

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.06.018

# SDS 改性磁性壳聚糖 对泰乐菌素和 Cu(II) 的吸附特性

方伟<sup>1</sup>, 崔康平<sup>1</sup>, 聂贤宝<sup>2</sup>, 徐正江<sup>2</sup>, 冯鹏<sup>1</sup>

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽曙光化工集团有限公司, 安徽 安庆 246003)

**摘要:**文章利用共沉淀和水热法制备磁性壳聚糖(magnetic chitosan nanoparticle, MCNP),并将十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)包覆在该吸附剂表面,形成半胶束和吸附胶团;研究改性前后 MCNP 对泰乐菌素(tylosin, TYL)和 Cu(II)的吸附行为,利用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)和 Zeta 电位仪等表征手段对材料的理化性质进行表征,并考察 pH 值、背景电解质浓度等因素对吸附过程的影响。结果表明:采用准二级动力学模型可以较好地模拟 TYL 和 Cu(II)的吸附过程,化学吸附可能是吸附剂吸附 TYL 和 Cu(II)的主要速率限制步骤;Freundlich 模型更适合模拟 TYL 的吸附过程,该吸附过程为非均相作用;Langmuir 模型更适合模拟 Cu(II)的吸附过程,该吸附过程为均相作用;pH=4 是 TYL 吸附的最佳 pH 值,pH=6 是 Cu(II)吸附的最佳 pH 值;随着背景电解质浓度增加,MCNP 对 TYL 和 Cu(II)的吸附量增加;TYL 的存在显著提高了 Cu(II)的吸附性能,这是由于 TYL 在 Cu(II)和 MCNP 之间形成了桥接作用。研究结果可为 TYL 和 Cu(II)混合废水的高效深度处理提供参考。

**关键词:**十二烷基硫酸钠(SDS);磁性壳聚糖(MCNP);吸附;泰乐菌素(TYL);铜离子

**中图分类号:**X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2023)06-0833-09

## Adsorption properties of tylosin and Cu(II) by SDS-modified magnetic chitosan nanoparticles

FANG Wei<sup>1</sup>, CUI Kangping<sup>1</sup>, NIE Xianbao<sup>2</sup>, XU Zhengjiang<sup>2</sup>, FENG Peng<sup>1</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Shuguang Chemical Group Co., Ltd., Anqing 246003, China)

**Abstract:** In this paper, magnetic chitosan nanoparticles(MCNP) were prepared by co-precipitation and hydrothermal method. In addition, the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate(SDS) was coated on the surface of the adsorbent to form hemimicelles and admicelles. The adsorption performance of MCNP before and after SDS modification for tylosin(TYL) and Cu(II) was studied. The physical and chemical properties of materials were characterized by Fourier transform infrared spectrometer(FT-IR), scanning electron microscope(SEM), X-ray diffractometer(XRD) and Zeta potentiometer. The results showed that the adsorption process of TYL and Cu(II) could be better simulated by the pseudo-second-order kinetic model, indicating that the chemical adsorption was the main rate limiting step. Freundlich isotherm model was fitted well to the equilibrium data of TYL, indicating that the adsorption process was a heterogeneous interaction. Langmuir isotherm model was fitted well to the equilibrium data of Cu(II), indicating that the adsorption process was a homogeneous interaction. The

**收稿日期:**2021-03-24;**修回日期:**2021-04-22

**基金项目:**国家重点研发计划资助项目(2019YFC0408500);安徽省科技重大专项资助项目(201903a07020009)和宿州市科技计划资助项目(2019056)

**作者简介:**方伟(1996—),男,安徽桐城人,合肥工业大学硕士生;

崔康平(1969—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者,E-mail:cuikangping@hfut.edu.cn.

effects of pH value and background electrolyte on the adsorption process were investigated. The results showed that the optimal pH values for TYL and Cu(II) adsorption were 4 and 6, respectively. With the increase of background electrolyte, the adsorption capacity of MCNP for TYL and Cu(II) increased. The presence of TYL significantly improved the adsorption capacity of Cu(II), which could be ascribed to the bridging effect of TYL between Cu(II) and MCNP. This study can provide reference for the efficient and advanced treatment of TYL and Cu(II) contaminated water.

**Key words:** sodium dodecyl sulfate(SDS); magnetic chitosan nanoparticle(MCNP); adsorption; tylosin(TYL); Cu(II)

近年来,中国已经成为世界上最大的抗生素生产和使用国,然而抗生素使用后对生态系统和人类健康的负面影响令人担忧<sup>[1]</sup>。泰乐菌素(tylosin, TYL)属于大环内酯类抗生素<sup>[2]</sup>,被广泛应用在畜牧养殖业中的动物饲料添加剂中,此类抗生素只有少部分被动物吸收或者转化,大部分以母体或者代谢产物的形式排出体外,导致 TYL 的残留在环境中已被广泛检出<sup>[3-4]</sup>。另外,由于工业废水的不合理排放及矿物资源的不合理开发利用,环境被重金属严重污染<sup>[5]</sup>,重金属中毒、食物链富集及其难以降解的特性,严重威胁着人类健康和生活环境<sup>[6]</sup>。

自然界的水体组成十分复杂,废水中的抗生素和金属离子经常共存<sup>[7]</sup>。抗生素分子中含有大量的羧基、羟基、氨基、杂环等基团或电子供体原子,均可与金属离子发生络合作用<sup>[8]</sup>。与抗生素或重金属单一污染相比,抗生素与重金属复合污染的毒性更强<sup>[9]</sup>,不仅会影响污染物在环境中的化学过程,还会影响污染物的生物效应<sup>[10]</sup>。

