

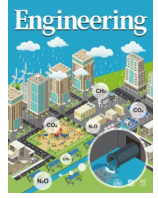


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Environmental Frontiers for Water-Energy Nexus—Article

## 高选择性去除水中的高氯酸盐——非常规氢键和疏水空腔的作用机制

敖健<sup>a</sup>, 卜令君<sup>a,\*</sup>, 伍洋涛<sup>a</sup>, 罗金明<sup>b</sup>, 周石庆<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

<sup>b</sup> Research Center for Environmental Nanotechnology (ReCENT), Nanjing University, Nanjing 210023, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 1 February 2024

Revised 27 September 2024

Accepted 23 December 2024

Available online 3 January 2025

#### 关键词

高氯酸盐

选择性吸附

CH...O 氢键

疏水空腔

### 摘要

鉴于全球对饮用水中高氯酸盐含量的严格限制,从地表水中选择性去除高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )已成为一项迫切需求。本文通过阳离子表面活性剂与蒙脱石的相互作用,将 $\text{N}^+-\text{C}-\text{H}$ 氢键供体锚定在疏水空腔中,以优先结合高氯酸盐。所制备的吸附剂对常见竞争性阴离子(包括 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和卤素阴离子)表现出高选择性。通过批量实验,证实了该吸附剂具有高吸附容量、快速吸附动力学特性和优异的再生能力(20次循环后去除率 $\geq 80\%$ )。通过验证,非常规的 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 氢键被证实为高氯酸盐吸附的主要驱动力,其键能(约为 $80\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )高于传统键能。阴离子的去除效率遵循霍夫迈斯特序列,这表明了由阳离子表面活性剂尾基团形成的疏水空腔的重要性。这些疏水空腔保护了 $\text{C}-\text{H}$ 键,使其免受低水合能阴离子(如高氯酸盐)的相互作用。此外,固定床柱试验表明,约2900床体积的进料流(约 $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )可被处理至 $70\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,富集系数为10.3。总体而言,基于疏水作用诱导的氢键机制,可以合成一系列低成本吸附剂,并应用于高氯酸盐的高选择性去除。

© 2025 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. 引言

高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )是水环境中一种典型的含氧阴离子污染物,具有较高的健康风险[1–3]。通过饮用水摄入 $\text{ClO}_4^-$ 会抑制甲状腺对碘的吸收进而对人体健康构成威胁,这已被证实是多种甲状腺疾病的原因[4–6]。根据流行病学研究[7–8],我国甲状腺结节的发病率已从20.9%上升至50.4%,这在一定程度上可归因于饮水中的 $\text{ClO}_4^-$ 。人为活动,包括烟花爆竹、炸药和火箭燃料的生产,是 $\text{ClO}_4^-$ 的主要来源,这使得地表水的污染难以避免[9–10]。 $\text{ClO}_4^-$ 在全球范围内存在,其浓度范围为 $0\sim 400\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [3]。数据显示,美国超过10万人居住在饮用水存在 $\text{ClO}_4^-$ 相关健康

问题的地区[11]。因此,美国是最早考虑 $\text{ClO}_4^-$ 污染和风险控制,并在饮用水中设定 $15\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 阈值的国家之一[12]。我国则于2022年将饮用水中 $\text{ClO}_4^-$ 的允许限值设定为 $70\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [13]。Zhang等[14]及Zhang等[15]最近的一项调查显示,我国中南地区 and 新疆中部地区是 $\text{ClO}_4^-$ 污染的风险热点区域,地表水中 $\text{ClO}_4^-$ 的最大浓度达到 $117\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因此,从受污染的水源中去除 $\text{ClO}_4^-$ 以达到饮用水限值是一个重要问题。

对于 $\text{ClO}_4^-$ 浓度达每升毫克至克的废水,据报道,阴离子交换和生物修复是潜在的技术手段;然而,这些技术在饮用水领域的应用效果不佳,因为它们成本高且效率低[16–17]。在传统的饮用水处理技术中,Pincus等[18]报

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [lingjunbu@hnu.edu.cn](mailto:lingjunbu@hnu.edu.cn) (L. Bu), [shiqingzhouwater@163.com](mailto:shiqingzhouwater@163.com) (S. Zhou).

2095-8099/© 2025 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

英文原文: Engineering, 2025, 50(7): 88–95

引用本文: Jian Ao, Lingjun Bu, Yangtao Wu, Jinming Luo, Shiqing Zhou. Highly Selective Removal of Perchlorate from Water: Roles of Unconventional Hydrogen Bond and Hydrophobic Cavity. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2024.12.029>

道, 吸附是一种去除含氧阴离子 (如  $\text{ClO}_4^-$ ) 的有吸引力的选择, 因为它具有去除效率高、操作便捷和可循环再生的优势。然而,  $\text{ClO}_4^-$  的浓度远低于水源中背景含氧阴离子 (如  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  或  $\text{HCO}_3^-$ ) 的浓度, 这些阴离子与  $\text{ClO}_4^-$  具有相似的化学结构, 并显著竞争吸附位点[19–21]。传统的吸附剂 (如活性炭、黏土或沸石) 在去除水源水中的  $\text{ClO}_4^-$  方面表现不佳, 因为可用的吸附位点会立即被竞争的含氧阴离子占据并达到饱和[22–25]。因此, 开发在水中有良好选择性和亲和力的  $\text{ClO}_4^-$  特异性吸附剂是必要的。

由于  $\text{ClO}_4^-$  与共存的含氧阴离子在分子拓扑结构和几何形状上相似, 因此需要利用它们在静电相互作用、表面络合、空间位阻或路易斯酸/碱硬度等方面的化学行为差异来制备  $\text{ClO}_4^-$  特异性吸附剂[26–29]。在先前的研究中[30–31], 研究人员合成了各种金属有机框架材料和分子印迹聚合物作为针对  $\text{ClO}_4^-$  的空间选择性吸附剂。尽管这些新型吸附剂在去除  $\text{ClO}_4^-$  方面表现出高效性, 但它们的大规模制造和工程应用仍需进一步探索[32]。值得注意的是, 一些研究报道了阳离子表面活性剂改性的吸附剂能够选择性吸附  $\text{ClO}_4^-$ , 而非  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  [33–35]。通常, 这些选择性被归因于疏水效应, 因为  $\text{ClO}_4^-$  具有较低的水合能, 而阳离子表面活性剂的长碳链具有疏水性[36–38]。然而, 关于原始吸附剂与阳离子表面活性剂之间的相互作用, 以及阳离子表面活性剂与  $\text{ClO}_4^-$  之间的相互作用, 仍存在诸多不确定性。例如, 阳离子表面活性剂 (也称为长链季铵), 可能作为氢键供体与吸附剂或  $\text{ClO}_4^-$  形成非常规的  $\text{CH}\cdots\text{O}$  键[39–41], 这在以往的研究中通常被忽视。此外, 阳离子表面活性剂与吸附剂相互作用产生的空间位阻效应可能在  $\text{ClO}_4^-$  去除中发挥重要作用[42–43]。为了更好地促进  $\text{ClO}_4^-$  的选择性去除, 需要阐明其相互作用机制。

