

ZIF-8 负载海藻酸钠/氧化石墨烯基底 用于吸附盐酸四环素

王少婷^{1,2}, 强涛涛^{1,2}, 王志宏^{1,2}, 任龙芳^{1,2*}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 为了解决金属-有机骨架材料 ZIF-8 在水溶液中难以回收的问题, 采用直接滴加法将海藻酸钠 (SA) 和氧化石墨烯 (GO) 混合液滴入 Ca^{2+} 溶液中, 交联形成 SA/GO 凝胶基底, 再将 ZIF-8 原位生长在 SA/GO 基底上, 制得了 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂, 并用于去除环境废水中盐酸四环素 (TC)。采用 XRD、TEM 和 SEM 对其进行了表征。结果表明, ZIF-8 在 SA/GO 凝胶基底上均匀生长, 且 ZIF-8 的负载率高达 34.21%。当温度为 25 °C、pH=7、TC 质量浓度为 50 mg/L 时, 30 mg SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的平衡吸附量可达 125.37 mg/g。吸附动力学和等温线结果表明, SA/GO/ZIF-8 对 TC 的吸附过程受化学活性位点控制, 属于活性位点均匀的单层吸附。在循环吸附 5 次后, SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的去除率仍在 85% 以上。

关键词: 海藻酸钠; 氧化石墨烯; 盐酸四环素; 单层吸附; ZIF-8; 高负载量; 水处理技术
中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-2122-10

Sodium alginate/graphene oxide substrate loaded with ZIF-8 for adsorption of tetracycline hydrochloride

WANG Shaoting^{1,2}, QIANG Taotao^{1,2}, WANG Zhihong^{1,2}, REN Longfang^{1,2*}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: To solve the difficult recovery problem of metal-organic framework material ZIF-8 from aqueous solution, sodium alginate (SA)/graphene oxide (GO)/ZIF-8 composite adsorbent was synthesized by *in situ* growth of ZIF-8 on SA/GO substrate, which was prepared by direct drop addition of SA/GO mixed dispersion liquid into Ca^{2+} solution, cross-linking to form SA/GO gel substrate and then used to remove tetracycline hydrochloride (TC) from environmental wastewater. The samples obtained were characterized by XRD, TEM and SEM. The results showed that ZIF-8 was dispersed uniformly on SA/GO gel substrate with a calculated loading rate of as high as 34.21%. When the temperature was 25 °C, pH=7 and TC mass concentration was 50 mg/L, the equilibrium adsorption capacity of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent (30 mg) for TC reached up to 125.37 mg/g. Adsorption kinetics and isotherm results revealed that the adsorption process of TC by SA/GO/ZIF-8 was mainly chemo-adsorption, monolayer adsorption with uniform active sites distribution. Furthermore, after 5 times of cyclic adsorption, the removal rate of TC by SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent was still above 85%.

Key words: sodium alginate; graphene oxide; tetracycline hydrochloride; monolayer adsorption; ZIF-8; high loading; water treatment technology

据统计, 每年畜牧业所使用的抗生素已超过 10 万吨, 并且约 80% 的动物流感病均需服用抗生素^[1-4]。

收稿日期: 2022-02-10; 定用日期: 2022-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220122

基金项目: 陕西省重点科技创新团队 (2020TD-009); 陕西省教育厅青年创新团队建设科研项目 (21JP014)

作者简介: 王少婷 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 996277662@qq.com。联系人: 任龙芳 (1981—), 女, 教授, E-mail: renlf1010@163.com。

盐酸四环素 (TC) 是一种广泛用于人体治疗、动物饲养以及水产养殖的抗生素, 不能代谢完全的 TC 在环境水体中过量累积, 严重影响了生态平衡和人类健康, 具有潜在的生态风险^[5-6]。因此, 如何高效去除环境水体中的 TC 已成为当前亟待解决的问题。

目前, 吸附法是处理水体中有机污染物的有效方法, 吸附剂对去除水体中抗生素起着关键作用^[7-9]。其中, 沸石咪唑骨架材料 (ZIF-8) 以其大的比表面积和丰富的孔道结构, 在有机污染物吸附方面表现出显著优势^[10]。然而, ZIF-8 在水溶液中极其不稳定, 易水解为金属锌/钴离子和咪唑类配体等使其可操作性较差, 在水处理时难以直接回收利用^[11-12]。通常, 采用金属氧化物固溶体复合或贵金属掺杂改性 ZIF-8 存在成本高、易产生二次污染等缺点^[13-14]。而负载法则将其直接锚定在疏水固体基材上, 以达到回收利用的目的, 此法更简单、高效、经济^[15]。海藻酸钠 (SA) 被认为是优良的生物质支撑基材^[16]。但 SA 机械强度较低, 遇水骨架易坍塌, 且吸附性能不高, 所以研究者一直致力于提高 SA 的机械性能, 例如, 通过优化制备方法来提高 SA 支架的结晶度, 或是通过添加纳米填料和碳基纳米材料作为增强材料^[17-18]。研究表明, 通过将 SA 水溶液滴到 Ca^{2+} 水溶液中, 使 SA 上的羧基与 Ca^{2+} 快速螯合, 堆积形成交联枝状结构, 从而迅速形成 SA 球, 可用作优良的基底材料^[19]。氧化石墨烯 (GO) 具有优异的机械性能和较大的比表面积^[20], 将其与 SA 通过共价交联的方式相互结合, 可提高 SA 的结构稳定性和机械性能。因此, 可将 SA 和 GO 复合后作为基底材料负载 ZIF-8, 进而制得三维复合生物质吸附剂。

基于此, 本文将 SA 与机械性能好、活性位点多的 GO 结合作为混合基底, 通过直接滴加法制备 SA/GO, 再经原位生长法制备 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂, 以 TC 为目标吸附物, 研究 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的吸附行为; 探索 pH、吸附温度和时间等对吸附性能的影响; 通过吸附动力学、等温线等研究其吸附机理和循环吸附性。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

天然鳞片石墨, AR, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 海藻酸钠 (SA), AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 高锰酸钾 (KMnO_4)、浓硫酸 (质量分数为 98%), AR, 天津市福晨化学试剂厂; 六水合硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], AR, 天津市富宇精细化工有限公司; 甲醇、无水乙醇、五氧化二磷、2-甲基咪唑、氢氧化钠 (NaOH)、双氧水 (质量分数为 30%),

AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 硝酸钠 (NaNO_3), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、氯化钙 (CaCl_2)、盐酸四环素 (TC)、过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), AR, 天津市河东区红岩试剂厂。

