

试验研究

# 铁锰氧化物改性沸石对 CPZ 和 CTX 的吸附研究

任 刚<sup>1,2</sup>, 余 燕<sup>3</sup>, 彭素芬<sup>1,2</sup>, 杜耀民<sup>4</sup>, 石 雷<sup>1,2</sup>

(1. 暨南大学环境学院, 广东广州 510632; 2. 广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广东广州 510632; 3. 广东省食品药品检验所, 广东广州 510630; 4. 广东省人民医院, 广东广州 510632)

[摘要] 以天然沸石制取铁锰氧化物改性沸石材料, 开发用于吸附去除制药废水中的 CPZ 和 CTX 头孢菌素类药物。结果表明, 开始的 10~20 min 内吸附速率最快, 随后逐渐降低, 并分别在 50、70 min 内达到表观吸附平衡。CPZ 的去除率明显高于 CTX, 改性沸石对二者的去除率随初始浓度的增加而降低。Langmuir 方程可较好描述吸附等温过程。动态吸附试验表明, 改性沸石对 CPZ 和 CTX 最大去除率均在 93% 以上, 吸附容量优于表面活性剂改性沸石等材料。

[关键词] 改性沸石; 吸附动力学; 吸附等温线; 头孢菌素; 吸附平衡

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2015)09-0021-04

## Research on the adsorption of CPZ and CTX using iron-manganese oxide-modified zeolite

Ren Gang<sup>1,2</sup>, Yu Yan<sup>3</sup>, Peng Sufen<sup>1,2</sup>, Du Yaomin<sup>4</sup>, Shi Lei<sup>1,2</sup>

(1. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutes, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3. Guangdong Institute for Food and Drug Control, Guangzhou 510630, China; 4. Guangdong General Hospital, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** Natural zeolite has been used for preparing iron-manganese oxide-modified zeolite materials, which can be used for the adsorption and removal of CPZ and CTX cephalosporin chemicals from pharmacy wastewater. The results indicate that in the first 10 to 20 minutes the adsorption rate is fast, then it slows down gradually, and could reach the adsorption equilibriums within 50 and 70 minutes, respectively. The removing rate of CPZ is obviously higher than that of CTX. By using modified zeolite, the removing rates of both of them decrease, with the increase of initial concentration. Langmuir equation process can describe the adsorption isotherm better. The dynamic adsorption experiments show that the maximum removal rates by using modified zeolite are all above 93%. Its adsorption capacities are higher than that of surfactant-modified zeolite (hexadecyltrimethyl ammonium, etc.).

**Key words:** modified zeolite; adsorption dynamics; adsorption isotherm; cephalosporin; adsorption equilibrium

头孢菌素是一族广谱半合成抗生素, 其母核是由头孢菌素 C 裂解而获得的 7-氨基头孢烷酸 (7-ACA), 并含有二氢噻嗪环, 具有抗菌作用强、耐青霉素酶、临床疗效高、过敏反应较青霉素少等优点, 在临床上得以广泛应用。其中头孢噻肟 (CTX, CAS63527-52-6, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>)、头孢哌酮 (CPZ, CAS62893-19-0, C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>N<sub>9</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>) 等两种药物约占头孢类药物使用总量 50% 以上。

以头孢类为代表的抗生素药物在人体内不能完全代谢, 未被吸收利用部分和代谢产物经尿液、粪便排泄进入环境, 因此水环境中头孢类药物含量往往与人口密度呈正相关<sup>[1]</sup>。沿海人口密集地区如上海、苏州、广州等城市地表水和水源水中已检出 μg/L 水平的头孢药物, 且有继续上升的趋势<sup>[2]</sup>。研究表明: 长期接触抗生素类药物, 除对肾脏、肝脏和神经系统产生损伤外, 还可产生特异性“二重感染”, 并导致耐

[基金项目] 广东省科技计划资助项目 (2013B020800005)

