

功能材料

编者按:金属有机骨架(MOFs)是一种由金属离子或金属团簇与桥连的有机配体通过自组装相互连接,形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料。由于 MOFs 具有高比表面积、高孔容、可调的孔径和功能化特性,其在气体储存、分子分离、催化、传感和药物传递等领域有广泛的应用。

本刊特别策划了“有机骨架”专题,共收录了 3 篇文章,主要涉及苯并噻唑基共价有机框架材料的制备及其对水中铜离子的检测和吸附、镉基 MOF 的合成及光催化降解亚甲基蓝性能研究和 ZIF-67 纳米片介导的 luminol 化学发光及水中过氧化氢的测定方面。

苯并噻唑基共价有机框架材料的制备及其对水中铜离子的检测和吸附

周壮壮¹,麻丽媛²,左佳灵²,丁镠³,李笑²,马雪浩²,金洗郎^{*2}

(1.西安邮电大学 计算机学院,陕西 西安 710021;2.西安工业大学 材料与化工学院,陕西 西安 710021;

3.陕西理工大学 材料科学与工程学院,陕西 汉中 723001)

摘要:铜(Cu)元素对人体起着至关重要的作用,水中铜离子的检测是环境监测的重要内容。以 4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三苯甲醛和 2,5-二氨基-1,4-苯二硫酚二盐酸盐为原料通过两步法合成了一种双功能共价有机框架材料(COF-TFPT-DBD)。COF-TFPT-DBD 具有优良的物理化学稳定性、较大的比表面积(382.91 m²/g)以及优异的荧光性能。COF-TFPT-DBD 对 Cu²⁺具有良好的选择性和灵敏度,在 10~40 μmol/L 浓度范围内呈现良好的线性关系($R^2=0.988$),较低的检测限(250 nmol/L)。此外,在室温条件下对 Cu²⁺的最大吸附量达到 152 mg/g(pH 7),且可以循环使用 3 次以上。X 射线光电子能谱和傅里叶红外光谱证实了 COF-TFPT-DBD 中功能单元与 Cu²⁺之间的相互作用。这些结果表明,该共价有机框架材料在水中铜离子的检测和高效富集方面具有潜在的应用前景。

关键词:共价有机框架;苯并噻唑;铜离子;识别;吸附;循环

中图分类号:X52 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)10-0014-09

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0075

Preparation of Benzothiazolyl Covalent Organic Framework Material and Its Detection and Adsorption of Copper Ions in Water ZHOU Zhuang-zhuang¹, MA Li-yuan², ZUO Jia-ling², DING Liu³, LI Xiao², MA Xue-hao², JIN Xi-lang^{*2} (1.School of Computer Science & Technology, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710021, China; 2.School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China; 3.School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

Abstract: Copper (Cu) element plays a vital role in human body, and the detection of copper ion (Cu²⁺) in water is an important part of environmental monitoring. A bifunctional covalent organic framework material (COF-TFPT-DBD) was synthesized via a two-step method from 4, 4', 4''-(1, 3, 5-Triazine-2, 4, 6-triyl) tribenzaldehyde and 2, 5-diamino-1, 4-phenyldisulfide

收稿日期:2024-02-01;网络首发日期:2024-05-06

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2023-JC-YB-087);陕西省创新能力支撑计划项目(2022KJXX-88);陕西省科技创新先导计划项目(2020QFY07-05);陕西省大学生创新创业训练计划项目(S202210702131)。

作者简介:周壮壮(2002-),男,陕西榆林人,本科生,主要研究方向为材料模拟及计算。

共同第一作者:麻丽媛(1996-),女,山西朔州人,硕士生,主要研究方向为共价有机框架材料。

通讯作者:金洗郎, E-mail: jinxiang-911@163.com。

引用本文:周壮壮,麻丽媛,左佳灵,等.苯并噻唑基共价有机框架材料的制备及其对水中铜离子的检测和吸附[J].化学试剂,2024,46(10):14-22。

dihydrochloride. COF-TFPT-DBD had good physicochemical stability, a large specific surface area ($382.91 \text{ m}^2/\text{g}$) and excellent fluorescence properties. These features endowed COF-TFPT-DBD with good selectivity and sensitivity to Cu^{2+} , accompanied with a low detection limit of 250 nmol/L and a linear relationship ($R^2 = 0.988$) in the concentration range of $10 \sim 40 \text{ }\mu\text{mol/L}$. Additionally, the maximum adsorption capacity for Cu^{2+} reached 152 mg/g ($\text{pH } 7$) at room temperature, and COF-TFPT-DBD could be reused more than three times. X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy further confirmed the interactions between Cu^{2+} and functional units in COF-TFPT-DBD. These results indicated that covalent organic framework materials have potential applications in the detection and high-efficiency enrichment of Cu^{2+} in water.

Key words: covalent organic framework; Benzothiazole copper ion; sensitivity; adsorption; reused

铜(Cu)元素是人体必须的元素之一,对于各种生理活动有较大的影响。缺少铜元素会导致骨质疏松,但是过多的摄入可能会引起嗜睡,高血压,肠胃不适,严重时会导致器官衰竭^[1-4]。为了平衡人体铜离子的流失和饮用水中铜离子的摄入量,世界卫生组织(WHO)规定饮用水中铜的最高浓度为 $2.0 \text{ }\mu\text{mol/L}$ ^[5]。因此,开发高灵敏度的 Cu^{2+} 离子测定和有效去除技术具有重要意义。

目前,常用的检测水中 Cu^{2+} 的方法主要有:伏安法,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6]、X射线吸收光谱法(XAS)^[7]、电化学检测法(ECD)^[8]和紫外-可见分光光度法(UV)^[9]等。这些方法均存在检出限高、操作复杂、成本较高的缺点。因此开发能够快速、灵敏、精确检测 Cu^{2+} 的方法具有重要的意义。

自 2005 年 Yaghi^[10] 首次报道共价有机框架材料(Covalent Organic Framework, COF)以来,其因为质量密度低、稳定性高、比表面积大、孔结构可控等特点受到了广泛的关注。特别是,具有官能团可调特性的新型 COF 在解决金属离子引起的环境问题方面表现出了巨大的潜力^[11-13]。

