



文章栏目：“废水中抗生素的去除技术研究”专题

DOI 10.12030/j.cjee.202001019

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

王琦, 胡碧波, 阳春, 等. 烷基功能化磁性介孔硅的制备及其对氟喹诺酮类抗生素的吸附[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2450-2462.

WANG Qi, HU Bibo, YANG Chun, et al. Fabrication of alkyl-functionalized magnetic mesoporous silica and its adsorption of fluoroquinolone antibiotics[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2450-2462.

烷基功能化磁性介孔硅的制备及其对氟喹诺酮类抗生素的吸附

王琦^{1,2}, 胡碧波^{1,*}, 阳春¹, 李瑞¹, 张爽¹

1. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045

2. 重庆大学, 三峡库区环境与生态部重点实验室, 重庆 400045

第一作者: 王琦(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 介孔硅材料的制备等。E-mail: 1419841504@qq.com

*通信作者: 胡碧波(1975—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 水污染控制理论与技术。E-mail: b.hu@cqu.edu.cn

摘要 为了提高介孔硅材料对抗生素的吸附性能和简化材料合成步骤, 在纯介孔硅(UMS)的基础上, 使用“一锅法”合成了烷基改性介孔硅(FMS)和核壳磁性烷基改性介孔硅(MMS), 并系统地研究了这3种吸附剂对恩诺沙星(ENR)、培氟沙星(PEF)和环丙沙星(CIP)3种氟喹诺酮类抗生素(FQs)的吸附性能。批次吸附实验结果表明, 改性材料的吸附容量是未改性材料的5倍, 且对氟喹诺酮类抗生素具有更高的吸附容量和吸附效率, 对CIP、PEF和ENR的最大吸附容量分别为201.52、275.46和286.35 mg·g⁻¹, 并且在10 min内可以达到90%以上的去除率。溶液的pH、腐殖酸浓度和离子强度对吸附过程的影响实验结果表明, MMS在pH为中性时可以达到最大吸附容量, 且在高腐殖酸浓度下仍保持较高的吸附容量。回收再生实验结果表明, MMS具有良好的稳定性且吸附剂易于与溶液分离。进一步分析可知, 静电作用和疏水作用是3种抗生素与MMS之间吸附的主要驱动力, 使得MMS对抗生素具有优异的吸附性能。以上研究结果可为吸附去除污水中抗生素提供参考。

关键词 氟喹诺酮; 磁性介孔硅; 有机改性; 一锅法; 吸附动力学

抗生素是一类新兴污染物^[1]。氟喹诺酮类抗生素(FQs)广泛用于人和动物的治疗^[2-3], 通过制药企业和污水处理厂排放进入水环境且以痕量浓度存在($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}\sim\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[4-6], 因其近年来在环境水体中被频繁检出而日益被关注。目前, FQs的去除主要采用各种物理化学方法, 如高级氧化^[7]、生物降解^[8]、膜过滤^[9]、吸附^[10]等。与其他方法相比, 吸附法具有成本低、操作简单、无有害副产物等优点, 被认为是最有效的去除方法之一。FQs具有疏水性官能团、氢键受体和供体, 在水中以离子形态存在, 因此, 疏水作用、氢键作用和静电相互作用是吸附去除FQs的主要机制。YAO等^[10]利用污泥物化处理得到的衍生物来吸附氟喹诺酮类抗生素, 但是处理过后的衍生物材料比表面积和孔径较小, 导致吸附容量和吸附效率较低。多壁碳纳米管^[11]、生物质炭^[12]、树脂^[13]、石墨烯^[14]、MOFs^[15]及其改性产物已被报道用于去除FQs, 但因吸附容量有限、效率偏低、无选择性、吸附剂分离回收难等缺点限制了其广泛应用。研制解决上述缺点的高效吸附剂将是未来吸附技术

收稿日期: 2020-01-05; 录用日期: 2020-03-28

基金项目: 重庆市社会事业与民生保障项目(cstc2015shmszx0632, cstc2015shms-ztzx0053)

发展的主要方向。

有序介孔硅材料以其独特的孔道结构、均匀的孔径分布、高比表面积、化学惰性以及易修饰的孔道内表面等优点^[16], 在给水处理和废水处理中受到越来越多的关注。有序介孔硅材料的孔道内表面能提供大量的修饰位点, 可以根据不同污染物的特性进行选择性的修饰^[17-18], 并可以通过氢键作用、静电作用和亲疏水作用来去除水中各种有机污染物^[19], 因而被认为是一种很有前景的吸附剂。GAO 等^[20] 合成了多种功能化介孔硅用于吸附环丙沙星, 但无法实现从水中分离回收。CARTER 等^[1] 和 WANG 等^[3] 合成了具有较高吸附能力的功能化磁性介孔硅, 以去除水中的有机污染物, 但合成材料的步骤却较为复杂。

本研究采用“一锅法”成功地制备了功能化磁性介孔硅, 并首次将其用于对 FQs 的吸附去除。利用傅里叶红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射仪 (XRD)、透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM)、振动样品磁力计 (VSM)、Zeta 电位分析、N₂ 吸附-脱附等温线等手段对功能化磁性介孔硅进行了分析表征, 并通过分析吸附等温线、动力学参数, 系统探讨了功能化磁性介孔硅去除 ENR、PEF 和 CIP 的吸附机理。该改性介孔硅材料可通过简便的方法合成, 并易于通过磁铁进行分离, 对 FQs 具有较高的吸附容量和吸附效率, 该研究为吸附去除污水中抗生素提供了参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

二十二烷基三甲基氯化铵 (C₂₅H₅₄ClN, 99%) 购自上海市源叶生物科技有限公司; 六水合氯化铁 (FeCl₃·6H₂O, 分析纯)、四水合氯化亚铁 (FeCl₂·4H₂O, 分析纯)、硝酸铵 (NH₄NO₃, 分析纯)、氢氧化钠 (NaOH, 分析纯) 和无水乙醇 (C₂H₅OH, 分析纯)、腐殖酸 (HA, 分析纯) 均由重庆市川东化工有限公司提供。去离子水 (18.25 Ω·cm⁻¹) 为实验室自制。正硅酸乙酯 (TEOS, 99%)、十二烷基三乙氧基硅烷 (C₁₈H₄₀O₃Si, 95%)、恩诺沙星 (ENR, 98%)、培氟沙星 (PEF, 99%) 和环丙沙星 (CIP, 98%) 均购自上海市阿拉丁生化科技股份有限公司。3 种抗生素的理化性质如表 1 所示。

