

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.23.019

氨基改性磁性介孔硅对磺胺类抗生素的吸附研究

阳春, 王瀚, 王琦, 胡碧波
(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

摘要: 为了提高介孔硅材料的吸附性能,通过分析磺胺类抗生素(SAs)理化特性对介孔硅材料的有机功能化改性进行指导,制备了氨基改性磁性介孔硅(AMS),并系统研究了AMS对磺胺类抗生素的吸附效能。与常见吸附材料相比,AMS对磺胺类抗生素具有更高的吸附容量和吸附效率,其对磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺对甲氧嘧啶(SMD)和磺胺甲恶唑(SMZ)的最大吸附容量分别为272.39、228.44和300.14 mg/g,吸附过程遵循伪二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型,10 min内对上述3种抗生素的去除率均可以达到90%以上。当pH为8时,AMS能达到最大吸附容量,且该吸附容量与溶液的离子强度呈负相关关系。回收的AMS稳定性较好,且易于从溶液中分离出来。AMS对SDZ、SMD和SMZ的吸附主要通过静电作用和氢键。

关键词: 磁性介孔硅; 氨基改性; 磺胺类抗生素; 吸附

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)23-0123-06

Amino-modified Magnetic Mesoporous Silica for Adsorption of Sulfonamide Antibiotics

YANG Chun, WANG Han, WANG Qi, HU Bi-bo

(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: To improve the adsorption performance of mesoporous silicon materials, the physicochemical properties of sulfonamide antibiotics (SAs) were analyzed to guide the organic functional modification of mesoporous silicon materials, and amino-modified magnetic mesoporous silica (AMS) was prepared to systematically investigate its performance for sulfonamide antibiotics adsorption. Compared with common adsorbents, AMS showed higher adsorption capacity and efficiency for SAs, and its maximum adsorption capacities for sulfadiazine (SDZ), sulfamethoxine (SMD) and sulfamethoxazole (SMZ) were 272.39 mg/g, 228.44 mg/g and 300.14 mg/g, respectively. The adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm, and the removal rates of the above three antibiotics reached more than 90% within 10 min. When pH was 8, AMS reached the maximum adsorption capacity, and the adsorption capacity was negatively correlated with the ionic strength of the solution. The recovered AMS was stable and easy to be separated from the solution. The adsorption of SDZ, SMD and SMZ by AMS was mainly achieved through electrostatic attraction and hydrogen bonding.

Key words: magnetic mesoporous silica; amino modification; sulfonamide antibiotics; adsorption

抗生素能够对微生物代谢产生抑制作用^[1],除了用于人类临床治疗外,还被广泛用于治疗动物

疾病和调节植物生长等。抗生素可以分为氟喹诺酮类、磺胺类、四环素类和大环内酯类,在我国水体中

磺胺类和氟喹诺酮类抗生素含量最多^[2]。磺胺类抗生素(SAs)与其他药物相比,具有降解速率慢、亲水性强和挥发性低等特点,还能够随人类和动物的排泄物进入土壤和水环境,并且通过不断累积对生态环境和人体健康产生不利影响。目前主要采用物理法、化学法、物化法和生物法等去除污(废)水中的抗生素^[3],其中,吸附法因技术成熟可靠、适用于低浓度污染物去除和运行管理简便等优势一直受到广泛关注^[4]。

介孔硅材料作为水处理过程中的吸附剂被广泛用于去除水环境中的无机阳离子、有机阴离子、农药和染料等多种有害物质。由于介孔材料具有较大的比表面积、较窄的孔径分布、独特的微观结构、表面硅羟基可修饰性等优点,可以结合抗生素类目标污染物的理化特性,进行吸附剂的有机改性,从而提升介孔吸附材料对抗生素类污染物的吸附效果^[5]。但是传统的介孔硅材料也存在不易分离回收等缺点。

笔者通过分析磺胺类抗生素理化特性来指导介孔硅材料的有机功能化改性,成功制备了氨基改性的磁性介孔硅材料(AMS)。AMS可实现磁场分离,并获得了磺胺类抗生素更好的吸附效能,这为水环境中抗生素的有效去除提供了一种新型吸附剂。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、四水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铵(NH_4NO_3)、二十二烷基三甲基氯化铵($\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$)、氢氧化钠(NaOH)、正硅酸乙酯(TEOS)、十二烷基三乙氧基硅烷($\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Si}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)等药剂均为分析纯,去离子水通过纯水仪自制。