Vertex70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; LEO 1530 VP 型扫描电子显微镜 (SEM), 德国 LEO 公司; JGW-360A-L 型透射电子显微镜 (TEM), 承德市成惠试验机有限公司; STA409 PC 型 TG 同步热分析仪, 德国 Zeiss 公司; Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计, 美国 Agilent 公司; LGJ-900 型冷冻干燥机, 美国 THEM 公司; SZP-06 型 Zeta 电位测定仪, 德国 Frank-PTI 公司; ZEEnit700-P 型原子火焰吸收光谱仪, 德国 Analytik Jena 公司。

1.2 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的制备

1.2.1 SA/GO 的制备

首先, 以 325 目的天然鳞片石墨为原料, 采用改进的 Hummers 法制备 GO^[21]。将 0.04 g GO 分散于 20 mL 去离子水中得到 GO 分散液; 为了便于溶解分散, 滴加 1 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液和 0.2 g EDTA-2Na 得到碱性 GO 分散液。接着, 取 0.5 g SA 溶于 25 mL 蒸馏水中, 在 50 °C 下搅拌 2 h 使其充分溶解并静置至无气泡后, 将其加入上述碱性 GO 分散液中得到 SA/GO 混合液。接着称取 9 g CaCl_2 溶于 150 mL 蒸馏水中, 将 SA/GO 混合液缓慢滴入 CaCl_2 溶液中交联形成 SA/GO 微球。最后用蒸馏水洗涤数次以除去多余的 CaCl_2 , 并放入 -45 °C 的真空冷冻干燥机中干燥 6 h, 即得纯化 SA/GO 微球。

1.2.2 SA/GO/ZIF-8 的制备

取 1.46 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.65 g 2-甲基咪唑分别溶解在 50 mL 甲醇中 (分别记为溶液 A 和溶液 B)。将制备好的 SA/GO 微球浸泡在 A 溶液中, 在磁力搅拌器作用下反应 48 h, 然后将作用后的 SA/GO 湿凝胶浸泡在溶液 B 中, 持续搅拌 48 h 后, 取出粗制 SA/GO/ZIF-8, 接着用甲醇洗涤数次后, 再用去离子水洗涤至中性, 最后在冷冻干燥机中干燥 36 h, 即得 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂。

1.3 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的表征与性能测试

1.3.1 表征

采用 SEM、TEM 对材料的微观结构形貌进行表征; ZIF-8、SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 采用 KBr 压片法制样^[22], 取同样厚度的样品, 在 60 °C 真空干燥箱中放置 24 h 后使用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行测试, 波数范围为 4000~400 cm^{-1} ; 利用 X 射线衍射仪确定晶体的结构特征, 测试条件: 靶材 Cu K_α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 样品扫描范围

为 2°~60°; 采用紫外-可见-近红外分光光度计测定溶液吸光度, 扫描范围: 200~800 nm, 扫描速度: 1200 nm/min。

1.3.2 吸附实验

以 TC 为目标污染物进行吸附实验。考察了 pH、时间和温度对吸附性能的影响。在 100 mL 50 mg/L TC 溶液中加入 30 mg SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂。然后将混合物放入转速为 150 r/min 的恒温振荡水浴槽中, 采用紫外-可见-近红外分光光度计在 TC 的最大吸收波长 357 nm 处测溶液吸光度, 用盐酸或 NaOH 溶液调节 TC 溶液的 pH 为 4~10。通过式 (1) 计算平衡吸附量 q_e :

$$q_e = V(\rho_0 - \rho_t) / m \quad (1)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; ρ_0 为吸附前 TC 的初始质量浓度, g/L; ρ_t 为吸附后 TC 的平衡质量浓度, g/L; V 为溶液的体积, L; m 为吸附剂的质量, mg。

1.3.3 吸附动力学

取 30 mg 的 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂, 投入到 100 mL 初始质量浓度为 50 mg/L 的 TC 溶液中, 调节 TC 溶液 pH ≈ 7, 在 25 °C 下、探讨不同吸附时间 (0.5、1.0、1.5、2、2.5、3.5、4.5、6.5、8.5、12.5、24.5、30.0 h) 下 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附行为。利用准一级、准二级动力学模型及扩散模型对实验数据进行评价分析。

准一级动力学表示吸附质与吸附剂之间的物理吸附行为^[23]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

准二级动力学表示吸附质与吸附剂之间的化学吸附行为^[24]:

$$t / q_t = 1 / (k_2 q_e^2) + t / q_e \quad (3)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_t 为吸附剂在时间 t 时的吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学的速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

1.3.4 吸附等温线

取 30 mg 的 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂, 在最佳 pH 7 下, 探讨不同温度 (25、35、45 °C) 下对 TC 的吸附行为。Langmuir 和 Freundlich 等温模型用于分析吸附剂表面吸附 TC 的含量和剩余 TC 液相之间的平衡关系。

Langmuir 等温线表示吸附剂表面有均一的、数量有限的活性吸附位点, 所以有最大吸附量, 且吸附可逆, 为单层吸附。其线性方程如下:

$$\rho_e / q_e = 1 / (q_m K_L) + \rho_e / q_m \quad (4)$$

式中: ρ_e 为吸附后的平衡质量浓度, g/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_m 为最大吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg。

$$R_L = 1 / (1 + K_L \rho_0) \quad (5)$$

式中: 吸附难易程度可由分离因子 R_L 描述, 当 R_L

在 0~1 之间时表示有利于吸附; R_L 大于 1 时表示不利于吸附; $R_L=0$ 表示吸附不可逆; $R_L=1$ 表示线性吸附。

Freundlich 等温线表示吸附剂表面是非均相的, 线性方程如下:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (6)$$

式中: K_F 为 Freundlich 常数, $(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$, 与吸附量有关; n 为 Freundlich 常数, 与吸附程度有关。

其中, K_F , n 较大表示吸附剂的吸附性能较好。如果 $1/n < 1$, 表明吸附较容易; 若 $1/n > 1$, 表明吸附较困难^[25]。

1.3.5 吸附热力学

通过对不同反应温度下的吸附结果进行热力学分析, 研究 30 mg 的 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 50 mg/L TC 溶液的吸附行为和机理。吉布斯自由能 (ΔG , kJ/mol)、焓变 (ΔH , kJ/mol) 和熵变 [ΔS , J/(mol·K)] 可以通过以下公式计算得到:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (8)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

式中: R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为反应温度, K; K_d 为吸附分散系数, L/mg。