表 1 3 种氟喹诺酮类抗生素的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of three fluoroquinolones

抗生素	分子式	分子量/Da	一级解离常数 pK _{a1}	二级解离常数 pK _{a2}
ENR	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	359.46	5.5	7.2
PEF	C ₁₇ H ₂₀ FN ₃ O ₃	333.35	5.5	7.1
CIP	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331.34	5.6	8.8

1.2 材料的制备

烷基功能化磁性介孔硅复合材料采用改进的“一锅法”^[21-22] 制备。首先, 将 0.25 g 二十二烷基三甲基氯化铵和 0.1 g NaOH 加入含有蒸馏水和无水乙醇 (200 mL, 体积比为 1:3) 的混合溶液中, 在 85 °C 下搅拌 30 min, 同时通入氮气以排除溶液中的氧气。随后, 滴加 5.0 mL FeCl₃·6H₂O 和 FeCl₂·4H₂O 的混合溶液, 在 85 °C 下剧烈搅拌 30 min。待反应溶液温度降低至 60 °C 时, 加入 60 mL 无水乙醇, 以得到合适的溶胶-凝胶反应体系^[23]。获得的反应体系用超声处理 20 min, 并加入 0.6 mL TEOS 和 0.6 mL 十二烷基三乙氧基硅烷, 继续搅拌 30 min 后, 将反应混合物冷却至室温。用磁铁分离出沉淀物, 并将其加入 NH₄NO₃ 和乙醇 (95%) 混合液中, 在 60 °C 下, 搅拌 30 min 以脱除模板剂, 过滤收集固体。将所收集的固体材料用去离子水和乙醇冲洗至中性, 并在 60 °C 的真空环境中干燥 6 h, 得到 0.32 g 烷基改性磁性介孔硅 MMS 灰色固体, 2 步总收率为 55.4%。

1.3 材料的表征

采用 SEM (FEG-SEM JSM-7200F) 和 TEM (FEI Teanci G2 F20) 表征和分析 MMS 复合材料的微观结构和表面形态; 采用 FT-IR (FT-IR, NICOLET 380) 检测材料的红外光谱; 使用微观表面积和孔隙率分析仪 (Micromeritics ASAP 2020) 测量材料的氮气吸附等温线, 并计算孔体积、BJH 孔径和

BET 比表面积；磁滞回线由 VSM(Lake Shore, VSM 7307) 测定；使用 Malvern Zeta 分析仪 (Nano-ZS 90) 检测 MMS 的 Zeta 电位。

1.4 批次吸附实验

ENR、PEF 和 CIP 标准品溶于滴加有盐酸的去离子水中以制备各自的储备溶液，并用去离子水稀释获得其工作溶液。为了研究 UMS、FMS 和 MMS 3 种不同的吸附材料对上述 3 种 FQs 的吸附特性，取 1.5 mg 吸附剂添加到聚四氟乙烯小瓶中 ($V=50\text{ mL}$)，加入 30.0 mL 初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的工作溶液，将溶液 pH 调整为 7.0。在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下，放入摇床振荡，振荡速度为 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在样品进入液相色谱分析仪之前，用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的聚醚砜滤膜 (PES) 过滤。

选用上述实验中吸附性能最佳的吸附剂对 ENR、PEF 和 CIP 进行吸附动力学实验。实验溶液初始浓度设置为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并分别保持不同的接触时间 (0~90 min)。对于吸附等温线，分别配制不同浓度的 ENR ($0\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、PEF ($0\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 CIP ($0\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液。利用 HCl/NaOH 调节溶液至最佳 pH (对于 ENR 和 PEF, pH 为 6.0; 对于 CIP, pH 为 7.0)，并将实验温度控制在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。为了研究腐殖酸浓度、离子强度和 pH 对吸附的影响，将不同浓度的腐殖酸 ($0\sim 30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 NaCl ($0\sim 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 添加到抗生素溶液中，将 pH 从 3.0 调节至 11.0。上述所有实验均重复 3 次。空白对照样中的抗生素初始浓度在实验后基本无变化，表明抗生素溶液浓度在吸附过程中不受外界条件的影响。

2 结果与讨论

2.1 材料表征 FT-IR

通过 FT-IR 光谱表征了 3 种吸附剂的表面官能团组成 (图 1)。位于 587 cm^{-1} 处的吸收峰为 Fe—O—Fe 的振动吸收峰。对于 3 种吸附剂来说， $3\ 418\sim 3\ 480$ 、 $1\ 084$ 、 $1\ 631$ 和 801 cm^{-1} 处的吸收峰分别是由 O—H、Si—O—Si 和 Si—OH 的伸缩振动引起的^[24-25]。对于 MMS 和 FMS 来说，在 $2\ 925\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 859\text{ cm}^{-1}$ 处出现的新吸附峰是由 —CH₂ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动引起的，而 $1\ 487\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 —CH₃ 的弯曲振动所引起的^[26]。然而，在 UMS 的吸收峰中，所有 —CH₂ 和 —CH₃ 的伸缩振动峰都不存在，这表明十二烷基已成功负载到 MMS 和 FMS 上。

3 种吸附剂的 N₂ 吸附-脱附等温线 (图 2) 均为 IV 型曲线，表明 3 种材料均为介孔材料^[27]。孔径分布 (图 2 内嵌图) 表明，合成材料的孔径约为 2.5 nm ，并且存在狭窄的孔径分布。与 UMS 和 FMS 相比，MMS 的尖峰更加清晰，这表明在相同的孔容条件下，MMS 具有更多的孔道。此外，BET 分析 (表 2) 显示，MMS 的孔道总体积和比表面积分别为 $1.30\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1\ 104.71\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，均高于 FMS ($0.94\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $462.21\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)，