1.2 AMS的制备

采用改进的“一步法”对介孔硅改性和赋磁^[6-7]。首先配制200 mL去离子水和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的混合溶液A(体积比为1:3),以及200 mL NH_4NO_3 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的混合液B(体积比为1:3)备用。向溶液A中加入 $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$ (0.5 g)和 NaOH (0.2 g),在85℃条件下不断通入氮气并持续搅拌1 h,然后再加入10.0 mL $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液并继续搅拌1 h。室温下静置混合溶液,待温度降为60℃时再

加入80 mL的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,使混合溶液处于溶胶-凝胶状态。混合溶液经超声处理30 min后,加入TEOS(0.8 mL)和 $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Si}$ (1.0 mL)持续搅拌1 h,待冷却至室温后,利用外加磁场进行固液分离获得沉淀物。将沉淀物放入溶液B混合均匀后过滤收集固体,再用去离子水和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 交替洗涤至中性,最后在60℃的真空干燥箱中干燥12 h,制得呈现灰色的AMS。

1.3 材料的表征

采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)分析样品的形貌和微观结构;采用X射线衍射仪(XRD)分析介孔硅材料表面的晶型;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分析样品的化学组成;采用氮气吸附-脱附仪分析材料的氮气吸附-脱附曲线,并通过BET模型计算材料的孔容、孔径和比表面积;通过Zeta电位分析仪测定不同pH下合成样品的Zeta电位。

1.4 吸附动力学和吸附等温线实验

采用序批式实验分析抗生素的吸附动力学和等温线。将磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺对甲氧嘧啶(SMD)和磺胺甲恶唑(SMZ)标准品粉末溶于去离子水中,配制成500 mg/L的储备液,在低温避光条件下储存。

取储备液稀释至10 mg/L,用HCl和NaOH调节溶液pH至中性作为工作液。取30 mL工作液加入到50 mL的棕色试剂瓶中与1.5 mg的AMS混合,置于温度为25℃、转速为180 r/min的摇床中反应。一定时间后取样,并用孔径为0.45 μm 的PES滤膜过滤水样,滤液中的抗生素采用高效液相色谱-紫外光检测仪(HPLC-UV)进行定量分析。

1.5 pH和离子强度影响实验

采用不同浓度的NaCl(0~0.1 mg/L)改变抗生素溶液的离子强度,采用0.1 mol/L的NaOH溶液和HCl溶液调节pH(3~11)。实验前后,对照组的抗生素浓度不变,这排除了其他外界条件产生的干扰。

2 结果与讨论

2.1 材料表征结果

AMS的红外光谱如图1所示。可以看出,位于587、1 079、1 631/801和3 480 cm^{-1} 处的吸收峰分别由Fe—O—Fe、Si—O—Si、Si—OH和O—H官能团振动伸缩导致^[8],在1 483 cm^{-1} 处出现的新吸收峰是由

于 -NH_2 伸缩振动引起的^[9],这表明氨基已成功负载到AMS上。

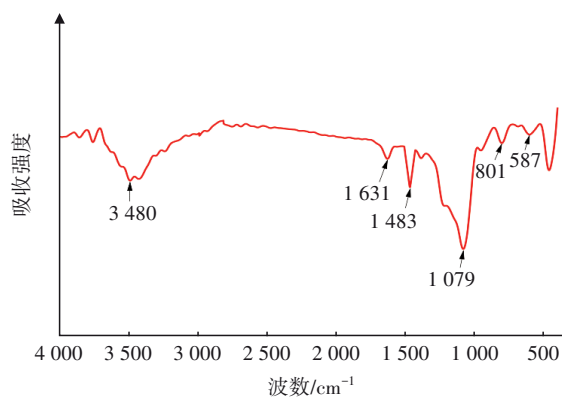


图1 AMS的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectrum of AMS

吸附剂的氮气吸附-脱附等温线呈IV型曲线,如图2(a)所示,显示出了其介孔特性^[10]。孔径分布表明,合成材料的平均孔径约为2.50 nm,且分布范围狭窄,如图2(b)所示。BET分析显示,AMS的孔道总体积和比表面积分别为1.25 cm^3/g 和980.15 m^2/g ,孔尺寸范围为1.80~5.64 nm。

