

王 腾, 路浩源, 张梦飞, 等. 氮-氟掺杂比例对TiO₂/膨润土复合材料吸附土霉素的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(12): 2764–2771.

WANG Teng, LU Hao-yuan, ZHANG Meng-fei, et al. Effect of N-F doping ratio on tetracycline adsorption performance of TiO₂/bentonite composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(12): 2764–2771.

氮-氟掺杂比例对TiO₂/膨润土复合材料 吸附土霉素的影响

王 腾¹, 路浩源¹, 张梦飞¹, 卜帅斌¹, 任 爽¹, 盛 莉^{1,3}, 孟昭福^{1,2*}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 农业农村部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100; 3. 青海大学化工学院, 西宁 810016)

摘 要: 为了探究氮(N)、氟(F)掺杂比例对TiO₂/膨润土复合材料吸附性能的影响, 采用溶胶-凝胶法制备了氮-氟共掺杂TiO₂/膨润土复合材料, 研究了所制备复合材料比表面积(S_{BET})、扫描电镜(Scanning electron microscopy, SEM)和阳离子交换量(Cation exchange capacity, CEC), 分析了不同氮、氟掺杂比例对氮-氟共掺杂型TiO₂/膨润土复合材料吸附水中土霉素的影响。SEM结果证实氮-氟共掺杂TiO₂成功负载于膨润土表面; 随氮掺杂比例增大, 氮掺杂复合材料表面掺杂TiO₂的覆盖程度增大, 氮掺杂TiO₂的粒径由50~100 nm减小到25~50 nm, 氮掺杂复合材料的CEC平均减小36.24%、平均孔径减小1.74%, 比表面积和孔体积增大; 在氮掺杂基础上掺杂氟元素, 由于氟元素对掺杂TiO₂表面的氟化作用及复合材料表面的侵蚀作用, 氮-氟共掺杂复合材料的比表面积、孔径、孔体积和CEC均大于单一氮元素掺杂复合材料。吸附实验结果表明, 与未掺杂复合材料相比, 不同比例氮掺杂均不同程度地降低了复合材料对土霉素的吸附量(平均减少14.30 mmol·kg⁻¹), 但氮掺杂比例为0.5和1时, 氟掺杂可提升复合材料对土霉素的吸附能力, 吸附量分别由37.98 mmol·kg⁻¹和40.90 mmol·kg⁻¹增大到42.95 mmol·kg⁻¹和43.73 mmol·kg⁻¹。研究表明, 氮-氟共掺杂TiO₂/膨润土复合材料对土霉素的高吸附量是由氟掺杂提升了复合材料的负电荷数量、平均孔径及孔体积造成的。

关键词: 掺杂; TiO₂; 膨润土; 土霉素; 吸附

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)12-2764-08 doi:10.11654/jaes.2019-1058

Effect of N-F doping ratio on tetracycline adsorption performance of TiO₂/bentonite composites

WANG Teng¹, LU Hao-yuan¹, ZHANG Meng-fei¹, BU Shuai-bin¹, REN Shuang¹, SHENG Li^{1,3}, MENG Zhao-fu^{1,2*}

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Key Lab of Nutrition and Agro-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yangling 712100, China; 3. College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: To elucidate the effect of doping ratio on adsorption performance of TiO₂/bentonite composites, a series of nitrogen-fluorine co-doped TiO₂/bentonite composites were prepared via the sol-gel method. The prepared composites were characterized by specific surface area (S_{BET}) and cation exchange capacity (CEC) analyses and scanning electron microscopy. The effect of doping ratios of N and F on tetracycline adsorption was investigated through batch experiments. The results showed that N-F co-doped TiO₂ was successfully adhered on the surface of bentonite. With an increase in N doping ratio in the N-doped TiO₂/bentonite composites, the coverage degree of N-doped TiO₂, S_{BET} , and pore volume of the composites increased, while the CEC and average pore width of the composites decreased by 36.24% and 1.74%, respectively. Moreover, the particle size of N-doped TiO₂ decreased from 50~100 nm to 25~50 nm. When TiO₂ was doped with N and F, the S_{BET} , pore width, pore volume, and CEC of the N-F co-doped TiO₂/bentonite composites were higher than those of the N-doped TiO₂/bentonite composites. Compared with the undoped samples, N-doped TiO₂ caused a decrease in tetracycline adsorption (14.30 mmol·