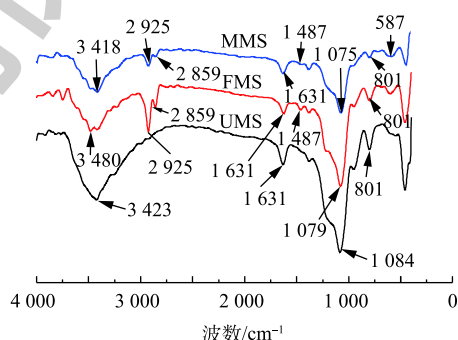


图 1 3 种材料的傅里叶红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of three materials

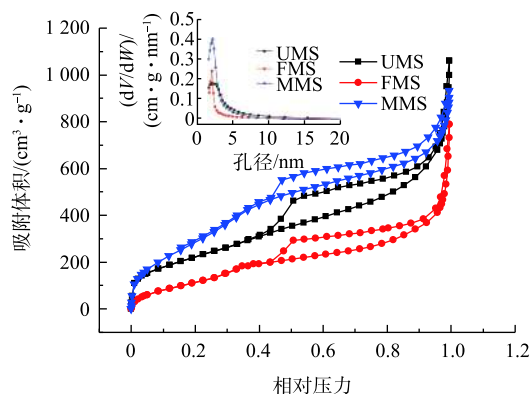


图 2 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布 (内嵌图)

Fig. 2 N₂ sorption-desorption isotherms and pore size distribution (the inset)

这与已报道的介孔材料特性^[28]一致。

图3为MMS的TEM图和SEM图。MMS的TEM(图3)显示出典型的核-壳结构,可以看到MMS直径约200 nm的磁核和厚度约50 nm的灰色介孔硅外壳。外壳中的孔道垂直于磁核的表面,并在高放大倍率下表现出较高的介观有序性,这与先前的报道^[29]一致。

为了研究MMS的磁性能,检测了MMS和 Fe_3O_4 的VSM曲线(图4)。结果表明,由于剩磁和矫顽磁接近零,因此,MMS具有超顺磁特性。而MMS的最大磁感应强度从 5.6×10^{-3} T降至 2.9×10^{-3} T,这是由于包裹了较厚的介孔二氧化硅外壳和引入了有机官能团所导致^[25]。同时,磁滞回线结果表明,MMS的饱和磁化强度足以使其被磁铁从水中分离出来。此外,由于其优异的超顺磁性能,MMS能够很好地分散在水中并易于污染物的吸附。

如图5所示,在小角度XRD图谱中,UMS具有3个明显的峰(110)、(200)和(210),表现出介孔材料的典型衍射图谱,并且特征峰明显向低衍射角偏移。这表明UMS的晶胞比典型介孔材料MCM-41的要大,这可能是由于使用较长的烷基链作为模板所致^[24]。这些图谱揭示了3种材料均具有短程介观有序的特征^[30]。此外,由于引入了有机官能团和 Fe_3O_4 ,3个衍射峰的强度均降低且向更大的角度偏移。在MMS和 Fe_3O_4 的广角XRD图谱中(图5内嵌图), 2θ 在 30.2° 、 35.5° 、 43.2° 、 53.9° 、 57.2° 和 63.1° 对应的衍射峰值分别对应(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)和(533)晶面。这与 Fe_3O_4 指数(JCPDS 19-0629)^[21]一致。但是,由于有机功能化介孔硅的屏蔽作用,导致相应

表2 合成材料的结构参数

Table 2 Textural parameters of the synthesized materials

吸附剂	BET比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
UMS	805.01	1.39	6.79
FMS	462.21	0.94	7.79
MMS	1 104.71	1.30	4.58

