四环素在光催化剂 TiO_2 上的吸附研究*

宋晨怡 胡霞林 尹大强**

(长江水环境教育部重点实验室,同济大学环境科学与工程学院,上海,200092)

摘 要 选取四环素作为代表抗生素,考察了溶液的 pH 值、离子强度(二价阳离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})、腐殖酸 3 种环境因子对四环素在光催化剂二氧化钛(TiO_2)上吸附的影响. 结果表明,在 3 个不同 pH(pH 3、6 和 9)条件下的吸附等温线均符合 Langmuir 吸附等温方程,拟合的相关系数 R^2 均大于 0.999; 四环素在 TiO_2 上的吸附量在 pH 2—9 范围内逐渐增大,在 pH 值高于 9 后显著减小. 四环素在 TiO_2 上的吸附量明显受到离子强度和腐殖酸的影响. 本文对吸附机理及影响机制进行了讨论.

关键词 四环素, TiO_2, 吸附, 腐殖酸.

近年来,全球许多地区都检测出抗生素,种类也呈现越来越多的趋势. 抗生素的生态风险引起了人们的广泛关注[1]. 光催化降解是目前抗生素降解研究应用的热点,最常用的催化剂为光敏半导体二氧化钛(TiO_2). 根据光催化氧化的机理[2],普遍认为在使用 TiO_2-UV 法对有机污染物进行降解的过程中,只有当目标污染物吸附在催化剂 TiO_2 的表面时,才能被光催化降解,因为只有吸附在催化剂表面才能与催化剂产生的 ·OH 结合而被氧化. 而且,污染物的降解与催化剂上的吸附量呈线性关系[3]. 因此,吸附对于抗生素在 TiO_2 表面的光催化降解具有重要的意义.

近年来,关于吸附和催化降解关系的研究屡见报道,所研究的污染物主要为酚类和染料等,但对于抗生素的相关研究较少. 抗生素类大分子具有多个酸碱离解基团,在不同 pH 条件下处于不同的离解状态,从而造成其分子表面截然不同的带电性质,影响了其与 TiO_2 的静电吸附作用. 同时在不同的 pH 条件下,TiO_2 本身的离解状态和带电性质也有很大变化,因此使得两者之间的静电吸附作用变得更为复杂[4-5]. 在环境水体中,除 pH 影响外,各种离子和腐殖酸也是影响吸附的关键环境化学因子,然而,这两种环境因子对抗生素在 TiO_2 上吸附的影响并不清楚.

本研究选择四环素作为代表抗生素,考察了溶液 pH 值、离子强度和腐殖酸 3 种环境因子对四环素在 TiO_2 上吸附的影响,有利于揭示四环素的吸附机制,为进一步探讨其吸附特性对光催化降解的影响奠定了基础.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验中采用的纳米 TiO_2 Degussa P-25(Degussa,Germany),由 80% 锐钛型和 20% 金红石型构成,平均粒径 25 nm,BET 比表面积 64.8 $m^2 \cdot g^{-1}$. 四环素标准样品(纯度 >99%)购自 Fluka(USA),腐殖酸(泥炭型,纯度 >99%)购自 Aldrich(USA). 其它试剂如磷酸氢二钠、氢氧化钠、磷酸、氯化钙等均为分析纯,购自国药集团药业股份有限公司(中国,上海). 实验中的所有溶液均采用 Millipore(USA)超纯水配制.

1.2 吸附实验

四环素在 TiO_2 上的吸附用批次振荡实验完成: 称取适量 TiO_2 于 15 mL 玻璃离心管中,加入一定量的四环素溶液及一定 pH 值的磷酸缓冲溶液(Na_2HPO_4,5 $mmol \cdot L^{-1}$),最终使样品体积为 10 mL. 样品配制完成后将其全部置于 25 ℃恒温振荡箱(TCYQ DDHZ-300,太仓市实验设备厂)中以 200 $r \cdot min^{-1}$ 的速度

2010 年 8 月 17 日收稿.

* 国家自然科学基金(20777055);国际科技合作计划(2010DFA91800)资助.

** 通讯联系人, E-mail: yindq@tongji.edu.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

避光振荡 12 h. 然后将样品放入离心机(Centrifuge 5810 R,Eppendorf,Germany) 中以 4000 r·min^{-1}的速度离心处理 30 min,将上清液过 0.22 μm 水相微滤膜(13 mm×0.22 μm,上海安谱科学仪器有限公司) ,取滤液测定四环素含量. 整个实验过程在暗处进行,以避免光照激发 TiO_2而使四环素发生降解干扰吸附结果. 实验过程中按上述相同方法另配制相对应的对照样(投加四环素,不投加 TiO_2) . 所有样品都做 3 个平行样.

