

金属有机骨架材料 ZIF-67 对四环素选择性吸附研究

陈慕华^{1,2,3}, 魏 尚¹, 李京润¹, 武嘉奕¹, 胡淇翔¹, 陈浩鹏¹, 付 博^{1,2,3}

(1. 南京林业大学化学工程学院, 江苏南京 210037;

2. 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏南京 210037;

3. 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏南京 210037)

[摘要] 为从有机废水中选择性吸附四环素(TC), 在水系条件下采取简便快速的方法制备了金属有机骨架材料 ZIF-67。采用多种手段对合成得到的 ZIF-67 进行了表征, 研究了制备材料在 TC 与亚甲基蓝(MB)混合体系中的选择吸附性能, 并考察了混合体系 pH、污染底物配比、吸附体系中共存离子等因素对吸附过程的影响。结果表明, 在温度为 298 K, pH=6.5, MB 和 TC 初始质量浓度分别为 30、40 mg/L 的条件下, ZIF-67 对 TC 的吸附选择性能够达到 93.5%。ZIF-67 在混合体系中对 TC 的选择性吸附符合拟二级动力学模型和 Langmuir 模型, 对 TC 的最大理论吸附量达 735.3 mg/g。ZIF-67 在有机废水中能够选择性吸附 TC 的主要机理推测为 ZIF-67 对阳离子染料 MB 具有静电排斥, 而 TC 与 ZIF-67 则存在静电吸引及 $\pi-\pi$ 相互作用, 并且两者之间可能形成氢键, 因此其对 TC 的吸附量远高于对 MB 的吸附量。与其他吸附剂相比, ZIF-67 对 TC 具有更高的吸附量和较短的吸附平衡时间。

[关键词] 金属有机骨架材料; ZIF-67; 选择性吸附; 四环素; 亚甲基蓝

[中图分类号] X787; TQ424 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0076-06

Selective adsorption of tetracycline using metal organic framework ZIF-67

CHEN Muhua^{1,2,3}, WEI Shang¹, LI Jingrun¹, WU Jiayi¹, HU Qixiang¹, CHEN Haopeng¹, FU Bo^{1,2,3}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Co-innovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Products, Nanjing 210037, China;

3. Jiangsu Key Lab of Biomass-based Green Fuels and Chemicals, Nanjing 210037, China)

Abstract: Metal organic frameworks ZIF-67 was prepared by a simple and rapid method in water system to selectively adsorb tetracycline (TC) from organic wastewater, and various methods were used to characterize synthesized ZIF-67. The adsorption selectivity of ZIF-67 in the mixed system of TC and methylene blue (MB) was studied, and the effects of pH, the ratio of contaminated substrate and coexisting ion in the mixed system on the adsorption process were investigated. The results showed that the adsorption selectivity of ZIF-67 for TC could reach 93.5% at 298 K, pH=6.5, when the initial mass concentrations of MB and TC were 30 and 40 mg/L. The selective adsorption of TC by ZIF-67 in the mixed system conformed to the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir model, and the maximum theoretical adsorption capacity of TC was 735.3 mg/g. The main mechanism of selective adsorption of TC in organic wastewater is deduced that the electropositive ZIF-67 had electrostatic repulsion to cationic dye MB, while TC had electrostatic interaction and $\pi-\pi$ interaction with ZIF-67, and might form hydrogen bond with ZIF-67. Therefore, the adsorption amount of TC was much higher than that of MB. Compared with other adsorbents, ZIF-67 had higher adsorption capacity and shorter adsorption equilibrium time for TC.

