高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

新型镓基金属有机凝胶的快速室温制备及吸附四环素性能

刘　智[1#]，谷俊红[2#]，李宁宁[3]，刘志生[1]，刘　斌[4]，李阳雪[3]
（1. 吉林建筑大学松辽流域水环境教育部重点实验室，长春 130118；
2. 吉林大学化学学院，长春 130021；
3. 吉林大学新能源与环境学院，教育部地下水资源与环境重点实验室，长春 130021；
4. 吉林省产品质量监督检验院，长春 130103）

摘要　采用一种快速简便的策略在室温下合成了一种镓基金属有机凝胶（Ga-TATB）. Ga-TATB具有较大的比表面积、独特的分级多孔结构和优良的结构稳定性，能够有效去除水溶液中的四环素（TC）. 吸附过程符合拟二级动力学模型和Freundlich等温线模型，在pH=6.00，25 ℃条件下的最大吸附量可达149.92 mg/g. 考察了溶液pH、计量比、离子强度、共存的无机离子、接触时间和初始TC浓度等因素对吸附过程的影响，并结合实验结果提出了Ga-TATB吸附四环素可能的机理. 值得注意的是，较强的抗干扰能力和稳定的重复利用性使得Ga-TATB在四环素类抗生素废水修复中具有良好的应用前景.

关键词　金属有机凝胶；室温法；吸附；抗生素
中图分类号　O647　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20230485

Rapid Room-temperature Synthesis and Tetracycline Adsorption of Novel Ga-based Metal-organic Gels

LIU Zhi[1#], GU Junhong[2#], LI Ningning[3], LIU Zhisheng[1], LIU Bin[4], LI Yangxue[3*]
(*1. Key Laboratory of the Ministry of Education for Songliao Basin Aquatic Environment, Jilin Jianzhu University, Changchun* 130118, *China*;
2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, *China*;
3. Key Lab of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130021, *China*;
4. Jilin Province Product Quality Supervision and Inspection Institute, Changchun 130103, *China*)

Abstract　In this research, Ga-based metal-organic gels (Ga-TATB) were synthesized at room temperature through a rapid and simple strategy. Ga-TATB could effectively remove tetracycline (TC) from aqueous solution due to the large specific surface area, unique porous structure and excellent structural stability. The adsorption process of TC by Ga-TATB kept well to the pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich isotherm model, and the maximum adsorption capacity could reach 149.92 mg/g at pH=6.00 and 25 ℃. Furthermore, the effect of solution pH, Ga-TATB dosage, ionic strength, coexisting inorganic ions, contact time and TC concentration on the adsorption

收稿日期: 2023-11-22. 网络首发日期: 2024-03-22.
联系人简介: 李阳雪，女，博士，副教授，主要从事基于多孔聚合物的水环境修复材料的设计制备与应用研究.
E-mail: yangxueli@jlu.edu.cn
基金项目: 吉林省科技厅发展计划项目（批准号: 20200403007SF）和吉林省科技厅研发重点项目（批准号: 20230203008SF）资助.
Supported by the Technology Plan Project of Jilin Province Department of Science and Technology, China(No. 20200403007SF) and the Key Project of Research and Development of Jilin Province Department of Science and Technology, China(No.20230203008SF).
共同第一作者.

process was systematically investigated, and the possible mechanism of Ga-TATB adsorption towards TC was proposed based on the experimental results. It is worth noting that the strong anti-interference ability and stable reusability make Ga-TATB a good application prospect in tetracycline antibiotic wastewater remediation.

Keywords Metal-organic gels; Room temperature method; Adsorption; Antibiotics

抗生素可作为抑菌和杀菌药物，能显著降低细菌感染的发生率和引起的死亡率. 四环素(TC)是最常见的广谱四环素类抗生素之一，由于其经济高效、毒性低及抗菌谱广等优点，被广泛用于治疗细菌感染或用作畜牧水产养殖的饲料添加剂. 然而，即使在正常使用四环素的情况下，仍然有70%以上的四环素以活性形式通过人和动物的排泄物被排放到污水中[1]，虽然抗生素废水可以通过污水处理厂处理，但其处理能力不足，抗生素尚未被完全去除，导致剩余的四环素进入水环境. 抗生素在环境中的残留可能导致耐药微生物和耐药基因的增加，加速抗生素耐药性的传播和扩散，对生态系统功能和人类健康构成潜在威胁. 因此，迫切需要一种经济有效的方法来去除水环境中的四环素.

迄今为止，吸附法[2]、膜分离[3]、生物降解[4]、催化降解[5]和高级氧化工艺[6]等方法已被用于去除废水中的TC. 高级氧化工艺去除效率高、氧化能力强，但经济成本高、可能产生有毒副产物[7]，阻碍了其实际应用. 生物降解可将有机污染物降解为毒性更低的产物，但存在生物系统不稳定、效率低、运营成本高等问题[8]. 相比之下，吸附法是一种去除TC的常用方法，因为其成本低、操作简单实用、对环境友好、没有二次污染和去除效率较高[9]. 近年来，已有一些多孔吸附剂(如活性炭[10]、氧化石墨烯[11]、多壁碳纳米管[12]和纳米零价铁[13]等)被用于去除水溶液中的抗生素，然而这些吸附剂普遍存在去除率低、成本高等问题，这限制了它们的实际应用. 因此，开发吸附量高的新型吸附剂更有效地去除四环素十分必要. 针对上述问题，金属有机凝胶(MOGs)作为一种新兴的多孔材料，可以用作去除水溶液中TC的有效吸附剂.

MOGs是一种通过金属-配体配位结合、π-π作用、范德华力或氢键相互作用而形成的多孔网络[14]. 作为近年来发展起来的一类与相应金属有机骨架(MOFs)相似的多孔材料，MOGs不仅可以克服MOFs粉末在工业应用中的局限性，其较高的孔隙率、独特的分级孔隙结构和开放的金属位点更有助于暴露更多的活性位点，以便污染物畅通扩散，从而提高吸附性能. 此外，由于抗生素分子结构中丰富的官能团和芳环，它们可能通过氢键、π-π相互作用等被MOGs吸附去除，这使得MOGs材料在吸附去除抗生素方面优于其它多孔吸附剂. 此外，MOGs可以通过改变金属中心的种类和有机配体的结构来提高其选择性，为实现抗生素的高效去除提供了新的可能.

另一方面，MOGs的常规合成需要适当的诱导作用(如提高反应物的浓度、升高温度、延长放置时间或添加其它有机溶剂)以促进凝胶化[15]，然而这些方法可能导致反应物的过度浪费、能源和时间的消耗以及环境上的不可持续. 因此，在温和的条件下、以可持续的方式开发一种简便的MOGs制备方法是一个巨大挑战.

