

引用本文: 牙建雄, 韦翠, 王浩, 周敬红. 高水稳定性分子印迹 MIL-101(Fe) 选择性催化降解性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(3): 163-174.

Citation: YA Jian-xiong, WEI Cui, WANG Hao, ZHOU Jing-hong. Selective Degradation Performance of Molecularly Imprinted Polymers on Highly Water-Stable MIL-101(Fe) [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(3): 163-174.

文章编号: 1001-5493(2026)03-0163-12

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2026010002

高水稳定性分子印迹 MIL-101(Fe) 选择性催化降解性能研究*

牙建雄^{1,2#}, 韦翠^{1,2#}, 王浩^{1,2}, 周敬红^{1,2**}

(¹广西大学轻工与食品工程学院, 南宁 530004 ²广西制浆造纸清洁化生产与污染控制重点实验室, 南宁 530004)

摘要: 本研究结合分子印迹与光催化技术, 制备了一种对环丙沙星 (CIP) 具有选择性催化降解功能的分子印迹型复合光催化材料 (MIL-101(Fe)@IPA(MIP))。在此基础上, 对该材料的形貌特征与结构性能进行了表征, 并考察了不同环境因素对 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 催化降解性能的影响。结果表明, MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 对 CIP 的饱和吸附量达 95.3 mg/g, 印迹因子 α 高达 3.5。吸附动力学符合拟二级动力学模型 ($R^2=0.9842$), 等温吸附过程符合 Freundlich 模型 ($R^2=0.9798$)。此外, 吸附和重复使用实验表明该材料具有高选择性识别能力和良好的可循环使用性能, 经连续 5 个吸附-解吸循环使用后, 对 CIP 的吸附量为 81.2 mg/g。在 MIL-101(Fe)@IPA(MIP)/UV/H₂O₂ 光催化系统中反应 60 min 后, 对 CIP 的降解效率达 100%, 铁离子浸出量仅为 0.051 mg/L。本研究为基于铁基金属有机骨架材料在水环境中的靶向吸附和催化降解污染物提供了新策略。

关键词: MIL-101(Fe), 分子印迹聚合物, 环丙沙星 (CIP), 催化降解

中图分类号: O647.3 **文献标志码:** A

1 前言

环丙沙星 (CIP) 作为第三代氟喹诺酮抗生素, 占喹诺酮类药物总消费量的 73%, 每 1000 名居民每日剂量为 0.39~1.8 剂^[1]。由于其广泛的应用, 喹诺酮类及其代谢物通常以其生物活性形式进入环境。医院废水中 CIP 浓度为 3~21 ng/L^[2], 污水处理厂二级处理后检测浓度为 6 ng/L 至数 $\mu\text{g/L}$ ^[3]。排放到环境中的 CIP 浓度虽然较低, 但很难自然降解, 可能会导致细菌产生耐药性, 对动植物产生毒性作用, 对水生生态系统造成严重影响, 增加人类健康风险。如何有效去除抗生素污染一直是水处理领域的研究热点。

高级氧化法 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 在抗生素等新型有机污染物的高效去除

方面表现出独特优势。AOPs 反应体系通过原位生成具有强氧化能力的活性自由基, 并与污染物有效接触来实现降解。由于自由基寿命很短, 目标污染物必须在自由基的有效范围内才能高效发生氧化降解反应。当水体中污染物浓度较低时, 自由基在有限的活性时间内难以充分接触污染物, 尚未反应便已失活, 导致传质速率降低, 影响降解效率。如果通过增大催化剂和氧化剂的加入量来提高抗生素的去除效率, 不仅会给环境带来二次污染风险, 也增加了处理成本。例如, Fe 基金属有机框架 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 材料在活化 H₂O₂ 降解有机污染物时, 自由基具有无差别氧化污染物的特性; 当污染物浓度较低时, 其短时间内无法被充分吸附到催化剂表面, 从而降低降解效

* 收稿日期: 2026-01-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (项目号 21968006)。

作者简介: 牙建雄 (2006—), 男, 本科生, 水污染控制; 韦翠 (2001—), 女, 硕士研究生, 水污染控制。#以上两人有同等贡献。

**通信作者: 周敬红, E-mail: jhzhou@gxu.edu.cn。

率^[4]。MOFs材料在污染物吸附方面具有巨大潜能,但对污染物的吸附缺乏目标选择性。分子印迹聚合物(Molecularly Imprinted Polymer, MIP)由于具有良好的特异性识别能力和稳定性,能够选择性地富集目标污染物,因此在提高吸附剂选择性方面得到了日益广泛的应用^[5]。MIP虽然有较好的选择性吸附性能,但其自身吸附能力有限,在污染物吸附饱和后容易发生脱附,很难达到完全去除污染物的目的。针对这些问题,将分子印迹技术与Fe基MOFs耦合,得到MOFs@MIP复合材料,即可获得对目标化合物具有靶向选择性吸附的功能化MOFs^[6-7],实现目标化合物的选择性快速催化降解。

基于此,本研究以课题组前期制备的一种新型的高水稳定性Fe基MOFs(MIL-101(Fe)@IPA)为载体^[8],采用表面印迹法,结合MIP的特异识别吸附性能和MOFs材料的高催化性,制备了高效靶向降解CIP的分子印迹光催化剂MIL-101(Fe)@IPA(MIP)。通过多种手段系统地表征其结构特征,深入研究该催化剂在不同条件下的吸附性能、选择性识别机制以及对水体中CIP的靶向催化性能,为开发兼具高选择性和高效去除能力的分子印迹材料提供新思路。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、对苯二甲酸(H_2BDC)、异丙醇(IPA)、环丙沙星(CIP)、偶氮二异丁腈(AIBN)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)、甲基丙烯酸(MAA)、氯化钠(NaCl)、硝酸钠(NaNO_3)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、氯化钾(KCl)、氯化钙(CaCl_2)、腐殖酸(HA)、乙腈($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$)、磷酸(H_3PO_4)、三乙胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$)、布洛芬(IBU)、磺胺甲噁唑(SMT)、司帕沙星(SPA)和氧氟沙星(OFL),以上试剂均为分析纯,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,购自天津富宇精细化工有限公司;30%过氧化氢(H_2O_2),分析纯,购自天津大茂化学试剂公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,购自天津致远化学试剂有限公司。

材料形貌采用日本电子(JEOL)JEM-F200透射电子显微镜和德国蔡司(ZEISS)Sigma 300

场发射扫描电子显微镜进行观察;傅里叶红外光谱仪(TENSOR II,德国布鲁克公司)用于确认催化剂的结构信息;全自动比表面积及孔隙度分析仪(TriStar II 2460,美国Micromeritics公司)用于测定比表面积与孔体积;光化学反应仪(CEL-LB70,北京中焦金元公司)用于光反应实验;石墨炉原子吸收光谱仪(ContrAA800,德国Analytikjena公司)用于测量铁离子浓度。

高效液相色谱(HPLC)条件(Agilent 1260 Infinity II):C18柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm),流动相为0.01%磷酸溶液-乙腈(87:13, v/v),检测波长277 nm,进样量10 μL ,柱温30 $^\circ\text{C}$ 。

