文章编号:1674-2869(2026)02-0124-09

磁性超交联聚合物的制备及其对四环素的吸附

张雅萱,舒俊尚,杜治平*
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205

摘 要:四环素的滥用所引起的过量排放严重威胁生态环境安全和人类健康。采用Friedel-Crafts烷基化反应制备得到了磁性超交联聚合物(Fe_3O_4@HCPs-PTES),并研究了其对四环素(TC)的吸附去除。系列表征表明,合成的Fe_3O_4@HCPs-PTES材料为结构松散,平均孔径和比表面积分别为2.9 nm和559 m^2/g的多孔材料。吸附动力学和热力学研究发现,TC在Fe_3O_4@HCPs-PTES上的吸附符合双室一级动力学模型和Langmuir等温模型,其最大饱和吸附容量为493.7 mg/g,且该过程为自发、吸热过程;该吸附过程的作用力包括氢键、络合作用、π-π相互作用和孔隙填充。Fe_3O_4@HCPs-PTES材料具有良好的TC吸附能力、易于磁性回收以及可重复使用性,在废水处理方面应用前景广阔。

关键词:超交联聚合物;磁性;四环素;吸附
中图分类号:O63 **文献标志码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202501008

Preparation of magnetic hyper-crosslinked polymer and its adsorption for tetracycline

ZHANG Yaxuan, *SHU Junshang*, *DU Zhiping**
Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

Abstract: Excessive discharge of tetracycline resulting from its misuse poses a serious threat to ecological safety and human health. In this study, a magnetic hyper-crosslinked polymer (Fe_3O_4@HCPs-PTES) was synthesized via Friedel-Crafts alkylation and employed for the adsorptive removal of tetracycline (TC) from aqueous solutions. Comprehensive characterization revealed that the as-synthesized Fe_3O_4@HCPs-PTES exhibited a loose porous structure with an average pore size of 2.9 nm and a specific surface area of 559 m^2/g. Adsorption kinetics and isotherm studies demonstrated that TC adsorption onto Fe_3O_4@HCPs-PTES followed the two-compartment first-order kinetic model and the Langmuir isotherm model, with a maximum adsorption capacity of 493.7 mg/g. Thermodynamic analysis indicated that the adsorption process was spontaneous and endothermic. The adsorption mechanism involved multiple interactions, including hydrogen bonding, complexation, π-π stacking, and pore filling. Benefiting from its excellent adsorption capacity, facile magnetic separability, and good reusability, Fe_3O_4@HCPs-PTES exhibits considerable potential for application in wastewater treatment.

Keywords: hyper-crosslinked polymer; magnetism; tetracycline; adsorption

近年来,为了提高饲养的效率和生长效率,抗生素被广泛用于猪、家禽、水产养殖等行业。以苯环为基础结构的盐酸四环素(tetracycline ,TC)已成为应用最广泛的抗生素之一[1]。但生物体中

收稿日期:2025-01-20
基金项目:武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2023006)
作者简介:张雅萱,硕士研究生。Email: 1485225100@qq.com
***通信作者**:杜治平,博士,教授。Email: 1065797530@qq.com
引文格式:张雅萱,舒俊尚,杜治平.磁性超交联聚合物的制备及其对四环素的吸附[J].武汉工程大学学报,2026,48(2):124-132.

TC只有小部分能被代谢或吸收，40%~90%的TC以初始药物或初级代谢物的形式通过尿液和粪便排放到污水系统中。在地表和地下水环境和土壤环境中均检测出过量的抗生素的存在，而抗生素可以诱导和传播多种抗生素耐药基因，严重威胁了人类健康和生态环境安全[2-3]。目前抗生素药物污染的主要处理方法包括生化处理、吸附法、高级氧化等[4-5]，其中，吸附法具有有效去除、经济可行、方法便利且对环境友好等优点，被认为是从废水中处理抗生素类合适且应用广泛的方式[6]。常见吸附TC的吸附剂包括生物炭材料[7]、蒙脱土类复合材料[8]、壳聚糖基复合材料[6]以及纳米结构ZIF-67/C_3N_4复合吸附剂[9]等。这些材料在复合材料和纳米复合材料在废水处理领域有着一定的潜力。

超交联聚合物（hypercrosslinked polymers，HCPs）以其坚固和稳定框架、可调节的孔隙结构、低骨架密度和较大的比表面积而得到关注，HCPs具有合成方法简单、单体选择广泛、产率高、易改性等特点[10-11]，被广泛应用于催化[12]、吸附[13]、药物输送[14]等领域。HCPs多以聚苯乙烯基氯苄、多苯环化合物、1，4-双（氯甲基）苯等单体构筑而成，对弱极性以及非极性芳香族化合物表现出优异的吸附能力，但对极性芳香族化合物的去除存在不足；同时其较强的疏水性，使得材料在水溶液中不能很好地分散，因此需要引入一些亲水基团或金属氧化物[15-16]，提高HCPs的亲水性和极性，改善其在水溶液中的分散性。

TC分子结构中含有带孤对电子的O和N官能团，表现出与金属络合的强烈倾向[17]，这使得TC与部分金属之间存在络合作用，应用于吸附材料可促进吸附[18]。Dai等[19]利用稻秸秆衍生生物炭磁化，磁性Fe—O和其他含氧官能团可以通过Fe/Zn—SBC的表面络合捕获TC。引入磁性Fe_3O_4可增强超交联聚合物HCPs材料在水溶液中的分散性，同时材料与TC之间存在络合作用，可增强超交联聚合物对TC的吸附，并且便于回收分离。Liu等[20]开发一种新的磁性超交联聚合物MHCPs制备方法，外交联剂制备HCPs和原位氧化HCPs结构中的铁源，对TC的最大吸附量为212.77 mg/g。Dong等[21]采用一步法合成具有双重富氮结构的超交联物DHCP-TP_3，后用Fe_3O_4进行修饰制备磁性交联复合材料Fe_3O_4@DHCP-TP_3，DHCP-TP_3和Fe_3O_4@DHCP-TP_3分别在初始质量浓度为120 mg/L的TC溶液的吸附量为519.65、893.85 mg/g，说明引入磁性能有效增强聚合物对TC的吸附能力。