因此, 本研究选择十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和氯化十六烷基吡啶 (CPC) 作为阳离子表面活性剂, 蒙脱石 (MMT) 作为原始吸附剂, 以综合研究  $\text{ClO}_4^-$  的选择性吸附。本文通过实验、密度泛函理论 (DFT) 计算和最先进的表征技术, 研究了静电吸引、氢键作用和疏水相互作用对  $\text{ClO}_4^-$  去除的影响。此外, 本文还评估了阳离子表面活性剂改性蒙脱石在工程应用中的潜力。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 材料

CTAB、CPC、 $N,N$ -二甲基十六胺 (DMHA)、乙基三

甲基碘化铵 (ETY)、粉末活性炭 (PAC)、高岭土以及纯度大于或等于 98% 的高氯酸钠单水合物均购自阿拉丁公司, 蒙脱石 (1318-93-0) 购自麦克林公司。

### 2.2. 阳离子表面活性剂改性蒙脱石的合成

将预先溶解的蒙脱石 (4 g) 和阳离子表面活性剂 (2 g, 约为蒙脱石阳离子交换容量的 10 倍) 溶解于 500 mL 去离子水中。在室温下搅拌 24 h 后, 通过离心收集沉淀物, 并用去离子水洗涤 5 次。最后, 将固体在 60 °C 下干燥 24 h, 粉碎并筛分, 以获得粒径为 75–150  $\mu\text{m}$  的改性蒙脱石。

### 2.3. 高氯酸盐的吸附实验

将  $\text{NaClO}_4$  粉末溶解于去离子水中, 以制备  $\text{NaClO}_4$  储备溶液 (浓度为 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。通过稀释该储备溶液, 制备不同初始浓度的  $\text{NaClO}_4$  溶液。向实际水样中手动添加设定浓度的  $\text{NaClO}_4$ , 以评估材料的实际处理能力。为了分析溶液 pH 值的影响, 实验以 500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaClO}_4$  初始浓度进行。首先通过添加 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 将溶液的 pH 值调节至 2, 然后添加 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 以达到所需的初始 pH 值。

在预定时间结束后, 通过离心和过滤分离固相和液相, 并将液相通过聚醚砜注射式滤器 (0.22  $\mu\text{m}$ ) 过滤, 以进行离子色谱测定。所有实验数据均为 3 次重复实验的平均值。相关吸附建模和热力学计算见附录 A 中的文本 S1。

### 2.4. 固定床柱吸附实验

为了探索改性蒙脱石对去除  $\text{ClO}_4^-$  的实际意义, 本研究进行了快速小规模柱试验 (RSSCT)。色谱柱的设计和实验程序详见附录 A 中的文本 S2。  $\text{ClO}_4^-$  的初始浓度控制在 500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 该浓度高于实际污染水体中  $\text{ClO}_4^-$  的浓度。一旦 RSSCT 中的固定床柱完全被  $\text{ClO}_4^-$  饱和和吸附, 则通过调节溶液 pH 值并使用 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 作为洗脱剂进行再生处理, 该洗脱剂以与穿透实验相反的方向通过固定床柱。固定床柱的计算见附录 A 中的文本 S3。

### 2.5. 表征与分析方法

材料的表征和分析方法见附录 A 中的文本 S4。

### 2.6. 密度泛函理论计算

所有计算均基于密度泛函理论, 并使用 Gaussian 16 (Gaussian 股份有限公司, 美国)、Multiwfn [44] 和 VMD 1.9.3 (美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校) 软件进行。详细信息见附录 A 中的文本 S5。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. $\text{ClO}_4^-$ 的选择性吸附

本研究首先进行了批量实验，通过五种吸附剂（即CTAB-MMT、CPC-MMT、MMT、PAC和高岭土）从去离子水中去除 $\text{ClO}_4^-$ （浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）[图1（a）及附录A中的图S1]。如图所示，使用MMT的对照实验组显示出微乎其微的 $\text{ClO}_4^-$ 去除能力，而其他四组实验中 $\text{ClO}_4^-$ 的浓度随时间急剧下降。我们采用拟二级动力学模型拟合吸附动力学数据以定量比较吸附速率，其中CTAB-MMT、CPC-MMT、PAC和高岭土的二级吸附速率常数分别为 $0.0306 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.0153 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.0030 \text{ min}^{-1}$ 和 $0.0112 \text{ min}^{-1}$ （附录A中的表S1）。上述数据证实，阳离子表面活性剂改性MMT的 $\text{ClO}_4^-$ 吸附速率比其他样品快，表明其促进 $\text{ClO}_4^-$ 扩散到活性吸附位点的能力更强。随后我们绘制了CTAB-MMT、CPC-MMT、PAC和高岭土在 $25^\circ\text{C}$ 下的吸附等温线，并在图1（b）中进行了比较。如图1（b）和附录A中的图S2所示，Langmuir模型更适合描述这些吸附剂对 $\text{ClO}_4^-$ 的吸附，表明其呈现为单分子层吸附。此外，我们计算得出 $25^\circ\text{C}$ 下CTAB-MMT、CPC-MMT、PAC和高岭土对 $\text{ClO}_4^-$ 的理论吸附容量（ $q_m$ ）分别为 $48.32 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $39.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $23.25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $37.41 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ （附录A中的表S2）。与PAC和高岭土相比，阳离子表面活性剂改性MMT对 $\text{ClO}_4^-$ 的吸附容量更大，这归因于阳离子表面活性剂的参与，而具体机制尚不确定。在相似条件下测试的所有吸附剂中，CTAB/CPC-MMT排名靠前（附录A中的表S3）；此外，原材料成本低和合成工艺简单的优势，使其成为一种极具前景的吸附剂。

此外，为了研究上述吸附剂对含氧阴离子的抗干扰能力，本研究以湘江水源水作为背景水体。典型阴离子（包括 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 和 $\text{Br}^-$ ）的详细浓度列于附录A的表S4中。如图1（c）所示，PAC和高岭土几乎不能从水源水中去除 $\text{ClO}_4^-$ （低于15%），尽管它们在去离子水中的去除效率很高，这表明它们对 $\text{ClO}_4^-$ 去除的选择性较差。对于CTAB-MMT和CPC-MMT，阴离子的存在略微抑制了 $\text{ClO}_4^-$ 的吸附，但它们仍能从水源水中去除100%的 $\text{ClO}_4^-$ （初始浓度为 $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ）。结果表明，CTAB-MMT和CPC-MMT对 $\text{ClO}_4^-$ 的选择性明显高于PAC和高岭土。为了进一步确认阳离子表面活性剂改性蒙脱石对 $\text{ClO}_4^-$ 的选择性和亲和力，我们进行了使用单一和混合含氧阴离子溶液的吸附实验。如图1（d）以及附录A中的图S3和图S4所示，CTAB/CPC-MMT对 $\text{ClO}_4^-$ 单一溶液具有最高的亲和力，对 $\text{ClO}_4^-$ 混合溶液也表现出令人满意的选择性，目标阴离子的选择性系数（ $\beta_i$ ）值为3~35。