2.2 表面分子印迹复合材料的制备

水稳定性材料MIL-101(Fe)@IPA的制备:将2.5 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.25 mmol H_2BDC 、4 mL IPA加入30 mL DMF中,超声至混合物完全溶解后,转移到反应釜中,110 $^\circ\text{C}$ 反应20 h,取出后用超纯水和无水乙醇分别洗涤去除表面残余物,在60 $^\circ\text{C}$ 条件下烘干得到MIL-101(Fe)@IPA。

水稳定性分子印迹复合材料MIL-101(Fe)@IPA(MIP)的制备:称取0.6 g CIP,加入10 mL MAA作为功能单体,以60 mL 乙腈为溶剂,在35 $^\circ\text{C}$ 摇床中预聚合6 h,然后加入1.0 g MIL-101(Fe)@IPA、1 mL EGDMA(交联剂)和20 mg AIBN(引发剂),在60 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴中反应24 h。反应后,离心分离并用水与甲醇/乙酸混合溶液(甲醇:乙酸=9:1, v/v)交替洗涤,以去除模板分子。用紫外分光光度计检测洗涤出水,直至不再检测出CIP的光信号,确定模板去除完全。洗涤后的样品真空干燥,得到水稳定性分子印迹复合材料MIL-101(Fe)@IPA(MIP)。MIL-101(Fe)@IPA(MIP)合成路线如图1所示。

作为对比,采用相同方法制备非印迹材料MIL-101(Fe)@IPA(NIP),其制备过程不添加模板分子。

2.3 复合材料性能测定

2.3.1 选择性吸附实验

选取结构类似物(磺胺甲噁唑(SMT)、布洛芬(IBU)、司帕沙星(SPA)和氧氟沙星(OFL))作为竞争物,评价MIL-101(Fe)@IPA(MIP)对CIP的选择性吸附性能,验证靶向材料的特异性。分别取浓度为0.25 g/L的MIL-101(Fe)@IPA(MIP)和MIL-101(Fe)@IPA(NIP)各10份,加入

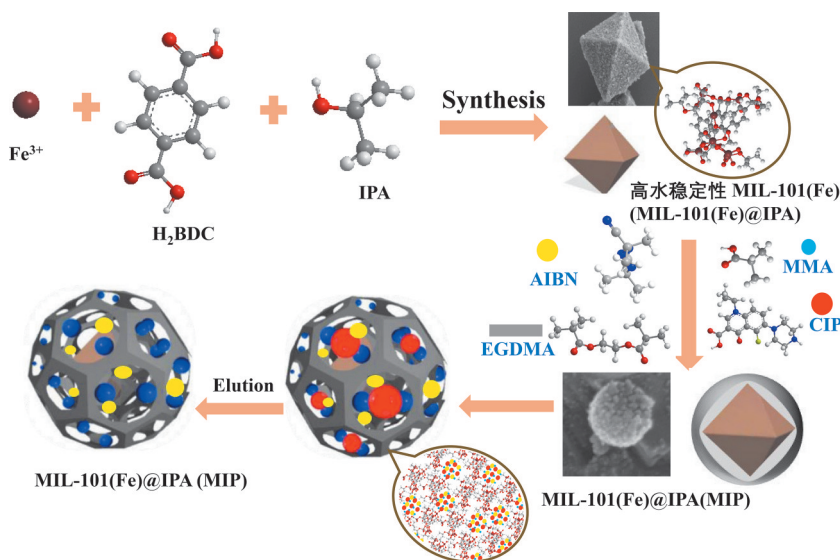


图1 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 合成路线图。

Figure 1 Synthesis process of MIL-101(Fe)@IPA(MIP).

目标化合物, 振荡反应 12 h, 设定不同吸附时间取样, 采用 HPLC 测定溶液中上述 5 种抗生素的残余量。

根据式 (1)~(3) 计算平衡吸附量 (Q)、印迹因子 (α) 和选择性因子 (β) 以评估选择性吸附性能。

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)v}{m} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{Q_{MIP}}{Q_{NIP}} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{\alpha_{Tem}}{\alpha_{Inter}} \quad (3)$$

式中: Q 为平衡吸附量, mg/g; C_0 和 C_t 分别为吸附前后抗生素的质量浓度, mg/mL; v 为抗生素溶液初始体积, mL; m 为复合材料的质量, g; Q_{MIP} 和 Q_{NIP} 分别为 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 对抗生素的吸附量, mg/g; α_{Tem} 和 α_{Inter} 分别为 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 对模版分子 (Template) 和竞争物 (Interferent) 的印迹因子。

2.3.2 吸附热力学

分别称取 10 mg MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 加入到 10~50 mg/L 浓度梯度的 CIP 溶液中, 20 °C 恒温振荡达到吸附平衡后, 测定溶液中剩余 CIP 浓度, 计算平衡吸附量。采用 Langmuir、Freundlich 和 Timkin 等温吸附模型对实验数据进行拟合, 3 种模型的表达式分别如下:

Langmuir 模型:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \times K_L} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (4)$$

Freundlich 模型:

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (5)$$

Timkin 模型:

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e \quad (6)$$

式中: Q_e 为吸附达到平衡时 CIP 的吸附量, mg/g; Q_{max} 为 Langmuir 最大吸附容量, mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg; C_e 为平衡时 CIP 的质量浓度, mg/L; K_F 为 Freundlich 常数, (mg/g) • (L/mg)^{1/n}; n 为 Freundlich 指数; b_T 为 Temkin 等温线常数 (0.1~1.0); K_T 为 Timkin 等温平衡结合常数, L/mg; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol•K); T 为绝对温度, K。

2.3.3 吸附动力学

将 0.25 g/L MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 分别加入到含有 CIP 水溶液 (40 mL, 50 mg/L) 的反应器中进行吸附实验。吸附总时长为 12 h, 在不同时间点取样测定剩余 CIP 浓度。

为了探究 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 材料吸附 CIP 的传质机理, 采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型进行动力学分析, 公式如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\text{拟二级动力学模型: } \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_c^2} + \frac{t}{Q_c} \quad (8)$$

式中: Q_t 为 t 时刻对应的吸附量, mg/g; Q_c 为吸附达到平衡时 CIP 的吸附量, mg/g; k_1 为拟一级动力学模型的吸附常数, h^{-1} ; t 为时间, h; k_2 为拟二级动力学模型的吸附常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 。

2.3.4 靶向催化降解实验

靶向催化降解实验在光化学反应器上进行, 光源为汞灯 (500 W), 其发光波长 $\lambda < 420 \text{ nm}$ 。向 CIP 溶液 (40 mL, 50 mg/L) 中加入浓度为 0.25 g/L 的 MIL-101(Fe)@IPA(MIP), 在室温下反应 12 h 以达到吸附平衡, 随后加入 5 mmol/L H_2O_2 并同时打开紫外灯。在规定的的时间点取样, 加入等体积乙醇混合摇匀以淬灭体系中的自由基, 混合后的样品经 0.22 μm 滤膜过滤, 采用 HPLC 测定残余 CIP 浓度。