四环素的平衡吸附量由式(1) 计算得出:

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

式中,q_e为四环素的吸附量(mg·g^{-1}) ,C_0和 C_e分别为对照样中四环素浓度和投加了 TiO_2的样品中四环素的平衡浓度(mg·L^{-1}) ,V 为溶液的体积(L) ,M 为 TiO_2的质量(g) .

1.3 吸附等温线

称取 20 mg TiO_2置于 10 mL 比色管中,加入四环素溶液,用 5 mmol·L^{-1}的 Na_2HPO_4缓冲溶液配制,使其初始浓度分别为 0、1、2.5、5、10、15、20、25、30 mg·L^{-1},并调节 pH 值分别至 3,6 和 9; 振荡过夜,平衡后经离心过滤,测定滤液的四环素含量.

Langmuir 单分子层吸附公式为:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

式中,q_e为吸附剂吸附量(mg·g^{-1}) ; q_{max}为吸附剂的最大吸附量(mg·g^{-1}) ,即单分子层吸附达到饱和时对应的吸附容量; C_e为溶液平衡浓度(mg·L^{-1}) ; b 为 Langmuir 吸附常数.

将 Langmuir 单分子层吸附公式线性化为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

以 C_e/q_e对 C_e作图可得一条直线,由直线的截距和斜率可求出 q_{max}和 b. 利用以上公式可以对四环素在 TiO_2上的吸附平衡浓度和平衡吸附量进行回归分析,采用 Origin7.5 对吸附等温线进行 Langmuir 公式的拟合.

根据 Magdy 和 Daifullah 的研究[6-7] ,Langmuir 吸附等温曲线的吸附类型可以通过分离系数 R_L来描述. R_L的表达式如式(4) . $R_L > 1$ 为非优惠吸附; $R_L = 1$ 为线性吸附; $0 < R_L < 1$ 为优惠吸附; $R_L = 0$ 为不可逆吸附.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

1.4 pH 对吸附的影响

设定四环素的初始浓度为 30 mg·L^{-1},TiO_2投加量为 2 g·L^{-1},采用 5 mmol·L^{-1} Na_2HPO_4缓冲溶液配制,调节至不同的 pH 值(pH 值分别为 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11) ,另配制相对应的空白样,置于暗处振荡过夜,平衡后经离心过滤,测定滤液的四环素含量.

根据同一 pH 条件下的各平衡吸附量计算出四环素在此 pH 条件下的吸附系数 K'_d,并取均值, K'_d值由式(5) 得出:

$$K_d' = \frac{q_e}{C_e} \times 1000 \quad (5)$$

式中,K'_d为平衡吸附系数(L·kg^{-1}) ; q_e为平衡时固定相 TiO_2上吸附的四环素浓度(mg·g^{-1}) ; C_e为平衡时水相中的四环素浓度(mg·L^{-1}) .

1.5 离子强度对吸附的影响

称取 TiO_2于玻璃离心管中,加入酸性缓冲溶液(Na_2HPO_4,5 mmol·L^{-1}, pH = 4) 和 30 mg·L^{-1}的四环素,并加入一系列浓度的 $CaCl_2$和 $MgCl_2$溶液(浓度分别为 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mol·L^{-1}) ,并最终使四环素含量为 30 mg·L^{-1},振荡离心后再经过滤后,测定滤液中剩余四环素含量. 本实验在酸性条件下进行是为了防止 Ca^{2+}与 Mg^{2+}离子在碱性条件下产生氢氧化物的沉淀.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.6　腐殖酸对吸附的影响

向玻璃离心管中加入 TiO_2，酸性缓冲溶液(Na_2HPO_4，5 mmol·L^{-1}，pH = 4) 、四环素溶液以及一系列浓度的腐殖酸，体积最终为 10 mL，并最终使四环素初始浓度为 30 mg·L^{-1}，TiO_2 浓度为 2 g·L^{-1}，腐殖酸含量系列浓度为 0、3、6、9、12 和 18 mg·L^{-1}，振荡离心并过滤后，测定滤液中剩余的四环素含量.