本研究以苯基三乙氧基硅烷（phenyltriethoxysilane，PTES）和4，4'-二氯甲基-1，1'-联苯[4，4'-bis（chloromethyl）-1，1'-biphenyl，BCMBP]为原料，通过Friedel-Crafts反应进行交联合成一种具有硅烷基的吸附剂（hypercrosslinked polymers-phenyltriethoxysilane，HCPs-PTES），再通过磁性修饰HCPs-PTES材料，制备出磁性复合材料Fe_3O_4@HCPs-PTES，通过间歇吸附实验研究Fe_3O_4@HCPs-PTES材料对TC吸附的性能。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

1.1.1　主要试剂　BCMBP（分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司）；1，2-二氯乙烷（dichloroethane，DCE）（分析纯，天津富宇精细化工有限公司）；苯基三乙氧基硅烷（分析纯，阿拉丁化学试剂有限公司）；TC（分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司）；无水三氯化铁（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）；九水硝酸铁（分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司）；四水合氯化亚铁（分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司）；无水乙醇（分析纯，天津富宇精细化工有限公司）；二甲苯（分析纯，天津富宇精细化工有限公司）；十二烷基苯磺酸钠（分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司）水合肼（分析纯，天津大茂化学试剂厂）。

1.1.2　主要仪器　紫外可见光光度计UV-2600（日本岛津公司）；DHG90-101A高温干燥箱（上海索普仪器有限公司）；JA5003分析天平（上海舜宇恒平科技仪器有限公司）；WB100-2恒温水浴锅（群安科学仪器（浙江）有限公司）；磁力搅拌器（武汉科尔仪器有限公司）。

1.2　方　法

1.2.1　超交联聚合物的制备

（1）以Friedel-Crafts烷基化反应为基础，分别取1.00 g BCMBP和0.1 mL苯基三乙氧基硅烷（phenyltriethoxysilane，PTES）溶解在35 mL中，$FeCl_3$磁力搅拌分散在35 mL DCE中，后加入$FeCl_3$溶液中，80 ℃下反应12 h。后续得到的固体利用乙醇洗涤3次后，再用1 mol/L HCl溶液搅拌洗涤，洗涤至中性后在60 ℃的真空干燥箱中干燥，研磨得棕色固体，命名为HCPs-PTES。

（2）以反胶束法制备磁性Fe_3O_4[22]，将1.0 g十二烷基苯磺酸钠超声溶解在30 mL二甲苯中得到

微乳液，再将0.12 g $FeCl_2·4H_2O$、0.48 g $Fe(NO_3)_3·9H_2O$和1 mL去离子水加入上述微乳液中，室温机械搅拌12 h。在反胶束溶液中持续通入N_2，水浴缓慢加热至90 ℃，保持1 h，反应液加入$N_2H_4·H_2O$，持续加热搅拌3 h，共沉淀析出Fe_3O_4纳米颗粒，最后将体系冷却至40 ℃，加入一定量制备得到的HCPs-PTES，水解搅拌24 h。得到黑棕色固体，用乙醇洗涤3次后利用磁铁收集。洗涤后在60 ℃的真空干燥箱中干燥，研磨得棕色固体，命名为Fe_3O_4@HCPs-PTES。

Fe_3O_4@HCPs-PTES的合成流程如图1所示。

1.2.2 *表征方法* 采用场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope，SEM)扫描观察材料的表面形貌(Gemini SEM 300，Zeiss，德国)；采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy，FTIR)(Nicolet Impact 420，美国)，使用溴化钾压片法，对材料进行FTIR光谱测试，扫描波数范围为4 000~450 cm^{-1}；采用比表面积和孔径分析(automatic BET surface area and porosity analyzer，BET)(Gemini Ⅶ 2390，美国)，使用吸附脱附等温线表征材料的多孔结构，分析材料的比表面积和孔径分布；采用X射线衍射(X-ray diffraction，XRD)(Bruker D2 PHASER，德国)检测。

1.2.3 *吸附四环素实验* 为了避免光降解的影响，实验在黑暗条件下分批进行。测试TC溶液初始浓度、吸附剂用量、溶液pH和重复利用对吸附量的影响。称量(6.0±0.1) mg吸附剂，置于100 mL锥形瓶中，将调制好pH的质量浓度为60 mg/L的待吸附TC溶液加入30 mL到锥形瓶后，超声1 min；将锥形瓶放置在恒温摇床中，设置在25 ℃、150 r/min下振荡一定时间，过滤，用紫外可见光分光光度计在358 nm处测定待测液和滤液吸光度，并计算吸附剂对TC的吸附量和吸附率，吸附实验都进行了至少2次平行实验，控制实验误差小于5%。

$$q_t = \frac{(\rho_0 - C_t)V}{m} \tag{1}$$

其中ρ_0和ρ_t(mg/L)分别表示四环素的初始质量浓度和吸附到t时刻的质量浓度，V(mL)和m(mg)分别表示溶剂的体积和吸附剂的质量。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 SEM分析 图2是Fe_3O_4@HCPs-PTES的SEM图，可知材料有松散的结构，使得材料比表面积大增加吸附能力，在材料表面和内部提供了更多的吸附位点。不规则的灰色区域是多孔材料HCPs-PTES。同时图中亮点的位置是磁性Fe_3O_4的存在，呈团聚状在材料的内外表面，由于产生的磁场干扰，引起象散变化，使得像素偏低。

