DOI:10.13671/j.hjkxxb.2015.0760
姜鹏,李一兵,童雅婷,等.2016.氧化石墨烯负载零价纳米铁吸附水中环丙沙星的研究[J].环境科学学报,36(7):2443-2450
Jiang P, Li Y B, Tong Y T, *et al*. 2016. Adsorption of ciprofloxacin from water using graphene oxide supported nanoscale zero valent iron[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,36(7):2443-2450

氧化石墨烯负载零价纳米铁吸附水中环丙沙星的研究

姜鹏[1,2,3],李一兵[1],童雅婷[1,2],李建斐[1,2],兰华春[2,*],付明来[3],刘锐平[2]

1. 河北工业大学 土木工程学院,天津 300401
2. 中国科学院生态环境研究中心 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室,北京 100085
3. 中国科学院城市环境研究所 中国科学院城市污染物转化重点实验室,厦门 361021

收稿日期:2015-08-19　　**修回日期**:2015-11-16　　**录用日期**:2015-11-23

摘要:通过溶液还原法制备了氧化石墨烯负载零价纳米铁 NZVI16-GO1(F16G1),并将其用于水中环丙沙星的去除.同时,采用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、能谱仪(EDS)和热重分析仪(TG)等手段表征了 F16G1 的结构、化学组成和微观形貌.结果发现,F16G1 对水中环丙沙星具有良好的吸附性能;氧化石墨烯的引入可以有效降低零价纳米铁的自身团聚;F16G1 与环丙沙星的吸附作用很大程度上受静电引力的影响.实验同时考察了 pH 值、反应时间、初始浓度、投加量等因素对 F16G1 吸附环丙沙星的影响.结果表明,在 pH=4~5 之间,溶液的 pH 值对吸附量没有明显影响;F16G1 对环丙沙星的最大吸附量是 656.66 $mg\cdot g^{-1}$;Langmuir 等温吸附模型可以用来描述吸附平衡过程.零价纳米铁的磁性使复合材料便于回收.

关键词:氧化石墨烯;零价纳米铁;吸附;环丙沙星;等温模型

文章编号:0253-2468(2016)07-2443-08　　**中图分类号**:X703　　**文献标识码**:A

Adsorption of ciprofloxacin from water using graphene oxide supported nanoscale zero valent iron

JIANG Peng[1,2,3], LI Yibing[1], TONG Yating[1,2], LI Jianfei[1,2], LAN Huachun[2,*], FU Minglai[3], LIU Ruiping[2]

1. School of Civil Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401
2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085
3. Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021

Received 19 August 2015; **received** in revised form 16 November 2015; **accepted** 23 November 2015

Abstract: Graphene oxide (GO) supported zero valent iron nanoparticles (NZVI), NZVI16-GO1 (F16G1), were successfully synthesized by using liquid phase reduction method, and exhibited excellent adsorption of ciprofloxacin (CIP) in water. The structure, chemical composition and micro-morphology of F16G1 were characterized by using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and thermogravimetric analysis (TG). It was found that the agglomeration of NZVI was remarkably inhibited by the introduction of GO. The electrostatic attraction showed significant influence on the adsorption of CIP onto F16G1. The effects of pH, reaction time, initial concentration and dosage on the removal efficiency of NZVI were investigated. No obvious change of adsorption capacity was detected with the pH ranging from 4 to 5.The maximum adsorption capacity of F16G1 was determined to be 656.66 $mg\cdot g^{-1}$, which could be fitted to the Langmuir adsorption isotherm. Furthermore, the inherent magnetic property of NZVI contributed to the easy recovery of composite adsorbents.

Keywords: graphite oxide; nanoscale zero valent iron; adsorption; ciprofloxacin; isothermal

1 引言(Introduction)

抗生素的生产及使用过程中,大量富含抗生素的废水被排放到环境中(Hartmann *et al.*, 1999).环丙沙星是一种在传染性疾病治疗方面最常用的抗生素(Martins *et al.*, 2008; Hartmann *et al.*, 1998),

基金项目:国家自然科学基金(No.51478455,51221892);国家高技术研究发展计划(863)项目(No.2012AA062606)
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.51478455, 51221892) and the National High-tech R&D Program of China (No. 2012AA062606)

作者简介:姜鹏(1990—),男,E-mail:jiangpeng900@126.com;*通讯作者(责任作者),E-mail:hclan@rcees.ac.cn
Biography: JIANG Peng (1990—), male, E-mail: jiangpeng900@126.com; * **Corresponding author**, E-mail: hclan@rcees.ac.cn

在环境中不易降解(Hirsh *et al.*, 1999),易引发人类的口腔炎症、白细胞减少症及呕吐等疾病(Kummerer *et al.*,2000;Cox *et al.*,2002).此外,水环境中环丙沙星的含量过高会导致抗药性细菌增加(Diwan *et al.*,2010),对水质产生不利的影响.因此,富含环丙沙星水体的排放受到严格的限制.

目前,去除废水中环丙沙星的处理方法包括膜分离法(Avella *et al.*, 2010)、臭氧氧化法(Witte *et al.*, 2010)、光催化降解法(Van Doorslaer *et al.*, 2011;何占伟等,2011)和吸附法(Carabineiro *et al.*, 2012)等.其中,吸附法因设备简单、操作简便及成本低廉,被认为是去除废水中环丙沙星的一种最有前景的方法(Zhang *et al.*, 2011).

