

P掺杂煤沥青基多孔炭的制备及对废水中广谱抗生素的吸附性能

余谟鑫^{1,2}, 史文旭¹, 孙宇航¹, 张晨¹, 王晓婷^{1,3*}

(1. 安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243000;

2. 中钢天源股份有限公司, 马鞍山 243000; 3. 马钢集团股份有限公司, 马鞍山 243000)

摘要 以煤沥青为碳源, 一水合次亚磷酸钠为磷源, 氧化镁为模板耦合 KOH 活化, 采用一步法制备了多孔炭(CPC_x); 并采用扫描电子显微镜、氮气吸附-脱附仪、傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱等对炭材料进行了表征, 考察了 CPC_x 对土霉素和氯霉素的吸附性能. 结果表明, 当煤沥青与磷源的质量比为 2:1 时, 制得的可 PC_{2.0} 总比表面积和微孔比表面积分别为 2739 和 2353 m²/g, 平均孔径为 3.78 nm; 苯基吸收峰有所加深, 出现新的 P—O 伸缩振动峰; 炭材料表面的磷及磷构型中最稳定的 C₃—P=O 官能团含量分别达 0.45% 和 37.7% (摩尔分数); Langmuir 模型和拟二级动力学模型能更好地描述 CPC_{2.0} 对抗生素的吸附过程, CPC_{2.0} 对土霉素和氯霉素的 最大吸附容量分别为 1780 和 1122 mg/g, 表现出优异的吸附性能.

关键词 多孔炭; 吸附; 磷掺杂; 抗生素

中图分类号 O647.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230481

Preparation of P-doped Coal Pitch-based Porous Carbon and Its Adsorption Performance for Broad-spectrum Antibiotics in Wastewater

YU Moxin^{1,2}, SHI Wenxu¹, SUN Yuhang¹, ZHANG Chen¹, WANG Xiaoting^{1,3*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology,

Ma'anshan 243000, China;

2. Sinosteel New Materials Co., Ltd., Ma'anshan 243000, China;

3. Magang(Group) Holding Co., Ltd., Ma'anshan 243000, China)

Abstract P-doped porous carbon (CPC_x) was prepared by one-step method with coal tar pitch as carbon, sodium hypophosphite monohydrate as phosphorus sources and MgO as template coupled with KOH activation. CPC_x were characterized by SEM, BET, FTIR, XPS, and the adsorption properties of porous carbon for oxytetracycline and chloramphenicol were investigated. When the mass ratio of coal tar pitch to phosphorus source is 2:1, the BET results show that the total specific surface area and the microporous specific surface area of as-made CPC_{2.0} are 2739 and 2353 m²/g, respectively, and the average pore size is 3.78 nm. The results of FTIR indicate that the phenyl absorption peak for CPC_x is deepened compared to the original carbon, as well as a new stretching vibration peak of P—O is displayed. The XPS results demonstrate that the P content and the most stable C₃—P=O functional group content of phosphorus configuration on the surface of carbon materials are 0.45% and 37.7% (molar fraction). The

收稿日期: 2023-11-20. 网络首发日期: 2024-03-13.

联系人简介: 王晓婷, 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米多孔炭材料的制备及应用研究. E-mail: pingguo2911@sina.com

基金项目: 安徽省博士后科研项目(批准号: 2021B547)和安徽省教育厅自然科学基金项目(批准号: KJ2021A0399)资助.

Supported by the Anhui Province Postdoctoral Research Project, China(No. 2021B547) and the Anhui Provincial Department of Education Natural Science Research Project, China(No.KJ2021A0399).

adsorption process of antibiotics by $CPC_{2.0}$ can be better described by Langmuir model and pseudo second-order kinetic model, and the maximum adsorption capacities of $CPC_{2.0}$ for oxytetracycline and chloramphenicol are 1780 and 1122 mg/g, respectively, showing better adsorption performance.

Keywords Porous carbon; Adsorption; Phosphorus doping; Antibiotic

我国广泛应用抗生素合成产品, 2010年牲畜抗生素的总支出约为63151吨, 预计到2030年将以67%的速度增长, 其残留物被排放到海洋、河流等水环境中^[1-3]. 数据显示^[4-7], 磺胺类和四环素类药物在地表水中的含量分别达851和1322 ng/L, 对生态环境和人类健康造成潜在的长期危害; 长三角约40%孕妇尿液中检出抗生素, 近80%儿童尿液中检出兽用抗生素, 这会导致身体菌群失调, 患感染性疾病时将产生耐药性. 目前处理水体中抗生素的方法主要有生物处理法^[8]、膜过滤法^[9]、光催化降解法^[10]和吸附法^[11]等. 研究表明, 以炭材料为吸附剂的吸附手段是有效方法, 如, Huang等^[12]通过 H_3PO_4 水热结合活化, 从卷心菜废料中制备了高比表面积(1400 m^2/g)、高介孔率(89.9%)的N, P共掺杂碳材料, 其在318 K时对四环素的吸附容量达到471 mg/g. Wang等^[13]在单一系统中使用蔗糖基介孔碳去除了四环素、环丙沙星和磺胺嘧啶等3种抗生素, 最大吸附量分别为232.10, 257.30和204.28 mg/g.

煤沥青来源广、含碳量高且价格低廉, 在高温下具备一定的流动性, 易于进行定向控制, 被用作炭吸附材料的优势碳源^[14]. MgO模板法是一种简单且孔径可调的制备中孔活性炭的有效方法, 该法使用热塑性碳前驱体, 所得碳的中孔部分继承了来自于MgO前驱体经加热后形成的MgO颗粒的尺寸和形态.

与硬模板法^[15,16]相比, 模板MgO容易被稀释的非腐蚀性酸除去且可以回收; 其介孔和微孔的尺寸和体积可以通过改变氧化镁尺寸和选择碳前驱体来控制^[17]. 采用MgO为模板剂耦合KOH活化可以制备高比表面积、高活性位点的多孔炭材料^[18], 将磷原子引入活性炭的骨架中, 可改善孔结构并提升比表面积, 形成不同的磷杂环, 增添额外的活性位点, 增加活性炭表面的化学反应活性和选择性, 探求最佳磷掺杂比, 调节官能团的种类和含量来实现对抗生素分子的高效吸附^[19].

本文以煤沥青为原材料、一水合次亚磷酸钠为磷源、氧化镁为模板剂耦合KOH活化, 用一步法^[20]制备了不同磷含量的活性炭(CPC_x), 研究了 CPC_x 对土霉素和氯霉素的吸附性能, 并探究了多孔炭对抗生素的吸附机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

一水合次亚磷酸钠、土霉素(OTC)、氯霉素(CPL)、盐酸、氢氧化钾(KOH)和氧化镁(MgO), 均为分析纯, 购于阿拉丁试剂有限公司; 煤沥青, 马钢集团有限公司提供; 去离子水, 安徽工业大学实验中心.

GSL-1600X型高温真空管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司; Nanosem 430型扫描电子显微镜(SEM), 美国FEI公司; JEM-2100型透射电子显微镜(TEM), 日本电子公司; 3H-2000PS1型自动氮气吸附仪(BET), 贝士德仪器科技(北京)有限公司; Nicolet iS 50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国Thermo ESCALAB公司; ESCALAB25型X射线光电子能谱(XPS), 美国Thermo ESCALAB公司; 100T型高速多功能粉碎机, 广州市渲龙厨具有限公司; Jinghua 752型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 上海菁华科技仪器有限公司; BT100M型固定床蠕动泵, 保定创锐公司.

