

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.07.012

MOFs-GO气凝胶制备及其对抗生素的吸附效果

李微¹, 郭容成¹, 王贺², 律泽¹, 王宇佳¹

(1. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110000; 2. 内蒙古城市规划市政设计研究院有限公司, 内蒙古 呼和浩特 010000)

摘要: 为提高水中抗生素类有机污染物降解的稳定性,采用原位合成法将沸石咪唑酯骨架材料ZIF-8与氧化石墨烯(GO)进行合成,并制备成宏观金属有机骨架(MOFs)气凝胶ZIF-8/GO。通过电子扫描电镜(SEM)、热重分析仪(TG)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、X射线衍射仪(XRD)、气体吸附分析仪等表征手段分析ZIF-8/GO气凝胶的理化性能。结果表明,ZIF-8/GO保持了GO和ZIF-8单体各自稳定的晶体结构,二者结合后有较高的孔隙率和吸附性能。当吸附时间为12 h、温度为40 ℃、pH为6、污染物初始浓度为80 mg/L时,ZIF-8/GO对环丙沙星和四环素的吸附量达到最佳,分别为160.26和173.86 mg/g。吸附过程更符合伪二级动力学(PSO)模型和Langmuir等温模型,ZIF-8/GO吸附抗生素的过程为单层吸附。在循环使用次数达到5次时,对抗生素的吸附量仍大于100 mg/g,可见,ZIF-8/GO复合气凝胶有高效的吸附能力和循环再生能力。

关键词: 金属有机骨架; 氧化石墨烯; 环丙沙星; 四环素; 吸附

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)07-0078-08

Preparation of MOFs-GO Aerogel and Its Adsorption Effect on Antibiotics

LI Wei¹, GUO Rongcheng¹, WANG He², LÜ Ze¹, WANG Yujia¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110000, China; 2. Inner Mongolia Urban Planning & Municipal Engineering Design Research Institute Co. Ltd., Hohhot 010000, China)

Abstract: To enhance the stability of degrading antibiotic organic pollutants in water, macroscopic metal-organic frameworks (MOFs) aerogel, ZIF-8/GO, was synthesized via an in-situ method using zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) and graphene oxide (GO). The physicochemical properties of the ZIF-8/GO aerogel were characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and gas adsorption analyzer. The results showed that ZIF-8/GO retained the stable crystal structures of both GO and ZIF-8 monomers. The combination of the two materials resulted in high porosity and excellent adsorption performance. Under optimal conditions—an adsorption time of 12 hours, a temperature of 40 ℃, a pH of 6, and an initial pollutant concentration of 80 mg/L—ZIF-8/GO achieved maximum adsorption capacities of 160.26 mg/g for ciprofloxacin and 173.86 mg/g for tetracycline. The adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic (PSO) model and the Langmuir isotherm model, indicating monolayer adsorption. After five adsorption-desorption cycles, the adsorption capacity for

基金项目: 辽宁省高校基本科研项目(LJ212410153029、LJ212410153087); 辽宁省教育厅服务地方项目(JYTMS20231557)
通信作者: 李微 E-mail: lw02315@sjzu.edu.cn

antibiotics remained above 100 mg/g, demonstrating that the ZIF-8/GO composite aerogel possessed high adsorption capacity and good recyclability.

Keywords: metal-organic framework; graphene oxide; ciprofloxacin; tetracycline; adsorption

随着制药行业的发展,抗生素在各类水体和生物群中被频繁检出,其可通过食物链累积,引发健康风险与耐药性等问题。因此,对含抗生素废水的有效处理成为当务之急^[1]。在多种处理方法中,吸附法因高效、简便、成本低而备受关注。但传统吸附剂存在制备复杂、效率有限等问题,亟须开发性能更优的新型吸附材料。

金属有机骨架(MOFs)材料中的ZIFs系列,凭借高比表面积、良好的稳定性及可调控的表面性质,在吸附抗生素方面展现出潜力。为此,开发了ZIF-8复合材料,如ZIF-8/氧化石墨烯(GO),其在吸附染料和抗生素方面表现出更强的能力和循环稳定性。然而,关于其吸附机理与再生性能仍存争议,例如有研究认为该吸附符合Langmuir模型与单层吸附^[2-3],也有研究支持Freundlich模型与多层吸附^[4-5]。笔者采用原位合成法制备ZIF-8/GO复合气凝胶,用于处理环丙沙星与四环素废水,系统评价其吸附性能、机理及再生稳定性,以期MOFs材料应用于实际废水处理提供理论和技术支持。

1 试验与方法

1.1 试验材料

主要试剂:石墨粉、硝酸钠、高锰酸钾(KMnO_4)、过氧化氢、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、四氯化锆、2-氨基对苯二甲酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、环丙沙星、浓硫酸、盐酸、甲醇(CH_3OH)、无水乙醇、2-甲基咪唑(CH_6N_2)、四环素、六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、抗坏血酸。