基于上述讨论，本文提出了一种快速、简便、环保的策略，合成了一种比表面积较大且具有多级次孔道结构的镓基金属有机凝胶(Ga-TATB)，其能够有效吸附去除水溶液中的TC. 通过批量实验系统地研究了不同因素对吸附过程的影响，提出了Ga-TATB可能的吸附机理. 采用简单的甲醇再生处理，经过5次循环后，Ga-TATB吸附性能仍保持在70%以上. 该材料不仅可以用简单的方法一步合成，而且可以实现对TC的高效吸附，是一种理想的抗生素废水处理吸附剂.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2. 4. 6-三(4-羧基苯基)-1. 3. 5-三嗪(TATB，纯度≥97%)，郑州市阿尔法化工有限公司；硝酸镓水合物[$Ga(NO_3)_3\cdot xH_2O$，分析纯]和四环素，上海阿拉丁生化科技有限公司；三乙胺(纯度≥99%)，国药集团化学试剂有限公司；甲醇(分析纯)，天津市富宇精细化工有限公司.

Sigma 300型扫描电子显微镜(SEM)，德国Zeiss公司；D8 Advance型X射线衍射仪(XRD，

2θ=2°~4°，扫描速率4°/min)，德国Bruker公司；全自动autosorb iQ2型气体吸附仪，美国Quantachrome公司；Sta 449c型热重分析仪(TGA)，德国Netzsch公司；Impact 410型傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)，美国Nicolet公司；ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)，美国Nicolet公司.

1.2 实验过程

1.2.1 Ga-TATB的制备 将0.8828 g的TATB溶于10 mL去离子水中，加入适量三乙胺帮助溶解；将0.5115 g $Ga(NO_3)_3\cdot xH_2O$溶于同等体积的去离子水中. 两种溶液浓度均保持为0.2 mol/L. 超声待固体完全溶解后，将上述两种澄清透明溶液快速混合到一起，凝胶瞬间形成. 将所获的湿凝胶离心分离后，用去离子水冲洗3~4次以除去未参加配位的金属离子和配体. 最后经冷冻干燥得到Ga-TATB粉末.

1.2.2 吸附实验 将3份(每份30 mg)Ga-TATB干燥粉末分别加入到3个装有30 mL TC溶液的反应器中，其中TC的浓度分别为20，30和50 mg/L，并将反应器置于25 ℃的恒温振荡器中. 每隔一定时间从反应器中收集样品，加0.22 μm滤头过滤，以356 nm为最大吸收波长，用紫外分光光度计来测定溶液中TC的剩余浓度. 利用下面公式分别计算t时刻的吸附量(q_t，mg/g)、平衡时的吸附量(q_e，mg/g)以及TC的去除率(E，%)：

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{1}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{2}$$

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中：C_0，C_t和C_e(mg/L)分别表示初始TC浓度、t时刻的TC浓度及最终TC浓度；m(g)表示所用吸附剂的质量；V(L)为TC溶液的体积.

将一定量Ga-TATB加入到TC溶液中，使Ga-TATB的浓度保持1.0 g/L，而TC浓度为30~300 mg/L，放入25 ℃恒温振荡器中，待平衡后取反应器中的上层清液，过滤后测定溶液中TC的剩余浓度. 分别采用Langmuir，Freundlich和Temkin等温线模型对实验数据进行拟合.

用0.1 mol/L的NaOH溶液和0.1 mol/L的HCl溶液调节20 mg/L的TC溶液的pH值至2.00，4.00，6.00，8.00和10.00，分别加入到装有Ga-TATB的反应器中，待反应平衡后取上层清液测定溶液的吸光度，并计算吸附量.

分别将4.5，9.0，13.5，18.0和22.5 mg的Ga-TATB装入反应器中，加入9 mL 20 mg/L的TC溶液，使吸附剂的投加量分别保持为0.5，1.0，1.5，2.0和2.5 g/L，其它操作与上述步骤保持一致.

向20 mg/L TC溶液中加入NaCl，使溶液中NaCl的浓度分别为0，0.1，0.2，0.4，0.6，0.8和1.0 mol/L，将Ga-TATB浸入该TC溶液中，吸附达平衡后，其它操作与上述步骤保持一致.

配置浓度为20 mg/L的TC溶液，分别包含0.01 mol/L的NaCl，KCl，$CaCl_2$，$MgCl_2$，K_2SO_4，KNO_3或$KHCO_3$，将9 mg Ga-TATB溶液加入到9 mL TC溶液中，吸附达平衡后，其它操作与上述步骤保持一致.

1.2.3 循环稳定性实验 在循环稳定性实验中，Ga-TATB通过简单的甲醇洗涤回收，在80 ℃的烘箱中干燥，随后投入吸附-脱附循环中，连续使用5次，吸附达到平衡后，测定溶液的吸光度，并计算吸附量.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

由SEM照片可看出，Ga-TATB是由纳米颗粒黏连而成[图1(A)]. TGA曲线显示，当温度升高到432 ℃时，Ga-TATB的结构才开始坍塌，表明Ga-TATB具有良好的热稳定性[图1(B)]. 根据XRD谱图来看，Ga-TATB具有无定形的非晶结构特征[图1(C)]. 采用氮气吸附-脱附等温线研究了Ga-TATB的孔径分布和比表面积. 从图1(D)中可以看出，N_2吸附-脱附等温线介于I型和IV型之间，这可能与微孔和介孔的结构有关[16]. 此外，Ga-TATB的微孔和介孔尺寸分布分别以1.91和4.22 nm为中心，证明了

Ga-TATB 中微孔和介孔共存[图 1(D)插图]. Ga-TATB 的 BET 和 Langmuir 表面积分别为 87.82 和 140.53 m^2/g, 这有助于TC的扩散.

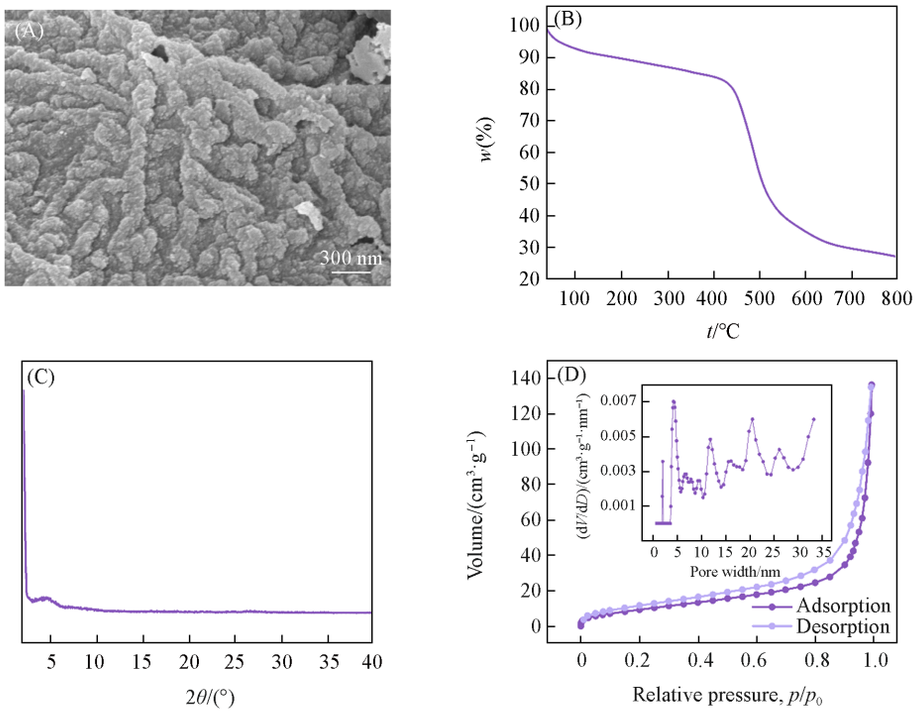


Fig. 1 SEM image(A), TGA curve(B), XRD pattern(C), N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution(inset)(D) of Ga-TATB