收稿日期: 2019-09-12 录用日期: 2019-10-12

作者简介: 王 腾(1990—), 男, 山西太原人, 博士研究生, 从事环境污染修复研究。E-mail: NWAF_WT1990@126.com

*通信作者: 孟昭福 E-mail: zfmeng@hotmail.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271244)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41271244)

kg⁻¹ on an average); however, N-F co-doped TiO₂ increased terramycin adsorption from 37.98 mmol·kg⁻¹ and 40.90 mmol·kg⁻¹ to 42.95 mmol·kg⁻¹ and 43.73 mmol·kg⁻¹ when the N doping ratio of TiO₂ was 0.5 and 1, respectively. The results demonstrated that the high adsorption of the N-F co-doped TiO₂/bentonite composites to terramycin can be attributed to the increase in negative charge, pore diameter, and pore volume of the composites due to F doping.

Keywords: co-doping; titanium dioxide; bentonite; terramycin; adsorption

土霉素作为四环素类抗生素的一种,具有质优廉价、广谱性的特点,因此在工农业生产中被广泛应用^[1]。然而大多数四环素类抗生素都作为未经分解转化的母体化合物通过畜禽粪便排泄到环境当中,比例高达25%~90%^[2]。研究证实,在部分地区的地表水、地下水甚至饮用水中可检测到微量的抗生素,而环境中低浓度的抗生素,不仅对动植物具有毒性作用^[3],同时还会诱导微生物产生抗生素抗性基因^[4],因此如何安全有效地去除环境中的抗生素备受研究者关注^[5]。

TiO₂作为一种稳定、高效、无毒、成本低和无污染的催化剂,近年来被广泛应用于去除水体环境中的抗生素。但较大的禁带宽度(3.2 eV)使TiO₂只有在紫外光条件下才可发生催化反应,严重限制了TiO₂的实际应用^[6-7]。研究表明,将金属、非金属元素掺杂入TiO₂晶格,可改变TiO₂禁带宽度,提升可见光利用率^[8-9]。其中氮掺杂TiO₂的研究较多,大量研究证实,掺杂氮元素可降低禁带宽度^[10-11],从而提高TiO₂对可见光的利用率^[12]。近年来,Liu等^[13]和Yu等^[14]采用阴离子氟对TiO₂进行掺杂,结果证实氟掺杂可同时增强TiO₂在可见光和紫外光下的光催化活性^[15]。

为了增强TiO₂在水体中的回收利用率,越来越多的研究者将TiO₂等催化剂负载在具有良好吸附性能的载体表面^[16]。膨润土因具有较强的离子交换性、优异的吸附性能和廉价易得的特点^[17-18],而被广泛作为一种高效的光催化剂载体。通过负载或插层的方式将光催化剂与膨润土相结合,利用膨润土较强的吸附性能,使溶液中的污染物快速到达催化剂表面,进而提升光催化效率^[19]。俞向东等^[20]采用有机膨润土负载TiO₂,结果证实,复合材料对土霉素吸附性能显著增强。刘梅等^[21]采用多种方法制备了Cu-Ce-TiO₂/膨润土复合材料,结果表明,复合材料的光催化性能优于TiO₂,可见光下反应90 min,对硝基苯的降解效率达96.3%。可见以膨润土为基质负载掺杂TiO₂可显著提升材料对污染物的去除效率。

吸附是光催化降解的重要前序步骤,对于催化效率和复合材料的吸附性能也尤为重要^[19]。现有文献多以掺杂对复合材料的催化性能影响为主要研究内容,

但有关掺杂对吸附过程影响的报道还较为少见。本文以氮掺杂为基础,共掺杂负价态非金属元素氟制备氮-氟共掺杂TiO₂/膨润土复合催化剂,研究了氮、氟两种元素掺杂比例对复合材料表面结构特征的影响,并以土霉素为目标污染物,探究了氮和氟两种元素的掺杂比例对TiO₂/膨润土复合材料吸附性能的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

钠基膨润土,购于河南信阳同创公司,提纯后使用,基本理化性质为:总碳含量(Total carbon content, TC)4.98 g·kg⁻¹,阳离子交换量(Cation exchange capacity, CEC)100.3 cmol·kg⁻¹。