用于水中环丙沙星去除的传统吸附剂有活性炭(Carabineiro *et al.*, 2012)、粉煤灰(Zhang *et al.*, 2011)、壳聚糖金属微粒(Reynaud *et al.*, 2011)、高岭土(Li *et al.*, 2011)、粘土矿物(Wang *et al.*, 2011)、无定型氧化铁、活性炭负载锌(Khoder *et al.*, 2010)、溶解性有机碳(Carmosini *et al.*, 2009)、碳纳米管(Kumar *et al.*, 2009)及土壤(Carrasquillo *et al.*, 2008)等.活性炭颗粒尺寸小、难以回收及再生温度高(800~850℃),限制了其在水处理中的应用(Shim *et al.*,2006);粘土矿物具有较强的亲水性,但其细微颗粒在吸附污染物过程中难于分离沉降(Sun *et al.*, 2013);膨润土最大吸附量为 39.76 $mg\cdot g^{-1}$,但在碱性条件下吸附量急剧下降(路来福等,2013);碳纳米管最大吸附量不超过 100 $mg\cdot g^{-1}$(陆炜品等,2012);氧化石墨烯负载藻酸钙最大吸附量仅为 11.8 $mg\cdot g^{-1}$,吸附时间也长达 24 h(Wu *et al.*, 2013).这些材料都存在一些缺点,促使科研人员寻求新型的吸附材料.

氧化石墨烯是一种单原子层 sp^2 杂化结构的新型碳纳米材料,具有很大的比表面积、优越的机械性能和特殊的物理化学特性(Li *et al.*,2011).作为石墨烯的一种氧化物形式,氧化石墨烯富含许多官能团,如羟基、羧基和环氧基,这些官能团不仅提高了它的分散性,而且对于水中各种污染物起到吸附位点的作用(Ramesha *et al.*, 2011).近年来的研究表明,氧化石墨烯对于 F^-、Pb^{2+}、Cd^{2+}(Deng *et al.*, 2010)、Cu^{2+}(Yang *et al.*, 2010)、苯酚(Li *et al.*, 2012)和亚甲蓝(Liu *et al.*,2012)等水体污染物都具有卓越的吸附性能.研究表明,氧化石墨烯和污染物之间的作用受控于一些机理,包括静电吸引(Ramesha *et al.*,2011)、氢键作用(Hartono *et al.*, 2009)、表面酸碱作用(Hartono *et al.*, 2009;Goncalves *et al.*, 2011)和 π-π 堆积作用(Chen *et al.*,2008; Yang *et al.*, 2006)等.

纳米铁(1~100 nm)具有比表面积大、表面活性强的特点,广泛应用于环境污染物的消除(杨娟等,2014).但由于其存在粒径较小,在制备过程中比较容易发生团聚等不足,因此,可以考虑将其固定于氧化石墨烯上,以有效提高反应活性.与此同时,氧化石墨烯负载纳米铁材料因具有磁性而便于回收,并且纳米铁的引入也大大降低了成本.因此,本研究结合氧化石墨烯和纳米铁材料的优点,研制氧化石墨烯负载零价纳米铁吸附剂,并通过表征氧化石墨烯与零价纳米铁吸附剂的表面特性,考察其对环丙沙星的去除效能及吸附机制.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验材料

氧化石墨烯(GO)的制备:采用 Hummer 法制备 GO(Hummers *et al.*,1958),依次将 70 mL、98%的浓硫酸和 1.5 g $NaNO_3$ 加入 250 mL 的烧杯中,搅拌至 $NaNO_3$ 完全溶解后,将烧杯置于冰水浴中,当其温度降至 4 ℃左右时,加入 3 g 石墨,用搅拌器剧烈搅拌 30 min;然后缓慢加入 9 g $KMnO_4$,保持溶液温度不高于 20 ℃,搅拌反应 90 min,溶液为紫绿色;将烧杯从冰水浴中置于 35 ℃的温水浴中,搅拌反应 30 min,溶液变为褐色;之后将 138 mL 去离子水缓慢加入到烧杯中,温度控制在 98 ℃以下,继续搅拌 30 min 后,用温水将溶液稀释到 420 mL;然后缓慢加入 3 mL 30%的双氧水,此时混合物的颜色变为金黄色.依次用 10%的盐酸和去离子水洗涤至中性,并将其置于 60 ℃的真空干燥器中干燥得到棕色固体.

零价纳米铁(NZVI)的制备:将 100 mL 去离子水和 50 mL 无水乙醇倒进三口烧瓶中,充 N_2 鼓泡 30 min.将一定量的 $FeSO_4\cdot 7H_2O$ 加入三口烧瓶,在 N_2 保护下搅拌 30 min,将适量浓度的 $NaBH_4$ 溶液匀速缓慢滴加到溶液中,滴加完毕后继续搅拌反应 50 min,然后用无水乙醇真空抽滤洗涤 3 次,于 80 ℃的真空条件下烘干 20 h 左右,得到黑色粉末状的材料,密封保存.