利用FTIR光谱研究了Ga-TATB的官能团. 如图2(A)所示, 3379 cm^{-1}处的峰可归属于—OH伸缩振动. 1705 cm^{-1}处的峰可能是TATB中游离的羧基振动, 而1520和1359 cm^{-1}处观测到的强峰分别与Ga-TATB中去质子化的—COO^-有关[17], 770 cm^{-1}处的峰与C—H振动有关. 此外, 490 cm^{-1}处的峰可能

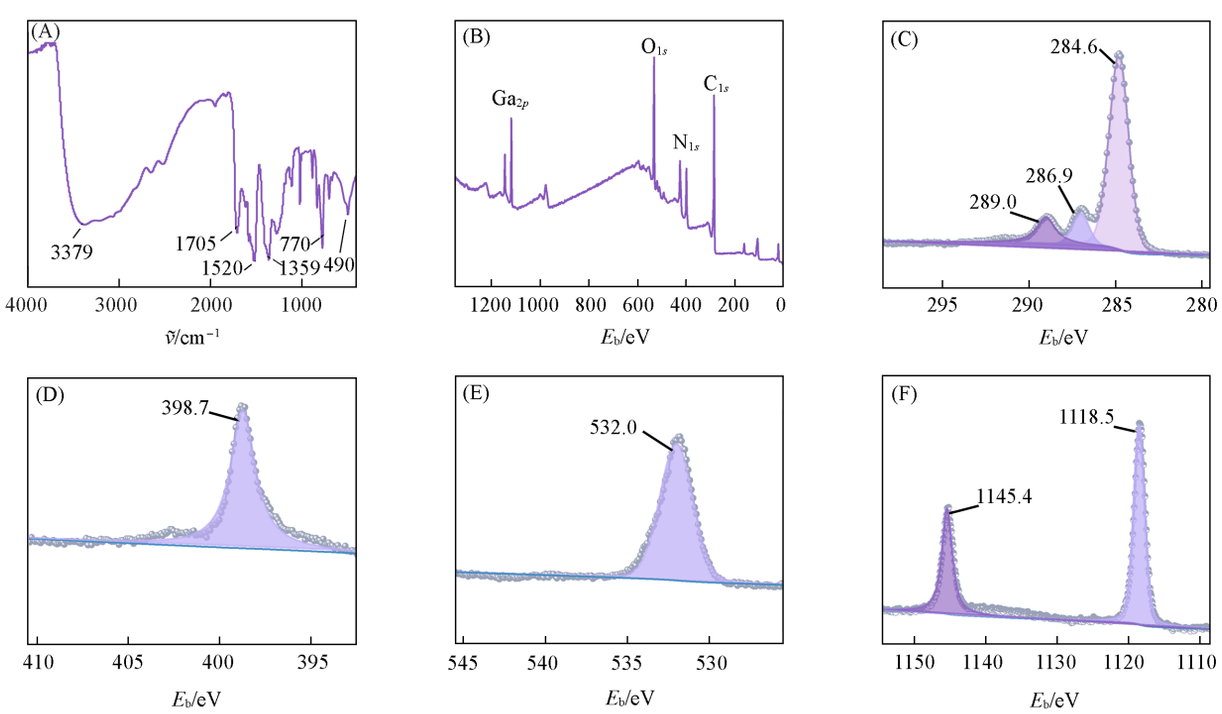


Fig. 2 FTIR spectrum(A) and XPS spectra of survey(B), C_{1s}(C), N_{1s}(D), O_{1s}(E) and Ga_{2p}(F) of Ga-TATB

是有机配体与金属中心形成了Ga—O键[18].

为了进一步获取Ga-TATB的结构信息，利用XPS研究了Ga-TATB的元素组成. 如图2(B)所示，全谱分析证实了Ga-TATB由C，O，N和Ga元素组成. C_{1s}高分辨率光谱上位于284.6，286.9和289.0 eV处的峰可分别归属于C—C/C═C，C—N/C═N和O—C═O[19][图2(C)]. N_{1s}谱图中398.7 eV处的峰和O_{1s}谱图中位于532.1 eV处的峰[图2(D)和(E)]，也进一步证实了TATB的存在[20]. 图2(F)中位于1118.5和1145.4 eV处的峰属于Ga_{2p}[21]，证明已成功合成了Ga-TATB.

2.2 溶液pH值的影响

溶液的pH值是一个影响吸附过程的重要因素，因为它会通过改变Ga-TATB的表面电荷而影响TC的吸附量. 如图3所示，测定了Ga-TATB在不同pH溶液中*Zeta*电位的变化. Ga-TATB的等电点为2.15，这意味着当溶液pH < 2.15时，Ga-TATB表面带正电；当溶液pH > 2.15时，Ga-TATB表面带负电. 同时，由于—COOH，—OH和—NH_2等可电离基团的存在，TC在不同pH条件下解离成不同的形态，TC的解离常数分别为3.32，7.78和9.58. pH < 3.32时，TC以阳离子形式(TCH_3^+)存在；3.32 < pH < 7.78时，TC以两性离子形式($TCH_2^{\pm}$)存在；pH > 7.78时，TC以阴离子形式(TCH^-或TC^{2-})存在[22]. 由图3可知，在pH值较低时，Ga-TATB对TC的吸附量也较低，随着pH上升到4.00，Ga-TATB对TC的吸附量也增加，当pH继续增加时，TC的吸附量基本不变. 这可能是因为当pH=2.00时，TC在水溶液中以阳离子形式存在，与带正电荷的Ga-TATB之间存在强烈的静电排斥，阻碍了Ga-TATB对TC的吸附. 除此之外，溶液中还存在大量的H^+可能与TC阳离子竞争吸附位点，导致吸附量降低. 当pH值大于4.00时，带负电的Ga-TATB通过静电引力使$TCH_2^{\pm}$沉积在Ga-TATB表面. 随着pH继续增大，TC在溶液中的存在形式逐渐转变为阴离子TCH^-或TC^{2-}，而Ga-TATB的表面电荷均为负电荷，体系以静电排斥为主. 然而吸附剂与TC分子间还存在其它作用力(如氢键、π-π作用等[23])，Ga-TATB对TC的吸附量仍然可观. 结合Ga-TATB吸附量和实际TC废水的pH值，后续静态实验选择pH=6.00.

