^2	0.837	0.956	0.942	0.873

2.2.2 不同粒径 CTFs 的吸附动力学及热力学实验 通过吸附实验探究了 3 种不同粒径的 CTF−F 对 C7HFPO−TA 的吸附性能.如图 4(a−b),CTF−F10 相较于其它粒径的 CTF−F,对 C7HFPO−TA 具有极快的吸附速度,在 6h 内就达到了吸附平衡,比 CTF−F125 吸附平衡时间(36h)加快了 6 倍,说明 CTF−F10 的吸附和扩散比 CTF−F125 更迅速.采用拟一级和拟二级动力学模型对 3 种粒径 CTF−F 对 C7HFPO−TA 的吸附动力学过程进行拟合,见表 1.结果表明拟二级动力学模型的 R^2 都高于拟一级动力学模型,说明 3 种粒径 CTF−F 对 C7HFPO−TA 的吸附过程均以化学吸附为主导作用.通过比较吸附动力学发现,CTF−F595 对 C7HFPO−TA 的吸附效果最差,可能是由于 CTF−F595 的粒径过大使得 CTFs 内部的吸附位点并未完全暴露,从而导致吸附可能只发生在 CTF− F595 的表面.基于此结果,本研究通过减小 CTFs 材料粒径得到 CTF−F125,使其能够提供更多的吸附位点.吸附动力学结果表明(图 4(a、b))CTF−F125 比 CTF−F595 具有更多的吸附位点,不仅加快了材料的吸附速率,同时也提高了对 C7HFPO−TA 的吸附量.相较于 CTF−F125,CTF−F10 具有更小的粒径,同时吸附过程表明,减小吸附剂粒径可极大的提升短时间内对于目标污染物的吸附量和吸附速率.如表 1 所示,相较于 CTF−F595(154.403mg/g),CTF−F125 (240.366mg/g)与 CTF−F10(246.421mg/g)的拟最大吸附量有了显著提升,实验结果也充分证明了通过减小 CTFs 的粒径可以极大提升 CTFs 的吸附容量.此外,CTF−F10 拟最大吸附量(246.421mg/g)与 CTF−F125(240.366mg/g)相差不大,说明粉末态下的吸附剂粒径的减小对于拟最大吸附量的提升不大,但是能显著提升吸附剂对于吸附质的吸附速率图 4(a−b).

2.2.3 CTFs 吸附性能实验 溶液的 pH 值会影响吸附剂的带电情况和 PFAS 的存在形态,进而影响吸附剂的吸附效果[26].本文探究了 pH 值为 2、4、6、8 和 10 时 CTF−F10 对 C7HFPO−TA 的吸附效果,如图 5(a)所示.结果表明当 pH 值为 2 时,去除率最大为 89.5%.当 pH 值为 6 时,去除率为 50%,pH 为值 10 时,去除率仅为 26.3%.说明随着溶液 pH 值的增加,CTF−F10 的去除效果逐渐降低.当 pH 值升高时,溶剂中的 OH^- 浓度逐渐增大,而 C7HFPO−TA 在溶剂