主要仪器:紫外分光光度计、PHS-10型便携式酸度计、水热合成反应釜、磁力搅拌器、电子分析天平、真空干燥箱、台式高速离心机、真空冷冻干燥机、电热鼓风干燥箱。

1.2 检测项目及方法

使用电子扫描电镜(SEM)对材料的微观形貌进行分析;利用热重分析仪(TG)对材料的热稳定性进行热重分析;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对材料表面官能团性能进行分析;采用X射线衍射

仪(XRD)对金属有机骨架的晶体结构进行分析。采用比表面积分析仪对材料的比表面积(BET)、孔径和Barrette-Joynere-Halenda(BJH)孔容进行测试;采用气体吸附分析仪(N_2 吸附/脱附)进行物理吸附,得到样品的平衡吸附量;废水中环丙沙星与四环素浓度均采用紫外分光光度计进行检测。

1.3 试验方法

1.3.1 材料制备方法

氧化石墨烯气凝胶的制备:在烧杯内加入2 g石墨粉和2 g硝酸钠,随后将98 mL H_2SO_4 缓慢倒入烧杯内,将烧杯放在冰水浴中,搅拌45 min,再将15 g KMnO_4 缓慢多次投加到烧杯内,分别在0、45 °C下搅拌2 h,再加入100 mL去离子水,并在98 °C下搅拌2 h,加入200 mL去离子水和25 mL过氧化氢,搅拌15 min,使用1.5 mol/L的盐酸溶液洗涤以去除金属离子,然后用去离子水洗涤至中性,得到GO分散液。将GO分散液稀释至3 mg/L,加入抗坏血酸,控制抗坏血酸和GO的质量比为5:1,探究抗坏血酸和GO的最佳配比。然后搅拌30 min,并超声1 h,取20 mL溶液置于锥形瓶内,充满度为2/3,在80 °C的烘箱内加热4 h,取出水凝胶,并在1:5的乙醇/蒸馏水溶液中浸泡24 h,在-80 °C低温下冷冻,并干燥24 h,GO气凝胶制备完成。

ZIF-8/GO复合气凝胶的制备:①ZIF-8的制备,用分析天平准确称取3.7 g CH_6N_2 和1.5 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,并分别溶于70 mL的甲醇中。将 CH_6N_2 与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液进行混合,并在磁力搅拌器上以500 r/min的转速搅拌2 h,在8 000 r/min的转速下离心得到白色沉淀,用甲醇洗涤3次后置于烘箱内,在80 °C下烘干12 h,研磨,得到白色粉末,置于密封袋中保存。②ZIF-8/GO复合气凝胶的制备,首先将1.5 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于70 mL的甲醇溶液中,将GO气凝胶在该溶液内浸泡2 h。取出气凝胶,并在含有3.7 g的甲醇溶液中浸泡2 h,ZIF-8便能够负载到GO气凝胶上,使用 CH_3OH 溶液洗涤掉过量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CH_6N_2 ,在80 °C下烘干12 h即可

得到 ZIF-8/GO 复合气凝胶。

1.3.2 静态吸附试验

以环丙沙星和四环素的吸附量作为考核指标,分析在不同吸附时间、温度、pH 和污染物初始浓度下 MOFs-GO 复合气凝胶的吸附性能。

1.3.3 吸附机理

吸附动力学:向 50 mg 的 ZIF-8/GO 气凝胶中加入 150 mL 浓度分别为 80、100 mg/L 的环丙沙星和四环素溶液,pH 分别调节至 6、7,设置温度为 40 °C,并搅拌 12 h 以达到吸附平衡,测定污染物浓度,采用伪一级动力学(PFO)和伪二级动力学(PSO)模型拟合试验结果。

吸附等温线的拟合:向 50 mg 的 ZIF-8/GO 气凝胶中加入 150 mL 不同浓度的环丙沙星和四环素溶液,在不同温度(20、30、40 °C)条件下,分别调节 pH 为 6、7,并搅拌 12 h 以达到吸附平衡。测定污染物浓度,并绘制曲线,采用 Langmuir 等温吸附模型、Freundlich 等温吸附模型进行拟合。

吸附热力学:利用 Gibbs 方程,计算吸附自由能(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS),测试方法与吸附等温线试验一致。

1.3.4 材料稳定性试验

将 ZIF-8/GO 气凝胶分别投入初始浓度为 80 mg/L 的环丙沙星和四环素溶液中,使用磁力搅拌器以 500 r/min 的速度搅拌 12 h,达到吸附平衡,取出吸附材料,并采用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液作为解吸液。

1.3.5 回收再利用试验

设置不同的吸附-解吸时间,以 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液作为解吸液,对吸附后的 ZIF-8/GO 气凝胶进行振荡解吸,解吸液投加量为 200 mL,将吸附材料分离出来后放入烘箱中(80 °C,2 h)。将解吸后的吸附材料再次分别投入环丙沙星和四环素溶液中进行吸附试验,反复进行上述操作。绘制循环次数对 ZIF-8/GO 气凝胶吸附性能的影响曲线。