氧化石墨烯负载零价纳米铁(F16G1)的制备:取 50 mg 氧化石墨烯粉末分散在 50 mL 去离子水中,搅拌 20 h,将溶液放置于三口烧瓶中,并加入

100 mL 去离子水和 50 mL 无水乙醇,充 N_2 鼓泡 30 min 后将一定量的 $FeSO_4·7H_2O$ 加入到溶液中继续搅拌 30 min;然后将适量浓度的 $NaBH_4$ 溶液匀速缓慢滴加到溶液中,滴加完毕后继续搅拌反应 50 min,再用无水乙醇真空抽滤洗涤 3 次,于 80 ℃的真空条件下烘干 20 h 左右,得到黑色粉末状的材料,密封保存.铁和氧化石墨烯含量比为 2∶1、4∶1、8∶1、12∶1、16∶1、32∶1 的复合材料分别被合成,并分别记为 F2G1、F4G1、F8G1 、F12G1、F16G1、F32G1.

2.2　实验方法

分别取一定浓度的环丙沙星溶液置于锥形瓶中,溶液的 pH 值通过 pH 计用 NaOH 和 HCl 调节,N_2除氧后加入一定量的 F16G1 粉末后放置于恒温振荡培养箱中,在 25 ℃下以 300 $r·min^{-1}$的转速振荡一定时间.取样后过滤,再用液相色谱仪测定环丙沙星的浓度.F16G1 对水中环丙沙星的去除率和吸附量分别用式(1)和(2)表示.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100/\% \tag{1}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)\,V}{m} \tag{2}$$

式中,R 为环丙沙星去除率,q_e是吸附平衡时的吸附量($mg·g^{-1}$);C_0和 C_t分别是吸附前后溶液中环丙沙星的浓度($mg·L^{-1}$);V 为溶液体积(L);m 为 F16G1 的质量(g).

2.3　实验仪器

真空干燥箱(DZF-6020,上海一恒仪器科技有限公司);恒温振荡培养箱(ZHTY-70,上海知楚仪器有限公司);高效液相色谱(Agilent Technologies 1260 Infinity,中国安捷伦科技有限公司);pH 计(UB-7,美国丹佛仪器公司);X 射线衍射仪(X′Pert Pro 型,荷兰 PANalytical B.V.公司),测试条件为:Cu Kα 辐射(λ=0.1541 nm),电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度为 $1°·min^{-1}$,扫描范围 2θ = 5°~55°;场发射扫描电子显微镜(S-4800 型,日本 Hitachi 公司),测试条件:加速电压 0.5~30 kV;Zeta 电位分析仪(Zetasizer Nano 型,英国马尔文公司);X 射线能谱仪(Genesis XM2 型,美国 EDAX 公司),测试条件:电压 15 kV,电流 10 μA;热重分析仪(TG 209 F3,德国耐驰仪器公司),测试条件为:载气为 N_2,载气流速为 20 $mL·min^{-1}$,升温速率为 20 $K·min^{-1}$,测试温度范围为 40~500 ℃.

3　结果与讨论(Results and discussion)

3.1　X 射线衍射(XRD)分析结果

图 1 是氧化石墨烯(GO)和 F16G1 的 X 射线衍射(XRD)图.从图 1a 可以明显看出,在衍射角 2θ=10.36°处出现一个很尖锐的衍射峰,此为氧化石墨烯的特征峰.图 1b 显示在 2θ=44.72°处出现的衍射峰,与零价铁的 X 射线衍射标准图谱基本一致,由此可知,氧化石墨烯负载上了零价铁;图 1b 在 2θ=33.16°和 2θ=35.64°处出现的较弱的 Fe_2O_3的衍射峰,说明所制材料存在一定程度的氧化.

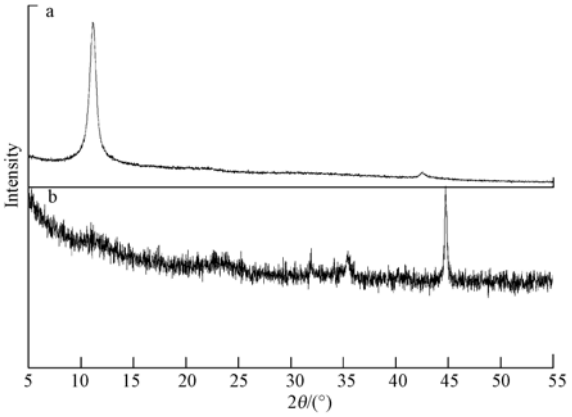


图 1　GO(a)和 F16G1(b)的 XRD 图

Fig.1　XRD patterns of GO(a) and F16G1(b)

3.2　场发射扫描电镜(FE-SEM)分析结果

通过分析零价纳米铁和 F16G1 的 SEM 图来对零价纳米铁在氧化石墨烯中的分散情况和形态特征进行分析.由图 2 可见,纳米铁粒子受地磁力、小粒子间的静磁力及表面张力共同作用,比较容易团