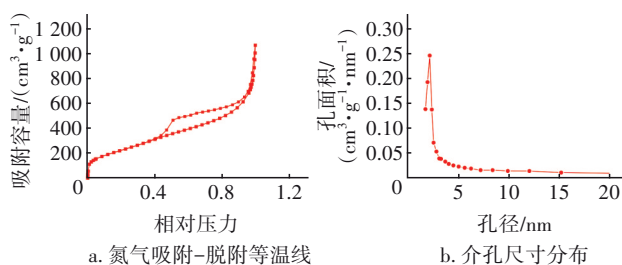


图2 AMS的氮气吸附-脱附等温线和介孔尺寸分布

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms and mesopore size distribution of AMS

AMS的微观形貌如图3所示。可见,AMS呈现为较均匀的球形。

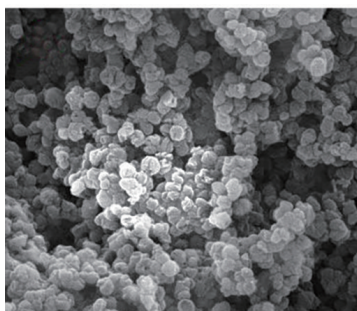
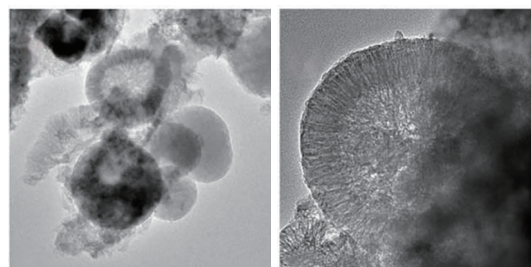


图3 AMS的SEM照片

Fig.3 SEM photo of AMS

图4为AMS的TEM照片。可知,磁核直径约为100 nm,灰色介孔的核-壳结构厚度约为50 nm,纳米微球的孔道垂直于二氧化硅壳表面,且在高放大倍率下表现出高介观秩序,这与其他研究所报道的结果一致^[11]。



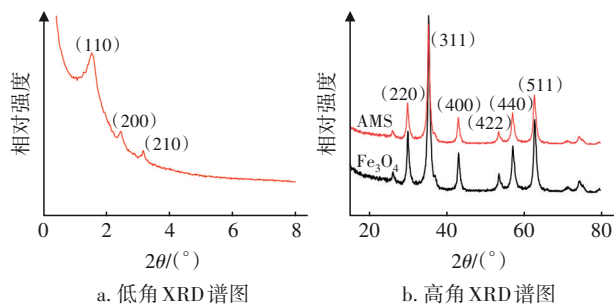
a. 磁核

b. 核-壳结构

图4 AMS的TEM照片

Fig.4 TEM photo of AMS

图5为AMS的低角和高角XRD谱图。可知,AMS的低角XRD谱图存在(110)、(200)和(210)的特征衍射峰,这是典型的介孔材料谱图,说明材料模板介孔已形成且短程介观有序。AMS的高角XRD谱图中,材料在(220)、(311)、(400)、(422)、(440)和(511)的特征峰与 Fe_3O_4 表征谱图位置相同,表明磁性介孔材料已成功合成,使得AMS既具有介孔材料高效吸附的性能,又有利于磁分离。



a. 低角XRD谱图

b. 高角XRD谱图

图5 AMS的低角和高角XRD谱图

Fig.5 XRD patterns of low-angle and high-angle of AMS

2.2 吸附动力学

AMS对SDZ、SMD和SMZ的吸附动力学曲线如图6所示。可以看出,10 min之内,系统就达到了吸附平衡,并且伪二级模型($R^2=0.993\sim0.997$)比伪一级模型($R^2=0.954\sim0.979$)具有更好的拟合度。吸附达到平衡时,SMD、SDZ和SMZ的饱和吸附容量分别为115.12、125.22和140.36 mg/g ,与实验值接近,因而AMS对上述三种抗生素的吸附主要是物理吸附^[12]。