1.7　分析方法

四环素采用高效液相色谱(HPLC) 和可见光-紫外检测器(VWD) 进行检测(Agilent 1200，USA) ，检测波长为 360 nm. 色谱柱采用 C_{18} 反相柱(250 mm × 4.5 mm，5 μm，Agilent，USA) . 色谱分析具体条件为: 流动相 20% 乙腈和 80% 甲酸溶液(1%，*V*/*V*，超纯水配制，pH = 6) ，流速为 1 mL·min^{-1}; 柱温 25 ℃; 进样量 10 μL. 实验采用外标法定量.

2　结果与讨论

2.1　吸附等温线

不同 pH 条件下四环素在 TiO_2 上的吸附等温线如图 1 所示. 由图 1 可看出，在 3 个 pH 条件下 TiO_2 对于四环素的吸附量均随着平衡浓度的增大而增大; 在酸性(pH = 3) 或中性(pH = 6) 条件下，吸附量上升趋势较为平缓，而在碱性条件下(pH = 9) 其吸附量上升趋势明显较高.

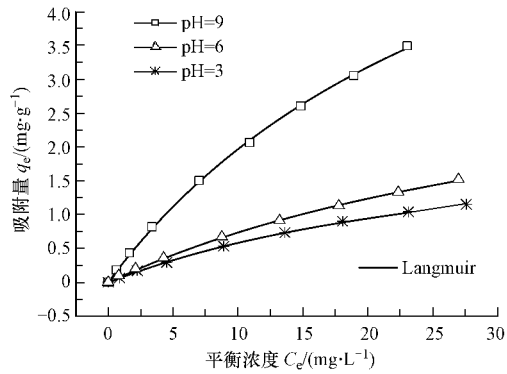

图 1　不同 pH 下 TiO_2 对四环素的吸附等温线及 Langmuir 拟合

Fig. 1　Adsorption isotherms of tetracycline to TiO_2 at different pH and Langmuir fitting

由图 1 的 Langmuir 拟合曲线和表 2 拟合的等温方程参数可知，方程拟合相关系数 R^2 均高于 0.999，说明采用 Langmuir 方程均能很好地描述不同 pH 值条件下四环素在 TiO_2 上的吸附行为. 这表明四环素在 TiO_2 上的吸附属于单分子层吸附.

表 2　四环素在 TiO_2 上的 Langmuir 等温线拟合参数

Table 2　The fitting parameters of adsorption isotherm of tetracycline on TiO_2

pH 值	q_{max}/(mg·g^{-1})	*b*/(L·mg^{-1})	相关系数 R^2
3	2.48	0.0309	0.9992
6	3.84	0.0238	0.9994
9	8.26	0.0313	0.9996

根据式(4) 求得四环素在 TiO_2 上的 Langmuir 吸附特征分离系数 R_L 值在 0—1 之间，表明了四环素在 TiO_2 上的吸附为优惠吸附，但其 Langmuir 吸附常数 *b* 均较小(< 0.05) ，并且吸附容量较小(范围在 1—3.5 mg·g^{-1}) ，吸附效果较差，并且受 pH 值影响很大，在 pH = 9 的条件下 TiO_2 的吸附容量比 pH = 6 或 pH = 3 时高出一倍以上.

2.2　pH 值对四环素在 TiO_2 上吸附的影响

由图 2 可知，当 pH 为 2—9 时，K_d 随着 pH 值的增加总体呈上升趋势，并在 pH = 9 时达到最大峰值. 随着 pH 的继续增加，K_d 开始降低，其吸附受到抑制. 总的看来，pH 值在 3—10 范围内，TiO_2 对四环素的

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

吸附能力较强($125 < K_d' < 210$) ; 在过酸(pH < 2) 或过碱(pH > 11) 的情况下,吸附能力明显减弱($60 < K_d' < 90$) ,其主要原因是在过酸或过碱的情况下,四环素分子与 TiO_2 颗粒之间的静电斥力加大致使 TiO_2 表面的吸附系数不断降低. 结果表明溶液 pH 是影响四环素吸附的一个重要因素. 在 pH = 6—7 时吸附量反而降低的反常现象,可能是因为四环素和 TiO_2 吸附体系在此 pH 条件下,处在等电位点附近,两者表面不带电或电性极弱,因此两者间的静电及离子交换作用受到了影响,从而使四环素的 K_d' 值在 pH 为 6—7 之间产生一个低谷.