中为带负电的阴离子形态,OH^-会与 C7HFPO-TA 竞争吸附剂上的吸附位点从而影响 CTF-F10 对 C7HFPO-TA 的吸附效果.同时测定了 CTF-F10 在不同 pH 值下的 Zeta 电位,结果如图 5(f)所示.图 5(a)中的 C7HFPO-TA 吸附效果趋势与图 5(f)中的 Zeta 电位趋势一致,说明当 pH 值高于吸附剂零电点时,吸附剂表面负电荷增加,而 C7HFPO-TA 在水溶液中呈阴离子形态,导致吸附效果变差.无机离子常被用来研究吸附剂吸附性能的稳定性[27].本文探究了不同 Cl^-浓度对 CTF-F10 吸附 C7HFPO-TA 的影响(图 5(b)).结果表明,比较添加 20mg/L NaCl(54.4%)与 100mg/L NaCl(48.5%)对 C7HFPO-TA 的去除率差距不大,说明 Cl^-浓度在 20~100mg/L 范围内对 CTF-F10 吸附 C7HFPO-TA 的影响效果相似.未添加 NaCl 的去除率(73%)比添加 NaCl 的提高了约 20%,可能是因为 Cl^-与在水中呈阴离子状态的 C7HFPO-TA 产生了竞争吸附,从而削弱了 CTF-F10 的吸附效果.其次,水中共存有机物的存在也会影响吸附剂的吸附效果,因此探究了不同 FA 浓度对 CTF-F10 吸附 C7HFPO-TA 的影响.如图 5(c)所示,溶剂中存在的 FA 影响了 CTF-F10 对 C7HFPO-TA 的吸附,可能是因为 FA 具有配体交换位点,会与 CTF-F10 上的吸附位点络合,从而降低了 CTF-F10 对 C7HFPO-TA 的吸附容量.将本研究材料与常见吸附剂进行对比(图 5(d)),CTF-F10 吸附性能为最优,成功证明本研究制备的 CTF-F10 具有较高的 PFAS 环境处理潜力.使用 UHPLC-MS/MS 测定低浓度吸附前后的 C7HFPO-TA 浓度,CTF-F10 对于 C7HFPO-TA 最高去除率保持为 79.1%.证明研究制备 CTF-F10 在 C7HFPO-TA 低浓度环境(20~100ug/L)下同样也表现出优良的吸附性能图 5(e).

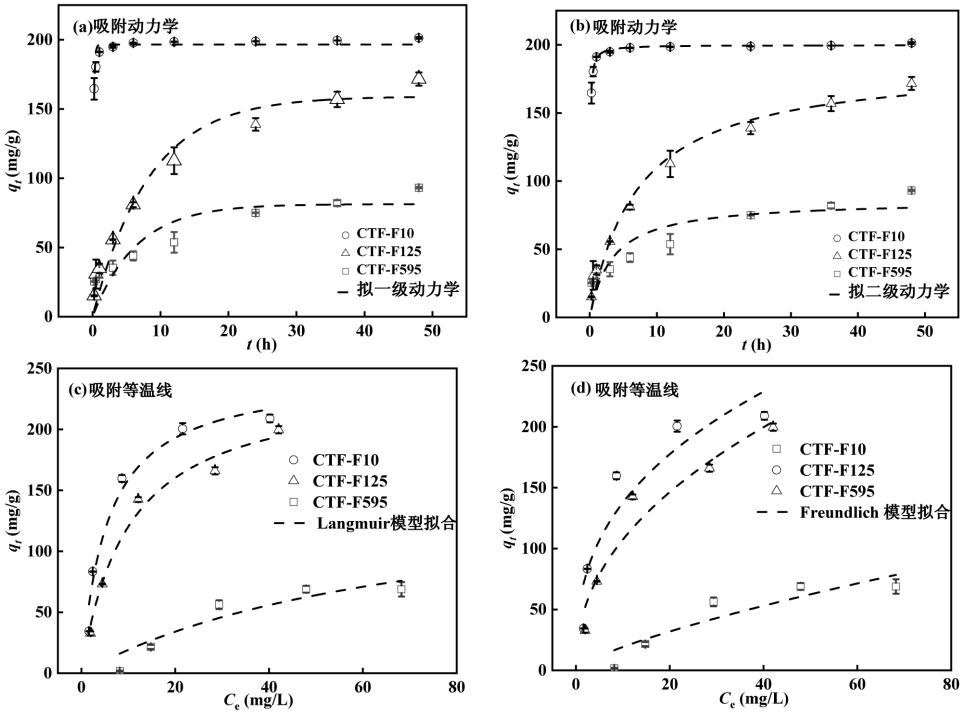
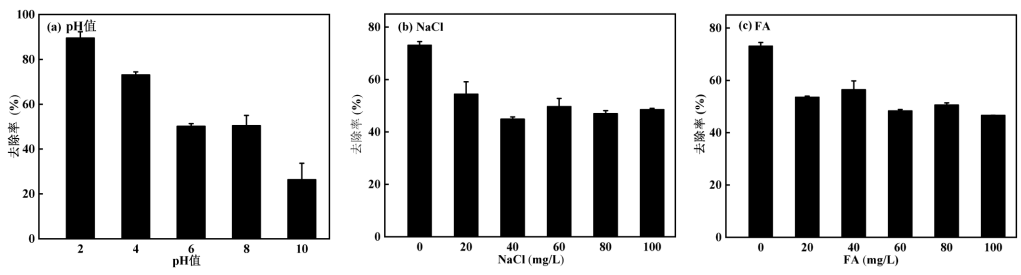


