

左氧氟沙星在铁氧化物表面的吸附:动力学和pH的影响

刘自超, 任亚男, 周文静, 刘春晖, 李孜嫻, 杨金康, 孙齐状, 王龙, 赵鹏

引用本文:

刘自超, 任亚男, 周文静, 刘春晖, 李孜嫻, 杨金康, 孙齐状, 王龙, 赵鹏. 左氧氟沙星在铁氧化物表面的吸附:动力学和pH的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2): 362-372.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0694>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水中镉和砷在核桃壳生物炭上的吸附行为及其交互作用

王立果, 钟金魁, 赵保卫, 张建宇, 李柳, 杨巧珍, 陈伟伉

农业环境科学学报. 2017, 36(9): 1868-1876 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0217>

花生壳生物炭对硝态氮的吸附机制研究

王荣荣, 赖欣, 李洁, 常泓, 张贵龙

农业环境科学学报. 2016, 35(9): 1727-1734 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0230>

玉米秸秆生物炭对磷酸三(2-氯异丙基)酯的吸附特性及机理

李瑜婕, 罗庆, 王聪聪, 吴中平, 张截流

农业环境科学学报. 2023, 42(1): 112-120 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0349>

甲氧苄氨嘧啶在黏土矿物上的吸附解吸机理

李彦芸, 魏雅楠, 毕二平

农业环境科学学报. 2022, 41(4): 811-818 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0939>

不同主导晶面赤铁矿对Cr(VI)吸附与迁移行为的影响

周艺艺, 刘存, 王玉军

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1667-1674 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0386>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘自超, 任亚男, 周文静, 等. 左氧氟沙星在铁氧化物表面的吸附: 动力学和pH的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2): 362–372.

LIU Z C, REN Y N, ZHOU W J, et al. Effects of kinetics and pH on adsorption of levofloxacin on iron oxide surfaces[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(2): 362–372.



开放科学 OSID

左氧氟沙星在铁氧化物表面的吸附: 动力学和pH的影响

刘自超¹, 任亚男¹, 周文静¹, 刘春晖², 李孜娴¹, 杨金康¹, 孙齐状¹, 王龙^{1*}, 赵鹏^{1*}

(1. 河南农业大学资源与环境学院, 郑州 450000; 2. 河南农业大学园艺学院, 郑州 450002)

摘要: 通过批吸附动力学、等温吸附试验, 并结合X射线光电子能谱(XPS)技术和衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR), 揭示不同pH下左氧氟沙星(LEV)在铁氧化物表面的吸附机制。结果表明: 溶液pH对LEV在针铁矿表面的吸附影响较大, 不同pH下, 其吸附动力学更符合准二级动力学模型($R^2 > 0.98$)。在pH为4时, 3 h左右达到吸附平衡, 而在pH为8时, 12 h达到吸附平衡, 并且pH为4的吸附量约是pH为8的2倍。XPS和ATR-FTIR的结果一致表明, 静电作用和化学吸附是其主要吸附机制, 在低pH(pH为4)时, LEV在针铁矿表面主要以单核双齿形态被吸附, 在高pH(pH为8)时, 主要以双核双齿形态被吸附。在中间pH(pH为6)时, 由于静电排斥作用, 导致其吸附量最大。

关键词: 抗生素; 铁氧化物; 吸附; 动力学; pH; 左氧氟沙星

中图分类号: X131.3 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)02-0362-11 doi:10.11654/jaes.2022-0694

Effects of kinetics and pH on adsorption of levofloxacin on iron oxide surfaces

LIU Zichao¹, REN Yanan¹, ZHOU Wenjing¹, LIU Chunhui², LI Zixian¹, YANG Jinkang¹, SUN Qizhuang¹, WANG Long^{1*}, ZHAO Peng^{1*}

(1. College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450000, China; 2. College of Horticulture, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Batch adsorption kinetics, adsorption isotherm experiments, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technology, and attenuated total reflection-fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) were used in this investigation to gain insights into the levofloxacin (LEV) adsorption process on the surface of iron oxides at various pH values. Solution pH had a significant impact on LEV adsorption, and adsorption kinetics at different pH values were a good fit for the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 > 0.98$). At pH 4, adsorption equilibrium was reached in about 3 h, whereas it took 12 h at pH 8. The total amount adsorbed at pH 4 was almost twice of that at pH 8. XPS and ATR-FTIR results consistently indicated that electrostatic interaction and chemical adsorption were the main adsorption mechanisms. LEV was mainly adsorbed in bidentate binuclear form on the goethite surface at low pH (pH < 6), and bidentate binuclear at high pH (pH > 8). Adsorption capacity was greatest at intermediate pH (pH = 6) due to electrostatic repulsion.

Keywords: antibiotics; iron oxide; adsorption; kinetics; pH; levofloxacin

收稿日期: 2022-07-07 录用日期: 2022-09-13

作者简介: 刘自超(2002—), 男, 主要研究方向为土壤微界面过程及污染控制。E-mail: 504379317@qq.com

*通信作者: 王龙 E-mail: hnndwanglong@163.com; 赵鹏 E-mail: zhpddy@163.com

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(42007103); 河南省科技攻关项目(222102110048); 河南省研究生教育改革与质量提升工程项目(HNYJS2020KC17); 河南农业大学科技创新基金(KJCX2020A18); 河南省大学生创新创业训练计划项目(202110466029)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (42007103); The Key Science and Technology Program of Henan Province, China (222102110048); The Project of Graduate Education Reform and Quality Improvement of Henan Province, China (HNYJS2020KC17); The Science and Technology Fund of Henan Agricultural University (KJCX2020A18); Innovation and Entrepreneurship Training for University Students of Henan Province, China (202110466029)

抗生素作为治疗细菌感染的药物,因具有高效性和巨大的经济价值在医药行业和畜禽养殖业中被大规模使用^[1]。我国是世界上最大的抗生素生产国和消费国,每年生产抗生素原料约21万t,其中用于畜禽养殖业的消耗量(9.7万t)占年产量的一半左右^[2]。由于兽用抗生素的吸收率低,加之畜禽粪肥农用及灌溉含有抗生素的废水,导致养殖场周边水体和土壤中残留的抗生素超标^[3]。据报道,北京某地区地下水中磺胺类(sulfonamides, SAs)、氟喹诺酮类(fluoroquinolones, FQs)、四环素类(tetracyclines, TCs)的检出率分别为78.9%、100%和47.3%,浓度范围在7.6~1 043.8 ng·L⁻¹^[4]。Xie等^[5]和Li等^[6]的研究表明,山东省中北部和珠江三角洲菜地土壤中的FQs抗生素浓度高达288.3 μg·kg⁻¹和651.6 μg·kg⁻¹。可见,我国某些地区农田土壤的抗生素污染较为严重。长期的、过量的抗生素使用不仅危害生态环境,而且会加剧抗生素抗性基因(ARGs)和抗生素耐药菌(ARB)在环境中的传播,对生态系统和人体健康构成严重威胁^[7-8]。