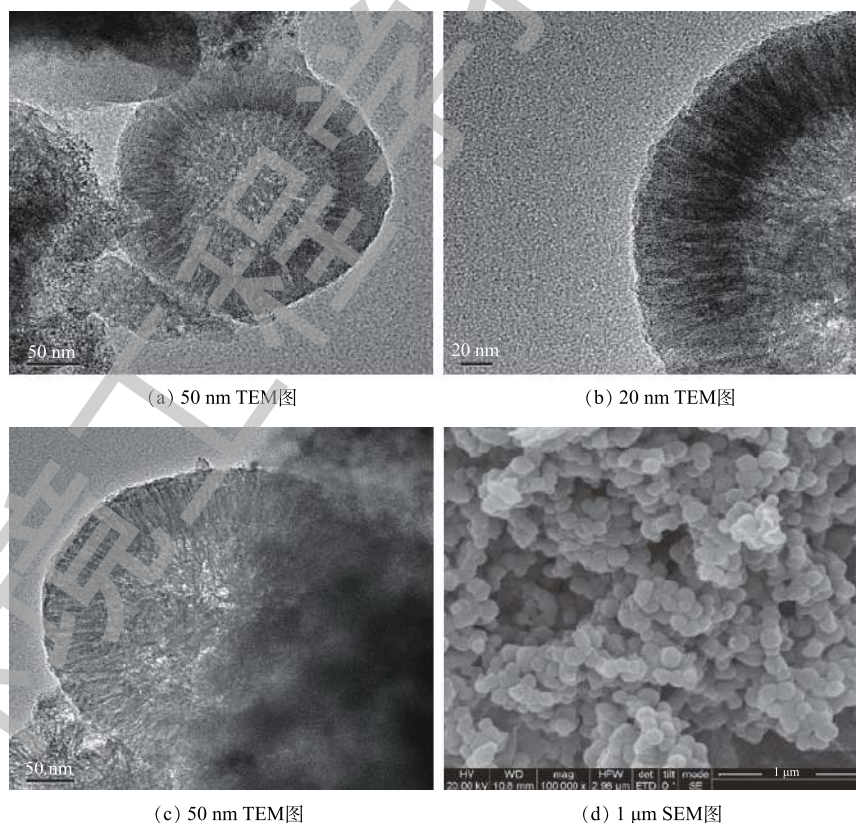


图3 MMS的TEM和SEM图像

Fig. 3 TEM and SEM images of MMS

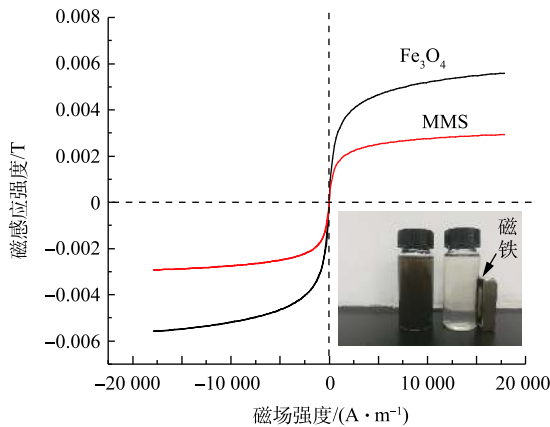


图4 Fe₃O₄和MMS的磁滞回线图
Fig. 4 VSM of the Fe₃O₄ and MMS

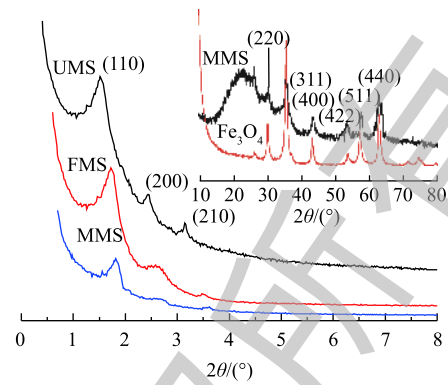


图5 3种材料的小角和广角(内嵌图)XRD图
Fig. 5 XRD patterns of low-angle and wide-angle(the inset) of synthesized materials

衍射峰强度有所降低。

2.2 吸附动力学

为了探讨吸附容量随接触反应时间的变化,研究了ENR、PEF和CIP在MMS上的吸附动力学。如图6所示,由于MMS的高比表面积和负载的有机官能团,使得吸附能够很快达到平衡。由于负载的官能团可以特异性地与目标污染物分子结合,所以大多数污染物能够在10 min内被吸附完并在20 min内达到吸附平衡。因此,将接触时间设置为90 min,以确保在以下实验中所有吸附都能达到平衡。使用伪一级和伪二级动力学模型来进行吸附数据的拟合

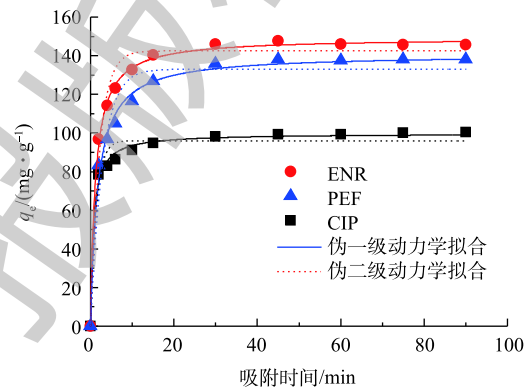


图6 MMS吸附3种抗生素的动力学拟合
Fig. 6 Adsorption kinetics fitting of three FQs on MMS

结果(表3)显示,伪二级模型($R^2 = 0.993\sim 0.998$)具有比伪一级模型($R^2 = 0.953\sim 0.976$)更高的相关系数。有研究^[31]使用聚丙烯酸负载的羧基石墨烯来吸附ENR,并报道了伪二级动力学模型的拟合结果。在相似的实验条件下, $q_e(4.01\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 和 $k_1(0.003\text{ 5 mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1})$ 的拟合值均低于MMS(表3),这表明MMS在吸附容量和吸附效率均优于氧化石墨烯。另外,当吸附平衡时,ENR、PEF和CIP的吸饱和和吸附容量分别为149.21、140.75和99.70 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,这与实验检测值相近。此结果表明,ENR、PEF和CIP在MMS上的吸附应是物理吸附。

表3 MMS吸附抗生素的伪一级和伪二级动力学模型参数

Table 3 Kinetic parameters of the pseudo-first-order model, pseudo-second-order model for FQs adsorption

抗生素	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$	R^2
CIP	95.96	0.72	0.968 5	99.70	0.014 9	0.994 5
PEF	133.03	0.34	0.953 8	140.75	0.004 2	0.993 1
ENR	142.48	0.46	0.976 2	149.21	0.005 8	0.998 2

2.3 吸附等温线

Langmuir模型用于描述在均匀表面上发生的单层吸附且被吸附分子之间无相互作用,而

Freundlich 模型用于描述在不均匀表面上发生的多层吸附^[32]。这 2 种模型都被用于本研究中实验数据的拟合, 以分析 FQs 在 MMS 上的吸附特性。FQs 在 MMS 上的吸附等温线如图 7 所示, 吸附热力学参数如表 4 所示。通过 R^2 的对比可以发现, Langmuir 模型能够更好地拟合实验数据。这表明 FQs 在 MMS 上的吸附是单层吸附且吸附剂表面上吸附位点分布均匀。通过 Langmuir 模型得出 ENR、PEF 和 CIP 在 MMS 上的最大吸附容量分别为 286.35、275.46 和 201.52 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外, 与 CIP 相比, MMS 对 ENR 和 PEF 的吸附容量分别增加了 42.3% 和 36.8%。MMS 对 3 种抗生素的吸附能力顺序为 $\text{ENR} > \text{PEF} > \text{CIP}$ 。导致这种吸附效果差异的原因在于, 十二烷基改性增强了 MMS 的孔道内表面疏水性, 进而获得了对有机物产生更强的吸附亲和力^[33]。ENR、PEF 和 CIP 的辛醇水分配系数分别为 0.54、0.27 和 -0.86(<https://chemicalize.com>), 在疏水分配的作用下^[33], MMS 能够对 3 种抗生素产生不同的吸附效果。此外, MMS 对 FQs 的吸附能力优于 FMS 和 UMS。与其他报道的吸附剂 (表 5) 性能相比, MMS 对 FQs 表现出更大的吸附能力, 因此, 其在去除抗生素方面具有良好的应用前景。