图 4　不同粒径 CTF-Fs 的吸附动力学和吸附等温线

Fig.4　Adsorption kinetics and adsorption isotherms of CTF-Fs with different particle sizes



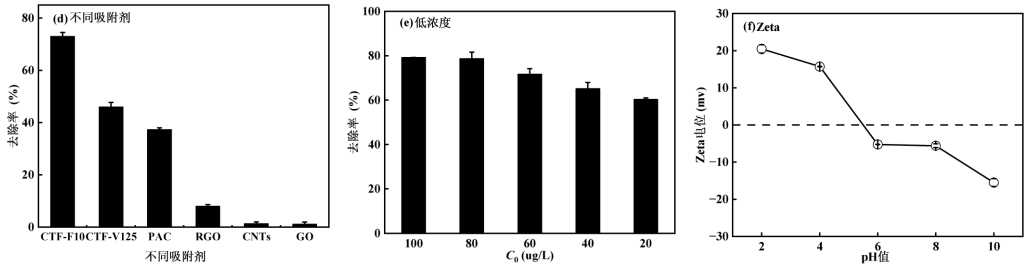


图 5 不同影响对 CTF−F10 吸附性能;不同吸附剂吸附效果对比;CTF−F10 低浓度实验; Zeta 电位

Fig.5 Effects of various factors on the adsorption performance of CTF−F10; Comparison of adsorption efficiencies among different adsorbents; Low−concentration adsorption experiments with CTF−F10; Zeta potential

2.3 CTFs 对 C7HFPO−TA 的吸附机制

基于 DFT 计算结果进一步揭示了 C7HFPO−TA 在吸附剂上的吸附机理.图 6(a)−(c)为 CTF−F、C7HFPO−TA 和两者结合的分子表面静电势,引入含氟官能团整体提升了 CTF−F 的正电性,从而提升了对带负电的 C7HFPO−TA 的吸附效果.对比吸附前后 CTF−F10 的 FTIR 谱图(图 7(c)),发现吸附后 CTF−F10 材料上明显出现 C−F 的伸缩振动峰(1160cm^{-1})[28],证明了 C7HFPO−TA 被成功吸附到 CTF−F10 材料上.进一步说明在 CTFs 中引入含氟缺陷去除 C7HFPO−TA 的可行性.