Key words: metal organic framework materials; ZIF-67; selective adsorption; tetracycline; methylene blue

[基金项目] 国家自然科学基金青年科学基金项目(21606133); 江苏省自然科学基金青年项目(BK20160922)

我国水污染对人体健康和生态安全形成的威胁日益凸显,化工、医药、纺织、印染等行业每年排放大量有毒有机废水,其组分复杂且大多难以降解。抗生素在医学、动物疾病防治、水产养殖和畜牧业中早已成熟应用^[1],但它随废水排放后会引发微生物耐药性并对人类健康产生潜在威胁^[2]。以世界第二大抗生素四环素(TC)为例,若处理失当,降解的二次产物还有可能产生更严重的污染。因此,研究如何对废水中难降解有机污染物进行有效治理具有重要意义。

在去除水中抗生素残留的多种方法中,吸附法因具有操作简单、去除效率高且没有二次污染的优点^[3-4]受到广泛关注。而高效吸附剂的开发对吸附的效果至关重要^[5]。目前,研究人员开发出了诸多固体吸附剂,并用于抗生素废水的去除过程,如活性炭^[6]、沸石^[7]、离子交换树脂^[8]和金属有机骨架(MOF)材料^[9]等。其中,ZIF-67是一类以金属Co为活性中心的MOF材料,具有稳定性好、比表面积和孔体积较大的优点,且其外表面有丰富的吸附活性位点^[10],使其有可能成为抗生素的优良吸附材料。

本研究采用绿色温和的方法在水体系中合成了ZIF-67。以四环素-亚甲基蓝(TC-MB)混合液为模型污染底物,考察了多种因素对ZIF-67选择性吸附TC的影响,并对其吸附过程进行了动力学及等温吸附模型分析,同时结合多种表征手段,提出了该选择性吸附过程的可能机理。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸钴、四环素,上海麦克林生化科技有限公司;2-甲基咪唑,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氨水,南京化学试剂股份有限公司;亚甲基蓝,天津市化学试剂研究所有限公司。上述试剂均为分析纯。

1.2 ZIF-67的制备

将1.164 g 硝酸钴溶于6 mL蒸馏水中,形成均匀的粉色溶液A。将0.657 g 2-甲基咪唑溶于7.520 g 氨水中,形成无色透明溶液B。在室温下,将溶液A在搅拌条件下加入到溶液B中,获得紫色悬浮液。抽滤、洗涤,于60℃干燥过夜后,获得ZIF-67粉末。

1.3 样品的表征

采用Rigaku Ultima IV型X-射线衍射仪进行样品XRD表征,Cu K α 射线,工作电压40 kV,扫描范围5°~50°;采用JSM-7600F型扫描电子显微镜表征样品表面形貌;样品低温液氮吸附-脱附等温线采用JW-BK132低温液氮吸附脱附仪测定,通过BET方法计算样品的比表面积;采用马尔文Zeta电位分析仪测试样品的表面电位;采用Nicolet-6700型傅里叶变换红外光谱仪进行样品的FTIR表征。

1.4 选择性吸附性能测试

选取一定配比的TC-MB混合水溶液作为模型污染底物,将一定量的ZIF-67加入到混合液中,在298 K下搅拌吸附一定时间。用注射器吸取少量混合液,经0.22 μm 滤头(预先浸渍达到吸附-解吸平衡)过滤后,采用UV-2802型紫外-可见分光光度计测定底物吸光度(TC与MB特征波长分别为356 nm和665 nm),计算TC、MB浓度,进而计算得到相应的吸附量和污染物去除率。

吸附选择性按如下公式进行计算:

$$S_e = \frac{q_e}{q_{e, \text{total}}} \times 100\%$$

式中: S_e ——吸附平衡时的吸附选择性,%;

q_e ——吸附平衡时吸附剂对TC的吸附量,mg/g;

$q_{e, \text{total}}$ ——吸附平衡时吸附剂对所有组分的吸附量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 吸附材料表征

2.1.1 XRD及SEM表征

合成的ZIF-67的XRD及SEM表征结果如图1所示。

从图1的XRD谱图可见,水系合成的ZIF-67在 2θ 为7.34°、10.39°、12.72°、14.73°、16.45°、18.01°处出现清晰的衍射峰,与单晶数据模拟的PXRD图谱一致^[11],表明ZIF-67已成功合成且材料结晶度高。从图1的SEM图可以看出,合成的ZIF-67具有规整的菱形十二面体立方结构,颗粒粒度分布均匀,粒径范围2.0~4.0 μm 。另外,利用低温N₂吸附脱附技术对ZIF-67进行了比表面积测试,结果表明,ZIF-67的N₂吸附脱附曲线符合I型微孔材料特征,BET比表面积达932.9 m²/g,孔体积为0.52 cm³/g,平均孔径为