2.1.2 红外分析 HCPs-PTES和Fe_3O_4@HCPs-PTES的FTIR光谱如图3所示。Fe_3O_4@HCPs-PTES材料在574 cm^{-1}处出现的特征吸收峰归因于Fe—O的伸缩振动[23]。两种材料在574、818 cm^{-1}处的吸收峰对应样品Si—O键的弯曲模式和对称伸缩振动吸收峰[24]，同时1 090 cm^{-1}和1 140 cm^{-1}处对应Si—O键的特征吸收峰变宽可能是由Si-OCH_2CH_3与Fe_3O_4表面羟基反应形成Si—O—Fe所致，即在Fe_3O_4表面涂覆了硅层。2 929、2 863 cm^{-1}处的吸收峰是由甲基或亚甲基的对称或反对称C—H伸缩振动所产生。两种材料在3 400 cm^{-1}和1 600 cm^{-1}处的特征峰分别对应材料表面羟基—OH的伸缩振动和苯环的骨架振动[25]。

2.1.3 BET分析 根据图4显示，Fe_3O_4@HCPS-PTES在-196 ℃下在氮气吸附/脱附过程，根据分

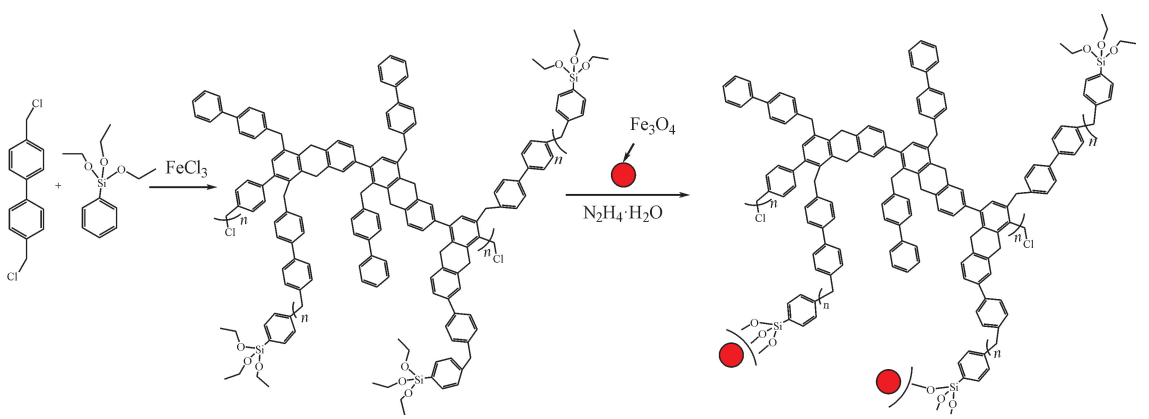

图1 Fe_3O_4@HCPs-PTES材料制备

Fig. 1 Preparation process of Fe_3O_4@HCPS-PTES

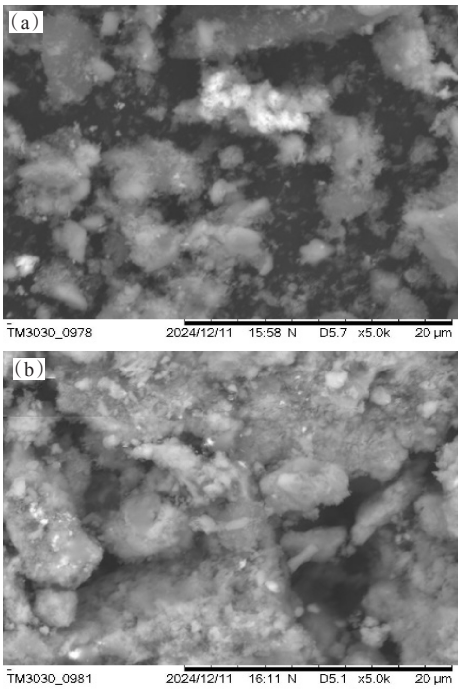

图2　Fe_3O_4（a）和Fe_3O_4@HCPS-PTES（b）的SEM图

Fig. 2　SEM images of Fe_3O_4 (a) and Fe_3O_4@HCPs-PTES (b)

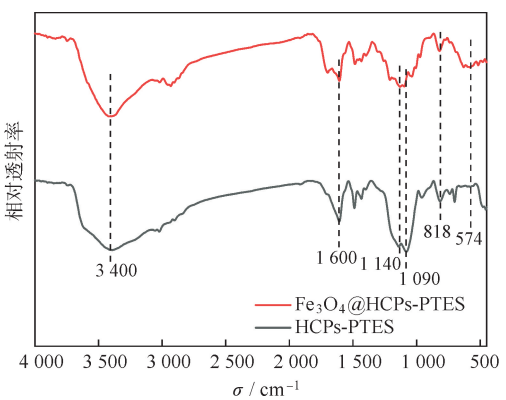

图3　HCP@PTES和Fe_3O_4@HCPS-PTES的FTIR图谱

Fig. 3　FTIR spectra of HCP@PTES and Fe_3O_4@HCPS-PTES

类标准，表现为带有典型H4滞后环的Ⅳ型等温线，表明材料为介孔材料，且孔径分布主要集中在2~5 nm附近，则聚合物材料分布着微孔和介孔。制备得到的聚合物材料比表面积为559 m^2/g，孔径为2.9 nm；其较高的比表面积和丰富的介孔，为高效快速去除TC提供了充足的接触面积和活性吸附位点。