钛酸丁酯、乙醇、盐酸、氟化氢及尿素等试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂公司(中国上海),土霉素购于阿拉丁试剂公司。

1.2 氮-氟掺杂TiO₂/膨润土复合材料的制备

采用溶胶-凝胶法制备氮-氟掺杂TiO₂/膨润土复合材料。室温下,将28 mL钛酸丁酯缓慢加入到28.5 mL无水乙醇中(溶液A),将一定量的尿素、氟化铵、5.4 mL去离子水和2.5 mL乙酸加入到28.5 mL无水乙醇中(溶液B)。在剧烈搅拌下将溶液B缓慢滴加(约2 mL·min⁻¹)到溶液A中,滴加完成后,将1 g钠基膨润土加入到A和B的混合溶液中,搅拌混合物直至形成凝胶。待溶液形成凝胶后在室温下陈化12 h,然后在80 ℃下干燥24 h,再在空气氛围下500 ℃煅烧3 h(升温速率为5 ℃·min⁻¹)。最后对煅烧后的样品研磨和筛分,实验中使用小于200目的细粉末。制备的氮-氟TiO₂/膨润土复合材料简写为BD-TiO₂(N_xF_x),其中B代表膨润土(Bentonite),D代表掺杂处理(Doped),括号内为氮和氟两种元素与钛的摩尔比,例如BD-TiO₂(N1F0.01)表示氮与氟的掺杂摩尔比为1和0.01,具体掺杂比例见表1。

1.3 氮-氟掺杂TiO₂/膨润土材料的表征

比表面积采用V-Sorb2800P比表面积及孔径分析仪,多点BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法测定;样品形貌分析采用日本日立公司S-4800型扫描式电

表1 氮-氟掺杂TiO₂/膨润土复合材料掺杂比例
Table 1 doping ratio of N-F doping TiO₂/ bentonite composites

元素 Elements	B-TiO ₂	BD-TiO ₂ (N0.5)	BD-TiO ₂ (N1)	BD-TiO ₂ (N2)	BD-TiO ₂ (N0.5F0.01)	BD-TiO ₂ (N0.5F0.05)	BD-TiO ₂ (N1F0.01)	BD-TiO ₂ (N1F0.05)	BD-TiO ₂ (N2F0.01)	BD-TiO ₂ (N2F0.05)
N	0	0.5	1	2	0.5	0.5	1	1	2	2
F	0	0	0	0	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05

注:表中数字表示氮、氟两种元素与Ti元素的摩尔质量比。
Note: The figures in the table represent the molar ratio of N and F elements to Ti elements.

子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)进行;阳离子交换量(Cation exchange capacity, CEC)的测定采用乙酸钠-火焰光度法^[22]。

1.4 吸附实验

1.4.1 吸附动力学实验

动力学实验采用批量平衡法在避光条件下进行,土霉素浓度设为300 mg·L⁻¹,背景离子为0.1 mol·L⁻¹KNO₃,温度为25℃,pH为7,取样时间为0、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80 min,到达设定时间后,取上清液测定上清液中土霉素的平衡浓度,测定方法同等温吸附实验。

1.4.2 等温吸附实验

等温吸附实验采用批量平衡法进行,以TiO₂作为对照组,每个处理设两个重复。土霉素设0、15、30、60、90、120、150、300 mg·L⁻¹8个浓度,均含一定浓度KNO₃作为背景离子,在温度为25℃、pH为7、离子强度为0.1 mol·L⁻¹条件下进行,平衡时间为1 h(由动力学实验结果确定),吸附实验全程在避光条件下完成,土霉素溶液均在实验前1 h配制并调节pH,避光冷藏保存。

准确称取0.1 g样品加入到8只50 mL聚四氟乙烯离心管中,并加入20 mL上述不同浓度的土霉素溶液,盖紧盖子,使用封口胶密封,25℃和150 r·min⁻¹条件下避光恒温振荡1 h,然后4800 r·min⁻¹离心15 min,测定上清液中土霉素的平衡浓度,用差减法计算材料对土霉素的吸附量。土霉素的含量采用SP-2100型UV-VIS分光光度计在275 nm下测定。

1.5 数据处理

样品对土霉素的平衡吸附量按下列公式进行计算:

$$q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

式中:c₀为初始浓度,mmol·L⁻¹;c_e为平衡浓度,mmol·L⁻¹;V为溶液体积,L;m为样品质量,kg;q为平衡吸附量,mmol·kg⁻¹。

采用Langmuir模型拟合BD-TiO₂复合材料对土霉素的吸附等温线:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$$

