

二氧化锰改性碳纳米管对四环素和泰乐菌素的吸附

邓丽萍^{1,2}, 纪靓靓^{1,2*}, 白朝瞰^{1,2}

(1.河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098; 2.河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要:采用氧化还原法制备二氧化锰负载碳纳米管(MnO₂/MWNT),通过批次吸附实验研究其对所选四环素和泰乐菌素的吸附行为及其影响因素。研究表明:与未处理的碳纳米管相比,二氧化锰负载后显著提高了碳纳米管对四环素和泰乐菌素的吸附,约提高了5~8倍;两种抗生素在MnO₂/MWNT上的强吸附机制可解释为 π - π 电子交互作用、阳离子- π 键作用和路易斯酸碱对作用;随着pH升高,四环素和泰乐菌素在MnO₂/MWNT上的吸附显著降低,两种抗生素所含官能团的去质子化作用,以及MnO₂/MWNT表面含氧官能团的解离,导致MnO₂/MWNT与两种抗生素之间的吸附作用减弱。可溶性腐植酸降低了泰乐菌素在MnO₂/MWNT上的吸附,而对四环素影响很小,主要原因是大分子腐植酸不能有效地与四环素竞争MnO₂/MWNT孔道内部的吸附位点。

关键词:碳纳米管;二氧化锰;四环素;泰乐菌素;吸附

中图分类号:X131 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)04-0781-06 doi:10.11654/jaes.2015.04.025

Adsorption of Tetracycline and Tylosin on MnO₂ Coated Carbon Nanotubes

DENG Li-ping^{1,2}, JI Liang-liang^{1,2*}, BAI Zhao-tun^{1,2}

(1.Ministry of Education Key Laboratory for Integrated Regulation and Resources Development on Shallow Lakes, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2.College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Carbon nanotubes have strong adsorption affinities to organic pollutants in water due to their large and hydrophobic surface areas. However, carbon nanotubes are easy to flocculate. Here we studied the adsorption behaviors of two typical pharmaceutical antibiotics (tetracycline and tylosin) on multi-walled carbon nanotubes coated with manganese dioxide (MnO₂/MWNT). MnO₂/MWNT showed extraordinarily high adsorption affinity to both antibiotics. Adsorption of tetracycline and tylosin by MnO₂/MWNT enhanced 5~8 times, compared to MWNT alone. This enhanced adsorption of tetracycline and tylosin by MnO₂/MWNT was due to strong interactions (π - π electron-donor-acceptor interactions, cation- π bonding and Lewis acid-base interaction) with the graphene surface of MnO₂/MWNT. Similar pH-dependent adsorption was observed in tetracycline and tylosin. When pH was increased from 3 to 11, adsorption coefficient decreased significantly. Increasing pH facilitated deprotonation of charged amino group and protonated enol groups, hence weakening the cation- π bonding, π - π E-DA interaction and Lewis acid-base interaction between antibiotics and MnO₂/MWNT. The presence of humic acids prominently suppressed tylosin adsorption on MnO₂/MWNT, but only slightly affected tetracycline adsorption on MnO₂/MWNT. This was because relatively large humic acid could not effectively compete adsorption sites with relatively small tetracycline on MnO₂/MWNT.

Keywords: carbon nanotubes; manganese dioxide; tetracycline; tylosin; adsorption

碳纳米管自1991年被发现以来,就以其独特的物理化学特性(如电导率、旋光性、机械强度及催化能力等),在信息、电子、能源和生物医药等诸多领域具有良好的应用前景^[1-3]。由于较大的比表面积及较强的

疏水性,碳纳米管对有机污染物具有很强的吸附作用。因此,近年来,环境领域逐步开发碳纳米管作为功能吸附材料来处理水体中的痕量高毒性污染物^[4]。目前,关于碳纳米管对一些有机污染物的吸附作用已有报道,这些化合物包括二氧(杂)芑、多环芳烃、氯取代、烷基取代、硝基取代以及羟基取代的芳香族化合物、抗生素类及雌激素等^[2,5-10]。