基于 COF 材料对于金属离子优良的检测性能,本文采用两步法制备了能够同时进行 Cu^{2+} 荧光识别和吸附的共价有机框架材料(COF-TFPT-DBD)。该材料对 Cu^{2+} 表现出优异的荧光识别性能和较高的吸附容量,同时还具有较好的可循环使用性能。通过 FT-IR 和 XPS 分析证实,该 COF 对 Cu^{2+} 的特异性识别主要源于结构上的 N 原子与 Cu^{2+} 的配位作用所致。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

FAA2204 型电子天平(上海仪田精密仪器有限公司);Bruker VERTEX 70 型傅里叶红外光谱仪(上海尔迪仪器科技有限公司);Quanta Master

8000 型荧光分光光度计(加拿大 HORIBA 集团);Mettler-Toledo TGA/DSC 型热重分析仪(瑞士梅特勒公司);Bruker D8 DISCOVER A25 型粉末 X 射线粉末衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司);101-0AD 型电热鼓风干燥箱(佛山南北潮电子商务有限公司);NOVA 3200 型氮气吸附-脱附等温线测量仪(美国康塔仪器公司);JSM-6390LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社);Z-5000 型原子分光光度计(日本日立集团)。

4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三苯甲醛(TFPT)、乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)、丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)、甲醇(CH_3OH)、1,4-二氧六环($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)、四氢呋喃($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)、氯化铜(CuCl_2)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。所用试剂均为分析纯,实验所用到的去离子水均为实验室自制。

1.2 实验方法

1.2.1 COF-TFPT-PPDA 的制备

将 158 mg (0.4 mmol) 4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三苯甲醛和 64.8 mg (0.6 mmol) 对苯二胺加入到 10 mL 的 Pyrex 管中。随后加入 3 mL 的正丁醇和 3 mL 的 1,2-二氯苯溶液,超声振荡 20 min 直至均匀分散状态。在混合液中加入 1.2 mL (6 mol/L) 的乙酸水溶液,再超声 2 min 左右。将所得溶液在 77 K (液氮浴)下快速冷冻,脱气 3 次后用火焰密封。将密封好的 Pyrex 管放入 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中,反应 96 h 。反应结束之后,可观察到 Pyrex 管底部产生了黄色粉末。将得到的固体粉末依次用丙酮、甲醇、1,4-二氧六环洗涤, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h 得到黄色固体粉末(COF-TFPT-PPDA)命名为产物 A。

1.2.2 COF-TFPT-DBD 的制备

圆底烧瓶中加入 10 mg 产物 A,再加入 1.0 mL 的 DMF 水溶液($V(\text{DMF}):V(\text{H}_2\text{O}) = 3:1$),形成混合液。同理制得 DBD 溶液,在通氧气的条件下将 DBD 溶液滴加到混合液中。在 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热条件

下,持续反应 24 h。待反应结束之后冷却至室温,将生成物过滤,并且用丙酮、甲醇、四氢呋喃和水反复洗涤多次得到固体粉末,将其置于 60 °C 真空干燥箱干燥 6 h 得到 17 mg 灰色粉末状产物 COF-TFPT-DBD(图 1),产率 85%。

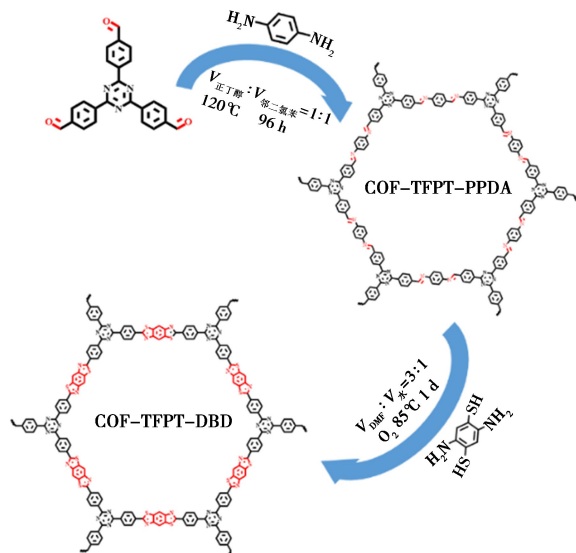


图 1 COF-TFPT-DBD 的制备过程

Fig.1 Preparation process of COF-TFPT-DBD

1.3 COF-TFPT-DBD 的表征

1.3.1 COF-TFPT-DBD 的结构表征

对 COF-TFPT-DBD 的结构表征主要使用的仪器是扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、粉末 X 射线衍射仪(PXRD)、比表面积测定仪(BET)、热重分析仪(TGA)。FT-IR 光谱的测试是通过 KBr 压片法进行的;PXRD 的测试是将粉末状的样品平铺在样品槽中进行测试的,测试系统使用的是单色 Cu/K α ($\lambda = 0.154\ 2\ \text{nm}$)。

1.3.2 COF-TFPT-DBD 的荧光性能表征

荧光性能测试都是在稳态瞬态荧光光谱仪上进行的,测试之前将 5 mg 的 COF 粉末添加至 100 mL 的乙腈溶液中,超声分散至均匀状态配制成 0.5 g/L 的悬浮液备用。之后将其置于荧光分光光度计中进行测量。其中,扫描速度为 200 nm/min,狭缝宽度为 5 nm,所用的比色皿均是 1.0 cm 的石英比色皿,激发波长为 405 nm,发射波范围是 415~700 nm。

将 17 种金属盐按相应质量称取,制成 10 nmol/L 相应的离子溶液。进行滴定实验时,在 10 mL 的离心管内加入 5 mL 的 COF 悬浮液,在滴入 0.1 mL 配制好的离子溶液,最后用乙腈溶

液定容至 10 mL,使得管中的金属离子浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$,使用荧光光度计进行荧光的测量。