吸附法具有效率高、工艺简单、对环境无害等优点,是一种去除抗生素和重金属的重要技术和方法<sup>[11]</sup>。壳聚糖是一种生物可降解、生物相容性好、无毒的线状多糖,其分子上的羟基、氨基和 N-乙酰基使壳聚糖表现出高的溶解性能和反应活性,被广泛用于去除废水中的各种金属离子和抗生素<sup>[12-13]</sup>。然而,吸附后的壳聚糖用传统分离方法不易从废水中分离出来,还会造成二次污染。对于吸附剂分离和再生的问题,近年来的研究集中在磁选技术上。采用磁性吸附剂的分离技术是一种处理废水的替代方法,近年来受到许多研究者关注<sup>[14]</sup>。

本文选用的磁性纳米材料是磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),通过共沉淀和水热处理合成磁性壳聚糖(magnetic chitosan nanoparticle, MCNP)。为了增加 MCNP 暴露的活性位点数量,提高吸附能力,可对其进行表面改性<sup>[15]</sup>。在各种改性方法

中,离子表面活性剂可以在磁性纳米颗粒上负载形成半胶束和吸附胶团,使吸附剂具有优异的结合能力<sup>[16-17]</sup>。这些半胶束和吸附胶团能够将难溶分子的溶解度提高几个数量级<sup>[18]</sup>。半胶束是由表面活性剂吸附在吸附剂表面上的单分子层组成的,吸附剂表面是疏水的,当吸附剂表面饱和后,越来越多的表面活性剂被吸附,从而形成吸附胶团,并提供表面疏水作用。半胶束和吸附胶团的吸附是由疏水作用和静电吸引共同驱动的,这种独特的现象被称为有机化合物的增溶作用<sup>[19]</sup>。本文选用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)来修饰阳离子聚电解质壳聚糖,通过疏水和静电相互作用导致目标分析物的增溶和保留,从而提高 MCNP 对 TYL 和铜离子(Cu(II))的吸附能力。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料与仪器

壳聚糖(脱乙酰度大于等于 95%,黏度为 50~100 mPa·s)、SDS(纯度大于 99%)、50%戊二醛溶液和磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ),购自上海易恩化学技术有限公司;TYL(纯度大于等于 93%, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 保存),购自上海麦克林生化科技有限公司;五水合硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),购自上海展云化工有限公司;七水合硫酸亚铁( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),购自西陇化工股份有限公司;六水合三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),购自上海沃凯生物技术有限公司;盐酸、氢氧化钠、醋酸,购自无锡市展望化工试剂有限公司;乙腈,购自南京化学试剂股份有限公司,为高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)级试剂;其他化学试剂均为分析纯;超纯水,采用超纯水仪制备。

使用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)表征材

料的结构、比表面积及官能团,使用 Zeta 电位仪分析溶液中粒子的电位值。采用德国卡尔蔡司公司的 Gemini 500 型 SEM;使用 Thermo Nicolet 6700 FTIR,在  $4\ 000\sim 500\ \text{cm}^{-1}$  波数范围内测量以确定材料中包含的表面官能团;使用 PANalytical B. V. 的 XRD,测试衍射角范围为  $5^\circ\sim 70^\circ$ ;使用 Nano ZS90 型 Zeta 电位分析仪。

### 1.2 MCNP 的合成

在壳聚糖溶液中通过氢氧化钠化学共沉淀  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ,再经水热处理,制备出 MCNP 纳米粒子。具体步骤如下:

(1) 取 2 g 壳聚糖放入 100 mL 2% 的醋酸溶液中,采用磁力搅拌直至壳聚糖完全溶解。

(2) 按摩尔比 1 : 2 溶解  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,在  $40\ ^\circ\text{C}$  下加入 30% NaOH 溶液,在氩气保护下不断搅拌,产生化学沉淀。

(3) 利用机械搅拌器将混合溶液在  $90\ ^\circ\text{C}$  恒温水浴中剧烈搅拌 4 h,得到的产物用去离子水和乙醇洗涤,并在  $70\ ^\circ\text{C}$  的真空中干燥 24 h。

(4) 取出干燥后的粒子,用去离子水洗涤至中性,并滴加 50% 戊二醛溶液,在恒温振荡箱中振荡 12 h 以交联粒子。

(5) 交联反应结束后取出粒子,用乙醇和去离子水洗涤以去除剩余的戊二醛,最后冷冻干燥即得 MCNP 粒子。

### 1.3 MCNP 的改性

首先将 MCNP 悬浮液的 pH 值调节至 4.6 左右,加入一定量的 SDS,通过涡流搅拌器搅拌 2 min,形成涂覆 SDS 的 MCNP 悬浮液;然后利用强磁铁将涂覆 SDS 的 MCNP 与水 and 游离 SDS 分子分离,倒出水相,得到表面被 SDS 改性的 MCNP。

### 1.4 检测方法

Cu(II) 质量浓度用原子吸收光谱仪测定(美国 Perkin Elmer 制造);TYL 质量浓度用高效液相色谱仪检测(日本岛津公司,LC-20AT);流动相配置为  $V(\text{KH}_2\text{PO}_4) : V_{\text{乙醇}} = 65 : 35$ ,流速为  $1\ \text{mL}/\text{min}$ , $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液的浓度为  $0.01\ \text{mol}/\text{L}$ , $\text{pH}=2$ ;检测波长为  $290\ \text{nm}$ 。

TYL 或 Cu(II) 的饱和吸附量  $q_e$  计算公式为:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

其中: $\rho_0$ 、 $\rho_e$  分别为初始和平衡时 TYL 或 Cu(II) 质量浓度; $V$  为 TYL 或 Cu(II) 溶液的初始体积;