但是,碳纳米管由于其自身的结构特点,其在水环境中极易发生团聚现象,影响其分散性,进一步影响对污染物的吸附性能。因此,对碳纳米管进行功能

收稿日期:2014-11-07

基金项目:国家自然科学基金(41101479);中央高校基本科研业务费(2011B08814);中国博士后基金(2011M500849,2012T50461)

作者简介:邓丽萍(1991—),女,江西抚州人,硕士研究生,从事碳纳米管与新型有机污染物的相互作用研究。

E-mail:836878687@qq.com

*通信作者:纪靓靓 E-mail:jill@hhu.edu.cn

化或表面衍生化处理以提高其吸附性能很有必要。目前,碳纳米管功能化处理可以通过化学修饰和聚合物处理(如表面活性剂等)等方式实现^[11-12]。在最新的研究中发现,含有某些取代基团的芳香化合物可以通过电子供-受体作用,与碳纳米管发生强吸附作用^[15-8]。而且当碳纳米管负载金属氧化物后,吸附亲和力显著增强^[13-16]。同时,某些过渡金属(如铜等)能够与有机物发生络合、阳离子- π 键、路易斯酸-碱对等作用,这种键合或协同作用能够显著提升有机物和金属在经过表面修饰的碳纳米管上的吸附作用^[13-14,17]。

本研究采用氧化还原法制备二氧化锰负载碳纳米管,选取目前广受关注的抗生素类药物四环素和泰乐菌素,研究它们在改性后碳纳米管上的吸附行为,并研究了pH和可溶性腐植酸对吸附的影响。探讨二氧化锰负载碳纳米管对抗生素的吸附性能及其影响因素,为碳纳米管在环境中的实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

吸附剂:多壁碳纳米管(Multiwalled carbon nanotubes, MWNT)购自深圳市纳米港有限公司,外径20~40 nm,管长5~15 μm ,纯度>97%。

二氧化锰负载碳纳米管(MnO_2/MWNT)的制备:将3.5 g酸化的MWNT溶解在350 mL的超纯水中超声2 h,再加入4.74 g KMnO_4 搅拌2 h,将该混合溶液在130 $^\circ\text{C}$ 条件下反应15 h,反应完成后冷却至室温,

用超纯水清洗至中性,100 $^\circ\text{C}$ 条件下干燥12 h,密封备用。

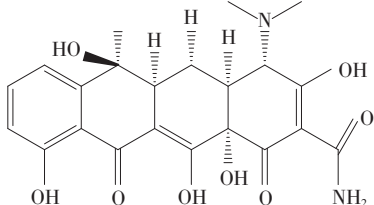
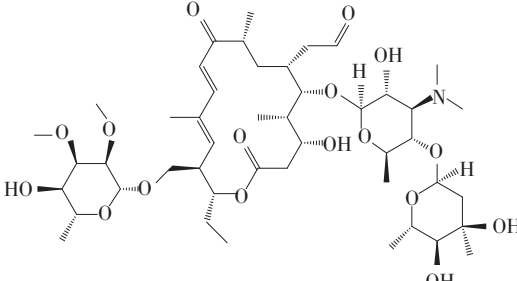
吸附质:四环素购自瑞士 Adamas Reagent 有限公司,纯度>99%。泰乐菌素购自南京德宝生化器材有限公司,纯度>90%。两种抗生素相关的理化性质和化学结构图见表1。