1.2 实验过程

1.2.1 煤沥青基磷掺杂炭材料 CPC_x 的制备 取3 g 100目煤沥青粉末为实验原料, 煤沥青/氧化镁/氢氧化钾质量比为1:5:7, 煤沥青/一水合次亚磷酸钠质量比为 $x(x=3:2:1)$, 将材料混合均匀后放置于管式炉中, 氮气流速为50 mL/min, 升温速率为4 $^{\circ}C/min$, 程序终温为800 $^{\circ}C$, 保温1 h, 以5 $^{\circ}C/min$ 的降温速率冷却至400 $^{\circ}C$, 再自然冷却到室温. 冷却炭材料在27000 r/min转速的多功能粉碎机中粉碎15 s, 取出置于烧杯中并加入180 mL蒸馏水, 然后分4次缓慢加入12 mol/L 60 mL浓盐酸溶液^[21], 搅拌24 h后抽

滤5次至pH=7±0.35,将炭材料置于90℃烘箱中干燥12h,冷却后研磨成100目煤沥青基炭材料粉末,记为CPC_x(x代表煤沥青与磷源的质量比),未掺杂磷源煤沥青基炭材料记为CC₈₀₀.

1.2.2 静态吸附能力测试 室温下,将10mg CPC_x添加到50mL的抗生素溶液中.在空气浴恒温振荡器中以160r/min振荡24h,使用0.22μm滤膜过滤反应混合物.在最大吸收波长下测定残留抗生素溶液的吸光度值.最后,通过标准曲线方程,计算吸附容量^[22]:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (2)$$

式中: q_t, q_e (mg/g)分别为时间 t 和平衡时的吸附容量; C_0, C_e, C_t (mg·L⁻¹)为 $t=0$ 、平衡时和 t 时刻的溶液浓度; V (mL)为抗生素溶液的体积; m (mg)为吸附剂的质量.

1.2.3 吸附等温线的测定 室温下,将10mg CPC_x添加到50mL不同初始质量浓度(25~350mg/L)的抗生素溶液中,在气浴恒温振荡器中振荡24h,抽取上层清液用紫外分光光度计测试吸光度,计算浓度与吸附性能.

Langmuir 吸附等温线假设表面是完全光滑的,并且吸附不能在每个位点被占据的单层中进行,其线性公式^[23]如下:

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

式中: q_e, q_m (mg/g)为平衡吸附量和平衡时的最大吸附量; K_L (L/mg)为Langmuir吸附等温线常数.

Freundlich 吸附等温线是用来描述吸附过程中表面浓度关系的经验方程,适用于聚合物吸附应用和粗糙表面,其线性公式^[24]为

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中: q_e (mg/g)为平衡吸附容量; K_F (L/mg)为Freundlich吸附等温线常数; $1/n$ 为吸附强度的量度.

1.2.4 吸附动力学的测定 吸附动力学涉及对影响吸附速率因素的研究,可用于确定涉及吸附剂和被吸附物的吸附速率常数和吸附机理^[25].

室温下,将10mg CPC_x添加到50mL浓度分别为150和100mg/L的土霉素、氯霉素溶液中,前10min每隔2min抽取上层清液用紫外分光光度计测试吸光度,然后每隔10min测量一次吸光度,实验时间为60min,计算浓度与吸附性能.

本研究采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型来描述吸附过程^[26]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

$$t/q_t = 1/(K_2 q_e^2) + t/q_e \quad (6)$$

式中: q_t, q_e (mg/g)分别为在 t 时和平衡时的吸附容量; K_1 和 K_2 (g·mg⁻¹·min⁻¹)为拟一级和拟二级动力学吸附模型常数.

1.2.5 模拟固定床吸附 在25℃,以1mL/min流速条件下研究炭材料CPC_x的动态吸附过程,向长10cm、内径0.8cm玻璃材质的吸附柱中加入30mg CPC_x,上下两端用脱脂棉花固定,配制100mg/L的抗生素溶液,由蠕动泵将溶液泵入吸附柱,再进入吸附装置,每隔一定时间收集出口处的溶液,绘制穿透曲线.

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

图1(A)和(B)分别为CPC_x的吸附-脱附等温线和孔径分布图.由图1(A)可知,在相对压力 p/p_0 较高时,吸附曲线和脱附曲线呈现较小滞后环,属于典型的IV型等温线;当 p/p_0 为0.1~0.4时,随着相对压力增大,吸附量增加,表明有小于3.5nm的小中孔存在.

由图1(B)可知,CPC_x的孔径主要为1.5~4.5nm,可知CPC_x具备分级多孔结构.本文中土霉素和氯霉素吸附质分子的几何平均孔径^[27]在1nm左右,活性炭的结构能很好地运输和包裹两种抗生素分

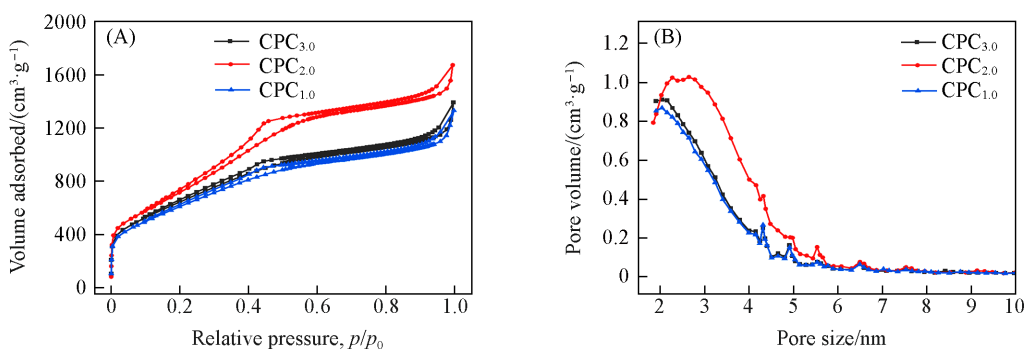


Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distributions(B) of CPC_x

子,有很好的促进吸附能力.

表1为CPC_x的比表面积及孔结构参数,随着磷掺杂量的提高,比表面积和孔容呈现出先增加后减少的态势,可能是由于一水合次亚磷酸钠不仅作为磷源,还可作为造孔剂参与造孔,少量的掺杂有助于孔道的拓展,然而过量却导致了一部分孔道的崩塌^[28].

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of CPC_x*

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	D_{ap}/nm	$\text{Non-}V_{\text{mic}}/V_t$
CPC _{3.0}	2409	2038	1.95	1.00	3.58	0.49
CPC _{2.0}	2739	2353	2.41	1.10	3.78	0.54
CPC _{1.0}	2251	1887	1.89	0.94	3.66	0.50

* S_{BET} is the specific surface area; S_{mic} is the specific surface area of the micropores, calculated by the t-plot method; D_{ap} is the average pore size; V_t is the total pore volume, calculated under the relative pressure of 0.998; V_{mic} is the micro pore volume; $\text{Non-}V_{\text{mic}}/V_t$ is the ratio of the non-micro pore volume to the total pore volume, all calculated by BJH method.

CPC_{2.0}的比表面积和微孔比表面积分别高达2739和2353 m²/g,为抗生素吸附质提供了大量的扩散通道以及活性位点,其平均孔径约为3.5 nm,为抗生素分子的扩散与吸附提供了十分有利的条件.

