

羟基铁聚合阳离子插层蒙脱石对盐酸四环素的 吸附特性研究

谢函芮, 吴宏海, 管玉峰, 何广平

(华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006)

摘要: 成功制备了羟基铁聚合阳离子插层蒙脱石(Fe-Mt), 采用 XRD、FT-IR、TEM 和 BET 比表面积测定等方法对其结构进行表征, 并以盐酸四环素(TC)作为目标污染物, 系统开展了 Fe-Mt 对 TC 的吸附性能研究, 最后考察了溶液 pH 值、阴离子种类及其浓度对 TC 吸附的影响。研究表明, 采用 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型均可很好描述 pH=3.0 时 Fe-Mt 对 TC 的吸附, 但前者 ($R^2 > 0.98$) 相对优于后者 ($R^2 < 0.98$)。酸性条件有利于 TC 的吸附, 同时 Fe-Mt 对 TC 的吸附随着背景电解质浓度的升高而增强, 这种现象正好与蒙脱石的情况相反。在优化反应条件下(吸附剂投加量为 1.0 g/L), 阴离子类型显著影响 Fe-Mt 对 TC 的吸附, 对 TC 的理论最大吸附量的增大顺序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, 分别对应 500.0、339.0 和 316.5 mg/g。在酸性条件下 Fe-Mt 对 TC 的吸附机理表现为多种吸附模式并存, 其中以表面配位和阴离子静电作用为主。

关键词: 表面吸附; 铁插层蒙脱石; 盐酸四环素; 阴离子; pH 值

中图分类号: P579; P578.967

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0873-07

A study of the adsorption characteristics of the hydroxyl-iron polycation intercalated montmorillonite for tetracycline hydrochloride

XIE Han-rui, WU Hong-hai, GUAN Yu-feng and HE Guang-ping
(South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Hydroxyl-iron polycations-intercalated montmorillonite (Fe-Mt) was successfully synthesized and characterized using the methods of XRD, FTIR, TEM, and N_2 -adsorption/desorption analysis. The adsorption of the target contaminant tetracycline hydrochloride (TC) on Fe-Mt from aqueous solutions was examined in batch experiments. Effects of the pH values of solution and types and concentrations of anions were systematically investigated. The adsorption isotherms of Fe-Mt at pH=3.0 can be fitted well with both the Langmuir and Freundlich models, with the former ($R^2 > 0.98$) better than the latter ($R^2 < 0.98$), which indicated that the monolayer adsorption was the dominant model for the TC adsorption. In contrast to the starting montmorillonite (Mt), the adsorption capacities of Fe-Mt were increased with the increasing concentration of anions under the acidic solution condition that was favorable for the TC adsorption. Under a certain optimum condition, the types of anions can dramatically influence the TC adsorption on Fe-Mt, and exert the effect on the adsorption capacity in order of $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, corresponding to the theoretical maximums of 500.0, 339.0 and 316.5 mg/g, respectively. At the acidic pH, the TC adsorption on Fe-Mt displays the coexisting of multi-models and the surface complexation, with the anion electrostatic attraction being the dominant model.

收稿日期: 2014-12-04; 修订日期: 2015-03-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41372050)

作者简介: 谢函芮(1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 环境化学, E-mail: 332377949@qq.com; 通讯作者: 吴宏海, 教授, 环境生态学矿物学研究方向, E-mail: whh302@163.com。

Key words: surface adsorption; iron-intercalated montmorillonite; tetracycline; anion; pH value

四环素类抗生素(TCs)在全球的生产量巨大,作为常规医疗药品、生长促进剂或是饲料添加剂,目前广泛应用于医药、畜牧业和水产养殖业等行业(Halling-Sorensen *et al.*, 1998)。由于 TCs 在人体及动物体内代谢吸收率较低,因而大部分都随着人畜的排泄物排入到环境中(Bound and Voulvoulis, 2004)。TCs 的水溶性良好但挥发性差,从而导致全球范围内的山川河湖中 TCs 的高频检出(Kummerer, 2009)。高含量水平的长期暴露会导致环境微生物产生抗药性基因,进而对 TCs 产生耐药性(Levy, 2002)。近年来,四环素类抗生素在水体和陆地环境中的迁移、转化与归宿逐渐受到人们重视,其中土壤界面的吸附和解吸行为是制约 TCs 运输和归宿的重要环节,进而影响 TCs 在环境中生物及光降解,也影响 TCs 在水体中的暴露水平。前人广泛研究了 pH 值(Parolo *et al.*, 2008)、矿物(Li *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2012)、阳离子(Parolo *et al.*, 2008)以及有机质(Zhao *et al.*, 2011)等因素,发现这些因子对土壤中四环素类行为有重要影响。