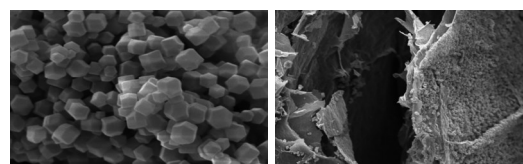
2 结果与讨论

2.1 ZIF-8/GO 气凝胶性能特征

2.1.1 SEM 分析

ZIF-8 和 ZIF-8/GO 气凝胶表观形貌如图 1 所示。可以看出,制备的复合气凝胶基本维持了 GO 气凝胶的三维结构,GO 气凝胶具有褶皱层状结构,

而 GO 表面均匀地附着了晶体颗粒,表明 ZIF-8 晶体颗粒已经成功固定在 GO 气凝胶上。对比 ZIF-8 晶体发现,ZIF-8/GO 气凝胶中 ZIF-8 晶体未发生明显的团聚现象,ZIF-8/GO 材料制备成功。



a. ZIF-8

b. ZIF-8/GO 气凝胶

图1 ZIF-8 与 ZIF-8/GO 气凝胶的 SEM 照片

Fig.1 SEM photos of ZIF-8 and ZIF-8/GO aerogel

由图 1(b)可知,ZIF-8 晶体成功地附着在 GO 表面的两侧,并且非常均匀和完整。这是由于 GO 表面具有丰富的含氧基团(包括羟基、羧基、羰基等),ZIF-8 纳米晶体颗粒通过 π - π 键相互作用可以很容易地在其表面两侧原位成核生长,从而形成二维复合物纳米片^[6-7]。同时也表明,GO 气凝胶未干扰 ZIF-8 的形成,反而明显提高了 ZIF-8 的分散性能。

2.1.2 热重分析

ZIF-8 和 ZIF-8/GO 的热重分析结果表明,当温度<600 °C时,ZIF-8 的质量百分比无明显变化,而当温度>600 °C时,其值下降明显,此时 ZIF-8 大量裂解,说明 ZIF-8 在 600 °C 内具有良好的热稳定性。ZIF-8/GO 气凝胶的热重曲线明显分为两个阶段:在温度低于 200 °C 时,ZIF-8/GO 气凝胶材料出现了轻微的质量损失,这是由于材料中存在微量水分或某些未反应的溶剂。第二阶段为 200~300 °C,此时 ZIF-8/GO 气凝胶质量百分比由 85.3% 下降到 44.5%,这是由 GO 材料的分解和 ZIF-8 材料中部分结合水、自由基的损失所致。随着温度继续增加,GO 气凝胶与 ZIF-8 结构被完全破坏,因此二者不再出现质量损失,GO 气凝胶与 ZIF-8 结构的松散程度几乎一致,表明 ZIF-8/GO 气凝胶材料在 200 °C 内具有良好的热稳定性。王胜等^[8]发现,在温度为 120 °C 时合成的 ZIF-8 才能保持规则的立体状。这是因为其使用了咪唑、2-甲基咪唑和苯并咪唑合成 ZIF-8 样品,而本试验的有机配体存在咪唑基苯环等多种极性键,可加固 ZIF-8 的空间结构,这使得 ZIF-8 晶体结构保持了更高的温度范围。当温度>200 °C 时,ZIF-8 晶体的框架才开始坍塌,说明本试验晶体的结构稳定性更强。

2.1.3 FTIR分析

ZIF-8与ZIF-8/GO气凝胶的FTIR光谱如图2所示。可以看出,两种材料在 3488.4 cm^{-1} 处出现的宽峰是—OH的拉伸振动。崔佳铭^[9]在对ZIF-8材料、GO的FTIR分析中显示, 3437 cm^{-1} 处的吸收峰对应GO中—OH的弯曲振动,与本试验中—OH拉伸振动所出现的峰面位置相近,这可能是样品吸附少量的水或者溴化钾压片测试时,溴化钾吸水而引起的。在 1090 cm^{-1} 附近产生的特征峰是GO中的环氧基拉伸振动引起的。由于咪唑骨架材料是MOFs的族系材料,在制备GO过程中会产生很多应用于气体吸附和分离上有优势的缺陷位点,GO表面的含氧基团与极性有机分子发生相互作用,这种范德华力往往使极性键发生拉伸振动,故 3135 和 2930 cm^{-1} 处的拉伸峰分别是2-甲基咪唑中的芳香环和脂肪链的伸缩振动引起的,Zn—N振动导致 420 cm^{-1} 处出现吸收峰,在 1521 cm^{-1} 处的吸收峰是C=N键振动引起的,而在 $600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的峰可归因于咪唑环的拉伸振动。上述数值与崔佳铭的测定结果几乎吻合^[9]。ZIF-8和ZIF-8/GO气凝胶呈现出相似的特征峰,说明ZIF-8和GO复合成功。进一步地,有类似研究对谱线中不同波数下吸收峰的分析结果如下: 1391 cm^{-1} 为醇C—OH的弯曲振动, 1619 和 1729 cm^{-1} 分别属于C=C的拉伸振动及羧酸酯或酮的C=O拉伸振动。