2.1.4　*衍射分析*　通过XRD测试了制备样品的晶相结构，如图5所示。Fe_3O_4@HCPs-PTES中18.31°、30.16°、35.55°、43.05°、47.14°、62.53°的特征衍射峰分别对应Fe_3O_4（JCPDS 79-0419）的（111）、（220）、（311）、（400）、（331）和（440）晶面相一致，表明材料含有磁性Fe_3O_4，可能由于磁性

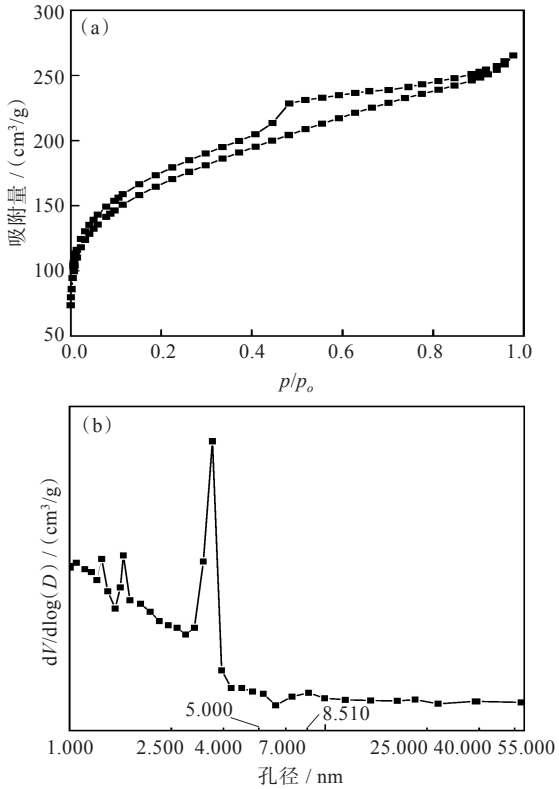

图4　材料氮气吸附脱附曲线（a）和BJH法的孔径分布（b）

Fig. 4　N_2 adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (BJH method) (b) of Fe_3O_4@HCPs-PTES

Fe_3O_4的粒径较小，衍射峰强较弱，峰型弥散。由图5结果可知，材料具备良好的磁性，有利于材料吸附TC后的分离。

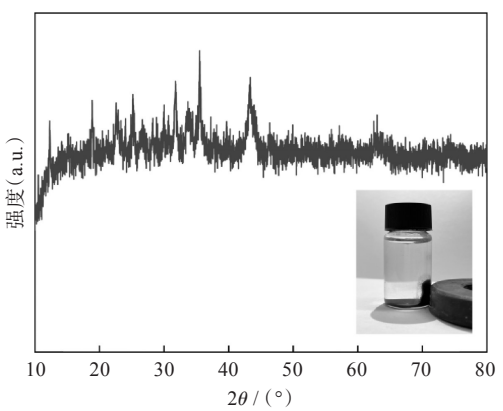

图5　Fe_3O_4@HCPs-PTES的XRD图

Fig. 5　XRD pattern of Fe_3O_4@HCPs-PTES

2.2　吸附条件

2.2.1　*pH值对材料吸附影响*　由于TC在水溶液中存在的形态表现依赖于pH值，如TC阳离子（TCH_3^+，pH < 3.3）、两性TC（TCH_2^0，3.3 < pH < 7.68）、TC阴离子Ⅰ（TCH^-，7.68 < pH < 9.68）、TC阴离子Ⅱ（TC^{2-}，pH > 9.68）[26]。图6为TC溶液初始质量浓度为60 mg/L，pH范围为4~6的条件

下，材料对TC的吸附性能。如图所示，在pH为4~5的条件下，材料对TC的吸附增加，这是因为随着pH值的增加，TCH_3^+大幅向TCH_2^0进行转化，TC的水溶能力降低，疏水性增加，更容易被吸附材料通过孔隙填充而吸附，TC的吸附量增加；当pH增加到6时，尽管pH值低于7.68，但仍有部分TC中的酚二酮基团电离出质子[21]，TCH_2^0向TCH^-进行转化，酚羟基结构的破坏降低了TC与吸附材料间的氢键作用，TC的吸附量降低，因此，选择pH=5作为最佳吸附pH值。

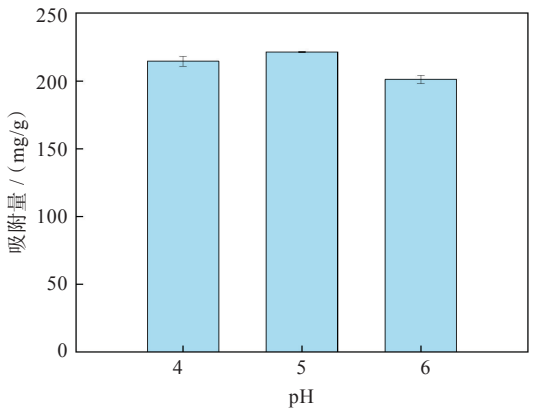

图6 不同pH对材料吸附的影响

Fig. 6 Effects of pH on the adsorption of tetracycline onto Fe_3O_4@HCPs-PTES

2.2.2 *材料吸附的动力学和热力学* 为了更好地研究吸附剂对TC的吸附性能，采用准一级动力学模型（2）、准二级动力学模型（3）和双室动力学模型（4）拟合Fe_3O_4@HCPs-PTES对TC的吸附动力学[27]。

$$\ln\left(q_e - q_t\right) = \ln q_e - kt \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e}t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \tag{3}$$

$$\frac{Q_t}{Q_{t=\infty}} = F_{\text{fast}}(1 - e^{-tk_{\text{fast}}}) + F_{\text{slow}}(1 - e^{-tk_{\text{slow}}}) \tag{4}$$