蒙脱石是一类典型的层状硅酸盐粘土矿物,其表面带有净永久负电荷,有利于对极性四环素分子的吸附。铁矿物常以铁氧化膜形式分布于粘土矿物表面(Alekseeva and Alekseev, 1999),例如南方的砖红壤中针铁矿分布于以高岭石为主导的粘土矿物表面。胶体铁矿物与粘土矿物交互作用影响土壤界面性质。羟基铁聚合阳离子的插入可以改变蒙脱石的表面反应特性(Yuan *et al.*, 2008),但其对四环素类的吸附机理研究有待深入。粘土矿物对 TCs 吸附特性研究中,与阳离子相比(Parolo *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2012),目前阴离子对 TCs 吸附的影响鲜有报道。本文以盐酸四环素(TC)作为代表,系统研究了聚羟基铁阳离子插层蒙脱石(Fe-Mt)对 TC 的吸附特性,主要考察 pH 值、阴离子类型等因素对吸附的影响,探讨其机理。盐酸四环素(TC)形态分布明显受到溶液 pH 值的影响,如图 1 所示。3 个可去质子化基团对应应有 3 个 pK_a 值,分别为: A 环三羧基酰胺(TC₁) pK_{a1} 值为 3.30, B、C、D 环的酚二酮基为 7.68(TC₂), A 环的二甲胺基(TC₃)为 9.68。因此,在 $pH < 3.30$ 、 $3.30 < pH < 7.68$ 和 $pH > 7.68$ 时,TC 主要形态分别为阳离子、兼性离子和阴离子。

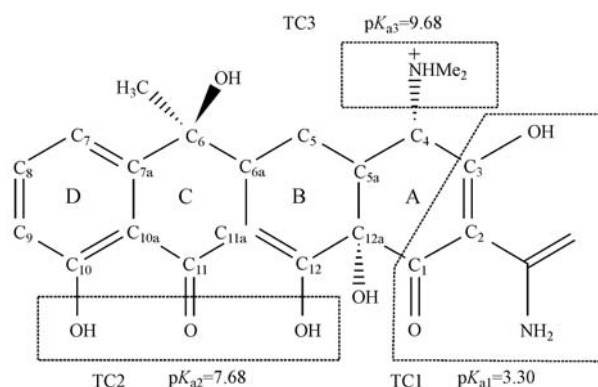


图 1 四环素分子结构图

Fig. 1 Molecule formula of tetracycline

1 材料和方法

1.1 实验材料与仪器

盐酸四环素(TC)分子式为 $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$, 购自中国上海阿拉丁试剂厂, USP 级。钠基蒙脱石(Mt)购自内蒙古三鼎公司。 $Fe(NO_3)_3$ 、HCl 和 $NaNO_3$ 等均购于广州化学试剂厂, Na_2CO_3 、NaOH、NaCl 和 Na_2SO_4 均购于天津大茂试剂厂。这些试剂均为化学纯。所有试剂均没有做进一步纯化处理。主要仪器有 X 射线衍射仪(德国 Bruker D8 ADVANCE)、比表面积和孔径测定仪(ASAP2020 型, 美国麦克公司)、Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪、透射电子显微镜(JEM-2100HR 型, 日本 JEOL 公司)、JS94H 型微电泳仪(Powereach, 上海)、紫外-可见分光光度计(WFZ UV-2802SH 型, 尤尼柯上海仪器有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱(HG-9146A, 上海精宏实验设备有限公司)、低速离心机(KDC-40, 安徽中科中佳科学仪器有限公司)、超凡型小容量全温度摇床(SPH-200B, 上海世平实验设备有限公司)、精密 pH 计(PHS-3B, 上海虹益仪器仪表有限公司)以及电子天平(FA1104N, 上海菁海仪器有限公司)。

1.2 铁插层/柱撑蒙脱石的制备和表征

将一定浓度的 Na_2CO_3 边搅拌边缓慢滴入 $Fe(NO_3)_3$ 溶液中, 最终配制成含有 0.1 mol/L Na_2CO_3 和 0.2 mol/L $Fe(NO_3)_3$ (碱/铁比为 1:1) 的铁柱撑液。之后, 将铁柱撑液在 60℃ 下水浴中陈化 24 h, 紧接着缓慢滴入预先搅拌分散含 2% 蒙脱石的悬浊液

中,剧烈搅拌 2 h,再在 60℃持续陈化 24 h。混合产物后经离心洗涤,干燥至恒重便获得铁插层/柱撑蒙脱石(Fe-Mt),研磨、过 250 目筛备用。采用 X 射线衍射仪在 40 kV、40 mA 下确定矿物相及其结构变化。

采用比表面积和孔径测定仪,在温度 77 K 条件下,以 N_2 为吸附质测定比表面积和孔径(BET 法)。采用傅里叶变换红外光谱仪测定分析样品的红外光谱,并利用透射电子显微镜进行样品结构与形貌图像分析。另通过向含有 0.05 g Fe-Mt 样品的反应瓶里加入 50 mL 0.02 mol/L 的 NaCl 溶液(需提前调节 pH=3~6),超声 5 min,后再恒温 25℃ 震荡 24 h,达到平衡时测定 pH 值,同时采用微电泳仪测量对应的铁插层蒙脱石悬液的 Zeta 电位。