式中:q_e为土霉素的平衡吸附量,mmol·kg⁻¹;C_e为液相中土霉素的平衡浓度,mmol·L⁻¹;q_m为单位质量吸附剂的理论最大吸附量,mmol·kg⁻¹;K_L为Langmuir模型常数。模型拟合通过逐步逼近的方法,采用CurveExpert 1.4拟合软件进行非线性拟合。

2 结果与分析

2.1 BD-TiO₂复合材料的表征

2.1.1 SEM

氮-氟掺杂TiO₂/膨润土复合材料的SEM图见图1,由图1(a)可知,未掺杂的TiO₂/膨润土复合材料(B-TiO₂)呈层状结构,表面及层间的TiO₂为颗粒状,直径约为50~100 nm;随着氮掺杂比例的增大,复合材料表面的TiO₂覆盖程度逐渐增大,与B-TiO₂相比,TiO₂颗粒直径减小,BD-TiO₂(N0.5)、BD-TiO₂(N1)和BD-TiO₂(N2)的粒径分别为40~60 nm(图1b)、20~50 nm(图1c)和小于25 nm(图1d),表面均出现由掺杂TiO₂堆积而成的孔洞结构。

氟掺杂进一步改变了复合材料的表面结构,与BD-TiO₂(N1)相比,BD-TiO₂(N1F0.01)样品(图1e)表面覆盖的TiO₂颗粒的团聚程度增大,覆盖程度降低,暴露出的膨润土层状结构明显,膨润土边缘发生卷曲,表面出现直径较大的孔洞结构;而增加氟掺杂比例,BD-TiO₂(N1F0.05)样品(图1f)表面的掺杂TiO₂颗粒直径更小(20~40 nm),颗粒分布均匀,无明显团聚现象,暴露出的膨润土结构更加松散卷曲。

2.1.2 比表面积及孔径

图2为BD-TiO₂(N_xF_x)复合材料的N₂吸附等温线,孔径数据见表2。所测定的BD-TiO₂(N_xF_x)样品均显示出IV型介孔线性等温线和H2型滞后环(图2a),表明所制备的掺杂TiO₂/膨润土复合材料的孔径分布相对均匀,但孔隙结构复杂,复合材料的孔隙可能是由球形颗粒堆积而成的间隙孔^[23]。图2b为复合材料孔径分布结果,从图中可以看出,氮掺杂样品孔

