

环丙沙星调控制备 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 及吸附机制研究

周俊¹, 方继敏², 方銖², 廖鑫²

(1. 湖北跃楚环境技术有限公司, 湖北十堰 442000; 2. 武汉理工大学, 湖北武汉 430070)

[摘要] 采用环丙沙星(CIP)生物矿化调控制备 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 吸附剂, 研究所制备吸附剂的形貌与微结构变化及对 CIP 的吸附作用机制。在浸渍法制备 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的过程中, 采用不同浓度的 CIP 调控 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的形貌与微结构。结果表明, 采用 0.1 mg/L CIP 调控制备的吸附剂表面活性位密度(N_t)由 6.68×10^{-4} mol/g 增加到 7.48×10^{-4} mol/g, 平衡吸附量由 8.60 mg/g 增加到 9.30 mg/g。pH=7.0 时平衡吸附量最大, 此时 CIP 98% 以分子形态存在、吸附剂表面形态 98% 为 $\equiv\text{AlOH}$ 。从两者之间的分子形态作用结合傅氏转换红外线光谱 (FTIR) 分析, 推测吸附作用机制是 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 表面的 $\equiv\text{AlOH}$ 与 CIP 中性分子之间以表面络合和金属离子配位作用为主。

[关键词] 环丙沙星; 调控制备; γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; 吸附机制

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0085-07

Preparation of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ controlled by ciprofloxacin and study on its adsorption mechanism

ZHOU Jun¹, FANG Jimin², FANG Shu², LIAO Xin²

(1. Hubei Yuechu Environment Technology Co., Ltd., Shiyan 442000, China;

2. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ adsorbent was prepared by biomineralization regulating ciprofloxacin, whose morphology and microstructure were characterized and its absorption mechanism to CIP was investigated. During the preparation of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ by impregnation method, different concentrations of CIP were used to control the morphology and microstructure of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. The results showed that with 0.1 mg/L of ciprofloxacin, the surface active site density N_t of the adsorbent increased from 6.68×10^{-4} mol/g to 7.48×10^{-4} mol/g, while the equilibrium adsorption amount increased from 8.60 mg/g to 9.30 mg/g. The adsorption reached the maximum value at pH=7.0, 98% of ciprofloxacin exists in molecular form and 98% of the adsorbent surface is in $\equiv\text{AlOH}$ form. From the molecular morphology interaction and the FTIR analysis, it was speculated that the main adsorption mechanism was the surface complexation and metal ion coordination between $\equiv\text{AlOH}$ on the surface of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and CIP neutral molecules.

Key words: ciprofloxacin; controlled preparation; γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; adsorption mechanism

环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)具有广谱、高效和低毒的优点, 被广泛用于人畜疾病的治疗和预防, 由于其在生物体内不能被完全代谢, 大部分都以原分子或活性代谢产物分子形态被排泄到水体中, 进入环境后痕量级浓度的 CIP 对水环境的生物安全存在一定的隐患^[1-2]。因此研究 CIP 在水环境中与水中颗粒物的相互吸附作用对于了解 CIP 在水环境中的迁移与归趋具有理论与实际意义^[3-4]。笔者采用 CIP

生物矿化调控制备 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 吸附材料, 以 CIP 作为有机模板物通过有机和无机物离子在界面处的相互作用, 从分子水平控制 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 形貌与微结构的生长, 从而使所制备的材料具有分级结构和相应组装方式, 在去除 CIP 后具有模板物的型腔、空间取向和价键匹配, 以获得模板物的优良性能^[5-6]。研究两者之间的生物矿化对形貌与微结构的调控, 分析所制备吸附剂对模板物的吸附作用机制。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(41372054, 51272189, 2013020702011350); 联合国全球环境基金(20191h0351); 武汉市科技局 2019 科研计划