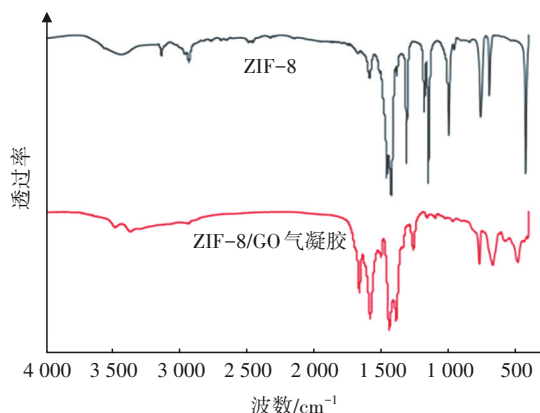


图2 ZIF-8与ZIF-8/GO气凝胶的FTIR光谱

Fig.2 FTIR spectra of ZIF-8 and ZIF-8/GO aerogel

2.1.4 XRD分析

ZIF-8与ZIF-8/GO气凝胶的XRD图谱表明,试验制备的ZIF-8/GO气凝胶的衍射峰位置和强度与ZIF-8相似。ZIF-8的主要衍射峰分别出现在 7.3° 、 10.4° 、 12.7° 、 14.7° 、 16.4° 、 18.0° ,所对应的特征晶

面分别为(011)、(002)、(112)、(022)、(013)和(222),说明ZIF-8制备成功。ZIF-8/GO气凝胶的特征衍射峰与ZIF-8无明显变化,主要衍射峰分别出现在 7.3° 、 10.4° 、 14.3° 、 18.0° ,所对应的特征晶面分别为(011)、(002)、(022)和(222)。特别地, 10.9° 处出现的衍射峰与GO的特征晶面(001)相对应。孙熙麟等^[10]的研究表明,不同GO含量的ZIF-8/GO复合物的衍射峰与ZIF-8的一致,说明氧化石墨烯的加入并没有影响ZIF-8晶型,反而ZIF-8/GO中的ZIF-8还保持着良好的晶型。ZIF-8即被成功引入到复合材料体系中,但其衍射程度低于ZIF-8材料,因为ZIF-8/GO气凝胶非晶态的结构抑制了ZIF-8的完全结晶。

2.1.5 氮气吸附/脱附等温线

ZIF-8与ZIF-8/GO气凝胶的氮气吸附/脱附等温线见图3。可知,在相对较低的压力比($P/P_0 < 0.1$)下,ZIF-8/GO气凝胶和ZIF-8的吸附曲线表现为缓慢上升,这说明合成的ZIF-8/GO气凝胶与ZIF-8相同,均表现出带微孔特征的I型吸附等温线,此阶段二者为微孔占据孔隙主导地位的复合材料。在较高压力比($P/P_0 > 0.9$)下,ZIF-8和ZIF-8/GO气凝胶氮气吸附等温曲线明显升高,这说明不论ZIF-8还是ZIF-8/GO气凝胶均有部分介孔存在。而介孔的孔径与吸附能力呈正相关,比表面积和孔径越大,表明吸附剂能捕获污水中污染物的概率越高。

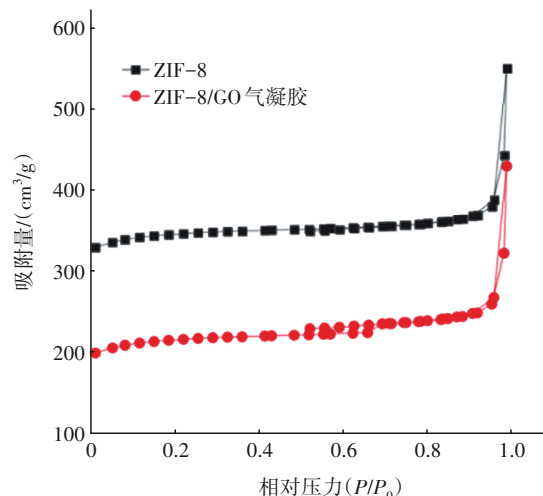


图3 ZIF-8与ZIF-8/GO气凝胶的氮气吸附/脱附等温线
Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of ZIF-8 and ZIF-8/GO aerogel

ZIF-8和ZIF-8/GO气凝胶的BET比表面积分别为 1143.95 和 $758.94\text{ m}^2/\text{g}$,可见ZIF-8/GO气凝胶