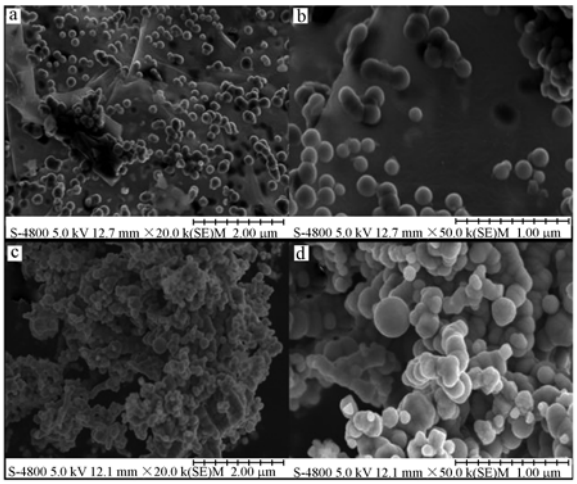


图 2　扫描电镜图(a,b:F16G1, c,d:NZVI)

Fig.2　SEM of F16G1 (a,b) and NZVI (c,d)

聚.而氧化石墨烯起到了分散剂的作用,纳米铁粒子基本上均匀分散在半透明的褶皱上.

3.3 红外光谱分析结果

图 3 为氧化石墨烯和 F16G1 的红外光谱图.由图可知,氧化石墨烯在 3430 cm^{-1}附近有一个较宽、较强的吸收峰,这归属于—OH 的伸缩振动峰;在 1725 cm^{-1}处为氧化石墨烯羧基上的 C=O 的伸缩振动峰;在 1630 cm^{-1}的吸收峰属于 C—OH 的弯曲振动吸收峰;在 1110 cm^{-1}的峰为 C—O—C 的振动吸收峰;而 F16G1 除拥有氧化石墨烯的官能团外,在 600 cm^{-1}左右出现 Fe—O 键,说明氧化石墨烯与零价纳米铁的结合主要通过 Fe—O 键来完成.

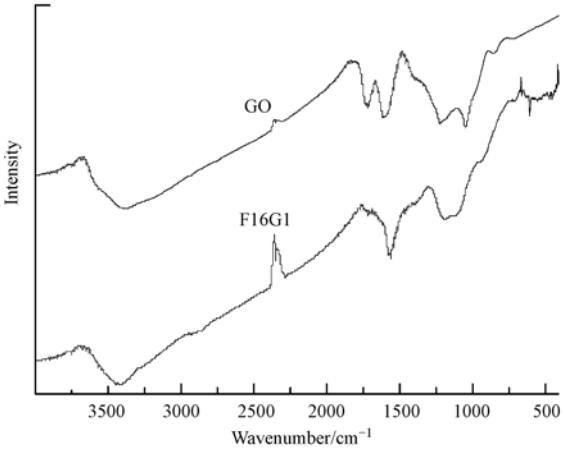


图 3 GO 和 F16G1 的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of GO and F16G1

3.4 Zeta 电位的分析结果

零价纳米铁的等电位点约为 8.0 (Bang *et al.*, 2005),而根据图 4 可知,F16G1 的等电位点约为 4.5.当溶液 pH 小于 4.5 时,其ζ电位为正值,材料表面所带电荷为正电荷,随着 pH 的增加,正电荷减少;当 pH 大于 4.5 时,其ζ电位为负值,材料表面所带电荷为负电荷.

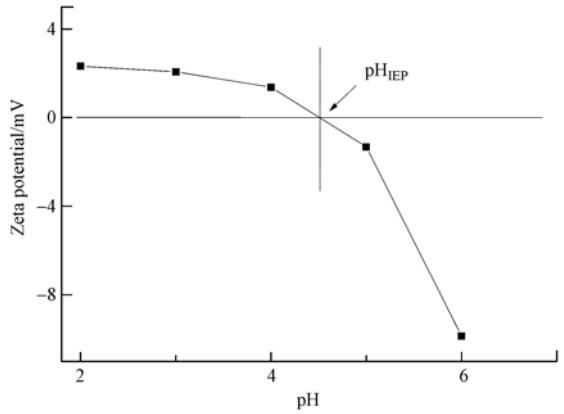


图 4 F16G1 的 Zeta 电位曲线

Fig.4 Zeta(ζ)-potential of F16G1

3.5 负载铁含量的测定结果

对于 F16G1 含量的测定,本研究所采用的方法是热重分析法.由图 5a 可知,零价纳米铁在氮气下加热至 400 ℃,由于自身少量 Fe_2O_3向 Fe_3O_4转化导致失重 2.6%;由图 5b 可知,氧化石墨烯在氮气气氛下在 200 ℃处有明显失重,且随着温度升高失重也随之增加,其原因是氧化石墨烯含有很多的氧化基团,随着温度的升高氧化基团分解成水、二氧化碳等气体;由图 5c 可知,F16G1 在氮气下加热至 400 ℃自身失重 7.6%.根据所得数据计算得出 F16G1 铁含量为 94.27%,与理论值 94.12%基本一致.