药性病原微生物孳生和抗生素药效退化,对人体健康构成严重威胁<sup>[2]</sup>。

对于水中微量抗生素的去除,国内外研究多集中在喹诺酮类、大环内酯类等传统抗生素药物领域<sup>[3]</sup>,而近年来使用增加较快的头孢类抗生素作为研究对象的仍然较少。沸石相关吸附材料以其成本低廉、吸附速率快等优点,得到越来越多的关注与应用<sup>[4]</sup>。笔者取铁锰氧化物改性沸石吸附材料,对 CPZ 和 CTX 两种常见头孢类抗生素的去除效果进行考察,并对其热力学进行分析。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

1200 型 HPLC 色谱仪(美国 Agilent 公司,SPD-10A UV 检测器),固相萃取柱(SPE 5982-2232 Silica-Box, 200 mg),BS-1E 恒温培养振荡器(金坛梅香仪器),CP214C 分析天平(美国 OHAUS),WTW340I 型 pH 计(德国 WTW inoLab)。CTX 和 CPZ 分别购于中国食品药品检定研究院、广东省食品药品检验所,均为标准品,纯度分别为 90.5%和 96.5%,分别用去离子水配制成  $2.0 \times 10^{-5}$  g/mL 的标准贮备液,并置于棕色瓶中低温避光保存。色谱纯甲醇、甲酸等购于国药集团化学试剂有限公司;试验用水均为 Millipore 超纯水;天然沸石购自广东云浮。

### 1.2 CTX 和 CPZ 的 SPE-HPLC 检测

参考 EPA8270、中国药典(2010 版)等相关标准,试验中 CTX 和 CPZ 采用 SPE-HPLC 方法检测。固相萃取柱使用前依次用乙腈、甲酸(2%)按体积比 1:1 配制的溶液活化,洗脱液则采用乙酸铵(5%)、甲醇按体积比 1:1 配制成,淋洗、洗脱流速分别为 1、5 mL/min。采用 Agilent SB C18(250 mm×4.6 cm, 5 μm)色谱柱;流动相为甲醇和甲酸溶液按体积比 1:1 配成的混合溶液,流速为 0.8 mL/min,自动进样量为 50 μL,柱温为 40 °C,检测器工作波长分别设定为 254 nm。该操作条件下 CTX 和 CPZ 质量浓度在 1~20 μg/L 范围内标准曲线的线性相关系数  $R^2$  分别为 0.998 1、0.997 4,可满足试验分析要求。

### 1.3 铁锰氧化物改性沸石的制取

将沸石先后用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 溶液淋洗、烘干,取 500 mL 的 0.5 mol/L  $\text{FeCl}_3$  酸性溶液,置入具塞三角烧瓶中并加入 20 g 沸石并充分混合,加入 10 mL 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%)溶液,在  $\text{N}_2$  保护氮和磁力搅拌条件下加入适量饱和  $\text{MnSO}_4$  溶液

至出现黑色细小悬浮物,然后缓慢升温至 60 °C,同时缓慢滴加饱和氨水溶液至 pH 大于 7,充分反应 30 min,使  $\text{Fe}^{3+}$ 和  $\text{Mn}^{2+}$ 分别生成铁锰氧化物并复合负载在沸石微粒表面。将沸石过滤,并用去离子水淋洗至淋洗液 pH 不再变化,烘干即可制得铁锰氧化物改性沸石。

### 1.4 铁锰氧化物改性沸石材料的表征

比表面积和孔体积测定采用 3H-2000PS2 全自动氮吸附仪,在液氮-196 °C 下进行吸附-脱附循环试验,并根据静态法测量得出吸附-脱附等温线,由 BET 法计算比表面积。微孔体积、微孔比表面积采用 T-Plot 法计算,微孔体积采用 BJH 模型法测定,微孔至介孔间孔径分布采用 DFT 密度函数法分析。SEM 采用 Zeiss EVO LS-15 扫描电镜测定,XRD 采用岛津 XRD-6000 X 射线衍射仪测定。

### 1.5 吸附试验

改性沸石对 CTX 和 CPZ 的吸附试验采用静态试验方式。根据需要,将 500 mL 一定浓度的 CTX 或 CPZ 溶液投加到三角烧瓶中,根据需要用 1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节 pH 后加入适量沸石,并放置在恒温摇床中中速震荡、定时取样。至溶液中 CTX 或 CPZ 浓度不再变化,达到吸附平衡,测定、计算吸附动力学参数和吸附等温常数。达到吸附平衡时,沸石对 CTX 或 CPZ 的吸附容量  $q_e$  的计算式为:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: $C_0$ ——初始质量浓度,mg/L;