1 材料与方法

1.1 实验原料和装置

试剂:氨水、无水乙醇,天津市天力化学试剂有限公司,九水硝酸铝、CIP、聚乙二醇-6000,上海麦克林生化科技有限公司,以上试剂均为化学纯。

仪器及设备:BS224 S型电子天平,德国赛多利斯;DF-101S型水浴锅,河南予华仪器有限责任公司;500 mL石墨坩埚,青岛宝丰石墨制品有限公司;85-1型磁力搅拌器,江苏金怡仪器有限公司;DHG-9030A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵;SX2-10-12型马弗炉,上海力辰仪器科技有限公司;ST20型pH计,美国奥豪斯;D8 AdvanceX型射线衍射仪,德国布鲁克AXS公司;Zeiss Ultra Plus型场发射扫描电子显微镜,德国蔡司;Nicolet6700型傅立叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔;ASAP2460型全自动比表面积及孔隙度分析仪,美国麦克。

1.2 实验方法

1.2.1 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的制备

本实验采用浸渍法制备 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$,具体制备方法:(1)分别称取0、0.2、0.6、0.8 mol/L的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液各50 mL置于4个烧杯中,向溶液中逐滴加入4.5 mol/L的氨水至溶液pH=9,滴加过程中保持水浴加热,维持反应温度约为50℃,同时剧烈搅拌;(2)pH调整完毕后加入适量的PEG-6000和自制的 SiO_2 ,继续剧烈搅拌约2 h,抽滤后用无水乙醇和纯水交替洗涤至溶液约为中性;(3)洗涤后的固体置于烘箱中80℃烘干。随后移入马弗炉中煅烧5 h,煅烧温度为800℃,所得粉末即为 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$;(4)根据 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的浸渍浓度,分别命名为 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0、 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.2、 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.6、 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.8。

1.2.2 CIP调控 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的制备

CIP调控 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 制备过程:(1)分别取0.1、0.3、0.5 mg/L的CIP溶液各20 mL置于3个烧杯中,加入适量的 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.6样品,使用集热式恒温加热磁力搅拌器搅拌2 h后静置24 h;(2)将浸渍好的样品抽滤后用纯水和无水乙醇交替洗涤,80℃干燥2 h;(3)将干燥后的样品置于马弗炉中在

350℃的条件下焙烧2 h,确保样品中的CIP被脱除^[5-7];(4)焙烧后的样品依据CIP的添加量分别命名为 CIP/γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -1、 CIP/γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -3、 CIP/γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -5。

1.3 分析方法

1.3.1 XRD 表征

X射线衍射仪采用德国布鲁克AXS公司的D8 Advance,其额定输出功率为3 kW,2 θ 转动范围为10°~168°,测角仪半径 ≥ 200 mm,角度重现性为0.001°。通过对材料进行X射线衍射,可以分析其衍射图谱,获得材料的成分、材料内部原子、分子的结构或形态等信息,主要用于确定晶体结构。其中晶体结构导致入射X射线束衍射到许多特定方向。通过测量这些衍射光束的角度和强度,可以生成晶体内部电子密度的三维图像。根据电子密度,可以确定晶体中原子的平均位置,以及其化学键和各种其他信息。

1.3.2 FESEM 表征

场发射扫描电子显微镜是利用聚焦电子束与样品表面作用产生的二次电子、背散射电子等物理信号得到表面形貌图像以及样品相关信息。该电镜适用于分析和观察样品表面及近表面形貌及结构。本实验使用德国蔡司生产的Zeiss Ultra Plus电子显微镜,其二次电子分辨率为1.0 nm(15 kV)/1.2 nm(1 kV),能谱在Mn K α 处的分辨率优于127 eV,电镜放大倍数为12~1 000 000倍,分析元素范围为4Be~94Pu。

1.3.3 BET 表征

全自动比表面积及孔隙度分析仪用于粉体和颗粒材料比表面积、孔径和真密度的检测分析,广泛适用于高校及科研院所的材料研究和粉体材料生产企业产品的质量监控。本实验使用美国麦克公司的ASAP 2460型多站式全自动比表面积和孔隙分析仪。其点分辨率为0.38 nm,线分辨率为0.2 nm,扫描透射像分辨率为2.0 nm,加速电压为120 kV,束斑尺寸为0.2~6 μm ,放大倍数为10倍~120万倍。脱气温度为350℃,脱气时间为10 h左右。