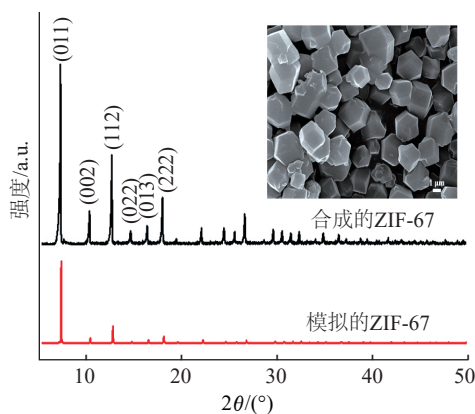


图1 ZIF-67的XRD图谱和SEM图

Fig. 1 XRD pattern and SEM image of ZIF-67

2.2 nm。

2.1.2 Zeta 电位表征

制备的ZIF-67的Zeta电位表征结果见图2。

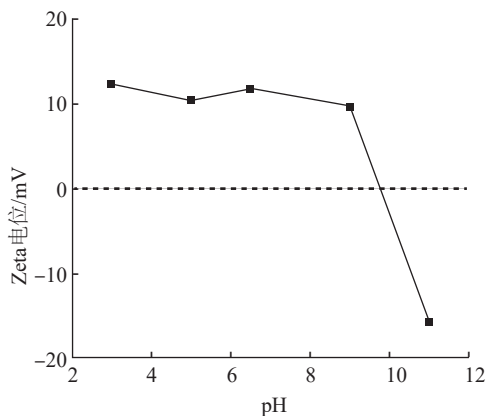


图2 不同pH下ZIF-67的Zeta电位

Fig. 2 Zeta potentials of ZIF-67 at different pH

由图2可知,在pH为3~9的范围内,ZIF-67表面呈现电正性,其Zeta电位处于12.1~9.6 mV之间。但强碱性环境会使得其表面电性明显降低,当pH升高至11时,ZIF-67的Zeta电位降至-15.8 mV。该变化规律与已有报道类似^[10]。

2.2 吸附动力学

在温度为298 K,TC-MB混合水溶液体积为80 mL(TC初始质量浓度为60 mg/L,MB初始质量浓度为40 mg/L),溶液pH为6.5,ZIF-67投加量为20 mg,吸附时间为10~120 min的条件下,进行吸附动力学实验,结果如图3所示。

由图3可知,在90 min后,TC与MB的吸附量基本不变,视为吸附达到平衡,ZIF-67表现出对TC更高

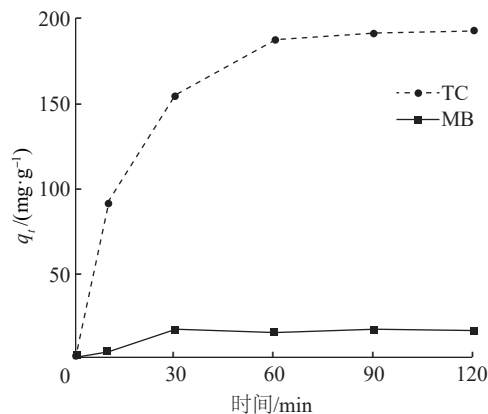


图3 吸附量随时间的变化

Fig. 3 Variation of adsorption capacity with time

的去除率(约80.1%),吸附量可达192.3 mg/g;而ZIF-67对MB的去除率仅为9.2%,吸附量为14.8 mg/g。这表明ZIF-67能够从TC-MB溶液中选择性吸附TC,对TC吸附的选择性达到92.9%。

分别采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型^[12]对ZIF-67吸附TC的数据进行拟合,结果见表1。

表1 ZIF-67对TC的吸附动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of kinetic model for adsorption of ZIF-67 to TC