其中, 通过对 $\ln(q_e/\rho_e)$ 和 q_e 作图, 拟合线性方程的截距即为 $\ln K_d$ 。

1.3.6 ZIF-8 负载率的计算

称取 3~5 mg 待测样品, 在 N_2 气氛下, 升温范围为 30~800 °C, 以 20 °C/min 的扫描速度, 使用热分析仪对样品进行热稳定性和差热分析, 700 °C 时, 记录样品的灰分, 并利用如下公式计算得到复合吸附剂中 ZIF-8 的负载率^[26]:

$$r / \% = \frac{w_1 - w_2}{w_3 - w_2} \quad (10)$$

式中: r 为 ZIF-8 负载率, %; w_1 为 SA/GO/ZIF-8 灰分质量分数, %; w_2 为 SA/GO 灰分质量分数, %; w_3 为 ZIF-8 灰分质量分数, %。

1.3.7 解吸和循环吸附实验

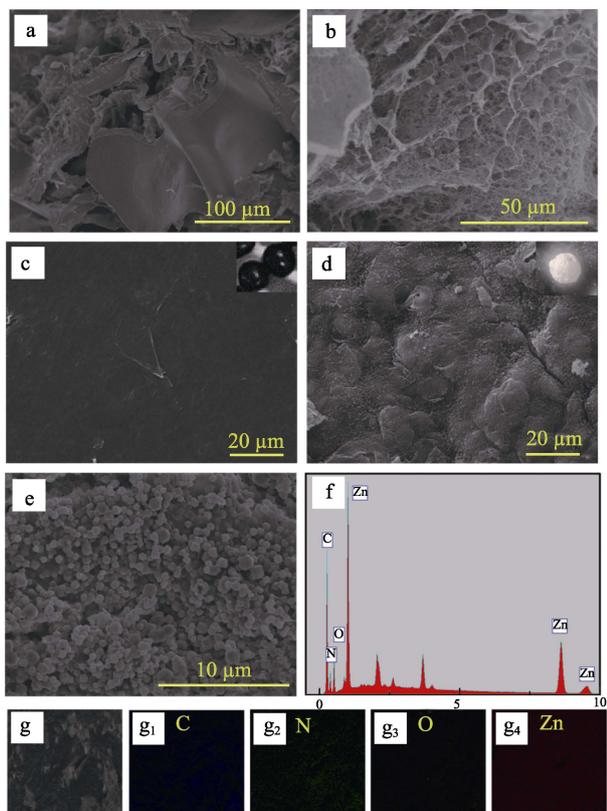
将完成一次吸附后的 SA/GO/ZIF-8 吸附剂经过滤收集, 并先后置于乙醇 (含 0.01 mol/L NaOH) 和蒸馏水中超声洗涤, 直至溶液的 pH 达到中性^[27]。去除上层清液后将固体沉淀物于 60 °C 下干燥 12 h, 即可得到再生吸附剂。在相同条件下将其继续用于 TC 的吸附实验, 重复利用 5 次后, 探讨其循环吸附性。为了检测 SA/GO/ZIF-8 吸附剂在使用过程中是否存在 Zn^{2+} 溶出的问题, 每次循环吸附后分别取吸附液, 使用原子火焰吸收光谱法 (AAS) 进行金属 Zn^{2+} 溶出量的检测。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 微观结构表征

图 1a、b 是 SA/GO 的横切面 SEM 图。从图 1a、b 可以看出, 材料 SA/GO 凝胶内部具有不规则的三维多孔结构。图 1c 是 SA/GO 的外表面 SEM 图。从图 1c 可以看出, SA/GO 外壁较为光滑 (如图 1c 插图所示), 呈现出类似于膜的结构特征。这些特征均为纳米颗粒的富集提供了可能性。图 1d 是经原位生长法制得的 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的外表面 SEM 图。与 SA/GO 相比, SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂外壁表面粗糙, 包覆了一层颗粒状聚集物 (如图 1d 插图所示)。图 1e 为 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 SEM 图。在图 1e 中可以更加明显地看到, SA/GO 的表面附着了大量的多面体晶体颗粒。说明 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂成功制备。EDX 元素组成分析 (图 1f) 和元素映射图像 (图 1g、g₁~g₄) 也验证了 C、O、N、Zn 在 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂上的存在。从元素分布来看, Zn 元素的分布较为均匀, 表明 ZIF-8 在基体表面均匀生长。



a~c—SA/GO 的 SEM 图; d~e、g—SA/GO/ZIF-8 的 SEM 图; f—SA/GO/ZIF-8 的 EDX 图; g₁~g₄—C、N、O、Zn 元素分布图

图 1 不同样品的 SEM 图及 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 EDX 元素扫描图和相应的元素分布图

Fig. 1 SEM images of different samples and EDX image of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent and its corresponding element distribution maps

2.1.2 FTIR 分析

图 2 是纯 ZIF-8 晶体、SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 FTIR 谱图。在 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 FTIR 谱图中观察到了 ZIF-8 的特征峰, 如: 421、760、1140 和 991 cm^{-1} 处分别是 ZIF-8 中的 Zn—N、Zn—O、C—N 和 C—H 的伸缩振动峰, 1425 cm^{-1} 处对应于 C—H 的弯曲振动峰, 这是纯 ZIF-8 晶体、SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂所共有的。692 cm^{-1} 处是配体咪唑环的面外弯曲振动峰, 说明 ZIF-8 在 SA/GO 基底上的成功负载^[28]。另外, ZIF-8 在 3430 cm^{-1} 处没有明显的伸缩振动峰, SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂在 3430 cm^{-1} 处的宽强吸收峰对应于 SA/GO 基底材料上 O—H 的伸缩振动峰, 1610 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动峰, 这归因于 SA 中含有大量的羧基和羟基, 可作为 TC 的吸附位点。

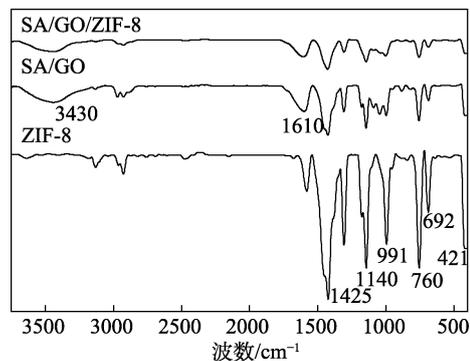


图 2 ZIF-8、SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of ZIF-8, SA/GO and SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent

2.1.3 XRD 分析

ZIF-8、SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 XRD 谱图见图 3。

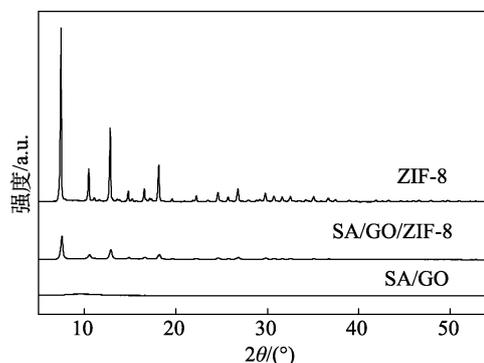


图 3 ZIF-8、SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of ZIF-8, SA/GO and SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent

由图 3 可知,SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂在 $2\theta=5.9^\circ$ 、 11.3° 、 13.4° 、 14.6° 、 22.4° 、 24.6° 处出现 ZIF-8 的特征衍射峰,说明 ZIF-8 已成功生长在 SA/GO 基底上^[29]。同时 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂出现了 SA/GO 基底材料在 $2\theta=10^\circ$ 左右宽泛的弥散峰,这也导致 SA/GO/ZIF-8 晶体的衍射峰强度有所降低。

2.1.4 比表面积及孔径分析

SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的比表面积及孔径测试结果如表 1 所示。由表 1 可知,在 SA/GO 基底上负载了 ZIF-8 纳米晶体后,丰富了孔道结构,材料孔结构有所调节,所制备的 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂具有高比表面积及多孔结构,可以产生大量的吸附活性位点,更加有利于吸附的进行。

表 1 比表面积及孔径分析
Table 1 Specific surface area and pore size analysis

| 样品 | 比表面积/ (m^2/g) | 孔隙率/% | 总孔容/ (mL/g) | 平均 孔径/nm |
|-------------|------------------------------------|-------|----------------------------------|-------------|
| SA/GO | 29.3 | 64.7 | 3.1 | 6209.6 |
| SA/GO/ZIF-8 | 398.1 | 89.4 | 4.2 | 3200.9 |

2.1.5 TG 分析

ZIF-8、SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 TG 曲线见图 4。由图 4 可知,SA/GO 在 225.5°C 时出现了明显的质量损失, 800°C 时质量保留率为 34.71%。纯 ZIF-8 在 800°C 下的质量保留率达到 65.05%。对于 SA/GO/ZIF-8, 800°C 下的质量保留率显著提高到 45.09%,表明 ZIF-8 纳米晶体成功地固定在 SA/GO 基体上。且与 SA/GO 相比,SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的初始分解温度增加了 24.5°C ,最大分解温度增大了 228.2°C 。这是因为 ZIF-8 晶体热稳定性较高,负载在 SA/GO 基底上时,提高了材料的降解温度。通过计算得到,ZIF-8 的负载率为 34.21%。结果表明,SA/GO 微球对 ZIF-8 有较高的负载率。相应的灰分含量参数在表 2 中列出。

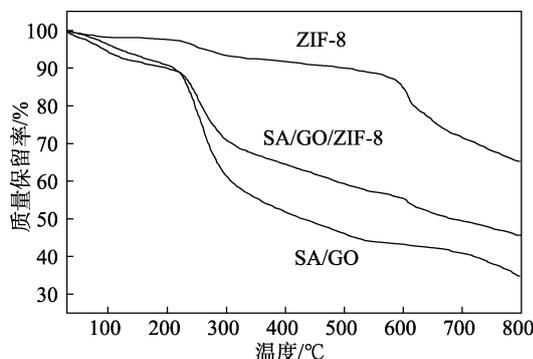


图 4 ZIF-8、SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 TG 曲线
Fig. 4 TG curves of ZIF-8, SA/GO and SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent

表 2 ZIF-8、SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂灰分的质量分数

Table 2 Mass fraction of ash of ZIF-8, SA/GO and SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent

| 样品 | 灰分质量分数/% |
|-------------|----------|
| SA/GO | 34.71 |
| ZIF-8 | 65.05 |
| SA/GO/ZIF-8 | 45.09 |

2.2 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附性能

2.2.1 ZIF-8、SA/GO 与 SA/GO/ZIF-8 吸附性能的比较

室温下,将 30 mg ZIF-8、SA/GO 与 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂分别加入到 100 mL 初始质量浓度为 50 mg/L 的 TC 溶液中,考察了 ZIF-8、SA/GO 与 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的降解效果,结果见图 5。如图 5 所示,ZIF-8、SA/GO 与 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的平衡吸附量分别为 62.60、76.60 和 125.37 mg/g。由此可见,所制备的 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附性能明显优于 ZIF-8 和 SA/GO。这是由于采用原位生长法制备的 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂表面可生成大量的羧基和羟基等活性吸附位点,改善了 TC 与吸附剂之间的扩散,从而明显提高了其吸附性能^[30]。

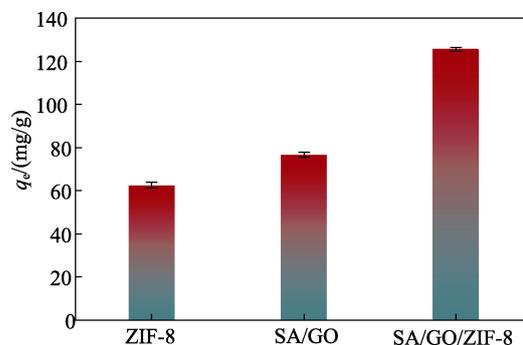


图 5 ZIF-8、SA/GO 与 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 吸附性能的比较

Fig. 5 Comparison of adsorption properties of ZIF-8, SA/GO and SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent for TC

2.2.2 pH 对吸附性能的影响

在温度为 25°C 且吸附时间为 10 h 条件下,研究 pH 对 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂吸附性能的影响及 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的零点电荷和 Zeta 电位,结果见图 6 (ΔpH 为最初实验调节的 pH 减去吸附结束后测得的 pH)。由图 6a 可知,pH 在 4~7 范围内,SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的平衡吸附量逐渐增加,在 pH=7 时,平衡吸附量达到最大,为 125.37 mg/g, pH>7 后,平衡吸附量逐渐降低。由图 6b 可知,SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的等电点 (pH_{pzc}) 约为 6.7,图 6b 插图显示了 pH 对 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 Zeta 电位的影响。SA/GO/ZIF-8 复合吸

吸附剂的 Zeta 电位随着 pH 的增加而逐渐降低。在中性环境中, TC 以中性分子存在, 这使得 TC 分子具有相对较大的疏水性, 使其更容易与复合吸附剂结合, 同时 TC 分子上的含氧官能团也可促进其与 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的结合^[27]。在酸性环境中, SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂表面发生质子化使其携带正电荷, 且 TC 也以阳离子形式存在, 所以 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂与 TC 之间存在一定的静电斥力作用。但是从不同 pH 条件下测得的平衡吸附量可以看出, 与中性条件相比, 在酸性条件下 SA/GO/ZIF-8 对 TC 的吸附能力有所降低, 但是减小的幅度不大。同样地, 在碱性环境中, TC 与 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂均带有负电荷, 静电斥力作用的存在也使得 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的吸附量有所降低^[31]。这说明虽然 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂与 TC 之间存在一定的静电斥力, 但是可能由于 TC 的分子结构中含有芳香环, 而芳香环上的 π 电子极易与 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 π 电子发生 π - π 相互作用, 从而使得 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的吸附量仍然较大^[32]。综上所述, 中性条件更适合 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附。