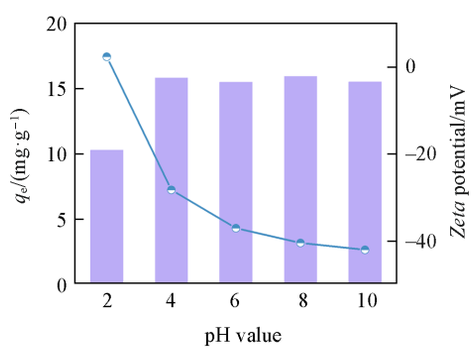


Fig. 3 Effect of pH value on adsorption capacity for TC and potentials of Ga-TATB

2.3 计量比、离子强度和共存无机离子的影响

吸附剂用量的变化对TC在Ga-TATB上的吸附有较大影响，通过测试Ga-TATB剂量在0.5~2.5 g/L之间的变化，以观察吸附剂用量对吸附量(q_e)和去除率(E)的影响，为Ga-TATB的实际应用提供参考.

从图4(A)可以直观地看出，随着吸附剂用量的增加，TC的吸附量与去除率呈相反趋势，q_e从

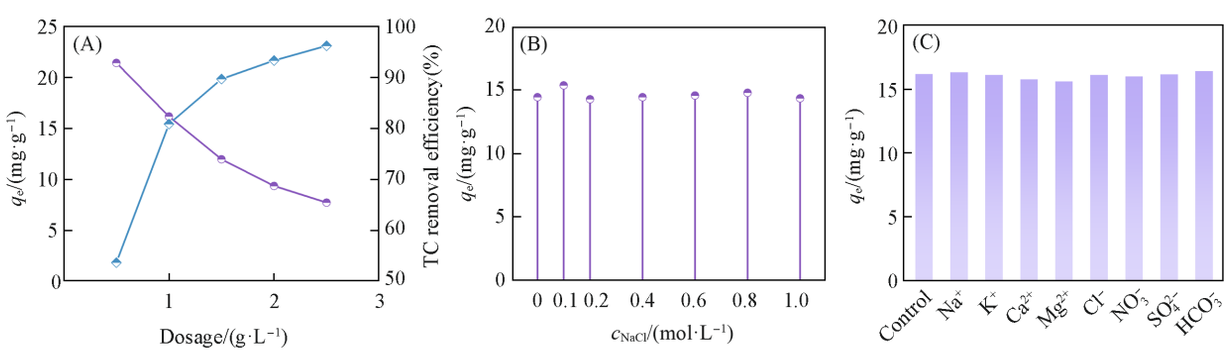


Fig. 4 Effect of adsorbent dosage(A), ionic strength(B) and existing ionic species(C) on removal of TC by Ga-TATB

21.44 mg/g下降到了7.70 mg/g，而E从53.60%上升至96.25%. 一方面，Ga-TATB剂量较少时提供的活性位点相对较少，导致TC的去除率较低，但吸附位点的利用率较高，使得单位质量Ga-TATB的吸附量较大；另一方面，随着Ga-TATB剂量的增加，TC吸附的表面积和活性位点增加，从而产生较高的TC去除率，然而单位质量Ga-TATB接触的TC数量减少，活性位点利用率低导致TC的吸附量下降. 综合考虑吸附量和去除率，选择1.0 g/L为Ga-TATB最佳剂量.

实际废水中含有的盐分可能会同时引起吸附质和吸附剂性能的变化. 对吸附质的影响是改变分子大小、产生盐析或盐溶效应[24]；吸附剂的改变主要是改变双电层的厚度、收缩孔隙结构(挤压效应)，形成团聚[25]. 因此在含0~1.0 mol/L氯化钠、初始浓度为20 mg/L条件下进行批量实验，研究了离子强度对吸附过程的影响[图4(B)]. 结果表明，当NaCl浓度低于0.1 mol/L，TC吸附量轻微增加，当NaCl浓度大于0.2 mol/L，TC吸附量波动幅度较小. 这可能是因为在吸附过程中，NaCl的存在使盐析效应增强，TC的溶解度降低，以便Ga-TATB吸附TC. 同时，NaCl也使Ga-TATB表面双电层厚度被压缩，TC的带电氨基与Ga-TATB的去质子化羧基之间的静电作用减弱[26]，阻碍了TC在Ga-TATB表面沉积. 在低浓度NaCl的情况下，盐析效应大于挤压效应，促进了Ga-TATB吸附TC. 随着NaCl浓度的不断提高，虽然Na^+可能会通过静电引力与TC竞争Ga-TATB的吸附位点[27]，TC与Ga-TATB之间的静电作用也进一步减弱，但盐析效应的不断增强有利于Ga-TATB吸附TC，从而导致了TC的吸附量基本不变.

废水中经常存在多种离子，如Na^+，K^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Cl^-，NO_3^-、SO_4^{2-}和HCO_3^-等，可能影响TC的吸附过程[28]，因此有必要研究Ga-TATB在不同离子种类存在下的吸附效果. 从图4(C)可以看出，一价阳离子中Na^+，K^+对TC的吸附没有显著影响，可能是由于其它吸附效应(氢键、π-π作用)比静电作用更强，或吸附Na^+和K^+所需的活性位点很少，Ga-TATB可以同时吸附TC，导致抑制效果减弱[29]. 对于二价阳离子，由于盐的筛选作用，Ca^{2+}和Mg^{2+}可以与TC竞争占据TC的吸附位点，从而抑制TC的吸附[30]. Cl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}，HCO_3^-等阴离子对TC吸附的影响也可以忽略不计，可能是因为Ga-TATB表面与阴离子具有相同的负电荷，产生强烈的静电排斥，对TC吸附的干扰很小[31]. 总体而言，Ga-TATB在不同离子共存的溶液中都保持了较高的吸附能力，说明吸附剂具有较强的抗离子干扰能力，是TC废水修复的有效吸附剂.

2.4 吸附动力学

图5(A)示出了TC在不同浓度(20，30和50 mg/L)下，反应时间对Ga-TATB吸附TC的影响. 3条曲线显示了同样的趋势，且吸附能力随时间的流逝而增强，说明TC的吸附是一个时间依赖性的过程，包括早期的快速吸附阶段，然后缓慢吸附直至达到平衡. 在TC吸附过程的12 h内，Ga-TATB的吸附量迅速增加，这是由于Ga-TATB表面有着丰富的、未被占据的活性位点，可以有效吸附TC[32]. 随着接触时间延长至36 h，吸附位点逐渐被TC占据，导致TC与Ga-TATB之间的相互作用减弱，吸附速率减缓，48 h内达到平衡.