图2为CPC_x的SEM照片和微区元素分布图.由图2(A)~(C)中可知,CPC_x表面有褶皱和多孔结构,但3种活性炭材料的微观形貌有所区别,CPC_{2.0}的褶皱更为密集,呈现更细密的孔道,CPC_{3.0}和CPC_{1.0}呈现出部分孔道堵塞和坍塌.CPC_{2.0}展现出的大量褶皱和孔道极大促进了抗生素分子在炭材料内部的沉积、扩散与吸附,磷元素掺杂很大程度上影响了炭材料的孔道结构^[29].能量色散谱(EDS)显示,C,O和P元素含量(质量分数)分别为89.5%,10.4%和0.1%,磷元素含量较少[图2(D)~(H)],可能以官能

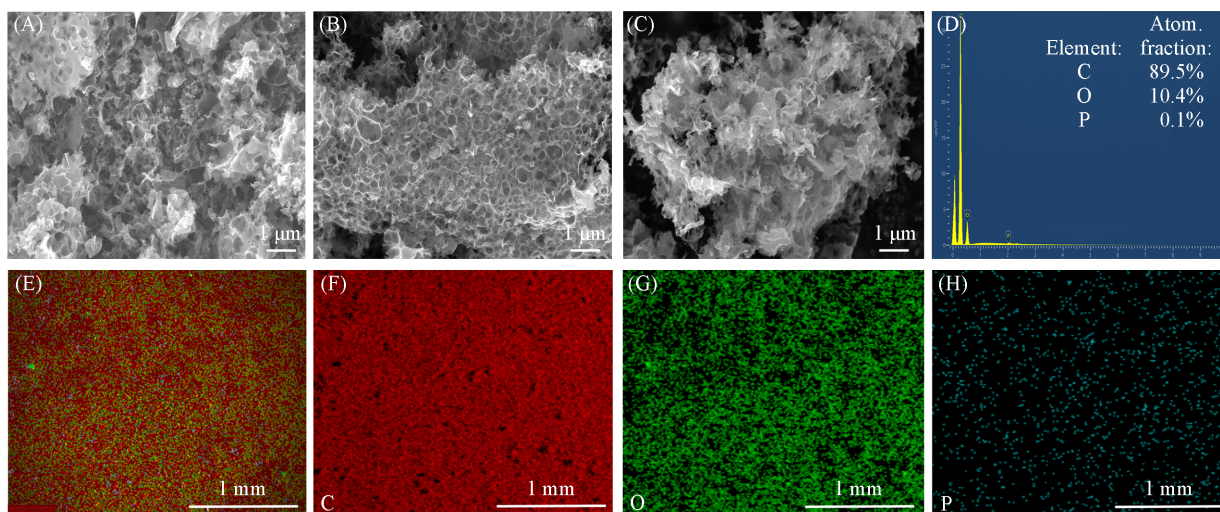


Fig. 2 SEM images of CPC_{1.0}(A), CPC_{2.0}(B), CPC_{3.0}(C) and EDS analysis of CPC_{2.0}(D—H)

团的形式出现.

利用TEM对CPC_{2.0}的宏观与微观结构进行分析(图3). 图3(A)表明, 炭材料有均匀的孔道, 这种孔隙由相似的卵形形状和尺寸空腔组成. 由图3(B)和(C)可见, 炭材料呈现微孔、介孔及少量的大孔隙通道的颗粒状外观, 颗粒分布均匀, 可能是由于液化的黏性煤沥青与KOH颗粒一起涂覆在堆叠的纳米MgO颗粒表面所致, 而添加合适的磷源改善了炭材料的孔结构, 增大了比表面积, 形成磷杂环, 增加了额外的活性位点, 同时炭材料的片层透明对比度很高, 说明碳层的厚度很薄, 显示了炭材料典型的微观形貌^[30].

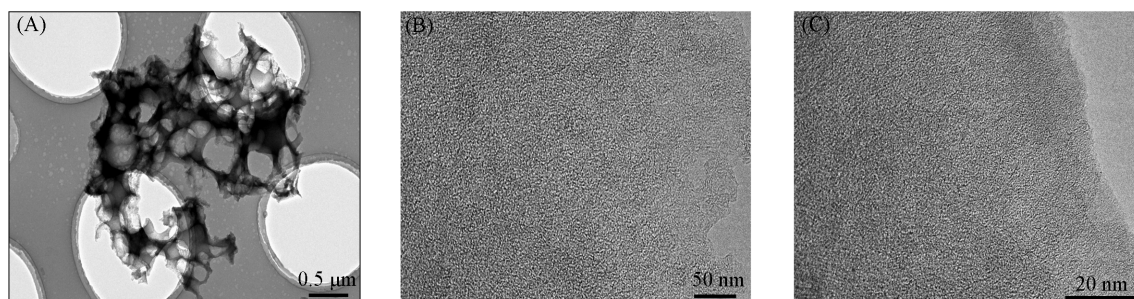


Fig. 3 TEM images of CPC_{2.0}

2.2 吸附等温线

图4(A)和(D)给出了CPC_x对土霉素及氯霉素的吸附等温线. 随着初始浓度的升高, 去除率有所降低, 是由于炭材料吸附抗生素存在最大吸附容量.

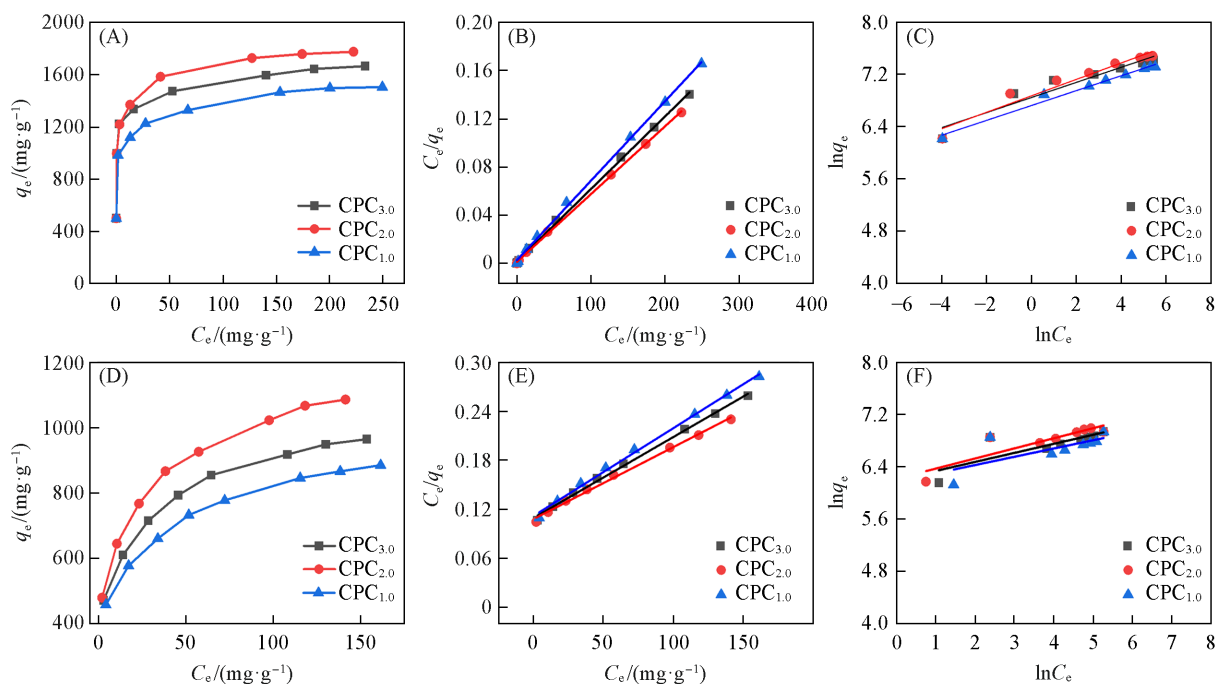


Fig. 4 Adsorption isotherms(A, D) and fitting models of Langmuir(B, E) and Freundlich(C, F) of OTC(A—C) and CPL(D—F) on CPC_x

用Langmuir和Freundlich模型对等温线进行拟合[图4(B), (E)和(C), (F)], 由表2中相关性系数 R 可知, Langmuir模型可以更好地描述炭材料的吸附性能, CPC_{2.0}对土霉素和氯霉素的吸附容量分别达1780和1122 mg/g, 在Langmuir模型^[31]中, K_L 常用来表示吸附能力的强弱, 与吸附能力正相关, CPC_{2.0}的 K_L 最高, 吸附容量也最高, 符合这一特征.