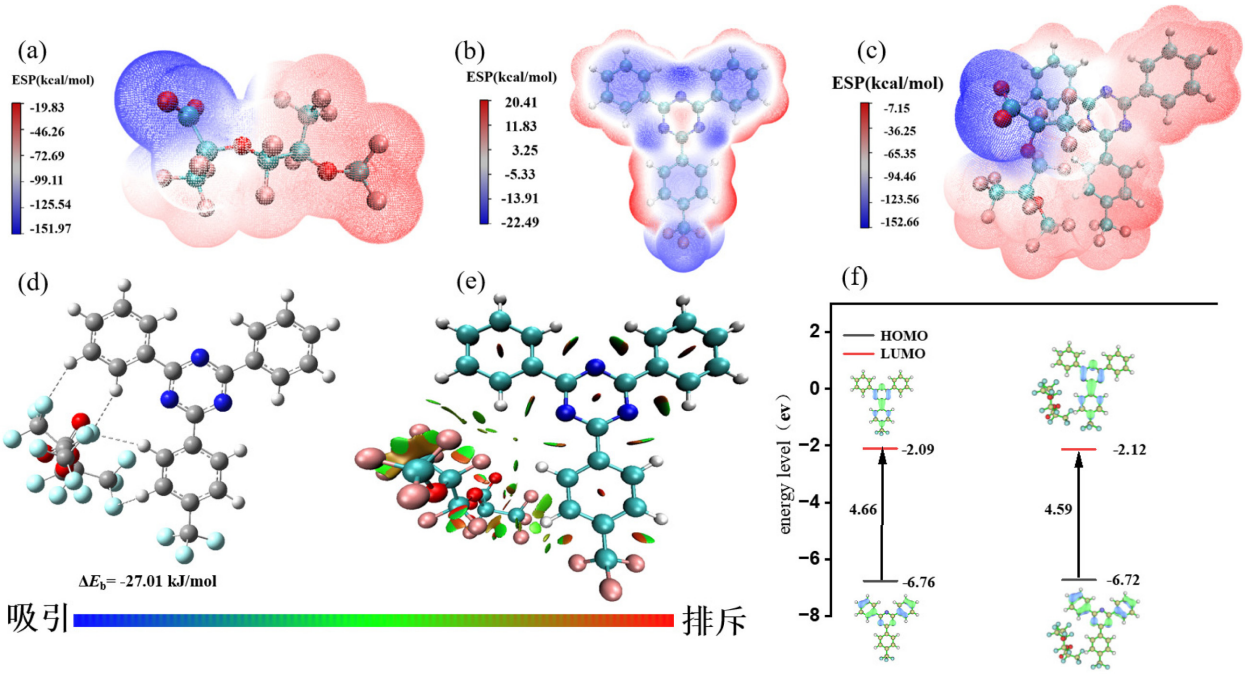


图 6 C7HFPO−TA, CFT−F 和 CTF−F @C7HFPO−TA 的 ESP, CTF−F @C7HFPO−TA 结合能, RDG 和 HOMO−LUMO 能级

Fig.6 ESP of C7HFPO−TA, CTF−F and CTF−F@C7HFPO−TA, binding energy, RDG and HOMO–LUMO energy levels of CTF−F@C7HFPO−TA

通过计算得到 CTF−F 与 C7HFPO−TA 分子之间的结合能(图 6(d)),结果为负值,这成功证明了吸附反应为自发反应.基于 Gaussian 09 软件计算得到的波函数文件,利用 Multiwfn 程序处理得到等值面填色图,可视化展示弱相互作用的存在区域,分子间的弱相互作用通过颜色来对应其强度.如图 6(e)所示,等值面都呈片状,绿色表示相互吸引作用,红色表示相互排斥作用.在三嗪环周围均匀分布着绿色等值面,证明三嗪环相互共享电子大 Π 键的存在.此外,在苯环内部中心位置,发现存在纯红色等值面,意味着各片段内部由于骨架限制其他原子靠近,因此具有相互排斥作用.最值得注意的是吸附剂和吸附质分子之间的弱相互吸附作用,呈大片绿色等值面,说明研究所采用的 CTFs 骨架可使得

C7HFPO-TA 吸附在吸附剂上.而且研究发现 C7HFPO-TA 的氟原子与研究设计的氟缺陷 CTFs 骨架上氟原子之间具有相互吸引的作用力,进一步说明设计的 CTF-F 与 C7HFPO-TA 之间的相互作用强于 CTF-V,这与前文中 CTF-F 的吸附效果相互印证.使用得到的波函数文件计算反应前后 CTF-F 的 HOMO 和 LUMO 轨道能量.如图 6(f)所示,吸附前 CTF-F 能量差(4.66eV)大于吸附后能量差(4.59eV),说明吸附后较吸附前稳定,进而证明了吸附促进了反应体系的稳定.