1.3 Fe-Mt 对盐酸四环素的吸附实验

采用批处理实验方法,即均称取 0.05 g(相当于吸附剂投加量为 1.0 g/L,通过实验确定为最佳条件)Fe-Mt 样品并量取 50 mL 的 TC 溶液(加有电解质)置于 60 mL 玻璃瓶中,避光恒温 25℃ 震荡 24 h,后离心(4 000 r/min)4 min,过 0.45 μm 滤膜,采用紫外可见分光光度法,波长为 357 nm,测定 TC 的平衡浓度。每组实验均设置了不含 TC 的溶液作为空白实验对照,并做 3 个重复实验。具体条件如下:

(1) 吸附热力学实验: TC 浓度分别为 200、300、400、600、800 和 1 000 mg/L,选用 NaNO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 作为背景电解质,探究不同电解质对吸附热力学的影响,pH 值调至 3.0。

(2) 阴离子影响实验:选用 NaNO_3 、 NaCl 和 Na_2SO_4 等 3 种背景电解质,均设置了相同的离子浓度梯度,即 0.002、0.01、0.05、0.1 和 0.5 mol/L,TC 浓度仍为 400 mg/L,pH 值范围 3.6 至 3.8。

(3) 溶液 pH 值影响实验:pH=3~10,TC 浓度为 400 mg/L; SO_4^{2-} 效应显著,故仅选择 0.1 mol/L Na_2SO_4 作为背景电解质,用以考察高价态阴离子的吸附增强效应,并与不含背景电解质的实验做对比。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

2.1.1 XRD 表征

蒙脱石原样品(Mt)和改性的羟基铁聚合阳离子插层蒙脱石(Fe-Mt)样品的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可以看出,Mt 样品原有的峰位清晰,峰强也较强,而改性样品 Fe-Mt 主要特征峰的峰强减弱且

衍射峰变宽,说明羟基铁聚合程度及插层不是很均匀,改性使得矿物变得更加无序(Yuan *et al.*, 2008)。由于(001)衍射峰位置可反映蒙脱石层间距大小,该峰位的 2θ 由原来的 7.26° 前移到 5.5° ,即层间距(d_{001})由 1.22 nm 扩大到 1.55 nm,这就证实了有部分羟基铁聚合阳离子成功地插入到蒙脱石层间域。

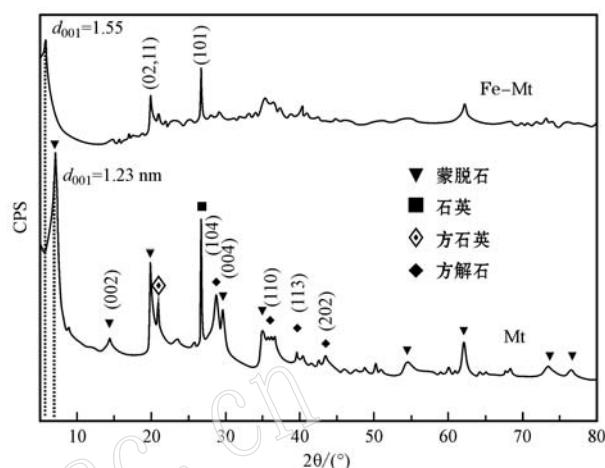


图 2 Fe-Mt 和 Mt 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Fe-Mt and Mt

2.1.2 FT-IR 分析图谱

图 3 为 Mt 和 Fe-Mt 的红外光谱图。3 626 cm^{-1} 为蒙脱石原样结构 OH 伸缩振动吸收峰,3 417 cm^{-1} 附近为层间水的吸收振动,1 041 cm^{-1} 附近为 Si—O—Si 伸缩振动,914 cm^{-1} 为 Al—Al—OH 弯曲振动谱峰,519 cm^{-1} 附近为 Si—O—Al 弯曲振动吸收峰,而 470 cm^{-1} 附近为 Si—O—Fe 弯曲振动吸收峰(吴平霄, 2003)。经羟基铁聚合阳离子插层后,产物 470、519、914、1 041 cm^{-1} 基本保持不变,只是强度有所变化。3 626 cm^{-1} 发生前移,3 200 至 3 600 cm^{-1} 之间出现的新峰,可能是由于羟基铁聚合阳离子在层内外分布与聚积,对原来结构中 OH 伸缩振动吸收产生影响效应。尽管经过多次洗涤,Fe-Mt 中仍有 NO_3^- 的振动峰 1 384 cm^{-1} ,也说明分布于蒙脱石表面和层间的铁聚合物携带冗余的正电荷,需要 NO_3^- 来平衡(Mandalia *et al.*, 1998)。

2.1.3 TEM 分析

Mt 和 Fe-Mt 的 TEM 图像见图 4。对比可以发现,Fe-Mt 样品具有明显的层离结构,且有大量粒径 < 10 nm 的铁聚合物分布在矿物颗粒表面。层间内表面和层外表面由于铁物种的插入或聚集,产生了更多的介孔和微孔,使得 Fe-Mt 的吸附性能发生改变。