$m$  为吸附剂的质量。

### 1.5 吸附实验

所有的批量吸附实验在 50 mL 透明洁净的锥形瓶中进行,其中 MCNP 用量均为 20 mg,溶液体积均为 30 mL,整个反应过程在转速为  $150\ \text{r}/\text{min}$  的恒温振荡箱里暗光条件下进行;溶液的 pH 值用  $0.1\ \text{mol}/\text{L}$  的 HCl 和  $0.1\ \text{mol}/\text{L}$  的 NaOH 进行调节;通过分析天平称取 TYL 和  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,配制  $100\ \text{mg}/\text{L}$  的标准原液,本实验 TYL 和 Cu(II) 的质量浓度通过稀释原液得到;为了研究接触时间对吸附 TYL 和 Cu(II) 的影响,分别在  $\text{pH}=4$  下对  $40\ \text{mg}/\text{L}$  的 TYL、在  $\text{pH}=6$  下对  $40\ \text{mg}/\text{L}$  的 Cu(II) 进行分析;在吸附等温线实验中, TYL 和 Cu(II) 的初始质量浓度为  $20\sim 100\ \text{mg}/\text{L}$ , pH 值分别为 4 和 6;实验中固相和液相的分离通过强磁铁的吸引达到;所有实验设有平行样和空白样,实验数据取 3 次重复实验的平均值。

### 1.6 吸附模型

为了明确改性前后 MCNP 对 TYL、Cu(II) 单一体系及 TYL/Cu(II) 复合体系的吸附规律,采用常用的准一级动力学模型、准二级动力学模型对实验数据进行拟合,其表达式<sup>[20]</sup>分别为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

其中: $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量; $k_1$  为准一级动力学吸附反应速率常数; $k_2$  为准二级动力学吸附反应速率常数。

吸附等温线分别用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合,其表达式<sup>[21]</sup>分别为:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \rho_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (5)$$

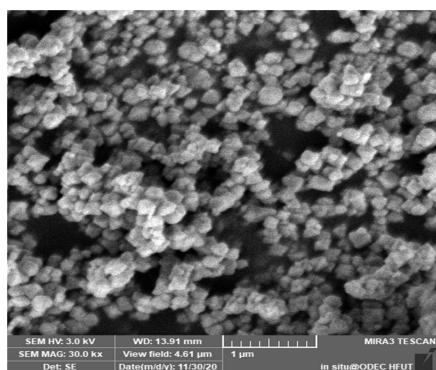
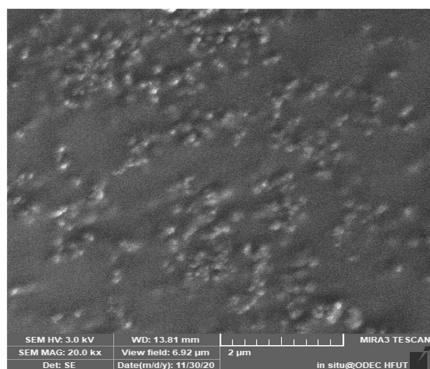
其中: $q_{\max}$  为 Langmuir 模型饱和吸附量; $K_L$  为 Langmuir 模型平衡参数; $K_F$  为 Freundlich 模型平衡常数; $n$  为 Freundlich 模型平衡参数,用于表征吸附作用强弱,可以表征吸附等温线的非线性程度。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 MCNP 的表征

利用 SEM 研究制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 MCNP 的形貌特点,SEM 图片如图 1 所示。从图 1 可以看

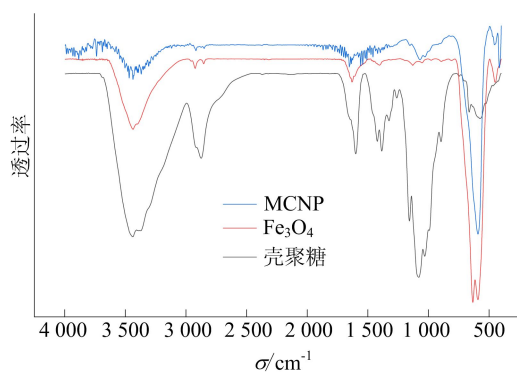
出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒径为 100~130 nm, 形状近球形, 形貌较均匀; 负载壳聚糖后, 可以很明显看到壳聚糖内部的白点, 即  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 且其粒径进一步增大, 为 150~200 nm, 说明壳聚糖已经将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  成功包裹起来。

(a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 

(b) MCNP

图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 MCNP 的 SEM 图片

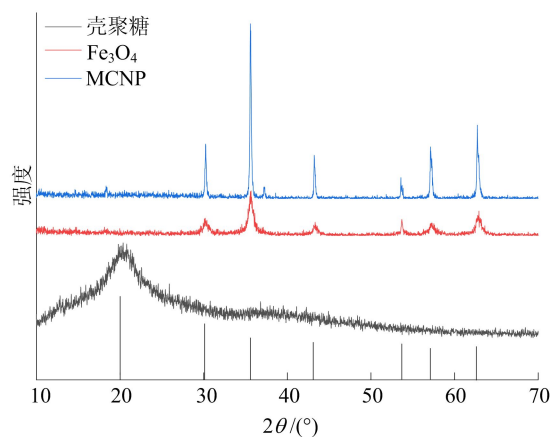
纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒、壳聚糖及 MCNP 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。

图 2 MCNP、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和壳聚糖的 FTIR 谱图

在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的光谱中, 600~560  $\text{cm}^{-1}$  的位置是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中 Fe—O 的振动峰。对于壳聚糖, 主要的峰表现如下: 3 436  $\text{cm}^{-1}$  处是 O—H 和 N—H 伸缩振动峰和分子内氢键的振动峰; 2 873  $\text{cm}^{-1}$