1.2 试验方法

吸附等温线试验:采用传统摇瓶法,在40 mL配有聚四氟乙烯垫片 of EPA 透明玻璃瓶中进行。具体操作步骤如下:分别称取10 mg的MWNT和 MnO_2/MWNT 于EPA瓶中,对加入吸附剂的样品瓶前后称重以准确计算吸附剂的称取量。然后加入0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠浸润24 h,用0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl或0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH调节pH值至6.0。通过微量注射器加入四环素和泰乐菌素的甲醇储备液,为了避免发生共溶剂效应,甲醇配制的储备液加入体积应在总体积的0.1%以下。称重以准确计算背景液的体积。四环素的初始浓度为0.029~0.22 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,泰乐菌素的初始浓度为0.008 6~0.12 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将样品瓶用铝箔包好避光,在旋转混合器上以6 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度在室温(22 ± 2) $^\circ\text{C}$ 下旋转混合。平衡3 d后,取下样品瓶,静置12 h后在3000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下离心,取上清液,分析化合物液相平衡浓度。

pH对吸附的影响试验:预先用HCl和NaOH调好不同的pH值,pH值范围为3~11,其他实验步骤同吸附等温线实验,室温下平衡3 d后测定吸附质的液

表1 四环素和泰乐菌素的水溶解度(S_w)、正辛醇/水分配系数($\lg K_{ow}$)、酸解离常数($\text{p}K_{as}$)及化学结构图
Table 1 Water solubility(S_w), n-octanol-water partition coefficients($\lg K_{ow}$), acid dissociation constants($\text{p}K_{as}$), and chemical structures of tetracycline and tylosin

吸附质 Adsorbate	$S_w/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [18]	$\lg K_{ow}$ [18]	$\text{p}K_{as}$ [18]	化学结构式 Chemical structure
四环素 Tetracycline	1.7	-1.19	3.30, 7.68, 9.69	
泰乐菌素 Tylosin	5	3.5	7.1	

相浓度和溶液最终平衡的 pH 值。

腐植酸对吸附的影响试验:准确称取腐植酸 50 mg,将其溶解在 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中,用蒸馏水稀释配成 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的腐植酸溶液。之后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 调节 pH 值到 6.0,再用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤,备用。其他实验步骤同吸附等温线实验。

吸附质的液相浓度测定:利用高效液相色谱仪紫外检测器(High-Performance Liquid Chromatography, HPLC, Waters)测定,型号为 Waters e2695,色谱柱型号为 $4.6 \times 150 \text{ mm}$ Bridge-C18。四环素的分析方法为:流动相 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸缓冲液-乙腈-甲醇(80:16:4, V:V:V),流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 30°C ,进样量 $100 \mu\text{L}$,波长 360 nm 。泰乐菌素的分析方法为:流动相 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸铵缓冲盐和乙腈(65:35, V:V),流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 30°C ,进样量 $100 \mu\text{L}$,波长 290 nm 。

为了矫正体系的系统误差,标准曲线也采用同样方法配制。配制标准曲线的基本依据是所配标准曲线必须覆盖待测样品的整个浓度范围,当样品浓度范围跨度较大时,需配制几个浓度区间的标准曲线。

1.3 数据处理

所有实验均具有两组平行样,采用 SigmaPlot 10.0 对数据进行处理与分析。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征结果

两种碳纳米管的扫描电镜图和傅里叶红外谱图分别见图 1 和图 2。由图 1 可知,经过处理后,二氧化锰颗粒已经负载至碳纳米管表面。由图 2 可以看出,经过处理后的碳纳米管表面出现了很多新的含氧官能团,其中: 3442 cm^{-1} 处的峰为羧基上羟基和羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动峰; $1650 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 范围的峰为不同化学环境下(包括醌或酮) $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰或变形振动峰; $1300 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 范围的峰为不同化学环境下 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。同时,从 MnO_2/MWNT 的红外表征图可以看出,在低频区的 526 cm^{-1} 出现了一个新峰,这是 $\text{Mn}-\text{O}$ 和 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 的伸缩振动峰,说明 MnO_2 已经负载到碳纳米管表面。两种碳纳米管的表面元素含量、比表面积及总孔体积见表 2。由表可知,改性过的 MnO_2/MWNT 相比于未处理的 MWNT, C 的含量有所降低, O 的含量有所增加。该结果表明,处理后的碳纳米管,表面引入了大量的含氧官能团,包括羧基、羟基等,这些基团均是有效的吸附活性位点。