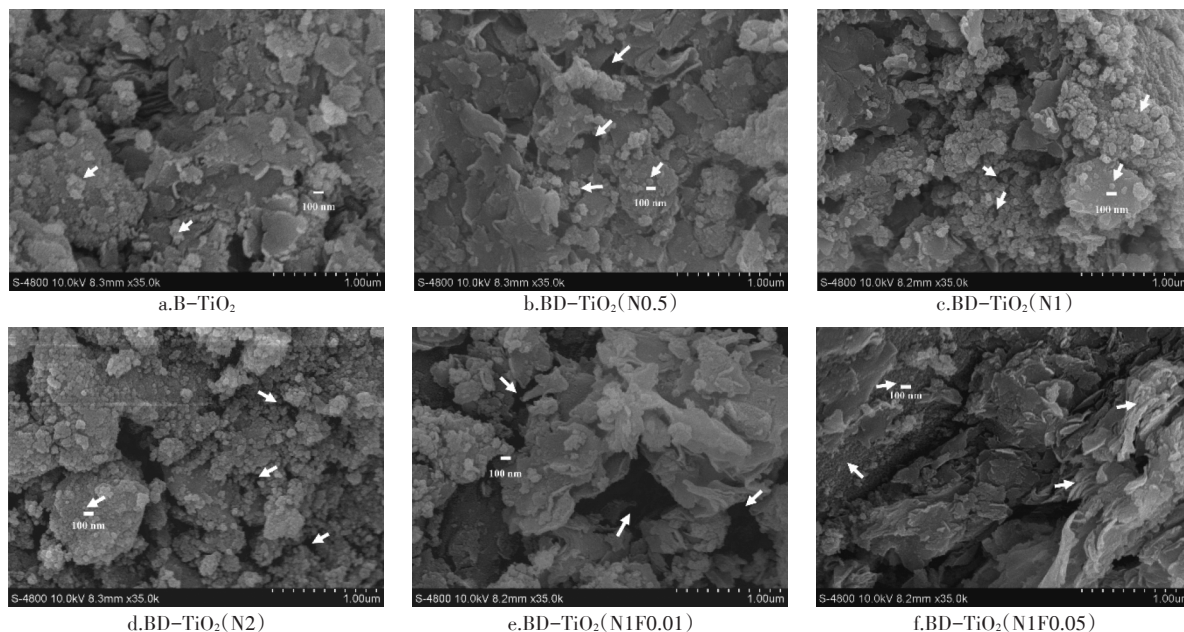
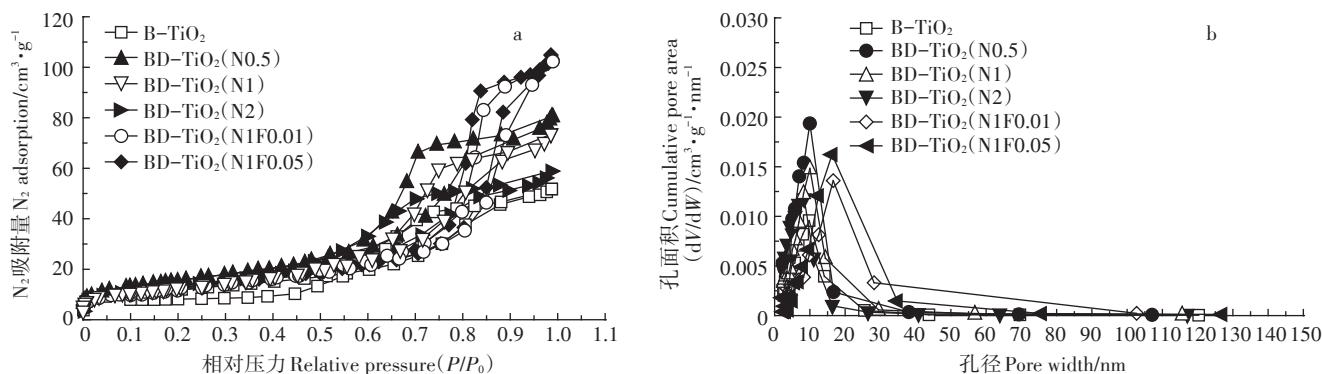


图1 复合材料SEM图片

Figure 1 SEM image of composites

图2 B-TiO₂和BD-TiO₂(N_xF_x)样品的N₂吸附等温线及孔径分布Figure 2 N₂ adsorption isotherm and pore diameter distribution of B-TiO₂ and BD-TiO₂(N_xF_x) samples

径主要集中在10 nm左右,随着氮掺杂比例的增大,复合材料孔径先增大后减小,氮掺杂比例为1时,BD-TiO₂(N1)的孔径(8.93 nm)大于未掺杂样品B-TiO₂(8.23 nm),这与SEM中观察到的形貌变化相符。随着氮掺杂比例继续增大,复合材料表面氮掺杂TiO₂粒径减小,覆盖程度增大,堆积而成的间隙孔孔径增大,但当氮掺杂比例为2时,TiO₂几乎将膨润土表面完全覆盖,堆积孔被填充或堵塞,造成孔径和孔体积减小。而与B-TiO₂及氮掺杂样品相比,氮-氟共掺杂样品孔径分布范围更广,表面开始出现直径20~30 nm孔洞,BD-TiO₂(N1F0.01)和BD-TiO₂(N1F0.05)的平均孔径分别为12.55 nm和14.51 nm,与BD-TiO₂(N1)相比分别增大40.54%和62.49%,表明氟掺杂可显著增大复合材料表面的孔径和孔体积,且孔径随氟

掺杂比例增大而增大。

供试样品CEC、比表面积测定结果见表2。CEC测定结果表明,与B-TiO₂相比,氮掺杂会造成复合材料CEC降低,随着氮掺杂比例的增大,CEC表现出先降低后升高的趋势,当氮掺杂比例为1时,CEC达到最小值,与B-TiO₂相比降低47.97%;对于BD-TiO₂(N1F0.01)和BD-TiO₂(N1F0.05),CEC含量随氟掺杂比例的增大而增大,与BD-TiO₂(N1)相比分别增大24.62%和43.56%,但仍小于B-TiO₂。可见单一氮掺杂会降低复合材料表面负电荷数量,而在氮掺杂的基础上,掺杂氟元素,复合材料表面负电荷数量会显著提升。