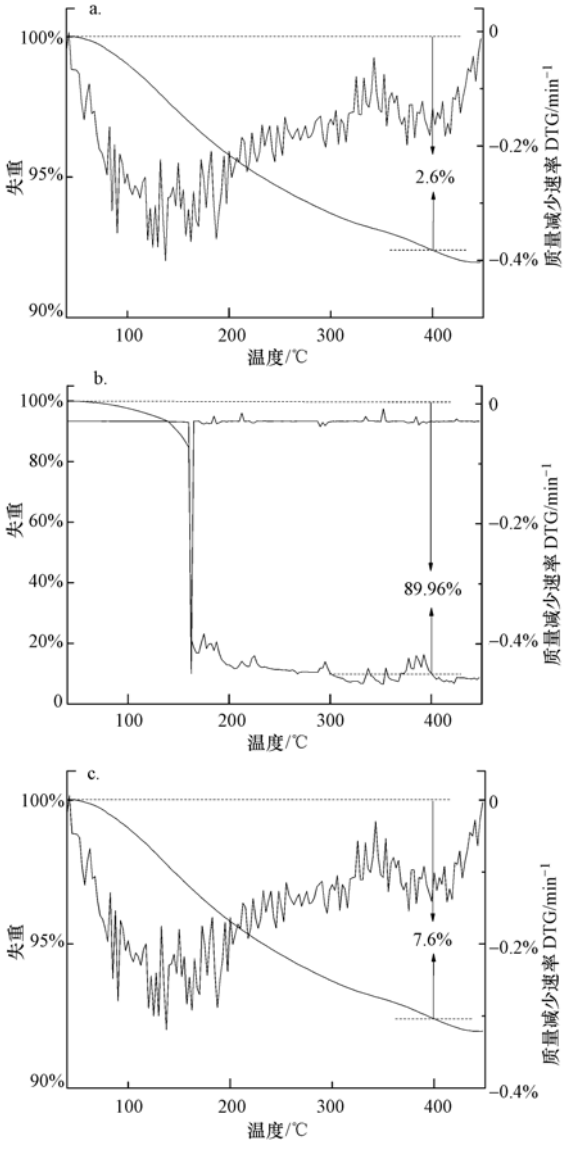


图 5 NZVI(a)、GO(b)、F16G1(c)的 TG 和 DTG 曲线

Fig.5 TG and DTG curves for the NZVI(a), GO(b) and F16G1(c)

3.6　氧化石墨烯负载量的影响

氧化石墨烯负载零价纳米铁中载体的量会影响纳米颗粒的反应活性.因此,分别制备了氧化石墨烯与零价纳米铁负载比为 1:2、1:4、1:8、1:12、1:16、1:32的氧化石墨烯负载零价纳米铁,将 10 mg 材料分别加入通过氮气除氧后的环丙沙星溶液中(50 $mg\cdot L^{-1}$,100 mL),在 300 $r\cdot min^{-1}$的摇床中恒温(25 ℃)连续振荡 3 h.由图 6 可知,负载比为 1:16 时去除效果最佳.

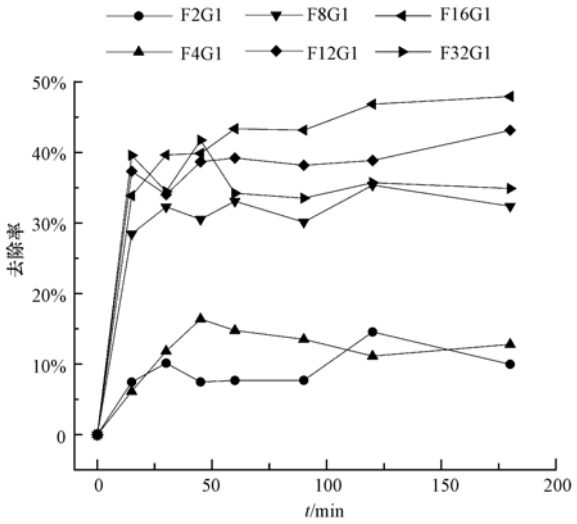


图 6　氧化石墨烯负载量对环丙沙星吸附的影响

Fig.6　Effect of GO content on CIP adsorption

3.7　pH 的影响

pH 是影响吸附量的重要因素.为了研究 pH 的影响,将 25 mg F16G1 材料分别加入通过氮气除氧后的 pH = 2 ~ 11 的环丙沙星溶液中(50 $mg\cdot L^{-1}$,50 mL),反应 3 h,研究 pH 对环丙沙星吸附的影响(图 7).由图可知,在 pH = 4 ~ 5 之间,溶液的 pH 对吸附的影响很小,其吸附量接近且去除率都可以超过 90%.环丙沙星在水介质中的化学平衡分别为 pK_{a1} = 6.10,pK_{a2} = 8.70.当 4<pH<6 时,环丙沙星主要的存在形态为 CIP^{+},此时 $pH>pH_{pzc}$,F16G1 表面含有电荷为负,两者静电吸引致使吸附效果较佳.