在Freundlich模型^[32]中, K_F 与吸附能力正相关, CPC_{2.0}的 K_F 最高, 表现出的性能和常数一致. $1/n$ 代

Table 2 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich adsorption models for OTC and CPL on CPC_x

Adsorbate	Sample	Langmuir model			Freundlich model		
		$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F/(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{1/n})$	R^2
OTC	CPC _{3.0}	1663	0.404	0.998	8.63	938.91	0.915
	CPC _{2.0}	1780	0.460	0.999	7.95	962.92	0.940
	CPC _{1.0}	1519	0.245	0.998	8.77	830.35	0.980
CPL	CPC _{3.0}	1008	0.009	0.996	7.22	491.65	0.605
	CPC _{2.0}	1122	0.018	0.995	6.45	501.52	0.750
	CPC _{1.0}	1089	0.010	0.996	7.89	480.08	0.411

表着吸附强度的量度, 当 $1/n$ 在 0.1~1 之间时, 有利于炭材料对抗生素吸附的进行. $1/n$ 越大, 吸附能力越强, CPC_{2.0} 的 $1/n$ 最大, 吸附能力最强, 符合这一特征. 由 Langmuir 模型和 Freundlich 模型描述可见, 磷掺杂活性炭对抗生素具有优异的吸附性能, 为了进一步探究活性炭的吸附机理, 对吸附动力学进行研究.

2.3 动力学分析

动力学实验中土霉素和氯霉素溶液的初始浓度分别为 150 和 100 mg/L. 在室温下土霉素及氯霉素吸附量随时间的变化见图 5(A) 和 (D), 由图 5(A) 和 (D) 可以看出, CPC_x 加入两种抗生素溶液中立即表现出良好的吸附性能. 其中, CPC_{2.0} 的吸附量增加最快, 是因为 CPC_{2.0} 中的非微孔数量最多, 抗生素通过 2~4 nm 的中孔通道快速扩散, 到达微孔吸附位点. CPC_{2.0} 表面酚基类官能团含量最高, 这也是吸附更快、吸附能力更强的主要原因. 随着吸附的进行, 吸附位点被逐渐占据从而使吸附变得缓慢, 吸附 30 min 后吸附幅度变小, 基本达到平衡状态. 图 5(B), (E) 和 (C), (F) 给出了动力学模型的拟合曲线, 表 3 列出了动力学参数.

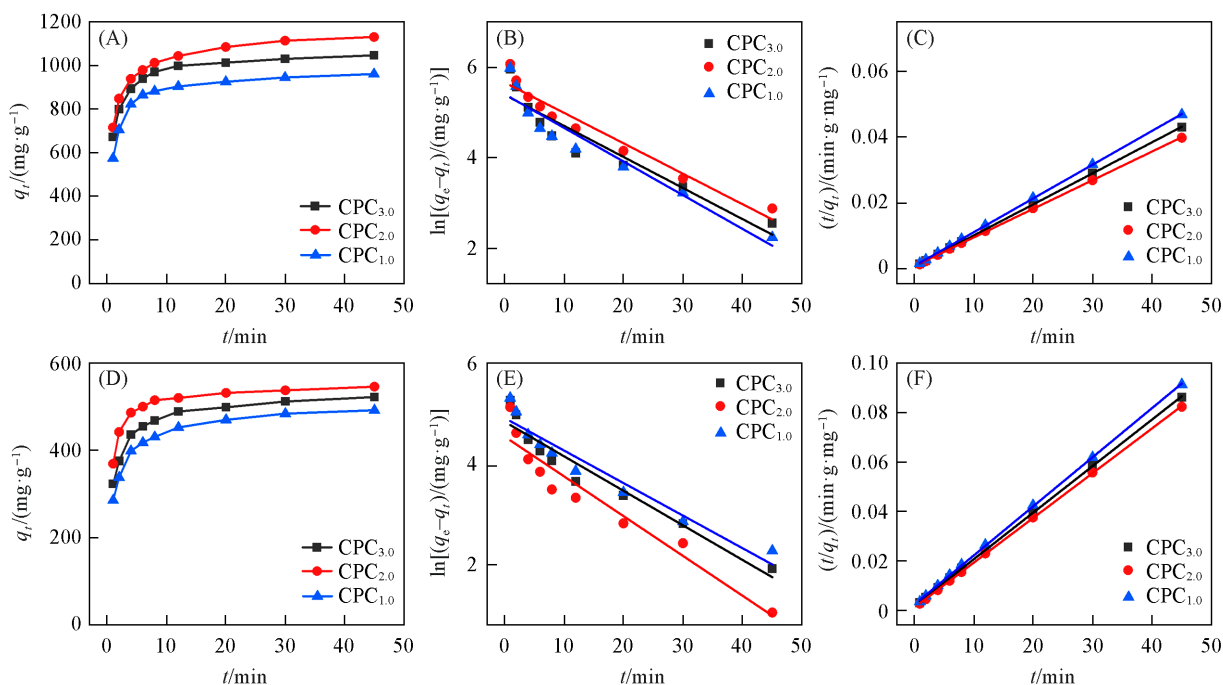


Fig. 5 Adsorption kinetic curves(A, D), pseudo first(B, E) and pseudo second order(C, F) kinetic models for OTC(A—C) and CPL(D—F) on CPC_x

从表 3 可见, 拟二级动力学模型的 q_e 值和实验值更接近、更加有说服力, 表明化学吸附为控速步骤. 由动力学 K_2 可知, CPC_x 的吸附情况相似, 但 CPC_{2.0} 有更多的孔道和更多的吸附位点, 因此表现出更强的吸附性能^[33].

Table 3 Parameters of pseudo first and pseudo second order kinetic models for adsorption of OTC and CPL on CPC_x

Adsorbate	Sample	Pseudo-first order kinetics			Pseudo-second order kinetics		
		$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_1/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
OTC	CPC _{3.0}	220	0.0687	0.879	1059	0.0013	0.999
	CPC _{2.0}	289	0.0673	0.937	1148	0.0009	0.999
	CPC _{1.0}	223	0.0745	0.903	970	0.0013	0.999
CPL	CPC _{3.0}	134	0.0700	0.926	529	0.0021	0.999
	CPC _{2.0}	99	0.0806	0.914	549	0.0031	0.999
	CPC _{1.0}	145	0.0660	0.923	502	0.0018	0.999

2.4 模拟固定床吸附

图6给出了CPC_{2.0}对土霉素及氯霉素的固定床吸附穿透曲线。对土霉素和氯霉素的穿透时间(出口溶液浓度为10%时)分别为75和45 min, 饱和时间(出口溶液浓度为90%时)分别为301和225 min. CPC_{2.0}对土霉素的穿透和饱和时间均较长, 是因为吸附容量更大, 这与前文等温线吸附结果一致. 因化学吸附为主要控速步骤, 可用FTIR, XPS手段探究CPC_x内部的活性点位, 进一步探究吸附机理.

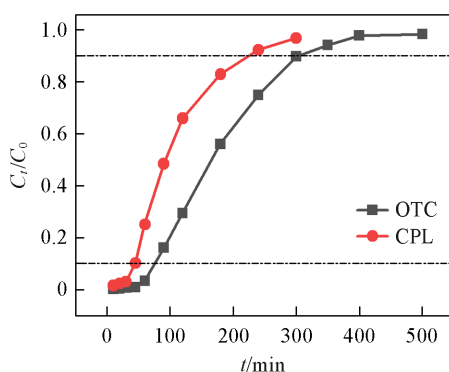


Fig. 6 Breakthrough curves of CPC_{2.0}

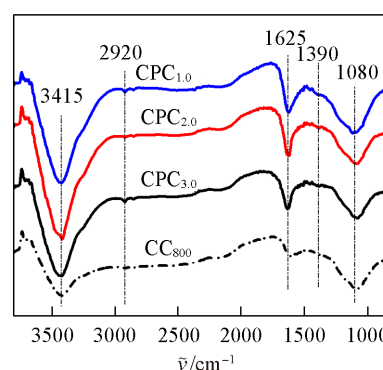


Fig. 7 FTIR spectra of CPC_x

图7为CPC_x的傅里叶变换红外光谱图. 3415 cm⁻¹附近的吸收峰代表酚基类和羧基类官能团, 2920 cm⁻¹附近的弱、宽带峰可能是由C—H的拉伸振动引起的; 1625 cm⁻¹附近的吸收峰可对应苯基的C=C, C=O基团^[34], 相关的芳香性基团相较于未掺杂前有所增加; 1080 cm⁻¹附近的吸收峰对应C—O基团; 1390 cm⁻¹附近出现新的伸缩振动峰, 可能是由于P—O的存在, 说明活性炭材料成功进行了磷掺杂. 芳香性基团的存在有助于抗生素分子与炭材料之间发生π-π堆积作用, 有利于活性炭材料对抗生素分子的吸附.