抗生素可通过粪尿、大气沉降和地表径流等多种途径进入到土壤中,但由于土壤内部缺少光照,导致光解的效率较低,使得吸附和生物降解成为控制其迁移、转化的关键^[9-10]。黏土矿物、金属氧化物、有机质作为土壤的重要组分,其对抗生素吸附的研究被相继报道。不同组分对抗生素的吸附量及其吸附机制不尽相同^[11],如抗生素在黏土矿物^[12-13]上的吸附量为18~110 mmol·kg⁻¹,在金属氧化物^[14]上吸附量为10~40 mmol·kg⁻¹,在有机质^[15]上吸附量为30~720 mmol·kg⁻¹。配体交换作用、阳离子桥接和氢键是黏土矿物和金属氧化物结合抗生素的主要机制,而疏水作用、 π - π 共轭作用是有机质吸附抗生素的主要机制^[16]。据研究表明,pH会影响抗生素的结合形态,从而对抗生素在土壤中吸附降解产生影响^[17],如在pH为5.58~6.64、7.63~8.22和8.04~8.23的土壤样品中,SAs抗生素的检出浓度分别为0.06~1.66、0.06~3.36 μg·kg⁻¹和0.03~3.49 μg·kg⁻¹^[18];土壤pH和TCs抗生素的吸附总量具有负相关性,和SAs具有较强的正相关性^[19]。

铁氧化物是土壤环境中常见的金属氧化物,其表面含有大量的羟基官能团($\equiv\text{Fe}-\text{OH}$)^[20-21]。从分子结构来看,铁氧化物主要以Fe—O八面体形式存在,其表面存在许多未饱和的四面体结构单元,这种四面体结构使其具有较高的表面活性,加之羟基官能团具有可变电荷特性,显著影响着抗生素在土壤环境中的化学形态和迁移转化过程^[18,20]。左氧氟沙星(LEV)是

一种新型且广泛应用的FQs抗生素之一^[22-23],但截至目前,有关FQs抗生素的研究主要集中在层状硅酸盐黏土矿物上,其在铁氧化物表面的吸附受到的关注度较低,尤其是不同pH下FQs抗生素吸附形态的变化还很缺乏。另外,微观表征的光谱技术(如红外、拉曼、X-射线等)是表征分子材料或污染物的常用手段,依据其特征峰的强度和位置变化,实现对化学结构的鉴别以及对复杂体系中相互作用的解析^[24-25],因其操作简单、灵敏度高、重复性好等优点已成为目前研究污染物分子形态变化的主要方法^[25]。因此,本研究选用广泛使用的LEV作为抗生素代表,以土壤中大量存在且稳定性高的针铁矿代表土壤铁氧化物,通过批吸附动力学、等温吸附试验,同时,结合X射线光电谱(XPS)和衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR),揭示不同pH下LEV在铁氧化物表面上的吸附机制,研究结果对于明确抗生素在土壤中的环境行为具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 供试材料

采用国际上常用的水热法人工制备针铁矿(α -FeOOH)^[26-27],随后将制备的沉淀物透析至电导率小于10 μS·cm⁻¹。制得的针铁矿样品分别用高分辨透射电镜(HRTEM, JEM-2100F)、X-射线衍射仪(XRD, 岛津XD-3A型)、比表面分析仪(Micromeritics, ASAP2000型)、Zeta电位(Zetasizer Nano ZS, Malvern)进行表征。

左氧氟沙星(LEV, C₁₈H₂₂FN₃O₅, >98.0%)购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。LEV分子中含有一个羧基和一个哌嗪基^[28-29],它们的质子化常数(pK_{a1}和pK_{a2})分别为6.02和8.15,其分子量为361.37。

1.2 吸附试验设计

将固体LEV于60℃下避光干燥6h,在干燥皿中冷却至室温后称取一定量,配成10 mmol·L⁻¹的储备液并避光密闭保存,后续试验中稀释使用。

(1)吸附动力学试验。在N₂环境下,分别加入定量的针铁矿储备液、NaCl背景液、LEV储备液和超纯水于50 mL锡箔纸包裹的塑料离心管中,用0.01 mol·L⁻¹和0.05 mol·L⁻¹的标准HCl和NaOH^[30]调节溶液的pH为4或8,反应体系最终体积为20 mL,针铁矿浓度为0.1 g·L⁻¹,NaCl离子强度为0.01 mol·L⁻¹,LEV的浓度为50 μmol·L⁻¹或100 μmol·L⁻¹^[29],密封后置于恒温(25℃)培养箱中避光振荡(175 r·min⁻¹),在0~120 h

进行取样,每个处理设置3个重复。样品在10 000 r·min⁻¹下离心30 min后,上清液用孔径为0.22 μm的有机滤膜进行过滤,测定LEV含量。

(2) pH吸附试验。按照动力学的操作步骤,用0.01 mol·L⁻¹和0.05 mol·L⁻¹的标准HCl和NaOH调节溶液的pH为3~11,反应体系最终体积为20 mL,密封后置于摇床上振荡(175 r·min⁻¹, 72 h)。前期预试验表明溶液pH在6 h内变化较大,吸附6 h后重新调pH至预定值^[31]。

(3) 吸附等温试验。反应体系初始LEV浓度为5、10、50、100、500 μmol·L⁻¹,调节pH分别为4、6、8,其他操作步骤同上。

1.3 LEV浓度的测定

参照Qin等^[32]的方法,采用高效液相色谱(岛津,日本)对反应前后溶液中的LEV浓度进行测定,根据标准样品的LEV浓度和峰面积之间的线性关系,计算出溶液中LEV的浓度。根据吸附前后溶液中LEV浓度的差异,计算出吸附到针铁矿上的LEV量^[29]。流动相为20%甲醇+80%水,流速为1.0 mL·min⁻¹,注射量为20 μL。实验所用到的柱子为C18色谱柱(4.6×250 mm, 5 μm, Agilent),采用293 nm波长下的紫外-可见分光光度计(SPD-M20A, Shimadzu, 日本)进行检测。

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_t) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: q 为吸附开始 t (h)时间下LEV在针铁矿上的吸附量,mg·g⁻¹; ρ_0 为溶液中LEV的初始浓度,mg·L⁻¹; ρ_t 为吸附 t 时间后溶液中LEV的浓度,mg·L⁻¹; V 为溶液的总容积,L; m 为针铁矿质量,g。

1.4 吸附模型

为研究LEV在针铁矿表面吸附的动态过程,分别采用准一级动力学模型(公式2)和准二级动力学模型(公式3)对动力学数据进行拟合,公式如下:

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 \times t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 \times q_e^2 \times t}{1 + k_2 \times q_e \times t} \quad (3)$$

式中: q_t 为时间 t (h)的吸附量,mg·g⁻¹; q_e 分别为吸附平衡时吸附量,mg·g⁻¹; k_1 和 k_2 分别为准一级动力学模型和准二级动力学模型的速率常数。

用Langmuir^[33](公式4)和Freundlich模型^[34](公式5)对LEV在针铁矿表面的等温吸附结果进行拟合,模型公式如下:

$$Q_e = \frac{Q_m \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (4)$$

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中: Q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg·g⁻¹; Q_m 为环境中的最大吸附量,mg·g⁻¹; C_e 为吸附平衡时溶液中剩余的LEV浓度,mg·L⁻¹; b 为吸附常数,L·mg⁻¹; K_f 是亲和常数,(mg·g⁻¹)·(L·mg⁻¹)⁻ⁿ; n 是Freundlich模型吸附常数,当 $n>1$ 时,说明LEV容易吸附在吸附介质表面。

1.5 XPS和ATR-FTIR测定

等温吸附试验结束后,样品在10 000 r·min⁻¹下离心30 min,收集沉淀物(单独针铁矿,pH为4和吸附LEV的针铁矿,pH为4和8),用超纯水洗涤干净,置于真空-冷冻干燥机(新芝,中国)中进行冷冻干燥,随后进行XPS测试(ESCALAB 250Xi, Thermo, 美国)和ATR-FTIR测试(Nicolet iS50, Thermo, 美国)。根据Omran等^[33]的操作步骤和分析方法,对XPS谱图用C 1s(284.5 eV)基准峰进行校正,并用CasaXPS 2.3.16软件对数据进行分峰、拟合,分别对全光谱(0~1 200 eV)和C 1s(275~300 eV)、N 1s(385~415 eV)、O 1s(522~545 eV)、Fe 2p(701~741 eV)的高分辨光谱进行XPS数据分析。ATR-FTIR的操作步骤参照Cagnasso等^[35],称取1 g粉末样品放置于ZnSe晶体上,以空气作为背景进行校正,通过64次扫描记录4 000~400 cm⁻¹波数范围的光谱平均值。