#### 3.2. $\text{ClO}_4^-$ 的选择性吸附机制

##### 3.2.1. 静电吸引的作用

本研究进一步阐明了阳离子表面活性剂提升材料对 $\text{ClO}_4^-$ 亲和力和选择性的作用机制。静电吸引是吸附剂对含氧阴离子最常见的吸附机理。当溶液pH值高于等电点时，吸附剂的表面电荷为负，反之则带正电。如附录A中的图S5和图S6所示，CTAB-MMT、CPC-MMT、PAC和高岭土的等电点分别为5.23、5.67、4.76和7.55。随后，我们在2.0~11.0的pH范围内研究了溶液pH对 $\text{ClO}_4^-$ 去除的影响。如图2（c）~（d）所示，仅当pH值低于其等电点时，PAC和高岭土才能去除 $\text{ClO}_4^-$ ，表明 $\text{ClO}_4^-$ 主要通过静电吸引去除。这也解释了图1（c）中所示的现象，即PAC和高岭土对水源水中 $\text{ClO}_4^-$ 的选择性较差。如图2（a）~（b）所示，尽管静电吸引在 $\text{ClO}_4^-$ 去除中起一定作用（pH为2.0~5.0），但CTAB/CPC-MMT在pH值高于其等电点时仍能保持较高的 $\text{ClO}_4^-$ 去除效率。因此，需要进一步研究以确定 $\text{ClO}_4^-$ 的主要吸附机理，此机理似乎不依赖于pH值（pH为5.0~11.0）。在先前使用阳离子表面活性剂改性的吸附剂去除 $\text{ClO}_4^-$ 的研究中，将材料的吸附性能归因于其疏水性[34~35]。Gibb等[45]通过直接量热法和光谱法证实了 $\text{ClO}_4^-$ 可结合于疏水凹面。尽管如此，他们也指出疏水相互作用较弱，可能不是 $\text{ClO}_4^-$ 去除的主要驱动力。

##### 3.2.2. $\text{ClO}_4^-$ 中的非常规氢键相互作用( $\text{CH}\cdots\text{O}$ )

部分研究表明，疏水相互作用和氢键的协同作用，可以实现对含氧阴离子的高亲和力和选择性结合[39,46]。由于含氧阴离子的常规氢键以 $\text{NH}\cdots\text{O}$ 或 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 的形式存在，研究人员通常忽视了非常规 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 的潜在作用，即将 $\text{ClO}_4^-$ 与阳离子表面活性剂的头部基团相关联[图3（a）]。最近，非常规C-H氢键（ $\text{N}^+-\text{C}-\text{H}$ 氢键）已被探索并证明能与包括 $\text{ClO}_4^-$ 在内的含氧阴离子相互作用，其中，Samanta等[46]合成了具有 $\text{Csp}^3-\text{H}$ 键的三足有机笼，以从有机溶剂/水中选择性去除 $\text{ClO}_4^-$ 。这些研究启发了我们探究在阳离子表面活性剂改性吸附剂去除 $\text{ClO}_4^-$ 时，非常规 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 的作用。

为了确认季铵盐中C-H键作为氢键供体的可行性，我们首先绘制了CTAB和CPC的分子静电势图，如图3（b）和附录A中的图S7（a）所示。CTAB/CPC头部基团中的碳原子是电子最缺乏的部位，具有高度极化的特征，这表明它们是CTAB和CPC分子中最有可能作为氢键供体的部位。随后我们绘制了相互作用区域指示图，以揭示 $\text{ClO}_4^-$ 与CTAB/CPC之间的分子间相互作用。如图3（c）和图S7（b）所示，在CTAB/CPC头部基团中的氢原子与

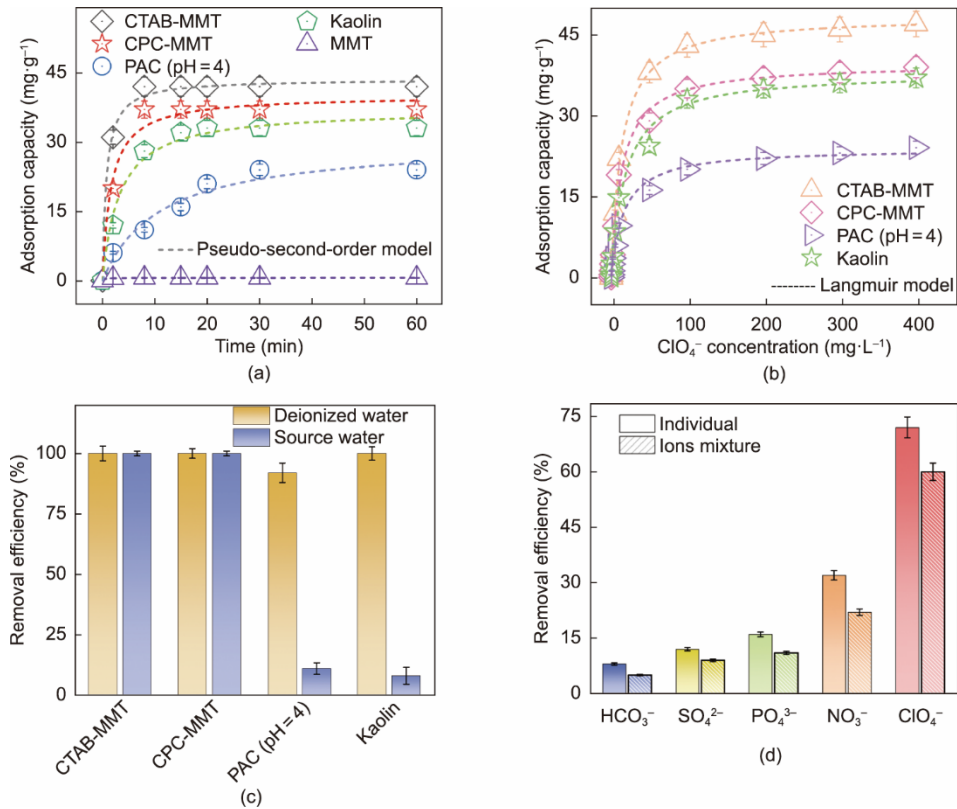


图1. (a) CTAB-MMT、CPC-MMT、MMT、PAC和高岭土对 $\text{ClO}_4^-$ 的吸附动力学 ( $\text{ClO}_4^-$ 浓度=100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附剂用量=0.4  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ); (b) CTAB-MMT、CPC-MMT、MMT和PAC对 $\text{ClO}_4^-$ 的吸附等温线 ( $\text{ClO}_4^-$ 浓度=100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附剂用量=0.4  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ); (c) 水源水对 $\text{ClO}_4^-$ 去除的影响 ( $\text{ClO}_4^-$ 浓度=500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附剂用量=0.1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ); (d) CTAB-MMT从单一和混合溶液中对各种含氧阴离子的去除效果 (阴离子浓度=10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附剂用量=0.4  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