吸附质	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
TC	125.7	0.042 3	0.949 7	214.6	3.957×10^{-4}	0.997 2

注: q_e 的单位为mg/g, k_1 的单位为 min^{-1} , k_2 的单位为 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

由表1可知,以化学吸附为基础的拟二级动力学模型更适合描述ZIF-67对TC的吸附过程。

2.3 吸附等温线

在298 K下,将20 mg ZIF-67投入80 mL、pH为6.5的TC-MB混合液(MB初始质量浓度30 mg/L,TC初始质量浓度分别为20、40、60、80、100 mg/L)中进行吸附,直至吸附达到平衡。分别采用Langmuir和Freundlich吸附模型^[12]对ZIF-67吸附TC的数据进行拟合,结果见表2。

由表2可知,ZIF-67对混合液中TC的吸附能够较好地符合Langmuir模型,说明TC在ZIF-67上的吸附主要为单分子层物理吸附^[13],最大理论吸附量为735.3 mg/g。

表 2 ZIF-67 对 TC 的吸附等温线模型拟合参数

Table.2 Isotherm model fitting parameters of ZIF-67 adsorption for TC

吸附质	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	K_F	R^2
TC	735.3	0.028 7	0.991 1	0.342 9	103.699	0.904 0

与已有报道(见表 3)比较,本研究制备的 ZIF-67 在选择性吸附 TC 时具有更高的吸附容量和较短的平衡时间,这表明其在 TC 吸附处理方面具有广阔的应用前景。

表 3 ZIF-67 与其他吸附剂的吸附性能比较

Table 3 Comparison of adsorption performance between ZIF-67 and other adsorbents in similar works

吸附剂	对 TC 吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	吸附平衡 时间/min	参考文献
污泥多孔生物炭	379.8	200	[3]
零价 Fe 改性 MCM-41 沸石	526.3	60	[14]
MOF-5	233.0	50	[15]
纳米 ZrO_2	526.3	30	[16]
La 掺杂 Zn-Fe 层状双 氢氧化物	170.5	90	[17]
ZIF-67	735.3	90	本研究

2.4 影响因素

2.4.1 溶液 pH 的影响

在温度为 298 K, TC-MB 混合水溶液体积为 80 mL(TC 初始质量浓度为 60 mg/L, MB 初始质量浓度为 40 mg/L), ZIF-67 投加量为 20 mg, 吸附达平衡的条件下, 考察溶液 pH 对吸附性能的影响, 结果如图 4 所示。

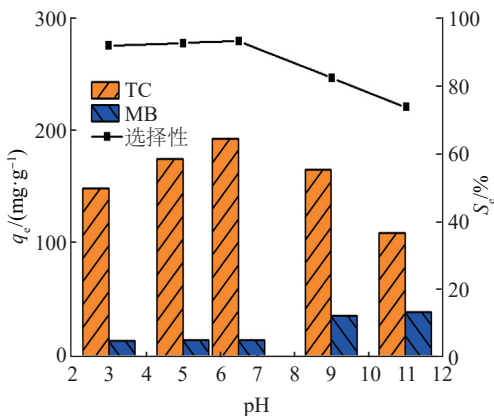


图 4 pH 对 TC 吸附量及选择性的影响

Fig. 4 Effect of pH on adsorption capacity and selectivity of TC

由图 4 可见, ZIF-67 对 TC 的吸附量随着 pH 的增加呈现先升后降的趋势, pH=6.5 时吸附量达到最大值。这可能与溶液中 TC 分子的存在形态有关^[18]。随着 pH 的增加, TC 从阳离子物种(H_3TC^+)逐渐转变为两性离子物种(H_2TC^0), 该阶段内 ZIF-67 表面以静电吸附为主, π - π 及氢键的共同作用促进了 TC 吸附量的增加, 吸附选择性最高达到 92.9%。当 pH>6.5 时, 两性离子物种又逐渐转变为阴离子物种(HTC^- 、 TC^{2-}), 此时 ZIF-67 表面的正电性下降, 导致静电吸附引起的 TC 吸附量显著下降。另一方面, ZIF-67 对阳离子染料 MB 存在一定的吸附, 主要是通过 π - π 相互作用及与 MB 分子中的二甲氨基($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)形成氢键^[10], 但 MB 和 ZIF-67 之间的静电排斥是限制吸附量的主要因素。当 pH 从 3 升至 6.5 时, ZIF-67 对 TC 的吸附选择性逐步从 91.5% 增加至 92.9%, 当 pH 继续增加至 9 和 11 时, 吸附选择性分别降至 82.0% 和 73.5%。