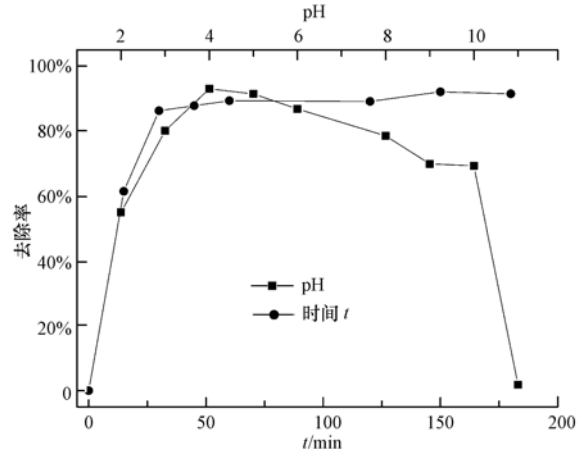


图 7　pH 值和反应时间对环丙沙星吸附的影响

Fig.7　Effect of pH and reaction time on CIP adsorption

3.8　反应时间的影响

反应时间是影响吸附量的重要因素.将 25 mg F16G1 材料加入通过氮气除氧后的环丙沙星溶液中(50 $mg\cdot L^{-1}$,50mL),反应 3 h.由图 7 可知,在初始 15 min 内,去除率非常快;超过 15 min,去除率会降低.这主要是由于在初始阶段,在 F16G1 中有充足的吸附位点,但随着时间的增加,吸附位点越来越少,因而去除率就会降低,其达到吸附平衡的时间均为 30 min.

3.9　投加量的影响

图 8 为不同 F16G1 投加量对于环丙沙星去除率的影响.由图可知,在其他条件保持不变的情况下,F16G1 投加量由 0.1 $g\cdot L^{-1}$增加到 1 $g\cdot L^{-1}$,反应 3 h,初始浓度为 50 $mg\cdot L^{-1}$的环丙沙星的去除率由 42.91% 增至 90.19%;F16G1 投加量增加到 0.5 $g\cdot L^{-1}$,环丙沙星的去除率有很大提高,反应 3 h 可达 91.39%;增大 F16G1 初始投加量至 1 $g\cdot L^{-1}$,环丙沙星的去除率和 F16G1 投加量为 0.5 $g\cdot L^{-1}$时基本一致.

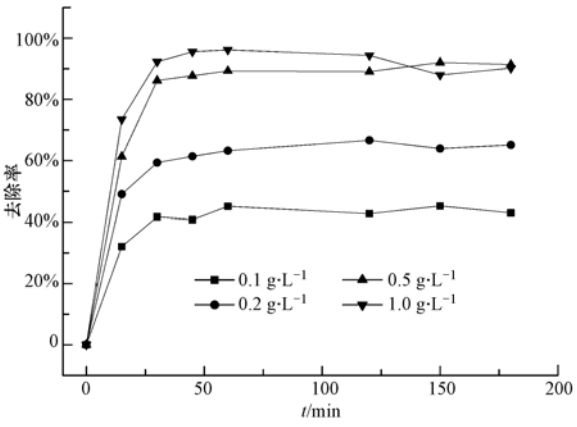


图 8　投加量对环丙沙星吸附的影响

Fig.8　Effect of dosing quantity on CIP adsorption

由于 F16G1 与水中环丙沙星的反应是固液界面的反应,可知其反应速率与 F16G1 的表面形态和表面积有关,F16G1 的投加量越大,F16G1 的表面积也越大,可供吸附的活性位点越多,对于环丙沙星的去除效果就越好.但在环丙沙星初始浓度一定的

情况下,所需的吸附活性位点数量也是一定的,F16G1 增加到一定投加量时,活性位点基本可以满足吸附环丙沙星的需要,再增加吸附材料的投加量,去除率不会有明显提高.

3.10 反应平衡浓度的影响

图 9 是在 F16G1 投加量为 0.5 g·L^{-1}的条件下对环丙沙星的等温吸附线.由图可知,F16G1 对环丙沙星的吸附量均随着平衡浓度的升高而逐步增加.这是由于 F16G1 中有足够的活性位点可以与环丙沙星发生吸附作用,但随着浓度的升高,可以吸附的活性位点越来越达到极限,最后即使环丙沙星的浓度再增加,也不会有更多的活性位点进行吸附作用,所以吸附量越来越趋于平衡.

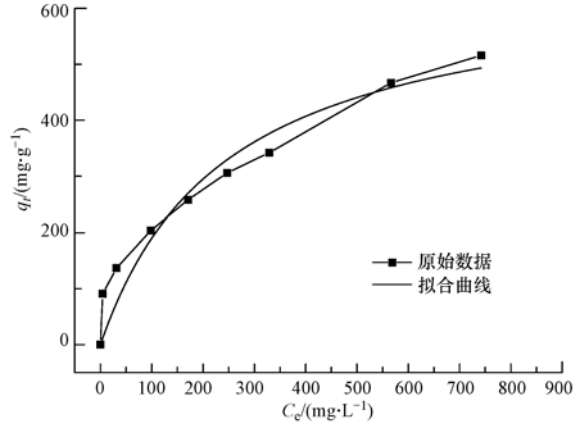


图 9 平衡浓度对环丙沙星去除的影响

Fig.9 Effect of equilibrium concentration on CIP adsorption

3.11 纳米零价铁、氧化石墨烯及氧化石墨烯负载零价纳米铁对环丙沙星溶液吸附效果的比较

分别将 25 mg 零价纳米铁、氧化石墨烯和 F16G1 材料加入通过氮气除氧后环丙沙星溶液中(50 mg·L^{-1},50 mL),反应 3 h.由图 10 可知,在初始 15 min 内,氧化石墨烯由于其富含的大量官能团,吸附位点充足使其吸附速率极快;零价纳米铁的等电位点约为 8.0(Bang *et al.*, 2005),环丙沙星在水介质中的化学平衡分别为 $pK_{a1}=6.10$,$pK_{a2}=8.70$.当 pH<8 时,环丙沙星主要的存在形态为 CIP^+,此时 $pH<pH_{pzc}$,纳米零价铁表面含有的电荷为正,两者静电排斥,同时,纳米零价铁自身的团聚也使其吸附位点数量减少最终致使吸附效果不佳.