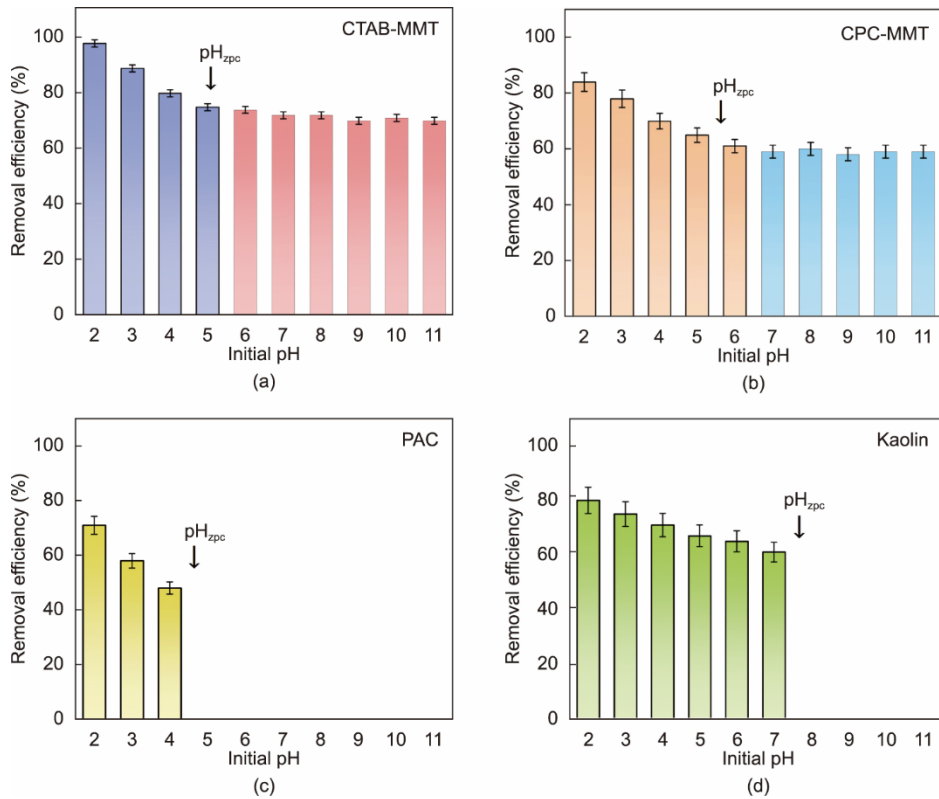


图2. 初始pH值 (2.0~11.0) 对CTAB-MMP (a)、CPC-MMT (b)、PAC (c) 和高岭土 (d) 去除 $\text{ClO}_4^-$ 的影响。实验条件:  $\text{ClO}_4^-$ 浓度=500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附剂量=0.04  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ : 零电荷点的pH值。