2.3.5 共存离子及腐植酸对吸附性能的影响实验

配制含典型共存离子 (NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 KCl 、 CaCl_2 , 浓度均为 50 mmol/L) 及腐植酸 (HA, 200 mg/L) 的 50 mg/L CIP 模拟水样。在上述各水样中分别投加 0.25 g/L MIL-101(Fe)@IPA(MIP), 于室温下振荡吸附 24 h (确保吸附达平衡), 离心分离后取上清液, 经 0.22 μm

滤膜过滤, 采用 HPLC 测定 CIP 残留浓度, 以评估共存物质对吸附性能的抑制效应。

2.3.6 水稳定性能实验

称取 10 mg MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 加入到 50 mL 蒸馏水中, 在室温下振荡。分别在第 1 天、第 15 天和第 30 天抽取上清液, 用石墨炉原子吸收光谱仪测量铁离子浸出浓度。

为了进一步测试催化剂在不同酸碱条件下的稳定性, 在上述相同实验条件下, 分别调节反应体系的 pH 值至 3、5、7、9 和 11, 测定铁离子浸出浓度。

3 结果与讨论

3.1 材料表征

从 MIL-101(Fe)@IPA(MIP)、MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA 的 XRD 图谱 (图 2(a)) 可知, 3 种材料均具有良好的结晶性。作为基底材料的 MIL-101(Fe)@IPA 在 $2\theta = 8.9^\circ$ 、 10.2° 和 10.6° 处出现特征峰, MIL-101(Fe)@IPA(MIP)、MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 也在相同位置出现特征峰, 但峰强度明显降低; 此外, 16.4° 处的特征峰向右发生偏移。结果表明, 负载印迹虽然没有改变 MOFs 的晶体结构, 但对其结晶度产生了一定程度的负面影响。

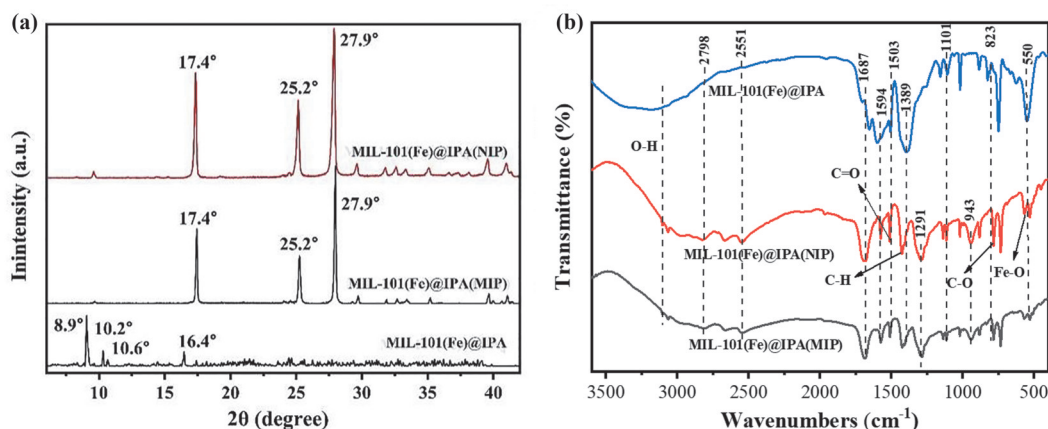


图2 MIL-101(Fe)@IPA(MIP)、MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA 的 XRD 图(a) 和 FTIR 图(b)。

Figure 2 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of MIL-101(Fe)@IPA(MIP), MIL-101(Fe)@IPA(NIP) and MIL-101(Fe)@IPA.

为进一步确认结构, 对 3 种材料进行了红外光谱分析。由图 2(b) 可知, MIL-101(Fe)@IPA 曲线中, 550 cm^{-1} 处的吸收峰为 Fe—O 的伸缩振动峰, 与文献[9]报道相符。去除模板分子后, MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA(NIP)

的化学组成基本一致, 因此两者的红外光谱图相似。两种分子印迹聚合物均保留了前驱体 MIL-101(Fe) 的特征峰; 由于 MIL-101(Fe) 是以对苯二甲酸作为有机配体, 样品在 1594、1503 和 1389 cm^{-1} 处均出现对应特征吸收峰, 证实了

对苯二甲酸配体的存在。受表面印迹层的包覆作用的影响,复合材料中Fe—O特征峰强度降低。同时,分子印迹后的 MIL-101(Fe)@IPA (MIP) 在 2798、2551、1687 cm^{-1} 处出现新增吸收带,证明材料表面成功引入—CH₃和—CH₂官能团。1291 cm^{-1} 和 943 cm^{-1} 处的特征吸收峰,由功能单体 MAA 与交联剂 EGDMA 聚合反应产生,其中 1291 cm^{-1} 处归属于二者聚合形成的异丙基振动吸收峰。上述结果表明,在印迹聚合过程中,功能单体与交联剂可发生有效聚合,结合 MOFs 有机骨架结构,成功构筑 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 印迹聚合物。

图 3 为 MIL-101(Fe)@IPA(MIP)、MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA 的 SEM 图。由图 3(a) 可知, MIL-101(Fe)@IPA 为均匀的八面体结构,直径为 1.5~2.05 μm ,比表面积为 101.6 cm^2/g ,孔径为 42.4 nm (图 4 插图)。在 MIL-101(Fe)@IPA 表面印迹 MIP/NIP 后,分子印迹层均匀包裹在 MOFs 材料表面,制备得到的 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) (图 3(b))、MIL-101(Fe)@IPA(NIP) (图 3(d)) 表面变得粗糙,类似荔枝表皮,呈现出明显的核壳结构。MIL-101(Fe)@IPA (MIP) 的比表面积增大至 121.9 cm^2/g ,孔径为

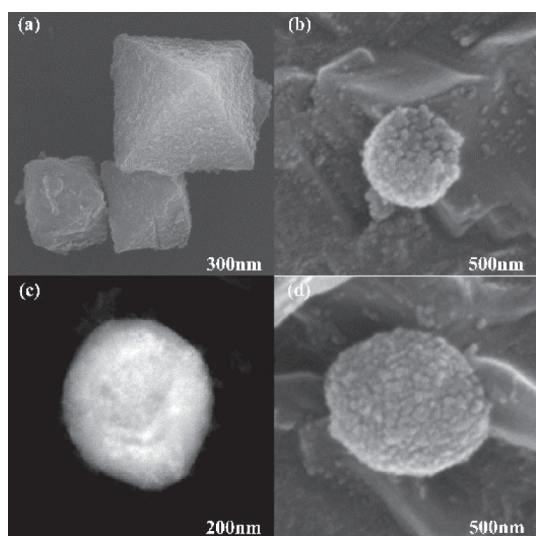


图 3 MIL-101(Fe)@IPA 的 SEM 图像 (a)、MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 的 SEM 图像 (b)、MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 的 HAADF 图像 (c)、MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 的 SEM 图像 (d)。

Figure 3 SEM image of MIL-101(Fe)@IPA (a), SEM image of MIL-101(Fe)@IPA(MIP) (b), HAADF image of MIL-101(Fe)@IPA(MIP) (c), SEM image of MIL-101(Fe)@IPA(NIP) (d).