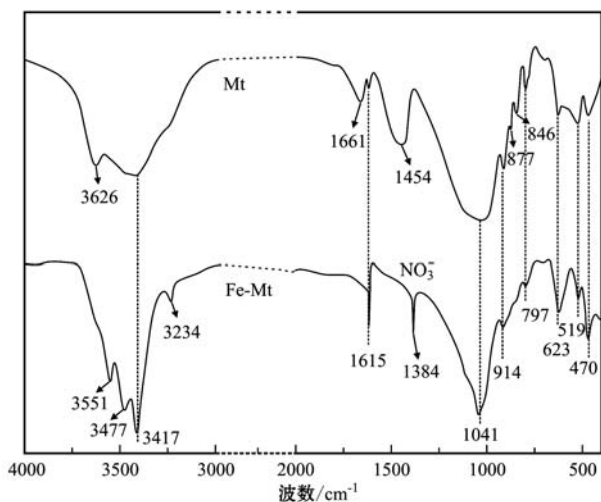


图3 Fe-Mt 和 Mt 的 FT-IR 光谱图
Fig. 3 FTIR patterns of Fe-Mt and Mt

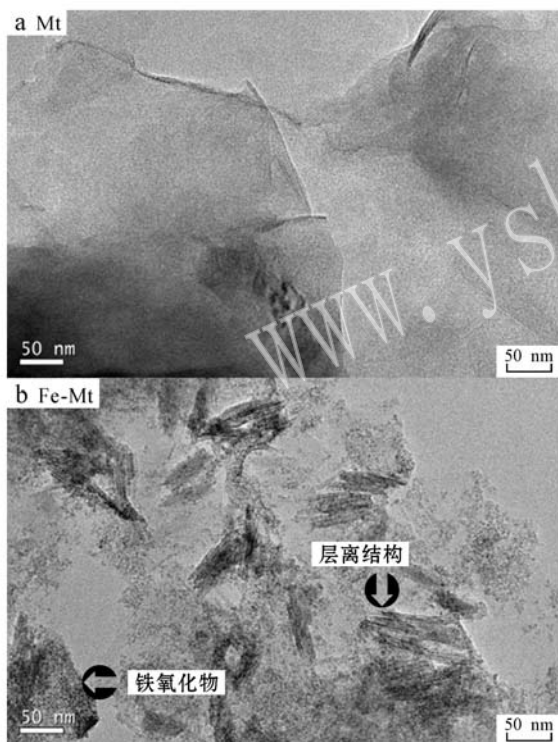


图4 Mt(a)和 Fe-Mt(b)的 TEM 图
Fig. 4 TEM images of Mt(a) and Fe-Mt(b)

2.1.4 氮气吸附解吸测试

Fe-Mt 的 N_2 吸附解吸等温线及孔径分布如图 5 所示。Fe-Mt 的 N_2 吸附解吸性能对应 Brunauer 吸附等温线分类中的类型 IV。在 $p/p_0 > 0.5$ 时出现了明显的脱附滞后环,符合 IUPAC 分类法的 H3 类型 (de Boer *et al.*, 1966),说明样品产生较多介孔孔道,使得 N_2 脱附产生凝聚。由 BJH 方法得出,Fe-Mt 的平均孔径为 3.72 nm,与 TEM 观察结果一致。BET 法所

测得的 Fe-Mt 样品比表面积为 $114.34 \text{ m}^2/\text{g}$,是蒙脱石原样品比表面积的 2 倍以上 (Xu *et al.*, 2014)。

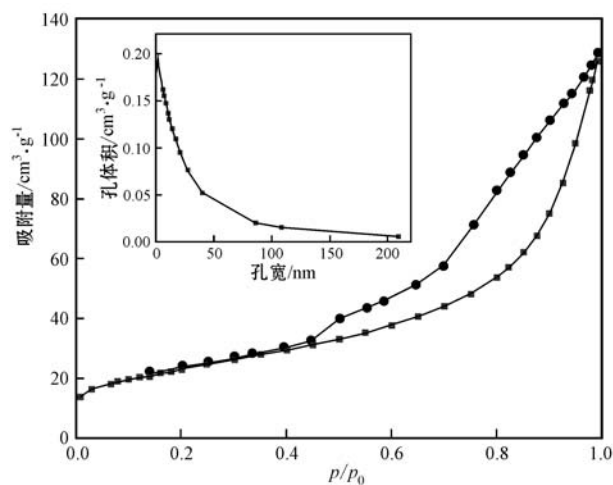


图5 Fe-Mt 的 N_2 吸附解吸等温线和孔径分布图(内置)
Fig. 5 N_2 adsorption and desorption isotherms and pore dimension distribution (inserted) of Fe-Mt

2.2 吸附等温方程

Langmuir 模型的线性表达方程为:

$$C_e/Q_e = 1/K_L + a_L C_e/K_L \quad (1)$$

其中, a_L (L/mg) 和 K_L (L/g) 都为 Langmuir 模型常数,理论最大吸附量 Q_m (mg/g) 由 K_L/a_L 计算得来。采用 C_e/Q_e 对 C_e 做图,得到 Langmuir 等温线。