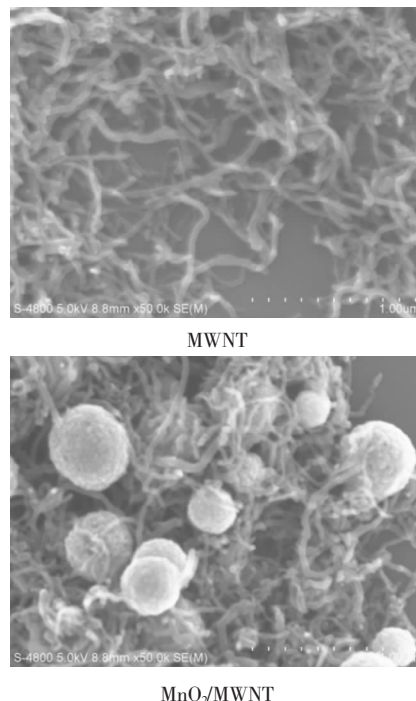


图 1 MWNT 和 MnO_2/MWNT 的扫描电镜图

Figure 1 Scanning electron microscope images of MWNT and MnO_2/MWNT

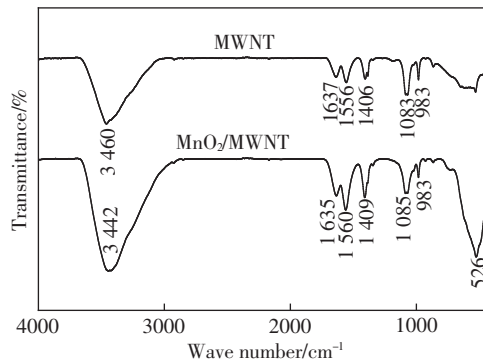


图 2 MWNT 和 MnO_2/MWNT 的傅里叶红外谱图

Figure 2 FTIR transmission spectra of MWNT and MnO_2/MWNT

MnO_2/MWNT 中的 Mn 为 17.2%,说明 MnO_2 已经负载到碳纳米管的表面。两种碳纳米管的表面元素组成、比表面积和总孔体积见表 2。从表中还可以看出,经过处理后, MnO_2/MWNT 比表面积和总孔体积分别由原来的 $131.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $67.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Luo 等^[13]制备 MnO_2 改性的碳纳米管,同样发现负载 MnO_2 后比表面积有所下降。这是因为经过处理后,原来 MWNT 的长度变短,并且由于含氧官能团的引入和 MnO_2 的负载,碳纳米管表面和内部的孔道被占据,从而造成了比表面积和总孔体积下降。

2.2 吸附等温线

四环素和泰乐菌素在 MWNT 和 MnO_2/MWNT 上

表 2 MWNT 和 MnO₂/MWNT 的表面元素组成、比表面积和总孔体积

Table 2 Surface elemental compositions, surface areas and total pore volume for MWNT and MnO₂/MWNT

吸附剂 Adsorbent	表面元素组成 Surface elemental compositions/%			比表面积 Surface area/m ² ·g ⁻¹	总孔体积 Total pore volume/cm ³ ·g ⁻¹
	C	O	Mn		
MWNT	98.16	1.84		131.44	0.67
MnO ₂ /MWNT	45.39	37.40	17.20	67.83	0.33

注:表面元素组成利用 XPS 光电子能谱测定;比表面积利用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算;总孔体积在 $P/P_0=0.99$ 条件下测得。

Note: Surface elemental compositions determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); Surface area measured by N₂ adsorption-Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation; Total pore volume determined at $P/P_0=0.99$.