48.2 nm (图 4 插图), 从高角环形暗场扫描透射 (HAADF) 图像 (图 3(c)) 可以清晰看到 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 呈现出明显包覆结构,内核为八面体结构的 MIL-101(Fe)@IPA, 外层均匀包覆了一层 MIP 模板印迹层,由此可知分子印迹聚合物成功负载到了 MIL-101(Fe)@IPA 表面。

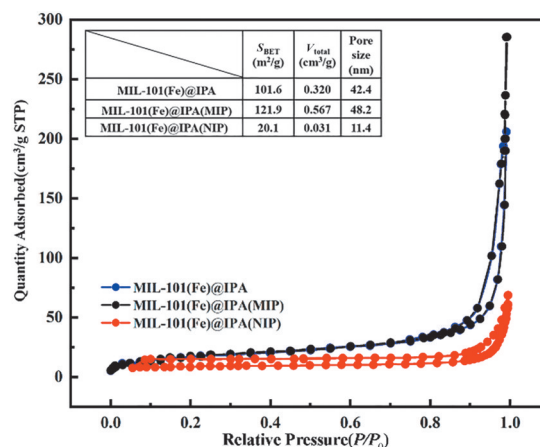


图 4 MIL-101(Fe)@IPA、MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 的 N_2 吸附-脱附等温线图。

Figure 4 Isotherms for N_2 adsorption-desorption of MIL-101(Fe)@IPA, MIL-101(Fe)@IPA(MIP) and MIL-101(Fe)@IPA(NIP).

3.2 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 的吸附性能分析

为评价 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 对 CIP 的吸附速率,在初始 CIP 浓度为 50 mg/L 条件下,测定了 2 种材料在不同时间内对 CIP 的吸附量,结果如图 5 所示。0~2 h 为 2 种材料的快速吸附阶段,此阶段 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 对 CIP 的吸附效率很高,吸附量均可达到吸附平衡的 90% 左右;当吸附时间为 2~12 h 时,吸附速率变化不大,趋于平衡。MIL-101(Fe)@IPA (MIP) 的最大吸附量 Q_e 为 95.3 mg/g ,明显高于 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 的 42.1 mg/g 。MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 的表面具有与 CIP 相匹配的印迹空穴,因此对 CIP 的吸附表现出很高的选择性吸附效果。采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型对 2 种材料的吸附过程进行拟合,结果如图 5 所示。可见,相比拟一级动力学模型,拟二级动力学模型能更好地描述 2 种材料的吸附过程,预测的饱和吸附量与实际实验值亦非常接近,表明化学吸附可能是主要的速率控制因素^[10]。

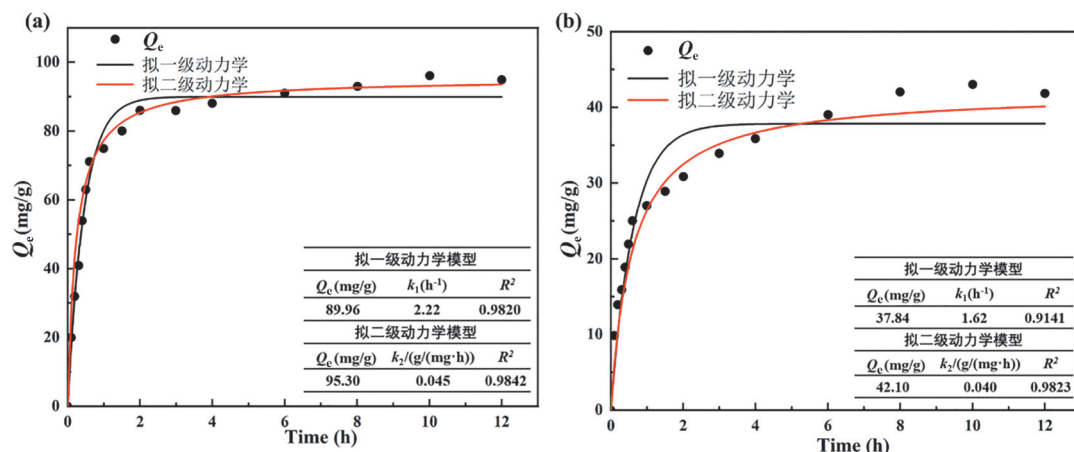


图5 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) (a) 和 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) (b) 的吸附动力学曲线。

Figure 5 Adsorption kinetics curve of MIL-101(Fe)@IPA(MIP) (a) and MIL-101(Fe)@IPA(NIP) (b).

利用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温吸附模型对 2 种材料吸附 CIP 过程进行拟合, 结果如图 6 所示。由 R^2 可以看出, Freundlich 等温吸附模型能更好地拟合 CIP 在 MIL-101(Fe)@IPA (MIP) 表面的吸附特征 ($R^2=0.9798$), 而 Langmuir 等温吸附模型更适用于表征 MIL-101(Fe)@IPA

(NIP) 对 CIP 的吸附 ($R^2=0.9697$)。由此可知, CIP 在 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 表面的吸附是非线性和不均匀的^[11], 包括物理和化学吸附的多层吸附^[12], 而 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 对 CIP 的吸附属于单层吸附^[13], 吸附剂与吸附质之间通过 π - π 堆叠的作用力连接在一起。

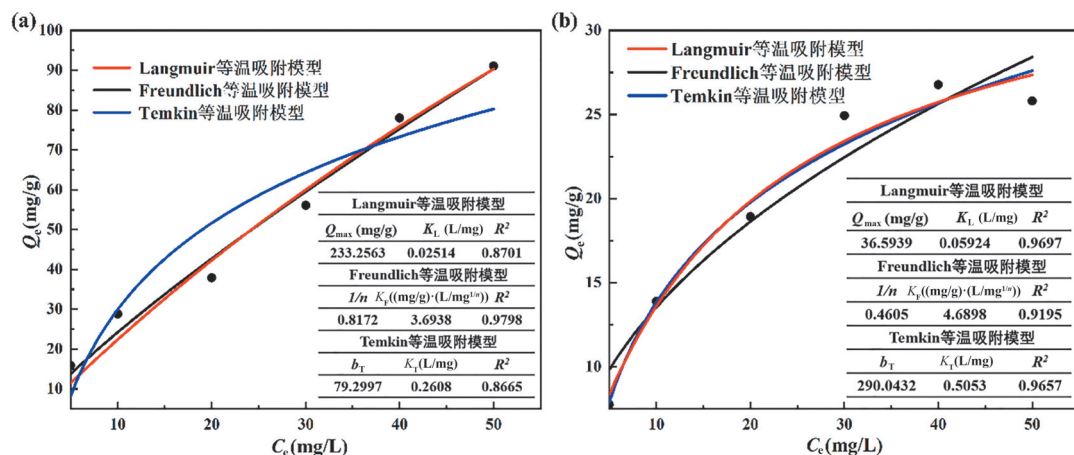


图6 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) (a) 和 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) (b) 的吸附等温拟合。

Figure 6 Fitting kinetic model of the adsorption of MIL-101(Fe)@IPA(MIP) (a) and MIL-101(Fe)@IPA(NIP) (b).