式（2-4）中：q_e（mg/g）是材料吸附TC达到平衡时的吸附量，k_1（min^{-1}）和k_2（min^{-1}）分别表示准一级和准二级动力学吸附速率常数，Q_t（mg/g）和$Q_{t=\infty}$（mg/g）分别表示在t时刻和平衡时对TC的吸附量；F_{fast}和F_{slow}分别表示“快”和“慢”的质量分数，同时$F_{\text{fast}}+F_{\text{slow}}=1$，其中$k_{\text{fast}}$（$h^{-1}$）和$k_{\text{slow}}$（$h^{-1}$）是通过TC模型转换为基于吸附剂的“快”和“慢”两部分的一阶速率常数。

吸附等温线是描述一定温度下吸附达到平衡时溶质分子在两相界面上的平衡浓度和平衡吸附量，可以反映温度对吸附的影响。研究采用Langmuir（5）、Freundlich（6）和Temkin（7）吸附模型来拟合Fe_3O_4@HCPs-PTES对TC的吸附热力学。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \tag{5}$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n}\ln \rho_e + \ln k_F \tag{6}$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T}\ln k_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right)\ln \rho_e \tag{7}$$

其中ρ_e（mg/L）为溶液中TC的平衡质量浓度；q_m（mg/g）为单层吸附容量；k_L（L/mg）表示Langmuir模型常数；k_F（L/g）和n是Freundlich模型常数；k_T（L/mg）和b_T（J/mol）分别表示平衡结合常数和Temkin模型常数；T（K）是绝对温度，R[8.314 J/(mol·k)]是理想气体常数。

动力学模型拟合的结果如图7（a），相关参数如表1所示。由图7（a）可知，Fe_3O_4@HCPs-PTES在10 min内对TC的吸附量达到150 mg/g以上；此后随着时间的增加，材料对TC的吸附量逐渐趋缓，在360 min时的吸附量达到223.4 mg/g，接近225.4 mg/g平衡吸附量。表1所示的拟合结果显示，双室一级动力学模型的R^2值0.990 0高于准一级动力学的0.886 0和准二级动力学的0.945 7，而且双室一级动力学模型拟合得到的平衡吸附量为222.4 mg/g，更接近实验测量值（225.4 mg/g），表明材料的动力学更加适用于双室一级动力学模型。其中，模型中的F_{slow}和k_{slow}都小于F_{fast}和k_{fast}，说明吸附过程主要是快速吸附[27]，这与实验中短时间吸附量能达到150 mg/g以上并能快速达到吸附平衡相互对应，同时这种快速吸附过程也反映吸附中可能存有多种吸附作用力[28]。

分别在25、35、45 ℃的温度条件下，研究了Fe_3O_4@HCPs-PTES吸附TC的热力学性能，具体结果见图7（b）。由图7（b）可知，在3个温度下，材料Fe_3O_4@HCPs-PTES对TC的饱和吸附量均随平衡浓度的增加而增加，且温度越高饱和吸附量越大，说明Fe_3O_4@HCPs-PTES对TC的吸附为吸热过程。为更好地分析Fe_3O_4@HCPs-PTES对TC吸附行为的热力学性能，分别采用Langmuir、Freundlich和Temkin吸附模型进行拟合，拟合结果汇总于表2。对比3种模型拟合时的R^2值，Langmuir等温模型的R^2值均大于0.98，而Freundlich模型和Temkin模型的R^2值分别在0.97~0.99和0.96 ~0.99之间，说明Langmuir等温模型更适合拟合四环素在Fe_3O_4@HCPs-PTES上的吸附，

表1　动力学拟合参数

Table 1　Kinetic parameters for tetracycline adsorption onto Fe_3O_4@HCPs-PTES

参数	一级动力学	二级动力学	双室一级动力学
R^2	0.886 0	0.945 7	0.990 0
k	0.208	0.001 28	0.404 70(k_{fast}) 0.009 03(k_{slow})
q_e /(mg/g)	196.2	199.5	222.4
F			0.626 2(F_{fast}) 0.373 8(F_{slow})

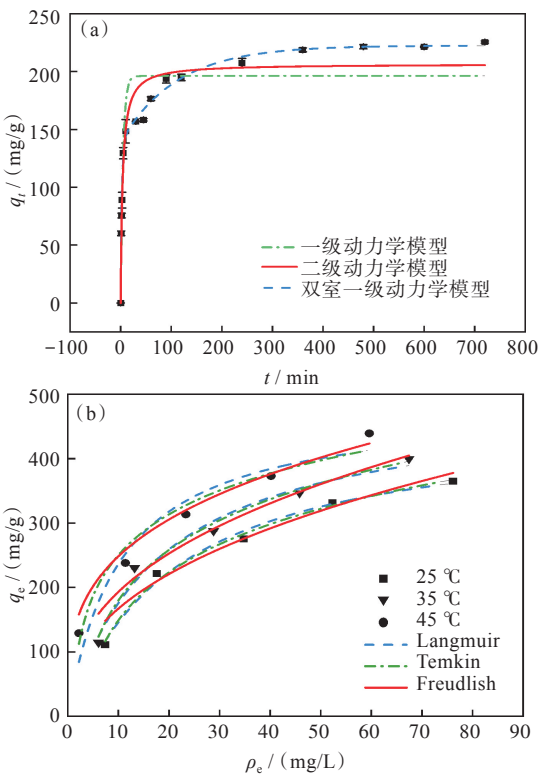

图7　吸附TC的吸附动力学拟合曲线(a)和等温线拟合曲线(b)