图8为CPC_x的XPS全谱图. CPC_x存在明显的C_{1s}峰和O_{1s}峰, 峰值较高, 还有少量的P_{2s}和P_{2p}峰, 说明炭材料成功进行了磷掺杂, 同时整体没有其余杂峰出现, 炭材料较为纯净.

图9为CPC_x样品的O_{1s}和P_{2p}的XPS分峰拟合谱图. 表4列出了元素及官能团的含量. 由图9可知, 在O_{1s}分峰拟合图中, 结合能在532.3, 534.2和535.9 eV附近的分峰分别对应着C=O, C—O, —OH官能团; 在P_{2p}分峰拟合图中, 结合能在134.2, 135.1和136.2 eV附近的分峰分别对应着C₃—P=O, C—P—O, C—O—P官能团^[35,36], 证明磷元素的成功掺杂. 随着一水合次亚磷酸钠掺杂量的增加, P—O峰的强度逐渐减弱, 说明进入碳骨架^[37]的磷原子增加. 磷分子尺寸比碳分子更大, 可以作为碳骨架活性中心, 有助于CPC_x的静电吸附作用, 从而促进吸附的进行.

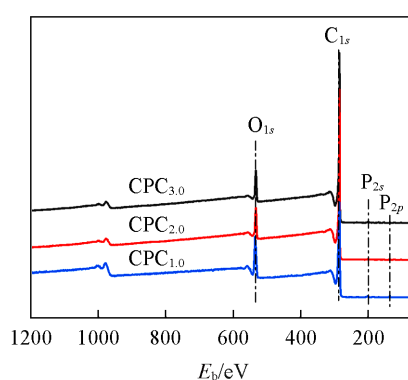


Fig. 8 XPS full spectra of CPC_x

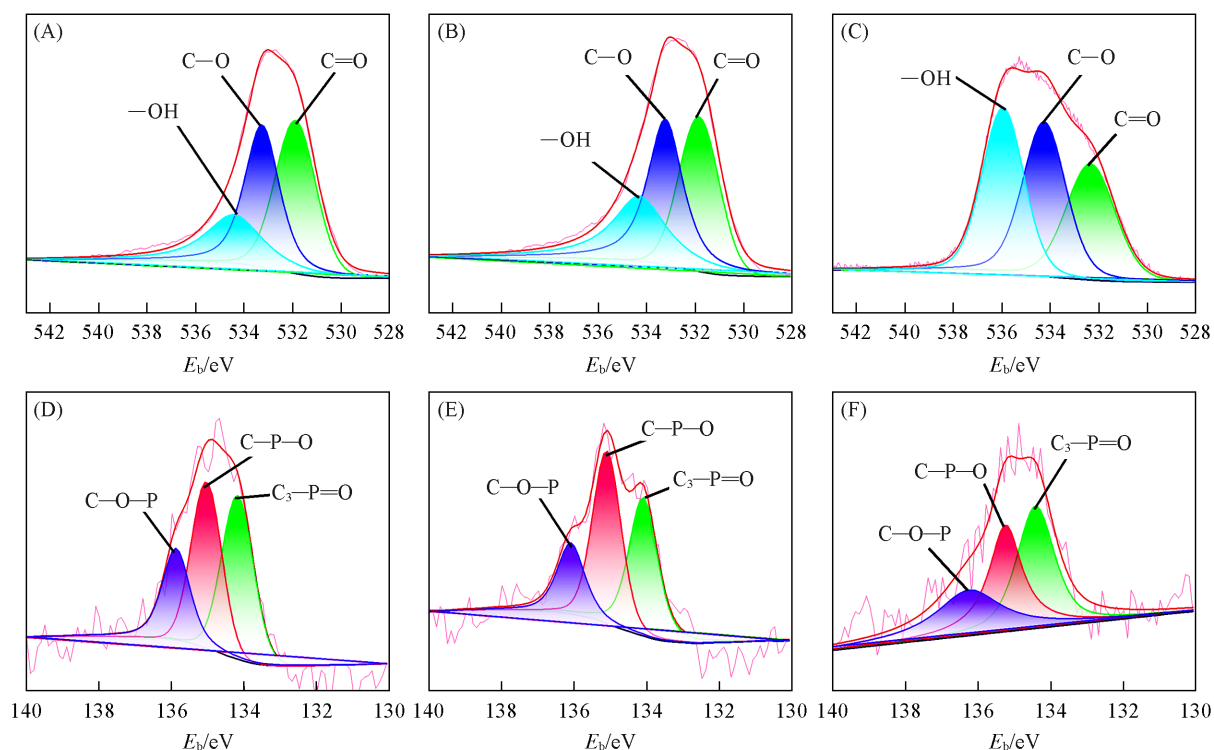


Fig. 9 Peak separation spectra of O_{1s} (A—C) and P_{2p} (D—F) of XPS analysis of CPC_x
(A, D) $CPC_{3.0}$; (B, E) $CPC_{2.0}$; (C, F) $CPC_{1.0}$.

Table 4 Relative content of element and functional groups parameters of XPS analysis of CPC_x

Sample	Element content (%, molar fraction)			Functional groups content of O_{1s} (%, molar fraction)			Functional groups content of P_{2p} (%, molar fraction)		
	C	O	P	-OH	C-O	C=O	C-O-P	C-P-O	C_3 -P=O
$CPC_{3.0}$	89.97	9.91	0.12	23.1	37.6	39.3	23.0	37.4	39.5
$CPC_{2.0}$	89.85	9.70	0.45	28.2	38.0	33.7	19.8	42.6	37.7
$CPC_{1.0}$	82.34	16.99	0.67	35.1	35.6	29.3	28.6	33.7	37.6