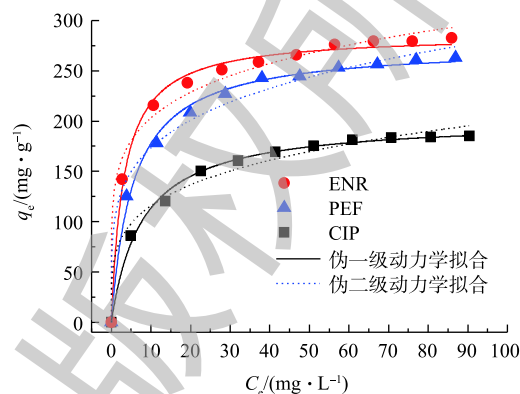


图 7 MMS 吸附 3 种抗生素的等温线拟合
Fig. 7 Adsorption isotherm model fitting of three FQs on MMS

表 4 MMS 吸附 3 种抗生素的等温吸附模型参数

Table 4 Isothermal adsorption model parameters for adsorption of three FQs on MMS

抗生素	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_L	R^2	k_F	n	R^2
CIP	201.52	0.12	0.995 4	67.01	5.86	0.975 8
PEF	275.46	0.18	0.994 6	106.53	4.72	0.976 1
ENR	286.35	0.31	0.994 3	137.14	4.20	0.971 5

2.4 pH 对吸附的影响

溶液的 pH 可以通过改变 FQs 分子的电离形态和溶液中 MMS 的表面电荷分布, 进而对吸附过程产生影响^[38-39]。为了研究溶液初始 pH 对 MMS 吸附的影响, 将溶液 pH 从 3.0 调节至 11.0, 并进行了批次实验。结果表明, pH 对 3 种 FQs 的影响规律相似 (图 8)。在 pH 为 6.0 和 7.0 附近, ENR/PEF 和 CIP 能够分别达到最大吸附容量。此外, 可以通过离子形态分布 (图 8) 和 Zeta 电势 (图 9) 进一步分析 pH 对吸附的影响。

如图 9 所示, 当 pH 在 3.0~7.0 时, CIP 的吸附容量逐渐升高; 当 pH 在 7.0~11.0 时, 其吸附容量逐渐降低。这是由于在酸性条件下, 羧基能够去质子化; 而在碱性条件下, 哌嗪环能够质子化。因此, CIP 分子以中性分子 (CIP^0)、阳离子 (CIP^+)、阴离子 (CIP^-) 和两性离子 (CIP^\pm) 的形态存在^[38-40]。由图 9 还可知, 在 $\text{pH} < 7.0$ 时, MMS 的表面电荷由正价态转变为负价态 (虚线为电荷由正变为负的分界线)。此外, 在酸性条件下, CIP^+ 和 CIP^\pm 是 CIP 最主要的存在形态 (图 8(c))。因此, CIP 吸附容量的增长可归因于 CIP^\pm 和 MMS 表面正/负电荷间的静电吸引作用。但是, 在 $7.0 < \text{pH} < 11.0$ 时, CIP^- 和 CIP^\pm 是 CIP 主要的存在形态 (图 8(c)), 因此, CIP 吸附容量的减少可能是由于 CIP^- 与 MMS 表面负电荷之间的静电排斥所引起的。

表5 MMS 与其他材料的吸附效果对比

Table 5 Comparison of the adsorption ability between MMS and other materials

吸附剂	吸附质	pH	平衡时间/h	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	来源
石墨烯-钛纳米管	ENR	5.0	5.0	13.40	[31]
多壁碳纳米管	PEF	7.0	2.0	45.16	[33]
纳米氧化石墨烯	CIP	6.5	0.5	2.22	[34]
改性NiFe ₂ O ₄ 中孔微球	ENR	5.0	1.0	1.71	[35]
改性NiFe ₂ O ₄ 中孔微球	CIP	5.0	1.0	1.72	[35]
改性MS-NiFe ₂ O ₄ 中孔微球	ENR	5.0	1.0	14.49	[35]
改性MS-NiFe ₂ O ₄ 中孔微球	CIP	5.0	1.0	14.45	[35]
改性磁性生物质炭	ENR	3.0	12.0	7.19	[36]
改性磁性生物质炭	PEF	3.0	12.0	6.94	[36]
改性磁性生物质炭	CIP	3.0	12.0	8.37	[36]
多巴胺改性磁性纳米材料	CIP	7.0	4.0	16.5	[37]
烷基改性磁性介孔硅	ENR	6.0	0.5	286.35	本研究
烷基改性磁性介孔硅	PEF	6.0	0.5	275.46	本研究
烷基改性磁性介孔硅	CIP	7.0	0.5	201.52	本研究

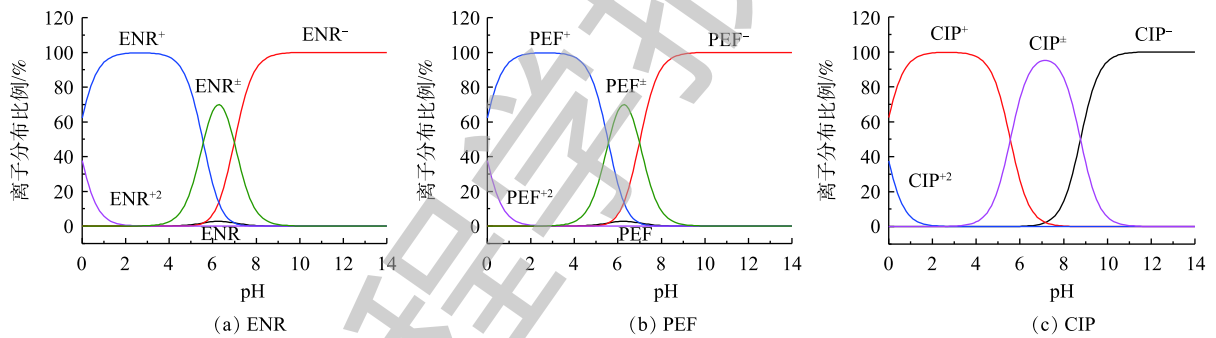


图8 FQs 的离子形态分布与 pH 的关系

Fig. 8 Species distribution of FQs as a function of pH

对于 ENR，当 pH 在 3.0~6.0 时，吸附容量逐渐增加；当 pH 在 6.0~11.0 时，吸附容量逐渐降低 (图 9)。同理，由于羧基和哌嗪环的质子化和去质子化，ENR 分子以中性分子 (ENR⁰)、阳离子 (ENR⁺)、阴离子 (ENR⁻) 和两性离子 (ENR[±]) 的形态存在 [41-42]。此外，当 pH < 6.0 时，ENR⁻ 和 ENR[±] 是 ENR 的主要存在形态 (图 8(a))。因此，由于 ENR[±] 和 MMS 表面正/负电荷间的静电作用，使得 ENR 的吸附容量增加。但是，当 6.0 < pH < 11.0 时，ENR⁻ 和 ENR[±] 是 ENR 主要的存在形态。因此，ENR 和 MMS 表面负电荷之间的静电排斥导致了 ENR 吸附容量的减少。