处是—CH 伸缩振动峰; 1 599  $\text{cm}^{-1}$  处是—NH<sub>2</sub> 中—NH 弯曲振动峰; 1 425、1 324  $\text{cm}^{-1}$  处分别是一OH、—CH 振动峰; 1 157、1 080  $\text{cm}^{-1}$  处主要是糖苷键、多糖骨架中 C—O 和 C—O—C 的伸缩振动峰<sup>[22-23]</sup>。通过对比 MCNP 和壳聚糖的峰可以发现: 在 1 652  $\text{cm}^{-1}$  处产生 1 个新峰, 此峰很可能是壳聚糖的氨基和戊二醛的醛基反应过程中形成的希夫碱 C=N 键<sup>[24]</sup>; 590  $\text{cm}^{-1}$  处存在 1 个新峰, 它是 Fe—O 键振动产生的, 证明壳聚糖被成功地负载在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面。

通过 XRD 来研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、壳聚糖、MCNP 的晶体结构, 结果如图 3 所示。  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 6 个特征峰 ( $2\theta$  分别为 30.1°、35.6°、43.1°、53.7°、57.1°、62.6°) 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 MCNP 粒子中均出现<sup>[25]</sup>, 该结果表明: MCNP 粒子含有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体; 在 MCNP 粒子的制备过程中, 磁核 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 很稳定并且没有引起  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶型的改变, 也证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  被壳聚糖包裹。壳聚糖的谱线中 20.0° 处的峰是壳聚糖的特征衍射峰, 由于壳聚糖的结晶度很差, 该峰是弥散的宽峰。从 MCNP 的谱线可以得出, 包裹  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后, 其壳聚糖的特征衍射峰明显减弱, 有可能是由于壳聚糖在醋酸溶液中溶解, 分子间与分子内的氧键断裂所致。壳聚糖包裹  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后, 使壳聚糖结构的有序性受到破坏, 也可能是壳聚糖特征衍射峰减弱的一个原因<sup>[26]</sup>。

图 3 壳聚糖、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、MCNP 的 XRD 谱图

## 2.2 吸附动力学分析

改性前后 MCNP 对 TYL、Cu(II) 单一体系及 TYL/Cu(II) 复合体系的吸附动力学曲线如图 4 所示。由图 4 可知: 改性前, MCNP 对 TYL 的吸附先快速增加, 然后逐渐放缓, 最终在 6 h 左右达到最大吸附量, 为 26.32 mg/g; 改性后, MCNP 达到最大吸附量的时间提前 1 h, 吸附量大约

提高 1 倍,为 51.23 mg/g,证明 MCNP 改性成功,吸附效果提升;改性前和改性后 MCNP 对 Cu(II)的吸附也是先快速增加,然后逐渐放缓,最终在 6 h 左右达到最大吸附量。

为了明确改性前后 MCNP 对 TYL、Cu(II)单一体系及 TYL/Cu(II)复合体系的吸附规律,采用常用的准一级动力学模型、准二级动力学模型对实验数据进行拟合,模型的线性拟合结果如图 5 所示。2 种动力学模型的参数及相关系数取值见表 1 所列。

与准一级动力学模型相比,准二级动力学模型的相关系数都大于 0.99,且计算得到的  $q_e$  值(理论吸附量)与实验数据更吻合。实验结果表明,改性前后的 MCNP 对 TYL、Cu(II)单一体系及 TYL/Cu(II)复合体系的吸附动力学更符合准

二级动力学模型,并且吸附过程的速率控制步骤为化学吸附过程<sup>[27]</sup>。

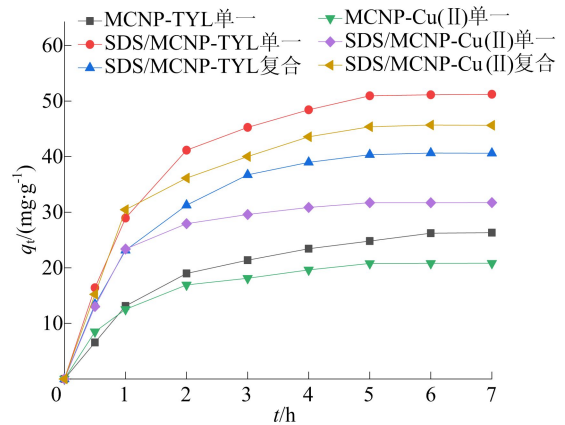
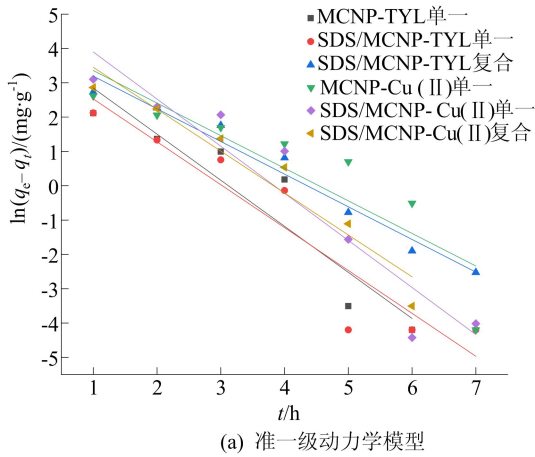
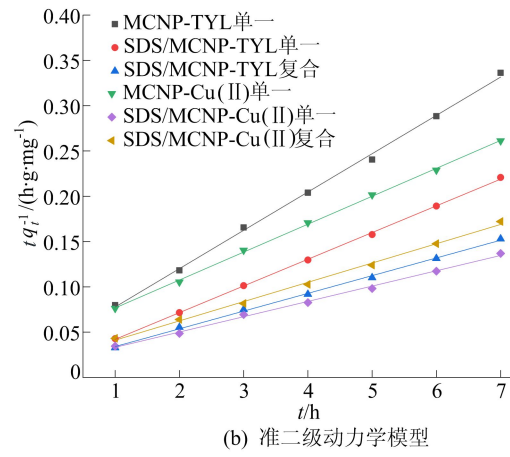