2.4.2 TC/MB 配比的影响

在温度为 298 K, TC-MB 混合水溶液体积为 80 mL, 溶液 pH 为 6.5, ZIF-67 投加量为 20 mg, 吸附达到平衡的条件下, 考察 TC/MB 配比对吸附性能的影响, 结果如图 5 所示。

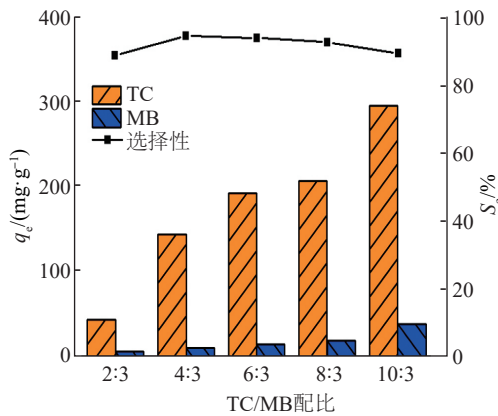


图 5 TC/MB 质量比对 TC 吸附量及选择性的影响

Fig. 5 Effect of mass ratio of TC/MB on adsorption capacity and selectivity of TC

从图 5 可知, 随着 TC 初始浓度的增加, 传质推动力和溶液中污染物的可及度都得以增加, ZIF-67 对 TC 的吸附量也随之增加。但由于高浓度 TC 占据了更多的活性位点, 吸附剂表面正电性有所下降, 因而减弱了对阳离子染料 MB 的静电排斥, 使得 MB 的

吸附量也有所增加。综合来看,随着TC初始浓度的增加,ZIF-67对TC的选择性出现先升后降的趋势,当两组分初始质量比为4:3时达到最大值93.5%。

2.4.3 共存离子的影响

在温度为298 K,TC-MB混合水溶液体积为80 mL(TC初始质量浓度为60 mg/L,MB初始质量浓度为40 mg/L),溶液pH为6.5,ZIF-67投加量为20 mg,吸附达平衡的条件下,考察混合溶液中共存离子Na⁺对吸附性能的影响,结果如图6所示。

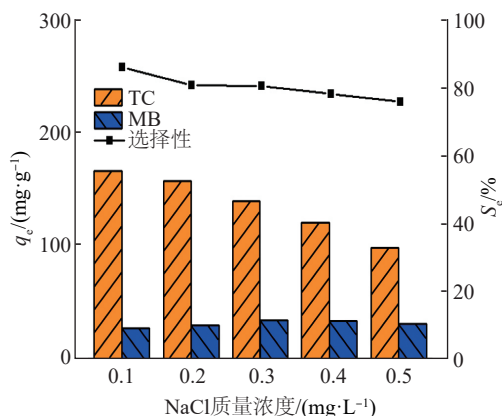


图6 共存离子对TC吸附量及选择性的影响

Fig. 6 Effect of coexisting ions on adsorption capacity and selectivity of TC

由图6可知,随着NaCl浓度的升高,ZIF-67对TC的吸附量呈现下降趋势,而对MB吸附量的影响不明显,TC的吸附选择性出现下降。这主要是因为Na⁺的存在减弱了TC分子与吸附剂之间的静电作用,也可能引起吸附剂孔的收缩^[19],共同导致吸附量减少。