的BET比表面积更小,这可能是由于引入了GO,不同掺比的GO与BET比表面积大致呈平方反比的关系。相比ZIF-8,ZIF-8/GO气凝胶的总孔容由 $0.802\text{ cm}^3/\text{g}$ 减小到 $0.537\text{ cm}^3/\text{g}$,这可能是由于GO占据了ZIF-8的部分孔道空间。赵俊明^[11]制备的ZIF-8@多孔莫来石珠材料的比表面积为 $176.145\text{ m}^2/\text{g}$,小于ZIF-8的比表面积,与所制备的ZIF-8/GO气凝胶材料类似,复合气凝胶的BET比表面积均缩小。这证明在宏观ZIF-8材料的制备过程中会牺牲部分ZIF-8的比表面积,但对污染物的吸附能力仍保持在较高水平。然而ZIF-8/GO气凝胶的平均孔径(3.85 nm)比ZIF-8(1.62 nm)的大,这是由于GO具有一定的吸水性,因此ZIF-8的孔容下降,孔隙的形状发生改变,其结构也更加紧密。氮气吸附/脱附等温线中,ZIF-8/GO在 $0.5 < P/P_0 < 0.7$ 范围内存在迟滞环,说明此阶段ZIF-8/GO呈现分层多孔结构,具有微孔和中孔。相比其他MOFs材料,ZIF-8/GO的吸附反应在微孔与中孔内同步进行,吸附剂和污染物所占据的总孔容更大。

2.2 不同因素对ZIF-8/GO气凝胶吸附性能的影响

2.2.1 吸附时间的影响

在吸附时间分别为2、6、10、12、16、24 h条件下,考察ZIF-8/GO气凝胶的吸附性能。当吸附时间为2 h时,ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的吸附量分别为 109.28 和 122.38 mg/g 。环丙沙星和四环素的吸附量随着吸附时间的延长而不断增加,在12 h时对两种抗生素的吸附达到平衡,吸附量分别为 153.88 和 165.46 mg/g ,去除率分别为 50.56% 、 54.37% ,且随时间的延长,吸附量及去除率均无显著变化。分析原因,在吸附初期,ZIF-8/GO气凝胶表面可供抗生素占据的活性位点较多,吸附剂表面与水中的抗生素浓度差值较高,自由扩散作用致使传质动力较大,抗生素吸附量的增长速率显著提高,随着接触时间的增加,ZIF-8/GO气凝胶表面的吸附位点逐渐被占据,吸附剂表面与抗生素之间的浓度差减小,吸附剂内外表面的液体分子接近动态平衡,使转移更加困难,吸附量和去除率便不再表现出明显的变化。从吸附时间对吸附效果的影响发现,吸附剂与抗生素接触12 h时吸附能力达到最大值。因此,选择吸附时间为12 h。

2.2.2 温度的影响

在温度分别为20、25、30、35、40 °C条件下,考察

ZIF-8/GO气凝胶的吸附性能。在20 °C时,环丙沙星和四环素的吸附量分别为 148.38 和 160.24 mg/g ,去除率分别为 49.17% 和 53.28% ,随着温度的升高,ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的吸附量也逐渐增加。这是因为温度升高,抗生素分子扩散运动加剧,增加了抗生素分子与吸附剂表面的碰撞机会。当温度上升至40 °C时,环丙沙星和四环素的吸附量分别上升至 159.96 和 175.42 mg/g ,去除率分别上升至 53.17% 和 58.16% 。分析认为,较高的温度能够使溶液中的分子更容易扩散,同时温度的升高可以帮助吸附剂克服吸附过程中的活化能。Zhang等^[12]在使用ZIF-8去除四环素、土霉素的试验中发现,温度的升高能够提升ZIF-8去除抗生素的性能,表明ZIF-8对污染物的吸附反应具有吸热性,这与本试验的结果一致。因此,在考虑吸附效果和节能的情况下,选取40 °C作为复合气凝胶吸附污染物的最佳温度。

2.2.3 pH的影响

pH对ZIF-8/GO气凝胶吸附性能的影响如图4所示。可以看出,随着pH的增加,ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的吸附量和去除率均呈现先升高后降低的趋势。当pH较低时,ZIF-8/GO的吸附性能较弱。经验表明,当 $\text{pH} < 5$ 时,ZIF-8结构中的Zn—N键开始断裂,导致其骨架坍塌,这可能是四环素吸附容量低的原因。