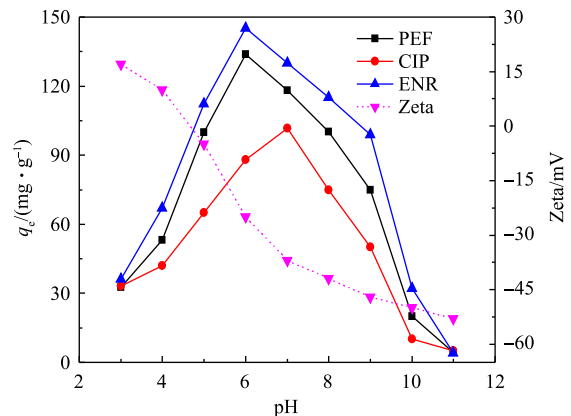


图9 pH 和 Zeta 电位对吸附的影响

Fig. 9 Effect of pH and Zeta potential on adsorption

2.5 腐殖酸对吸附的影响

腐殖酸普遍存在于水体中, 对有机污染物的吸附有很大影响。为了研究腐殖酸对 MMS 吸附 FQs 的影响, 通过改变腐殖酸的初始浓度 (5~30 mg·L⁻¹), 并在 pH 7.0 的条件下进行了批次实验, 结果如图 10 所示。MMS 对 FQs 的吸附能力随着腐殖酸浓度的增加而逐渐降低。这种现象是由于腐殖酸和 FQs 通过疏水性分配作用来竞争 MMS 上的疏水吸附位点引起的^[43-46], 故导致 FQs 去除率略有下降。此外, 与 ENR 和 PEF 相比, CIP 在吸附过程中受到腐殖酸的影响最小, 这主要是由于 CIP 的疏水性最弱。疏水性的腐殖酸对 FQs 的吸附有负面影响, 但是 MMS 在高浓度的腐殖酸情况下, 对 FQs 仍具有较高的吸附能力, 这表明 MMS 在吸附去除 FQs 时受腐殖酸影响较小。

2.6 离子强度对吸附的影响

大多数废水中均含有一定量的盐离子, 因此, 盐离子的存在会影响吸附过程^[47]。为了更好地研究离子强度对 FQs 吸附的影响, 在溶液中加入 NaCl(0~0.1 mol·L⁻¹) 并进行了一系列批次实验。如图 11 所示, 在离子强度由 0 增加到 0.1 mol·L⁻¹ 的过程中, FQs 的吸附容量逐渐随之增加, 这种现象可以用盐析效应和静电屏蔽效应来解释^[47-48]。首先, 在溶液中加入 NaCl 会降低 FQs 的溶解度, 这可以促进更多 FQs 分子向 MMS 表面扩散, 从而有利于吸附。另外, 静电屏蔽效应可能是吸附的另一个因素。由于离子强度的增加, 静电排斥力受到了屏蔽, 从而提高了吸附能力。因此, MMS 不会受到溶液中盐离子的不利影响。

2.7 脱附与再生

使用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液作为 ENR、PEF 和 CIP 的洗脱液, 进行了 5 个吸附/解吸循环, 用以研究 MMS 的稳定性和重复利用, 结果如图 12 所示。经过 5 个吸附/解吸循环后, ENR、PEF 和 CIP 的吸附容量随再生循环次数的增加而略有下降。但经过循环后, MMS 对 FQs 仍保持了至少 75% 的去除率, 这表明 MMS 在吸附/解吸过程中具有良好的稳定性。

3 结论

1) 相比于 UMS 和 FMS, MMS 对 3 种抗生素的吸附效果最好。对 ENR、PEF 和 CIP 的最大吸附

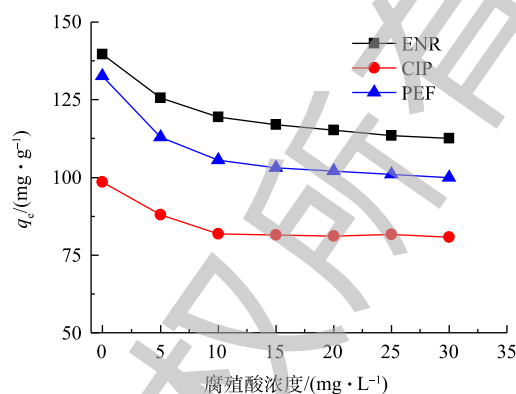


图 10 腐殖酸浓度对吸附的影响

Fig. 10 Effect of humic acid concentration on adsorption

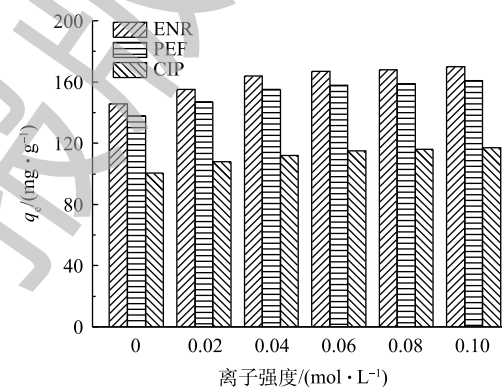


图 11 离子强度对吸附的影响

Fig. 11 Effect of ionic strength on adsorption

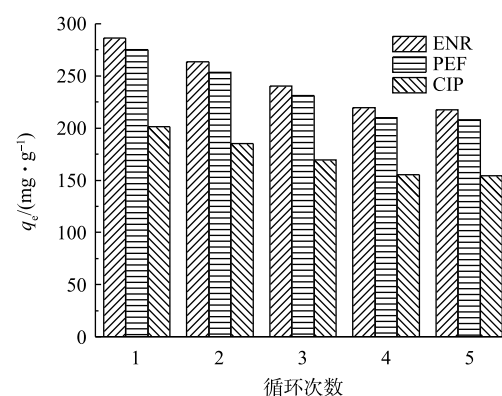


图 12 循环次数对吸附的影响

Fig. 12 Effect of recycling number on adsorption

容量分别为 286.35、275.46 和 201.52 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，且在 10 min 内可对 3 种抗生素均可达到 90% 以上的去除率。