2.5 选择性吸附机理

对吸附TC前后的ZIF-67进行了FTIR表征,结果如图7所示。

由图7可知,ZIF-67的Co—N拉伸振动出现在425 cm⁻¹处,C—OH键的特征弯曲出现在992 cm⁻¹处,而1 418 cm⁻¹和1 455 cm⁻¹处出现的峰归属于咪唑环的拉伸振动^[20]。对于吸附后的ZIF-67,未检测到MB特征峰,这是由于ZIF-67在较宽的pH范围内显电正性,因此对阳离子染料MB具有明显的静电排斥;由于TC在pH为3~9的范围内主要以H₂TC⁰和HTC⁻的形式存在^[18],因此在ZIF-67上表现出优良的吸附效果,可见静电作用是TC吸附的主要原因。吸

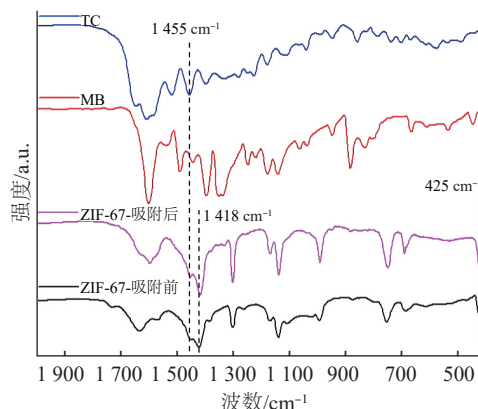


图7 吸附TC前后的ZIF-67的FTIR图

Fig. 7 FTIR spectra of ZIF-67 before and after TC adsorption

附TC后的ZIF-67的FTIR图谱中出现了TC的特征振动(1 457 cm⁻¹),而ZIF-67的咪唑环拉伸振动向低波数偏移,说明ZIF-67与TC中的芳环^[21]产生了 π - π 相互作用;而Co—N峰向低波数的偏移,说明同时有氢键的生成^[22]。综上所述,TC-MB体系中ZIF-67的选择性吸附主要由静电作用推动,氢键作用和 π - π 相互作用也促进了吸附的进行。

3 结论

(1)水系合成的ZIF-67具有典型沸石咪唑骨架结构,呈现规整的菱形十二面体晶型特征,粒径分布均匀;BET比表面积达932.9 cm²/g,在pH为3~9的范围内材料表面呈电正性。

(2)在温度为298 K,pH=6.5,MB和TC初始质量浓度分别为30、40 mg/L的条件下,ZIF-67对TC的吸附选择性能够达到93.5%。ZIF-67在混合体系中对TC的吸附行为符合拟二级动力学和Langmuir吸附等温模型,最大理论吸附量达735.3 mg/g。

(3)ZIF-67在TC-MB混合体系中的选择性吸附以静电作用为主导,通过静电吸引、氢键作用和 π - π 相互作用优先吸附TC,而ZIF-67与阴离子染料存在的静电排斥使其对阴离子染料的吸附受限,这对于ZIF-67材料在有机废水选择性吸附的应用上有较好的参考价值。

参考文献

- [1] ZHANG Xin, LI Yaru, WU Mengru, et al. Enhanced adsorption of tetracycline by an iron and manganese oxides loaded biochar: Kinetics, mechanism and column adsorption [J]. Bioresource Technology