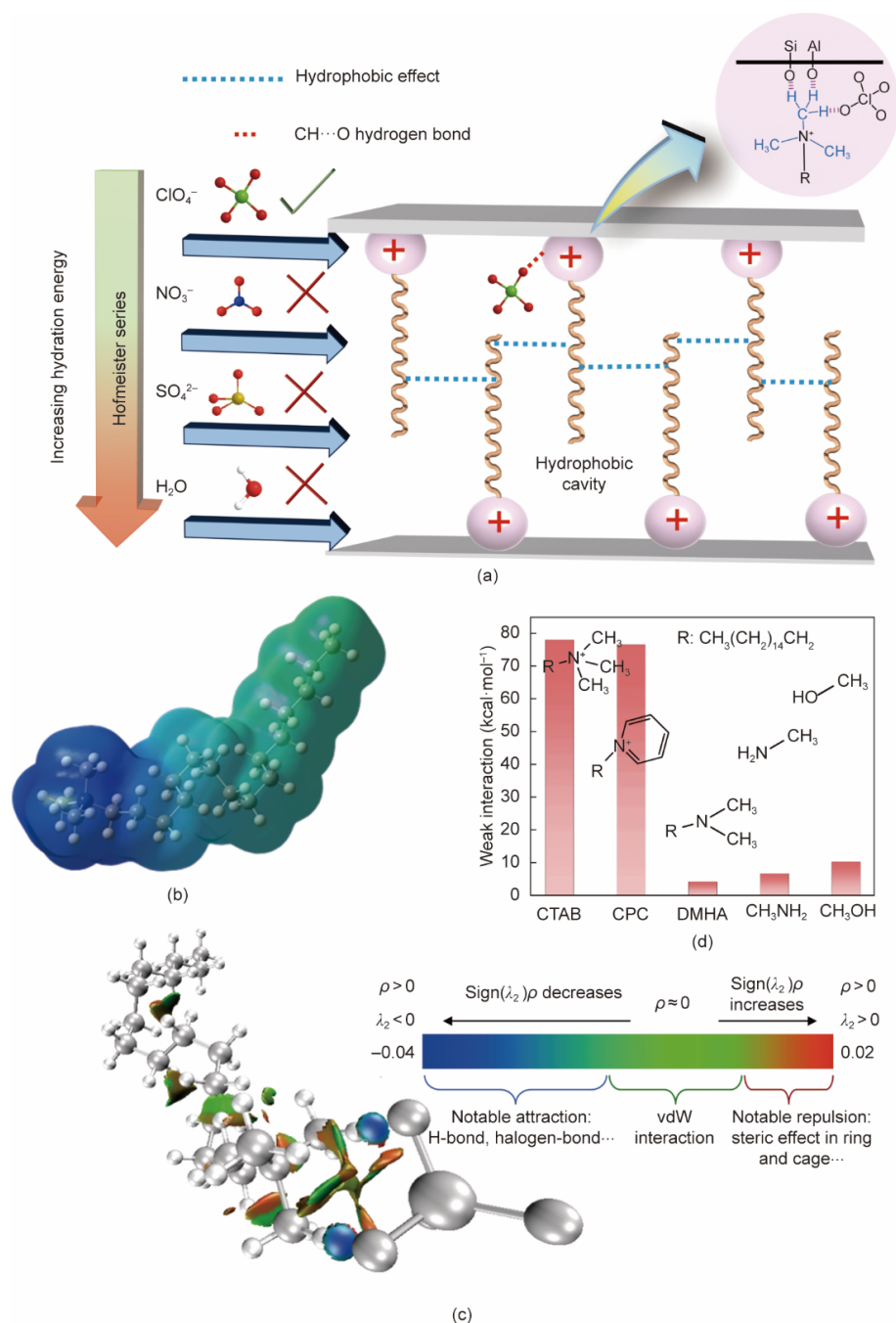


图3. (a) 使用阳离子表面活性剂改性蒙脱石选择性吸附  $\text{ClO}_4^-$  的示意图; (b) 在 B3LYP-D3/6-31G(d,p) 理论水平下计算的 CTAB 分子静电势图; (c)  $\text{ClO}_4^-$  与 CTAB 之间弱相互作用的直观表示 ( $\lambda_2$ : 电子密度 Hessian 的第二特征值,  $\rho$ : 电子密度, vdW: 范德华相互作用); (d)  $\text{ClO}_4^-$  与 CTAB、CPC、DMHA、 $\text{CH}_3\text{NH}_2$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$  之间弱相互作用的能量。

$\text{ClO}_4^-$  中的氧原子之间存在显著的吸引力 (即氢键), 而 CTAB/CPC 中的其他原子则无法与  $\text{ClO}_4^-$  相互作用。这些结果表明, 季铵氮 ( $\text{N}^+$ ) 对与其相连碳原子的缺电子特性有显著影响。为了验证季铵氮的作用, 我们选择了与 CTAB 具有相同碳链的 DMHA 作为对照试剂。如图 3 (d) 所示, 我们计算得出 CTAB- $\text{ClO}_4^-$ 、CPC- $\text{ClO}_4^-$  和 DMHA- $\text{ClO}_4^-$  的相互作用能分别为 78.21 kcal·mol<sup>-1</sup>、76.80 kcal·mol<sup>-1</sup> 和 4.33 kcal·mol<sup>-1</sup>。这些结果凸显了季铵氮基团的重要性, 并

表明叔胺连接的甲基与  $\text{ClO}_4^-$  之间的相互作用太弱, 无法形成稳定的氢键。然后, 我们以  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$  作为典型的氢键供体, 计算了常规氢键的键能, 分别为 6.80 kcal·mol<sup>-1</sup> 和 10.42 kcal·mol<sup>-1</sup>。由此证实, 与季铵氮相邻的 C-H 键对  $\text{ClO}_4^-$  表现出强烈的亲和力和选择性。与相对较弱的疏水相互作用相比, 非常规氢键可能是  $\text{ClO}_4^-$  去除的主要驱动力。CTAB 中受  $\text{N}^+$  影响的极性 C-H 键比 CPC 中的多, 这可能是 CTAB-MMT 的吸附性能优于 CPC-MMT 的原因。

### 3.2.3. 疏水空腔在保护氢键中的作用

尽管已证实CTAB/CPC与 $\text{ClO}_4^-$ 之间的氢键是 $\text{ClO}_4^-$ 去除的主要驱动力,但仅凭CTAB/CPC无法去除 $\text{ClO}_4^-$ (附录A中的图S8)。由于所用CTAB/CPC的浓度远低于其临界胶束浓度,CTAB/CPC分子在水溶液中处于游离状态,并暴露于大量 $\text{H}_2\text{O}$ 分子中。 $\text{H}_2\text{O}$ 分子( $55.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )对氢键结合位点的竞争极大地抑制了CTAB/CPC单独去除 $\text{ClO}_4^-$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别)的效果。因此,在去除 $\text{ClO}_4^-$ 时,必须保护氢键结合位点免受水的影响。在此,我们以CTAB-MMT为例,探讨其吸附机理。如图3(a)所示,CTAB的头部基团(亲水区域)通过氢键结合到MMT表面的含氧基团上(详细讨论见下一节)。CTAB的长链尾部(疏水区域)相互作用形成疏水空腔,仅允许水合能较低的含氧阴离子进入。因此, $\text{ClO}_4^-$ 可以进入疏水空腔并与被保护的非常规C-H键结合。为了证实这一情况,我们使用CTAB-MMT去除 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 和 $\text{BF}_4^-$ 。如图4(a)所示,各种阴离子的去除效率由高到低依次为 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ ,这与霍夫迈斯特序列的顺序一致[47–49]。这表明阴离子越疏水,CTAB-MMT的去除效率越高。

然后,我们比较了使用DMHA-MMT和ETY-MMT去除 $\text{ClO}_4^-$ 的效率,其中DMHA具有与CTAB相同的疏水基团,ETY具有与CTAB相同的亲水基团。如图4(b)所示,两组均未观察到 $\text{ClO}_4^-$ 的去除,这进一步证实了CTAB-MMT对 $\text{ClO}_4^-$ 的有效去除归因于疏水基团和亲水基团的协同作用。总体而言,CTAB-MMT去除 $\text{ClO}_4^-$ ,其亲和力和选择性归因于疏水空腔,而吸附能力则依赖于氢键作用。

### 3.3. 制备吸附剂的特性表征

由于阳离子表面活性剂改性蒙脱石对 $\text{ClO}_4^-$ 的选择性吸附机制已得到阐明,我们对CTAB-MMT和CPC-MMT进行了表征。通过透射电子显微镜(TEM;附录A中的

图S9)和扫描电子显微镜(SEM;附录A中的图S10)图像,可以清晰地观察到蒙脱石的层状多孔结构。如附录A中的图S11所示,密集且丰富的CTAB/CPC分子均匀分散在蒙脱石表面。此外,附录A中的图S12所示接触角的增加表明,经CTAB/CPC改性后,蒙脱石的疏水性增强。附录A中的图S13所示的热重(TG)分析表明,改性蒙脱石中观察到的质量损失很可能是由于表面季铵盐的热分解所致。此外,本研究还进行了X射线衍射(XRD)分析,当CTAB和CPC插层时,特征峰分别从 $6.8^\circ$ 移动到 $1.8^\circ$ 和 $1.5^\circ$ (附录A中的图S14)。这种移动表明层间距显著扩大,从 $1.46 \text{ nm}$ 分别增加到 $4.7 \text{ nm}$ 和 $5.1 \text{ nm}$ (附录A中的图S14),这与CTAB和CPC的双链长度相吻合[50–51]。这证实了图3(a)中提出的CTAB/CPC排列方式。