的吸附等温线见图 3。吸附等温线利用 Freundlich 模型拟合: $q=K_F C_w^n$, 其中 q (mmol·kg⁻¹) 和 C_w (mmol·L⁻¹) 分别表示吸附平衡时吸附质的固相浓度和液相浓度, K_F (mmol¹⁻ⁿ·Lⁿ·kg⁻¹) 表示 Freundlich 模型的吸附系数, n 表示 Freundlich 模型的线性指数。通过 Freundlich 模型拟合的参数见表 3, 由拟合的相关性大小可以看出 Freundlich 模型可以很好地对吸附数据进行拟合。Freundlich 模型的线性指数 n 值都远远小于 1, n 值不超过 0.3, 说明这两种抗生素在处理前后的 MWNT 和 MnO₂/MWNT 上吸附等温线的非线性很强。一般来说, 吸附非线性越强说明吸附质与吸附剂的作用位点分布越具有非均质性, 主要是由于它们之间可能发生特殊吸附作用, 或吸附剂本身具有较广的孔径分布范围。此外, 对于两种抗生素, 其在 MnO₂/MWNT 上的

吸附非线性均低于未处理的 MWNT。可能是因为 MnO₂ 负载到碳纳米管表面后, 堵塞了碳纳米管表面特殊吸附位点或占据吸附剂上的部分孔道, 使得处理后的碳纳米管孔径分布范围变窄, 最终导致吸附剂上的特异性吸附位点变少, 吸附等温线的线性变强^[9]。

由图 3 可知, 对于某一抗生素, 其在 MnO₂/MWNT 上的吸附均强于 MWNT。通过 Freundlich 模型计算的吸附分配系数 (K_d) 值可知, MnO₂/MWNT 对抗生素的吸附提高了 5~8 倍, 且 MnO₂/MWNT 对两种抗生素的吸附 K_d 值都在 10 000 L·kg⁻¹ 以上。该结果比文献报道四环素在活性炭上的吸附 (K_d 值为 1000~10 000 L·kg⁻¹) 强^[8], 活性炭是水处理中常用的吸附剂, 因此, 经过处理的 MnO₂/MWNT 可有望作为活性炭的替代品应用到水处理中。

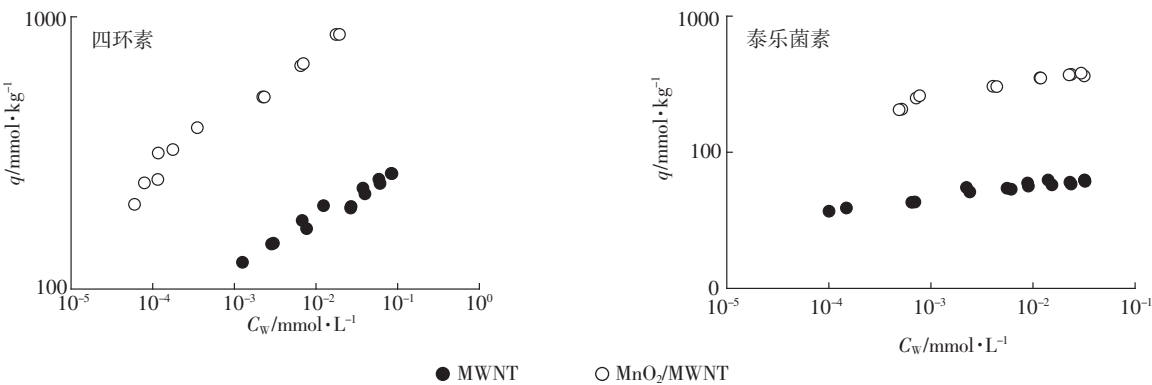


图 3 四环素与泰乐菌素在 MWNT 和 MnO₂/MWNT 上的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherms of tetracycline and tylosin by MWNT and MnO₂/MWNT plotted as solid-phase concentration (q) vs. aqueous-phase concentration (C_w) at adsorption equilibrium on logarithmic scale