吸附动力学揭示了接触时间对吸附过程的影响，量化了吸附速率，有助于揭示吸附机理. 分别采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型[图5(B)和(C)]对3种不同初始浓度下TC溶液的吸附数据进行拟合[33]，探讨了Ga-TATB对TC的吸附行为：

$$\ln\left(q_e - q_t\right) = \ln q_e - k_1 t \tag{4}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{5}$$

式中：k_1(h^{-1})和k_2($g\cdot mg^{-1}\cdot h^{-1}$)分别是拟一级动力学速率常数和拟二级动力学速率常数. Ga-TATB吸附TC的动力学拟合参数如表1所示. 结果表明，吸附过程符合拟二级动力学模型，这不仅是因为拟二级动力学模型的拟合系数R^2>0.99，而且与拟一级动力学模型相比，拟二级动力学模型计算的$q_{e,cal}$值与实验值$q_{e,exp}$更接近，说明Ga-TATB对TC的吸附速率可能是由化学反应决定的，也可能是由Ga-TATB与TC官能团之间的电子共享或电子转移决定的[34]. Ga-TATB与TC之间的化学吸附可能涉及静电作用、π-π相互作用以及氢键.

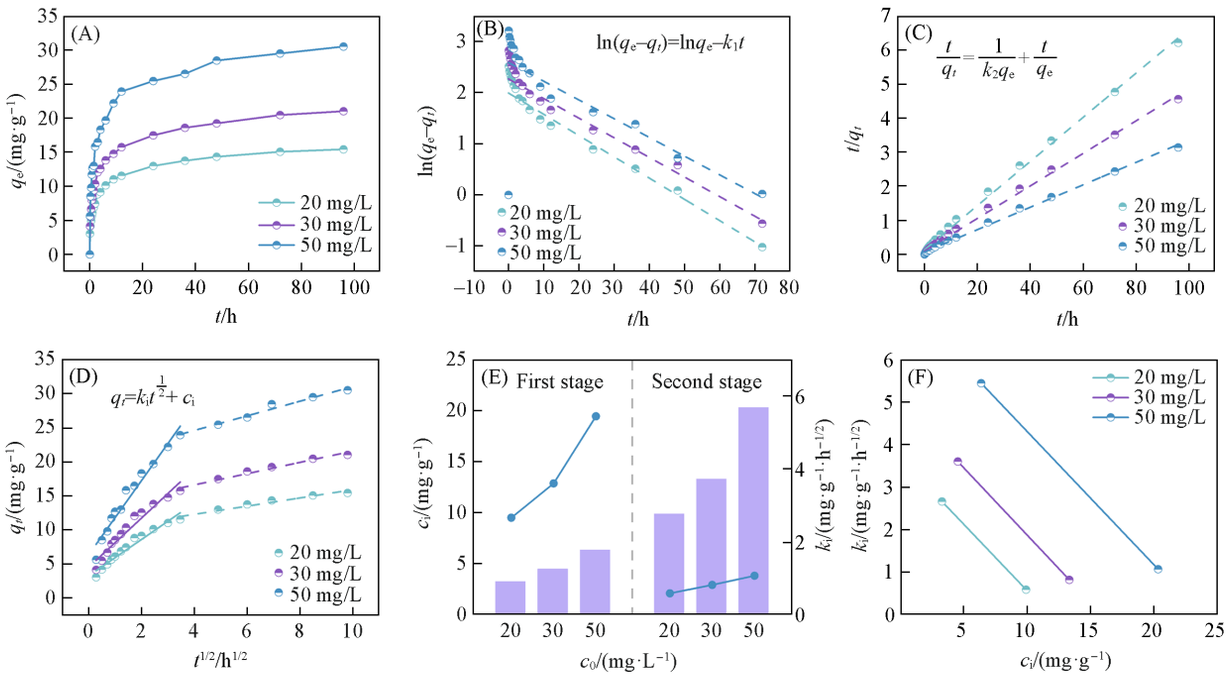


Fig. 5 Effect of TC initial concentration on their adsorption capacities by Ga-TATB(A), linear fittings with the pseudo-first-order kinetic model(B), pseudo-second-order kinetic model(C) and the intraparticle diffusion model(D) for TC adsorption by Ga-TATB, the values of k_i and C_i of the intraparticle diffusion model varied with TC concentrations(E), relationship between k_i and C_i of the intraparticle diffusion model(F)

Table 1 Kinetic fitting parameters of TC adsorption by Ga-TATB

C_0/(mg·L^{-1})	Pseudo-first-order kinetic model				Pseudo-second-order kinetic model		
	$q_{e,exp}$/(mg·g^{-1})	k_1/h^{-1}	$q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	R^2	k_2(g·mg^{-1}·h^{-1})	$q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	R^2
20	15.44	0.042	7.35	0.69	0.030	15.43	0.99
30	21.04	0.038	9.68	0.59	0.022	20.95	0.99
50	30.53	0.037	13.35	0.50	0.016	30.37	0.99

此外，为了更好地理解吸附行为的动力学性质，还采用颗粒内扩散模型对实验数据进行拟合[图5(D)~(F)]，颗粒内扩散模型公式如下[35]：

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C_i \tag{6}$$

式中：k_i(mg·g^{-1}·h$^{-1/2}$)为颗粒内扩散速率常数；C_i(mg/g)表示截距．由图5(D)和表2可知，C_i值大于0，表明在整个吸附过程中，TC的吸附速率受表面扩散和颗粒内扩散联合控制[36]．Ga-TATB对TC的吸附过程分为2个部分，且$k_{i,1}>k_{i,2}$，$C_{i,1}<C_{i,2}$．在表面扩散阶段，Ga-TATB表面与TC溶液的浓度差较大，而且Ga-TATB具有较大的比表面积和丰富的官能团，导致了TC分子从溶液中快速转移到Ga-TATB表面，使得吸附量迅速增大，边界层厚度C_i也不断增加；在颗粒内扩散阶段，TC分子从Ga-TATB表面扩散到内部的介孔中，吸附位点逐渐趋于饱和，TC分子只能进入阻力更大的微孔，吸附速率降低，直至达到吸附平衡．此外，C_i值随TC初始浓度的增加而增大，意味着浓度增大有利于边界层的形成．

Table 2 Fitting parameters of the intraparticle diffusion model of TC adsorption by Ga-TATB

C_0/(mg·L^{-1})	$k_{i,1}$/(mg·g^{-1}·h$^{-1/2}$)	$C_{i,1}$/(mg·g^{-1})	R^2	$k_{i,2}$/(mg·g^{-1}·h$^{-1/2}$)	$C_{i,2}$/(mg·g^{-1})	R^2
20	2.67	3.27	0.95	0.60	9.90	0.94
30	3.61	4.52	0.94	0.83	13.31	0.97
50	5.45	6.36	0.96	1.08	20.31	0.97

2.5 吸附等温线

从图6(A)可以直观地看出，TC初始浓度的增加导致Ga-TATB的吸附能力增强．在较低的TC浓度下，Ga-TATB有相对充足的吸附位点对TC进行吸附．随着TC浓度的升高，Ga-TATB与TC分子的有效碰撞概率增大，能够克服固液两相之间的传质阻力，促进了TC从液体向Ga-TATB表面扩散，提高了Ga-TATB表面吸附位点的结合能力[37]．当吸附达到饱和时，Ga-TATB表面的吸附位点被完全占据，吸附量趋于平衡．然而在较高TC浓度下，Ga-TATB提供的结合位点数量有限，与可用的吸附位点相比，TC分子的数量相对较高，因此吸附量在较高TC浓度下达到饱和．