1.3.3 COF-TFPT-DBD 的吸附性能表征

制备不同浓度(5、10、15 mg/L)的 Hg²⁺ 溶液。将 COF-TFPT-DBD 置于离心管中,每个离心管具有相同体积的 Hg²⁺ 溶液。将离心管以 180 r/min 的恒温封存 24 h,然后用 0.22 μm 注射器过滤器过滤进行分析。在吸附动力学实验中,首先将 COF-TFPT-DBD 在 120 °C 的烘箱中干燥 24 h 备用。将 15 mg 干燥的 COF-TFPT-DBD 置于 100 mL 汞离子溶液($C_{\text{Cu}^{2+}} = 5, 15, 30, 100\ \text{mg/L}$)中。然后将悬浮液摇动并密封在室温下以 180 r/min 的速度在水浴振荡器中。然后,在不同的时间间隔(0~480 min)下,用 0.22 μm 滤膜过滤 5 mL 悬浮液,除去前 3 mL 滤液,剩余 2 mL 用于分析。使用原子吸收光谱法(AAS)系统分析滤液以检测 Cu²⁺ 的浓度。Cu²⁺ 的吸附容量(Q_e , mg/g)通过下式计算得到^[14-19]:

$$Q_e = [(C_0 - C_e)/m]V \quad (1)$$

其中, C_0 和 C_e 分别为 Cu²⁺ 的初始和平衡质量浓度,mg/L; m 为吸附剂的质量,g; V 为和吸附液的体积,mL。

去除率通过下式计算得到:

$$q = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

其中, C_0 为初始时 Cu²⁺ 的质量浓度,mg/L; C_t 为完全吸附后的质量浓度,mg/L。

吸附等温线模型:

Langmuir:

$$C_e/Q_e = C_e/Q_{\max} + 1/(K_L \cdot Q_{\max}) \quad (3)$$

其中, $Q_{\max}$ 为饱和吸附量,mg/g; K_L 为常数。

Freundlich:

$$\lg Q_e = \lg C_e/n + \lg K_f \quad (4)$$

其中, K_f 为常数, n 为吸附度和吸附量有关的常数。

吸附动力学模型:

准一级动力学模型:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K_f/2.303)t \quad (5)$$

准二级动力学模型:

$$t/q_t = 1/(k \cdot q_e^2) + (1/q_e) \cdot t \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 COF-TFPT-DBD 的结构表征

通过 SEM 图像可以较为直观的观察 COF-TFPT-DBD 的形貌以及分布情况。如图 2a 所示,该 COF 呈现的是树枝状结构,且分布较为均匀。通过 COF-TFPT-DBD 与原料的 FT-IR 图谱对比可

知,TFPT 的中的 $\text{C}=\text{O}$ ($1\,700\text{ cm}^{-1}$) 和 DBD 中的一 SH ($2\,570\text{ cm}^{-1}$) 伸缩振动基本消失,表明原料基本反应完全。此外,从图 2b 中可知,COF-TFPT-DBD 在 $1\,613\text{ cm}^{-1}$ 和 969 cm^{-1} 处出现了两个峰,表明该结构中存在 $\text{C}=\text{N}$ 键和 $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 键^[20-23],证实苯并噻唑结构的形成,通过 FT-IR 图谱表明 COF-TFPT-DBD 的成功制备。

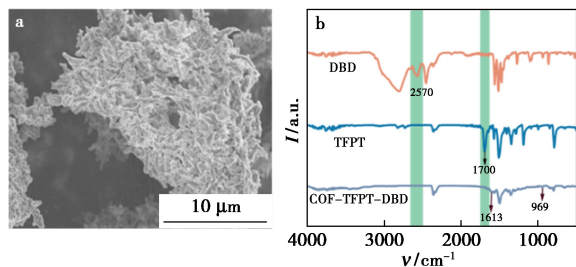


图 2 COF-TFPT-DBD 的 SEM 图(a)与红外图谱(b)

Fig.2 SEM(a) and FT-IR(b) images of COF-TFPT-DBD

通过 PXRD 图谱可以阐述晶体结构,如图 3 所示,在 $2\theta = 7.29^\circ$ 处的峰对应为 (110) 晶面,而大约在 $15.8^\circ \sim 28.6^\circ$ 的宽峰,说明在 COF-TFPT-DBD 结构中出现 $\pi-\pi$ 堆积的二维共轭堆叠结构^[24]。理论上,TFPT 和 DBD 的缩合反应可以生成一种框架结构,但是可能出现两种堆积方式,分别是重叠 (AA) 堆积和交错 (AB) 堆积。通过 Material Studio (MS) 进行两种堆积方式的模拟计算,将实验 PXRD 图与模拟图形进行对比。结果发现,实验观察到的 PXRD 图谱更加接近 AA 的模拟图谱。

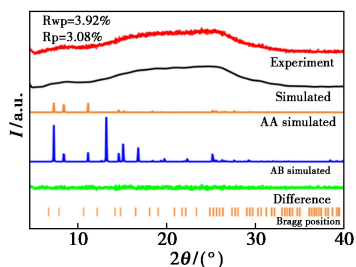
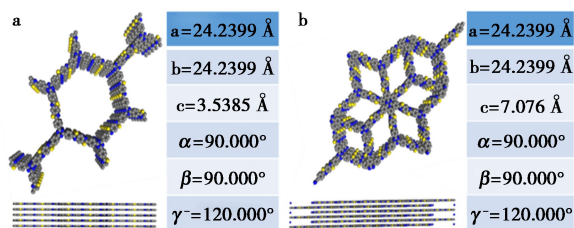


图 3 COF-TFPT-DBD 的实验及模拟 RXRD 图

Fig.3 Experimental and simulated RXRD patterns of COF-TFPT-DBD

在 AA 堆积的基础上进行了 Pawley 精修,得到 $a = 24.239\,9\text{ Å}$, $b = 24.239\,9\text{ Å}$, $c = 3.538\,5\text{ Å}$, 晶胞参数 $\alpha = \beta = 90.000^\circ$, $\gamma = 120.000^\circ$, 因子为 $R_p = 3.92\%$, $R_w = 3.08\%$, 具体两种堆积方式的图和参数如图 4 所示。