由比表面积结果可知,对于单一氮掺杂样品,复合材料的比表面积随氮掺杂比例的增大而增大,表现

表2 B-TiO₂及BD-TiO₂(N_xF_x)复合材料的CEC及比表面积
Table 2 CEC and specific surfaces area of B-TiO₂ and BD-TiO₂(N_xF_x) samples

处理 Treatment	CEC	比表面积	孔径	孔体积
	Cation exchange capacity/cmol·kg ⁻¹	Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	Pore width/nm	Pore volume/cm ³ ·g ⁻¹
B-TiO ₂	45.97	47.49	8.23	0.08
BD-TiO ₂ (N0.5)	36.94	46.02	8.10	0.13
BD-TiO ₂ (N1)	23.92	46.33	8.93	0.12
BD-TiO ₂ (N2)	27.07	48.06	7.23	0.09
BD-TiO ₂ (N1F0.01)	29.81	46.87	12.55	0.16
BD-TiO ₂ (N1F0.05)	34.34	47.15	14.51	0.16

为BD-TiO₂(N0.5)<BD-TiO₂(N1)<BD-TiO₂(N2)。随着氮掺杂比例的增大,复合材料表面氮掺杂TiO₂粒径逐渐减小,覆盖程度逐渐增大,导致复合材料比表面积逐渐增大。对于氮-氟共掺杂样品,与BD-TiO₂(N1)相比,BD-TiO₂(N1F0.01)与BD-TiO₂(N1F0.05)的比表面积进一步增加,分别增大1.17%和1.77%。

2.2 对水中土霉素的吸附动力学及等温吸附实验

不同掺杂比例BD-TiO₂对土霉素的吸附动力学及等温吸附实验结果如图3所示。由吸附动力学实验结果(图3a)可知,TiO₂及复合材料对土霉素的吸附均在40 min后达到平衡,因此后续等温吸附实验时间均设置为1 h。由Langmuir模型拟合的吸附参数见表3。供试样品对土霉素吸附等温线的拟合均达到极显著相关,说明Langmuir模型适于描述供试样品对土霉素的吸附特征。

图3b为单一氮掺杂样品对土霉素的吸附结果,从图中可以看出,未掺杂及氮掺杂复合材料对土霉素的吸附量均大于TiO₂,单一氮掺杂样品对土霉素的吸附量均小于B-TiO₂(44.80 mmol·kg⁻¹),随着氮掺杂比例增大,氮掺杂复合材料的土霉素吸附量表现为先增大后减小的趋势,BD-TiO₂(N1)样品吸附量最大,为40.90 mmol·kg⁻¹。当氮掺杂比例为0.5时(图3c),随着氟掺杂比例的增大,氮-氟共掺杂复合材料对土霉素的吸附量逐渐增大,与BD-TiO₂(N0.5)样品相比分别增大1.22 mmol·kg⁻¹和4.97 mmol·kg⁻¹,但仍小于B-TiO₂;当氮掺杂比例为1时(图3d),氟掺杂对土霉素吸附量的提升作用较小,与BD-TiO₂(N1)样品相比,BD-TiO₂(N1F0.01)与BD-TiO₂(N1F0.05)样品对土霉素吸附量分别增大0.65、2.83 mmol·kg⁻¹。所有氟掺杂样品中,BD-TiO₂(N1F0.05)样品对土霉素吸附量最大,达43.73 mmol·kg⁻¹;而氮掺杂比例为2时,与BD-TiO₂(N2)样品相比,BD-TiO₂(N2F0.01)与BD-TiO₂(N2F0.05)样品对土霉素吸附量基本无明显变化。可