表 3 四环素、泰乐菌素在 MWNT 和 MnO₂/MWNT 上吸附的 Freundlich 模型拟合参数

Table 3 Freundlich model parameters K_F and n and adsorption distribution coefficients (K_d) for tetracycline and tylosin adsorption on MWNT and MnO₂/MWNT

吸附质 Adsorbate	吸附剂 Adsorbent	R^2	$K_F/\text{mmol}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{kg}^{-1}$	n	$K_d/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$
四环素 Tetracycline	MWNT	0.97	390±15	0.17±0.01	10 ³ ~10 ⁴
	MnO ₂ /MWNT	0.98	2000±100	0.22±0.01	10 ⁴ ~10 ⁶
泰乐菌素 Tylosin	MWNT	0.94	84±3	0.09±0.01	10 ³ ~10 ⁵
	MnO ₂ /MWNT	0.95	600±30	0.13±0.01	10 ⁴ ~10 ⁵

注: K_F 和 n 值表示为平均值±标准方差。

已有研究表明,四环素和泰乐菌素均含有多种官能团,可与碳纳米管发生特殊吸附作用,以增强它们在碳纳米管上的吸附^[8,20]。在实验 pH 值条件下,四环素和泰乐菌素分别以两性离子和阳离子形态存在。四环素和泰乐菌素上的酮基具有很强的吸电子能力,与其相连的芳香环或不饱和结构可以作为 π 电子受体。因此,两种抗生素都可以与 MnO_2/MWNT 表面高度极化的石墨烯结构(π 电子供体)发生 π - π 电子交互作用。之前也有研究表明硝基芳香族化合物在石墨、黑碳和碳纳米管上的强吸附作用为 π - π 电子交互作用^[5-8]。其次,四环素和泰乐菌素上质子化的氨基可以与 MnO_2/MWNT 石墨烯结构上的富 π 电子区域发生静电作用,形成阳离子- π 键^[8,20]。再次,由于含有氨基官能团,四环素和泰乐菌素可作为路易斯碱与 MnO_2/MWNT 的含氧官能团发生路易斯酸碱对作用^[21]。

2.3 pH 对吸附的影响

pH 对四环素和泰乐菌素在 MnO_2/MWNT 上吸附的影响见图 4。由图可知,四环素和泰乐菌素在 MnO_2/MWNT 上的吸附 K_d 值变化趋势一致,随着 pH 升高,两种抗生素在 MnO_2/MWNT 上的吸附显著下降,分别降低将近 1~2 个数量级。与该实验结果类似,已有研究表明,四环素和泰乐菌素在碳纳米材料上的吸附随着 pH 升高显著下降^[8,21]。该变化趋势可以通过两种抗生素与 MnO_2/MWNT 的相互作用机制来解释。当 $\text{pH} > 3.30$ 时,四环素的烯醇官能团发生去质子化作用;当 $\text{pH} > 7.68$ 时,四环素的另一个烯醇官能团和泰乐菌素的氨基官能团发生去质子化作用;当 $\text{pH} > 9.69$ 时,四环素的氨基官能团发生去质子化作用。因此,该形态的四环素和泰乐菌素作为 π 电子受体化合物的能力减弱,进而减弱了两种抗生素与 MnO_2/MWNT 表面

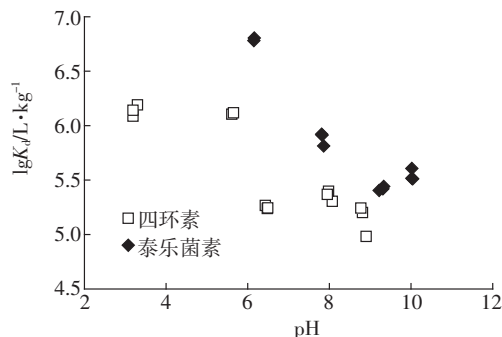


图 4 不同 pH 值对四环素和泰乐菌素在 MnO_2/MWNT 上分配系数($\lg K_d$)的影响

Figure 4 Effect of pH on adsorption coefficients($\lg K_d$) for single-point adsorption of tetracycline and tylosin on MnO_2/MWNT