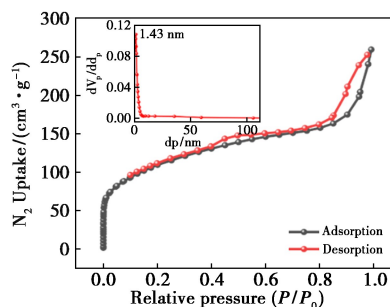


a. 模拟 COF-TFPT-DBD 的 AA 堆积结构以及相应参数;
b. 模拟 COF-TFPT-DBD 的 AB 堆积结构以及相应参数

图 4 COF-TFPT-DBD 的结构模拟图

Fig.4 Structure simulation diagram of COF-TFPT-DBD

采用氮气吸附-脱附法测定了 COF-TFPT-DBD 的比表面积和孔径分布。如图 5 所示,COF-TFPT-DBD 的吸附和脱附曲线回复性较好。同时,在 $0.0 \sim 0.1$ 的压力范围内,吸附量急剧上升,是典型的 I 型吸附等温线,属于微孔型吸附。孔径分布表明其主孔为 1.43 nm ,通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型对其表面积进行计算,得到其比表面积约为 $382.91\text{ m}^2/\text{g}$ 。

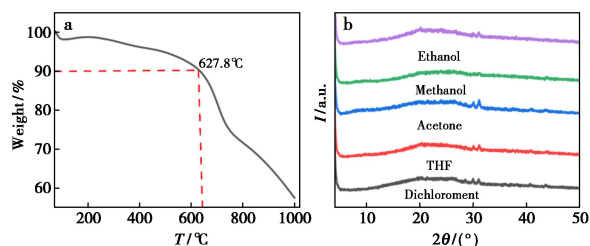


插图为孔径分布

图 5 COF-TFPT-DBD 的 BET 曲线

Fig.5 BET curves for COF-TFPT-DBD

接下来,对 COF-TFPT-DBD 的热稳定性和化学稳定性进行了研究。如图 6a 所示,在 627.8°C 之前有 10% 的质量损失,这主要是由于 COF 材料表面的有机物的挥发导致,而超过 700°C 时,框架就会塌陷和分解。随着温度的进一步增加,结构



a. COF-TFPT-DBD 的热重曲线; b. COF-TFPT-DBD 在不同有机溶液中浸泡 48 h 之后的 PXRD 图

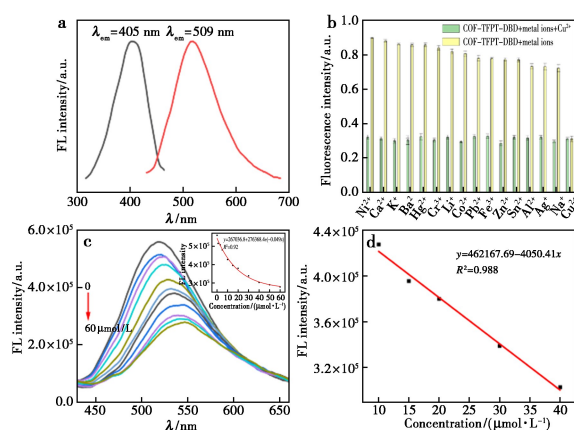
图 6 COF-TFPT-DBD 的稳定性图

Fig.6 Stability diagrams of COF-TFPT-DBD

进一步遭到破坏,逐渐碳化,分解,这表明 COF-TFPT-DBD 具有较好的热稳定性。为了进一步考察它的化学稳定性,将其在不同有机溶液中浸泡 48 h,随后观察它们的 PXRD 图谱。如图 6b 所示,经过这些处理之后,该 COF 的 PXRD 图谱仍然保留之前的晶体特性,不受溶剂的影响,证明该 COF 有良好的化学稳定性。高的热稳定性和化学稳定性是优良吸附剂的重要指标。

2.2 COF-TFPT-DBD 的荧光光谱分析

基于 COF-TFPT-DBD 良好的稳定性,研究了其光谱特性。如图 7a 所示,在 405 nm 的最佳激发下,COF-TFPT-DBD 的发射波强度较高且峰形较好,其峰值位于 509 nm 处。随后,进一步研究了 COF-TFPT-DBD 的离子选择性。将 100 $\mu\text{mol/L}$ 不同金属离子溶液 (Cu^{2+} 、 Na^+ 、 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Li^+ 、 Cr^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+}) 加入到 COF-TFPT-DBD 的乙腈悬浮液中,测试了对应的荧光光谱。如图 7b 所示,与其他金属离子相比,只有 Cu^{2+} 对 COF-TFPT-DBD 的荧光强度有明显的猝灭现象。竞争实验进一步表明,在等量的其他金属离子共存的情况下, Cu^{2+} 依然能够有效的猝灭它的荧光,说明 COF-TFPT-DBD 抗干扰性能良好。优异的选择性和抗干扰能力为该 COF 材料在复杂环境下的进一步应用提供了可能。为了研究该 COF 对 Cu^{2+} 识别的灵敏性,进行了滴定实验。如图 7c 可知,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,COF 的荧光强度逐渐下



a. COF-TFPT-DBD 的激发-发射图谱;

b. COF-TFPT-DBD 的离子选择性及竞争荧光光谱图;

c. COF-TFPT-DBD 的 Cu^{2+} 滴定曲线(插图为线性关系图);

d. 10~40 $\mu\text{mol/L}$ 范围内的线性关系图

图 7 COF-TFPT-DBD 的荧光性能表征

Fig.7 Fluorescence characterization of COF-TFPT-DBD

降。如图 7d 所示,当 Cu^{2+} 浓度在 10~40 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内时, Cu^{2+} 浓度与荧光强度呈现良好的线性关系,相关方程式为: $y=462\ 167.69-4\ 050.41x$ ($R^2=0.988$),检出限为 $\text{LOD}=3\sigma/S=250\ \text{nmol/L}$ (σ 为标准差, S 为线性关系的斜率值),该结果优于目前许多已经报告多的 Cu^{2+} (表 1)。