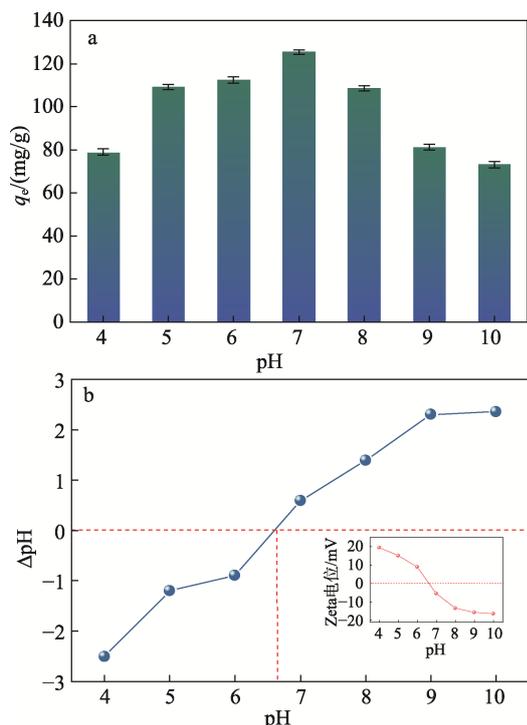


图 6 pH 对 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂吸附性能的影响 (a); SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的零点电荷 (插图: SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 Zeta 电位) (b)

Fig. 6 Effect of pH on adsorption properties of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent (a); Zero charge of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent (Inset is Zeta potential of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent) (b)

2.2.3 温度和时间对吸附性能的影响

在吸附时间为 10 h 且 pH 为 7 的条件下, 考察了温度对 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂吸附性能的影响, 结果见图 7。由图 7 可知, 当 TC 的质量浓度小于 30 mg/L 时, 升高温度对 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的吸附性能影响不大。这可能是因为 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂表面具有较多的吸附活性位点, 且溶液中 TC 的质量浓度相对较低, 游离的 TC 分子极易与 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂表面大量的吸附活性位点发生碰撞, 无需外界温度的辅助即可达到最佳吸附效果^[33]。当 TC 的质量浓度大于 30 mg/L 时, 在相同质量浓度下, 升温可促进 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附作用。这可能是由于随着吸附反应的进行, SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂表面的吸附活性位点逐渐被占据, 溶液中游离的 TC 分子与吸附活性位点的碰撞概率逐渐减小, 温度的升高可使 TC 分子在溶液中的运动增加, 从而增加了 TC 的动能^[34]。另一方面, 温度的升高增强了 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂表面含氧基团的活性^[35], 提高了 TC 与吸附剂表面的基团接触概率, 进而提升了 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附能力。

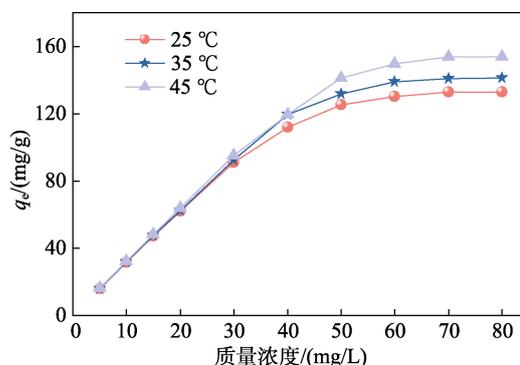


图 7 温度对 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂吸附性能的影响
Fig. 7 Effect of temperature on adsorption properties of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent

不同温度下, 当吸附时间为 10 h 且 pH 为 7 时, SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附热力学参数如表 3 所示。

表 3 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附热力学参数
Table 3 Thermodynamic parameters of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent for TC

| 温度/°C | ΔG /(kJ/mol) | ΔH /(kJ/mol) | ΔS /(J/(mol·K)) |
|-------|----------------------|----------------------|-------------------------|
| 25 | -2.2786 | 4.1995 | 21.7276 |
| 35 | -2.4828 | | 21.6852 |
| 45 | -2.7485 | | 21.8388 |

从表 3 可以看出, $\Delta G < 0$, 表明 SA/GO/ZIF-8 复

合吸附剂吸附 TC 为自发进行,且随着温度的升高, ΔG 逐渐减小,表明升高温度有利于吸附反应的进行^[36]。此外, $\Delta H > 0$, 进一步说明整个吸附过程为吸热过程,这与上述升高温度所得到的结论一致。综合考虑本实验能耗和吸附性能,后续实验中温度选择为 25 °C。

当 pH 为 7 时,吸附时间对 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂吸附性能的影响见图 8。如图 8 所示,吸附过程的前 3 h 内,随着时间的增加,SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的平衡吸附量迅速增加,吸附时间为 2.5 h 时,SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的平衡吸附量可达 87.85 mg/g。但随着吸附持续进行,吸附速率逐渐降低,当吸附时间达到 10 h 时,吸附基本达到平衡,说明 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的吸附位点基本达到饱和,30 mg 的 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂在 100 mL 初始质量浓度为 50 mg/L 的 TC 溶液中,平衡吸附量可达 125.37 mg/g。

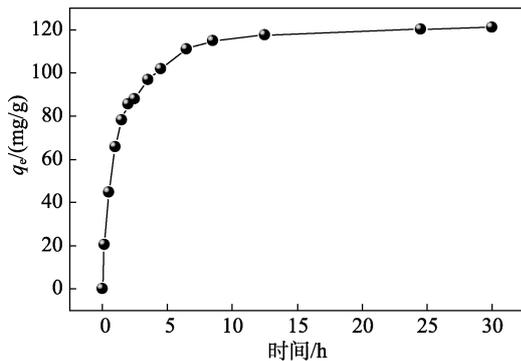


图 8 吸附时间对 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂吸附性能的影响

Fig. 8 Effect of adsorption time on adsorption properties of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent

2.2.4 吸附动力学研究

SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的吸附动力学模型拟合参数见表 4。由表 4 可知,准二级动力学模型对吸附过程拟合效果更好,相关系数 R^2 大于 0.999,表明 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附过程受化学吸附活性位点控制。在 TC 的质量浓度为 50 mg/L 时拟合所得 TC 的饱和吸附量 ($q_{e,cal}$) 为 124.688 mg/g,与实验实测值 125.37 mg/g 接近。而准一级动力学方程模拟的饱和吸附量则与实际值有较大偏差。