产生的阳离子- π 键作用和 π - π 电子交互作用,故而造成吸附 K_d 值下降^[8]。同样,随 pH 增加, MnO_2/MWNT 的含氧官能团开始解离,导致其与抗生素之间产生的路易斯酸碱对作用迅速削弱,吸附 K_d 值显著降低^[21]。

2.4 腐植酸对吸附的影响

可溶性腐植酸对四环素和泰乐菌素在 MnO_2/MWNT 上吸附的影响见图 5。由图可知,可溶性腐植酸显著降低了泰乐菌素在 MnO_2/MWNT 上的吸附 K_d 值,约降低了 60%。而对四环素在 MnO_2/MWNT 上的吸附影响很小。在实验 pH 条件下(6.0 ± 0.2),腐植酸大分子由于羧基的解离表面带有负电荷,因此,与碳纳米管表面所带的负电荷产生静电斥力。但是,腐植酸上不同结构的组分可能会与碳纳米管表面通过范德华力、 π - π 电子交互作用和氢键作用产生很强的吸附作用,导致两种腐植酸在碳质材料上具有很强的吸附系数,与抗生素产生竞争吸附^[6,19]。之前已有文献报道腐植酸会抑制芳香有机污染物在多壁碳纳米管

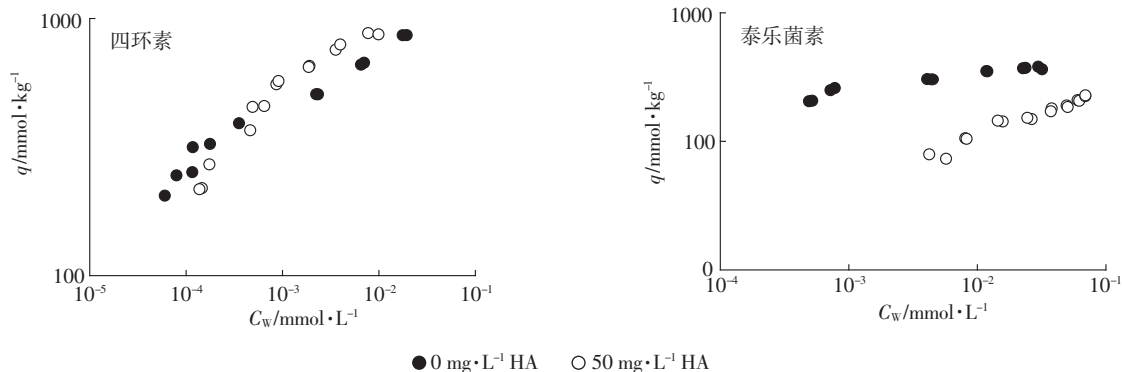


图 5 不同可溶性腐植酸浓度下四环素和泰乐菌素在 MnO_2/MWNT 上的吸附等温线

Figure 5 Adsorption isotherms of tetracycline and tylosin on MnO_2/MWNT under different concentrations of dissolved soil humic acids plotted as solid-phase concentration(q) vs. aqueous-phase concentration(C_w) on logarithmic scale

上的吸附,吸附抑制程度与吸附剂的表面积和微孔率成负相关关系^[6]。

相对于泰乐菌素而言,可溶性腐植酸对 MnO_2/MWNT 吸附四环素的影响较小,可能是因为经过处理后的 MnO_2/MWNT 所形成的孔道较小,其在吸附大分子化合物,如腐植酸和泰乐菌素的过程中发生分子筛效应。而四环素的分子尺寸较小,因此 MnO_2/MWNT 所形成的孔道内的吸附位点同样可有效地吸附四环素。并且四环素比泰乐菌素具有更多的活性官能团,在 MnO_2/MWNT 上的吸附系数也较高,因此,与腐植酸在吸附剂表面竞争吸附位点时,四环素更为有利^[22]。