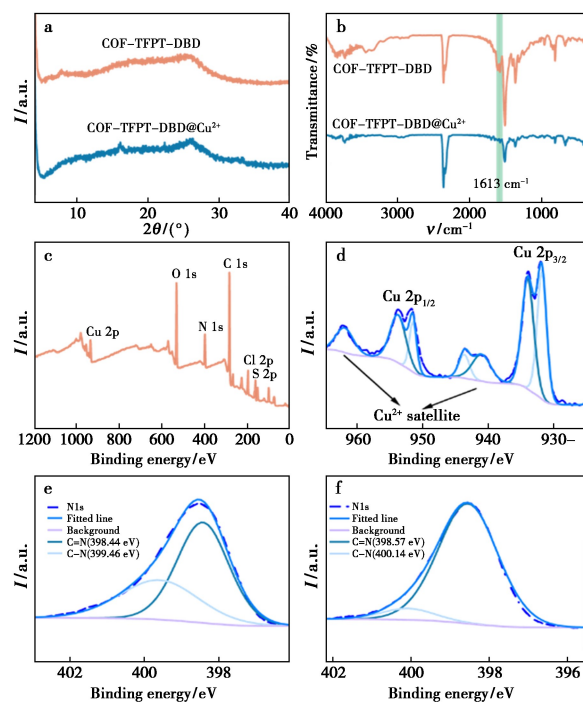
表 1 几种检测 Cu^{2+} 探针的比较

Tab.1 Comparison of several probes for detecting Cu^{2+}

材料	检出限/($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
COF-JLU3	0.31	[25]
TFB-BMTH	0.80	[26]
P1	0.41	[27]
HHBD	0.71	[28]
COF-TFPT-DBD	0.20	本文

2.3 COF-TFPT-DBD 识别 Cu^{2+} 的机理分析

为了研究 COF-TFPT-DBD 识别 Cu^{2+} 的机理,进行了 PXRD, FT-IR 以及 XPS 测试^[29,30]。如图 8a 所示,COF-TFPT-DBD@ Cu^{2+} 的图上 (100) 晶面的衍射峰明显减弱,说明 COF-TFPT-DBD 成功



a. COF-TFPT-DBD 与 COF-TFPT-DBD@ Cu^{2+} 的 PXRD 图;

b. COF-TFPT-DBD 与 COF-TFPT-DBD@ Cu^{2+} 的 FT-IR 图;

c. COF-TFPT-DBD@ Cu^{2+} 的 XPS 总谱图;d. Cu 2p 的 XPS 谱图;

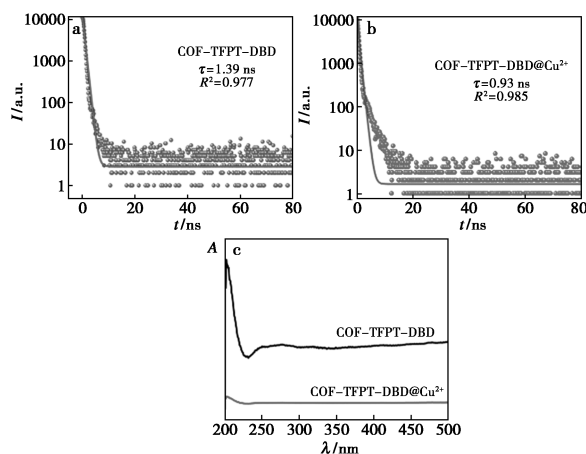
e. COF-TFPT-DBD 的 N 1s 谱图;f. COF-TFPT-DBD@ Cu^{2+} 的 N 1s 谱图

图 8 COF-TFPT-DBD 与 COF-TFPT-DBD@ Cu^{2+} 的 PXRD、FT-IR 以及 XPS 图谱

Fig.8 PXRD, FT-IR, and XPS spectra of COF-TFPT-DBD and COF-TFPT-DBD@ Cu^{2+}

吸附 Cu^{2+} 。通过吸附 Cu^{2+} 前后的 FT-IR 图谱可以知道, COF-TFPT-DBD@ Cu^{2+} 中 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动几乎消失, 表明其参加了 Cu^{2+} 的配位, 如图 8b 所示。同时, 在 COF-TFPT-DBD@ Cu^{2+} 的 XPS 的总谱中观察到 Cu 2p 特征峰, 表明 Cu^{2+} 和 COF-TFPT-DBD 形成了稳定的配合物(图 8c)。此外, Cu 元素的 XPS 能谱显示出 Cu $2p_{1/2}$ 和 Cu $2p_{3/2}$ 两处自旋轨道信号, 这证明 Cu^{2+} 是通过化学作用而不是物理吸附进入的 COF-TFPT-DBD 框架(图 8d)。通过观察加 Cu^{2+} 前后的 N 1s 能谱图发现, 与 Cu^{2+} 配合后的 $\text{C}=\text{N}$ 的键能从 399.66 eV 明显移动到 400.14 eV, 具有了更高的结合能(图 8e、8f)。因此, 当 COF 与 Cu^{2+} 配位时, 来自 N 原子的孤对电子可以转移到 Cu^{2+} 的空轨道上, 这增加了 Cu^{2+} 的电子云密度, 并降低了 N 的电子云密度。以上结果证实了 COF-TFPT-DBD 对 Cu^{2+} 具有良好的配合能力。

为了进一步解释 Cu^{2+} 和 COF-TFPT-DBD 相互作用前后与荧光的关系, 对添加 Cu^{2+} 前后的荧光寿命和 UV-Vis 进行了对比, 结果如图 9 所示。通过添加 Cu^{2+} 前后的荧光寿命对比可知, 荧光寿命由原来的 1.39 ns 降低为 0.93 ns(图 9a、9b), 并且紫外光谱中 250~300 nm 之间的宽峰也出现了明显的降低(图 9c)。进一步说明 COF-TFPT-DBD 与 Cu^{2+} 相互作用之后, 荧光出现了减弱现象。



a. COF-TFPT-DBD 的荧光寿命曲线拟合图;
b. COF-TFPT-DBD@ Cu^{2+} 的荧光寿命曲线拟合图;
c. COF-TFPT-DBD 和 COF-TFPT-DBD@ Cu^{2+} 吸紫外光谱图
图 9 COF-TFPT-DBD 与 Cu^{2+} 相互作用之后的
荧光寿命拟合曲线与 UV-Vis 图谱