1.6 数据分析

用Excel 2010进行数据处理,Origin 2019进行数据拟合和制图。

2 结果与讨论

2.1 针铁矿的表征

由图1可知,制备的针铁矿的X射线衍射图谱与标准针铁矿卡片(卡片号29-0713)相一致(图1A),说明合成的针铁矿结晶度较高;通过TEM可知(图1B),合成的针铁矿为棒状,平均长度约110 nm,宽约10 nm。利用N₂吸附法测得针铁矿的比表面积为91.7 m²·g⁻¹,该结果与前人的结果相一致^[36-37]。有研究表明,用Hiemstra等^[27]的方法合成的针铁矿的比表面积为70~100 m²·g⁻¹。由图1C和图1D可知,不同pH下针铁矿的粒径在310~1 400 nm之间,Zeta电位介于-23~37 mV之间,并且在pH<6时,针铁矿的粒径和Zeta电位基本保持稳定,这主要是由于低pH下,针铁矿表面带有大量的正电荷,颗粒之间的静电排斥作用较大,使得针铁矿颗粒的稳定性较好。当7<pH<9时,针铁矿表面的正电荷急剧下降,当pH为9时,针铁矿表面的Zeta电位几乎为0,该结果与前期酸碱滴

定针铁矿的零电荷点(pH_{PZC} 为9.2)相一致^[38],此时,颗粒之间的电荷消失,容易团聚,粒径达最大值^[39]。当 $\text{pH}>9$ 时,针铁矿表面带有负电荷量增大,颗粒之间的静电排斥作用增大,颗粒之间的稳定性增加,粒径减小。该结果与DLVO理论计算的一级势垒和次级势阱相一致,随着pH的升高(pH 为3~6),针铁矿纳米颗粒的一级势垒高度逐渐减小,次级势阱深度逐渐增大,但pH进一步升高后($\text{pH}>7$),一级势垒消失,针铁矿纳米颗粒将开始不可逆团聚^[40]。

2.2 LEV在针铁矿表面的吸附动力学特征

由图2可知,在反应一开始,LEV迅速被针铁矿吸附,其吸附量随反应时间延长快速增加,随着反应时间的继续延长,针铁矿对LEV的吸附将逐渐变缓并趋于稳定。不同pH下,针铁矿对LEV的吸附量不同。在pH为4时,3 h左右基本达到吸附平衡,此时有80%的LEV被吸附,而在pH为8时,12 h后基本达到吸附平衡,此时有85%的LEV被吸附。吸附平衡时pH为4的吸附量要明显高于pH为8,约是其吸附量的2倍。这与前人对四环素^[41]、磺胺二甲嘧啶^[42-43]、双氯芬酸^[44]在针铁矿上的吸附结果相一致,在6 h左右基本已达吸附平衡;杜悦玲等^[45]的研究表明,反应开

始90 min后天然沸石对LEV的吸附率已达90%。

用准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合试验数据,结果如表1所示,准一级动力学模型和准二级动力学模型均能很好地拟合试验结果($R^2>0.96$),但准二级动力学模型的拟合效果更好($R^2>0.98$),更适用于描述整个吸附动力学过程,说明LEV在针铁矿上的吸附过程不仅受外部传质阻力的影响,还受到化学吸附、液膜扩散和内部扩散等因素的影响^[31]。Zhao等^[44]认为,在吸附的初始阶段,LEV在针

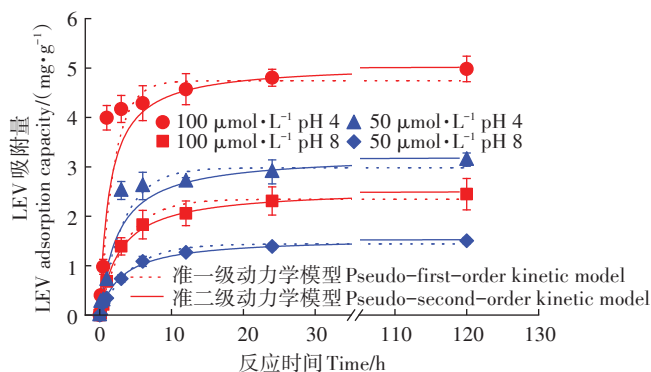


图2 LEV在针铁矿表面的吸附动力学曲线

Figure 2 Adsorption kinetics of LEV on goethite surface

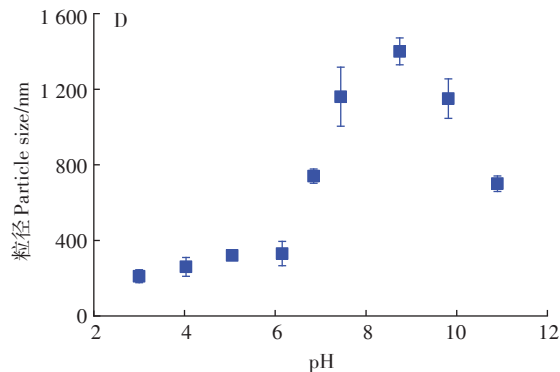
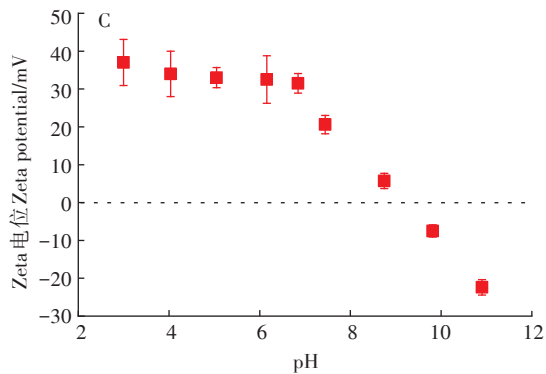
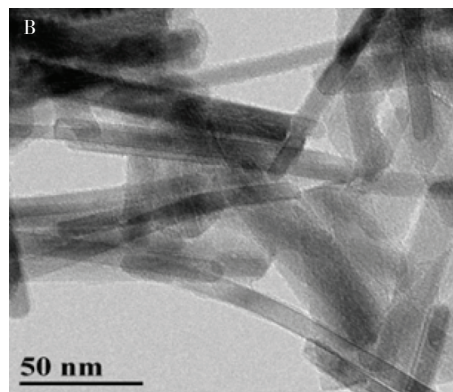
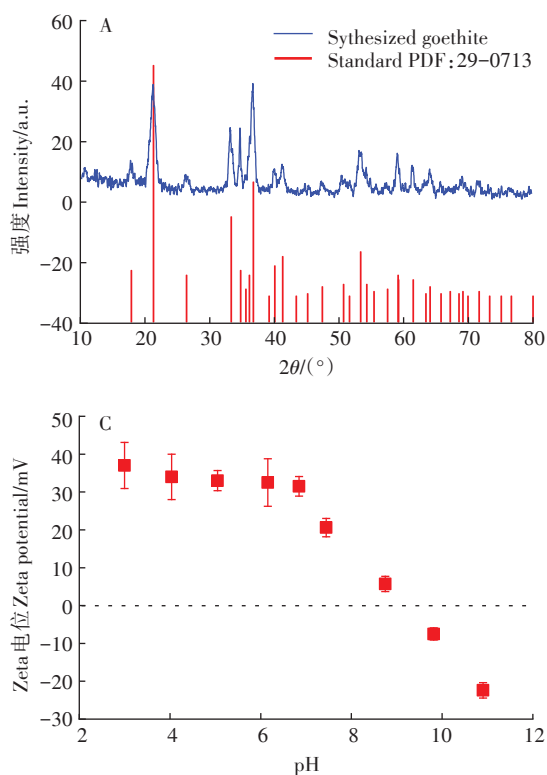