1.3.4 FTIR 表征

傅里叶变换红外光谱仪是用于分析化合物分子结构、化学键及表面官能团的重要方法。通常采用KBr压片法。本实验采用美国赛默飞世尔的Nico-

let6700型傅立叶变换红外光谱仪,波数范围:中红外光区($4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$),快速扫描:1次/s,最高分辨率为 0.019 cm^{-1} ,红外变温附件(温度范围:室温 $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$)。该仪器可检测各种气体、液体、固体及粉末样品的红外光谱,广泛应用于无机物、有机物、高分子聚合物、药品、生物材料、矿物等材料的分子结构分析。红外变温附件可动态检测样品在不同温度下的红外光谱,用于研究样品结构随温度的变化。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 系列样品的XRD如图1所示。
由图1可知,在 2θ 约为 23° 时出现了 SiO_2 典型的特征峰^[8],说明制备的基底材料为无定形 SiO_2 。所有样品中均未见明显的 γ - Al_2O_3 衍射峰,主要原因在于量少且分布在表面。

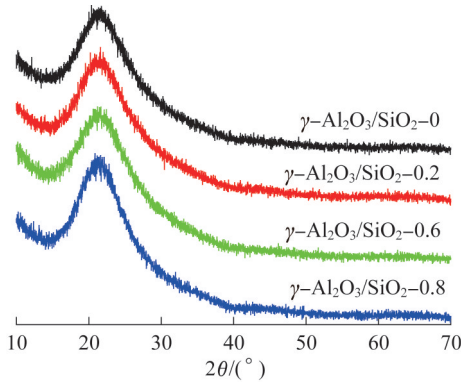


图1 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 系列样品的XRD
Fig. 1 XRD of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ samples

2.2 样品的形貌与微结构分析

2.2.1 FESEM 分析

γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 系列样品的FESEM分析如图2所示。

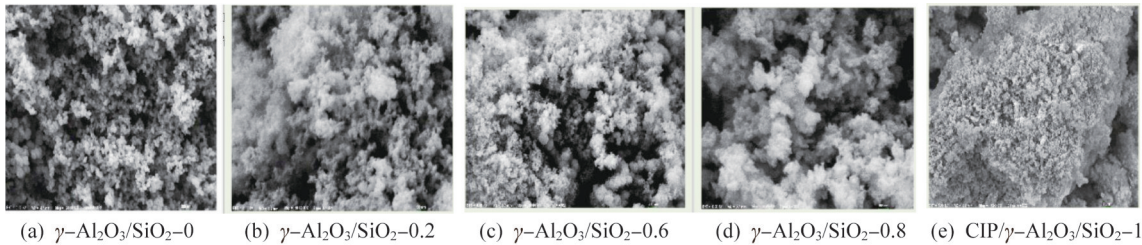


图2 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 系列样品的FESEM分析
Fig. 2 FESEM of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ samples

由图2(a)可知,未进行活性组分负载的基底材料 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0颗粒排列较为紧密,且颗粒整体较为规整,尺寸整体比较均匀;由图2(b)可知,部分颗粒出现了团聚黏合的现象,可以清楚地看到在 SiO_2 的表面上覆盖了盐状的白色晶粒,表明活性组分 γ - Al_2O_3 已成功负载在基底材料上,且活性组分在材料表面呈现出分散不均的现象,这是因为浸渍法本身存在浸渍不均匀的缺点;由图2(c)可知, γ - Al_2O_3 在 SiO_2 表面的分布更为均匀,表面负载的活性组分明显增多,活性组分与基底材料形成了更好的包裹和融合,这表明提高活性组分的浸渍浓度在一定程度上可以调控样品表面形貌,使材料表面更为规整有序;由图2(d)可知,随着活性组分浓度的进一步提高,虽然负载的活性组分数量进一步增多,但在 SiO_2 表面形成了严重的颗粒团聚现象, SiO_2 表面的 γ - Al_2O_3 分布不均、颗粒黏合,这表明活性