为了研究 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 对 CIP 的选择性, 选取 SPA、IBU、OFL 和 SMT 4 种抗生素作为竞争吸附物进行选择吸附实验。如图 7 所示, MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 对 CIP 的吸附量明显高于其他结构类似物, 体现了其对 CIP 的高选择性, 而 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 对 CIP 和其他结构类似物的吸附量没有明显差异。印迹因子 α 常用于评价印迹材料的选择性^[4], 由表 1 可知, MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 对 CIP 的 α 值为 3.50, 显著高于其对 SPA (3.17)、IBU (3.10)、

OFL (1.63) 和 SMT (1.40) 的对应值; 进一步选择性系数 β ($\beta=\alpha_{CIP}/\alpha_{competitor}$), 结果显示: 相较于 SPA、IBU、OFL 和 SMT, MIL-101(Fe)@IPA (MIP) 对 CIP 的选择性分别高出 1.10、1.13、2.15 和 2.50 倍。上述结果证实: MOF 基质表面成功构建了与 CIP 分子尺寸、官能团取向及空间构型高度匹配的特异性印迹空腔, 从而实现对 CIP 的高效识别与富集; 而 SPA、IBU、OFL 和 SMT 因分子结构差异 (如取代基类型、环系数量及电荷分布) 无法与该空腔形成多重协同作用,

故吸附能力显著受限。相比之下，非印迹材料 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 缺乏定向设计的识别位点，主要依赖非特异性作用 (如静电吸引、 π - π 堆积及氢键)，因而对各类目标物表现出均一且较低的吸附容量，未体现选择性。综上，MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 在 CIP 及其结构类似物共存体系中展现出优异的靶向识别性能，验证了分子印迹策略在 MOF 功能化设计中的有效性。

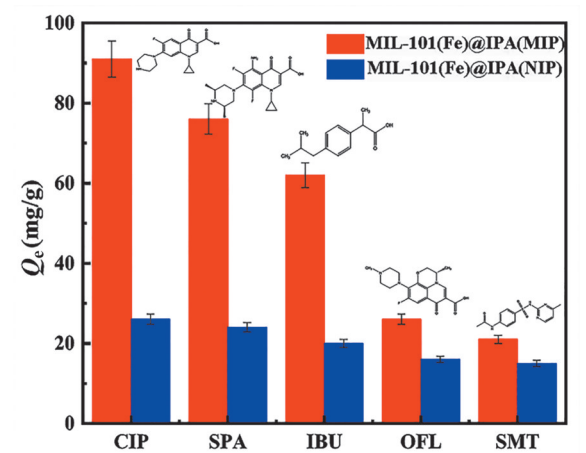


图7 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA(NIP) 的选择性吸附性能对比图。
Figure 7 Comparison of the selective adsorption properties of MIL-101(Fe)@IPA(MIP) and MIL-101(Fe)@IPA(NIP).

表1 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 和 MIL-101(Fe)@IPA (NIP) 的选择性吸附性能。				
Table 1 Selective adsorption properties of MIL-101(Fe)@IPA(MIP), MIL-101(Fe)@IPA(NIP).				
抗生素	Q_{MIP} (mg/g)	Q_{NIP} (mg/g)	α	β
CIP	91	26	3.50	—
SPA	76	24	3.17	1.10
IBU	62	20	3.10	1.13
OFL	26	16	1.63	2.15
SMT	21	15	1.40	2.50

同时，还探究了水体中常见无机离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^-) 和腐殖酸 (HA) [14] 对 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 吸附性能的干扰效应，结果如图8所示。共存阳离子对吸附影响顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ ，其中 K^+ 和 Na^+ 对吸附影响不显著，而当溶液中存在 Ca^{2+} 时，MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 对 CIP 的吸附下降至 35.6 mg/g，相较于空白样下降了 39.42%。研究表明，共存阳离子的影响可能与其水合离子半径有关[15]；共存

阴离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的存在对吸附影响也不显著，吸附率分别下降 14.29%、20.76% 和 12.08%，而 HA 对吸附几乎没有影响。

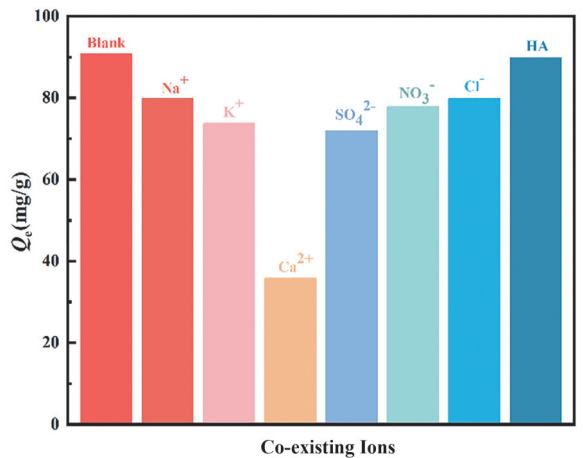


图8 共存离子对 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 吸附性能的影响。
Figure 8 Effect of co-existing ions on the adsorption properties of MIL-101(Fe)@IPA(MIP).
CIP 浓度为 50 mg/L, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 浓度均为 500 mmol/L, HA 浓度为 200 mg/L。

3.3 体系 pH 对吸附性能的影响

体系 pH 值对 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 吸附性能的影响如图9(a)所示。当 pH 在 7~9 范围时，MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 的吸附容量较高；当 pH 增大或降低时，吸附容量呈下降趋势。吸附容量随 pH 的变化主要归因于 CIP 的 pK_a 值与材料的表面电位。CIP 具有多个可电离的官能团 (羧基、胺基等) [1]，当体系 $\text{pH} < 6.09$ 时，由于胺基质子化作用，CIP 主要以阳离子形式存在；当 pH 值为 6.16~8.23 时，由于羧基去质子化作用，CIP 呈现两性离子态；而当 $\text{pH} > 8.23$ 时，CIP 主要以阴离子形式存在[16]。由图 9(b) 可知，当 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 的零电荷点 (pH_{zc}) 为 4.2 时，说明 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 在体系 $\text{pH} < 4.2$ 时表面带正电， $\text{pH} > 4.2$ 时则带负电。因此，在酸性环境中，带正电的 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 与阳离子 CIP 之间存在排斥作用，当 pH 在 3~5 范围时吸附量偏低；当体系 $\text{pH} > 9$ 时，带负电荷的 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 也难以吸附以阴离子形式存在的 CIP，吸附量也明显偏低。故在中性 pH 范围内，MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 对 CIP 的吸附性能最好。