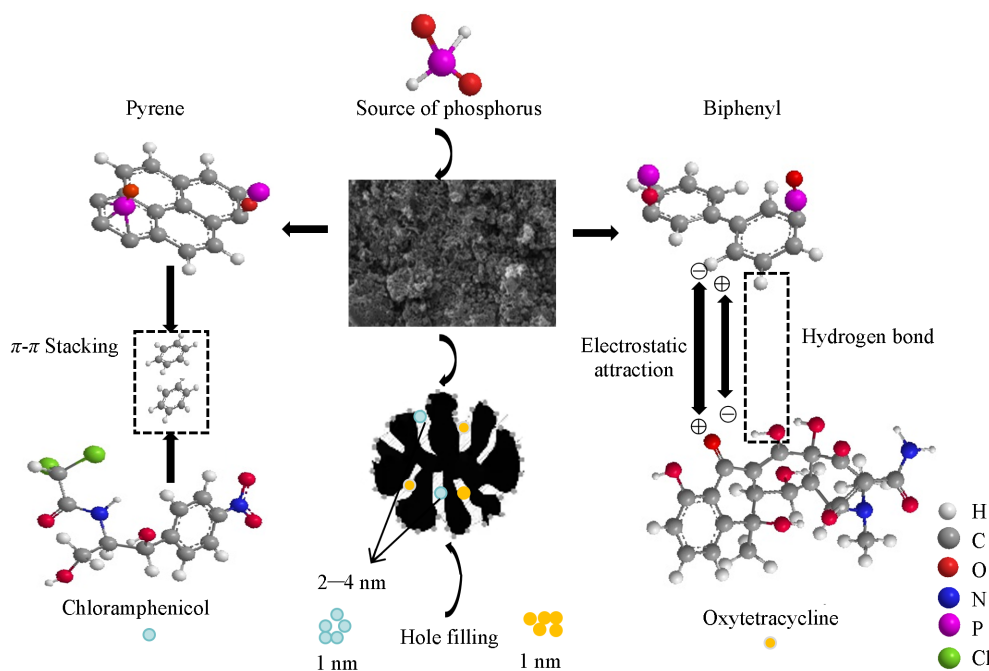
2.5 $CPC_{2.0}$ 对两种抗生素的吸附机理

Scheme 1 为 CPC_x 掺杂及吸附抗生素的机理图. 由表征分析结果得出, CPC_x 表面具有丰富的活性官能团, 如 $C=O$, $C_3-P=O$, $C-P-O$ 等, 证明了磷的成功掺杂. 抗生素分子在 CPC_x 上的吸附机制可能是孔隙填充、静电相互作用、 π - π 作用力、氢键作用力和磷源引入的额外活性位点等.

孔隙填充. 结合上述结果, $CPC_{2.0}$ 表面具有丰富的活性官能团, 如 $C=O$, $C_3-P=O$, $C-P-O$ 等, 证明了磷的成功掺杂. 两种抗生素分子吸附在 $CPC_{2.0}$ 上的行为包括物理过程和化学过程, 在物理过程中, 孔隙填充有助于 OTC 和 CPL 的吸附, 这可能得益于 $CPC_{2.0}$ 的大比表面积 ($2739 \text{ m}^2/\text{g}$) 和合适的孔径 (1.5 nm) 提供了足够的吸附位点.

π - π 作用力. 图 10(A) 为 $CPC_{2.0}$ 吸附 OTC 和 CPL 前后的傅里叶变换红外光谱图. 对比吸附前后的特征峰基本相似, 吸附后 $CPC_{2.0}$ 在 1617 cm^{-1} 处特征峰振动频率增强可归因于 $CPC_{2.0}$ 中芳香族化合物的 $C=O$ 键与两种抗生素分子之间 π - π 堆积的弱相互作用^[38].

静电相互作用. 图 10(B) 和 (C) 给出了 $CPC_{2.0}$ 在不同 pH 值下对土霉素和氯霉素的吸附性能及其 Zeta 电位值. 随着 pH 的升高, $CPC_{2.0}$ 对 OTC 及 CPL 的平衡吸附量先增大后减小, 且在 $\text{pH}=5$ 时达到最大值, 与碱性环境相比, 酸性环境更有利于 OTC 和 CPL 的吸附, 这与 $CPC_{2.0}$ 受溶液 pH 值控制的表面电荷有关, 从而改变了吸附特性. $CPC_{2.0}$ 的等电点 (pH_{pzc}) 为 4.37, $\text{pH} < 4.37$ 时, 其表面带正电, $\text{pH} > 4.37$ 时则带负电, OTC 作为一种两性物质, 含有多种极性基团 ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), 并且在不同的 pH 下, 自



Scheme 1 Adsorption mechanism diagram of $\text{CPC}_{2.0}$ for two antibiotics

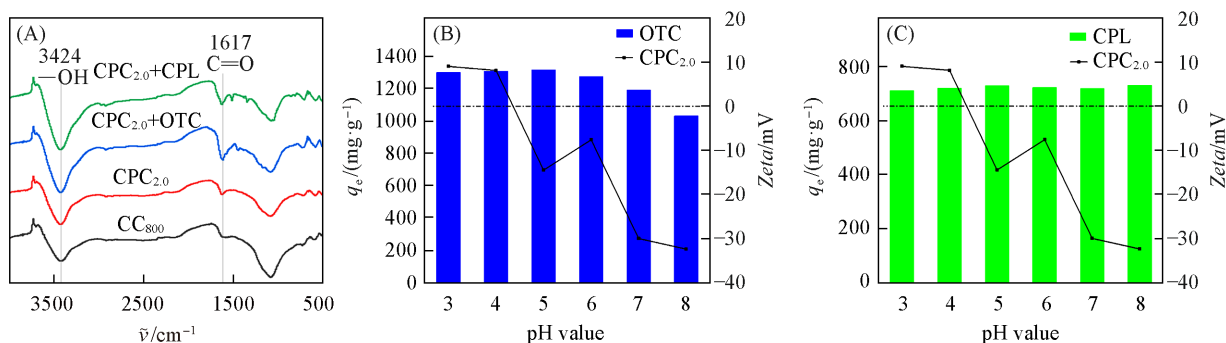


Fig. 10 FTIR comparison before and after adsorption of two antibiotics on $\text{CPC}_{2.0}$ (A), Zeta potential values of $\text{CPC}_{2.0}$ at different pH values and its adsorption performance for OTC (B) and CPL (C)

去质子化后表现出不同的电负性 ($\text{pK}_{\text{a}1}=3.27$, $\text{pK}_{\text{a}2}=7.32$, $\text{pK}_{\text{a}3}=9.11$)^[39]. OTC 在水中易水解, 当 $\text{pH}<3.27$ 时, OTC 主要以阳离子 OTC^+ 的状态存在, $\text{CPC}_{2.0}$ 表面也带正电, 导致 OTC 与吸附剂之间存在一定的静电斥力; 当 $3.27<\text{pH}<7.32$ 时, OTC 主要以 OCH_2^+ 偶极子的形式存在, 且 $\text{CPC}_{2.0}$ 表面的正电荷随着 pH 的升高而逐渐减少. 因此, 两性 OTC 与 $\text{CPC}_{2.0}$ 可能通过静电吸引和范德华力结合^[40]. CPL 在水中较稳定, 解离能力弱, 因此, 随着 pH 值变化, 吸附量较为稳定, 无明显变化.

氢键作用力. $\text{CPC}_{2.0}$ 和 OTC 及 CPL 具有大量的氢键受体和供体 ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ 等)^[40], 表 5 为 $\text{CPC}_{2.0}$ 吸附两种抗生素后经 XPS 分析得到的元素及相关官能团含量. 吸附前后 $-\text{OH}$ 含量由 28.2% 降低至

Table 5 Relative content of elements and functional groups in XPS analysis after adsorption of two antibiotics on $\text{CPC}_{2.0}$

Sample	Element content (%, molar fraction)					Functional groups content of O_{1s} (%, molar fraction)			Functional groups content of P_{2p} (%, molar fraction)		
	C	O	P	Cl	N	$-\text{OH}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}-\text{O}-\text{P}$	$\text{C}-\text{P}-\text{O}$	$\text{C}_3-\text{P}=\text{O}$
OTC	91.3	7.7	0.1	0.0	0.9	14.93	34.26	50.80	36.63	32.18	31.18
CPL	92.6	5.2	0.1	0.8	1.3	19.23	37.78	42.99	40.80	28.74	30.46

14.93%和19.23%，C—O的含量由38.0%降至34.26%和37.78%，说明CPC_{2.0}表面丰富的含氧官能团可能通过氢键结合参与了吸附。

磷源的掺入增加了额外的吸附位点。吸附OTC和CPL后，CPC_{2.0}的P_{2p}谱峰和O_{1s}谱峰都发生了明显变化。由图11的XPS分析结果可知，C—P—O官能团含量由42.6%分别降至32.18%和28.74%，C₃—P=O含量由37.7%分别降至31.18%和30.46%，同时C₃—P=O吸附前后的结合能可从134.2 eV增加到138.9 eV，其它两种含磷官能团结合能均有所偏移，这为抗生素分子提供了电子^[41]，表明含磷官能团可能是重要的化学吸附位点。