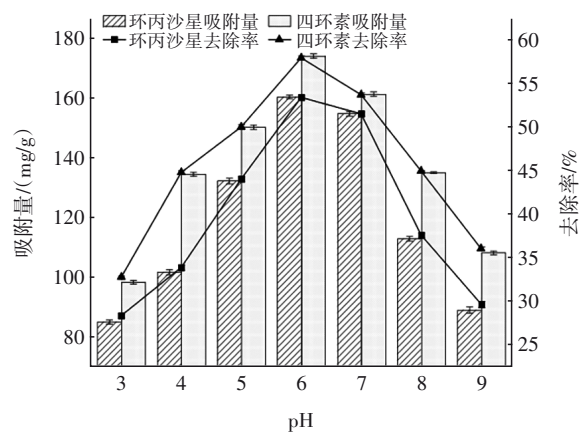


图4 pH对ZIF-8/GO气凝胶吸附性能的影响

Fig.4 Effect of pH on adsorption performance of ZIF-8/GO aerogel

随着pH的增大,吸附剂对抗生素的吸附能力不断增加,溶液中溶质浓度降低,此时抗生素和GO之间的静电斥力减弱,导致四环素在GO上的吸附

容量增加。当pH增至6时,对抗生素的吸附量达到最大,环丙沙星和四环素的吸附量分别达到160.26、173.86 mg/g,去除率分别为53.18%、57.69%。一般来说,中性和偏酸性的pH是去除抗生素的理想环境。而当 $\text{pH} \leq 6$ 时,环丙沙星和四环素主要以中性离子和少量阳离子的形式存在。ZIF-8带负电,因此吸附效果逐渐增加。而pH在7~9时,四环素分子以阴离子物质的形式存在,溶液中 OH^- 含量增加,导致吸附剂表面负电荷聚集,吸附剂与阴离子之间产生了静电斥力,使吸附容量降低。因此,两个负电荷位点之间的强排斥力使得吸附过程的进行更加困难。Saghir等^[13]在利用ZIF-8去除四环素和米诺环素的过程中发现,在pH为6的条件下吸附效果最佳,与本试验结果类似。因此,综合考虑环丙沙星和四环素的去除效果,最终确定最佳pH为6。

2.2.4 污染物初始浓度的影响

在污染物初始浓度分别为20、30、40、60、80、100、120 mg/L条件下,考察ZIF-8/GO气凝胶的吸附性能。结果表明,在污染物初始浓度为20~80 mg/L时,随着污染物初始浓度的增加,ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的吸附量逐渐增加,且在初始浓度为80 mg/L时,对环丙沙星和四环素的吸附量达到最大,分别为157.85和170.28 mg/g。继续增加污染物初始浓度后,吸附量无明显变化。分析原因是,投加定量的ZIF-8/GO气凝胶能够提供一定数量的活性位点与抗生素进行反应,当污染物初始浓度较低时,ZIF-8/GO气凝胶上的吸附位点数量远大于溶液中的抗生素分子数量,吸附位点未被完全占据;随着初始浓度的升高,抗生素分子数量也随之增加,更多的吸附位点被抗生素分子占据,使得吸附量也相应增加;而当ZIF-8/GO气凝胶上的吸附位点被全部占据后,吸附量即达到了最大值,之后继续增加抗生素浓度,ZIF-8/GO气凝胶无法提供足够的活性位点,因此吸附量无明显变化。该现象可能是由于双层GO中苯环与ZIF-8/GO气凝胶物质的量之比相较于碳六环更大。苯环中的大 π 键比 $\text{C}=\text{C}$ 的范德华力弱,其键能无法紧密地结合上下片层,致使片层间的吸附能力相对较差。当污染物初始浓度大于60 mg/L时,由于 $\text{C}=\text{C}$ 的键能下降,ZIF-8/GO活性位点发生较大缺失,片层间的吸附能力急剧下降。综合考虑抗生素吸附量和去除率,确定污

染物最佳初始浓度为80 mg/L。

2.3 吸附机理

2.3.1 吸附动力学

动力学方程拟合参数见表1。环丙沙星和四环素PSO模型的相关系数 R^2 分别为0.953和0.964,高于PFO的0.921和0.958,可见PSO模型的拟合效果更好,表明环丙沙星和四环素在ZIF-8/GO气凝胶上的吸附以化学吸附为主。ZIF-8/GO气凝胶吸附环丙沙星和四环素的速率平衡常数 K_2 分别为0.004 1和0.004 3 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$,表明吸附剂对抗生素的吸附速度非常快,平衡时间短。

表1 动力学方程拟合参数

Tab.1 Fitting parameters of kinetic equation

污染物	PFO模型			PSO模型		
	$Q_e/$ (mg/g)	$K_1/$ min^{-1}	R^2	$Q_e/$ (mg/g)	$K_2/$ [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]	R^2
环丙沙星	150.93	0.487	0.921	166.91	0.004 1	0.953
四环素	163.80	0.530	0.958	179.26	0.004 3	0.964

2.3.2 吸附等温线

采用Langmuir等温模型和Freundlich等温模型对ZIF-8/GO气凝胶吸附环丙沙星及四环素的过程进行拟合,以分析抗生素在材料上的分子分布方式。Langmuir等温模型的吸附过程被假定为单层吸附,Freundlich等温模型是假定吸附过程发生在多分子层上。吸附等温线拟合参数见表2。

表2 吸附等温线拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of adsorption isotherm

污染物	温度/ $^{\circ}\text{C}$	Langmuir等温模型			Freundlich等温模型		
		$K_L/$ (L/mg)	$q_m/$ (mg/g)	R^2	$K_F/[(\text{mg/g}) \cdot$ $(\text{L/mg})^{1/n}]$	n	R^2
环丙沙星	20	0.015 1	165.84	0.958	10.17	1.667	0.915
	30	0.015 9	173.00	0.955	11.25	1.701	0.913
	40	0.016 9	181.00	0.959	12.60	1.748	0.914
四环素	20	0.013 0	178.27	0.961	9.46	1.577	0.922
	30	0.013 9	193.41	0.971	10.77	1.623	0.934
	40	0.014 5	204.85	0.977	11.58	1.651	0.942