MMT是一种含水铝硅酸盐,其表面暴露出大量的Si-O和Al-O键,这些键可作为氢键受体。CTAB/CPC作为氢键供体的潜力已得到验证;因此,本文对CTAB/CPC与MMT的相互作用进行了研究。图5(a)展示了CTAB、CTAB-MMT、CPC和CPC-MMT的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)。CTAB和CPC在 $3029.10 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3009.04 \text{ cm}^{-1}$ 处的振动带归因于季铵基团的伸缩振动。当CTAB/CPC与MMT结合时,观察到明显的蓝移现象,峰位分别为 $3050.07 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3046.89 \text{ cm}^{-1}$ ,表明CTAB/CPC与MMT之间形成了氢键。为了进一步证实氢键的存在,我们对CTAB、CTAB-MMT、CPC和CPC-MMT进行了 $^1\text{H}$ 核磁共振( $^1\text{H NMR}$ )分析。如图5(b)所示,CTAB和CPC头部基团中质子的信号峰分别位于 $3.49$ 和 $7.14$ ,且发生了显著位移, $\Delta\delta$ 值分别为 $1.19$ 和 $1.37$ ,这证实了 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 氢键的形成。

### 3.4. 通过CTAB/CPC-MMT从实际水体中去除 $\text{ClO}_4^-$

为评估CTAB/CPC-MMT的再生能力,本研究以我国湘江地表水为背景水体,进行了循环吸附实验。如图6(a)

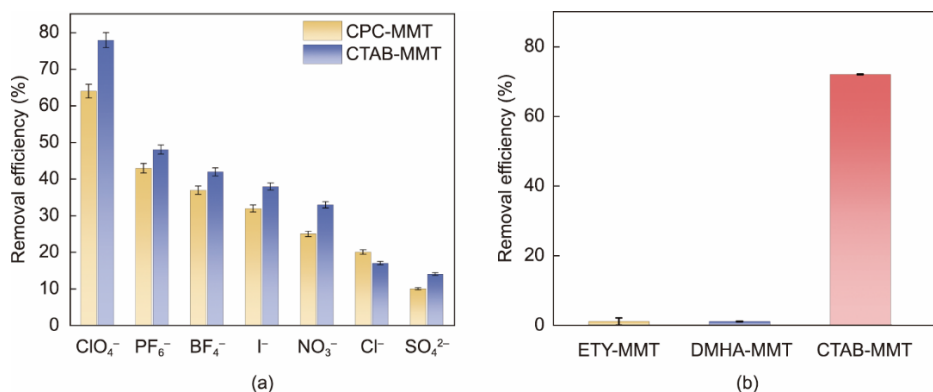


图4. (a) CTAB/CPC-MMT对各种阴离子的去除率;(b) ETY-MMT、DMHA-MMT和CTAB-MMT对 $\text{ClO}_4^-$ 的去除率。实验条件:阴离子浓度= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,吸附剂用量= $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

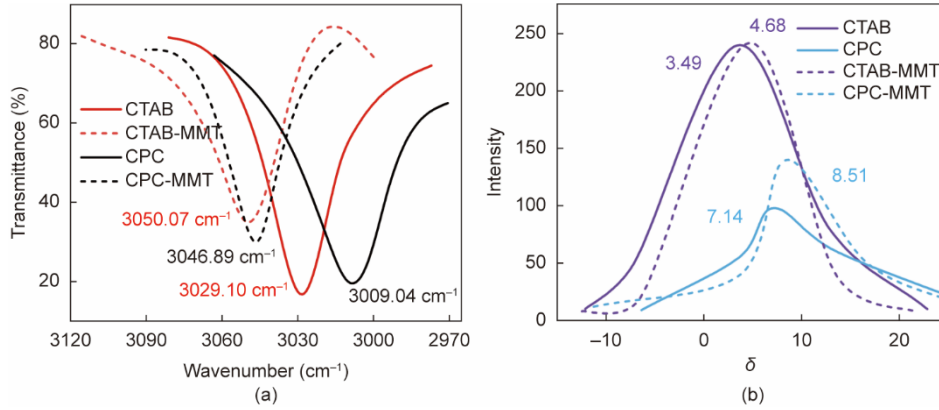


图5. (a) CTAB、CTAB-MMT、CPC 和 CPC-MMT 中  $\text{N}^+\text{-C-H}$  键的红外光谱峰；(b) CTAB、CPC、CTAB-MMT 和 CPC-MMT 的  $^1\text{H}$  核磁共振波谱中的  $\text{N}^+\text{-C-H}$  峰。 $\delta$ : 化学位移。

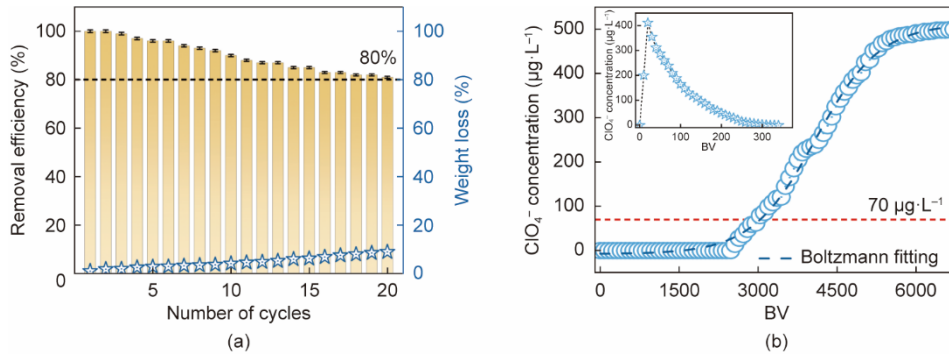


图6. (a) CTAB-MMT 对  $\text{ClO}_4^-$  的再生吸附 (20 次循环), 包括 CTAB-MMT 同时发生的质量损失 ( $\text{ClO}_4^-$  浓度 =  $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附剂量 =  $0.1 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ); (b) CTAB-MMT 填充柱上  $\text{ClO}_4^-$  的穿透曲线 ( $\text{ClO}_4^-$  浓度 =  $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 其中子图展示了在饱和 CTAB-MMT 中使用  $0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 硫脲洗脱液对  $\text{ClO}_4^-$  的脱附。BV: 床体积。

和附录 A 中的图 S15 (a) 所示, 在初始  $\text{ClO}_4^-$  浓度为  $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的情况下, 20 次循环后  $\text{ClO}_4^-$  去除率保持在 80.7%/75.8% 的水平。此外, CTAB/CPC-MMT 表现出较高的循环稳定性, 20 次循环再生后的质量损失为 8.5%/9.2%。以 CTAB-MMT 为例, 其 SEM 图像和 FT-IR 光谱与初始结果一致 (附录 A 中的图 S16 和图 S17)。结果表明, CTAB/CPC-MMT 在工程应用中长期使用具有良好的可重复使用性。为进一步评估其在实际应用场景中的潜力, 我们进行了固定床柱实验, 柱参数列于附录 A 中的表 S5。如图 6 (b) 所示, 在初始  $\text{ClO}_4^-$  浓度为  $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的情况下, 可有效处理 2900 倍床体积 (BV) 的溶液, 使其达到饮用水允许限值 (CTAB-MMT:  $70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 以下,  $\text{ClO}_4^-$  的饱和吸附容量 ( $q_r$ ) 估计值为  $13.34 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  [附录 A 中的图 6 (b) 和表 S6], 此时 BV 值为 6500。此外, 我们还进行了固定床柱的再生处理, 如图 6 (b) 中的插图所示。在 20 BV 时达到高脱附效率, 呈现尖锐脱附峰。通过 330 BV 的 NaOH 洗脱液 ( $0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 几乎完全脱附  $\text{ClO}_4^-$ , 富集系数为 10.3。CPC-MMT 的吸附和脱附特性曲线与 CTAB-MMT 相似 [附录 A 图 S15 (b)]。总体而言,