组分浓度过大将会影响晶粒的生长和形貌,这也将影响材料的吸附性能。因此在浸渍法制备负载型吸附剂时应当控制活性组分浓度,才能得到浸渍均匀、形貌良好的材料,这也有利于提升其吸附效果;由图2(e)可知,在进行污染物矿化后,材料表面的形貌更为规整,活性组分在材料表面致密分布,更为均匀,表明污染物矿化对于材料的形貌具有一定的调控作用。

2.2.2 BET 分析

γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 系列样品的BET分析如表1所示。

表1 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的BET分析
Table 1 BET analysis of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0	72.569 0	0.419	22.96
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.2	99.557 7	0.631	25.36
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.6	55.586 7	0.300	21.66
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.8	34.575 1	0.201	17.23

由表1可知, γ - Al_2O_3 负载在 SiO_2 表面有效调控了 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 吸附剂的形貌与微结构。采用文

献[3-7]的方法,得到所制备4种吸附剂的表面羟基浓度(H_s)和表面羟基密度(D_s)数据,如表2所示。

表2 样品 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 固体悬浮液相关参数值
Table 2 Solid suspension value of sample γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$C_s/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_a/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_b/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$H_s/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$D_s/(\text{site} \cdot \text{nm}^{-2})$
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0	72.57	0.5	0.02	0.02	0.19	3.26
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.2	99.56	0.5	0.02	0.02	0.32	3.39
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.6	55.59	0.5	0.02	0.02	0.54	7.23
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.8	34.56	0.5	0.02	0.02	0.21	7.28

注: C_s 为悬浮物固体质量浓度, C_a 为酸浓度, C_b 为碱浓度。

由表2可知, γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.6吸附剂 H_s 为0.54 mmol/L、 D_s 为7.23 site/nm²,较 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0有显著提高,结合平衡吸附实验数据, γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.6、 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0对5 mg/L的CIP溶液平衡吸附容量分别为8.60、3.62 mg/g,因此结合FESEM分析及平衡吸附容量数据,选用 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.6作为后续CIP调控吸附剂制备的基础条件。

采用CIP调控制备的CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 吸附剂BET分析如表3所示, H_s 、 D_s 如表4所示。

表3 CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 样品的BET分析
Table 3 BET analysis of CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -1	58.028 4	0.295	20.64
CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -3	58.670 3	0.326	22.54
CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -5	76.409 0	0.349	18.61

表4 样品CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 固体悬浮液相关参数值
Table 4 Solid suspension value of sample CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$C_s/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_a/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_b/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$H_s/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$D_s/(\text{site} \cdot \text{nm}^{-2})$
CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -1	58.03	0.5	0.02	0.02	0.37	7.76
CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -3	58.67	0.5	0.02	0.02	0.25	5.15
CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -5	76.41	0.5	0.02	0.02	0.26	4.22

由表3可知,CIP调控了CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 吸附剂的比表面积和微结构。对比表3与表4数据可知,CIP矿化后 H_s 出现下降趋势,CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -1的 D_s 略有增加。

所制备样品的表面络合平衡常数如表5所示。

表5 所制备吸附剂表面络合平衡常数

Table 5 Surface complexation equilibrium constant of the adsorbent

样品	$\lg K_{a1}$	$\lg K_{a2}$	$N_f/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	pH_{zpc}
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0	5.25	-7.60	3.93×10^{-4}	6.425
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.2	4.83	-8.52	5.61×10^{-4}	6.675
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.6	5.70	-9.29	6.68×10^{-4}	7.495
γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.8	5.06	-8.81	4.18×10^{-4}	6.935
CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -1	6.46	-9.00	7.48×10^{-4}	7.730
CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -3	8.36	-9.28	5.02×10^{-4}	8.820
CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -5	8.95	-9.76	5.36×10^{-4}	9.355

注: K_{a1} 、 K_{a2} 分别为一、二级电离平衡常数; $\lg K_{a1}$ 、 $\lg K_{a2}$ 分别为 K_{a1} 与 K_{a2} 的负对数; N_f 为表面活性位密度, pH_{zpc} 为零点电位pH。

γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0、 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.2、 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.6、 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -0.8、CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -1、CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -3、CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -5对55 mg/L CIP溶液的平衡吸附容量分别为3.6、7.95、8.6、8.4、9.3、9.18、9.15 mg/g。由表5所制备吸附剂的表面络合平衡常数可知,CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -1的 N_f 最大为 7.48×10^{-4} mol/g,其平衡吸附量(9.3 mg/g)对应也为最大。可见CIP优化调控制备的CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -1显著提高了表面活性位密度,CIP其他比例调控的 N_f 尽管未提高,但是其比表面积增大,最后的吸附容量也高于未调控吸附剂。以上研究说明,CIP调控制备的CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 能够有效提高吸附剂的吸附能力。

2.3 CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的吸附作用机制
2.3.1 pH对吸附效果的影响
pH对吸附性能的影响如图3所示。

2.3 CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的吸附作用机制

2.3.1 pH对吸附效果的影响

pH对吸附性能的影响如图3所示。

由图3可知,对于 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 系列材料,在pH范围为6~7时平衡吸附量最大;CIP/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 系列材料与pH的变化曲线与 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 基本一致,但吸附量最高点逐渐向碱性区域偏移。

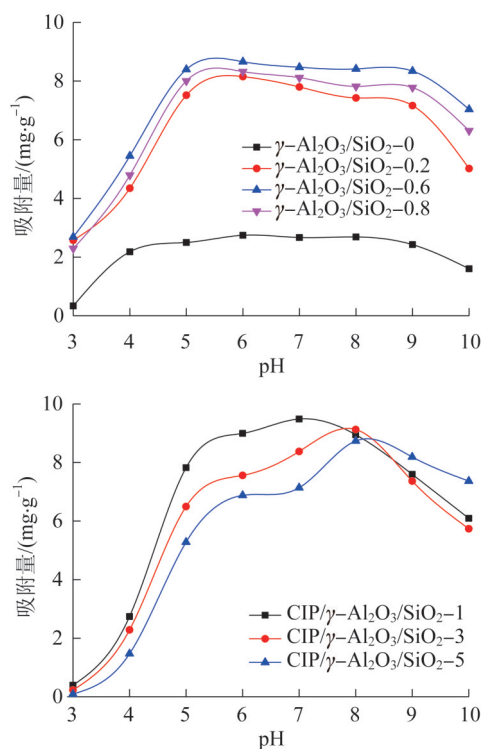


图3 pH对吸附性能的影响

Fig. 3 The influence of pH on adsorption performance

2.3.2 吸附前后的FTIR分析

CIP分子中含有羧基($-\text{COOH}$)、羰基($\text{C}=\text{O}$)、胺基($-\text{NH}$)、氟原子基团($-\text{F}$)等多种官能团,这对于其吸附机理有重要的研究意义。 $\text{CIP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-1}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-0.6}$ 吸附CIP前后的FTIR如图4所示。