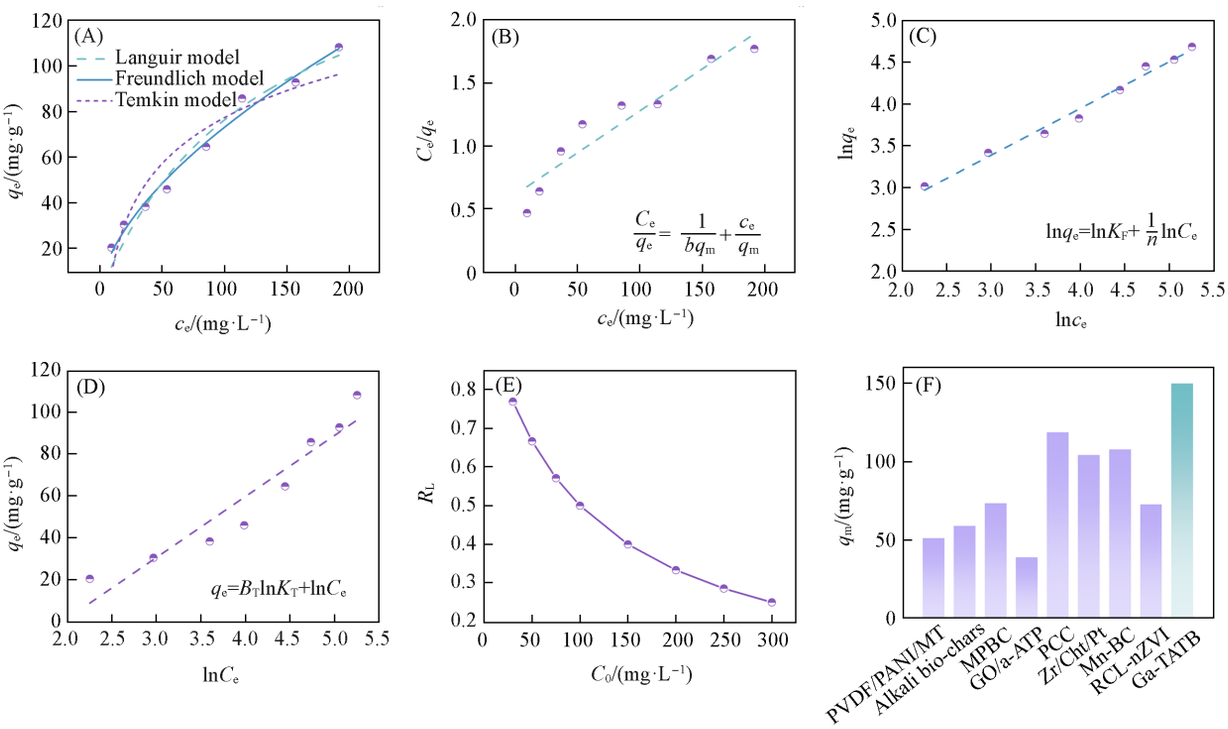


Fig. 6 Curve fitting of the isotherm models of TC adsorption by Ga-TATB(A), linear fittings with Langmuir model(B), Freundlich model(C), Temkin model(D) and separation factor (E) of Ga-TATB, the maximum amounts of TC adsorption by different adsorbents(F)

吸附等温线是吸附量随着平衡时浓度变化的曲线，提供了Ga-TATB的吸附效果以及TC分子浓度与在所制备的Ga-TATB表面积累程度之间的特定关系的信息．在本研究中，采用Langmuir，Freundlich，Temkin 3种等温线模型[38]对TC吸附等温线进行回归分析：

$$\frac{C_e}{q_e}=\frac{1}{bq_m}+\frac{C_e}{q_m},\ R_L=\frac{1}{1+bC_0} \tag{7}$$

$$\ln q_e=\ln K_F+\frac{1}{n}\ln C_e \tag{8}$$

$$q_e=B_T\ln K_T+B_T\ln C_e \tag{9}$$

式中：q_m(mg/g)为Ga-TATB的最大吸附量；b(L/mg)和K_F(mg·g^{-1}·L$^{-1/n}$·mg$^{-1/n}$)分别为Langmuir常数和Freundlich常数；1/n为非均质系数；R_L为分离因子；B_T和K_T为Temkin常数．

数据拟合结果如图6(B)~(D)和表3所示，与Langmuir等温线模型相比，Freundlich线性拟合的相关系数R^2更大，所以Freundlich等温线模型能够更好地描述Ga-TATB对TC的吸附过程，表明Ga-TATB

Table 3 Titting parameters of isotherm models

Langmuir model				Freundlich model			Temkin model		
q_m/(mg·L^{-1})	b/(L·mg^{-1})	R^2	R_L	n	K_F/(mg·g^{-1}·L$^{-1/n}$·mg$^{-1/n}$)	R^2	B_T	K_T	R^2
149.92	0.01	0.90	0.23—0.75	1.79	5.56	0.98	29.13	0.14	0.90

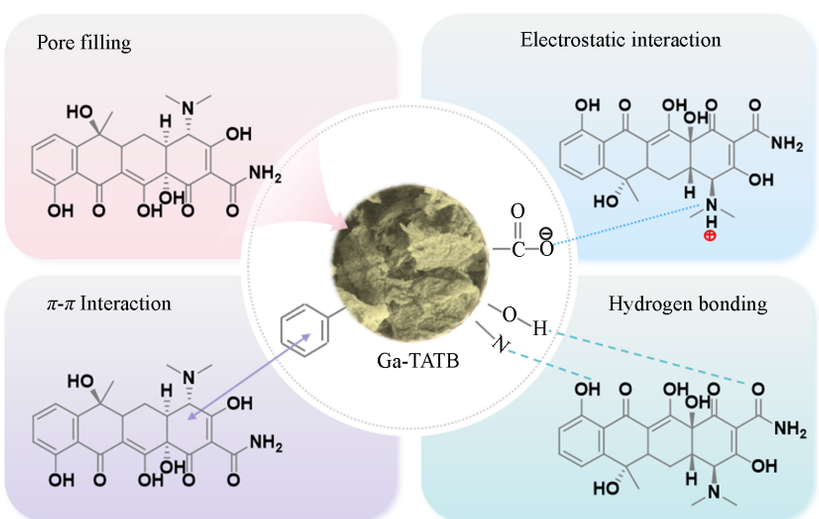
对TC的吸附是一个多层非均相过程. 此外, 根据Freundlich等温线模型计算得到的1/*n*介于0~1之间, 也表明TC分子容易被Ga-TATB吸附[39]. Temkin模型拟合拥有良好的R^2(大于0.90), 说明吸附过程中存在化学作用. 虽然Langmuir线性拟合效果略差, 但R^2仍达到0.90, 根据Langmuir模型计算得出Ga-TATB对TC的最大吸附量为149.92 mg/g, 表明Ga-TATB能够有效吸附去除水溶液中的TC. 从图6(E)可以直观地看出分离因子R_L值均小于1, 也证明整个吸附过程是有利的. 此外, 表4[40~47]和图6(F)列举了不同类型吸附剂与Ga-TATB的比较, Ga-TATB的吸附效果较强, 而且其制备方法简便, 在去除四环素类抗生素方面具有潜在的应用前景.