Fig. 7　Fitting curves for (a) adsorption kinetics and (b) adsorption isotherm of tetracycline onto Fe_3O_4@HCPs-PTES

也表明Fe_3O_4@HCPs-PTES表面的吸附位点是均匀的、等价的，TC在其表面的吸附为单分子层吸附。25~45 ℃下，Langmuir等温模型拟合的饱和吸附量q_m分别为455.2、484.9、493.7 mg/g。Freundlich吸附模型强调吸附反应是在不相等的活性位点和非均匀表面上进行[26]。尽管Freundlich模型的R^2值比Langmuir等温模型的低，但也超过0.97，也能较好地描述TC的吸附行为，并且Freundlich参数$1/n$在0.1~0.5之间，说明四环素在Fe_3O_4@HCPs-PTES表面的吸附为强吸附[29]，这与图7(a)中所示的短时间内TC的吸附量就达150 mg/g以上的结果相符。同时Temkin模型也能较好地描述四环素的吸附，表明TC分子与Fe_3O_4@HCPs-PTES材料之间可能同时存在物理和化学吸附作用[30]。

根据热量衡算分别得到了吸附过程的吉布斯自由能(ΔG^θ)、焓变(ΔH^θ)、熵变(ΔS^θ)。由表3可知，吸附过程的$\Delta G^\theta < 0$，表明吸附是自发进行的，且随着温度的升高，ΔG^θ值越小，表明温度越高，TC的吸附越容易进行。吸附过程的$\Delta H^\theta > 0$，表明该吸附为吸热过程，所以温度越高，TC的吸附量越大。计算吸附过程的$\Delta S^\theta > 0$，表明吸附过程是一个熵增的不可逆过程。

2.2.3　重复利用率　吸附TC2 h后的Fe_3O_4@HCPs-PTES经过滤分离，再用乙醇浸渍3次，每次6 h，以脱除吸附在材料表面的TC，最后洗涤数次至滤液呈中性，将滤饼置于80 ℃真空干燥后，再次用于吸附。材料重复使用5次的吸附量如图8所示。首次重复使用后，TC的吸附量下降了约3.0%；此后继续重复使用，TC的吸附量下降趋缓，5次使用后对TC吸附的吸附量仅下降了7.2%，表现出良好的吸附稳定性。

表2　吸附等温线拟合参数

Table 2　Isotherm parameters for tetracycline adsorption onto Fe_3O_4@HCPs-PTES

参数	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	25 ℃	35 ℃	45 ℃	25 ℃	35 ℃	45 ℃	25 ℃	35 ℃	45 ℃
R^2	0.990 8	0.986 3	0.992 4	0.986 1	0.985 7	0.978 8	0.971 3	0.997 9	0.965 4
k	0.043 1	0.060 5	0.009 5	66.288 5	77.932 0	99.180 8	0.398 3	0.477 3	0.868 6
$1/n$		——		0.401 7	0.391 1	0.358 6		——	
q_m /(mg/g)	455.2	484.9	493.7		——			——	

表3　热力学参数

Table 3　Thermodynamic parameters for tetracycline adsorption onto Fe_3O_4@HCPs-PTES

温度 / K	$\ln K_C$	ΔG^θ / [kJ/mol]	ΔH^θ / [kJ/mol]	ΔS^θ / [J/(mol·K)]
298.15	4.79	−3.88		
308.15	5.93	−4.41	45.67	12.21
318.15	7.37	−4.95		

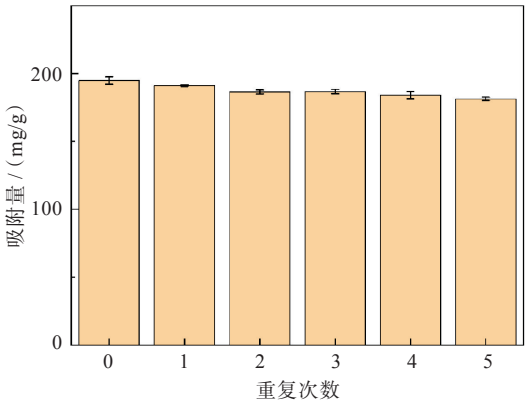

图8 材料的重复利用

Fig. 8 Reusability of Fe_3O_4@HCPs-PTES for tetracycline adsorption

2.2.4 吸附性能对比 表4展示了不同材料对TC的吸附性能，表中主要内容有各材料的最大吸附量(q_m)，最佳吸附条件(包括初始浓度ρ_0、吸附剂用量和吸附体积)和材料的比表面积。最大吸附量对比，吸附能力远高于MSABC和MZF-BC材料，与MHCPs和CTM@Fe_3O_4的吸附能力相当。而Fe_3O_4@HCPs-PTES仅需6 mg吸附TC，吸附性能保持相对较高的水平。综上，Fe_3O_4@HCPs-PTES吸附TC的性能优于部分吸附剂，这可能归因于材料具有较高的比表面积。

2.3 吸附机理

Fe_3O_4@HCP_S-PTES材料结构中的芳香环受到亚甲基给电子诱导效应的影响，可以作为π电子给体，TC中的芳香环受到羰基拉电子诱导效应的影响可作为π电子受体，因此材料会与TC有较强的π-π相互作用。根据吸附液pH值对TC吸附的影响分析，四环素分子中的羟基与材料上的氯原子形成了较强的氢键作用，同时Fe_3O_4@HCPs-PTES的平均孔径为2.9 nm，比表面积为559 m^2/g，材料的孔隙结构可能有足够的空间让分子直径比较小的TC(< 1.27 nm)经扩散进入材料内表面而被吸附，表现为孔隙填充效应[26]。同时对比了HCPs-PTES材料和复合材料Fe_3O_4@HCPs-PTES分别对TC吸附的能力，从111.0 mg/g提升到225.4 mg/g，说明Fe_3O_4为聚合物提供了更丰富的