$C_e$ ——平衡质量浓度,mg/L;

$V$ ——溶液体积,L(试验中为 0.5 L);

$m$ ——沸石吸附剂的质量,g。

CTX 或 CPZ 的去除率  $R$  计算式为:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁锰氧化物改性沸石的表征

天然沸石和改性沸石的 SEM 如图 1 所示。

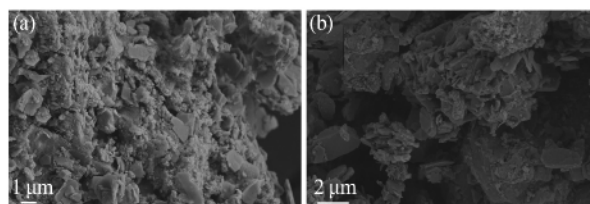


图 1 天然沸石(a)与改性沸石(b)的 SEM 对比

由图 1 可见,经改性处理后的沸石表面松散的

颗粒杂质大大减少。比表面积的增加有利于吸附质在表面的吸附和孔道传输,同时也有利于沸石颗粒与铁锰氧化物的紧密结合。

沸石改性前后的 BET 分析结果如表 1 所示。

表 1 天然沸石改性前后的孔结构参数

孔结构参数	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{m}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{c}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{RH}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
天然沸石	21.325 2	2.349 0	18.976 2	23.165 1
改性沸石	23.807 6	3.922 1	17.788 2	24.334 3
孔结构参数	$V_{\text{t}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{m}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{RH}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$W_{\text{p}}/\text{\AA}$
天然沸石	0.054 35	0.000 911	0.067 55	101.945 3
改性沸石	0.098 79	0.001 721	0.124 73	192.112 1

由表 1 可见,与天然沸石相比,改性沸石比表面积并没有显著增加,但孔结构发生明显变化,微孔的比表面积和容积明显增加。这主要是由于碱处理溶解了部分表面附着的非骨架成分杂质,疏通了沸石的孔道结构,此外改性后铁锰氧化物附着在表面,也会对孔分布和孔结构产生影响。

## 2.2 反应时间对 CPZ 和 CTX 吸附的影响

在 pH 为  $7.0 \pm 0.2$ 、 $C_0=50 \text{ mg/L}$ 、 $m=0.5 \text{ g/L}$ 、 $T=(20 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  时,考察反应时间对吸附的影响,结果表明:沸石对 CTX 和 CPZ 的吸附都是在开始的 10~20 min 内吸附速率最快,随后逐渐降低,并分别在 50、70 min 内达到表观吸附平衡。沸石具有较大的比表面积和吸附孔道,提供了大量的吸附点位,因此在最初反应阶段,吸附速率较高;当表面吸附点位被占据后,在扩散作用下吸附质继续向孔道中扩散,吸附速率也随之降低。

在整个反应过程中,CPZ 的去除率明显高于 CTX,达到动态平衡时 CPZ 去除率可达 95.9%,而 CTX 为 90.1%。CPZ 和 CTX 相对分子质量分别为 645.7 和 455.5,一般认为相对分子质量大小对以物理吸附为主的反应类型有显著影响,且存在正相关关系。

## 2.3 初始质量浓度对 CPZ 和 CTX 吸附的影响

在  $t=100 \text{ min}$ 、 $m=0.5 \text{ g/L}$ 、 $T=(20 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下,考察初始质量浓度对 CTX 和 CPZ 去除率的影响,结果表明:改性沸石对 CTX 和 CPZ 的去除率随初始质量浓度的增加而降低。二者初始质量浓度从 10 mg/L 增加到 80 mg/L,去除率也分别从 93.4%和 98.1%下降到 63.6%和 74.1%。初始质量浓度的增加意味着溶液与吸附剂表面液膜的浓度差和浓度梯度的加大,有利于吸附进行,但由于浓度的增加值超过吸附量的增加值,因此表现为去除率的下降。