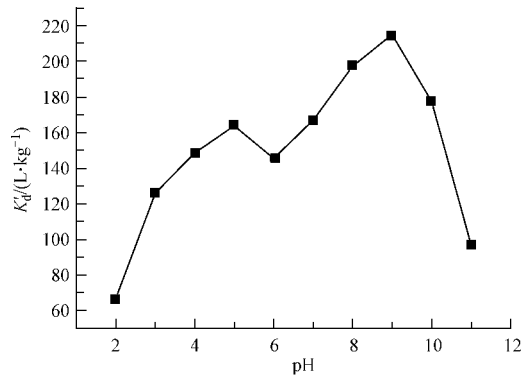

图 2 pH 对四环素在 TiO_2 上的吸附系数 K_d' 的影响

Fig. 2 Effect of pH on sorption coefficient K_d' of tetracycline on TiO_2

pH 影响四环素在 TiO_2 上的吸附主要是由于 pH 同时影响四环素和 TiO_2 的解离状态和所带电荷,从而影响两者之间的静电作用. 一方面,四环素是一种两性分子,如图 3(a) 所示,随着 pH 值的升高,其 4 种解离形式 H_4L^+、H_3L^0、H_2L^-、HL^{2-}(这里 L 代表四环素的母体结构) 逐次变化[8] ,因此四环素具有 4 个 pK_a 值(3.3,7.7,9.7,12) [9,10] ; 另一方面,TiO_2 是两性氧化物,在水中分散时由于表面离子的配位不饱和易形成钛醇键,使其表面含有大量的羟基,而钛醇键是二元酸,在不同的 pH 值时存在不同的酸碱平衡,即水化的 TiO_2 表面存在 $TiOH_2^+$、TiOH 和 TiO^- 多种官能团,反应式如图 3(b) [11] 所示. 由于 TiO_2 的解离形式及程度均受 pH 的影响,因此在水中 TiO_2 的表面特性主要取决于水溶液的 pH 值. Degussa P-25 纳米 TiO_2 的等电位点是 6.25,当吸附体系的 pH 低于等电位点时,其表面主要是 $TiOH_2^+$,而当吸附体系的 pH 值高于等电位点时,其表面主要是 TiO^- [12] .

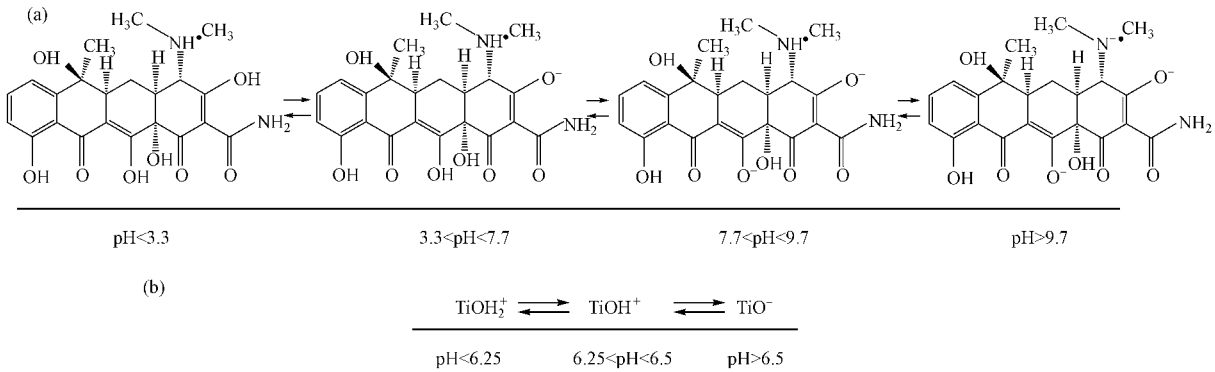

图 3 不同 pH 条件下四环素(a) 和 TiO_2(b) 解离状态的变化

Fig. 3 Dissociation forms of tetracycline(a) and TiO_2(b) in different pH

目前普遍认为 TiO_2 表面的吸附是不同电性间的静电吸附作用. 若将四环素在 TiO_2 表面的吸附解释为单纯的静电吸附作用,TiO_2 与四环素的等电位点都在 7 左右,在 pH 值低于 7 时,两者都带正电; 当 pH 值高于 7 时,两者都带负电,两种情况下两者都相互排斥,因此吸附量应该较低. 而实验结果却表明在偏酸或偏碱的一定 pH 值范围内,四环素在 TiO_2 上都有一定的吸附量. 可见,其吸附不能单纯地解释为静电吸附作用,还可能是由于如氢键、范德华力、阳离子交换和分子间电荷的分配、极性官能团络合驱动和

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

疏水作用等多种物理化学机制的综合作用结果[13-4]，从而使四环素在 TiO_2 上的 K_d' 值随 pH 值的变化也比较复杂. 吸附机理需要进一步从分子层面进行研究.