图 4 TYL、Cu(II)单一及 TYL/Cu(II)复合体系动力学曲线



(a) 准一级动力学模型



(b) 准二级动力学模型

图 5 2 种吸附动力学模型拟合结果

表 1 2 种吸附动力学模型参数及相关系数取值

反应体系	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$k_1/\text{min}^{-1}$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/(10^{-4} \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
MCNP-Cu(II)单一	0.022	66.024	0.883	8.412	23.641	0.998
SDS/MCNP-Cu(II)单一	0.021	43.845	0.885	11.603	33.898	0.999
SDS/MCNP-Cu(II)复合	0.016	63.190	0.970	4.392	51.125	0.998
MCNP-TYL 单一	0.016	74.360	0.789	3.452	32.447	0.999
SDS/MCNP-TYL 单一	0.023	194.646	0.910	2.923	59.137	0.997
SDS/MCNP-TYL 复合	0.020	107.160	0.933	3.810	46.970	0.997

### 2.3 吸附等温线分析

为了深入了解 TYL 和 Cu(II)在改性前后 MCNP 上的吸附机理,采用 2 种常用的等温模型(Langmuir 模型和 Freundlich 模型)对吸附平衡数据进行拟合,拟合参数见表 2 所列。吸附等温线可以揭示吸附质在溶液和吸附剂中的平衡状态,从而可以进一步了解吸附机制的发生过程。

Langmuir 模型可用于阐明均相吸附系统中吸附是在均相吸附位点上发生的单层反应,而 Freundlich 模型的方程为经验方程,表明吸附是多层非均相吸附<sup>[28]</sup>。

从表 2 可以看出,2 种模型对改性前后 MCNP 吸附 TYL 与 Cu(II)均具有较好的拟合效果, Freundlich 模型更适合模拟改性前后 MCNP

对 TYL 单一体系和复合体系的吸附过程,而 Langmuir 模型更适合模拟改性前后 MCNP 对 Cu(II)单一体系和复合体系的吸附过程。对比 Langmuir 模型中的最大理论吸附量  $q_{\max}$  可以得出,相比于 TYL 和 Cu(II)的单一吸附,MCNP 对于复合体系中 Cu(II)的吸附有所提高,而对复

合体系中 TYL 的吸附却降低了。这是由于在复合体系中存在 MCNP—TYL—Cu(II)的架桥作用,导致 MCNP 对 Cu(II)的吸附提高<sup>[29]</sup>;然而 MCNP—Cu(II)—TYL 的分子架桥数量很少,Cu(II)与 TYL 竞争材料的吸附位点,导致复合体系下 TYL 的吸附有所降低。

表 2 吸附等温线 2 种模型的拟合参数取值

反应体系	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_{\max}/(mg \cdot g^{-1})$	$R^2$	$K_F/(mg \cdot g^{-1})$	$n$	$R^2$
MCNP-Cu(II)单一	0.012 5	60.387	0.993	1.775 2	1.543 2	0.983 3
SDS/MCNP-Cu(II)单一	0.018 5	71.633	0.987	3.553 0	1.755 3	0.962 8
SDS/MCNP-Cu(II)复合	0.019 0	104.493	0.993	5.574 5	1.802 2	0.973 8
MCNP-TYL 单一	0.010 4	95.238	0.961	2.099 6	1.447 3	0.982 2
SDS/MCNP-TYL 单一	$9.161 8 \times 10^{-3}$	190.114	0.979	3.472 9	1.392 5	0.986 5
SDS/MCNP-TYL 复合	$9.086 3 \times 10^{-3}$	159.490	0.955	2.963 0	1.403 2	0.987 1

## 2.4 pH 值的影响

溶液 pH 值会改变吸附质的形态和吸附剂表面官能团,因此研究 pH 值对吸附过程的影响是十分必要的。

本文以 40 mg/L 的 TYL 和 Cu(II)为吸附质,研究在 pH 值为 3~10 下改性后 MCNP 对 TYL 和 Cu(II)的平衡吸附情况,pH 值对 TYL、Cu(II)吸附的影响如图 6 所示。pH 值为 2 时, TYL 不能被检测到, Cu(II)不能被吸附;文献<sup>[30]</sup>研究表明,当 pH 值很低时, TYL 水解为去霉菌素和霉菌糖。因此, pH=2 的结果被舍弃。

由图 6 可知,随着 pH 值增加, TYL 的去除呈先下降后上升的趋势,在 pH=3 时 TYL 的吸附量最大,达到 52.306 mg/g。由于 pH=3 和 pH=4 情况下 TYL 的吸附量很接近,考虑到经济因素,采用 pH=4 为本研究的最佳 pH 值。

MCNP 在水溶液中的 Zeta 电位值通过实验得到,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, MCNP 零电位点的 pH 值大约为 3.06,随着 pH 值增加,电负性增加,在 pH=10 时达到最大值。TYL 是弱碱性分子,  $pK_b$  值为 7.1,当  $pH < 7.1$  时  $TYL^+$  成为优势种,在溶液中  $TYL^+$  占大多数,因此静电相互作用是吸附 TYL 的主要机理<sup>[31]</sup>。当 pH 值高于  $pK_b$  时, TYL 呈中性。然而,在 pH 值为 7.1 以上时, MCNP 表面仍有相当数量的 TYL 被吸附,这表明发生的不是静电作用,而是氢键和  $\pi-\pi$  电子供体受体相互作用,文献<sup>[32]</sup>研究发现,对中性 TYL 的吸附,疏水作用可能起主导作用。在  $pH > 7.0$  时, TYL 的吸附量随 pH