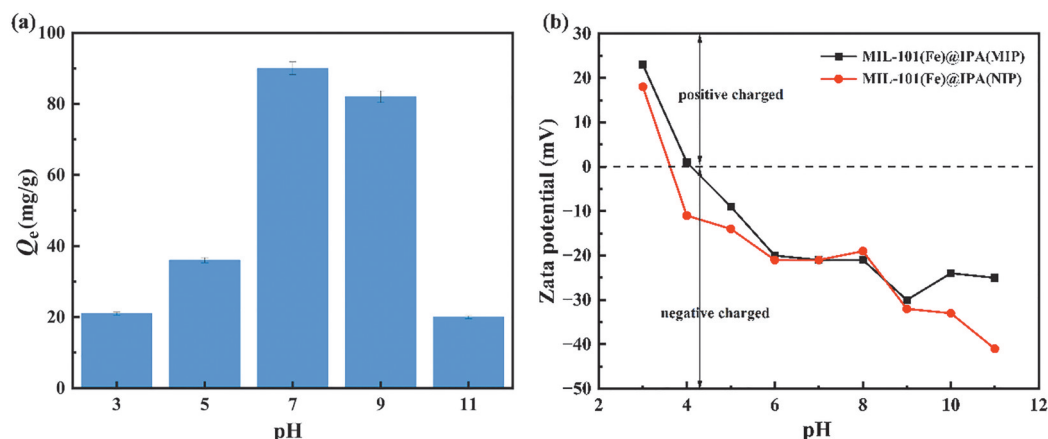


图9 (a) pH值对MIL-101(Fe)@IPA(MIP)吸附性能的影响; (b) pH对MIL-101(Fe)@IPA(MIP)和MIL-101(Fe)@IPA(NIP) Zeta电位的影响。

Figure 9 (a) Effect of pH on the adsorption properties of MIL-101(Fe)@IPA(MIP); (b) Effect of pH on the zeta potential of MIL-101(Fe)@IPA(MIP) and MIL-101(Fe)@IPA(NIP).

3.4 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 吸附-光催化性能测试

不同反应体系中催化降解效能比较见图10(a), MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 材料对CIP的吸附-光催化性能如图10(b)所示。由图10(b)可知, MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 在暗反应阶段吸附了53%的

CIP, 光反应60 min后可将溶液中剩余的CIP全部降解(100%)。而在没有使用紫外(UV)光照和 H_2O_2 引发剂的MIL-101(Fe)@IPA(MIP)体系中, 经暗反应后同样继续反应60 min, CIP的去除率维持不变(53%), 进一步证明印迹层的存在使得MIL-101(Fe)@IPA(MIP)对CIP具有富集性与选

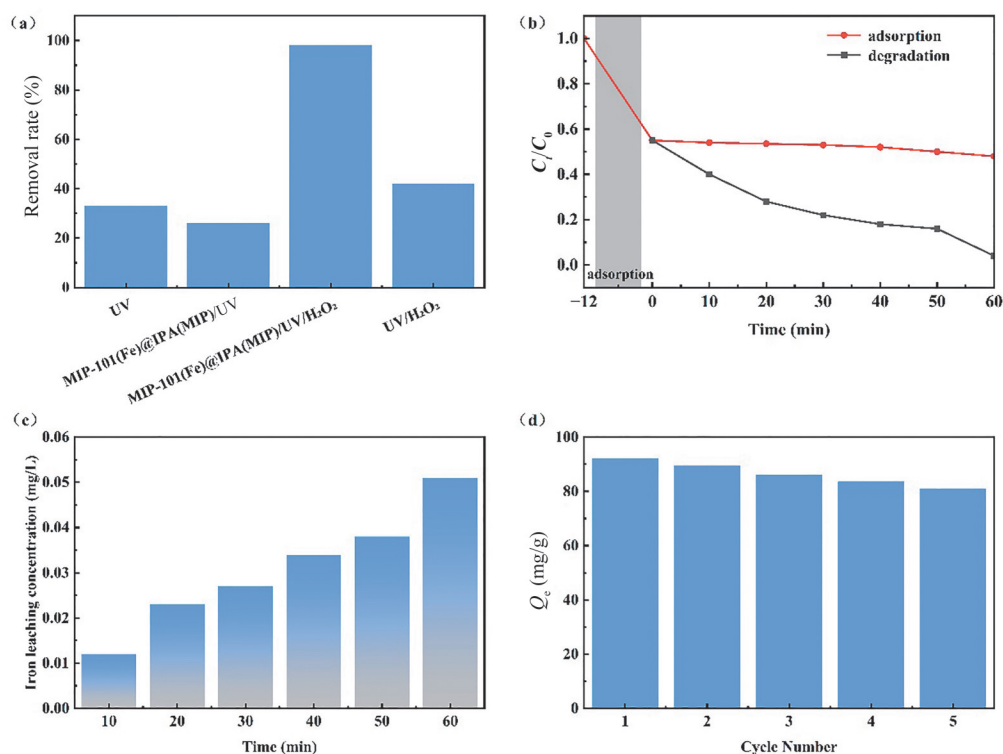


图10 (a) 不同反应体系中催化降解效能比较; (b) MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 吸附及光催化降解效能; (c) MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 光催化降解过程铁离子浸出分析; (d) MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 的重复利用性。

Figure 10 (a) Comparison of CIP degradation performance in different systems; (b) Adsorption and photocatalytic degradation of MIL-101(Fe)@IPA(MIP); (c) Fe leaching from MIL-101(Fe)@IPA(MIP) during photocatalytic process; (d) Reusability of MIL-101(Fe)@IPA(MIP).

择性，促进了自由基与CIP的有效接触^[17]，导致目标污染物的靶向快速降解。光催化过程中铁离子的浸出浓度如图10(c)所示，在60 min的光催化实验中，铁离子的浸出浓度始终维持在很低的水平，光催化反应60 min时，体系中铁离子的浸出浓度仅为0.051 mg/L。经过连续5次吸附-解吸循环试验后(图10(d))，MIL-101(Fe)@

IPA(MIP)对CIP的吸附容量维持在81.2 mg/g，为初始值的85.2%。由此可知，MIL-101(Fe)@IPA(MIP)对CIP具有优异的可重复性和稳定性。

如表2可知，与其他的Fe基MOF材料相比，MIL-101(Fe)@IPA(MIP)在UV/H₂O₂反应体系中表现出优异的催化降解效率。

表2 MIL-101(Fe)@IPA(MIP)与之前报道的Fe基MOFs的光催化性能比较。
Table 2 Comparison of the photocatalytic performance between MIL-101(Fe)@IPA(MIP) and the previously reported Fe-MOFs.