2.4　CTFs 的再生性能

吸附剂再生是在不破坏原有结构的前提下,用物理或化学方法,使 PFAS 脱离吸附剂,重新恢复吸附剂的吸附性能,以期达到吸附剂的循环使用和降低 PFAS 处理成本的目标[29].对于 CTF-F10 与 CTF-F595 两种吸附剂的再生性能测试如图 7(a-b)所示,CTF-F10 重复使用 5 次时,其去除率仍可保持为 70.1%,只降低了初始性能的 9%,说明 CTF-10 具有很好的重复使用性能.而 CTF-F595 在重复使用 5 次时,去除率为 18.2%,为初始性能的 76.8%,说明颗粒态的 CTFs 再生较困难,这可能是因为颗粒态的 CTFs 的表面活性位点少于粉末态,而在吸附剂再生时,原本有限的活性位点被消耗或覆盖,从而使得颗粒态 CTFs 再生困难.对于不同粒径的 CTF-F 进行循环再生实验,证明了粉末态 CTF-F 具有更好的稳定性和循环使用性能.分析 CTF-F10 吸附前后的红外图谱(如图 7(c))和 XRD 图谱(如图 7(d)),表明 CTF-F10 吸附前后,表面官能团基本相同,材料结晶度吸附前后保持一致表明 CTF-F10 具有良好的结构稳定性和可复用性能.

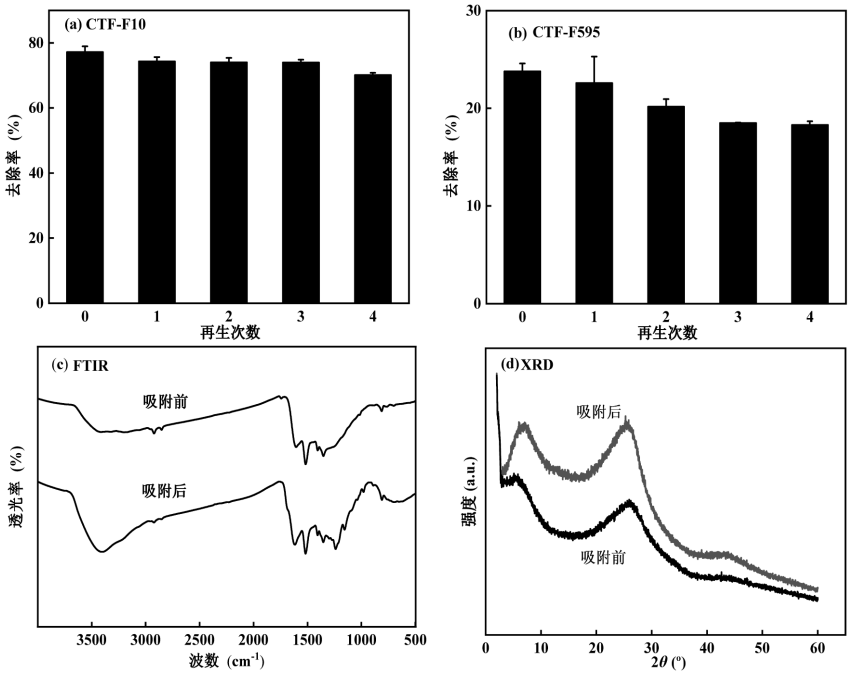


图 7　CTF-F10 和 CTF-F595 再生性能, CTF-F10 吸附前后的 FTIR 和 XRD

Fig.7　Regeneration performance of CTF-F10and CTF-F595FTIR and XRD before and after adsorption for CTF-F10

3　结论

3.1　本研究成功设计并制备出一种含氟缺陷 CTF-F 吸附剂,极大地提升了 CTFs 对 C7HFPO-TA 的吸附效果.研究了不同粒径的 CTF-Fs 对 C7HFPO-TA 的吸附效果,结果表明吸附剂粒径的减小不仅能显著提升吸附剂对于吸附质的饱和吸附量,而且可以极快地提升吸附剂对于吸附质的吸附速率.创新性的证明了含氟缺陷 CTF 粒径变化对吸附效果的影响.