Fig.9 Fluorescence lifetime fitting curves and UV-Vis of COF-TFPT-DBD after interaction with Cu^{2+}

2.4 吸附性能研究

2.4.1 pH 对 Cu^{2+} 去除的影响

由于 COF-TFPT-DBD 对铜离子显示出优异的识别性能, 且该 COF 具有较大的比表面积, 因此研究了其作为吸附剂对水中的铜离子的吸附性能。pH 是影响材料吸附性能的重要因素, 测试了在不同 pH 环境下 COF-TFPT-DBD 对 Cu^{2+} 的去除率。鉴于在较高 pH 条件下容易出现沉淀现象, 从而降低吸附相率, 评估了 pH 在 1~7 范围内的铜离子去除率。从图 10 中可以得出, 随着 pH 的增加 COF-TFPT-DBD 对 Cu^{2+} 的去除率逐渐增加, 因此后续实验选择 pH 7 作为环境的 pH 值。

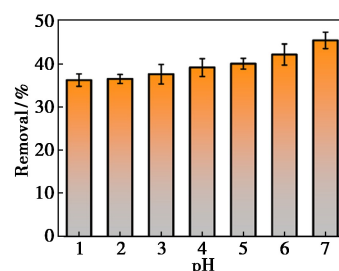
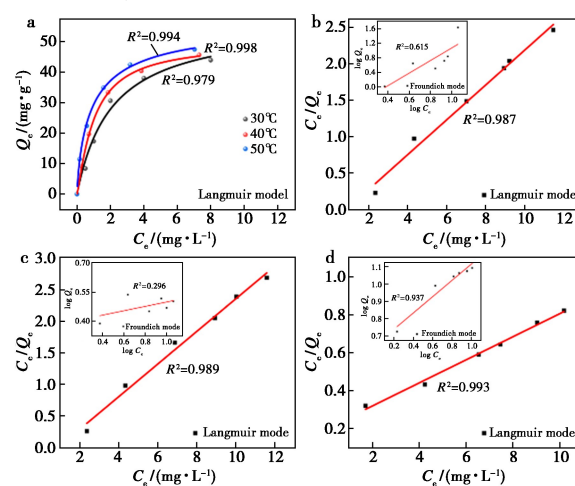


图 10 COF-TFPT-DBD 在不同 pH 值下对 Cu^{2+} 的去除率

Fig.10 Cu^{2+} removal rate of COF-TFPT-DBD in different pH

2.4.2 吸附等温线

吸附等温线可以评估吸附剂与吸附质之间的吸附机制, 对于评价吸附剂的吸附能力至关重要。



a. COF-TFPT-DBD 的吸附等温线; b~d. 30、40 和 50 °C 下的两种吸附等温线模型的线性关系图

图 11 COF-TFPT-DBD 的吸附等温线以及 3 个温度 (30、40 和 50 °C) 下的两种吸附模型的拟合曲线图

Fig.11 Adsorption isotherms of COF-TFPT-DBD and fitting curves of two adsorption models at three temperatures (30, 40 and 50 °C)

从图 11a 中可知,随着初始溶液中金属离子浓度的增加,该 COF 对 Cu^{2+} 的吸附量 (Q_e) 逐渐增加。此外,使用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程对数据进行拟合。如图 11b~11d 所示,与 Freundlich 模型相比,Langmuir 模型对实验数据的拟合更好,表明 Cu^{2+} 与 COF-TFPT-DBD 的吸附是单层吸附。

在 30、40 和 50 $^{\circ}\text{C}$ 下,用 Langmuir 等温线模型计算的理论 Q_e 分别为 41.67、42.53 和 49.88 mg/g 。 n 值大于 1 说明该吸附很容易进行,如表 2 所示。

表 2 COF-TFPT-DBD 吸附 Cu^{2+} 的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合参数

Tab.2 Parameters for Langmuir, Freundlich models for Cu^{2+} adsorption onto COF-TFPT-DBD

	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$Q_L/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	R^2
30 $^{\circ}\text{C}$	1.38	41.67	0.987	3.21	1.34	0.651
40 $^{\circ}\text{C}$	2.01	42.53	0.993	9.81	3.08	0.296
50 $^{\circ}\text{C}$	2.84	49.88	0.989	15.03	6.12	0.937

2.4.3 吸附动力学

吸附速率是吸附过程的一个关键指标,研究了 COF-TFPT-DBD 的吸附动力学曲线,其吸附数据用拟二级动力学模型进行计算。从图 12 中可以看出,在吸附开始的 1 h 内,吸附量迅速增加,然后 3 h 内逐渐达到吸附平衡状态。随后,对 4 种不同初始 Cu^{2+} 浓度下的吸附动力学曲线图进行了研究。结果表明, Cu^{2+} 浓度为 5、15、30、100 mg/L 均属于拟二级动力学模型,相关系数分别为 $R_5^2=0.907$ 、 $R_{15}^2=0.997$ 、 $R_{30}^2=0.985$ 和 $R_{100}^2=0.997$ (图 12)。

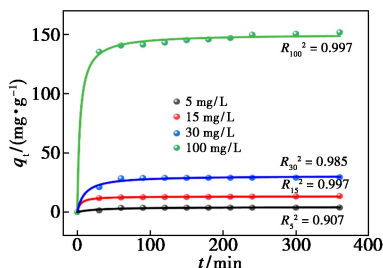
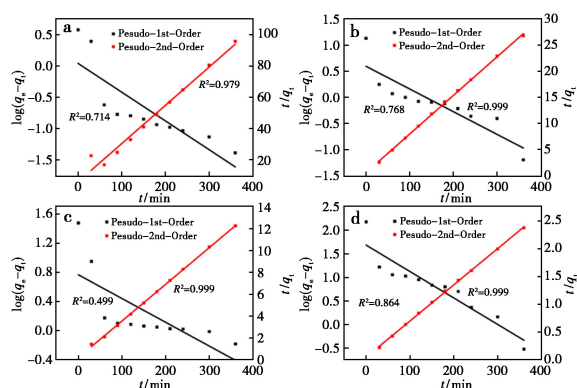