2.3　离子强度对四环素在 TiO_2 上吸附的影响

如图 4 所示，四环素在 TiO_2 上的吸附量随着 Ca^{2+}、Mg^{2+} 浓度的增高逐渐下降，在 Ca^{2+}、Mg^{2+} 投加量小于 0.02 mg·L^{-1} 时，四环素的吸附量急剧下降，而当投加量大于 0.02 mg·L^{-1} 后，吸附量下降的趋势趋于平缓，而加入 Ca^{2+}、Mg^{2+} 后四环素在 TiO_2 上的吸附量比未加入前降低了近 90%. 可见，Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子能明显抑制四环素在 TiO_2 上的吸附，其可能原因为 Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子可与 TiO_2 表面相互作用，占据了 TiO_2 表面的吸附位点，与四环素产生了竞争吸附，从而导致四环素在 TiO_2 表面的吸附量大大降低，由于四环素在 TiO_2 上的吸附属于单分子层吸附，影响更为显著; 另外，Ca^{2+}、Mg^{2+} 与四环素易经配合作用形成络合物，进一步使得四环素在 TiO_2 表面的吸附量降低[15].

从图 4 中还可看出 Ca^{2+}、Mg^{2+} 对四环素吸附的影响程度有略微的差别，Mg^{2+} 对四环素吸附的抑制程度略高于 Ca^{2+}，原因可能是 Mg^{2+} 的水合离子半径较 Ca^{2+} 大[21]，所占用的吸附位点也更多，从而更易于抑制四环素在 TiO_2 表面上的吸附.

2.4　腐殖酸对四环素在 TiO_2 上吸附的影响

腐殖酸对四环素在 TiO_2 上吸附的影响如图 5 所示. 当四环素初始浓度为 15 mg·L^{-1} 和 30 mg·L^{-1} 时，加入的腐殖酸均在一定程度上影响了四环素在 TiO_2 上的吸附. 四环素初始浓度较低时，加入腐殖酸对四环素吸附量的影响程度较小，其吸附量随腐殖酸浓度增加而下降的趋势较为平缓，在加入 18 mg·L^{-1} 的腐殖酸后，其吸附量较未加入腐殖酸时仅降低了近 20%; 四环素初始浓度较高时，吸附量下降趋势较低浓度时更大，在加入 18 mg·L^{-1} 浓度的腐殖酸后，其吸附量较未加入腐殖酸时降低了近 30%. 腐殖酸抑制 TiO_2 对四环素吸附的可能原因为腐殖酸与 TiO_2 表面相互作用，减少了 TiO_2 表面上四环素的吸附位点，或是腐殖酸与四环素通过氢键、π-π 键形成配合物而提高了四环素在水相的分配率所致.