3.2　研究发现在 pH=2 时,CTF-F10 对 C7HFPO-TA 的去除率(89.55%)显著高于 pH=6(50.15%)和 pH=10(26.35%).而 NaCl 和 FA 对 CTF-F10 吸附 C7HFPO-TA 效果的影响大致相同,两者的存在使去

除率下降了约 20%.

3.3 DFT 理论计算结果表明吸附反应为自发反应.ESP 谱图和 RDG 等值面填色图证明了吸附反应中静电作用的重要影响.

3.4 吸附再生实验证明粉末态 CTFs 具有良好的再生性能和循环使用性能.

参考文献：

[1] Pelch K E, Mcknight T, Reade A. 70analyte PFAS test method highlights need for expanded testing of PFAS in drinking water [J]. Science of The Total Environment, 2023,876:162978.

[2] United States Environmental Protection Agency. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) under the Safe Drinking Water Act [EB/OL]. Washington: EPA, 2024-07-0. https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas.

[3] 国务院办公厅关于印发新污染物治理行动方案的通知 [EB/OL]. https://www.gov.cn/zhengce/content/2022-05/24/content_5692059.htm.
Notice of the General Office of the State Council on issuing the action plan for the control of new pollutants [EB/OL]. https://www.gov.cn/zhengce/content/2022-05/24/content_5692059.htm.

[4] GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准 [S].
GB 5749-2022 Hygienic standards for drinking water [S].

[5] Yao J Z, Sheng N, Guo Y, et al. Nontargeted identification and temporal trends of per- and polyfluoroalkyl substances in a fluorochemical industrial zone and adjacent taihu lake [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(12):7986–7996.

[6] Lin Q, Wang J, Li J J, et al. Determination of 17 perfluorinated/polyfluoroalkyl compounds in serum by high-throughput solid-phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2025,43(3):252–260.

[7] Cantoni B, Turolla A, Wellmitz J, et al. Perfluoroalkyl substances (PFAS) adsorption in drinking water by granular activated carbon: Influence of activated carbon and PFAS characteristics [J]. Science of The Total Environment, 2021,795:148821.

[8] Ellis A C, Boyer T H, Strathmann T J. Regeneration of conventional and emerging PFAS-selective anion exchange resins used to treat PFAS-contaminated waters [J]. Separation and Purification Technology, 2025,355:129789.

[9] Wang B Y, Lee L S, Wei C H, et al. Covalent triazine-based framework: A promising adsorbent for removal of perfluoroalkyl acids from aqueous solution [J]. Environmental Pollution, 2016,216:884–892.

[10] Wang W, Shao H P, Zhou S X, et al. Rapid removal of perfluoroalkanesulfonates from water by β-cyclodextrin covalent organic frameworks [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021,13(41):48700–48708.

[11] Fu K X, Huang J J, Luo F, et al. Understanding the selective removal of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances via fluorine–fluorine interactions: A critical review [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(38):16669-16689.

[12] Yan Z C, Sun Y Y, Yan J C, et al. Rapid adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) on N-doped porous carbons (NPCs) derived from ZIF-8over a wide pH range: Adsorption behaviors and mechanisms [J]. Separation and Purification Technology, 2025,365:132575.

[13] 苏秀霞,尚青杨,张 婧,等.废水中阴离子污染物处理方法的研究进展 [J]. 中国科学:化学, 2021,51(8):981–994.
Su X X, Shang Q Y, Zhang J, et al. Research progress in the treatment of anionic pollutants in wastewater [J]. Sci Sin Chim, 2021,51:981-994.

[14] Deng S B, Bei Y, Lu X Y, et al. Effect of co-existing organic compounds on adsorption of perfluorinated compounds onto carbon nanotubes [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015,9(5):784–792.