由表2可知,两种模型均能很好地拟合吸附过程,但Langmuir等温模型在不同温度下的 R^2 均大于Freundlich等温模型的,且更接近于1,即ZIF-8/GO气凝胶对四环素和环丙沙星的吸附主要为单分子层吸附,或发生在分子表面上固定数量相同且能量等效的位点。同时发现,Langmuir和Freundlich等温模型拟合出的最大吸附量 q_m 均随着温度的升高

而增大,且在40℃时对抗生素的吸附量最大,这表明温度的升高有利于ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的吸附。根据该模型的假设分析,GO气凝胶发生多层吸附时体系形态不均匀,范德华力较弱。故本试验中的GO主要发生单层吸附,具有更强的分离回收性能。

2.3.3 吸附热力学

为了探究温度对ZIF-8/GO气凝胶吸附性能的影响,采用吸附热力学进行分析,结果见表3。可知,环丙沙星和四环素的 ΔG 均为负值,并且其绝对值随着温度的升高而增加,说明该吸附过程是自发进行的。二者在不同温度下对应的 ΔH 值为正,表明吸附过程是吸热的,温度的升高对吸附反应有利。熵变 ΔS 为正值,这也说明温度升高有利于吸附反应的进行。同时,ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的吸附均属于随机吸附。

表3 热力学相关参数

Tab.3 Relative parameters of thermodynamics

污染物	温度/℃	热力学参数		
		$\Delta G/$ (kJ/mol)	$\Delta H/$ (kJ/mol)	$\Delta S/$ (J/mol)
环丙沙星	20	-2.677	7.607	35.1
	30	-3.028		
	40	-3.292		
四环素	20	-3.086	6.729	33.5
	30	-3.421		
	40	-3.695		

2.4 循环再生的稳定性

ZIF-8/GO的回收试验表明,随着吸附-解吸时间的增加,ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的去除率也逐渐增大。在吸附-解吸时间为16h时去除率最大,此时环丙沙星和四环素的吸附量分别为160.38和174.24 mg/g,去除率分别为66.83%和72.60%。继续增加解吸时间,去除效果无明显变化。因此,确定16h为ZIF-8/GO气凝胶的最佳解吸时间。

ZIF-8/GO的循环稳定性表明,在第1次重复利用时,ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的吸附量分别为152.34和165.38 mg/g,去除率分别为63.48%、68.91%。随着循环次数的增加,ZIF-8/GO气凝胶的吸附能力显著下降。到第5次循环时对环丙沙星和四环素的吸附量分别降低至101.60和114.32 mg/g,去除率分别降至42.33%和47.63%。

到第10次循环时,ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的去除率分别降至17.20%和20.68%。分析原因,一方面可能是吸附发生后,部分在气凝胶上结合不紧密的MOFs颗粒脱落,使得处理效率下降;而另一方面是因为解吸过程不彻底,污染物未被完全释放,占据了吸附剂的活性位点。王凯晴等^[14]以乙醇为洗脱剂考察了ZIF-8@B-CNF复合气凝胶的重复使用性能,发现在经过5次吸附-解吸循环后,其对诺氟沙星(NOR)的去除率仍保持在75%以上,对应的吸附量高达145 mg/g。类似地,尽管去除率不同,李松荣等^[15]在对ZIF-8/魔芋葡甘露聚糖气凝胶进行循环利用试验中亦发现,其对环丙沙星的吸附行为符合伪二级动力学模型,且经过6次循环后去除率仍保持在较高水平(70%)。

3 结论

① ZIF-8被成功负载到GO气凝胶上,且并未对ZIF-8结晶过程、GO气凝胶的三维结构和ZIF-8本身的官能团产生较大影响。ZIF-8/GO气凝胶在200℃内能够保持良好的热稳定性;其BET比表面积为758.94 m²/g,具有高效的吸附能力。

② ZIF-8/GO气凝胶最佳反应条件如下:温度为40℃、pH为6、吸附时间为12h、污染物初始浓度为80 mg/L,此时ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的吸附量分别为160.26和173.86 mg/g。

③ ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的吸附过程与伪二级动力学模型和Langmuir等温模型更为吻合,吸附剂吸附抗生素的过程以化学吸附为主;ZIF-8/GO气凝胶的吸附过程属于吸热反应,主要为单层吸附,且是自发进行、随机的反应。

④ ZIF-8/GO气凝胶最佳解吸时间为16h,经过5次循环利用,ZIF-8/GO气凝胶对环丙沙星和四环素的吸附量还能达到100 mg/g以上,表明在5次循环内,ZIF-8/GO气凝胶仍具有高效的吸附能力。

参考文献:

- [1] 陈政. 固体酸强化水解抗生素生产废水中螺旋霉素的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
CHEN Z. Study on the Enhanced Hydrolysis of Spiramycin in Antibiotic Production Wastewater by Solid Acids [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019 (in Chinese).
- [2] LI Y P, ZENG C F, WANG C Q, et al. Preparation of

- C@silica core/shell nanoparticles from ZIF-8 for efficient ciprofloxacin adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 645-653.
- [3] LI L, LIU X L, GENG H Y, et al. A MOF/graphite oxide hybrid (MOF: HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from a aqueous solution[J]. Journal of Materials Chemistry, 2013, 1(35): 10292-10299.
- [4] 褚福辰. ZIF-8/GO 复合材料对含水甲苯吸附性能探索及其光学性质的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2018.
- CHU F C. Study on the Adsorption on Properties of ZIF-8/GO Composites for Toluene Containing Water Vapor and Its Optical Properties [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2018(in Chinese).
- [5] 王鹏. ZIF-8 衍生多孔碳的制备及吸附盐酸四环素的性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2021.
- WANG P. Adsorptive Removal of Tetracycline Hydrochloride Using Porous Carbon Derived from ZIF-8 [D]. Chengdu: Sichuan University, 2021 (in Chinese).
- [6] 梁春红. ZIF-67 及 ZIF-8 衍生的多孔材料的制备及吸附抗生素性能研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
- LIANG C H. Synthesis of Porous Materials Derived from ZIF-67 or ZIF-8 and Its Adsorption Performance for Antibiotics[D]. Chongqing: Southwest University, 2018 (in Chinese).
- [7] 付梦雨, 王宏莹, 陈峻峰, 等. 金属有机骨架材料制备、特性及其在环境治理方面应用的研究进展 [J]. 曲阜师范大学学报(自然科学版), 2019, 45(4): 83-90.
- FU M Y, WANG H Y, CHEN J F, et al. Research progress of metal organic frameworks in preparation, properties and application of environmental restoration [J]. Journal of Qufu Normal University (Natural Science), 2019, 45(4):83-90(in Chinese).
- [8] 王胜, 张胜全. 金属-有机框架材料 ZIF-8 的合成机理研究 [J]. 甘肃冶金, 2016, 38(6):44-48.
- WANG S, ZHANG S Q. Study on the synthesis mechanism of metal-organic framework materials ZIF-8 [J]. Gansu Metallurgy, 2016, 38(6): 44-48 (in Chinese).
- [9] 崔佳铭. ZIF-8@GO 复合材料的合成、功能化修饰及其 CO₂ 吸附性能的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2021.
- CUI J M. Study on ZIF-8@GO Composites Synthesis, Functional Modification and Their CO₂ Adsorption Properties [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2021 (in Chinese).
- [10] 孙熙麟, 蒋振彦, 刘志屹, 等. 氨基酸定点突变提高灵芝蛋白 LZ-8 热稳定性的研究[J]. 生物技术通报, 2020, 36(1):23-28.
- SUN X L, JIANG Z Y, LIU Z Y, et al. Improvement of thermal stability of ganoderma lucidum protein LZ-8 by site-directed mutation of amino acids[J]. Biotechnology Bulletin, 2020, 36(1): 23-28 (in Chinese).
- [11] 赵俊明. ZIF-8@多孔莫来石珠的制备及其吸附性能的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- ZHAO J M. Preparation and Adsorption Performance of ZIF-8@Porous Mullite Beads [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022(in Chinese).
- [12] ZHANG Y, LI K D, LIAO J. Facile synthesis of reduced-graphene-oxide/rare-earth-metal-oxide aerogels as a highly efficient adsorbent for rhodamine-B [J]. Applied Surface Science, 2020, 504: 144377.
- [13] SAGHIR S, XIAO Z G. Facile preparation of metal-organic frameworks-8 (ZIF-8) and its simultaneous adsorption of tetracycline (TC) and minocycline (MC) from aqueous solutions [J]. Materials Research Bulletin, 2021, 141: 111372.
- [14] 王凯晴, 袁硕, 徐王东, 等. ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的制备及其吸附性能研究[J]. 化学学报, 2023, 81(6): 604-612.
- WANG K Q, YUAN S, XU W D, et al. Preparation and adsorption properties of ZIF-8@B-CNF composite aerogel[J]. Acta Chimica Sinica, 2023, 81(6): 604-612(in Chinese).
- [15] 李松荣, 李明杰, 柳文浩, 等. 2,3,4-三羟基苯甲醛改性 UiO-66-NH₂ 对铅离子的吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(11): 35-40.
- LI S R, LI M J, LIU W H, et al. Study on adsorption performance of 2,3,4-trihydroxybenzaldehyde-modified UiO-66-NH₂ for lead ions [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(11): 35-40 (in Chinese).

作者简介:李微(1982-),女,辽宁锦州人,博士,教授,主要研究方向为污水处理理论与技术。

E-mail:lw02315@sjzu.edu.cn

收稿日期:2025-08-04

修回日期:2025-10-13

(编辑:任莹莹)