图1 人工合成针铁矿的XRD(A)、TEM(B)以及不同pH下的Zeta电位(C)、粒径(D)特征

Figure 1 XRD(A), TEM(B), zeta potential(C) and particle size(D) characteristics of synthetic goethite at different pH

铁矿表面快速被吸附;随着反应时间的延长,针铁矿表面的吸附位点逐渐减少,且溶液中LEV浓度降低,吸附传质动力逐渐减小,吸附速率受内扩散速率影响;最后阶段,吸附和解吸达到平衡,溶液中LEV浓度保持相对稳定。

2.3 pH对LEV在针铁矿表面吸附的影响

不同pH下LEV在针铁矿表面的吸附如图3所示。随溶液pH的升高,吸附量呈先升高后降低的趋势,在pH为6左右吸附量最大(图3A),该结果与其他学者研究氟喹诺酮类抗生素(如环丙沙星、恩诺沙星)在针铁矿上吸附的结果相一致^[46]。从图3B可知,当pH<6时,LEV分子中哌嗪环上的N结合H⁺以阳离子形式存在,此时针铁矿表面有大量的正电荷(图1C),对LEV分子的静电排斥作用较强,导致低pH下的吸附量较低,并且pH越低,LEV分子越容易形成阳离子,导致针铁矿表面的吸附量越低。Zhang等^[47]的研究也表明,抗生素分子中哌嗪环的存在会抑制抗生素在针铁矿上的吸附,低pH下更为明显。LEV在针铁矿表面的吸附量最大时为pH=6,该pH值与LEV分子哌嗪基的pK_{a1}=6.02相近,LEV分子中约50%的羧基去质子化而带负电荷(图3B),针铁矿表面仍有部分正电荷,通过静电吸引使得LEV的吸附量最大。当

pH>6尤其是pH>9时,LEV分子中约80%的羧基(pK_{a2}=8.15)解离,同时针铁矿表面负电荷量也逐渐增加,对LEV分子的静电排斥作用增强,导致针铁矿对LEV的吸附量降低。值得注意的是,当pH>pH_{PZC}时,仍有小于2%的LEV被吸附,这可能是由于氢键或范德华力等在起作用。

另外,从图3A还可以看出,LEV在针铁矿上的吸附曲线在最大值(pH=6左右)两侧并不对称,其吸附曲线在低pH一侧较缓,在高pH一侧较陡(即吸附量在高pH下急剧下降),这与针铁矿表面电荷的降低的趋势相一致,该结果说明LEV在针铁矿上的吸附不仅与溶液中LEV的形态有关,同时还受针铁矿表面电荷的影响,并且针铁矿表面的电荷对LEV在针铁矿表面的吸附影响更大。

2.4 LEV在针铁矿表面的等温吸附特征

在不同LEV初始浓度下,针铁矿对LEV的吸附量如图4所示。在低浓度时,针铁矿对LEV的吸附量快速升高,随着初始浓度的增加,针铁矿对LEV的吸附逐渐变缓并趋于饱和,这可能是由于针铁矿表面的吸附位点在逐渐降低所致^[29]。用Langmuir和Freundlich模型均能很好地拟合等温吸附曲线(R²>0.99),其拟合参数如表2所示。从Langmuir模型参数可以

表1 LEV在针铁矿上的吸附动力学模型参数

Table 1 Parameters of LEV adsorption kinetic model on goethite

浓度 Concentration/ (μmol·L ⁻¹)	pH	准一级动力学模型 Pseudo-first-order kinetic model parameter			准二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model parameter		
		q _{eq} /(mg·g ⁻¹)	k ₁ /h ⁻¹	R ²	q _{eq} /(mg·g ⁻¹)	k ₂ /(g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	R ²
50	4	2.98±0.08	0.30±0.03	0.983	3.24±0.10	0.12±0.02	0.987
	8	1.44±0.03	0.24±0.02	0.991	1.56±0.03	0.21±0.02	0.996
100	4	4.74±0.17	0.50±0.08	0.968	5.07±0.14	0.14±0.02	0.984
	8	2.34±0.06	0.27±0.03	0.988	2.55±0.06	0.14±0.02	0.993

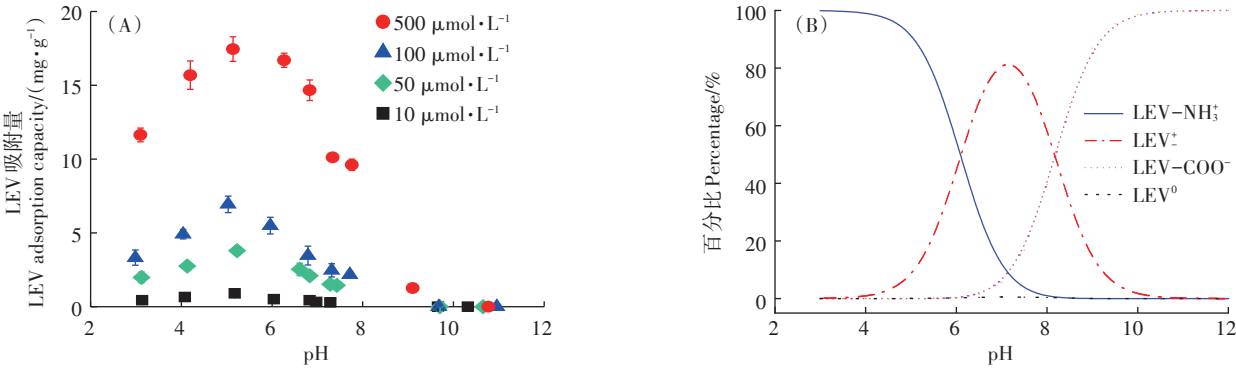


图3 不同pH下LEV吸附量(A)及溶液中LEV形态(B)的变化

Figure 3 LEV adsorption capacity(A) and LEV morphology(B) in solution at different pH

看出,针铁矿对LEV的吸附量在pH为6时最大,为 $33.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;pH为4时的吸附量次之,为 $25.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;pH为8时的吸附量最小,为 $11.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,该结果与pH吸附试验的结果相一致。从Freundlich模型参数可以看出,pH为4和pH为6的 n 值大于pH为8时的,说明LEV分子在低pH下更容易吸附在针铁矿的表面。

2.5 LEV在针铁矿表面的吸附机制

2.5.1 XPS分析

利用高分辨X射线光电子能谱(XPS)进一步探讨不同pH下LEV在针铁矿表面的吸附机理,结果如图5所示。对于吸附前的针铁矿C 1s谱来说(图5A),其结合能在284.8、286.3 eV和288.8 eV处分别代表C—C/C—H、C—N/C=C和O—C=O/C=O键,由于溶液中溶解有CO₂,其总峰面积较小,为18 386。吸附LEV后,C 1s谱的总峰面积明显升高,并且pH为4的峰面积高于pH为8的。比较pH为4和pH为8的精细光谱可知,pH为8时针铁矿对C—C/C—H键的吸附的降低,却增加了C—N/C=C键的吸附。从N 1s谱来看(图5E和图5F),吸附LEV后,在结合能399.0、400.0 eV处出现了两个新的峰,并且pH为8时C=N/N—O键的峰面积降低,C—N/N—H键增加,说明针铁矿对LEV存在化学吸附,高pH下更有利于C—N键的吸附。从O 1s谱来看(图5G至图5I)也有类似现