Table 4 Maximum amounts of TC adsorption by different adsorbents

No.	Adsorbent	q_m/(mg·g^{-1})	Condition	Ref.
1	PVDF/PANI/MT	51.0	0.5 g/L, 298 K, pH=6.04	[40]
2	Alkali bio-chars	58.82	303 K, ambient pH	[41]
4	MPBC	73.36	0.5 g/L, 298 K	[42]
5	GO/a-ATP	38.8	0.75 g/L, 308 K, pH=5	[43]
6	PCC	118.72	1.0 g/L, pH=6.5	[44]
7	Zr/Cht/Pt	104.17	298 K, 140 r/min	[45]
8	Mn-BC	107.77	20 g/L, 298 K, ambient pH	[46]
9	RCL-nZVI	72.64	298 K, pH=6	[47]
10	Ga-TATB	149.92	1.0 g/L, 298 K, pH=6	This work

2.6 吸附机理

结合溶液pH、接触时间、溶液浓度、离子强度的影响, 以及对吸附动力学和等温线的研究, Ga-TATB吸附TC可能的机理如Scheme 1所示. 首先, Ga-TATB具有较大的比表面积和多级次的孔道结构, TC分子可能从水溶液中扩散迁移到所有潜在的吸附位点, 并经过中孔进入材料内部, 通过范德华力吸附在略大于TC分子大小的孔中, 与吸附前相比(见本文支持信息图S1), Ga-TATB的BET比表面积降低至44.16 m^2/g, 表明吸附过程中存在孔隙填充效应[48].



Scheme 1 Schematic diagram of adsorption mechanism of TC by Ga-TATB

其次, 从pH值和共存离子对吸附影响的结果来看, TC在水溶液中不同的存在形式改变了Ga-TATB的吸附亲和力. 当pH=6.00时, Ga-TATB表面带负电荷, Ga-TATB的*Zeta*电位为−37.05 mV, 显著低于TC@Ga-TATB的−10.35 mV, 暗示了TC离子可能通过静电吸引聚集在吸附剂表面[49]. 然而, pH对TC吸附的影响较弱, 即静电作用对吸附行为的影响很小, 表明整个吸附过程中可能存在其它驱动力促进吸附, 如π-π相互作用或氢键.

再次, 利用FTIR测定Ga-TATB表面官能团的差异, 如图S2(见本文支持信息)所示, Ga-TATB中分

别属于—OH和—COOH的峰从3379和1705 cm^{-1}处偏移至波数更高的3393和1707 cm^{-1}处，表明氢键相互作用可能存在于吸附剂的含O/N官能团与四环素分子中的—OH，—NH_2之间[50]. 同时，吸附后Ga-TATB苯环的峰范围(1613~1359 cm^{-1})发生了轻微变化，部分苯环的峰强度略有增大，说明苯环在吸附过程中参与了反应，这可能是由吸附剂的苯环与TC之间存在π-π共轭相互作用所致[51].

最后，为了深入了解TC在Ga-TATB上的吸附机理，对吸附前后的吸附剂进行了XPS分析. 如图S3(见本文支持信息)所示，吸附TC后，O_{1s}的高分辨光谱从532.0 eV处迁移到了531.8 eV处，这可能是因为TC中—OH与Ga-TATB中—NH_x或—COOH形成的氢键[52]. 此外，C_{1s}光谱中C—C/C═C的峰从284.6 eV偏移至284.9 eV，此结果可能归因于TC中的苯环与Ga-TATB中的苯环发生了π-π相互作用[53].

综上所述，推测Ga-TATB对水溶液中TC的吸附去除主要是孔隙填充、氢键和π-π作用，其次是静电相互作用.

2.7 循环稳定性

吸附剂的循环稳定性是决定其实际应用的关键因素. 由图7可以看到，在连续5次吸附-脱吸循环之后，Ga-TATB对TC的去除率仍然能达到70%以上，而且回收率保持在85%以上，表明Ga-TATB易于再生，具有比较稳定的重复利用性，可以长期使用.

此外，从水溶液中去除TC所需Ga-TATB的经济成本估计约为0.060元/克(见本文支持信息表S1)，表明其具有应用于工业领域的潜在前景.

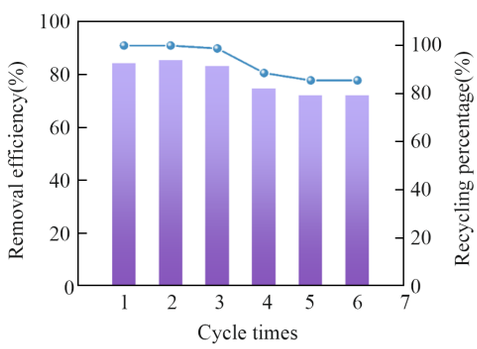


Fig. 7 Six successive recycling experiments for TC adsorption by Ga-TATB

3 结　论

采用室温法合成了一种具有高比表面积、多级次孔道结构及丰富表面官能团的Ga-TATB，其能在较宽的溶液pH范围(4.00—10.00)内有效去除TC. 吸附过程符合拟二级动力学模型，吸附速率受液膜扩散和内部传质共同影响. Ga-TATB对TC的吸附符合Freundlich吸附等温模型，室温下最大吸附量为149.92 mg/g，而且Ga-TATB的抗干扰能力强，能够多次循环利用. 在吸附过程中，孔隙填充、静电引力、π-π相互作用和氢键共同促进了Ga-TATB对TC分子的吸附去除. 本文方法对于Ga-TATB的应用具有重要意义，并显示出其作为一种有效的吸附剂从水环境中去除四环素类抗生素的巨大潜力.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20230485.

参　考　文　献

[1] Polianciuc S. I., Gurzău A. E., Kiss B., Stefan M. G., Loghin F., *Med. Pharm. Rep.*, **2020**, *93*(3), 231—240
[2] Zhu M., Kurniawan T. A., Avtar R., Othman M. H. D., Ouyang T., Haung Y., Zhang X., Setiadi T., Iswanto I., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *405*, 123999
[3] Lu T., Xu X., Liu X., Sun T., *Chem. Eng. J.*, **2017**, *308*, 151—159
[4] Shao S., Hu Y., Cheng J., Chen Y., *Ecotox. Environ. Safe.*, **2019**, *185*, 109676
[5] Cui M., Li Y., Sun Y., Wang H., Li M., Li L., Xu W., *J. Polym. Environ.*, **2021**, *29*, 2227—2235
[6] Mao T., Ding Q., Shan Q., Chang X., Wu W., *Adv. Powder Technol.*, **2023**, *34*, 104041
[7] Mangla D., Annu, Sharma A., Ikram S., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *425*, 127946
[8] Zhu T. T., Su Z. X., Lai W. X., Zhang Y. B., Liu Y. W., *Sci. Total Environ.*, **2021**, *776*, 145906
[9] Xiang Y., Xu Z., Wei Y., Zhou Y., Yang X., Yang Y., Yang J., Zhang J., Luo L., Zhou Z., *J. Environ. Manage.*, **2019**, *237*, 128—138
[10] Ge X., Wu Z., Manzoil M., Bonelli B., Mantegna S., Kunz W., Cravotto G., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, *9*, 105544