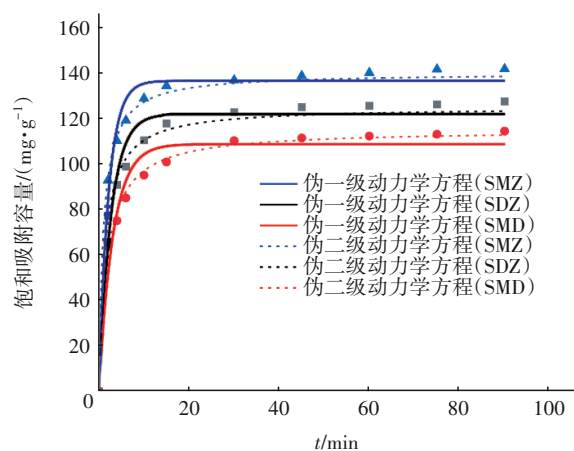


图6 AMS对SMZ、SDZ和SMD的吸附动力学曲线

Fig.6 Adsorption kinetics curves of SMZ, SDZ and SMD by AMS

2.3 吸附等温线

采用Langmuir和Freundlich模型对实验数据进行拟合,结果如图7所示。从图7可知,Langmuir模型比Freundlich模型能更好地拟合AMS对SDZ、SMD、SMZ三种磺胺类抗生素的吸附(R^2 分别为0.997、0.995和0.997),这表明吸附以单层吸附为主^[13]。低浓度时,磺胺类抗生素会迅速占据AMS表面的活性位点;高浓度时,因位点快速趋于饱和使得吸附作用明显降低。根据Langmuir等温吸附方程式得到AMS对SDZ、SMD和SMZ的饱和吸附容量分别为272.39、228.44和300.14 mg/g,高于其他已报道的吸附剂^[14-17]。此外,AMS对3种抗生素的吸附能力大小顺序为SMZ>SDZ>SMD,这与材料通过氨基改性增加了AMS表面正电荷数进而对带有负电荷的SAs具有更强的吸附亲和力有关。

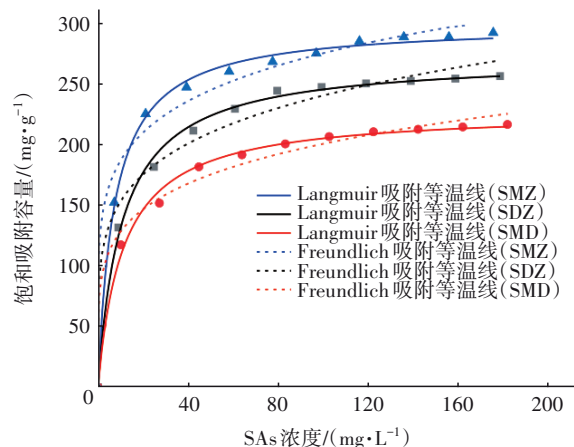


图7 AMS对SMZ、SDZ和SMD的吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherm curves of SMZ, SDZ and SMD by AMS

2.4 pH对吸附的影响

AMS的表面电荷分布和SAs分子的化学形态受pH影响,进而影响吸附效果。强酸性条件下,SMZ分子以SMZ⁰或SMZ⁺形式存在(见图8),且AMS表面带负电荷;碱性条件下,以SMZ⁻形式存在。酸性条件下,与苯环相连的N原子能够去质子化;而在碱性条件下,磺胺基团上的N原子能够进行质子化^[17],因此SMZ吸附容量变化有可能是由正、负电荷之间的静电吸引或排斥作用造成的^[18]。另外,SDZ和SMD的吸附过程与SMZ类似。