象,吸附LEV后,在结合能532.8、535.5 eV处出现了两个新的峰,并且pH为4的峰面积要大于pH为8的。前人的研究表明,新峰的形成主要是通过化学作用形成了新的化学键^[48-49],本研究推测氟喹诺酮类抗生素的羧基(—COOH)可能是与针铁矿发生化学吸附的主要基团。

从Fe 2p谱来看(图5J至图5L),单独针铁矿的峰面积最高,LEV吸附后降低了Fe 2p的强度,并且pH为4降低的更明显,这可能是由于pH为4时LEV的吸附量更高所致。值得注意的是,在单独针铁矿下,Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的卷积峰在710.8、712.6 eV和725.1 eV,吸附LEV后,Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的卷积峰(pH为4)为709.7、711.5 eV和724.0 eV,pH为8时的Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的卷积峰为710.1、711.9 eV和724.4 eV,说明吸附LEV后Fe 2p谱峰向低结合能方向移动,与单独针铁矿相比,吸附LEV后Fe 2p谱峰在pH为4时下降了1.1 eV,在pH为8时下降了0.7 eV,这可能是由于低pH下LEV主要在针铁矿表面形成单核双齿结构,在高pH下主要以双核双齿结构存在。胡慧萍等^[50]通过密度泛函理论(DFT)对水杨酸钠在针铁矿和赤铁矿表面吸附前后的光电子能谱(CLS)变化,发现针铁矿吸附水杨酸钠后Fe 2p的CLS值为-0.5 eV,赤铁矿吸附水杨酸钠后Fe 2p的CLS值为-0.8 eV,与DFT理论计算的-0.68 eV(针铁矿)和-0.8 eV(赤铁矿)相吻合,说明水杨酸钠在针铁矿(101晶面)上更容易形成双核双齿结构,而在赤铁矿(001晶面)上更容易形成了单核双齿结构。

2.5.2 ATR-FTIR分析

单独针铁矿(pH为4)和吸附LEV(pH为4和pH为8)后的红外光谱如图6所示,可以看出,单独针铁矿仅在 $3\,200 \text{ cm}^{-1}$ (—OH键, ν_{OH})、 895 cm^{-1} ($\nu_{\text{Fe-O}}$)、 795 cm^{-1} ($\nu_{\text{Fe-OH}}$)处存在吸收峰,吸附LEV后在 $1\,800\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 出现许多新的吸收峰,说明LEV在针铁矿的表面产生了吸附,并且从吸收峰的相对强度可以看出,pH为4的吸附作用高于pH为8,该结果与XPS的结果一

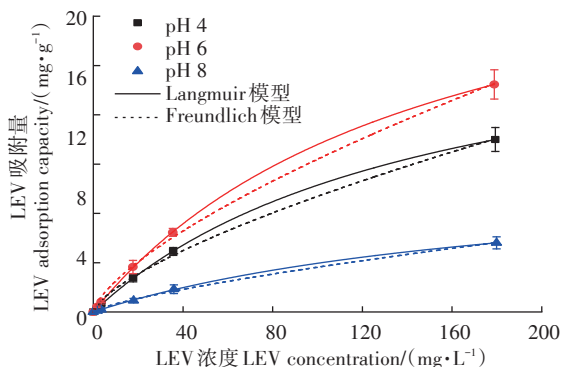


图4 LEV在针铁矿表面的等温吸附曲线

Figure 4 Isotherm adsorption of LEV on goethite surface

表2 LEV在针铁矿上的等温吸附模型参数

Table 2 Parameters of the isotherm adsorption model of LEV on goethite

pH	Langmuir model			Freundlich model		
	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_f/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{-n}$	$1/n$	R^2
4	25.6 ± 0.21	6.71 ± 0.11	0.999	22.8 ± 0.68	0.69 ± 0.03	0.997
6	33.9 ± 0.35	6.69 ± 0.13	0.999	30.2 ± 0.88	0.69 ± 0.02	0.997
8	11.8 ± 0.39	5.00 ± 0.28	0.999	8.85 ± 0.04	0.86 ± 0.02	0.999