[15] Gong W W, Gong M J, Xiao G T, et al. Fluorinated covalent triazine frameworks for highly efficient removal of per- and polyfluoroalkyl substances in water: Synthesis, performance and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2025,361:131633.

[16] 张晓珍,何 蕊,刘哲炜,等.诺氟沙星在黄河上游沉积物中的吸附/解吸行为及影响因素探究 [J]. 中国环境科学, 2024,44(7):4009–4020.
Zhang X Z, He R, Liu Z W, et al. Exploration of the adsorption/desorption behavior and influencing factors of norfloxacin in sediments in the upper reaches of the Yellow River [J]. China Environmental Science, 2024,44(7):4009–4020.

[17] 姜 晶,黄晓月,白金龙,等.高锰酸钾改性生物炭对水中噻虫胺吸附性能及机理 [J]. 环境工程学报, 2022,16(4):1175–1185.
Jiang J, Huang X Y, Bai J L, et al. Adsorption of clothianidin by potassium permanganate modified biochar in aqueous solution [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022,16(4):1175-1185.

[18] Mohamed M S, Chaplin B P, Abokifa A A. Adsorption of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) on Ni: A DFT investigation [J]. Chemosphere, 2024,357:141849.

[19] Jumabaev A, Koyambo-Konzapa S J, Hushvaktov H, et al. Intermolecular interactions in water and ethanol solution of ethyl acetate: Raman, DFT, MEP, FMO, AIM, NCI-RDG, ELF, and LOL analyses [J]. Journal of Molecular Modeling, 2024,30:349.

[20] Lu T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn [J]. The Journal of Chemical Physics, 2024,161(8):082503.

[21] Zhang J, Lu T. Efficient evaluation of electrostatic potential with computerized optimized code [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021,23(36):20323–20328.

[22] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2015,87(9/10):1051–1069.

[23] 杜楠楠,兰 星,杜 晴,等.氮掺杂生物炭对水中四环素的吸附机理 [J]. 环境化学, 2025,44(3):820-830.
Du N N, Lan X, Du Q, et al. Study on the adsorption mechanism of tetracycline in water by nitrogen-doped biochar [J]. Environmental Chemistry, 2025,44(3):820-830.

[24] 周育智,龙林丽,胡 翩,等.聚多巴胺修饰矸石基沸石净化含镉污水性能与机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3762-3770.
Zhou Y Z, Long L L, Hu P, et al. Adsorption performance and mechanisms of Cd(Ⅱ) from aqueous solution by polydopamine modificated coal gangue derived zeolite [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3762-3770.

[25] 宋 振,罗艳丽,王美娟,等.锆铝等双金属改性生物炭同步去除水中As(V)和 F [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1308-1320.
Song Z, Luo Y L, Wang M J, et al. Zirconium-aluminum dual-metal modified biochar for simultaneous removal of As(V) and F from water [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1308-1320.

[26] Luo Y T, Fu K X, Wang D W, et al. Nanobubble-driven interfacial interactions of carbon-based adsorbents with legacy PFAS: Impact of concentration, pH, and coexisting ions [J]. Environmental Science & Technology, 2025,59(13):6900–6914.

[27] Zhang Y, Thomas A, Apul O, et al. Coexisting ions and long-chain per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) inhibit the adsorption of short-chain PFAS by granular activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,460:132378.

[28] 左冰洁.氟化法制备三氟甲磺酰胺的合成与表征 [J]. 化学工程与装备, 2025,(2):36-37,42.
Zuo B J. Synthesis and characterization of trifluoromethanesulfonamide via fluorination [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2025,(2):36-37,42.

[29] Vakili M, Cagnetta G, Deng S B, et al. Regeneration of exhausted adsorbents after PFAS adsorption: A critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,471:134429.

作者简介：张芝诚(2001-),男,陕西宝鸡人,青海大学硕士研究生,主要研究方向为水中污染物环境生态修复研究.发表论文 2 篇.ys240713000066@qhu.edu.cn.