光催化剂	光催化条件					去除率 (%)	文献
	光源,目标污染物及浓度 (mg/L)	氧化剂类型	催化剂用量 (g/L)	pH	时间 (min)		
MIL-101(Fe)/CoFe ₂ O ₄ /GO	vis, DtR23 60	H ₂ O ₂	0.02	3	70	93.2	[18]
MIL-101	vis, TC-HCl 50	H ₂ O ₂	0.15	4.1	20	80.0	[19]
Fe/Ce-MIL-101	vis, NOR 10	H ₂ O ₂	0.30	7	60	94.8	[20]
S3-MIL-53(Fe)	vis, TC 50	H ₂ O ₂	0.10	6	60	96.8	[21]
Fe ₃ O ₄ @MIL-100(Fe)@MIP	vis, CIP 50	H ₂ O ₂	0.25	7	60	100	[22]
MIL-101(Fe ^{II} ₃ ,Mn)	vis, Phenol 150	H ₂ O ₂	0.10	6	20	100	[23]
MIL-101(Fe)@IPA(MIP)	UV, CIP 50	H ₂ O ₂	0.25	7	60	100	本工作

3.5 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 吸附-催化机理探讨

为了进一步了解MIL-101(Fe)@IPA(MIP)对CIP的吸附-催化作用机制，对吸附CIP前后的MIL-101(Fe)@IPA(MIP)进行了XPS表征(图11(a))。图11(b)为MIL-101(Fe)@IPA(MIP)吸附CIP前后的Fe 2p精细谱图，吸附后Fe 2p(723.6 eV)和Fe 2p(710.3 eV)的XPS光谱分别偏移至723.1 eV和710.1 eV^[24]；归属于C=O中氧的峰从287.6 eV偏移至287.7 eV(图11(c))，O—H中氧的峰从532.0 eV偏移至532.2 eV(图11(d))，说明MIL-101(Fe)@IPA(MIP)中O—H的氧、C=O的氧和羟基氧参与了吸附过程，作用力可能包括氢键作用和 π - π 共轭作用等^[25]，导致部分原子间的结合能发生了微弱的偏移^[26]。因此，MIL-101(Fe)@IPA(MIP)对CIP的吸附过

程既存在物理吸附作用，又存在化学吸附作用，与吸附动力学、等温线分析结果相吻合。具有靶向印迹层的MIL-101(Fe)@IPA(MIP)能特异性识别水体中的CIP分子，并将CIP选择性吸附到材料表面，形成表面富集。而在光催化活化H₂O₂过程中，MIL-101(Fe)@IPA(MIP)的铁活性位点Fe-CUS^[27]可以活化H₂O₂，产生活性自由基•OH和•O₂^[8]，这些自由基寿命极短。CIP在MIL-101(Fe)@IPA(MIP)表面的富集，极大地缩短了活性自由基与CIP之间的传质距离，实现了对目标污染物的高效降解^[28, 29]。

4 结 论

本研究以新型高水稳定性Fe基MOFs(MIL-101(Fe)@IPA)为载体，通过表面印迹技术成功制备了对CIP具有高选择性吸附和高催化降解效率的分子印迹靶向光催化剂MIL-101(Fe)@IPA

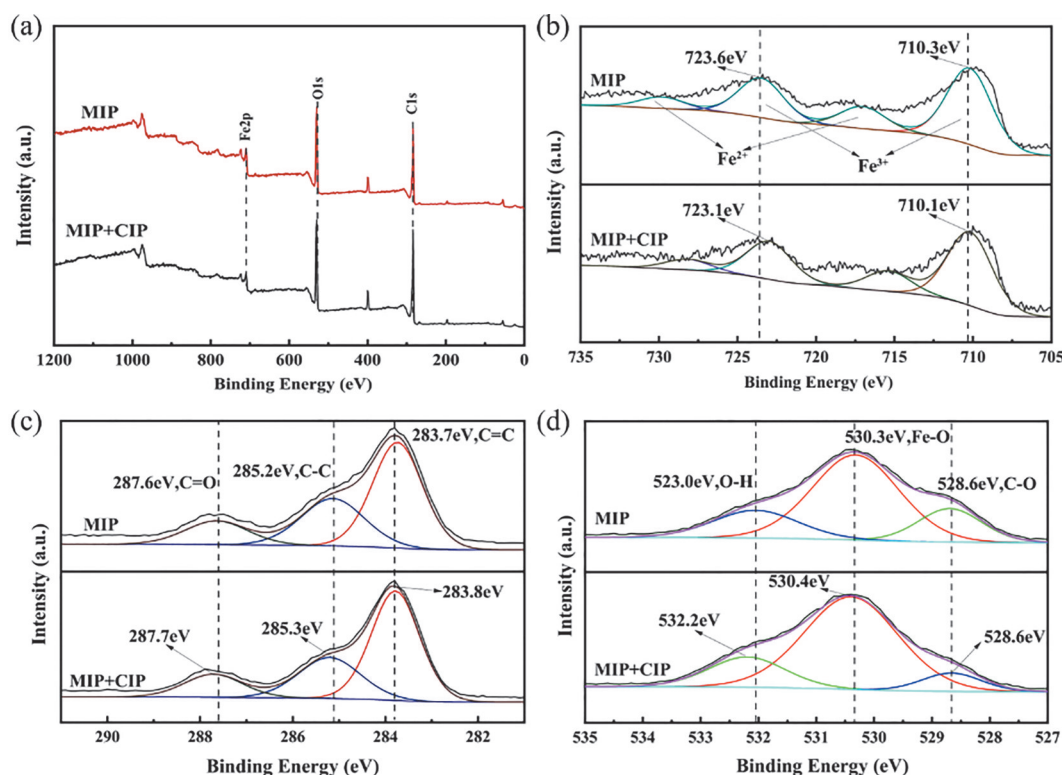


图 11 MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 在吸附 CIP 前后的 XPS 光谱: (a) 全谱; (b) Fe 2p; (c) C 1s; (d) O 1s。

Figure 11 XPS spectra of MIL-101(Fe)@IPA(MIP) before and after CIP adsorption: (a) full spectrum; (b) Fe 2p; (c) C 1s; (d) O 1s.

(MIP)。负载分子印迹层可大大提高 MIL-101(Fe)@IPA 的比表面积与孔体积, 为靶向吸附-催化降解目标污染物提供更多活性位点。MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 的最大吸附容量为 95.3 mg/g, 印迹因子为 3.5, 证实其具备优异的模板分子识别能力。吸附机制探究表明, 其吸附行为更符合 Freundlich 等温吸附模型和拟二级动力学模型。在 MIL-101(Fe)@IPA(MIP)/UV/H₂O₂ 光催化系统中反应 60 min 后, 对 CIP 的催化降解效率

达 100%, 铁离子浸出量仅为 0.051 mg/L。经历 5 次吸附-解吸循环后, MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 对 CIP 的平衡吸附量维持在 81.2 mg/g, 为初始值的 85.2%, 表现出优异的可重复利用率。综上, MIL-101(Fe)@IPA(MIP) 可在含共存有机物及无机离子的复杂水体中实现 CIP 的高选择性识别、靶向富集与高效原位降解, 为抗生素类新兴污染物的精准治理提供了可行的技术路径。

参考文献

- Salma A, Thoröe-Boveleth S, Schmidt T C, et al. Dependence of transformation product formation on pH during photolytic and photocatalytic degradation of ciprofloxacin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, 313: 49-59.
- Marquez B, Caceres N E, Mingeot-Leclercq M P, et al. Identification of the efflux transporter of the fluoroquinolone antibiotic ciprofloxacin in murine macrophages: Studies with ciprofloxacin-resistant cells [J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **2009**, 53(6): 2410-2416.
- Doorslaer X V, Dewulf J, Langenhove H V, et al. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants [J]. *Science of the Total Environment*, **2014**, 500: 250-269.
- 赵晗. MOFs 及其衍生物活化过硫酸盐降解水中新污染物的应用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, **2023**.
- Nilanjana D, Jagannathan M, Adikesavan S, et al. An overview of cephalosporin antibiotics as emerging contaminants: A serious environmental concern [J]. *Biotech*, **2019**, 9(6): 231.
- Li X, Wan J, Wang Y, et al. Mechanism of accurate recognition and catalysis of diethyl phthalate (DEP) in