值增加而略有增大。

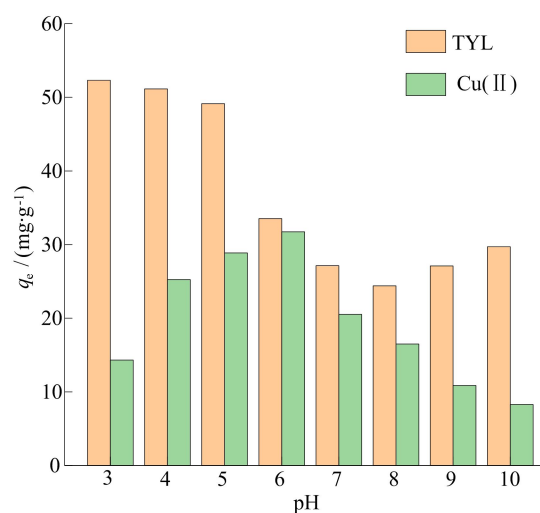


图 6 pH 值对 TYL 和 Cu(II)吸附的影响

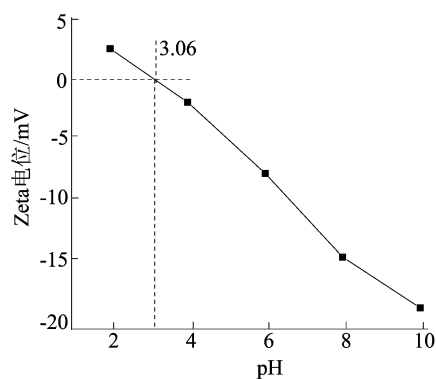


图 7 MCNP 在水溶液中的 Zeta 电位值

对于 Cu(II),随着 pH 值增加,Cu(II)吸附量变大。Cu(II)在酸性条件下呈弱正电荷,而在碱性条

件下呈负电荷。悬浮液中 Cu(II) 的主要形态为  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{CuOH}^+$ 、 $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ，且这些物质之间存在竞争吸附现象。在较低 pH 值条件下，MCNP 粒子表面大部分官能团被质子化，如  $-\text{NH}_2$  基团会质子化变成  $-\text{NH}_3^+$ ，使得 MCNP 粒子表面带正电荷，与 Cu(II) 之间存在很强的静电排斥力，溶液中大量的  $\text{H}^+$  与 Cu(II) 之间会相互竞争 MCNP 粒子上的吸附位点，进一步导致吸附量降低；在  $\text{pH} > 7.0$  时，仍然能检测到一定量的 Cu(II)，这是由于金属氢氧化物的形成，如  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ ，当通过测定上清液中 Cu(II) 的平衡质量浓度来计算吸附量时，由于形成金属氢氧化物使得上清液中 Cu(II) 的质量浓度较低，从而增加了 Cu(II) 的表现吸附量。

## 2.5 背景电解质浓度的影响

自然界的水环境下，无论是天然水环境还是被污染的废水系统中，都普遍存在大量的阳离子和阴离子，如  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等，它们会与污染物同时存在于天然水和废水系统中<sup>[33]</sup>。这些离子会占据吸附剂的活性吸附位点，影响吸附剂的吸附。背景电解质浓度对改性后 MCNP 吸附 TYL 和 Cu(II) 的影响如图 8、图 9 所示。

从图 8 可以看出，随着  $\text{K}^+$  和  $\text{Zn}^{2+}$  浓度从 0 mol/L 上升到 0.100 mol/L，TYL 的吸附量呈先降低后上升的趋势，并且  $\text{Zn}^{2+}$  的促进作用大于  $\text{K}^+$ 。在文献<sup>[34]</sup>的研究中， $\text{Zn}^{2+}$  在 MCNP 上占据 2 个吸附位点，而  $\text{K}^+$  只占据 1 个吸附位点， $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  会与 TYL 竞争吸附位点，从而导致 TYL 吸附量降低，并且  $\text{Zn}^{2+}$  的抑制作用大于  $\text{K}^+$ ，而本文的结果与之相悖。由此可见，竞争吸附不是影响吸附的主要因素。

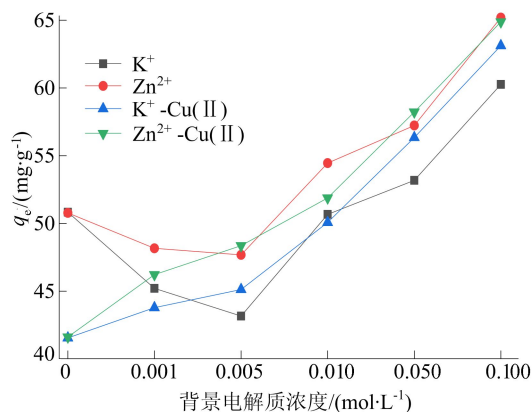


图 8 背景电解质浓度对 TYL 单一、复合体系吸附的影响

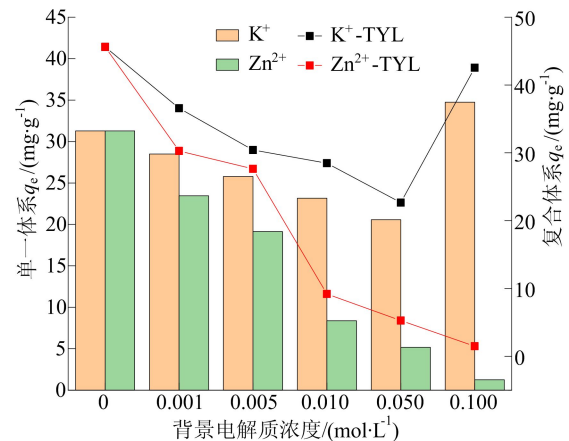


图 9 背景电解质浓度对 Cu(II) 单一、复合体系吸附的影响

本研究由于盐析作用，TYL 在盐溶液中的溶解度降低，使得更多的 TYL 被吸附在 MCNP 上。当背景电解质浓度从 0 mol/L 上升到 0.005 mol/L 时，盐析作用还不够明显， $\text{K}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  与 TYL 的竞争作用大于盐析效应，TYL 的吸附量降低；背景电解质浓度从 0.005 mol/L 上升到 0.100 mol/L 过程中，盐析作用越来越明显，TYL 的吸附量也迅速上升<sup>[34]</sup>。Cu(II) 存在时，Cu(II) 会与 TYL 竞争吸附位点，使得 TYL 吸附量降低；而随着  $\text{K}^+$  和  $\text{Zn}^{2+}$  浓度增加，盐析效应越来越明显，最终 Cu(II) 的抑制作用可忽略不计。