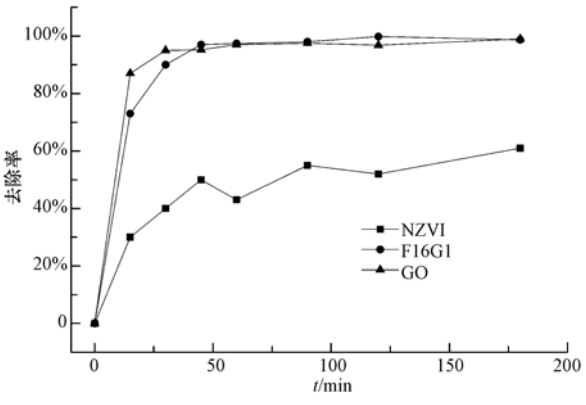


图 10 NZVI、F16G1 和 GO 对环丙沙星的去除效果

Fig.10 Result of NZVI、F16G1 and GO on CIP adsorption

3.12 等温模型研究

为了研究 F16G1 对环丙沙星的等温吸附行为,选用 Langmuir 方程(3)对数据进行拟合.

$$C_e/q_e = 1/q_mK_L + C_e/q_m \quad (3)$$

式中,C_e是环丙沙星的初始浓度(mg·L^{-1});q_e和 q_m分别是平衡吸附能力和吸附剂的最大吸附能力(mg·g^{-1});K_L是 Langmuir 吸附平衡常数(L·mg^{-1}).用无量纲的分离常数 R_L(式(4))进一步分析 Langmuir 模型,当 $R_L=0$ 时,说明吸附过程不可逆;当 R_L在0~1 之间,说明吸附过程为优势吸附;当 $R_L=1$ 时,说明吸附过程为线性吸附;当 $R_L>1$ 时,说明吸附过程为劣势吸附.

$$R_L = 1/(1 + K_LC_e) \quad (4)$$

拟合结果见表 1,F16G1 与环丙沙星静电吸引作用的过程类似于单分子层吸附过程.此外,分离常数 R_L介于 0~1 之间,说明环丙沙星容易被 F16G1 所吸附.

表 1 不同投加量下 F16G1 吸附环丙沙星的 Langmuir 等温模型参数

Table 1 Langmuir isotherm models parameters for adsorption of Ciprofloxacin by F16G1 at different dosing quantity

投加量/(g·L^{-1})	q_m/(mg·g^{-1})	K_L/(L·mg^{-1})	R^2	R_L
0.5	656.66	4.08×10^{-3}	0.937	0.25~0.98

4 结论(Conclusions)

F16G1 通过静电吸引作用可有效去除水中环丙沙星污染物,吸附平衡过程符合 Langmuir 等温吸附模型.NZVI 与 GO 比例为 16:1 时吸附效果最佳,溶液的 pH(pH=4~5)对吸附量没有太大影响且能保持稳定.F16G1 对环丙沙星的最大吸附量为 656.66 mg·g^{-1}.

责任作者简介:兰华春,男,博士,中国科学院生态环境研究

中心助理研究员.研究方向:主要从事地下水除砷除氟、工业废水重金属去除和高浓度有机废水净化方面的技术开发和工程应用.

参考文献(References):

Avella A C, Delgado L F, Albasi C, *et al*. 2010. Effect of cytostatic drug presence on extracellular polymeric substances formation in municipal wastewater treated by membrane bioreactor [J]. Bioresource Technology, 101(2): 518-526

Bang S, Johnson M D, Korfiatis G P, *et al*. 2005. Chemical reactions between arsenic and zero-walent iron in water[J]. Water Research, 39(5): 763-770

Carabineiro S A C, Thavorn-amornsri T, Pereira M F R, *et al*. 2012. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin [J]. Catalysis Today, 186(1): 29-34

Carmosini N, Lee L S. 2009. Ciprofloxacin sorption by dissolved orgnic carbon from reference and bio-waste materials[J]. Chemosphere, 77(6): 813-820

Carrasquillo A J, Bruland G L, Mackay A A, *et al*. 2008. Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: influence of compound structure[J]. Environmental Science &Technology, 42(20): 7634-7642

Chang X, Meyer M T, Liu X, *et al*. 2010. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of three Gorge Reservoir in China[J]. Environmental Pollution, 158(5): 1444-1450

Chen J Y, Chen W, Zhu D. 2008. Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: effects of aqueous solution chemistry [J]. Environmental Science & Technology, 42(19): 7225-7230

Cox C E, Marbury T C, Pittman W G, *et al*. 2002. A randomized, Double-blind, multicenter comparison of gatifloxacin versus ciprofloxacin in the treatment of complicated urinary tract infection and pyelonephritis [J]. Clinical Therapeutics, 24(2): 223-236

Deng X, Li H, Luo F, *et al*. 2010. The adsorption properties of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) on functionalized graphene prepared by electrolysis method [J]. Journal of Hazardous Materials, 183(1/3): 923-930