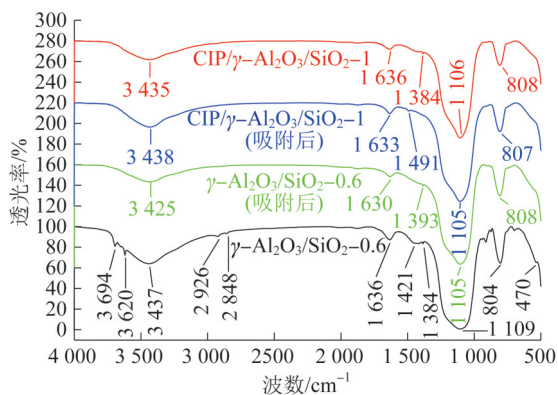


图4 吸附前后红外光谱

Fig. 4 FTIR before and after adsorption

由图4可知,材料在吸附前后整体的吸收峰位置没有显著变化,但吸附后的材料会新增一些吸收峰,表明CIP已成功吸附^[9-10]。

$3\,425\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,438\text{ cm}^{-1}$ 为分子间氢键形成的一OH或者游离的N—H, $1\,636\text{ cm}^{-1}$ 为酮基拉伸振动,表明材料中存在 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰一般不会变化,但在反应后的红外光谱中 $\text{C}=\text{O}$ 的波数发生了变化,位置由 $1\,636\text{ cm}^{-1}$ 分别红移至 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,633\text{ cm}^{-1}$,表明 $\text{C}=\text{O}$ 参与了络合反应。 $1\,491\text{ cm}^{-1}$ 是芳香环的特征峰或—CH官能团的拉伸振动, $1\,393\text{ cm}^{-1}$ 是质子化的N—H吸收峰,说明物质表面确实吸附了CIP^[9-10]。 $1\,105\text{ cm}^{-1}$ 为一 COOH 的拉伸振动或者 $\text{C}-\text{OH}$ 的变形振动,反应后的样品出现轻微红移,考虑是发生了配位作用^[11-13]。

2.3.3 吸附作用机制分析

CIP的 $\text{p}K_{\text{a}1}=6.1$, $\text{p}K_{\text{a}2}=8.7$ 。当 $\text{pH}<6.1$ 时,CIP在水溶液中以阳离子形式存在;当 $6.1<\text{pH}<8.7$ 时,CIP以中性分子的形式存在;当 $\text{pH}>8.7$ 时,CIP以阴离子的形式存在。CIP不同pH下的存在形态如图5所示。

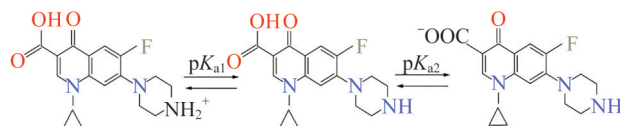


图5 CIP不同pH下的存在形态

Fig. 5 The morphology of ciprofloxacin at different pH

CIP、 $\text{CIP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-1}$ 的表面化合态分布如图6所示。

由图6可知, $\text{CIP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-1}$ 的 pH_{pzc} 为7.73,最大吸附量也发生在这个pH值附近。此时98%的CIP为中性分子形态, $\text{CIP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-1}$ 的表面化合态分布可见, $\text{CIP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-1}$ 表面形态主要为 $\equiv\text{AlOH}$ 。从两者之间的分子形态分析,结合以上FTIR分析,推测作用机制是 $\equiv\text{AlOH}$ 与图5中分子状态CIP中性分子之间表面络合和金属离子配位作用为主^[11-13],推测其吸附作用机制如图7所示。

2.4 吸附剂循环再生研究

为验证吸附剂循环使用效果及其在实际应用中的经济性,需要对吸附后的材料进行解吸实验。

(1)吸附。取 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-0.6}$ 、 $\text{CIP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-1}$ 各0.025 g分别投入8个锥形瓶中,再向锥形瓶中加入50 mL质量浓度为5 mg/L的CIP溶液,将混合溶液持续振荡180 min以达到吸附平衡。吸附平衡的溶液

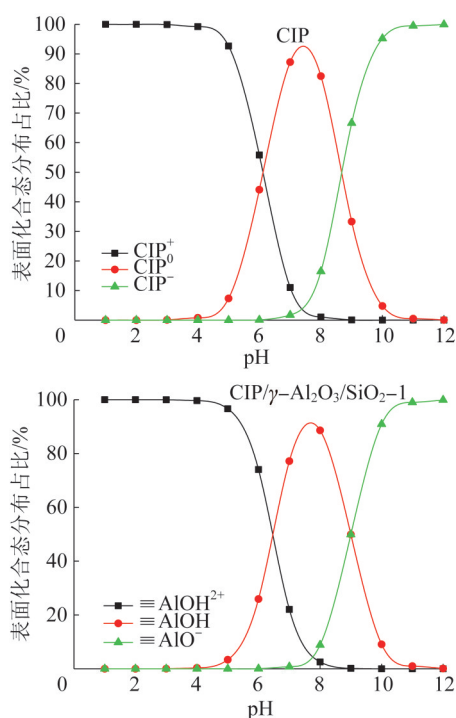
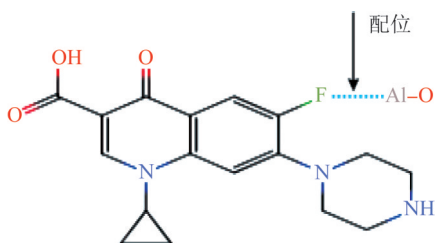
图6 CIP、CIP/ γ - Al_2O_3 /SiO₂-1的表面化合态分布Fig. 6 Distribution of surface chemical states of ciprofloxacin and CIP/ γ - Al_2O_3 /SiO₂-1