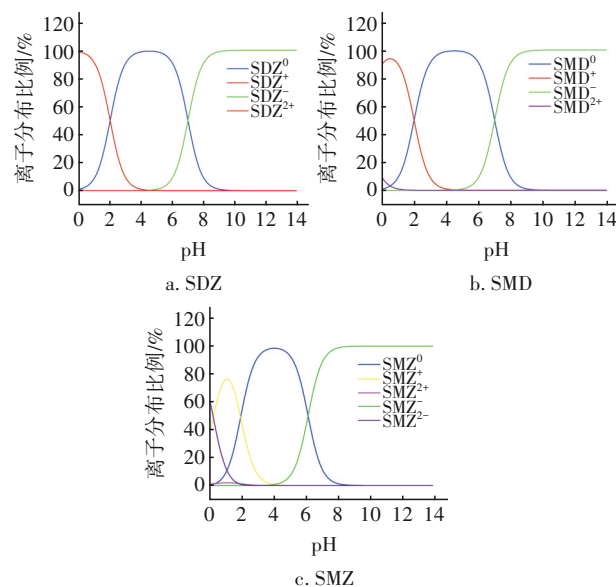


图8 SDZ、SMD和SMZ的离子形态分布与pH的关系

Fig.8 Relationship between SDZ, SMD and SMZ ion species distribution and pH

pH对AMS吸附3种SAs的影响如图9所示。

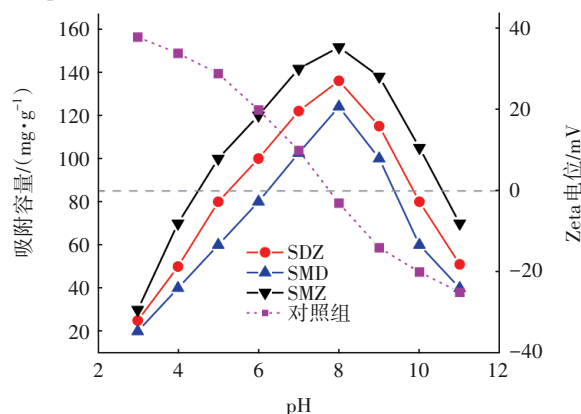


图9 pH和Zeta电位对吸附的影响

Fig.9 Effect of pH and Zeta potential on adsorption

由图9可以看出,吸附容量表现为先升高后降低的规律,当pH为8时AMS对3种SAs的吸附均能

够达到最大吸附容量。

2.5 离子强度对吸附的影响

含抗生素的废水会因为“盐析”效应对吸附过程产生影响,而且盐离子的竞争作用也会削弱静电吸附从而影响反应过程^[19]。离子强度对 AMS 吸附 SAs 的影响如图 10 所示。

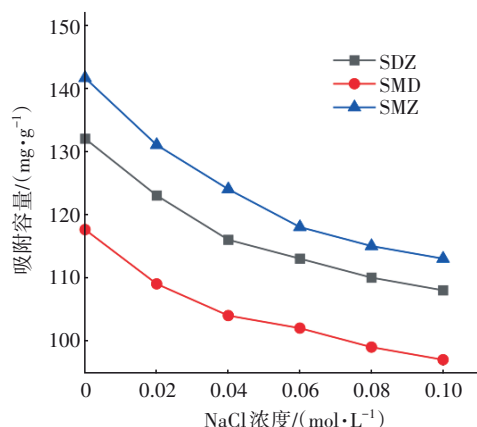


图 10 离子强度对吸附的影响

Fig.10 Effect of ionic strength on adsorption

由图 10 可以看出,NaCl 浓度(0~0.10 mol/L)与 3 种 SAs 溶液的吸附容量呈负相关。当 NaCl 浓度由 0 增至 0.10 mol/L 时,对 SDZ、SMD、SMZ 的吸附容量分别从 132.8、117.6 和 141.8 mg/g 减少至 108.3、97.5 和 113.4 mg/g。这一现象可能是因为目标污染物与共存离子竞争吸附位点所致^[20],在溶液中加入 NaCl 使得带负电荷的 Cl⁻ 浓度升高,而 AMS 表面带有大量正电荷,因此 Cl⁻ 和 SAs 中质子化的 SDZ⁻、SMD⁻ 和 SMZ⁻ 竞争表面吸附位点,从而造成 AMS 对 3 种磺胺类抗生素的吸附容量下降。虽然吸附容量降低,但实验结果仍显示出 AMS 对 3 种 SAs 具备较好的吸附能力。

2.6 脱附与再生

吸附材料的稳定性和重复利用性是其能否广泛应用的重要因素。采用甲醇-氢氧化钠溶液(1 mol/L,甲醇与氢氧化钠的体积比为 4:1)作为 SMZ、SDZ 和 SMD 的洗脱液进行脱附与再生实验,循环次数对吸附的影响如图 11 所示。可以看出,经 5 次吸附/脱附循环后,观测到 AMS 对 3 种 SAs 的吸附容量变化较小,从 286.3、275.5 和 201.5 mg/g 分别降低至 217.6、207.9 和 154.2 mg/g,仍保持了较高的去除率,显示出 AMS 在吸附/脱附过程中具有良好的稳定性。