Diwan V, Tamhankar A J, Khandal R K, *et al*. 2010. Antibiotics and antibiotic-resistant bacteria in waters associated with a hospital in Ujjain[J]. India BMC Public Health, 10: 414-422

Goncalves M, Oliverira Jardim E D, Silvestre-Albero J, *et al*. 2011. Ammonia removal using activated carbons: effect of the surface chemistry in dry and moist conditions[J]. Environmental Science & Technology, 45(24): 10605-10610

何占伟, 刘国光, 刘海津, 等. 2011. 水体中不同形态氮对环丙沙星溶液光降解影响[J]. 环境科学学报, 31(11): 2413-2414

Hartmann A, Alder A C, Koller T, *et al*. 1998. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 17(3): 377-382; 383-393

Hartmann A, Golet E M, Gartiser S, *et al*. 1999. Primary DNA damage but not mutagenicity correlates with ciprofloxacin concentrations in German hospital wastewaters [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 36(2): 115-119

Hartono T, Wang S, Ma Q, *et al*. 2009. Layer structure graphite oxide as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 333(1): 114-119

Hirsch R, Ternes T, Haberer K, *et al*. 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment[J]. Science of the Total Environment, 225(1/2): 109-118

Hummers W S, Offeman R E. 1958. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 80(6): 1339-1339

Khoder M, Tsapia N, Domergue-Dupon V, *et al*. 2010. Removal of residual colonic ciprofloxacin in the rat by activated charcoal entrapped within zinc-pectinate beads [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 41(2): 281-288

Kumar S A, Wang S F. 2009. Adsorption of ciprofloxacin and its role for stabilizing multi-walled carbon nanotubes and characterization[J]. Materials Letters, 63(21): 1830-1833

Kummerer K, Al-Ahmad A, Mersch-Sundermann V. 2000. Biodegradability of some antibiotics, Elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in simple test[J]. Chemosphere 40(7): 701-710

陆炜品, 江淼, 郑芳芳, 等. 2012. 多孔树脂及碳纳米管对环丙沙星的吸附行为与机理[J]. 化工学报, 63(11): 3571-3672

路来福, 高芒来, 杨森锋, 等. 2013. 两性表面活性剂改性膨润土的制备及其对环丙沙星的吸附性能[J]. 材料研究学报, 27(6): 579-581

Li Y H, Zhang P, Du Q J, *et al*. 2011. Adsorption of fluoride from aqueous solution by grapheme[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 363(1): 348-354

Li Y, Du Q, Liu T, *et al*. 2012. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene [J]. Materials Research Bulletin, 47(8): 1898-1904

Li Z, Hong H, Liao L, *et al*. 2011. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 88(1): 339-344

Liu T, Li Y, Du Q, *et al*. 2012. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene[J]. Colloids and Surface B: Biointerfaces, 90: 197-203

Martins A F, Vasconcelos T G, Henriques D M, *et al*. 2008. Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: a case study[J]. Clean, 36(3): 264-269

Ramesha G K, Vijavya Kumara A, Muralidhara H B, *et al*. 2011. Graphene and grapheme oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 361(1): 270-277

Ramesha G K, Vijavya Kumara A, Muralidhara H B, *et al*. 2011. Graphene and grapheme oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 361(1): 270-277

Reynaud F, Tsapis N, Deyme M, *et al*. 2011. Spray-dried chitosan-metal microparticles for ciprofloxacin adsorption: kinetic and equilibrium

studies[J].Soft Matter,7:7304-7312

Shim W G, Kim C, Lee J W, *et al*. 2006. Adsorption characteristics of benzene on electrospun-derived porous carbon nanofibers[J].Journal of Applied Polymer Science,102(3):2454-2462

Sune S P,Hatton T A,Chung T S.2011.Hyperbranched polyethyleneimine induced cross-linking of polyamide-imide nanofiltration hollow fiber membrances for effective removal of ciprofloxacin[J].Environmental Science &Technology,45(9):4003-4009

Van Doorslaer X,Demeestere K,Heynderickx P M,*et al*.2011.UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: reaction kinetics and role of adsorption[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 101 (3/4): 540-547

Wang C J, Li Z, Jiang W T. 2011. Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals [J]. Applied Clay Science, 53 (4): 723-728

Witte B D, Langenhove H V, Demeestere K, *et al*. 2010. Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent:Effect of pH and H_2O_2[J].Chemosphere,78(9):1142-1147

Wu S L,Zhao X D,Li Y H,*et al*.2013.Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of grapheme oxide/calcium alginate[J].Chemical Engineering Journal,230:389-395

杨娟,李咏梅.2014.纳米零价铁去除水中微量 N-亚硝基二甲胺的研究[J].中国环境科学,34(7):1696-1702

Yang K, Zhu L Z, Xing B S. 2006. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials[J].Environmental Science & Technology,40(6):1855-1861

Yang S T,Chang Y,Wang H,*et al*.2010.Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu^{2+} removal[J].Journal of Colloid and Interface Science,351(1):122-127

Zhang C L, Qiao G L, Zhao F, *et al*. 2011. Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash aqueous solution[J].Journal of Molecular Liquids,163(1):53-56