图7 吸附作用机制

Fig. 7 Mechanism of adsorption

经离心机离心后,上清液过0.22 μm 滤膜,在272 nm波长处测定吸光度。

(2)解吸。将经过步骤(1)中高速离心后的固体置于锥形瓶中,加入适量的HCl溶液,HCl浓度为0.1 mol/L,开启磁力搅拌器以中速搅拌30 min,过滤后使用超纯水水洗3~5次,将水洗后的固体放置于烘箱中60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干。

(3)循环。重复步骤(1)、(2)3~5次,计算每一次吸附后材料的吸附量,观察其变化趋势。

材料的稳定性及重复使用效果是验证材料在实际应用中是否经济可持续的重要指标^[14],2种材料进行3次吸附循环后吸附量的变化情况如图8

所示。

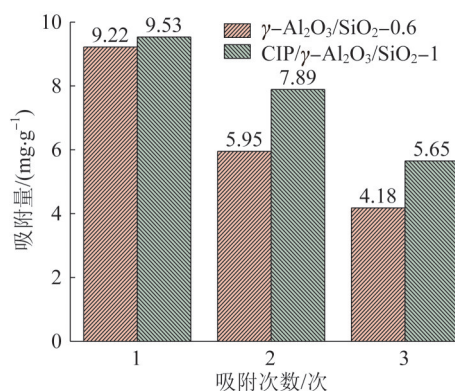


图8 样品循环吸附效果

Fig. 8 Adsorption effect of sample recycling

由图8可知,2种材料在进行循环使用后,其对于CIP的吸附量呈下降趋势,这可能是因为解吸时没有解吸完全,CIP没有完全从材料上分离出来,从而导致部分吸附位点被占用。也可能是使用HCl进行解吸时,HCl与材料的活性组分 Al_2O_3 发生反应,导致活性组分损失,吸附性能下降。3次循环吸附后, γ - Al_2O_3 /SiO₂-1的吸附量由9.22 mg/g下降到4.18 mg/g,CIP/ γ - Al_2O_3 /SiO₂-1的吸附量由9.53 mg/g下降到5.65 mg/g,可以明显看出CIP/ γ - Al_2O_3 /SiO₂-1在每次循环使用后吸附量的下降幅度相对于 γ - Al_2O_3 /SiO₂-0.6来说变动较小。这表明污染物矿化后的材料不仅提高了对目标污染物的吸附性能,而且在一定程度上保护了其稳定性,具有较好的循环利用性能。

3 结论

(1)采用0.6 mol/L的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 浸渍得到的吸附剂 H_s 为0.54 mmol/L、 D_s 为7.23 site/ nm^2 ,表现出最好的吸附性能。

(2)采用0.1 mg/L的CIP制备得到的CIP/ γ - Al_2O_3 /SiO₂-1的 N_s 最大为 7.48×10^{-4} mol/g,其平衡吸附量为9.3 mg/g,对应也为最大。

(3)CIP调控制备的CIP/ γ - Al_2O_3 /SiO₂能够有效提高吸附剂的吸附能力。

(4)pH=7.0时吸附量最大,CIP 98%以分子形态存在,吸附剂表面形态98%为 $\equiv\text{AlOH}$ 。从两者之间的分子形态作用结合FTIR分析,推测吸附作用机制