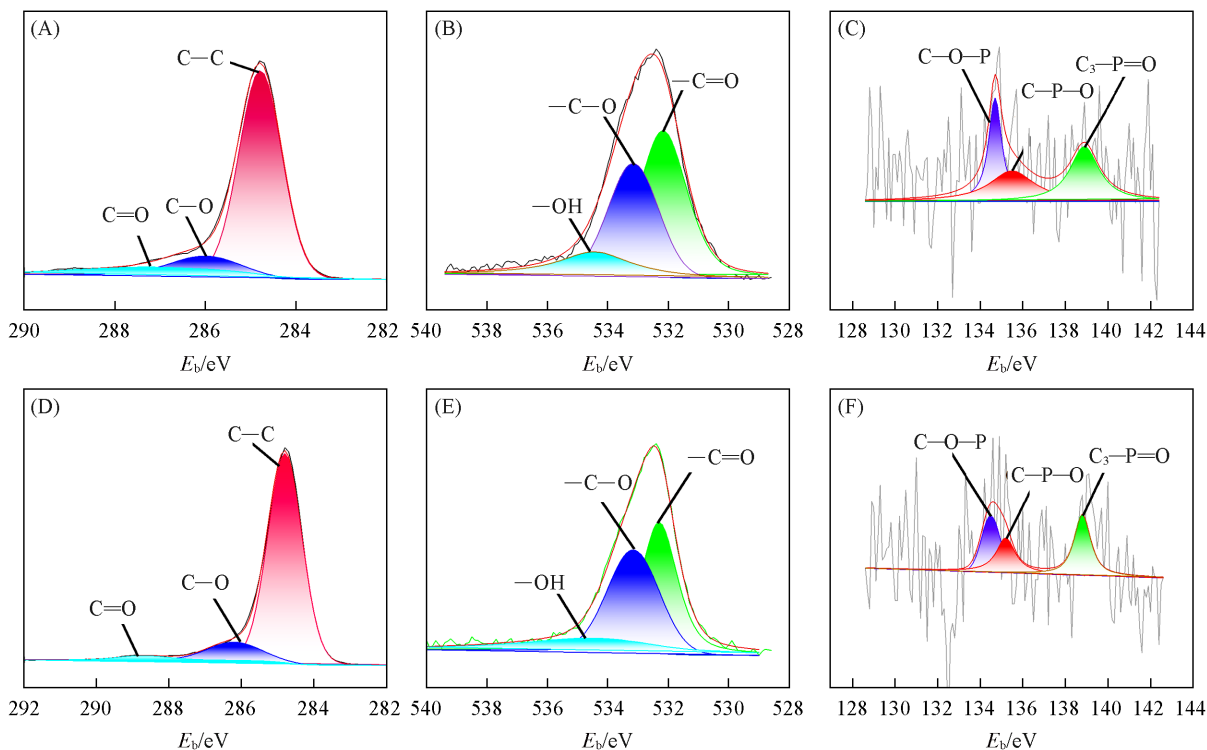


Fig. 11 XPS spectra of CPC_{2.0} before(A—C) and after(D—F) adsorption of two antibiotics
(A, D) C_{1s}; (B, E) O_{1s}; (C, F) P_{2p}.

此外，CPC_{2.0}吸附OTC和CPL后，在XPS谱图元素含量分析中，分别出现了N元素及Cl，N元素，进一步说明了CPC_{2.0}成功吸附了两种抗生素。

2.6 与其它吸附剂的比较

表6^[42-55]列出不同吸附剂在最佳条件下对土霉素及氯霉素的最高吸附量。与其它炭材料吸附剂相比，本文所制备的CPC_{2.0}对两种抗生素溶液的最高吸附量约是其它吸附剂的2~4倍，所制备的炭材料为绿色环保型吸附剂。

Table 6 Comparison of CPC_{2.0} and other literature on the adsorption capacity of two antibiotics

Adsorbate	Absorbent	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Ref.	Adsorbate	Absorbent	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Ref.
OTC	PM-300(N-doping)	1280	[42]	CPL	WG-12	343	[49]
	nZVI-HBC	196	[43]		CFAC-3	523	[50]
	Y ₂ O ₃ @BC600	223	[44]		ACs	176	[51]
	MAGB	822	[45]		AC-PT	709	[52]
	CLAC(323 K)	1340	[46]		nZVI/AC	1563	[53]
	SAC	273	[47]		GAC	716	[54]
	LBWAC	344	[48]		HHBC	300	[55]
	CPC _{2.0}	1780	This work		CPC _{2.0}	1122	This work

3 结 论

以煤沥青为碳源、一水合次亚磷酸钠为磷源、氧化镁为模板耦合KOH活化,采用一步法制备煤沥青基磷掺杂多孔活性炭(CPC_x),由于磷的掺杂,CPC_x具有丰富的含氧和含磷官能团及分级多孔结构.当煤沥青和一水合次亚磷酸钠的质量比为2:1时,所制得的CPC_{2.0}的总比表面积和微孔比表面积分别为2739和2353 m²/g,平均孔径为3.78 nm.苯基吸收峰有所加深、出现P—O新的伸缩振动峰;炭材料表面的磷及磷构型中最稳定的C₃—P=O官能团含量分别达0.45%和37.7%(摩尔分数);Langmuir模型和拟二级动力学模型能更好地描述CPC_{2.0}对抗生素的吸附过程,其对土霉素和氯霉素的的最大吸附容量分别为1780和1122 mg/g,表现出优异的吸附性能.