- ogy, 2020, 320: 124264–124275.
- [2] MAHMOUD M E, EL-GHANAM A M, MOHAMED R H A, et al. Enhanced adsorption of Levofloxacin and Ceftriaxone antibiotics from water by assembled composite of nanotitanium oxide/chitosan/nano-bentonite [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 108: 110199–110212.
- [3] LIU Huidong, XU Guoren, LI Guibai. Preparation of porous biochar based on pharmaceutical sludge activated by NaOH and its application in the adsorption of tetracycline [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 587: 271–278.
- [4] 周雅兰, 周冰. Fe 浸渍污泥生物炭对含 Cd(II) 废水的吸附性能研究 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(5): 80–85.
- ZHOU Yalan, ZHOU Bing. Adsorption performance of Fe-impregnated sludge biochar for removing Cd(II)-containing wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(5): 80–85.
- [5] 姜金宏, 何席伟, 熊晓敏, 等. 纺织印染废水毒性特征与控制技术研究进展 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(6): 77–87.
- JIANG Jinhong, HE Xiwei, XIONG Xiaomin, et al. Research progress on toxicity characteristics and control technologies of textile dyeing wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(6): 77–87.
- [6] WANG Jiahong, LEI Sili, LIANG Linqing. Preparation of porous activated carbon from semi-coke by high temperature activation with KOH for the high-efficiency adsorption of aqueous tetracycline [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 530: 147187–147195.
- [7] LIU Junfei, LIN Hai, Dong Yingbo, et al. The effective adsorption of tetracycline onto MoS₂@Zeolite-5: Adsorption behavior and interfacial mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 105912–105922.
- [8] LI Qimeng, JI Ming, LI Xiang, et al. Efficient co-removal of copper and tetracycline from aqueous solution by using permanent magnetic cation exchange resin [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 293: 122068–122075.
- [9] JING Xia, GAO Yanxin, GANG Yu. Tetracycline removal from aqueous solution using zirconium-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs) with different pore size and topology: Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 590: 495–505.
- [10] DU Xuedong, WANG Chongchen, LIU Jianguo, et al. Extensive and selective adsorption of ZIF-67 towards organic dyes: Performance and mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 506: 437–441.
- [11] CHEN Mantang, WANG Nan, WANG Xiaobo, et al. Enhanced degradation of tetrabromobisphenol A by magnetic Fe₃O₄@ZIF-67 composites as a heterogeneous Fenton-like catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 413: 127539–127547.
- [12] FAEZEH S, MOHAMMAD R M, MOHADDESEH S N, et al. Adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions onto vitamin B6-upgraded biochar derived from date palm leaves [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 318: 114126–114136.
- [13] 乐垚, 刘亮君, 亓丽芳, 等. 磁性 NiO 的制备及其选择性吸附性能 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(6): 186–191.
- LE Yao, LIU Liangjun, QI Lifang, et al. Preparation of magnetic nickel oxide and its selective adsorption performance [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(6): 186–191.
- [14] KHANDAY W A, HAMEED B H. Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption [J]. *Fuel*, 2018, 215: 499–505.
- [15] MIRSOLEIMANI A S M, SETOODEH P, ZEINALI S, et al. Tetracycline antibiotic removal from aqueous solutions by MOF-5: Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6: 6118–6130.
- [16] DEBNATH B, MAJUMDAR M, BHOWMIK M, et al. The effective adsorption of tetracycline onto zirconia nanoparticles synthesized by novel microbial green technology [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 261: 110235–110248.
- [17] ZAHER A, TAHA M, MAHMOUD R K. Possible adsorption mechanisms of the removal of tetracycline from water by La-doped Zn-Fe-layered double hydroxide [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 322: 114546–114559.
- [18] QIN Qingdong, WU Xian, CHEN Liwei, et al. Simultaneous removal of tetracycline and Cu(II) by adsorption and coadsorption using oxidized activated carbon [J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(4): 1744–1752.
- [19] XU Di, ZHOU Xiang, WANG Xiangke. Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences [J]. *Applied Clay Science*, 2008, 39: 133–141.
- [20] ZHANG Xiongfei, WANG Zhongguo, SONG Lian, et al. In situ growth of ZIF-8 within wood channels for water pollutants removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118527–118534.
- [21] QIAO Han, WANG Xiaoxiang, LIAO Peng, et al. Enhanced sequestration of tetracycline by Mn(II) encapsulated mesoporous silica nanoparticles: Synergistic sorption and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131334–131343.
- [22] CHEN Guanyu, HE Song, SHI Guibin, et al. In-situ immobilization of ZIF-67 on wood aerogel for effective removal of tetracycline from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130184–130196.

[作者简介] 陈慕华(1980—), 博士, 副教授。电话: 18061713006, E-mail: simonzrh@163.com。

[收稿日期] 2021-12-10(修改稿)