Freundlich 模型是一种经验公式 (Vázquez *et al.*, 2007),它的线性表达方程为:

$$\lg Q_e = \lg K_f + 1/n \lg C_e \quad (2)$$

其中, K_f (mg/g) 为 Freundlich 等温吸附平衡常数, n (无量纲) 反映吸附质和吸附剂之间的作用大小, n 值越大 (通常 $n > 1$ 时) 说明该条件越有利于吸附。 $\lg Q_e$ 对 $\lg C_e$ 做图得到 Freundlich 等温线。

图 6 表示初始 $\text{pH} = 3.0$ 时 3 种背景电解质 (NaCl、 NaNO_3 和 Na_2SO_4 均为 0.1 mol/L) 存在的条件下 Fe-Mt 对 TC 的等温吸附拟合曲线。采用上述常用的 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型对吸附实验数据的拟合计算结果列于表 1。从表 1 可以看出, R^2 均在 0.98 以上,但是 Langmuir 模型对等温吸附的拟合更好,说明吸附点位彼此干扰少。在 3 种不同背景电解质的影响下,Langmuir 模型的理论计算最大吸附量 Q_m 的大小顺序遵循: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \gg \text{NaNO}_3 > \text{NaCl}$ 。

2.3 阴离子类型与浓度的影响

采用 NaCl、 NaNO_3 和 Na_2SO_4 3 种背景电解质,

表 1 3 种不同电解质条件下 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合结果

Table 1 Langmuir and Freundlich model constants for the adsorptions of Fe-Mt for TC

电解质	Langmuir 模型				Freundlich 模型		
	$K_L/L \cdot g^{-1}$	$a_L/L \cdot mg^{-1}$	$Q_m/mg \cdot g^{-1}$	R^2	$K_f/mg \cdot g^{-1}$	n	R^2
NaCl	18.4	0.065	316.5	0.998	135.78	8.17	0.942
NaNO ₃	16.5	0.052	339.0	0.997	160.53	9.74	0.960
Na ₂ SO ₄	17.9	0.036	500.0	0.987	166.73	5.96	0.988

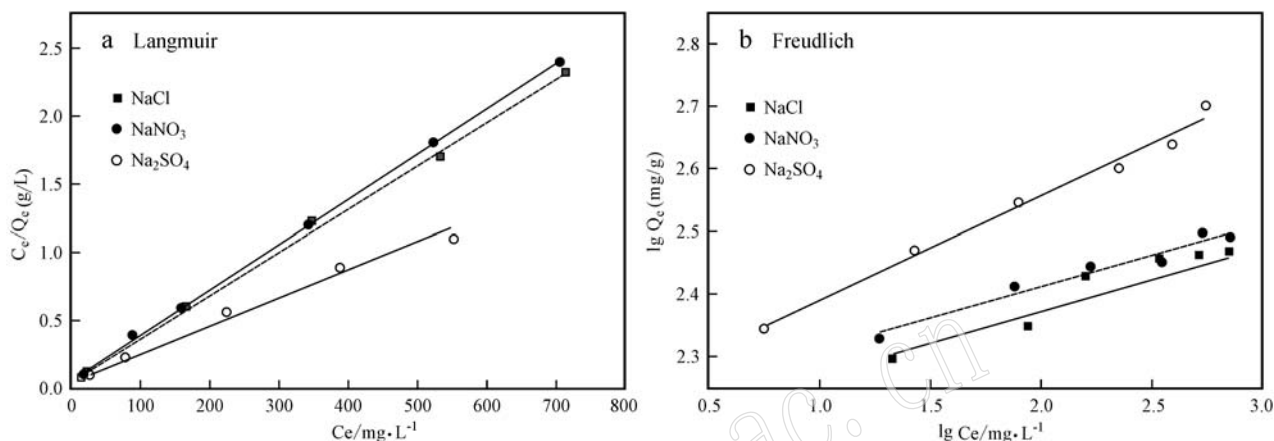


图 6 Langmuir(a)和 Freundlich(b)等温吸附模型拟合曲线

Fig. 6 Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherms of TC adsorption on Fe-Mt

探究其浓度对 Mt 和 Fe-Mt 吸附 TC 的影响。图 7 显示了 TC 浓度为 400 mg/L、pH=3.6~3.8、3 种电解质存在条件下, Mt 或 Fe-Mt 对 TC 的吸附随电解质浓度上升的变化趋势。从图 7 可以看出, 蒙脱石对 TC 的吸附随着电解质浓度的增大而逐渐减弱。对于蒙脱石来说, 其吸附盐酸四环素源于阳离子交换, 若加入阳离子, 其对 TC 的吸附就会相应地被减弱 (Parolo *et al.*, 2008)。阳离子的竞争吸附是 Mt 对 TC 吸附减少的主要原因。Fe-Mt 对 TC 的吸附正好呈现相反的趋势, 即: 随着电解质浓度的增大而逐渐增强。3 种阴离子对吸附的影响程度, 因价态不同而不同: 一价阴离子的影响彼此相似, 而二价阴离子的影响显著。这就说明了主要因素是阴离子而非阳离子影响 Fe-Mt 对 TC 的吸附。这是因为:

阴离子可以与铁(氢)氧化物表面的羟基或者水分子发生置换而形成 $>Fe-A^-$ 表面配合物, 如 $>Fe-SO_4^-$ (Peak *et al.*, 1999)。而且 SO_4^{2-} 可以与羟基铁氧化物表面形成内层复合物, 而 NO_3^- 和 Cl^- 只能形成外层复合物, 那么 SO_4^{2-} 较之 NO_3^- 和 Cl^- 更容易与铁矿物表面基团结合 (Persson and Lovgren, 1996; Kumar *et al.*, 2014; Zhu *et al.*, 2014)。结合 Langmuir 理论计算最大吸附量的排

序, SO_4^{2-} 对于 TC 的吸附有更大的增强作用, 说明阴离子与铁聚物的结合会显著影响 Fe-Mt 对 TC 的吸附。从图 7 可以进一步看出, 当一价阴离子浓度由 0.002 mol/L 增大至 0.5 mol/L 时, Mt 对 TC 的吸附率由约 55% 降至约 19% (减少约 36% 的吸附), 而 Fe-Mt 则由约 56% 升高至 69% (至少增加 10%)。而 SO_4^{2-} 存在下该作用则更明显, TC 去除率增至 86.6% (增加约 30%)。

图 8 为电解质浓度均为 0.1 mol/L 和 TC 400 mg/L 时所获得的 Fe-Mt 样品红外谱图。硫酸根存在的情况下, 吸附前后 A 环 C=O (1616 cm^{-1}) 保持位置和强度不变; C 环 C=O 伸缩峰 1580 cm^{-1} 也没有很大变化, 只是强度变弱。而硝酸根和氯离子存在的情况下, 1616 cm^{-1} 峰部分漂移至 1625 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} 峰部分漂移至 1571 cm^{-1} , 说明后者情况下, 四环素 A 环和 C 环上 C=O 与 Fe-Mt 作用较强, 而高价硫酸根存在时这些作用减弱或消失。C=C 骨架振动 1456 cm^{-1} 也不变。但可以明显看出, 当 TC 被 Fe-Mt 吸附时, A 环上酰胺的 C=O 伸缩峰 1669 cm^{-1} 消失, $-NH_2$ 伸缩振动峰 1525 cm^{-1} 也同时消失 (Chang *et al.*, 2014)。这说明 A 环上这两个基团与 Fe-Mt 表面发生强烈作用, 参与了表面配位作用, 这

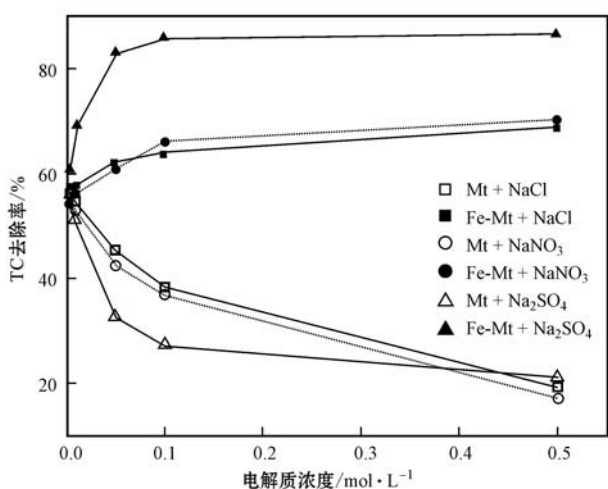


图 7 3 种阴离子对 Fe-Mt 或 Mt 吸附 TC 效果的影响
Fig. 7 Effects of three types of anions on the TC adsorption on Fe-Mt or Mt

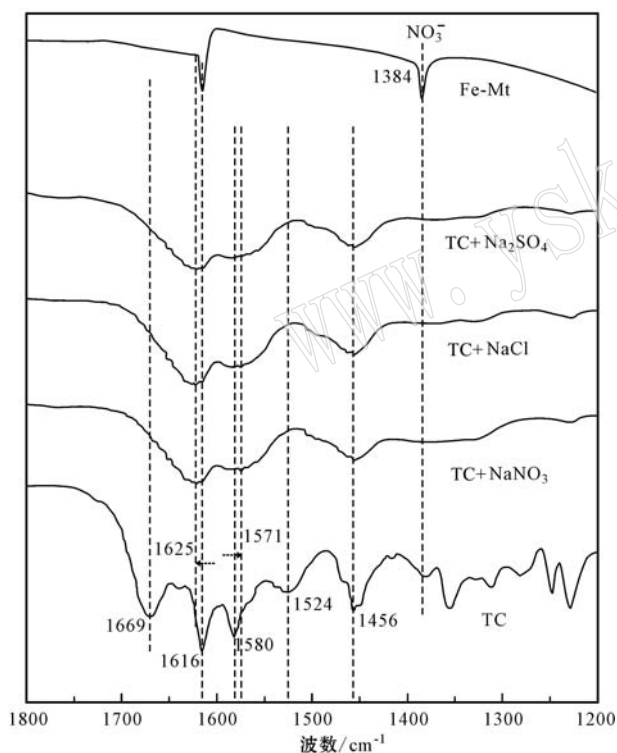


图 8 TC 及 Fe-Mt 吸附 TC 前后的 FTIR 图谱
Fig. 8 FTIR spectra of TC and Fe-Mt before and after adsorbing TC