[11] Miao J., Wang F., Chen Y., Zhu Y., Zhou Y., Zhang S., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *475*, 549—558
[12] Zhuang S., Zhu X., Wang J., *J. Mol. Liq.*, **2020**, *319*, 114267
[13] Abdelfatah A. M., Fawzy M., El-Khouly M. E., Eltaweil A. S., *J. Saudi Chem. Soc.*, **2021**, *25*(12), 101365
[14] Xiao B., Zhang Q., Huang C., Li Y., *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 2857—2860
[15] Mahmood A., Xia W., Mahmood N., Wang Q., Zou R., *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 10556
[16] Zhang Z., Chen Y., Wang Z., Hu C., Ma D., Chen W., Ao T., *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, *542*, 148662
[17] Wang, H., Jiang S., Xiang L., Yan Y., Xiang G., Li Y., Luo X., Li L., Tang X., Zhou X., *Spectrochim. Acta. A*, **2021**, *244*, 118781
[18] Kang B. K., Lim G. H., Lim B., Yoon D. H., *J. Alloy. Compd.*, **2016**, *675*, 57—63
[19] Liu L., Cui W., Lu C., Zain A., Zhang W., Shen G., Hu S., Qian X., *J. Environ. Manage.*, **2020**, *268*, 110630
[20] Wang S., Wang S., Guo X., Wang Z., Mao F., Su L., Wu H., Wang K., Zhang Q., *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, *8*, 4878—4886
[21] Du L., Li H., Li S., Liu L., Li Y., Xu S., Gong Y., Cheng Y., Zeng X., Liang Q., *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, *713*, 235—241
[22] Xiong W., Zeng G., Yang Z., Zhang C., Cheng M., Liu Y., Hu L., Wan J., Zhou C., Xu R., Li X., *Sci. Total Environ.*, **2018**, *627*, 235—244
[23] Wang K., Wu J., Zhu M., Zheng Y., Tao X., *J. Solid State Chem.*, **2020**, *284*, 121200
[24] Zhao H., Liu X., Cao Z., Zhan Y., Shi X., Yang Y., Zhou J., Xu J., *J. Hazard. Mater.*, **2016**, *310*, 235—245
[25] Qi N., Wang P., Wang C., Ao Y., *J. Hazard. Mater.*, **2018**, *341*, 187—197
[26] Wang Y., Guan Y., Li Y., Li Z., Wan J., Zhang Y., Fu J., *Process. Saf. Environ.*, **2021**, *149*, 123—134
[27] Chao Y., Zhu W., Ye Z., Wu P., Wei N., Wu X., Li H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, *132*, 41803
[28] Yang Y., Hu X., Zhao Y., Cui L., Huang Z., Long J., Xu J., Deng J., Wu C., Liao W., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2017**, *495*, 68—77
[29] Zhao N., Li B., Huang H., Lv X., Zhang M., Cao L., *J. Taiwan Inst. Chem.*, **2020**, *116*, 101—111
[30] Manzar M. S., Ahmad T., Ullah N., Chellam P. V., John J., Zubair M., Brandão R. J., Meili L., Alagha O., Çevik E., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, *287*, 120559
[31] Jiang L., Liu Y., Zeng G., Xiao F., Hu X., Hu X., Wang H., Li T., Zhou L., Tan X., *Chem. Eng. J.*, **2016**, *284*, 93—102
[32] Xiao F., Cheng J., Cao W., Yang C., Chen J., Luo Z., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2019**, *540*, 579—584
[33] Zhou J., Ma F., Guo H., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *384*, 123290
[34] Li Y., Shang H., Cao Y., Yang C., Feng Y., Yu Y., *Biochar*, **2022**, *4*, 11
[35] Xie Y., Fan L., Liu W., Zhang Q., Huang G., *Particuology*, **2023**, 72, 134—144
[36] Chen S., Qin C., Wang T., Chen F., Li X., Hou H., Zhou M., *J. Mol. Liq.*, **2019**, *285*, 62—74
[37] Luo B., Huang G., Yao Y., An C., Zhang P., Zhao K., *J. Clean. Prod.*, **2021**, *319*, 128692
[38] Kończyk J., Kluziak K., Kołodyńska D., *J. Environ. Manage.*, **2022**, *313*, 114958
[39] Jang H. M., Yoo S., Choi Y., Park S., Kan E., *Bioresource Technol.*, **2018**, *259*, 24—31
[40] Nguyen C. H., Fu C. C., Kao D., Tran T. T. V., Juang R. S., *J. Taiwan Inst. Chem. E*, **2020**, *112*, 259—270
[41] Liu P., Liu W., Jiang H., Chen J., Li W., Yu H., *Bioresource Technol.*, **2012**, *121*, 235—240
[42] Zhang X., Zhen D., Liu F., Chen R., Peng Q., Wang Z., *Bioresource Technol.*, **2023**, *369*, 128440
[43] Song X., Shui B., Wang Y., Zhou J., Wang S., Wu N., *RSC Adv.*, **2022**, *12*, 19917—19928
[44] Yukhaion P., Somboon T., Sansuk S., *J. Environ. Sci.*, **2023**, *126*, 365—377
[45] Turan B., Sarigol G., Demircivi P., *Mater. Chem. Phys.*, **2022**, *279*, 125781
[46] Huang Z., Fang X., Wang S., Zhou N., Fan S., *J. Mol. Liq.*, **2023**, *373*, 121257
[47] Abdelfatah A. M., Fawzy M., El-Khouly M., Eltaweil A. S., *J. Saudi Chem. Soc.*, **2021**, *25*, 101365
[48] Chen G., He S., Shi G., Ma Y., Ruan C., Jin X., Chen Q., Liu X., Dai H., Chen X., Huang D., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *423*, 130184
[49] Zhang D., He Q., Hu X., Zhang K., Chen C., Xue Y., *Colloid. Surface. A*, **2021**, *615*, 126254
[50] Li B., Zhang Y., Xu J., Mei Y., Fan S., Xu H., *Chemosphere*, **2021**, *267*, 129283
[51] Nguyen D. T. C., Vo D. V. N., Nguyen T. T., Nguyen T. T. T., Nguyen L. T. T., Tran T. V., *Surf. Interfaces*, **2022**, *28*, 101549
[52] Li Y., Wang J., Huang Z., Qian C., Tian Y., Duan Y., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, *9*, 106012
[53] Zhao F., Fang S., Gao Y., Bi J., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2022**, *615*, 876—886

(Ed.: V, K, S)