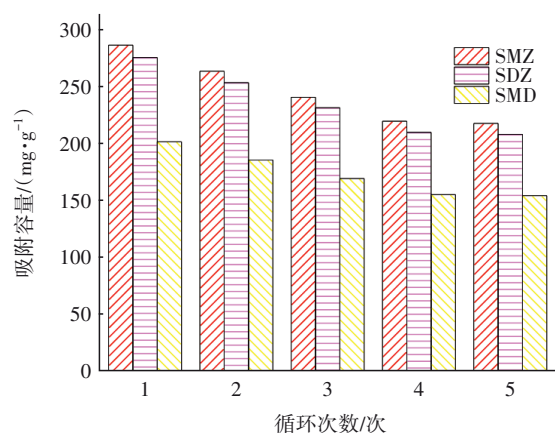


图 11 循环次数对吸附的影响

Fig.11 Effect of cycle numbers on adsorption

3 结论

pH 和离子浓度对吸附容量影响显著,AMS 对 SDZ、SMD 和 SMZ 的最佳吸附 pH 均为 8,吸附容量与离子强度呈负相关。AMS 对 3 种 SAs 的吸附过程均符合伪二级动力学模型,且主要是物理吸附过程。同时,吸附过程符合 Langmuir 模型,表明反应以单层吸附的方式发生在吸附剂表面。吸附的主要机理为静电作用和氢键。

参考文献:

- [1] CHEN G L, LIU X, TARTAKEVOSKY D, *et al.* Risk assessment of three fluoroquinolone antibiotics in the groundwater recharge system [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 133: 18–24.
- [2] 章强,辛琦,朱静敏,等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J]. *环境化学*, 2014, 33(7): 1075–1083.
ZHANG Qiang, XIN Qi, ZHU Jingmin, *et al.* The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33 (7): 1075–1083 (in Chinese).
- [3] 程宪伟,梁银秀,于翔霏,等. 水体中抗生素污染及其处理技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40 (S1): 125–132.
CHENG Xianwei, LIANG Yinxu, YU Xiangfei, *et al.* The contamination and treatment technologies for antibiotics in water: a review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40 (S1): 125–132 (in Chinese).
- [4] RAJAPAKSHA A U, VITHANAGE M, ZHANG M,

- et al.* Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166:303–308.
- [5] 王琳,邓慧萍,戚霁. 改性介孔材料在水处理中的应用研究进展[J]. *材料导报*, 2013, 27(4): 139–143.
WANG Lin, DENG Huiping, QI Ji. Research progress on applications functionalized mesoporous materials in water treatment [J]. *Materials Review*, 2013, 27(4): 139–143 (in Chinese).
- [6] SAROYAN H S, GIANNAKOUDAKIS D A, SARAFIDIS C S, *et al.* Effective impregnation for the preparation of magnetic mesoporous carbon: application to dye adsorption[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017, 92(8): 1899–1911.
- [7] KONG A G, 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.
- [8] 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.
- [9] SODIPO B K, AZIZ A A. One minute synthesis of amino-silane functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles by sonochemical method [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 40: 837–840.
- [10] 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: 117–130.
- [11] NIU D, MA Z, LI Y, *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.
- [12] ZHANG R Y, ZHENG X X, CHEN B H, *et al.* Enhanced adsorption of sulfamethoxazole from aqueous solution by Fe-impregnated graphited biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256: 120662.
- [13] 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.
GUI Hongjie, ZHOU Liang, MA Qiang, *et al.* Analysis of adsorption characteristics on natural organic matter by different adsorption models [J]. *Chemical Engineer*, 2019, 33(5):85–90(in Chinese).
- [14] LIU X H, LIU Y, LU S Y, *et al.* Performance and mechanism into TiO₂/zeolite composites for sulfadiazine adsorption and photodegradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 131–147.
- [15] WANG H Y, WANG S J, JIANG J Q, *et al.* Removal of sulfadiazine by ferrate (VI) oxidation and montmorillonite adsorption: synergistic effect and degradation pathways [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7: 103225.
- [16] XIA T J, YAN N, LI S L, *et al.* Adsorption of tylosin and sulfamethazine by carbon nanotubes and titanium dioxide nanoparticles: pH-dependent mechanisms [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2019, 581: 123851.
- [17] NDAGIJIMANA P, LIU X J, YU G W, *et al.* Synthesis of a novel core-shell-structure activated carbon material and its application in sulfamethoxazole adsorption [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2019, 368: 602–612.
- [18] GAO J S, LU Y, ZHANG X Y, *et al.* Elucidating the electrostatic interaction of sulfonic acid functionalized SBA-15 for ciprofloxacin adsorption [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349: 224–229.
- [19] 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.
- [20] 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.

作者简介:阳春(1975–),男,四川简阳人,博士,教授,研究方向为污水处理理论与技术。

E-mail:c.yang@cqu.edu.cn

收稿日期:2021-06-02

修回日期:2021-09-11

(编辑:任莹莹)