CTAB/CPC-MMT 具有优异的吸附和再生能力, 这使其成为饮用水处理领域中有前景的吸附剂。

#### 4. 结论

综上所述, 我们验证了阳离子表面活性剂改性蒙脱石对  $\text{ClO}_4^-$  的亲力和选择性, 以及其高吸附容量和快速吸附的动力学特征。其宽泛的工作 pH 值范围和等电点排除了静电吸引作用在  $\text{ClO}_4^-$  吸附中的主导作用。密度泛函理论计算表明, 季铵基团附近的 C-H 可以作为氢键供体, 形成非常规的  $\text{CH}\cdots\text{O}$  氢键, 这些氢键的键能远高于常规氢键。阴离子去除效率遵循霍夫迈斯特序列, 短链季铵盐对  $\text{ClO}_4^-$  的去除效果不佳, 这证明了疏水相互作用与非常规  $\text{CH}\cdots\text{O}$  氢键具有协同作用, 即疏水空腔保护了非常规氢键, 使其能够选择性地与  $\text{ClO}_4^-$  相互作用。我们还通过固定床柱实验展示了 CTAB/CPC-MMT 在实际场景中的应用潜力。

目前, 众多研究聚焦于含氧阴离子的选择性吸附, 这已成为饮用水处理领域的新兴需求, 涉及吸附剂的设计、

筛选和评估。选择性吸附最常用的机制包括空间位阻作用、表面络合以及软硬酸碱原理，这些机制引领了最先进行材料的制备。本研究旨在通过在疏水空腔中锚定非常规的CH...O氢键，制备用于吸附ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>的低成本选择性吸附剂，且这些吸附剂可大规模制备和使用。除ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>外，所制备的吸附剂，在选择性及对其他低水合能含氧阴离子（如HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>等）的亲合力方面也表现出令人满意的性能。总体而言，根据本研究所提出的机制，我们可以将分子设计融入到吸附剂中以实现清洁水处理。

## CRedit authorship contribution statement

**Jian Ao:** Writing-original draft, Software, Resources, Investigation, Formal analysis, Conceptualization. **Lingjun Bu:** Writing-review & editing, Writing-original draft, Visualization, Software, Resources. **Yangtao Wu:** Writing-review & editing, Supervision, Software, Data curation. **Jinming Luo:** Writing-review & editing, Software. **Shiqing Zhou:** Writing-review & editing, Writing-original draft, Software, Funding acquisition.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## 致谢

本工作得到了国家重点研发计划(2023YFC3207904)的资助。

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2024.12.029>.

## References

- [1] Gu B, Dong W, Brown GM, Cole DR. Complete degradation of perchlorate in ferric chloride and hydrochloric acid under controlled temperature and pressure. *Environ Sci Technol* 2003;37(10):2291–5.
- [2] Parker DR, Seyfferth AL, Reese BK. Perchlorate in groundwater: a synoptic survey of “pristine” sites in the coterminous United States. *Environ Sci Technol* 2008;42(5):1465–71.
- [3] Zhang W, Lu Q, Li Y, Hua Y, Zheng R. Occurrence and exposure assessment of chlorate and perchlorate in food and drinking water from Fujian, China. *Food Control* 2023;153:109903.
- [4] Brandhuber P, Clark S, Morley K. A review of perchlorate occurrence in public drinking water systems. *J Am Water Works Assoc* 2009;101(11):63–73.
- [5] Greer MA, Goodman G, Pleus RC, Greer SE. Health effects assessment for environmental perchlorate contamination: the dose response for inhibition of thyroidal radioiodine uptake in humans. *Environ Health Perspect* 2002;110(9):927–37.
- [6] Gullick RW, Lechevallier MW, Barhorst TS. Occurrence of perchlorate in drinking water sources. *J Am Water Works Assoc* 2001;93(1):66–77.
- [7] Gu F, Ding G, Lou X, Wang X, Mo Z, Zhu W, et al. Incidence of thyroid diseases in Zhejiang Province, China, after 15 years of salt iodization. *J Trace Elem Med Biol* 2016;36:57–64.
- [8] Wang J. Prevalence and risk factors of thyroid nodules in physical examination population in Hotan County, Xinjiang. *Acad J Second Mil Med Univ* 2019;12:637–42. Chinese.
- [9] Trache D, Klapötke TM, Maiz L, Abd-Elghany M, DeLuca LT. Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion. *Green Chem* 2017;19(20):4711–36.
- [10] Wilkin RT, Fine DD, Burnett NG. Perchlorate behavior in a municipal lake following fireworks displays. *Environ Sci Technol* 2007;41(11):3966–71.
- [11] Choe JK, Mehnert MH, Guest JS, Strathmann TJ, Werth CJ. Comparative assessment of the environmental sustainability of existing and emerging perchlorate treatment technologies for drinking water. *Environ Sci Technol* 2013;47(9):4644–52.
- [12] Water D. Preliminary regulatory determination on perchlorate. *Fed Regist* 2008;73:60262–82.
- [13] Standardization Administration of the People’s Republic of China. GB 5749–2022: Standards for drinking water quality. Chinese standard. Beijing: Standards Press of China; 2022. Chinese.
- [14] Zhang T, Chen X, Wang D, Li R, Ma Y, Mo W, et al. Perchlorate in indoor dust and human urine in China: contribution of indoor dust to total daily intake. *Environ Sci Technol* 2015;49(4):2443–50.
- [15] Zhang B, An W, Shi Y, Yang M. Perchlorate occurrence, sub-basin contribution and risk hotspots for drinking water sources in China based on industrial agglomeration method. *Environ Int* 2022;158:106995.
- [16] Xie Y, Ren L, Zhu X, Gou X, Chen S. Physical and chemical treatments for removal of perchlorate from water—a review. *Process Saf Environ Prot* 2018;116:180–98.
- [17] Gu B, Brown GM, Maya L, Lance MJ, Moyer BA. Regeneration of perchlorate (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)-loaded anion exchange resins by a novel tetrachloroferrate (FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>) displacement technique. *Environ Sci Technol* 2001;35(16):3363–8.
- [18] Pincus LN, Rudel HE, Petrović PV, Gupta S, Westerhoff P, Muhich CL, et al. Exploring the mechanisms of selectivity for environmentally significant oxo-anion removal during water treatment: a review of common competing oxo-anions and tools for quantifying selective adsorption. *Environ Sci Technol* 2020;54(16):9769–90.
- [19] Poghosyan A, Sturchio NC, Morrison CG, Beloso Jr AD, Guan Y, Eiler JM, et al. Perchlorate in the Great Lakes: isotopic composition and origin. *Environ Sci Technol* 2014;48(19):11146–53.
- [20] Xiong Z, Zhao D, Pan G. Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Water Res* 2007;41(15):3497–505.
- [21] Marcus Y. Ionic radii in aqueous solutions. *Chem Rev* 1988;88(8):1475–98.
- [22] Parette R, Cannon FS. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants. *Water Res* 2005;39(16):4020–8.
- [23] Song W, Gao B, Guo Y, Xu X, Yue Q, Ren Z. Effective adsorption/desorption of perchlorate from water using corn stalk based modified magnetic biopolymer ion exchange resin. *Microporous Mesoporous Mater* 2017;252:59–68.
- [24] Urbansky ET, Brown SK. Perchlorate retention and mobility in soils. *J Environ Monit* 2003;5(3):455–62.
- [25] Steed JW, Atwood JL. *Supramolecular chemistry*. Singapore: John Wiley Sons; 2022.
- [26] Murray J, Kim K, Ogoshi T, Yao W, Gibb BC. The aqueous supramolecular chemistry of cucurbit[n]urils, pillar[n]arenes and deep-cavity cavitands. *Chem Soc Rev* 2017;46(9):2479–96.
- [27] Gokel GW, Leevy WM, Weber ME. Crown ethers: sensors for ions and molecular scaffolds for materials and biological models. *Chem Rev* 2004;