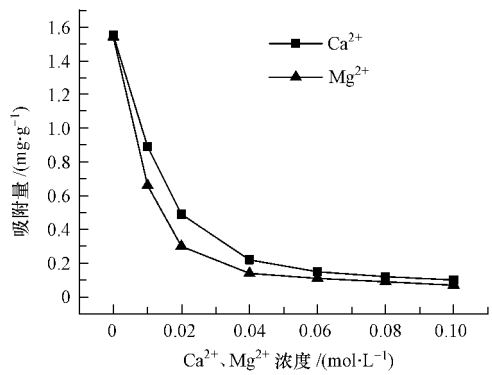

图 4　二价阳离子对四环素在 TiO_2 上吸附的影响

Fig. 4　Effect of divalent cations on the adsorption of tetracycline to TiO_2

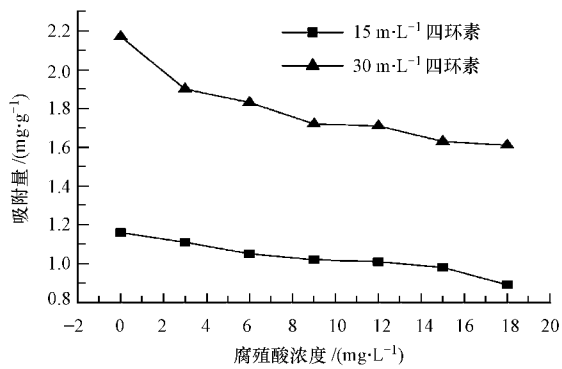

图 5　腐殖酸对四环素在 TiO_2 上吸附的影响

Fig. 5　Effect of humic acid on the adsorption of tetracycline to TiO_2

3　结论

四环素在 TiO_2 上的吸附属于单分子层吸附，符合 Langmuir 吸附等温模型，方程拟合相关系数 R^2 均高于 0.999. pH 值显著影响吸附，其主要原因为 pH 同时影响了 TiO_2 与四环素的解离形式从而影响两者间的静电作用. 同时，吸附受离子强度和腐殖酸的抑制，其可能机理为，阳离子和腐殖酸都可与 TiO_2 表面相互作用，减少了 TiO_2 表面上四环素的吸附位点，与四环素产生竞争性吸附; 另外，腐殖酸与四环素可通过氢键、π-π 键形成配合物，提高了四环素在水相的分配率从而抑制其吸附. 四环素在 TiO_2 上的吸附无法单纯地解释为一种静电吸附作用，而是由于如氢键、范德华力、阳离子交换和分子间电荷的分配、极性官能团络合驱动和疏水作用等多种物理化学机制的综合作用而产生，这种吸附的机理需要进一步从分

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

子层面进行研究.

参 考 文 献

[1] Andreozzi R, Canterino M, Lo Giudice R, et al. Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation [J]. Water Res, 2006, 40: 630-638

[2] Reyes C, Fern´andez J. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO_2 photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 184: 141-146

[3] 慕容心, 李丽媛, 邵云, 等. TiO_2 纳米棒对四环素的光催化降解 [J]. 环境化学, 2010, 29(3): 476-480

[4] Zhu Xingdong, Nanny Mark A. Effect of inorganic anions on the titanium dioxide-based photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 185: 289-294

[5] Hu C, Yu Jimmy C. Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 35-47

[6] Magdy Y H, Daifullah A A. Adsorption of a basic dye from aqueous solutions onto sugarindustry-mud in two modes of operations [J]. Waste Management, 1998, 18: 219-226

[7] Weber W J, Crittendent J C. A numeric method for design of adsorption systems [J]. Water Poll Control Fed, 1975, 47: 924

[8] Werner J J, Arnold W A, McNeill K, et al. Water hardness as a photochemical parameter: tetracycline photolysis as a function of calcium concentration, magnesium concentration, and pH [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 7236-7241

[9] Dragana Mutavdžić Pavlović, Sandra Babić. Sample preparation in analysis of pharmaceuticals [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2007, 26(11): 1062-1075

[10] Jiao Shaojun, Zheng Shourong, Yin Daqiang. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic productsto luminescent bacteria [J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 377-382

[11] Kormann C, Bahnemann D W, Hoffmann M R. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions [J]. Environ Sci Technol, 1991, 25(3): 494-500

[12] 董永春, 王秋芳. 不同结构偶氮染料在 TiO_2 纳米颗粒表面的吸附和光催化降解 [J]. 过程工程学报, 2007, 8(4): 668-673

[13] Ji Liangliang, Chen Wei, Zheng Shourong, et al. Adsorption of sulfonamide antibiotics to multiwalled carbon nanotubes [J]. Langmuir, 2009, 25(19): 11608-11613

[14] Dror Avisar, Orna Primor. Sorption of sulfonamides and tetracyclines to montmorillonite Clay [J]. Water Air Soil Pollut, 2010, 209: 439-450

[15] Jin L, Amaya-Mazo X, Apel M E, et al. Ca^{2+} and Mg^{2+} bind tetracycline with distinct stoichiometries and linked deprotonation [J]. Biophys Chem, 2007, 128: 185-196

[16] 戴树桂. 环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997: 211

ADSORPTION OF TETRACYCLINE TO TiO_2 PHOTOCATALYST

SONG Chenyi HU Xialin YIN Daqiang

(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education; School of Enviroment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

ABSTRACT

In this paper, the impact of three environmental factors including solution pH, ionic strength and humic acid on the adsorption of tetracycline to titanium dioxide (TiO_2) photocatalyst was studied. The adsorption isotherms under different pH conditions (pH = 3, 6 and 9) were obtained, which fit the Langmuir equation well with R^2 values all higher than 0.999. The adsorption of tetracycline to TiO_2 increased with the increasing pH within the range of 2—9, whereas of decreased significantly when pH was higher than 9. The presence of divalent cations (Ca^{2+} and Mg^{2+}) and humic acid also significantly inhibited the adsorption of tetracycline to TiO_2. The mechanisms of absorption were discussed.

Keywords: tetracycline, TiO_2, adsorption, humic acid.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net