与前人的研究结果一致 (Zhao *et al.*, 2012)。即使有 NaNO_3 存在, Fe-Mt 上的 NO_3^- 红外吸收峰在 Fe-Mt 吸附 TC 之后都会消失, 说明 TC 与表面铁物种之间发生了强的表面作用。这可源于 A 环 TC1 基团的一 NH_2 与表面铁物种的吸附, 其与表面铁物种结合后, 不仅提高了 TC 吸附量, 同时部分中和表面电荷, 从而减弱对硝酸根的吸附 (红外峰消失)。红

外分析结果说明当电解质浓度较低时, Fe-Mt 对 TC 的吸附以表面配位为主。

2.4 溶液 pH 值的影响

图 9 表示在有或无背景电解质 Na_2SO_4 (0.1 mol/L)、TC 浓度为 400 mg/L 的条件下, 溶液 pH 值对 Fe-Mt 吸附 TC 的影响。Fe-Mt 对 TC 的吸附性能受到 pH 值的显著影响。在 $\text{pH} < 6$ 时, 两种吸附体系的吸附量都保持在最大水平; 随着 pH 值的上升, 吸附量逐渐下降, 尤其在 $\text{pH} > 8$ 之后, 两个体系吸附去除率都迅速下降到最低。这种趋势与蒙脱石吸附 TC 的规律相似 (Parolo *et al.*, 2008)。所不同的是 $\text{pH} < 6$ 时, 有背景电解质存在时吸附量明显大于无背景电解质时的吸附量。如在 $\text{pH} = 4$ 时, 背景电解质存在时的吸附去除率为 82.6% (吸附量 $Q = 330.4 \text{ mg/g}$), 而无电解质的对照组为 59.3% (吸附量 $Q = 237.2 \text{ mg/g}$)。后者吸附量相对较低, 但仍较可观, 说明改性后的样品 (外) 表面积增大有利于表面配位吸附。

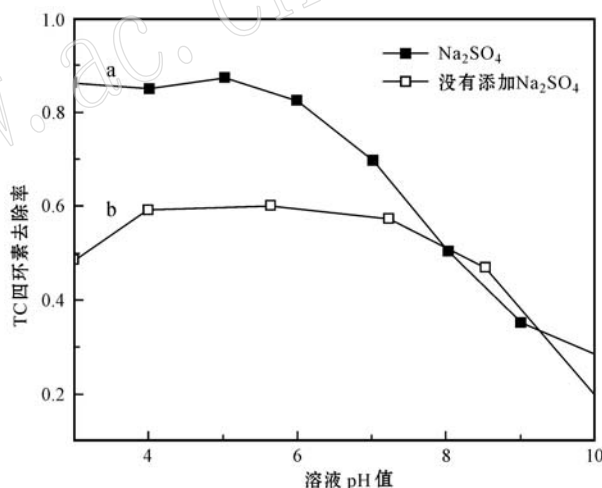


图 9 溶液 pH 值对 Fe-Mt 吸附 TC 的影响
Fig. 9 The pH effects on the TC adsorption to Fe-Mt

根据 Fe-Mt 的 Zeta 电位图 (未显示), 当溶液 $\text{pH} > 3$ 时, Fe-Mt 样品表面携带负电荷, 且 Zeta 电位随 pH 值升高呈降低趋势。在酸性条件下, TC 分子荷正电, 与带负电的 Fe-Mt 可发生较强的静电吸引作用, 从而引起较多的配位作用发生。而阴离子的存在以及在铁物种上的复合, 可以强化这一作用, 所以呈现出有背景电解质存在时吸附效果要优于无背景电解质的现象。TC 的分子结构在 $\text{pH} < 9.7$ 时均含有带正电的一 $\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$, 因此 TC 也可以发生阳离子交换吸附。但是, 层间电荷大部分被中和 (如 $\text{pH} = 3.0$ 时 Zeta 电位趋于零), 且吸附 TC 后 Fe-Mt 的 d_{001} 值只增加了 0.22 nm (很小, 未显示), 说明吸附主要发生在外表面, 阳离子交换作用很微弱。当溶液 pH 值上升,

Fe-Mt 表面电荷降低, 阳离子交换作用更被削弱。pH 值升高至碱性时, Fe-Mt 和 TC 因发生去质子化而逐渐携带更多负电荷, 两者间产生强的静电斥力, 导致 Fe-Mt 对 TC 的吸附逐渐减弱(图 9)。可见, Fe-Mt 对 TC 的吸附以表面配位为主导, 同时阴离子静电作用可发挥显著作用, 其明显受到电解质阴离子电荷大小的制约。具体机理归结如下:

TC 是兼性离子并含有可以发生表面配位的一NH₂基团。Fe-Mt 的铁物种如层内聚铁阳离子小粒子或表面大粒子均可与 TC 发生配位作用。一NH⁺(CH₃)₂可导致静电作用和阳离子交换的发生, 前者对吸附的贡献率较大, 后者较小。阴离子存在时产生更强的静电作用, 可认为阴离子(A)在与铁物种之间充当“桥键”(TC—A—Fe-Mt)。阴离子电荷价态越高对吸附的增强效果越好。

3 结论

羟基铁聚合阳离子插层蒙脱石(Fe-Mt)形成了很好的层离结构, 同时产生较大的比表面积与孔容。Fe-Mt 对 TC 的吸附明显受到溶液 pH 值、阴离子类型与浓度的影响。酸性条件有利于 TC 的吸附, pH = 3.0 时遵循 Langmuir 和 Freundlich 两种等温模型, 但前者较好, 在 3 种背景电解质影响下, 理论最大吸附量 Q_m 大小遵循 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \gg \text{NaNO}_3 > \text{NaCl}$ 。随着阴离子浓度上升, Fe-Mt 对 TC 的吸附随之增强, 高价阴离子的增强效应更明显。因而酸性 pH 条件下, Fe-Mt 对 TC 的吸附机理与模式发生了显著改变, 即转变为以表面配位、阴离子静电作用为主导的吸附模式, 不同于蒙脱石以阳离子交换为主导的吸附机理。这样, 聚 Fe(III)阳离子物种的引入, 类似于 Al(III)的影响, 在很大程度上改变了蒙脱石对四环素的界面吸附行为。

References

Alekseeva T and Alekseev A. 1999. Factors affecting the structural stability of three contrasting soils of China[J]. *Catena*, 38 (1): 45~64.

Bound J P and Voulvoulis N. 2004. Pharmaceuticals in the aquatic environment-A comparison of risk assessment strategies[J]. *Chemosphere*, 56 (11): 1 143~1 155.

Chang P H, Li Z, Jean J S, *et al.* 2014. Desorption of tetracycline from montmorillonite by aluminum, calcium, and sodium: an indication of intercalation stability[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11 (3): 633~644.

de Boer J H, Lippens B C, Linsen B G, *et al.* 1966. The t-curve of multimolecular N₂-adsorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21 (4): 405~414.

Halling-Sorensen B, Nielsen S N, Lanzky P F, *et al.* 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review[J]. *Chemosphere*, 36 (2): 357~394.

Kumar E, Bhatnagar A, Hogland W, *et al.* 2014. Interaction of inorganic anions with iron-mineral adsorbents in aqueous media-A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 203: 11~21.

Kummerer K. 2009. Antibiotics in the aquatic environment—A review-Part I[J]. *Chemosphere*, 75 (4): 417~434.

Levy S B. 2002. Factors impacting on the problem of antibiotic resistance[J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 49 (1): 25~30.

Li Z H, Chang P H, Jean J S, *et al.* 2010. Interaction between tetracycline and smectite in aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341 (2): 311~319.

Mandalia T, Crespín M, Messad D, *et al.* 1998. Large interlayer repeat distances observed for montmorillonites treated by mixed Al-Fe and Fe pillaring solutions[J]. *Chemical Communications*, (19): 2 111~2 112.

Parolo M E, Savini M C, Valles J M, *et al.* 2008. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects[J]. *Applied Clay Science*, 40 (1~4): 179~186.

Peak D, Ford R G and Sparks D L. 1999. An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218 (1): 289~299.

Persson P and Lovgren L. 1996. Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate complexation at the goethite-water interface [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (15): 2 789~2 799.

Vázquez I, Rodríguez-Iglesias J, Marañón E, *et al.* 2007. Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1~2): 395~400.

Wu Pingxiao. 2003. Microstructure characteristic of polyhydroxy-Fe-Al pillared montmorillonite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 31 (10): 1 018~1 019 (in Chinese with English abstract).

Xu C Q, Wu H H and Gu F L. 2014. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light irradiation over BiOBr/montmorillonite composites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 275: 185~192.

Yuan P, Annabi-Bergaya F, Tao Q, *et al.* 2008. A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324 (1~2): 142~149.

Zhao Y P, Geng J J, Wang X R, *et al.* 2011. Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361 (1): 247~251.

Zhao Y P, Gu X Y, Gao S X, *et al.* 2012. Adsorption of tetracycline (TC) onto montmorillonite: Cations and humic acid effects[J]. *Geoderma*, 183~184: 12~18.

Zhu M, Northrup P, Shi C, *et al.* 2014. Structure of sulfate adsorption complexes on ferrihydrite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1 (1): 97~101.

附中文参考文献

吴平霄. 2003. 聚羟基铁铝复合柱撑蒙脱石的微结构特征[J]. *硅酸盐学报*, 31 (10): 1 018~1 019.