图 12 COF-TFPT-DBD 的吸附动力学曲线

Fig.12 Adsorption kinetics curve of COF-TFPT-DBD

为了进一步研究 4 种浓度下的动力学曲线,对其分别研究了拟一级和拟二级动力学模型。如图 13 所示,基于拟合结果分析,COF-TFPT-DBD 对 Cu^{2+} 的吸附更符合拟二级吸附动力学模型。



a~d.初始 Cu^{2+} 浓度分别是 5、15、30 和 100 mg/g 时的两种吸附动力学拟合曲线

图 13 4 种浓度下的吸附动力学模型之间的线性关系

Fig.13 Linear relationship between different adsorption kinetics models at 4 concentrations

将得到的吸附数据用拟二级动力学进行计算,相关计算数值如表 3 所示。结果表明吸附容量为 $Q_e = 153.84 \text{ mg/g}$,与实验数据 152 mg/g 相接近。说明化学吸附在 COF-TFPT-DBD 吸附 Cu^{2+} 过程中占主要作用。

表 3 COF-TFPT-DBD 的吸附动力学参数

Tab.3 Adsorption kinetic parameters of COF-TFPT-DBD

	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2
5 mg/g	1.100	0.002	0.714	4.098	0.059 00	0.979
15 mg/g	3.390	0.010	0.768	13.523	0.005 47	0.999
30 mg/g	5.850	0.008	0.499	29.789	0.001 13	0.999
100 mg/g	48.560	0.013	0.864	153.840	0.004 22	0.999

Zeta 电位是表征评估颗粒间的静电排斥力大小的一个重要指标,对吸附剂材料 COF-TFPT-DBD 及淬灭体系 COF-TFPT@ Cu^{2+} 进行了 Zeta 电位的测量,结果如图 14 所示。由图可知,COF-TFPT-DBD 与 COF-TFPT@ Cu^{2+} 表面都带负电,电位势分别为 -29.0 和 -22.2 mV ;通过 Cu^{2+} 的配合能够导致探针的 Zeta 电位增长,说明 COF-TFPT-DBD 中的电子发生了转移,探针 COF-TFPT-DBD 与 Cu^{2+} 发生配合生成一个更稳定的荧光淬灭体系。

2.5 循环性测试

为了检测 COF-TFPT-DBD 作为 Cu^{2+} 检测探针的实用性,对其循环性能进行评估,如图 15 所示,在 COF 悬浮液中滴加 Cu^{2+} 溶液使得荧光猝灭,再向悬浮液中添加强螯合剂 (EDTA) 使得荧

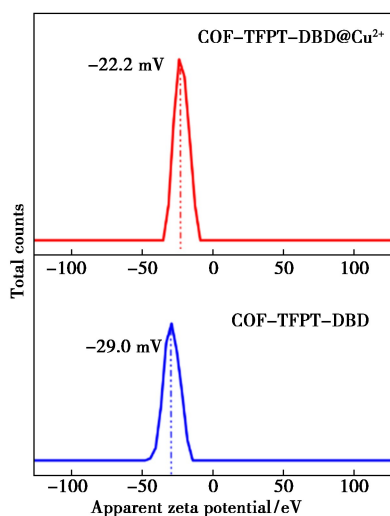


图 14 COF-TFPT-DBD 和 COF-TFPT-DBD@Cu²⁺ 的 Zeta 电位

Fig.14 Zeta potentials of COF-TFPT-DBD and COF-TFPT-DBD@Cu²⁺

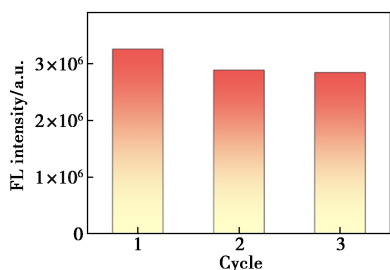


图 15 COF-TFPT-DBD 的循环性能测试

Fig.15 Cyclic performance test of COF-TFPT-DBD

光得到大部分回复。经过 3 次 Cu²⁺ 检测和回收循环后, COF-TFPT-DBD 仍然保持良好的再生能力和可回收性。

3 结论

本文通过两步法成功制备了共价有机框架材料 COF-TFPT-DBD, 该材料具有高的比表面积 (382.91 m²/g) 以及较好的稳定性, 对 Cu²⁺ 具有优异的识别性能以及较高的去除率 (65% 以上)。同时, COF-TFPT-DBD 对于 Cu²⁺ 的吸附属于单层的化学吸附, 证实是由于结构上的 N 原子与 Cu²⁺ 发生了配位作用所导致的。此外, COF-TFPT-DBD 成功被应用到水中 Cu²⁺ 的吸附, 对水中 Cu²⁺ 的最大吸附量可达 152 mg/g (C_{cof} = 0.15 g/L, pH 7)。更重要的是, 循环实验证明该 COF 至少可以循环使用 3 次。总之, COF-TFPT-DBD 是一种有效识别与吸附 Cu²⁺ 的材料, 为共价有机框架材料在离子检测和吸附方面的应用提供了新的思路。

参考文献:

- [1] LI S X, ZHO B, KAN W, et al. A fluorescent covalent organic framework with a brick-wall topology for the detection of Cu²⁺ promoted by the associated mechanism [J]. *Dyes Pigments*, 2023, **24**: 111 178.
- [2] LI Z S, LI Q, JIANG R, et al. An electrochemical sensor based on a MOF/ZnO composite for the highly sensitive detection of Cu(II) in river water [J]. *RSC Adv.*, 2022, **12**: 5 062-5 071.
- [3] JIANG Y Z, LIU C Y, HUANG A S. EDTA-functionalized covalent organic framework for the removal of heavy-metal ions [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**: 32 186-32 196.
- [4] GAGGELLI E, VALENIN G, VALERIAN D, et al. Copper homeostasis and neurodegenerative disorders (Alzheimer's, priori, and Parkinson's diseases and amyotrophic lateral sclerosis [J]. *Chem. Rev.*, 2006, **106** (6): 1 995-2 044.
- [5] CUI C, WANG Q B, XIN C H, et al. Covalent organic framework with bidentate ligand sites as reliable fluorescent sensor for Cu²⁺ [J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2020, **299**: 110 122.
- [6] CHEN S, YIN C C, JIANG T, et al. Triethylamine as a complexing reagent for highly efficient naked-eyes copper ions sensing——A new catalytic pathway for ultrasensitive detection [J]. *Sensor Actuat B-Chem.*, 2020, **305** (15): 127 373.
- [7] GRÄFE M E, DONNER R N, COLLINS E, et al. Speciation of metal(loid)s in environmental samples by X-ray absorption spectroscopy: A critical review [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2014, **822**: 1-22.
- [8] BANSOD D, KUMAR T, THAKUR R, et al. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2017, **94**: 443-455.
- [9] MACIEL J V, SOARES B M, MANDLATE J S, et al. Duarte, simple and fast method for iron determination in white and red wines using dispersive liquid-liquid micro-extraction and ultraviolet-visible spectrophotometry [J]. *Food Chem.*, 2014, **62**: 8 340-8 345.
- [10] COTE A P, BENIN A I, YAGHI O M, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, **310**: 1 166-1 170.
- [11] XIANG Y, YU X L, LI Y Q, et al. Covalent organic framework as an efficient fluorescence-enhanced probe to detect aluminum ion [J]. *Dyes Pigments*, 2021, **195**: 109 710.
- [12] 辛宇, 刘相局, 王春丽, 等. 共价有机骨架材料修饰碳

- 糊电极电化学检测铜离子[J].分析试验室,2023,**42**(9):1 199-1 204.
- [13] MUKHOPADHYAY S, MONDAL P, CHATTO-PADHYAY P. Covalent organic framework as fluorescent turn-on/off sensor and an account of operating sensing mechanism[J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2023, **546**: 21 318-21 326.
- [14] 刘海霞,杨彩玲,饶红红,等.基于共价有机骨架涂层的搅拌/高效液相色谱测定水样中的多环芳烃[J].分析测试学报,2023,**42**(12):1 573-1 579.
- [15] 张明.LZH 及其复合材料对染料废水吸附/光催化研究[D].郑州:郑州航空工业管理学院,2019.
- [16] 朱梦斯.连接键和功能基为一体共价有机骨架的构建及其污染物吸附应用[D].无锡:江南大学,2023.
- [17] 陈强强,齐迹,郭宇,等.多氨基硅烷改性 SBA-15 分子筛对 Cr^{3+} 的吸附性能研究[J].化学试剂,2022,**44**(12):1 796-1 803.
- [18] 张慧迪.磷酸功能化共价有机框架材料的设计合成及其对 U(VI) 、 Pu(IV) 的吸附行为和机理研究[D].南宁:广西大学,2023.
- [19] 黄孝明,陈瑶,陈国力,等.无机物掺杂 TiO_2 吸附剂用于水中污染物吸附研究进展[J].化学试剂,2023,**45**(11):9-17.
- [20] RAJESHKUMAR A, RAJAKUNMARI K, SWEGHA K, et al. Benzobisthiazole-bridged white fluorescent emitting covalent organic framework for simultaneous mercury detection and removal[J]. *React. Funct. Polym.*, 2021, **169**: 105 083.
- [21] LI T, YAN X D, LIU Y, et al. 2D covalent organic framework involving strong intramolecular hydrogen bonds for advanced supercapacitors[J]. *Polym. Chem.*, 2020, **11**: 47-52.
- [22] WAN H, WANG S, CHEN H, et al. Fluorescent benzothiazole-based covalent-organic frameworks with intramolecular dual “lock” for ratiometric detection of fenthion[J]. *Mater. Today Chem.*, 2022, **26**: 101 178.
- [23] CUSIN L, PENG H, CIESIELSKI A, et al. Chemical conversion and locking of the imine linkage: Enhancing the functionality of covalent organic frameworks[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**(26): 14 236-14 250.
- [24] YANG L, SONG Y, LI J, et al. N-rich luminous covalent organic frameworks for Hg^{2+} detection and removal[J]. *Chemosphere*, 2023, **311**: 136 919.
- [25] LI Z, ZHANG Y, XIA H, et al. A robust and luminescent covalent organic framework as a highly sensitive and selective sensor for the detection of Cu^{2+} ions[J]. *Eurasian Chem. Commun.*, 2016, **52**(39): 6 613-6 616.
- [26] LIU S, LIU Z, SU Q, et al. Multifunctional covalent organic frameworks for photocatalytic oxidative hydroxylation of arylboronic acids and fluorescence sensing for Cu^{2+} [J]. *Microp. Mesopor. Mat.*, 2022, **333**: 111 737.
- [27] NHIE P Q, WU P H, WU C H, et al. Multi-stimuli responsive fluorescence of amphiphilic AIEgen copolymers for ultrafast, highly sensitive and selective copper ion detection in water[J]. *Sens. Actuators B*, 2021, **344**: 130 241.
- [28] BAO Z, QIN C, WANG J J, et al. A sensitive and selective probe for visual detection of Cu^{2+} based on 1, 8-naphthalimidederivative[J]. *Sens. Actuators B*, 2018, **265**: 234-241.
- [29] 刘鑫.有机分子或共价有机骨架改性的复合材料用于去除 U(VI) 的研究[D].南昌:南昌大学,2023.
- [30] 马欣洁.共价有机骨架材料对放射性核素铀(VI)的去除研究[D].北京:华北电力大学,2023.