是 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 表面的 $\equiv\text{AlOH}$ 与CIP中性分子之间以表面络合和金属离子配位作用为主。

参考文献

- [1] KOVALAKOVA P, CIZMAS L, MCDONALD T J, et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126351.
- [2] CHOW L K M, GHALY T M, GILLINGS M R. A survey of sub-inhibitory concentrations of antibiotics in the environment[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 99: 21-27.
- [3] DAI Yingjie, LIU Mei, LI Jingjing, et al. A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater[J]. *Separation Science and Technology*, 2020, 55(5): 1005-1021.
- [4] 刘畅, 林绅辉, 焦学尧, 等. 粤港澳大湾区水环境状况分析及治理对策初探[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2019, 55(6): 1085-1096.
LIU Chang, LIN Shenhui, JIAO Xueyao, et al. Problems and treatment countermeasures of water environment in Guangdong-Hong Kong-Macao greater bay area[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2019, 55(6): 1085-1096.
- [5] FANG Jimin, HUANG Xiuyan, XUE Ouyang, et al. Study of the preparation of γ - Al_2O_3 nano-structured hierarchical hollow microspheres with a simple hydrothermal synthesis using methylene blue as structure directing agent and their adsorption enhancement for the dye[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 309-319.
- [6] FANG Jimin, HUANG Xiuyan, ZHANG Qian, et al. Study on the surface speciation of Fe-pillared montmorillonite and mechanism of its photocatalytic effect on degradation of ionic dye rhodamine-B[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 994-998.
- [7] FANG Jimin, XU Jingdan, CHEN Junhong, et al. Enhanced photocatalytic activity of molecular imprinted nano α - Fe_2O_3 by hydrothermal synthesis using methylene blue as structure-directing agent[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 508: 124-134.
- [8] 韩静香, 余利娟, 翟立新, 等. 化学沉淀法制备纳米二氧化硅[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(3): 681-685.
HAN Jingxiang, SHE Lijuan, ZHAI Lixin, et al. Preparation of nanometer SiO_2 by chemical precipitation[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 29(3): 681-685.
- [9] 孟秀, 徐绍辉, 林青. Cd^{2+} 与环丙沙星共存时在石英砂中的吸附特征及作用机理[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(2): 536-547.
MENG Xiu, XU Shaohui, LIN Qing. Adsorption characteristics and mechanism of co-existing Cd^{2+} and ciprofloxacin on quartz sand[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(2): 536-547.
- [10] 杨波, 张永丽, 郭洪光. 腐植酸与环丙沙星结合机制的多维光谱学解析研究[J]. *化学学报*, 2021, 79(12): 1494-1501.
YANG Bo, ZHANG Yongli, GUO Hongguang. Multi-spectroscopic investigation on mechanism of binding interaction between humic acid and ciprofloxacin[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2021, 79(12): 1494-1501.
- [11] FANG Jimin, WANG Zhiquan, GONG Wenqi, et al. Ceramic filter balls loaded with α - Fe_2O_3 and their application to NH_3 -N wastewater treatment[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26(3): 459-462.
- [12] LIAO Xin, FANG Jimin, YANG Lingling, et al. Fluorine-regulated surface chemical state of titanium dioxide (TiO_2) and decolourisation mechanism of methylene blue[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 18(2): 71.
- [13] 方继敏, 李山虎, 龚文琪, 等. 五氯苯酚在赤铁矿表面吸附的红外光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(2): 318-321.
FANG Jimin, LI Shanhu, GONG Wenqi, et al. FTIR study of adsorption of PCP on hematite surface[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(2): 318-321.
- [14] ZHANG Xiaodong, YANG Yang, SONG Liang, et al. Enhanced adsorption performance of gaseous toluene on defective $\text{UiO}-66$ metal organic framework: Equilibrium and kinetic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 597-605.

[作者简介] 周俊(1985—), 本科。E-mail: 273725069@qq.com。通讯作者: 方继敏, 博士, 副教授。E-mail: 196379@163.com。

[收稿日期] 2023-02-28(修改稿)