表4 不同吸附剂的性能比较

Table 4 Comparison of adsorption performance of different adsorbents for tetracycline

吸附剂	q_m / (mg/g)	ρ_0 / (mg/g)	吸附剂用量 / mg	吸附体积 / mL	比表面积 / (m^2/g)	文献
MSABC	98.3	50	30	25	165.40	[19]
MHCPs	212.8	50	30	50	729.90	[20]
DHCP-TP_3	519.6	120	10	50	83.02	[21]
CTM@Fe_3O_4	215.3	60	50	50	376.00	[31]
CS·Fe_3O_4	211.2	50	50	100	47.50	[32]
MZF-BC	142.4	50	50	20	207.80	[33]
Fe_3O_4@HCPs-PTES	225.4	60	6	30	559.00	本文

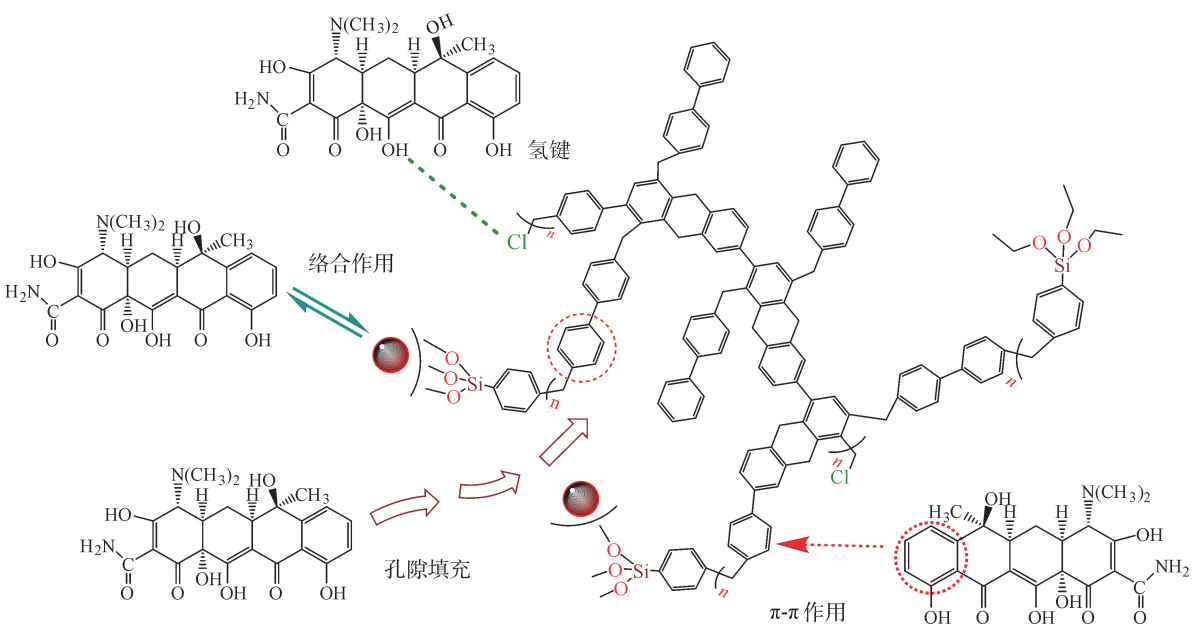

图9 吸附机理

Fig. 9 Proposed adsorption mechanism of tetracycline onto Fe_3O_4@HCPs-PTES

吸附位点，材料表面的Fe可以通过络合作用捕获TC。

3 结　论

以BCMBP和PTES为原料，通过Friedel-Crafts烷基化反应制备得到聚合物材料HCPs-PTES，然后负载磁性Fe_3O_4材料，制备得到Fe_3O_4@HCPs-PTES多孔交联材料。Fe_3O_4@HCPs-PTES材料为结构松散，平均孔径和比表面积分别为2.9 nm和559 m^2/g的多孔材料。材料对TC的吸附速率较快，在10 min内对TC的吸附量达到150 mg/g以上。TC在Fe_3O_4@HCPs-PTES材料上吸附过程遵循双室一级动力学模型和Langmuir等温模型，吸附为吸热过程，在45 ℃时的最大饱和吸附容量为493.7 mg/g。Fe_3O_4@HCPs-PTES材料在5次循环后保持着良好的稳定性，吸附量保持在181.36 mg/g。基于成本效益、有效去除效率和良好的重复使用性，Fe_3O_4@HCPs-PTES材料有望成为潜在的TC吸附剂。

参考文献

[1] BHATT P, JEON C H, KIM W. Tetracycline bioremediation using the novel Serratia marcescens strain WW1 isolated from a wastewater treatment plant [J]. Chemosphere, 2022, 298: 134344.

[2] LIU X H, LU S Y, GUO W, et al. Antibiotics in the aquatic environments: a review of lakes, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 627: 1195-1208.

[3] ANJALI R, SHANTHAKUMAR S. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 246: 51-62.

[4] ZHANG X T, HOU J J, ZHANG S D, et al. Standardization and micromechanistic study of tetracycline adsorption by biochar [J]. Biochar, 2024, 6(1): 12.

[5] 齐亚兵. 活化过硫酸盐高级氧化法降解抗生素的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(12): 6627-6643.