3 结论

(1)四环素和泰乐菌素在 MnO_2/MWNT 上的吸附非常强,吸附 K_d 值分别为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, MnO_2 负载后显著提高了 MWNT 的吸附性能。

(2)四环素和泰乐菌素在 MnO_2/MWNT 上的强吸附机制可解释为 π - π 电子交互作用、阳离子- π 键作用和路易斯酸碱对作用。

(3)随着 pH 的升高,四环素和泰乐菌素在 MnO_2/MWNT 上的吸附 K_d 值显著下降。可溶性腐植酸降低了泰乐菌素在 MnO_2/MWNT 上的吸附 K_d 值,对四环素的吸附影响很小。

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(7):56-58.
- [2] Pan B, Xing B S. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(24):9005-9013.
- [3] Nowack B, Bucheli T D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(1):5-22.
- [4] Mauter M S, Elimelech M. Environmental applications of carbon-based nanomaterials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(16):5843-5859.
- [5] Chen W, Duan L, Zhu D Q. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(24):8295-8300.
- [6] Chen J Y, Chen W, Zhu D Q. Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: Effects of aqueous solution chemistry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19):7225-7230.
- [7] Chen W, Duan L, Wang L L, et al. Adsorption of hydroxyl- and amino-substituted aromatics to carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18):6862-6868.
- [8] Ji L L, Chen W, Duan L, et al. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7):2322-2327.
- [9] Deng S B, Zhang Q Y, Nie Y, et al. Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 168:138-144.
- [10] Wang F, Yao J, Sun K, et al. Adsorption of dialkyl phthalate esters on carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(18):6985-6991.
- [11] Petersen E J, Pinto R A, Zhang L, et al. Effects of polyethyleneimine-mediated functionalization of multi-walled carbon nanotubes on earthworm bioaccumulation and sorption by soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 45(8):3718-3724.
- [12] Han Z T, Zhang F W, Lin D H, et al. Clay minerals affect the stability of surfactant-facilitated carbon nanotube suspensions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18):6869-6875.
- [13] Luo C, Wei R Y, Guo D, et al. Adsorption behavior of MnO_2 functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 255(1):406-415.
- [14] Wang S G, Gong W X, Liu X W, et al. Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58(1):17-23.
- [15] 曾超, 俞亭超, 王晓卉, 等. 二氧化锰改性多壁碳纳米管吸附水中 Sb(III) [J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2013, 47(11):1951-1957, 1964.
- ZENG Chao, YU Ting-chao, WANG Xiao-hui, et al. Adsorption of Sb(III) in aqueous by MnO_2 -modified carbon nanotubes[J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2013, 47(11):1951-1957, 1964.
- [16] 马杰, 虞琳琳, 金路, 等. 改性碳纳米管原始样品吸附亚甲基蓝的性能研究[J]. *环境化学*, 2012, 31(5):646-652.
- MA Jie, YU Lin-lin, JIN Lu, et al. Adsorption of methylene blue on the modified as-prepared carbon nanotubes[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(5):646-652.
- [17] Vuković G D, Marinković A D, Škapin S D, et al. Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173(3):855-865.
- [18] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(17):3397-3406.
- [19] Ji L L, Chen W, Bi J, et al. Adsorption of tetracycline on single-walled and multi-walled carbon nanotubes as affected via aqueous solution chemistry[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(12):2713-2719.
- [20] Ji L L, Shao Y, Xu Z Y, et al. Adsorption of monoaromatic compounds and pharmaceutical antibiotics on carbon nanotubes activated by KOH etching[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16):6429-6436.
- [21] Ji L L, Chen W, Xu Z Y, et al. Graphenenanosheets and graphite oxide as promising adsorbents for removal of organic contaminants from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(1):191-198.
- [22] Ji L L, Wan Y Q, Zheng S R, et al. Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: Implication for the relative importance of black carbon to soil sorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13):5580-5586.