见,随着氮掺杂比例逐渐增大,氟掺杂对氮-氟共存掺杂膨润土复合材料的提升比例逐渐减小。

从表3拟合参数可以看出,所有掺杂复合材料的最大吸附量 q_m 均小于未掺杂样品(B-TiO₂);氮掺杂复合材料的 q_m 随着氮掺杂比例的增大,表现为先增大后减小;氮-氟共掺杂复合材料 q_m 变化规律与图3b至图3d各供试样品土霉素吸附等温线变化趋势相同,证实复合材料对土霉素的吸附量大小顺序的可靠性。从吸附强度角度看,单一氮掺杂样品对土霉素的吸附强度(亲和力)参数 K_L 随着氮掺杂比例增大而减小,说明土霉素与氮掺杂复合材料之间的吸附作用力减弱,亲和力下降;对于氮-氟共掺杂复合材料,在氟掺杂比例为0.05时,共掺杂复合材料亲和力显著增大,证实氟掺杂有利于土霉素的吸附。

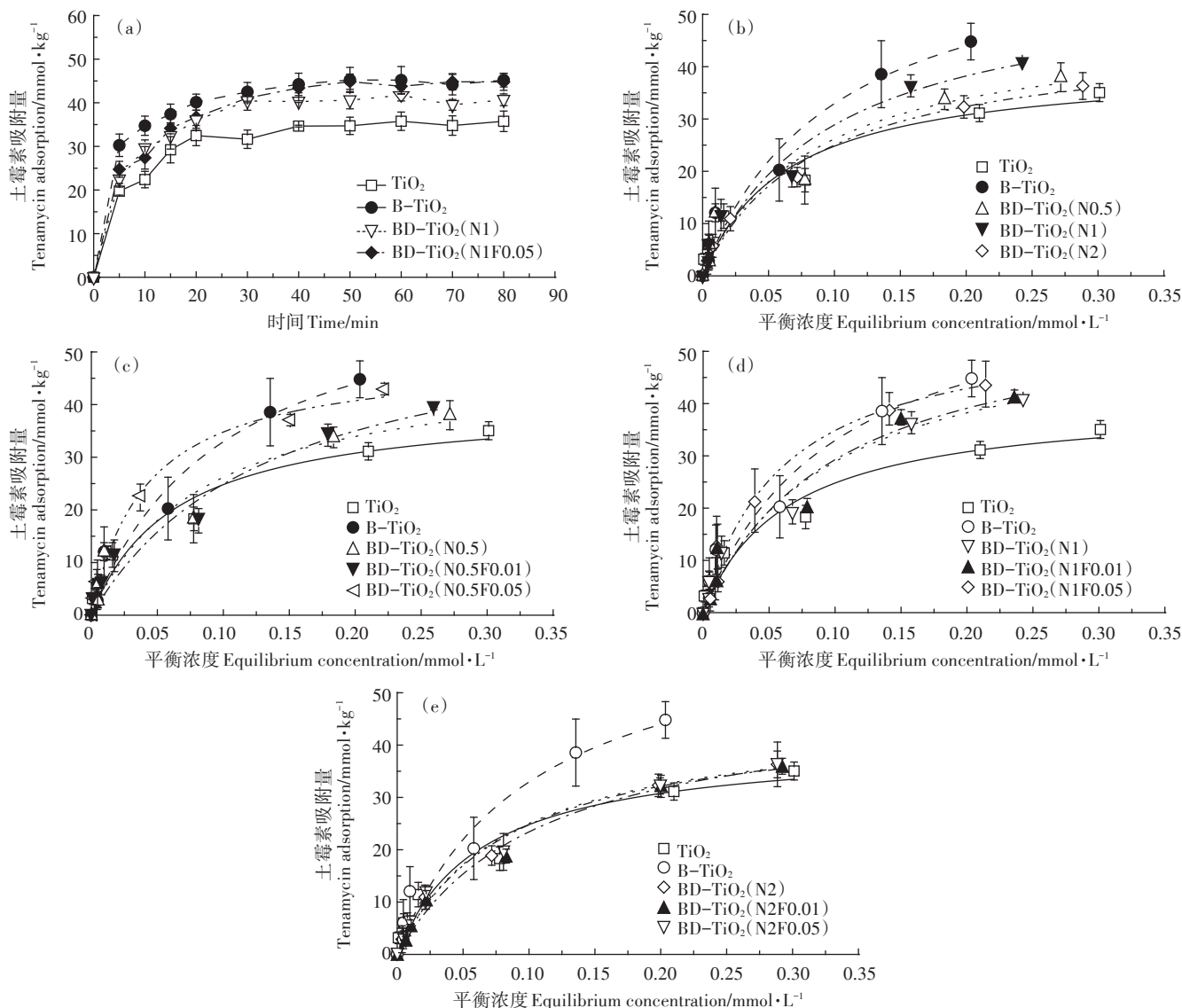
3 讨论

由图3可知,土霉素在氮-氟掺杂TiO₂/膨润土复

表3 BD-TiO₂(N_xF_x)吸附土霉素的Langmuir模型拟合参数
Table 3 Parameters of the Langmuir model for BD-TiO₂(N_xF_x) adsorption of terramycin