从图 9 可以看出，随着  $\text{Zn}^{2+}$  浓度从 0 mol/L 上升到 0.100 mol/L，Cu(II) 的吸附量明显降低；而随着  $\text{K}^+$  浓度从 0 mol/L 上升到 0.100 mol/L，Cu(II) 的吸附量先缓慢下降后快速上升。其主要原因是：① 二价  $\text{Zn}^{2+}$  与吸附剂表面之间的静电引力强于一价  $\text{K}^+$ ；②  $\text{Zn}^{2+}$  和 Cu(II) 的尺寸大小很相近，且二价  $\text{Zn}^{2+}$  吸附在 MCNP 上会占据 2 个吸附位点，而一价  $\text{K}^+$  只会占据 1 个吸附位点， $\text{Zn}^{2+}$  比  $\text{K}^+$  竞争更多的吸附位点；③ 随着  $\text{K}^+$  浓度增加到 0.100 mol/L，高离子浓度下 Cu(II) 与 Cu(II) 之间静电斥力降低，导致 MCNP 对 Cu(II) 的吸附会增加<sup>[35]</sup>。在 TYL 存在的情况下，吸附在 MCNP 上的 TYL 会给 Cu(II) 提供架桥作用，增加对 Cu(II) 的吸附。随着  $\text{Zn}^{2+}$  浓度升高， $\text{Zn}^{2+}$  不仅会与 Cu(II) 竞争吸附剂上的吸附位点，还会竞争 MCNP—TYL—Cu(II) 架桥上 TYL 的络合位点，导致 Cu(II) 的吸附量不断降低。

## 2.6 复合体系吸附机理分析

通过本文实验数据，结合相关研究成果<sup>[29,36]</sup>，得出 TYL 和 Cu(II) 在复合体系下的吸附机理，如图 10 所示。

MCNP 吸附 TYL 和  $\text{Cu}(\text{II})$  主要是包裹在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上壳聚糖的作用,主要体现在以下 3 个方面:① 对于 TYL,其分子上有一些氢键,可以作为羧基和羟基的氢受体或供体,而壳聚糖上存在  $-\text{OH}$  和  $-\text{NH}_2$ ,能与 TYL 产生氢键作用<sup>[36]</sup>;② 在  $\text{pH}<7.0$  时,带负电荷的 MCNP 粒子会与带正电荷的  $\text{TYL}^+$  和  $\text{Cu}(\text{II})$  产生很强的静电作用;③ 复合体系下 TYL 和  $\text{Cu}(\text{II})$  都可以提供架桥作用,但大量存在的是  $\text{MCNP}-\text{TYL}-\text{Cu}(\text{II})$  的架桥方式, $\text{MCNP}-\text{Cu}(\text{II})-\text{TYL}$  的架桥数量很少<sup>[29]</sup>。

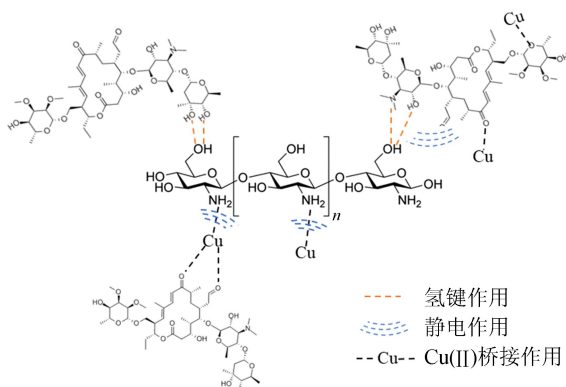


图 10 复合体系下 TYL 和  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附机理

SDS 包覆后的 MCNP 吸附效果明显提升,是由于在 MCNP 原有的吸附能力上,SDS 在 MCNP 表面形成半胶束和吸附胶团,会与目标污染物产生强烈的相互作用,包括疏水作用和静电作用,从而提升吸附剂的吸附效果<sup>[16-17]</sup>。

### 3 结 论

(1) MCNP 对 TYL 和  $\text{Cu}(\text{II})$  都具有一定的吸附能力,SDS 包覆 MCNP 形成的混合半胶束可提升吸附效果;复合体系中由于竞争作用, $\text{Cu}(\text{II})$  会抑制 TYL 的吸附;而 TYL 会促进  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附,是由于 TYL 在  $\text{Cu}(\text{II})$  与 MCNP 之间形成桥接作用。

(2) 采用准二级动力学模型可以较好地模拟 TYL 和  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附过程,表明化学吸附是吸附剂吸附 TYL 和  $\text{Cu}(\text{II})$  的主要速率限制步骤;Freundlich 模型更适合模拟 TYL 的吸附过程,说明该吸附过程为非均相作用;Langmuir 模型更适合模拟  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附过程,说明该吸附过程为均相作用。

(3) TYL 的吸附量随着离子浓度的增加而增加, $\text{pH}<7.1$  时带负电荷的 MCNP 通过静电

作用吸附溶液中的  $\text{TYL}^+$ , $\text{pH}>7.1$  时 MCNP 通过氢键和  $\pi-\pi$  电子供体受体相互作用吸附溶液中的 TYL。