2) 经过伪二级动力学方程拟合的 q_e 值为 99.70、140.75 和 149.21 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，与实验所得值 100.42、138.54 和 145.75 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 相近，且 $R^2 > 0.99$ ，这表明伪二级动力学方程能够较好地描述 MMS 对 3 种抗生素的吸附行为。

3) 用 Langmuir 吸附模型与 Freundlich 吸附模型对结果进行拟合表明，Langmuir 吸附模型拟合的 R^2 大于 Freundlich 吸附模型。因此，Langmuir 吸附模型能够更好地描述 MMS 对 3 种抗生素的等温吸附特性。

4) MMS 对 ENR、PEF 和 CIP 的最佳吸附 pH 约为 6.0 和 7.0，这有利于吸附剂在实际水体中的应用；腐殖酸对吸附产生的影响较小，且溶液中存在的盐离子在一定程度上能够有利于 FQs 的吸附。

5) MMS 吸附 3 种氟喹诺酮类抗生素的主要作用力包括静电吸引和疏水作用。同时，再生循环实验结果表明，MMS 对 FQs 的吸附具有很好的稳定性。

参 考 文 献

- [1] CARTER D L, DOCHERTY K M, GILL S A, et al. Antibiotic resistant bacteria are widespread in songbirds across rural and urban environments[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1234-1241.
- [2] HUANG P, GE C J, FENG D, et al. Effects of metal ions and pH on ofloxacin sorption to cassava residue-derived biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616-617: 1384-1391.
- [3] WANG L, QIANG Z M, LI Y G, et al. An insight into the removal of fluoroquinolones in activated sludge process: Sorption and biodegradation characteristics[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 56: 263-271.
- [4] 张延, 严晓菊, 孙越, 等. 中国抗生素滥用现状及其在环境中的分布情况[J]. *当代化工*, 2019, 48(11): 2660-2662.
- [5] 廖全山. 我国抗生素滥用现状、原因及对策综述[J]. *世界最新医学信息文摘*, 2016, 57(16): 41-42.
- [6] BU Q W, WANG B, HUANG J, et al. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 189-211.
- [7] 张海璇, 刘娟, 欧桦瑟. 紫外-过硫酸盐降解水中环丙沙星动力学和效果[J]. *水处理技术*, 2017, 43(5): 43-47.
- [8] 刘欣然, 李明雪, 张博, 等. 纤维素复合膜吸附处理盐酸环丙沙星[J]. *现代化工*, 2019, 39(6): 166-171.
- [9] AHMED M J, THEYDAN S K. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(1): 219-226.
- [10] YAO H, LU J, WU J, et al. Adsorption of fluoroquinolone antibiotics by wastewater sludge biochar: Role of the sludge source[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2013, 224(1): 1370-1378.

- [11] YU F, LI Y, HAN S, et al. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials[J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 365-385.
- [12] 王吻, 马秀兰, 顾芳宁, 等. 生物质炭及草炭吸附模拟废水中恩诺沙星特性的研究[J]. *中国抗生素杂志*, 2019, 44(7): 880-886.
- [13] WANG W, CHENG J D, JIN J, et al. Effect of humic acid on ciprofloxacin removal by magnetic multifunctional resins[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 30331.
- [14] TANG Y L, GUO H G, XIAO L, et al. Synthesis of reduced graphene oxide/magnetite composites and investigation of their adsorption performance of fluoroquinolone antibiotics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 424: 74-80.
- [15] WU G G, MA J P, LI J H, et al. Magnetic copper-based metal organic framework as an effective and recyclable adsorbent for removal of two fluoroquinolone antibiotics from aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 528: 360-371.
- [16] GIBSON L T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: Part B. Removal from aqueous solution[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(15): 5173-5182.
- [17] DIAGBOYA P N, OLU-OWOLABI B I, ADEBOWALE K O. Microscale scavenging of pentachlorophenol in water using amine and tripolyphosphate-grafted SBA-15 silica: Batch and modeling studies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 146: 42-49.
- [18] KIM Y, LEE B, CHOO K, et al. Selective adsorption of bisphenol A by organic-inorganic hybrid mesoporous silicas[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 138(1/2/3): 184-190.
- [19] WALCARIUS A, MERCIER L. Mesoporous organosilica adsorbents: Nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(22): 4478-4511.
- [20] GAO J S, ZHANG X Y, XU S T, et al. Clickable SBA-15 to screen functional groups for adsorption of antibiotics[J]. *Chemistry*, 2014, 9(3): 908-914.
- [21] LI Z B, HUANG D N, FU C, et al. Preparation of magnetic core mesoporous shell microspheres with C18-modified interior pore-walls for fast extraction and analysis of phthalates in water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(37): 6232-6239.