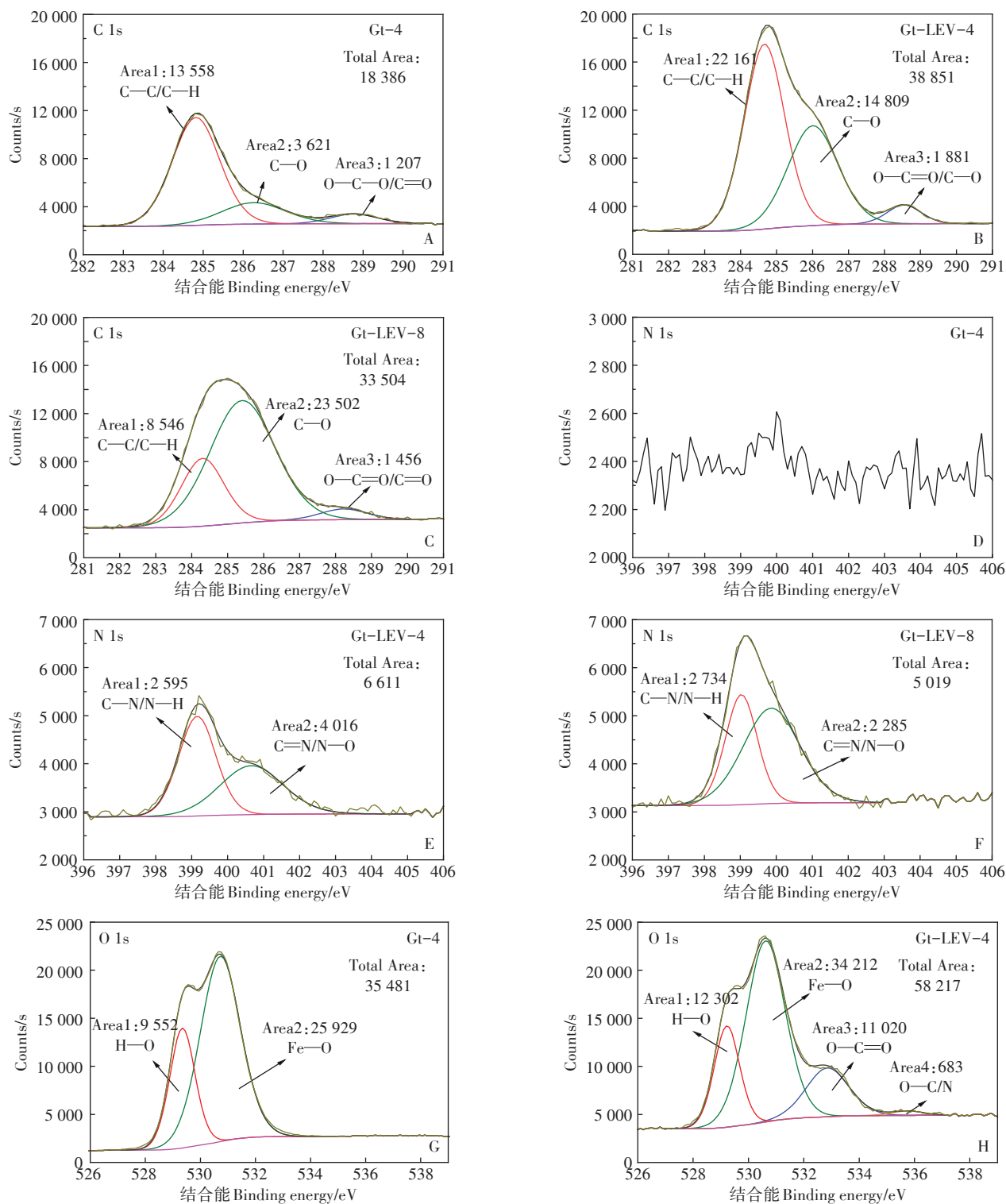
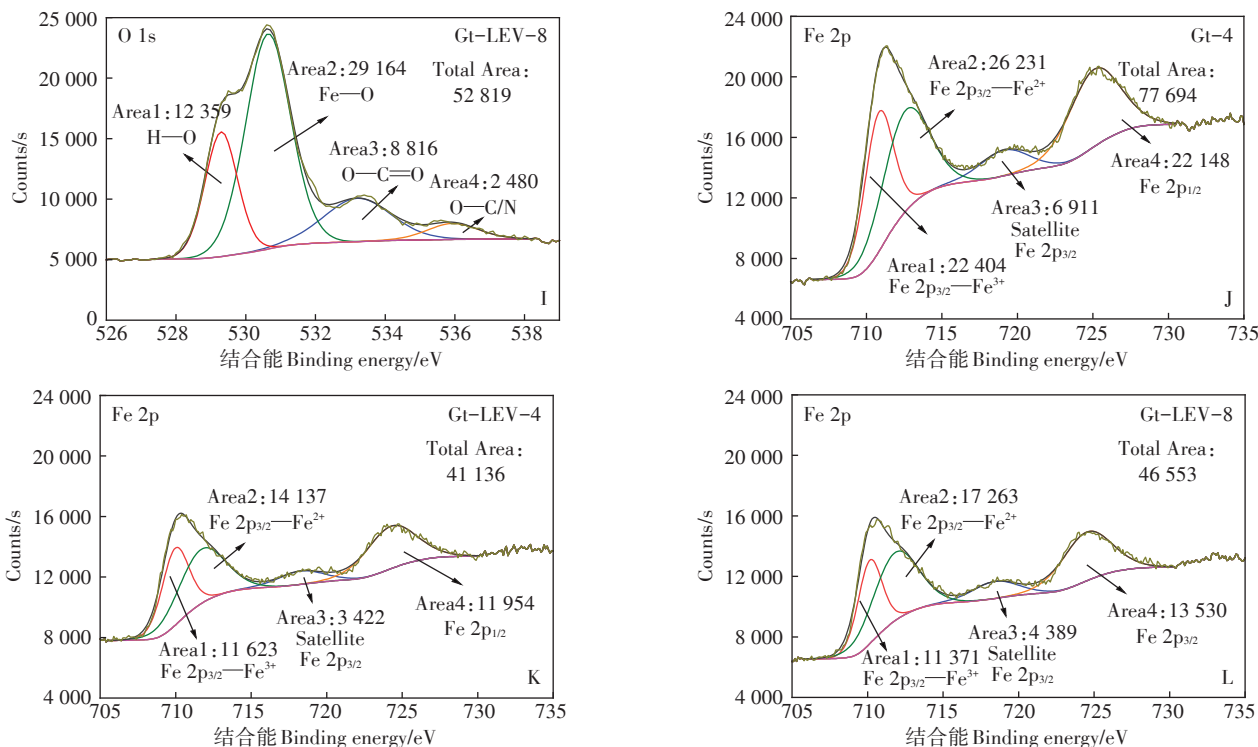


图5 LEV在针铁矿表面的XPS高分辨图谱

Figure 5 XPS high-resolution spectra of LEV on the surface of goethite

致。吸附LEV后在 $1\,710\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$, 羧基)、 $1\,625\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$, 羰基)、 $1\,545\text{ cm}^{-1}$ (ν_{COO} , 去质子化的羧酸盐)、 $1\,475\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=C}}$, 芳香环)、 $1\,255\text{ cm}^{-1}$ (ν_{COO} , 去质子化的羧酸酯基团)、 985 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$, 咪唑环)处存在吸收峰,

表明这些基团均参与到LEV在针铁矿表面的结合。研究表明,去质子化的羧基(—COO^-)和芳香环可以作为强电子供体与羟基(—O^-)受体通过静电作用或酯化作用等形式结合^[51-52]。与pH为4的LEV吸附相



续图5 LEV在针铁矿表面的XPS高分辨图谱

Continued figure 5 XPS high-resolution spectra of LEV on the surface of goethite

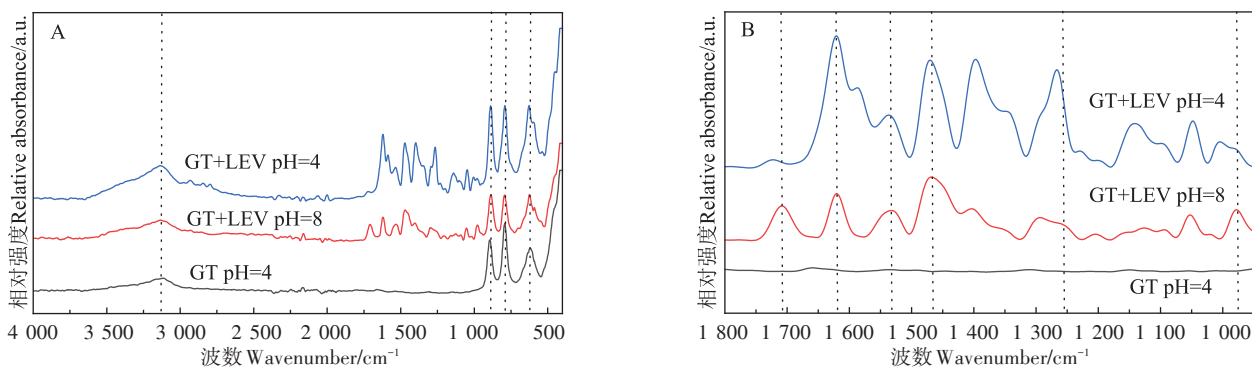
图A为4 000~400 cm⁻¹全光谱,图B为1 800~950 cm⁻¹的差光谱Figure A shows the full spectrum of 4 000~400 cm⁻¹, and Figure B shows the differential spectrum of 1 800~950 cm⁻¹

图6 LEV在针铁矿表面的ATR-FTIR吸收光谱

Figure 6 ATR-FTIR absorption spectrum of LEV on goethite surface

比,pH为8时的LEV吸收峰发生红移,这可能是由于LEV分子与针铁矿表面的Fe离子络合所致,相似的结果与其他抗生素在针铁矿的吸附一致,即认为抗生素的芳香基团(1 526 cm⁻¹)被吸附后出现了光谱红移^[53]。在TiO₂对氧氟沙星吸附的紫外光谱测量中也观察到光谱红移现象^[54]。另外,根据羧基峰的不对称(as)和对称(s)伸缩($\Delta\nu = \nu_{\text{C00,as}} - \nu_{\text{C00,s}}$)之间的差异来识别羧基(-COOH)与金属氧化物(如针铁矿)的结合方式^[53,55],其中 $\Delta\nu_{\text{goethite-COO}}$ 是LEV吸附到针铁矿上的