## 2.4 吸附等温方程拟合

吸附等温线是评价吸附剂吸附能力的重要指标,包括 Langmuir 方程<sup>[5]</sup>、Freundlich 方程。在平衡吸附量、最大吸附量和平衡浓度之间建立关系,并用以确定吸附剂的吸附特点和吸附类型。其中 Langmuir 方程表达式为:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{K_L + C_e} \quad (3)$$

式中: $C_e$ ——吸附平衡时溶液中吸附质的质量浓度, mg/L;

$K_L$ ——吸附结合能系数, mg/L;

$q_m$ ——饱和吸附量, mg/g。

$q_m$  和  $K_L$  可通过  $1/q_e$  和  $1/C_e$  的拟合直线截距、斜率确定。

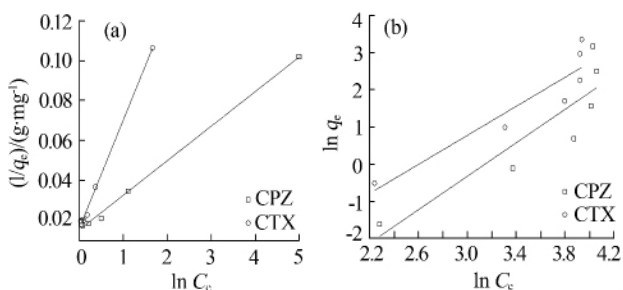
Freundlich 方程表达式为:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: $K_F$ ——容量因子,  $[(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$ ;

$n$ ——位能不均匀因子或非线性因子,表示偏离线性吸附的程度。

吸附等温线拟合结果如图 2(a)、图 2(b) 所示。



(a)—Langmuir 吸附等温线;(b)—Freundlich 吸附等温线。

图 2 吸附等温线拟合结果 ( $T=293 \text{ K}$ )

吸附等温常数拟合结果如表 2 所示 ( $T=293 \text{ K}$ )。

表 2 吸附等温常数拟合结果

吸附质	Langmuir 吸附等温式			Freundlich 吸附等温式		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R^2$	$K_F/[(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$	$1/n$	$R^2$
CPZ	66.62	1.16	0.997	1.216	0.66	0.745
CTX	64.02	3.48	0.996	0.955	0.95	0.825

由图 2、表 2 可见,Langmuir、Freundlich 方程均可拟合试验数据,拟合相关性良好。但 Freundlich 方程在高浓度下偏差稍大,Langmuir 方程的拟合总体效果 ( $R^2$  为 0.996~0.997) 要好于 Freundlich 方程 ( $R^2$  为 0.745~0.825)。Langmuir 方程常用于描述单分子层吸附为主或稀溶液中的吸附类型,改性沸石表面存在多种吸附点位,对应能量有所差别,在低浓度时 CPZ 和 CTX 首先吸附在能量较高点位上,以单分子



层吸附为主;浓度增大时沸石表面的高能吸附点位被占据,吸附则开始发生在能量较低点位,或在高能点位形成多分子层吸附,因此高浓度下计算值小于实际吸附值<sup>[6]</sup>。Freundlich 方程适用于描述中等浓度溶液的吸附反应,因此对低浓度的吸附拟合结果不如 Langmuir 方程准确。一般认为  $1/n \leq 0.5$  时属容易吸附,而  $1/n \geq 2$  时属难吸附, $1/n$  在 0.5 和 2 之间时则为较易吸附<sup>[7]</sup>。试验拟合  $1/n$  值分别为 0.66 和 0.95,说明两种头孢菌素均较易于与改性沸石发生吸附反应,但对 CPZ 的吸附能力明显优于前者。

### 2.5 改性沸石处理 CPZ 和 CTX 生产废水的应用实践

将所制得改性沸石材料装柱,有机玻璃柱内径 5 cm,填充高度 45 cm,填充表观密度为  $2.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。采用广州市花都区某制药企业的实际生产废水二级出水进行动态过滤试验,以进一步提高出水水质和减少抗生素类污染物的排放。原水主要水质参数如下:COD 为 87 mg/L,CPZ 为 9.6 mg/L,CTX 为 8.4 mg/L,滤速采用 5.0 m/h,穿透曲线如图 3 所示。