- [22] KONG A, WANG P, ZHANG H Q, et al. One-pot fabrication of magnetically recoverable acid nanocatalyst, heteropolyacids/chitosan/Fe₃O₄, and its catalytic performance[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 417-418: 183-189.
- [23] CIRIMINNA R, SCIORTINO M, Alonzo G, et al. From molecules to systems: Sol-gel microencapsulation in silica-based materials[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(2): 765-789.
- [24] BOUKOUSSA B, ZEGHADA S, ABABSA G B, et al. Catalytic behavior of surfactant-containing-MCM-41 mesoporous materials for cycloaddition of 4-nitrophenyl azide[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 489: 131-139.
- [25] ZHANG X L, ZENG T, WANG S H, et al. One-pot synthesis of C18-functionalized core-shell magnetic mesoporous silica composite as efficient sorbent for organic dye[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 448: 189-196.
- [26] ZHU L F, ZHU R L. Surface structure of CTMA⁺ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 320(1/2/3): 19-24.
- [27] HAN S H, XU J, HOU W G, et al. Synthesis of high-quality MCM-48 mesoporous silica using gemini surfactant dimethylene-1, 2-bis (dodecyl dimethylammonium bromide)[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(39): 15043-15048.
- [28] LIU A M, HIDAJAT K, KAWI S, et al. A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions[J]. *Chemical Communications*, 2000, 13: 1145-1146.
- [29] NIU D, MA Z, LI Y S, et al. Synthesis of core-shell structured dual-mesoporous silica spheres with tunable pore size and controllable shell thickness[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(43): 15144-15147.
- [30] XIA X R, MONTEIRO-RIVIERE N A, MATHUR S, et al. Mapping the surface adsorption forces of nanomaterials in biological systems[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 9074-9081.
- [31] ANIRUDHAN T S, SHAINY F, CHRISTA J. Synthesis and characterization of polyacrylic acid-grafted-carboxylic graphene/titanium nanotube composite for the effective removal of enrofloxacin from aqueous solutions: Adsorption and photocatalytic degradation studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324(Pt B): 117-130.
- [32] 桂洪杰, 周亮, 马婧, 等. 不同吸附模型分析天然有机物的吸附特征[J]. *化学工程师*, 2019, 33(5): 85-90.
- [33] CHEN B L, ZHU L Z, ZHU J X, et al. Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6093-6100.
- [34] ALICANOGLU P, SPONZA D T. Removal of ciprofloxacin antibiotic with nano graphene oxide magnetite composite: Comparison of adsorption and photooxidation processes[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 63: 293-307.

- [35] LIU X Y, LIU M Y, ZHANG L. Co-adsorption and sequential adsorption of the co-existence four heavy metal ions and three fluoroquinolones on the functionalized ferromagnetic 3D NiFe₂O₄ porous hollow microsphere[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 511: 135-144.
- [36] LI R N, WANG Z W, ZHAO X T, et al. Magnetic biochar-based manganese oxide composite for enhanced fluoroquinolone antibiotic removal from water[J]. *Environment Science and Pollution Research*, 2018, 25: 1136-1148.
- [37] MALIK R, GOYAL A, YADAV S, et al. Functionalized magnetic nanomaterials for rapid and effective adsorptive removal of fluoroquinolones: Comprehensive experimental cum computational investigations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 621-634.
- [38] LI H B, ZHANG D, HAN X Z, et al. Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics[J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 150-155.
- [39] GU C, KARTHIKEYAN K G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9166-9173.
- [40] YAN W, HU S, JING C Y. Enrofloxacin sorption on smectite clays: Effects of pH, cations, and humic acid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 372(1): 141-147.
- [41] YAN W, ZHANG J F, JING C Y. Adsorption of Enrofloxacin on montmorillonite: Two-dimensional correlation ATR/FTIR spectroscopy study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 390(1): 196-203.
- [42] ZHOU Q X, OUYANG S, AO Z, et al. Integrating biolayer interferometry, atomic force microscopy, and density functional theory calculation studies on the affinity between humic acid fractions and graphene oxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3773-3781.
- [43] YAO N, LI C, YU J Y, et al. Insight into adsorption of combined antibiotic-heavy metal contaminants on graphene oxide in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 236: 116278.
- [44] TONG X, LI Y X, ZHANG F S, et al. Adsorption of 17 β -estradiol onto humic-mineral complexes and effects of temperature, pH, and bisphenol A on the adsorption process[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 112924.
- [45] AÇIŞLI Ö, KARACA S, GÜRSES A. Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 142: 90-99.
- [46] YANG C, WU S C, CHENG J H, et al. Indium-based metal-organic framework/graphite oxide composite as an efficient

adsorbent in the adsorption of rhodamine B from aqueous solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 687: 804-812.

[47] ERSAN G, APUL O G, PERREAULT F, et al. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review[J].

Water Research, 2017, 126: 385-398.

[48] PENG X M, HU F P, ZHANG T, et al. Amine-functionalized magnetic bamboo-based activated carbon adsorptive removal of

ciprofloxacin and norfloxacin: A batch and fixed-bed column study[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 924-934.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Fabrication of alkyl-functionalized magnetic mesoporous silica and its adsorption of fluoroquinolone antibiotics

WANG Qi^{1,2}, HU Bibo^{1,*}, YANG Chun¹, LI Rui¹, ZHANG Shuang¹

1. School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China

2. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China

*Corresponding author, E-mail: b.hu@cqu.edu.cn

Abstract In order to improve the adsorption performance of mesoporous silicon materials to antibiotics and simplify the material synthesis steps, the functionalized mesoporous silica (FMS) and core-shell magnetic functionalized mesoporous silica (MMS) were synthesized from unfunctionalized mesoporous silica (UMS) by one-pot reaction, and their adsorption performance on enrofloxacin (ENR), pefloxacin (PEF) and ciprofloxacin (CIP), three fluoroquinolone antibiotics (FQs), were systematically investigated. Results based on batch experiments indicated that the adsorption capacities of the functionalized materials were five times higher than that of UMS, and the functionalized materials had higher adsorption capacities and efficiencies for FQs, the maximum adsorption capacities toward CIP, PEF and ENR were 201.52, 275.46 and 286.35 mg·g⁻¹, respectively, above 90% removal efficiencies occurred within 10 min. It was also found that MMS had the maximum adsorption capacity at neutral pHs and maintained high adsorption capacity at the high humic acid concentration. The regeneration experiment indicated that MMS had good stability and easy-separation from aquatic matrix. Further analysis showed that electrostatic interaction and hydrophobic interaction were the main driving forces for FQ removal by MMS, which enabled MMS to possess an excellent adsorption toward FQ. The study provides a reference for the adsorption and removal of antibiotics in sewage.

Keywords fluoroquinolone antibiotics; magnetic mesoporous silica; organic modification; one-pot reaction; adsorption kinetics