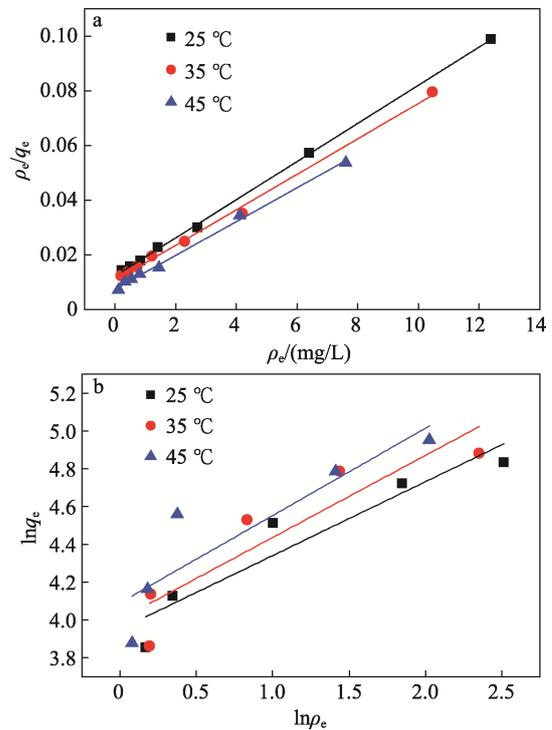
表 4 动力学模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of dynamics models

| $\rho_0/$ (mg/L) | 准一级动力学方程 | | | 准二级动力学方程 | | |
|---------------------|-----------------------------|------------------------|--------|------------------------|------------------------|--------|
| | $k_1/$ min^{-1} | $q_{e,cal}/$ (mg/g) | R^2 | $k_2/[g/$ (mg·min)] | $q_{e,cal}/$ (mg/g) | R^2 |
| 50 | 0.096 | 52.293 | 0.8538 | 0.008 | 124.688 | 0.9998 |

2.2.5 吸附等温线

SA/GO/ZIF-8 对 TC 的吸附等温线模型见图 9。由图 9 可知,SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附符合 Langmuir 等温模型。由表 5 可知,在各温度条件下,Langmuir 等温线模拟的相关系数 R^2 均大于 0.99,而 Freundlich 模型拟合的 R^2 在 0.73~0.87 之间,说明 SA/GO/ZIF-8 复合材料吸附 TC 是一种单层吸附过程,且 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂表面吸附位点均匀。通过计算得到 R_L 在 0~1 之间,说明所选范围有利于吸附进行。经计算得出 $1/n$ 均小于 1,表明 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 易于吸附。



a—Langmuir 模型; b—Freundlich 模型

图 9 SA/GO/ZIF-8 对 TC 的吸附等温线模型

Fig. 9 Adsorption isotherms of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent for TC

表 5 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

Table 5 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models

| 温度/ °C | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|-----------|------------------|------------------|-------|--------|--|-------|--------|
| | $K_L/$ (L/mg) | $q_m/$ (mg/g) | R_L | R^2 | $K_F/[(\text{mg/g})$ (L/mg) $^{1/n}]$ | $1/n$ | R^2 |
| 25 | 0.567 | 143.472 | 0.123 | 0.9994 | 51.871 | 0.390 | 0.8642 |
| 35 | 0.615 | 154.083 | 0.101 | 0.9966 | 54.709 | 0.434 | 0.7789 |
| 45 | 0.825 | 161.812 | 0.044 | 0.9959 | 59.148 | 0.463 | 0.7381 |

2.3 循环吸附性能

2.3.1 ZIF-8、SA/GO 与 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的循环吸附性能

再生性能是吸附剂可大规模应用于废水处理的

重要因素之一。图 10 为 ZIF-8、SA/GO 与 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂循环使用时对 TC 的去除率。如图 10 所示, 随着循环次数的增加, 吸附剂对 TC 的吸附能力略有下降。这是由于不完全解吸所致^[37]。经过 5 次循环后, ZIF-8 和 SA/GO 在循环使用时对 TC 的去除率分别降至 76% 和 81%, 相比之下, SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的去除率仍保持在 85% 以上。而且由 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂循环使用前后的 XRD 谱图 (图 11) 可以看出, 其特征峰的强度和位置没有明显的变化。表明该 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂具有良好的循环吸附性能和循环稳定性能, 在环境废水中去除 TC 方面具有很大的应用潜力。

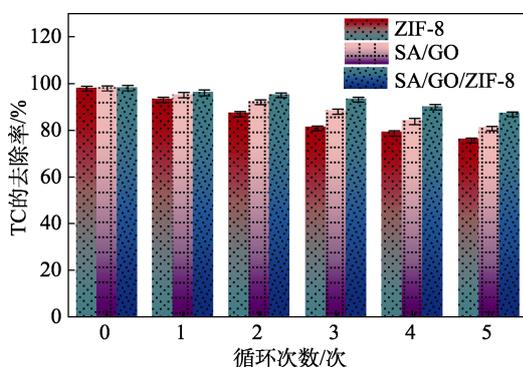


图 10 ZIF-8、SA/GO 和 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的循环吸附性能

Fig. 10 Cyclic adsorption properties of ZIF-8, SA/GO and SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent

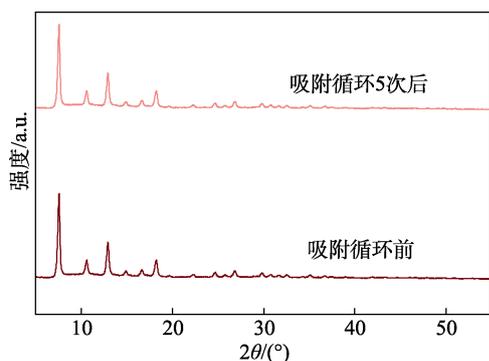


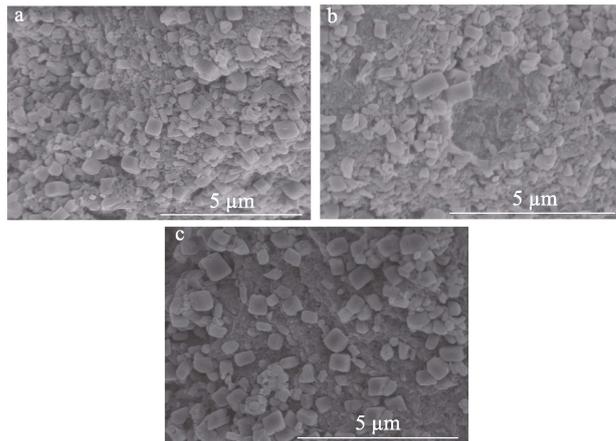
图 11 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂循环前及循环 5 次后的 XRD 谱图