参 考 文 献

- [1] Yin Z. Z., *Environ. Sci.: Process Impacts*, **2021**, 23(8), 1088—1100
- [2] Gunathilaka M. D. K. L., Bao S. Y., Liu X. X., Li Y., Pan Y., *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(3), 1199—1213
- [3] Katiyar R., Chen C. W., Singhanian R. R., Tsai M. L., Saratale G. D., Pandey A., Dong C. D., Patel A. K., *Bioengineered*, **2022**, 13(6), 14730—14748
- [4] Zhang L., Bai J. H., Zhang K. G., Wang Y. Q., Xiao R., Campos M., Acuña J., Jorquera M. A., *Sci. Total Environ.*, **2023**, 857, 159260
- [5] Hanna N., Tamhankar A. J., Lundborg C. S., *Sci. Total Environ.*, **2023**, 880, 163301
- [6] Zhao K., Wang Q., Qian S. F., Li F. X., *Sci. Rep.*, **2023**, 13(1), 4202
- [7] Huang A. R., Yan M. T., Lin J. J., Xu L. J., Gong H., Gong H., *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2021**, 18(9), 4909
- [8] Zhu T. T., Su Z. X., Lai W. X., Zhang W. B., Liu Y. W., *Sci. Total Environ.*, **2021**, 776, 145906
- [9] Wang X. Y., Li F. X., Hu X. M., Hua T., *Sci. Total Environ.*, **2021**, 784, 146912
- [10] Zhao M. X., Meng Z., Li H. P., Ma Z. Q., Zhan H. J., Liu W. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(11), 2479—2487(赵孟欣, 孟哲, 李和平, 马宗琴, 詹海鹏, 刘万毅. 高等学校化学学报, **2020**, 41(11), 2479—2487)
- [11] Mangla D., Sharma A., Ikram S., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 425, 127946
- [12] Huang K. C., Yang S. Q., Liu X. H., Zhu C., Qi F. L., Wang K., Wang J. Q., Wang Q. S., Wang T., Ma P. Y., *J. Cleaner Prod.*, **2023**, 391, 136174
- [13] Wang B., Mo Q. Y., Qin B., Song L., Li J., Sheng G. S., Shi D. Z., Xu X. Y., Hou L. A., *Environ. Res.*, **2022**, 215, 114375
- [14] Wei F., Zhang H. F., He X. J., Ma H., Dong S. A., Xie X. Y., *New Res. Carbon Mater.*, **2019**, 34(2), 132—139
- [15] Wang X., Wang X. Y., Zhou X. F., Yang X. P., Wu X. Z., Zhou P. F., Zhou J., Zhuo S. P., *J. Energy Storage*, **2023**, 57, 106221
- [16] Wang X., Yang X. L., Sun J. W., Guo M. Y., Cao Z. H., Ben H. X., Jiang W., Ming S. J., Zhang L. X., *Chem. Commun.*, **2023**, 59(43), 6544—6547
- [17] Yu M. X., Fan L. W., Zhang C., He X. J., Zheng M. D., Li Z., *Mater. Rep.*, **2015**, 29(3), 40—44, 48(余漠鑫, 范梁威, 张晨, 何孝军, 郑明东, 李忠. 材料导报, **2015**, 29(3), 40—44, 48)
- [18] Xiong Y. Z., Liu Y. Y., Chen X. H., Lu B. L., Huang B., Lin G. F., *Chem. Ind. & Eng. Pro. (China)*, **2022**, 41(8), 4397—4405(熊永志, 刘艳艳, 陈晓蕊, 卢贝丽, 黄彪, 林冠峰. 化工进展, **2022**, 41(8), 4397—4405)
- [19] Yurtay A., Kılıç M., *Diamond Relat. Mater.*, **2023**, 131, 109603
- [20] Xing L. A., Yang F., Zhong X., Liu Y., Lu H., Guo Z. J., Lv G. J., Yang J. B., Yuan A. H., Pan J. M., *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, 324, 124470
- [21] Valentino M., Imbriano A., Tricase A., Pelle F. D., Compagnone D., Macchia E., Torsi L., Bollella P., Ditaranto N., *Anal. Methods.*, **2023**, 15(10), 1250—1253
- [22] Xiao Y. L., Ma C., Jin Z. Y., Wang C. Y., Wang J. L., Wang H. J., Mu X. W., Song L., Hu Y., *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 259, 118119
- [23] Qureshi U. A., Hameed B. H., Ahmed M. J., *J. Water Process. Eng.*, **2020**, 38, 101380
- [24] Huang X. W., Yang W. Q., Zhang G. S., Yan L., Zhang Y. C., Jiang A. H., Xu H. L., Zhou M., Liu Z. J., Tang H. D., Dionysios D. D., *Catal. Today*, **2021**, 361, 11—16
- [25] Wang B., Xu X. Y., Tang H., Mao Y. L., Chen H. H., Ji F. Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 528, 147048
- [26] Zhan H. Y., Wang Y. T., Mi X. Y., Zhou Z. R., Wang P. F., Zhou Q. X., *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, 31(10), 2843—2848
- [27] Zhou H. J., Jiao G. J., Li X. Z., Gao C. L., Zhang Y. R., Hashan D., Liu J., She D., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 234, 123689
- [28] Luo L. C., Lan Y. L., Zhang Q. Q., Deng J. P., Zeng Q. Z., Gao H. L., Du G. B., Zhao W. G., *J. Energy Storage*, **2023**, 58, 106339
- [29] Yan L. H., Liu A. J., Ma R., Guo C., Ding X. H., Feng P. Y., Jia D. Z., Xu M. J., Ai L. L., Guo N. N., Wang L. X., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 615, 156267
- [30] Fabrice G., Runtti H., Duclaux L., Ondarts M., Reinert L., Outin J., Gonze E., Bonnamy S., Soneda Y., *Micropor. Mesopor. Mater.*,

- 2021, 322, 111147
- [31] Pereira S. K., Kini S., Prabhu B., Gautham J. P., *Appl. Water Sci.*, **2023**, 13(1), 29
- [32] Khayyun T. S., Mseer A. H., *Appl. Water Sci.*, **2019**, 9(8), 170
- [33] Yu M. X., Kuai L., Wang L., Zhang C., Wang X. T., Chen Q. H., *Chin. J. Mater. Res.*, **2021**, 35(9), 667—674(余谟鑫, 崩乐, 王亮, 张晨, 王晓婷, 陈启厚. 材料研究学报, 2021, 35(9), 667—674)
- [34] Zhang X., Luo S. W., Duan J. X., Lan T., Wei Y., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2023**, 30(49), 108230—108246
- [35] Shen J., Zhu Y. T., Zhou F. M., Wang L. Y., Guo M. L., Cao Y. J., *ChemElectroChem*, **2023**, 10(18), e202300255
- [36] Bi Z. H., Huo L., Kong Q. Q., Li F., Chen J. P., Ahmad A., Wei X. X., Xie L. J., Chen C. M., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(12), 11421—11430
- [37] Chen Q. D., Tang S., Feng D., Xie Y. H., Wu F., Xie D. L., Mei Y., Zeng T. B., *J. Alloys Compd.*, **2023**, 968, 172106
- [38] Xiang Y. J., Xu Z. Y., Wei Y. Y., Zhou Y. Y., Yang X., Yang Y., Yang J., Zhang J. C., Luo L., Zhou Z., *J. Environ. Manage.*, **2019**, 237, 128—138
- [39] Ashiq A., Walpita J., Vithanage M., *Chemosphere*, **2021**, 276, 130079
- [40] Lin H. T., Qiu S. J., Wu Z. H., Ye X. X., Liu M. H., *J. Cleaner Prod.*, **2022**, 331, 129885
- [41] Huang K. C., Yang S. Q., Liu X. H., Zhu C., Qi F. L., Wang K., Wang J. Q., Wang Q. S., Wang T., Ma P. Y., *J. Cleaner Prod.*, **2023**, 391, 136174
- [42] Han R., Zhao M., Li X. D., Cui S. H., Yang J., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 302, 121960
- [43] Li Q., Zhao S. Y., Wang Y. H., *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2021**, 18(24), 13107
- [44] Song J. Y., Lu L., Wang J., Li X., Li J. Y., Wang Q. W., Du H. Y., Xin S. S., Xu L. N., Yan Q. H., Zhou C. Z., Liu G. C., Xin Y. J., *Bioresour. Technol.*, **2023**, 385, 129380
- [45] Feng Z. M., Zhai X., Sun T., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 293, 121120
- [46] Sun Y. Y., Yue Q. Y., Gao B. Y., Li Q., Huang L. H., Yao F. J., Xu X., *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 368(1), 521—527
- [47] Kan Y. J., Yue Q. Y., Li D., Wu Y. W., Gao B. Y., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2017**, 71, 494—500
- [48] Khan M. N. N., Yusop M. F. M., Latiff M. F. P. M., Ahmad M. A., *Arabian J. Chem.*, **2023**, 16(11), 105256
- [49] Lach J., *Water*, **2019**, 11(6), 1141
- [50] Zhu H., Qiu J. Q., Zhou D., Wang H. Y., Xu D., Li H. X., *Res. Chem. Intermed.*, **2022**, 48(8), 3613—3631
- [51] Romdhani M., Attia A., Charcosset C., Mahouche—Chergui S., Ates A., Duplay J., Ben Amar R., *Sustainability*, **2023**, 15(3), 2516
- [52] Zhu X. Z., Gao Y., Yue Q. Y., Kan Y. J., Kong W. J., Gao B. Y., *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2017**, 145, 289—294
- [53] Wu Y. W., Yue Q. Y., Ren Z. F., Gao B. Y., *J. Mol. Liq.*, **2018**, 262, 19—28
- [54] Sun Y. L., Zhang B., Zheng T., Wang P., *Chem. Eng. J.*, **2017**, 320, 264—270
- [55] Wang G. H., Yong X. Y., Luo L. W., Yan s., Wong J. W.C., Zhou J., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 296, 121374

(Ed.: V, K, S)