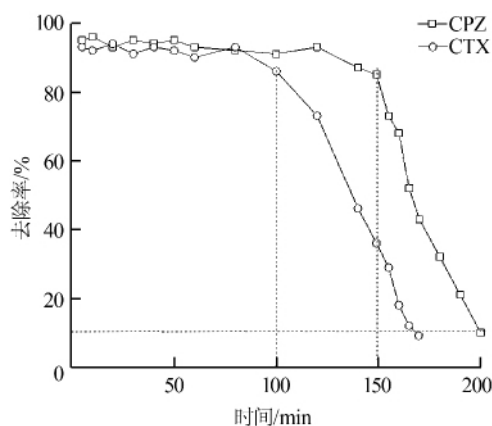


图 3 改性沸石处理生产废水的穿透曲线

由图 3 可见,改性沸石对 CPZ 和 CTX 的有效去除率为 93%~96%,但二者穿透时间出现差别较大,CPZ 在吸附 150~155 min 时开始出现明显泄漏,而 CTX 则在 100~110 min 时去除率已开始显著下降。以去除率低于 10% 作为穿透点,二者分别在 200、165 min 时失效。吸附时间以 100、150 min 计,改性沸石对 CPZ 和 CTX 的动态吸附容量分别为 80.8、61.5 mg/g。该吸附容量略低于活性炭、纳米活性炭等成本较高的合成吸附材料,但明显优于阳离子表面活性剂改性沸石等天然吸附材料<sup>[8]</sup>。

### 3 结论

以天然沸石制取铁锰氧化物改性沸石材料,用于吸附去除制药废水中的 CPZ 和 CTX 头孢菌素类药物。开始的 10~20 min 内吸附速率最快,随后逐渐降低,并分别在 50、70 min 内达到表观吸附平衡。CPZ 的去除率明显高于 CTX,改性沸石对二者的去除率随初始浓度的增加而降低。准一级和准二级方程均可较好描述吸附动力学过程,Langmuir 方程可较好描述吸附等温过程。动态吸附试验表明,改性沸石对 CPZ 和 CTX 最大去除率均在 93% 以上,动态吸附容量分别为 80.8、61.5 mg/g。

作为一种新型功能吸附材料,虽然改性沸石对 CPZ 和 CTX 具有良好的吸附性能,但其吸附机理目前尚未明晰,可能同时存在专性-非专性吸附,这将在后续的热力学和界面化学研究中加以解决。

#### 参考文献

- [1] Gong Wenwen, Liu Xinhui, He Hui, et al. Quantitatively modeling soil-water distribution coefficients of three antibiotics using soil physico-chemical properties [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7): 825-831.
- [2] Schnell S, Bols N C, Barata C, et al. Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTL-W1 [J]. *Aquatic Toxicology*, 2009, 93(4): 244-252.
- [3] Ding Rui, Zhang Pengfei, Seredych M, et al. Removal of antibiotics from water using sewage sludge- and waste oil sludge-derived adsorbents [J]. *Water Research*, 2012, 46(13): 4081-4090.
- [4] 朱丰华, 任刚, 李明玉, 等. 改性沸石去除微污染水中氨氮的试验 [J]. *暨南大学学报: 自然科学与医学版*, 2010, 31(3): 286-289.
- [5] Yang Qin, Zhang H J. Discussion on the gaseous slip model based on Langmuir adsorption isotherm [J]. *Physics Procedia*, 2012, 32: 179-183.
- [6] Fakhri A, Adami S. Adsorption and thermodynamic study of Cephalosporins antibiotics from aqueous solution onto MgO nanoparticles [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(3): 1001-1006.
- [7] 王宁, 侯艳伟, 彭静静, 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展 [J]. *环境化学*, 2012, 31(3): 287-295.
- [8] Carabineiro S A C, Thavorn-amornsri T, Pereira M F R, et al. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin [J]. *Catalysis Today*, 2012, 186(1): 29-34.

[作者简介] 任刚(1977—), 博士, 讲师。E-mail: clark\_hit@163.com。  
[收稿日期] 2015-07-05 (修改稿)