$\nu_{\text{C00,as}}$ 和 $\nu_{\text{C00,s}}$ 之间的差异,而 $\Delta\nu_{\text{free-COO}}$ 是溶液(不含针铁矿)中LEV的 $\nu_{\text{C00,as}}$ (1 527 cm⁻¹)和 $\nu_{\text{C00,s}}$ (1 276 cm⁻¹)之间的差异。从图6B可以看出,pH为4时LEV吸附到针铁矿上的 $\nu_{\text{C00,as}}$ (1 546 cm⁻¹)和 $\nu_{\text{C00,s}}$ (1 271 cm⁻¹),相应地,pH为8时分别为 $\nu_{\text{C00,as}}$ (1 519 cm⁻¹)和 $\nu_{\text{C00,s}}$ (1 307 cm⁻¹)。当 $\Delta\nu_{\text{goethite-COO}} > \Delta\nu_{\text{free-COO}}$ 时,羧基与铁氧化物更容易以单核形式结合(如图7A);当 $\Delta\nu_{\text{goethite-COO}} < \Delta\nu_{\text{free-COO}}$ 时,羧基与铁氧化物更容易形成双核络合物(如图7B)。Zhao等^[44]通过对双氯芬酸(DCF)在针铁

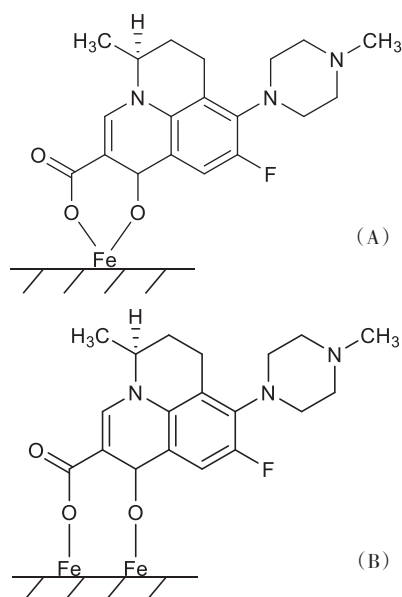


图7 LEV在针铁矿表面的络合结构

Figure 7 Complex structure of LEV on the surface of goethite

矿表面吸附前后 FTIR 光谱变化也发现,羧基峰发生了位移($\Delta\nu_{\text{DCF-goethite}}$, 其值在 117 cm^{-1} 和 177 cm^{-1}),说明 DCF 在针铁矿表面形成了单核双齿和双核双齿络合物。因此,XPS 和 ATR-FTIR 结果一致表明,在低 pH 下 LEV 在针铁矿表面主要以单核双齿形态(Fe_2OLEV^+)被吸附,在高 pH 下主要以双核双齿形态(Fe_2OLEV^0)被吸附,由于静电排斥作用,导致在中间 pH(pH 为 6)的吸附量最大。

3 结论

(1)左氧氟沙星(LEV)在针铁矿表面的吸附动力学更符合准二级动力学模型($R^2>0.98$)。溶液 pH 对 LEV 在针铁矿表面的吸附影响较大,在 pH 为 4 时,3 h 左右达到吸附平衡,在 pH 为 8 时,12 h 后达吸附平衡,pH 为 4 时针铁矿对 LEV 的吸附量约是 pH 为 8 时的 2 倍。

(2)XPS 和 ATR-FTIR 分析表明,静电作用和化学吸附是针铁矿吸附 LEV 的主要机制。在低 pH(pH<6)时,LEV 在针铁矿表面主要以单核双齿形态(Fe_2OLEV^+)被吸附,在高 pH(pH>8)时,主要以双核双齿形态(Fe_2OLEV^0)被吸附,由于静电排斥作用,导致在中间 pH(pH=6)时的吸附量最大。

参考文献:

[1] FERNEBRO J. Fighting bacterial infections: Future treatment options

[J]. *Drug Resistance Updates*, 2011, 14(2): 125-139.
 [2] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(11): 6772-6782.
 [3] 陈宇, 许亚南, 庞燕. 抗生素赋存、来源及风险评估研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(3): 562-570. CHEN Y, XU Y N, PANG Y. Advances in research on the occurrence, source and risk assessment of antibiotics[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(3): 562-570.
 [4] 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 等. 北京市地下水中典型抗生素分布特征与潜在风险[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5074-5080. CHEN W P, PENG C W, YANG Y, et al. Distribution characteristics and risk analysis of antibiotic in the groundwater in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12): 5074-5080.
 [5] XIE Y F, LI X W, WANG J F, et al. Spatial estimation of antibiotic residues in surface soils in a typical intensive vegetable cultivation area in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 430: 126-131.
 [6] LI Y W, WU X L, MO C H, et al. Investigation of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics in vegetable farmland soil in the Pearl River Delta area, southern China[J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2011, 59(13): 7268-7276.
 [7] 黄福义, 周曙屹, 王佳妮, 等. 不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性[J]. 环境科学, 2021, 42(6): 2975-2980. HUANG F Y, ZHOU S Y D, WANG J N, et al. Profiling of antibiotic resistance genes in different croplands[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(6): 2975-2980.
 [8] 王健, 贲伟伟, 强志民, 等. 我国养猪业废弃物中四环素类、磺胺类抗生素及相关抗性基因污染研究进展[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(5): 2-10. WANG J, BEN W W, QIANG Z M, et al. Contamination of tetracyclines, sulfonamides and corresponding resistance genes in the waste from Chinese pig industry[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(5): 2-10.
 [9] JECHALKE S, HEUER H, SIEMENS J, et al. Fate and effects of veterinary antibiotics in soil[J]. *Trends in Microbiology*, 2014, 22(9): 536-545.
 [10] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展[J]. 应用生态学报, 2012, 23(8): 2300-2308. LI W M, BAO Y Y, ZHOU Q X. Degradation pathways and main degradation products of tetracycline antibiotics: Research progress[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(8): 2300-2308.
 [11] 饶怡璇, 汪斌, 何玉洁, 等. 抗生素在土壤中的归趋及不可提取态残留[J]. 环境化学, 2022, 41(2): 549-560. RAO Y X, WANG B, HE Y J, et al. Fate and non-extractable residues of antibiotics in soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(2): 549-560.
 [12] DONG C, WEI H, YUAN W, et al. Adsorption of levofloxacin onto an iron-pillared montmorillonite (clay mineral): Kinetics, equilibrium and mechanism[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 118: 301-307.
 [13] WU Q, LI Z, HONG H. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 74: 66-73.