- wastewater by novel MIL100 molecularly imprinted materials [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2020**, 266: 118591.
- 7 Chi H, Li C, Huang M, et al. Targeted accumulation and spatial confinement effect of Fe(II)-MOFs@MIP for efficiently removing low concentration dibutyl phthalate [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 424: 130367.
- 8 Wang H, Huang R, Mao W, et al. Improving water stability and photocatalytic activity of MIL-101(Fe) via in-situ modification strategy [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2024**, 12(2): 111903.
- 9 池海远. Fe 基金属有机骨架及其衍生物活化过硫酸盐降解有机微污染物的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, **2020**.
- 10 Tang S, Lin L, Wang X, et al. Pb(II) uptake onto nylon microplastics: Interaction mechanism and adsorption performance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, 386: 121960.
- 11 Zou J, Liu X, Zhang D, et al. Adsorption of three bivalent metals by four chemical distinct microplastics [J]. *Chemosphere*, **2020**, 248: 126064.
- 12 Wang Q J, Zhang Y, Wangjin X X, et al. The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, **2020**, 87: 272-280.
- 13 Yu J, He W, Liu B. Adsorption of acid orange II with two step modified sepiolite: Optimization, adsorption performance, kinetics, thermodynamics and regeneration [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **2020**, 17(5): 1732.
- 14 Yuphintharakun N, Nurerk P, Chullasat K, et al. A nanocomposite optosensor containing carboxylic functionalized multiwall carbon nanotubes and quantum dots incorporated into a molecularly imprinted polymer for highly selective and sensitive detection of ciprofloxacin [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2018**, 201: 382-391.
- 15 Weng C H, Sharma Y C, Chu S H. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 155(1/2): 65-75.
- 16 王晓云, 陈礼洪, 陈可轩, 等. 氮掺杂碳量子点促进 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的可见光驱动电荷转移以高效降解环丙沙星 [J]. *环境科学学报*, **2026**, 46(2): 158-175.
- 17 Zhang Y, Zhang X D, Wang S G. Recent advances in the removal of emerging contaminants from water by novel molecularly imprinted materials in advanced oxidation processes-A review [J]. *The Science of the Total Environment*, **2023**, 883: 163702.
- 18 Bagherzadeh S B, Kazemeini M, Mahmoodi N M. Preparation of novel and highly active magnetic ternary structures (metal-organic framework/cobalt ferrite/graphene oxide) for effective visible-light-driven photocatalytic and photo-Fenton-like degradation of organic contaminants [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2021**, 602: 73-94.
- 19 Wu Q S, Yang H P, Kang L, et al. Fe-based metal-organic frameworks as Fenton-like catalysts for highly efficient degradation of tetracycline hydrochloride over a wide pH range: Acceleration of Fe(II)/Fe(III) cycle under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, **2020**, 263:118282.
- 20 Bao C S, Zhao J, Sun Y Y, et al. Enhanced degradation of norfloxacin by Ce-mediated Fe-MIL-101: Catalytic mechanism, degradation pathways, and potential applications in wastewater treatment [J]. *Environmental Science-Nano*, **2021**, 8(8): 2347-2359.
- 21 Chen H, Yuan X, Jiang L, et al. Intramolecular modulation of iron-based metal organic framework with energy level adjusting for efficient photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2022**, 302: 120823.
- 22 Li X, Chen X, Lv Z, et al. Ultrahigh ciprofloxacin accumulation and visible-light photocatalytic degradation: Contribution of metal organic frameworks carrier in magnetic surface molecularly imprinted polymers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2022**, 616: 872-885.
- 23 Huang P, Chang Q, Jiang G, et al. MIL-101(Fe_3^{II} , Mn) with dual-reaction center as Fenton-like catalyst for highly efficient peroxide activation and phenol degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 306: 122582.
- 24 Li M N, Sun P, Wu Q, et al. Core-shell magnetic metal-organic framework molecularly imprinted nanospheres for specific adsorption of tetrabromobisphenol A from water [J]. *Environmental Science: Nano*, **2018**, 5(11): 2651-2662.

- 25 Cao Y J, Sheng T R, Yang Z, et al. Synthesis of molecular-imprinting polymer coated magnetic nanocomposites for selective capture and fast removal of environmental tricyclic analogs [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 426(1): 128678.
- 26 Fang X, Wu S, Wu Y, et al. High-efficiency adsorption of norfloxacin using octahedral UiO-66-NH₂ nanomaterials: Dynamics, thermodynamics, and mechanisms [J]. *Applied Surface Science*, **2020**, 518: 146226.
- 27 Li S J, Cui J A, Wu X, et al. Rapid in situ microwave synthesis of Fe₃O₄@MIL-100 (Fe) for aqueous diclofenac sodium removal through integrated adsorption and photodegradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, 373: 408-416.
- 28 Zhao Q, Mao Q, Zhou Y, et al. Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications [J]. *Chemosphere*, **2017**, 189: 224-238.
- 29 Zhou Z, Liu X, Sun K, et al. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 372: 836-851.

Selective Degradation Performance of Molecularly Imprinted Polymers on Highly Water-Stable MIL-101(Fe)

YA Jian-xiong^{1,2#}, WEI Cui^{1,2#}, WANG Hao^{1,2}, ZHOU Jing-hong^{1,2*}

(¹School of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; ²Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Nanning 530004, China)

Abstract A molecularly imprinted composite photocatalyst (MIL-101(Fe)@IPA(MIP)) for the selective catalytic degradation of ciprofloxacin (CIP) was successfully fabricated by integrating molecular imprinting technology with photocatalytic functionality. The morphology and structural properties of MIL-101(Fe)@IPA(MIP) were systematically characterized, and the effects of various environmental factors on its adsorption and degradation performances were comprehensively evaluated. MIL-101(Fe)@IPA(MIP) exhibited a saturated adsorption capacity of 95.3 mg/g for CIP, with an imprinting factor up to 3.5. The adsorption kinetics fit well to the pseudo second-order model ($R^2=0.9842$), whereas the isothermal adsorption process followed the Freundlich model ($R^2=0.9798$), indicating heterogeneous surface adsorption. Furthermore, adsorption and regeneration experiments confirmed the material, with high selective recognition capability and excellent reusability, can maintain an adsorption capacity of 81.2 mg/g after five consecutive adsorption-desorption cycles. The degradation efficiency of CIP reached 100% within 60 min of reaction with a MIL-101(Fe)@IPA(MIP)/UV/H₂O₂ photocatalytic system, while the iron leaching was only 0.051 mg/L. This paper presented a novel strategy for the targeted adsorption and catalytic degradation of pollutants in aquatic environments using Fe-based metal-organic framework materials with high structural stability and catalytic efficiency of the photocatalyst.

Keywords MIL-101(Fe), Molecularly imprinted polymer (MIP), Ciprofloxacin, Photocatalytic degradation

* **Corresponding author:** ZHOU Jing-hong, E-mail: jhzhoudou@gxu.edu.cn.

These authors contributed equally to this work.