### [参 考 文 献]

- [1] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [2] 陈守益, 郭学涛, 庞敬文. 微塑料对泰乐菌素的吸附动力学与热力学[J]. 中国环境科学, 2018, 38(5): 1905-1912.
- [3] 董浩, 郭学涛, 武慧君, 等. 黑炭腐殖酸复合物对泰乐菌素的吸附特性[J]. 中国环境科学, 2016, 36(12): 3610-3617.
- [4] GUO X T, GE J H, YANG C, et al. Sorption behavior of tylosin and sulfamethazine on humic acid: kinetic and thermodynamic studies [J]. RSC Advances, 2015, 5 ( 72 ): 58865-58872.
- [5] HE B, YUN Z J, SHI J B, et al. Research progress of heavy metal pollution in China: sources, analytical methods, status, and toxicity[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(2): 134-140.
- [6] 饶本强, 张少丽, 李勇, 等. PVA-膨润土包埋固定化荒漠丝状蓝藻复合体的制备及其对  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附特性[J]. 环境科学学报, 2020, 40(11): 3939-3949.
- [7] HUANG D L, ZENG G M, FENG C L, et al. Degradation of lead-contaminated lignocellulosic waste by *Phanerochaete chrysosporium* and the reduction of lead toxicity[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(13): 4946-4951.
- [8] 傅海霞, 刘怡, 董志英, 等. 抗生素与重金属复合污染的生态毒理效应研究进展[J]. 环境工程, 2016, 34(4): 60-63.
- [9] ZHANG Y, CAI X Y, LANG X M, et al. Insights into aquatic toxicities of the antibiotics oxytetracycline and ciprofloxacin in the presence of metal: complexation versus mixture[J]. Environmental Pollution, 2012, 166: 48-56.
- [10] ZHANG Z Y, LIU H J, WU L Y, et al. Preparation of amino- $\text{Fe}(\text{III})$  functionalized mesoporous silica for synergistic adsorption of tetracycline and copper[J]. Chemosphere, 2015, 138: 625-632.
- [11] KANG J, LIU H J, ZHENG Y M, et al. Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 344: 117-125.
- [12] CHEN Y W, WANG J L. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for  $\text{Cu}(\text{II})$  removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168: 286-292.
- [13] MUZZARELLI R A A, BOUDRANT J, MEYER D, et al. Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin; a tribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate poly-

- mers science, on the chitin bicentennial[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87: 995-1012.
- [14] LAI L, XIE Q, CHI L N, et al. Adsorption of phosphate from water by easily separable  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 465: 76-82.
- [15] KYZAS G Z, SIAFAKA P I, PAVLIDOU E G, et al. Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 438-448.
- [16] DAS D, PAL A. Adsorbilization phenomenon perceived in chitosan beads leading to a fast and enhanced malachite green removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 290: 371-380.
- [17] PAL P, PAL A. Surfactant-modified chitosan beads for cadmium ion adsorption[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104: 1548-1555.
- [18] ADAK A, PAL A, BANDYOPADHYAY M. Removal of phenol from water environment by surfactant-modified alumina through adsorbilization[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 277: 63-68.
- [19] RANJBAR BANDFORUZI S, HADJMOHAMMADI M R. Modified magnetic chitosan nanoparticles based on mixed hemimicelle of sodium dodecyl sulfate for enhanced removal and trace determination of three organophosphorus pesticides from natural waters[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1078: 90-100.
- [20] ZHOU Y Y, LIU X C, XIANG Y J, et al. Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution; adsorption mechanism and modelling[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 266-273.
- [21] JIA D A, ZHOU D M, WANG Y J, et al. Adsorption and cosorption of Cu(II) and tetracycline on two soils with different characteristics[J]. Geoderma, 2008, 146(1): 224-230.
- [22] NGAH W S W, FATINATHAN S. Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads; equilibrium, ion exchange and mechanism studies[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(3): 338-346.
- [23] DE BRITTO D, CAMPANA-FILHO S P. Kinetics of the thermal degradation of chitosan[J]. Thermochemica Acta, 2007, 465: 73-82.
- [24] NGAH W S W, FATINATHAN S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 143: 62-72.
- [25] AGHAIE A B G, HADJMOHAMMADI M R.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{p}$ -Naphtholbenzein as a novel nano-sorbent for highly effective removal and recovery of Berberine; response surface methodology for optimization of ultrasound assisted dispersive magnetic solid phase extraction[J]. Talanta, 2016, 156/157: 18-28.
- [26] SANKARARAMAKRISHNAN N, SANGHI R. Preparation and characterization of a novel xanthated chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66: 160-167.
- [27] ZHAO Y P, GENG J J, WANG X R, et al. Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 361(1): 247-251.
- [28] HUANG B Y, LIU Y G, LI B, et al. Effect of Cu(II) ions on the enhancement of tetracycline adsorption by  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  chitosan/graphene oxide nanocomposite[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 576-585.
- [29] WU S L, ZHAO X D, LI Y H, et al. Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 389-395.
- [30] LI Z, LI M, ZHENG T L, et al. Removal of tylosin and copper from aqueous solution by biochar stabilized nano-hydroxyapatite[J]. Chemosphere, 2019, 235: 136-142.
- [31] YIN Y Y, GUO X T, PENG D. Iron and manganese oxides modified maize straw to remove tylosin from aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2018, 205: 156-165.
- [32] LIU N, WANG M X, LIU M M, et al. Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 225/226: 28-35.
- [33] LI M F, LIU Y G, LIU S B, et al. Cu(II)-influenced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions by magnetic graphene oxide/nitilotriacetic acid nanocomposite; competition and enhancement mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 319: 219-228.
- [34] LI Z, LI M, WANG Z Y, et al. Co-adsorption of Cu(II) and tylosin/sulfamethoxazole on biochar stabilized by nano-hydroxyapatite in aqueous environment[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122785.
- [35] TANG C Y, FU Q S, GAO D W, et al. Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces[J]. Water Research, 2010, 44: 2654-2662.
- [36] GUO X T, YANG C, DANG Z, et al. Sorption thermodynamics and kinetics properties of tylosin and sulfamethazine on goethite[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223: 59-67.

(责任编辑 张淑艳)