- 104(5):2723–50.
- [28] Borissov A, Marques I, Lim JY, Félix V, Smith MD, Beer PD. Anion recognition in water by charge-neutral halogen and chalcogen bonding foldamer receptors. *J Am Chem Soc* 2019;141(9):4119–29.
- [29] Kang S, Lee M, Lee D. Weak links to differentiate weak bonds: size-selective response of  $\pi$ -conjugated macrocycle gels to ammonium ions. *J Am Chem Soc* 2019;141(14):5980–6.
- [30] Colinas IR, Inglis KK, Blanc F, Oliver SR. Anion exchange dynamics in the capture of perchlorate by a cationic Ag-based MOF. *Dalton Trans* 2017;46(16):5320–5.
- [31] Colinas IR, Silva RC, Oliver SR. Reversible, selective trapping of perchlorate from water in record capacity by a cationic metal-organic framework. *Environ Sci Technol* 2016;50(4):1949–54.
- [32] Petit C. Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation. *Curr Opin Chem Eng* 2018;20:132–42.
- [33] Jang M, Cannon FS, Parette RB, Yoon S, Chen W. Combined hydrous ferric oxide and quaternary ammonium surfactant tailoring of granular activated carbon for concurrent arsenate and perchlorate removal. *Water Res* 2009;43(12):3133–43.
- [34] Parette R, Cannon FS, Weeks K. Removing low ppb level perchlorate, RDX, and HMX from groundwater with cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) pre-loaded activated carbon. *Water Res* 2005;39(19):4683–92.
- [35] Xi Y, Mallavarapu M, Naidu R. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Appl Clay Sci* 2010;48(1–2):92–6.
- [36] Yoon J, Yoon Y, Amy G, Cho J, Foss D, Kim TH. Use of surfactant modified ultrafiltration for perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) removal. *Water Res* 2003;37(9):2001–12.
- [37] Gonçalves RA, Holmberg K, Lindman B. Cationic surfactants: a review. *J Mol Liq* 2023;375:121335.
- [38] Yao H, Ke H, Zhang X, Pan SJ, Li MS, Yang LP, et al. Molecular recognition of hydrophilic molecules in water by combining the hydrophobic effect with hydrogen bonding. *J Am Chem Soc* 2018;140(41):13466–77.
- [39] Kim S, Kim J, Lee D. Making waxy salts in water: synthetic control of hydrophobicity for anion-induced and aggregation-enhanced light emission. *Angew Chem Int Ed* 2021;60(19):10858–64.
- [40] Liu Y, Zhao W, Chen CH, Flood AH. Chloride capture using a C–H hydrogen-bonding cage. *Science* 2019;365(6449):159–61.
- [41] Eytel LM, Fargher HA, Haley MM, Johnson DW. The road to aryl  $\text{CH}\cdots\text{anion}$  binding was paved with good intentions: fundamental studies, host design, and historical perspectives in CH hydrogen bonding. *Chem Commun* 2019;55(36):5195v206.
- [42] Wu Q, Cheng Y, Hu J, Zhao L, Xu T. Insights into the interactions between dendrimers and bioactive surfactants: 3. Size-dependent and hydrophobic property-dependent encapsulation of bile salts. *J Phys Chem B* 2009;113(39):12934–43.
- [43] Grzelczak M, Sánchez-Iglesias A, Mezerji HH, Bals S, Pérez-Juste J, Liz-Marzán LM. Steric hindrance induces crosslike self-assembly of gold nanodumbbells. *Nano Lett* 2012;12(8):4380–4.
- [44] Lu T, Chen FW. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *J Comput Chem* 2012;33:580–92.
- [45] Gibb CL, Gibb BC. Anion binding to hydrophobic concavity is central to the salting-in effects of Hofmeister chaotropes. *J Am Chem Soc* 2011;133(19):7344–7.
- [46] Samanta J, Tang M, Zhang M, Hughes RP, Staples RJ, Ke C. Tripodal organic cages with unconventional  $\text{CH}\cdots\text{O}$  interactions for perchlorate remediation in water. *J Am Chem Soc* 2023;145(40):21723–8.
- [47] Carnegie RS, Gibb CL, Gibb BC. Anion complexation and the Hofmeister effect. *Angew Chem Int Ed* 2014;53(43):11498–500.
- [48] Hofmeister F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze: dritte mittheilung. *Arch Exp Pathol Pharmacol* 1888;25(1):1–30.
- [49] Ben-Amotz D. Water-mediated hydrophobic interactions. *Annu Rev Phys Chem* 2016;67(1):617–38.
- [50] Zhang Z, Zhang J, Liao L, Xia Z. Synergistic effect of cationic and anionic surfactants for the modification of Ca-montmorillonite. *Mater Res Bull* 2013;48(5):1811–6.
- [51] Mao H, Li B, Li X, Yue L, Liu Z, Ma W. Novel one-step synthesis route to ordered mesoporous silica-pillared clay using cationic-anionic mixed-gallery templates. *Ind Eng Chem Res* 2010;49(2):583–91.