Fig. 11 XRD patterns of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent before and after cycling for 5 times

2.3.2 循环使用后 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的微观结构

SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂循环吸附后的 SEM 图见图 12。

由图 12 可知, 吸附剂在多次循环使用后, 仍然可以清晰地看到外壁上负载的晶体颗粒。因此, 循环使用不会影响外壁上负载的 ZIF-8 的微观形态。



a—循环 2 次; b—循环 3 次; c—循环 5 次

图 12 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂循环吸附后的 SEM 图

Fig. 12 SEM images of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent after cyclic adsorption

2.3.3 循环吸附后 Zn^{2+} 溶出量检测

SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂循环吸附 TC 后 Zn^{2+} 溶出量见图 13。由图 13 可知, SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂在 TC 溶液中循环吸附使用后的最大 Zn^{2+} 溶出量为初次使用后的 0.198 mg/L, 不超过国家规定的标准 1 mg/L^[38]。这说明 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂在高效吸附抗生素污染物的同时也不会造成二次污染, ZIF-8 较少脱落, 符合实际应用要求。

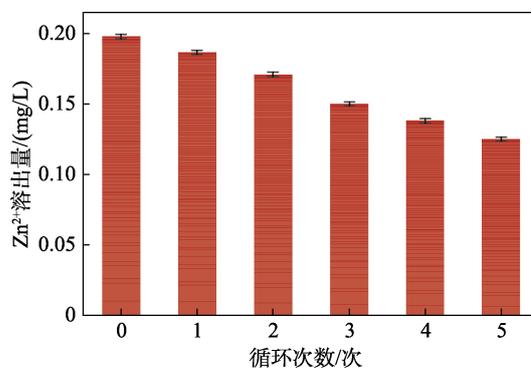


图 13 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂循环吸附 TC 后 Zn^{2+} 溶出量

Fig. 13 Zn^{2+} dissolution amount of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent after absorbing TC

2.4 吸附机理分析

通过在 SA/GO 基底上原位生长 ZIF-8 所制得的 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对环境废水中的 TC 表现出优异的吸附性能, SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂吸附 TC 机理图如图 14 所示。

首先, TC 通过液相扩散至 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂外表面, 主要以表面吸附的形式对 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂表面的大量羧基和羟基等活性吸附位点进行结合吸附以及范德华力相互作用吸附^[39]。另外, pH 研究表明, 在 pH 为 7 的温和中性条件下, TC

主要以中性分子存在, 此条件下 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附效果更优异; pH 的升高使得 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂表面带有更多负电荷, 易与呈阴离子形态的 TC 产生静电斥力^[40], SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附量降低, 但是降低的不明显。这是因为 TC 的分子结构中含芳香环, 其芳香环上的 π 电子极易与 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的 π 电子发生 π - π 相互作用, 在一定程度上抵消了静电斥力带来的副作用, 从而使 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的吸附量降低较小^[41]。这也说明静电斥力作用对吸附量的影响较小, 而 π - π 作用机制在吸附过程中发挥了主导作用。然后, TC 在 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂的内表面开始进行吸附反应, 最终整个吸附过程达到动态平衡。SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 的吸附主要为范德华力相互作用、静电相互作用和 π - π 相互作用。因此, SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂对 TC 体现出优异的吸附性能。

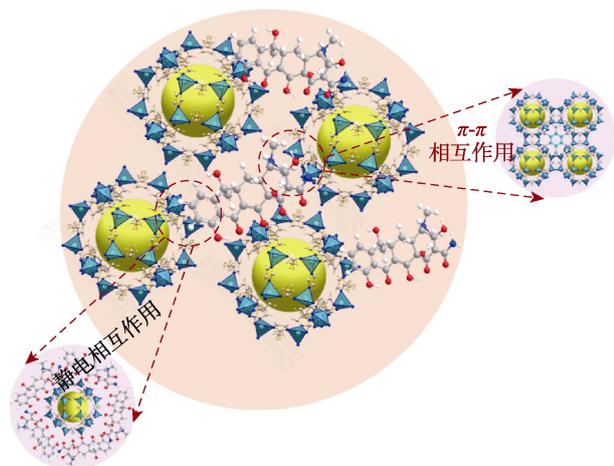


图 14 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂吸附 TC 的机理图

Fig. 14 Schematic diagram of adsorption mechanism of SA/GO/ZIF-8 composite adsorbent for TC

3 结论

采用直接滴加的方法将 SA 和 GO 混合溶胶滴入 Ca^{2+} 溶液中交联制成 SA/GO 凝胶基底, 再将 SA/GO 依次浸渍在 Zn^{2+} 甲醇和二甲基咪唑的甲醇溶液中, 使 ZIF-8 原位生长在 SA/GO 凝胶基底上, 成功制得 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂。通过 XRD、SEM、TEM 等表征证明 ZIF-8 在 SA/GO 凝胶基底上均匀生长。对 TC 的吸附实验结果表明: 在温度为 25 °C、pH 为 7、初始质量浓度为 50 mg/L 的 100 mL TC 溶液中, 30 mg SA/GO/ZIF-8 吸附剂对 TC 的平衡吸附量可达 125.37 mg/g。循环实验结果表明, 将 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂循环吸附 5 次后, 对 TC 的去除率仍在 85% 以上。因此, 本研究为 ZIF-8 基微纳米粉体材

料的固定化提供了技术支撑和科学依据, 并且 SA/GO/ZIF-8 复合吸附剂结构设计的多功能性使其可作为一种具有实用性的高效吸附剂应用于环境废水中抗生素的去除。

参考文献:

- [1] LIANG H (梁好), LIU C S (刘传胜), GU J J (谷静静), *et al.* Review of studies on adsorption of antibiotics by carbonaceous materials in drinking water treatment[J]. *Water Purification Technology (净水技术)*, 2018, 187(1): 30-39.
- [2] ZHANG J H, LU M Y, WAN J, *et al.* Effects of pH, dissolved humic acid and Cu^{2+} on the adsorption of norfloxacin on montmorillonite-biochar composite derived from wheat straw[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2018, 130: 104-112.
- [3] FRIEDMAN M. Antibiotic-resistant bacteria: Prevalence in food and inactivation by food-compatible compounds and plant extracts[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(15): 3805-3822.
- [4] ROSI-MARSHALL E J, KELLY J J. Antibiotic stewardship should consider environmental fate of antibiotics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9): 5257-5258.
- [5] HE Y Y, DONG W B, LI X P, *et al.* Modified MIL-100(Fe) for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 574: 364-376.
- [6] HE Y P (何云鹏), JIN X Y (金雪阳), LI W Z (李文卓), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{UiO}-66$ composites[J]. *Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2019, 35(6): 996-1004.
- [7] CHAN S H S, WU T Y, JUAN J C, *et al.* Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86: 1130-1158.
- [8] LIN Y F, CHANG C Y. Magnetic mesoporous iron oxide/carbon aerogel photocatalysts with adsorption ability for organic dye removal[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(54): 28628-28631.
- [9] DUDGEON D, ARTHINGTON A H, GESSNER M O, *et al.* Freshwater biodiversity: Importance, threats, status and conservation challenges[J]. *Biological Reviews*, 2006, 81(2): 163-182.
- [10] DU C Y, ZHANG Z, YU G L, *et al.* A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis[J]. *Chemosphere*, 2021, 272(12): 129501.
- [11] CHEN X, JIANG X, YIN C J, *et al.* Facile fabrication of hierarchical porous ZIF-8 for enhanced adsorption of antibiotics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 194-204.
- [12] TANG Y W, DUBBELDAM D, GUO X M, *et al.* Efficient separation of ethanol-methanol and ethanol-water mixtures using ZIF-8 supported on a hierarchical porous mixed-oxide substrate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(23): 21126-21136.
- [13] MUZAYANHA S U, YUDHA C S, NUR A, *et al.* A fast metals recovery method for the synthesis of lithium nickel cobalt aluminum oxide material from cathode waste[J]. *Metals*, 2019, 9(5): 615.
- [14] HUANG Z, ZHAO M H, WANG S X, *et al.* Selective recovery of gold ions in aqueous solutions by a novel trithiocyanuric-Zr based MOFs adsorbent[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 298: 112090.
- [15] SONG L L, LI S Q, LI T. *In situ* reconstruction of ZIF-8 loaded on fibrous supports[J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(37): 6490-6494.
- [16] YANG J S, XIE Y J, HE W. Research progress on chemical modification of alginate: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1): 33-39.
- [17] HUANG D J, ZHANG Z, MA Z H, *et al.* Effect of natural nanostructured rods and platelets on mechanical and water resistance properties of alginate-based nanocomposites[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 635.

- [18] LI J W, MA J W, CHEN S J, *et al.* Adsorption of lysozyme by alginate/graphene oxide composite beads with enhanced stability and mechanical property[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2018, 89: 25-32.
- [19] LI Q (李奇). Preparation of alginate and porous membrane with GO and study on adsorption performance of methylene blue[D]. Qingdao: Qingdao University (青岛大学), 2017.
- [20] ALI A, AAMIR M, THEBO K H, *et al.* Laminar graphene oxide membranes towards selective ionic and molecular separations: Challenges and progress[J]. *The Chemical Record*, 2020, 20(4): 344-354.
- [21] ALKHOZAAM A, QIBLAWEY H, KHRAISHEH M, *et al.* Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 23997-24007.
- [22] OTSUKA M, FUNAKUBO F, SUZUKI T, *et al.* Real-time monitoring of tablet surface temperature during high-speed tableting by infrared thermal imaging[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2022, 68: 102736.
- [23] CUI L M, WANG Y G, GAO L, *et al.* EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 1-10.
- [24] TAN P, SUN J, HU Y Y, *et al.* Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297: 251-260.
- [25] HAMEED B H, DIN A T M, AHMAD A L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3): 819-825.
- [26] LI Z S, ZHOU G S, DAI H, *et al.* Biomimetic preparation of hybrid membranes with ultra-high loading of pristine metal-organic frameworks grown on silk nanofibers for hazard collection in water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8): 3402-3413.
- [27] KONG Y, ZHUANG Y, HAN K, *et al.* Enhanced tetracycline adsorption using alginate-graphene-ZIF67 aerogel[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 588: 124360.
- [28] LIANG C H (梁春红). Preparation of porous materials derived from ZIF-67 and ZIF-8 and their adsorption properties for antibiotics[D]. Chongqing: Southwest University (西南大学), 2018.
- [29] DA SILVA J D F, MALO D L, BATAGLION G A, *et al.* Adsorption in a fixed-bed column and stability of the antibiotic oxytetracycline supported on Zn(II)-[2-methylimidazolates] frameworks in aqueous media[J]. *PlosOne*, 2015, 10(6): 128436.
- [30] CHAO Y H, TANG B C, LUO J, *et al.* Hierarchical porous boron nitride with boron vacancies for improved adsorption performance to antibiotics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 584: 154-163.
- [31] LIU Q, YU H H, ZENG F M, *et al.* Polyaniline as interface layers promoting the *in-situ* growth of zeolite imidazole skeleton on regenerated cellulose aerogel for efficient removal of tetracycline[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 579: 119-127.
- [32] WANG L J, TANG P H, LIU J, *et al.* Multifunctional ZnO-porous carbon composites derived from MOF-74(Zn) with ultrafast pollutant adsorption capacity and supercapacitance properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 554: 260-268.
- [33] JUNG C, BOATENG L K, FLORA J, *et al.* Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 1-9.
- [34] JIANG L L, YU H T, PEI L F, *et al.* The effect of temperatures on the synergistic effect between a magnetic field and functionalized graphene oxide-carbon nanotube composite for Pb²⁺ and phenol adsorption[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 2018: 1-13.
- [35] SHI W L, GUO F, WANG H B, *et al.* Carbon dots decorated magnetic ZnFe₂O₄ nanoparticles with enhanced adsorption capacity for the removal of dye from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 433: 790-797.
- [36] HUANG W Y, LI D, LIU Z Q, *et al.* Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)₃-modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 191-201.
- [37] GONALVES F J, GURGEL L, SOARES L, *et al.* Application of pyridine-modified chitosan derivative for simultaneous adsorption of Cu(II) and oxyanions of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 282: 111939.
- [38] YANKOVYCH H, NOVOSELTSEVA V, KOVALENKO O, *et al.* New perception of Zn(II) and Mn(II) removal mechanism on sustainable sunflower biochar from alkaline batteries contaminated water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 292: 112757.
- [39] PASHAEI-FAKHRI S, PEIGHAMBARDOUST S J, FOROUTAN R, *et al.* Crystal violet dye sorption over acrylamide/graphene oxide bonded sodium alginate nanocomposite hydrogel[J]. *Chemosphere*, 2020: 129419.
- [40] HU H, LV Q, FENG S Y, *et al.* Solvothermal synthesis of polyoxometalate-modified UiO-66-NH₂ for enhanced removal of ciprofloxacin from aqueous solution[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33: 4184-4196.
- [41] YANG H, HU S, ZHAO H, *et al.* High-performance Fe-doped ZIF-8 adsorbent for capturing tetracycline from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 126046.