[6] KARIMI-MALEH H, AYATI A, DAVOODI R, et al. Recent advances in using of chitosan-based adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: a review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 291: 125880.

[7] YAN L L, SONG X, MIAO J W, et al. Removal of tetracycline from water by adsorption with biochar: a review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 60: 105215.

[8] CHANG P H, MUKHOPADHYAY R, SARKAR B, et al. Insight and mechanisms of tetracycline adsorption on sodium alginate/montmorillonite composite beads [J]. Applied Clay Science, 2023, 245: 107127.

[9] ZHANG M Y, LI Y Y, ZHOU X Y, et al. Preparation of ZIF-67/C_3N_4 composite material and adsorption of tetracycline hydrochloride [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(41): 94112-94125.

[10] VINODH R, GOPI C V V M, KUMMARA V G R, et al. A review on porous carbon electrode material derived from hypercross-linked polymers for supercapacitor applications [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 32: 101831.

[11] HUANG J, TURNER S R. Hypercrosslinked polymers: a review [J]. Polymer Reviews, 2018, 58(1): 1-41.

[12] HUANG X Y, ZHENG Q S, ZOU L M, et al. Hypercrosslinked porous chiral phosphoric acids: robust solid organocatalysts for asymmetric dearomatization reactions [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(8): 4545-4553.

[13] SANG K X, WANG Y D, WANG Y D, et al. Hypercrosslinked phenylalaninol for efficient uranium adsorption from water[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 305: 122292.

[14] RAZZAQUE S, GUO L, WENG J, et al. Facile fabrication of hypercrosslinked microporous polymer nanospheres for effective inhibition of triple negative breast cancer cells proliferation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 620: 94-106.

[15] AN Y J, MENG X F, LI S F, et al. Facile fabrication of tyrosine-functionalized hypercrosslinked polymer for sensitive determination of nitroimidazole antibiotics in honey and chicken muscle [J]. Food Chemistry, 2022, 389: 133121.

[16] DARAEI P, ROSTAMI E, NASIRMANESH F. Sodium alginate modified metal oxide nanoparticles as a desirable nanofiller for polyethersulfone membranes: application in diclofenac removal from water [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 283(4): 137974.

[17] YAO J J, WEN J Y, LI H P, et al, Complexation determines the removal of multiple tetracyclines by ferrate [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 316: 123804.

[18] PULICHARLA R, HEGDE K, BRAR SK, et al. Tetracyclines metal complexation: significance and

fate of mutual existence in the environment [J]. Environmental Pollution, 2017, 221: 1-14.

[19] DAI J W, MENG X F, ZHANG Y H, et al. Effects of modification and magnetization of rice straw derived biochar on adsorption of tetracycline from water[J].Bioresource Technology,2020,311:123455.

[20] LIU Y, FAN X D, JIA X K, et al. Preparation of magnetic hyper-cross-linked polymers for the efficient removal of antibiotics from water [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (1): 210-222.

[21] DONG D, ZHANG S J, HUO W W, et al. Nitrogen-rich magnetic hyper-cross-linked polymer as an efficient adsorbent for tetracycline [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 111948.

[22] TANG J, ZHANG Q, HU K C, et al. Novel high TEMPO loading magneto-polymeric nanohybrids: an efficient and recyclable Pickering interfacial catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2017, 353: 192-198.

[23] WANG S, LIU Y, YANG A, et al. Xanthate-modified magnetic Fe_3O_4@SiO_2-based polyvinyl alcohol/chitosan composite material for efficient removal of heavy metal ions from water [J]. Polymers,2022, 14(6): 1107.

[24] SADEGH N, ASFARAM A, JAVADIAN H, et al. Ultrasound-assisted solid phase microextraction-HPLC method based on Fe_3O_4@SiO_2-NH_2-molecularly imprinted polymer magnetic nano-sorbent for rapid and efficient extraction of harmaline from Peganum harmala extract [J]. Journal of Chromatography B, 2021, 1171: 122640.

[25] DU G H, YANG Y, TIAN L,et al. Fabrication of Fe-based biomass aerogel with microwave assistance and its properties in the removal of tetracycline from wastewater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 112343.

[26] REN Z X, ZHA J D, LI N X, et al. Removal performance and mechanism of tetracycline hydrochloride in aqueous by geopolymers from tourmaline tailings [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 111034.

[27] 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.

[28] JANG H M, YOO S, CHOI Y K, et al. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar [J]. Bioresource Technology, 2018, 259: 24-31.

[29] 秦童童. 磁性吡咯基超交联多孔有机聚合物的合成及对水中四环素的萃取性能研究[D].郑州:河南工业大学, 2023.

[30] ZHANG Z L, LI Y, DING L, et al. Novel sodium bicarbonate activation of cassava ethanol sludge derived biochar for removing tetracycline from aqueous solution: performance assessment and mechanism insight [J]. Bioresource Technology, 2021,330: 124949.

[31] AHAMAD T, NAUSHAD M, AL-SHAHRANI T, et al. Preparation of chitosan based magnetic nanocomposite for tetracycline adsorption: Kinetic and thermodynamic studies [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 147: 258-267.

[32] BRUCKMANN F D, SCHNORR C E,SALLES T D, et al. Highly efficient adsorption of tetracycline using chitosan-based magnetic adsorbent [J]. Polymers, 2022, 14(22): 4854.

[33] HU Z T, WANG X F, XIANG S, et al. Self-cleaning MnZn ferrite/biochar adsorbents for effective removal of tetracycline[J].Science of The Total Environment, 2022, 844: 157202.

本文编辑:张 瑞