- [14] MARTIN S, SHCHUKAREV A, HANNA K, et al. Kinetics and mechanisms of ciprofloxacin oxidation on hematite surfaces[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(20):12197–12205.
- [15] GUO X, TU B, GE J, et al. Sorption of tylosin and sulfamethazine on solid humic acid[J]. *Journal of Environmental Science*, 2016, 43:208–215.
- [16] 秦晓鹏, 刘菲, 王广才, 等. 抗生素在土壤/沉积物中吸附行为的研究进展[J]. 水文地质工程地质, 2015(3):142–148. QIN X P, LIU F, WANG G C, et al. Adsorption of antibiotics in soils/sediments: A review[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2015(3):142–148.
- [17] D'ALESSIO M, DURSO L M, MILLER D N, et al. Environmental fate and microbial effects of monensin, lincomycin, and sulfamethazine residues in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246:60–68.
- [18] ZHI D, YANG D, ZHENG Y, et al. Current progress in the adsorption, transport and biodegradation of antibiotics in soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 251:109598.
- [19] 孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 等. 农用地土壤抗生素组成特征与积累规律[J]. 环境科学, 2019, 40(4):1981–1989. KONG C C, ZHANG S W, NIE C J, et al. Composition, characteristics, and accumulation of antibiotics in the soil in agricultural land[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4):1981–1989.
- [20] LI Y, DING H, LU A, et al. Mineralogical characteristics of Fe–Mn cutans in yellow brown earth of Wuhan, China[J]. *Journal of Nanoscience Nanotechnology*, 2017, 17(9):6873–6880.
- [21] 夏星, 杨建军. 基于同步辐射技术研究土壤铁氧化物固定重金属分子机制的进展[J]. 应用生态学报, 2019, 30(1):348–358. XIA X, YANG J J. Molecular sequestration mechanisms of heavy metals by iron oxides in soils using synchrotron-based techniques: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, 30(1):348–358.
- [22] 孟磊, 杨兵, 薛南冬. 氟喹诺酮类抗生素环境行为及其生态毒理研究进展[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(2):76–88. MENG L, YANG B, XUE N D. A review on environmental behaviors and ecotoxicology of fluoroquinolone antibiotics[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(2):76–88.
- [23] 郭欣妍, 王娜, 许静, 等. 5种磺胺类抗生素在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. 环境科学学报, 2013, 33(11):3083–3091. GUO X Y, WANG N, XU J, et al. Adsorption and leaching behavior of sulfonamides in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(11):3083–3091.
- [24] SUNDARESAN R, MARIYAPPAN V, CHEN S M, et al. Fabrication of a new electrochemical sensor based on bimetal oxide for the detection of furazolidone in biological samples[J]. *Micromachines*, 2022, 13(6):876.
- [25] 侯磊, 武培怡. 二维相关红外光谱分析技术在高分子表征中的应用[J]. 高分子学报, 2022, 53(5):522–538. HOU L, WU P Y. Applications of two-dimensional correlation infrared spectroscopy in the characterization of polymers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53(5):522–538.
- [26] FILIUS J D, MEEUSSEN J C, LUMSDON D G, et al. Modeling the binding of fulvic acid by goethite: The speciation of adsorbed FA molecules[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(8):1463–1474.
- [27] HIEMSTRA T, VAN RIEMSDIJK W H, BOLT G. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr) oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 1989, 133(1):91–104.
- [28] GUO X T, ZHANG J, GE J H, et al. Sorption and photodegradation of tylosin and sulfamethazine by humic acid-coated goethite[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(122):100464–100471.
- [29] QIN X, LIU F, ZHAO L, et al. Adsorption of levofloxacin to goethite: Batch and column studies[J]. *Environmental Engineering Science*, 2016, 33(4):235–241.
- [30] LIU Y, SOHI S P, JING F, et al. Oxidative ageing induces change in the functionality of biochar and hydrochar: Mechanistic insights from sorption of atrazine[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249(6):1002–1010.
- [31] 马杰, 马玉玲, 钱晓燕, 等. 水铁矿对磷的吸附及胶体态磷迁移能力预测[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2021, 29(1):85–93. MA J, MA Y L, QIAN X Y, et al. Phosphorus adsorption onto ferrihydrite and predicting colloidal phosphorus transport[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2021, 29(1):85–93.
- [32] QIN X, LIU F, WANG G, et al. Modeling of levofloxacin adsorption to goethite and the competition with phosphate[J]. *Chemosphere*, 2014, 111:283–290.
- [33] OMRAN M, FABRITIUS T, ELMAHDY A M, et al. XPS and FTIR spectroscopic study on microwave treated high phosphorus iron ore[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 345:127–140.
- [34] 刘迪, 童非, 高岩, 等. 重金属存在下微塑料对环丙沙星的吸附特征及机制研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5):1017–1025. LIU D, TONG F, GAO Y, et al. The characteristics and mechanisms of microplastic adsorption by ciprofloxacin in the presence of heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(5):1017–1025.
- [35] CAGNASSO M, BOERO V, FRANCHINI M A, et al. ATR-FTIR studies of phospholipid vesicle interactions with α -FeOOH and α -Fe₂O₃ surfaces[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 76(2):456–467.
- [36] WENG L, VAN RIEMSDIJK W H, HIEMSTRA T. Cu²⁺ and Ca²⁺ adsorption to goethite in the presence of fulvic acids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(24):5857–5870.
- [37] ANTELO J, ARCE F, AVENA M, et al. Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate[J]. *Geoderma*, 2007, 138(1/2):12–19.
- [38] WANG L, LI Y, WENG L, et al. Using chromatographic and spectroscopic parameters to characterize preference and kinetics in the adsorption of humic and fulvic acid to goethite[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 666:766–777.
- [39] 谈波. 针铁矿、赤铁矿对铅的吸附及其CD-MUSIC模型拟合[D]. 武汉:华中农业大学, 2012. TAN B. Lead adsorption on goethite, hematite and its CD-MUSIC model fit[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2012.

- tural University, 2012.
- [40] 王智巧, 马杰, 陈雅丽, 等. 不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性[J]. 环境科学, 2020, 41(5): 2292–2300. WANG Z Q, MA J, CHEN Y L, et al. Stability of ferrihydrite and goethite nanoparticles under different environmental conditions[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 2292–2300.
- [41] ZHAO Y, TONG F, GU X, et al. Insights into tetracycline adsorption onto goethite: Experiments and modeling[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470: 19–25.
- [42] GUO X, YANG C, DANG Z, et al. Sorption thermodynamics and kinetics properties of tylosin and sulfamethazine on goethite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 59–67.
- [43] BAI L, CAO C, WANG C, et al. Roles of phytoplankton-and macrophyte-derived dissolved organic matter in sulfamethazine adsorption on goethite[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 87–95.
- [44] ZHAO Y, LIU F, QIN X. Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH[J]. *Chemosphere*, 2017, 180: 373–378.
- [45] 杜悦矜, 曾丽璇, 黄家全, 等. 天然沸石对水中左氧氟沙星的吸附及其影响因素[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2020, 52(6): 39–44. DU Y J, ZENG L X, HUANG J Q, et al. Natural zeolite's adsorption of levofloxacin in water and the effects of environmental factors[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2020, 52(6): 39–44.
- [46] TAN Y, GUO Y, GU X, et al. Effects of metal cations and fulvic acid on the adsorption of ciprofloxacin onto goethite[J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2015, 22(1): 609–617.
- [47] ZHANG H, HUANG C H. Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8): 1502–1512.
- [48] TRIVEDI P, VASUDEVAN D J. Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite–water interface[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(9): 3153–3158.
- [49] PAUL T, LIU J, MACHESKY M L, et al. Adsorption of zwitterionic fluoroquinolone antibacterials to goethite: A charge distribution–multisite complexation model[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2014, 428: 63–72.
- [50] 胡慧萍, 王梦, 丁治英, 等. FT-IR、XPS 和 DFT 研究水杨酸钠在针铁矿或赤铁矿上的吸附机理[J]. 物理化学学报, 2016, 32(8): 2059–2068. HU H P, WANG M, DING Z Y, et al. FT-IR, XPS and DFT study of the adsorption mechanism of sodium salicylate onto goethite or hematite[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(8): 2059–2068.
- [51] CHEN W, DUAN L, WANG L, et al. Adsorption of hydroxyl- and amino-substituted aromatics to carbon nanotubes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(18): 6862–6268.
- [52] QU X, XIAO L, ZHU D. Site-specific adsorption of 1, 3-dinitrobenzene to bacterial surfaces: A mechanism of $n-\pi$ electron-donor-acceptor interactions[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37(3): 824–829.
- [53] TACKETT J E. FT-IR characterization of metal acetates in aqueous solution[J]. *Applied Spectroscopy*, 1989, 43(3): 483–489.
- [54] PAUL T, MACHESKY M L, STRATHMANN T J J. Surface complexation of the zwitterionic fluoroquinolone antibiotic ofloxacin to nano-anatase TiO_2 photocatalyst surfaces[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(21): 11896–11904.
- [55] TRIVEDI P, VASUDEVAN D J E S, TECHNOLOGY. Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite water interface[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(9): 3153–3158.

(责任编辑: 叶飞)