处理 Treatment	K_L	q_m	R^2
B-TiO ₂	9.96	66.01	0.958 3**
BD-TiO ₂ (N0.5)	11.89	48.21	0.923 6**
BD-TiO ₂ (N1)	10.43	56.56	0.960 9**
BD-TiO ₂ (N2)	10.63	45.98	0.987 4**
BD-TiO ₂ (N0.5F0.01)	7.31	58.95	0.960 5**
BD-TiO ₂ (N0.5F0.05)	24.23	49.14	0.992 5**
BD-TiO ₂ (N1F0.01)	9.88	58.91	0.939 5**
BD-TiO ₂ (N1F0.05)	16.65	55.76	0.978 7**
BD-TiO ₂ (N2F0.01)	9.14	49.05	0.988 3**
BD-TiO ₂ (N2F0.05)	11.81	45.76	0.984 2**

注:*表示相关性在0.05水平显著,**表示相关性在0.01水平显著。下同。
Note: * means significant correlation at 0.05 level, ** means significant correlation at 0.01 level. The same below.



t 为 25 °C, pH 为 7, (a) 吸附动力学结果; (b) 等温吸附实验结果; 氮掺杂比例影响; (c~e) 不同氮掺杂比例为基础掺杂氟元素的影响
 t 25 °C, pH 7, (a) The results of adsorption kinetics; (b) The results of adsorption isotherm; effect of N doping ratio;
 (c~e) Effect of F doping ratio based on different N doping ratio

图3 BD-TiO₂ 吸附土霉素的吸附动力学及等温吸附实验结果

Figure 3 The results of adsorption kinetics and adsorption isotherm experiment

合材料上的吸附等温线呈非线性,这与鲍艳宇等^[1]对褐土和红壤的研究结果相似,Langmuir模型适于描述供试样品对土霉素的吸附特征,证实土霉素在复合材料表面的吸附为单层吸附^[1,20]。作为四环素类抗生素的一种,土霉素也是一种两性分子,且具有多个电离官能团,土霉素的3个pK_a值分别为3.27、7.32和9.11,因此当pH<3.27时,土霉素分子以阳离子形式OTC⁺存在^[24],3.27<pH<7.32时,为两性或中性OTC[±]/OTC⁰形式存在^[25],pH>7.32时,则为阴离子形式OTC⁻存在^[26]。在吸附实验设定的pH范围内(pH=7),土霉素分子形式为两性或中性,因此溶液中的土霉素主要通过疏水

作用和氢键作用与复合材料相结合,电性引力作用较弱^[24]。

从相关性分析结果可知(表4),氮掺杂比例与复合材料CEC呈负相关,而氟掺杂比例与复合材料的孔径和孔体积均为正相关,且相关性均达到显著水平($P<0.05$)。此外,复合材料对土霉素的吸附量与CEC、孔径正相关,虽未达到显著水平,但相关系数相对较大,表明复合材料对土霉素吸附量的变化主要受CEC和孔径的影响。

对于单一氮掺杂复合材料,有研究证实,氮元素掺杂方式为进入TiO₂晶格,取代O原子,形成Ti-N-O

或N-Ti-O键^[27],造成TiO₂表面含氧官能团(如-OH)数量减少^[15]。复合材料CEC减小,土霉素与复合材料表面的电性引力作用减弱,导致单一氮掺杂复合材料对土霉素的吸附量降低;同时,氮掺杂会抑制TiO₂晶格生长^[27],因此随着氮掺杂比例的增大,复合材料表面负载的单一氮掺杂TiO₂的粒径逐渐减小,覆盖程度逐渐增大,造成复合材料比表面积增大,表面亲水性增强^[17]。复合材料对土霉素的吸附强度(亲和力)参数K_L随氮掺杂比例增大而减小,而随着覆盖程度的逐渐增大,氮掺杂复合材料表面的堆积孔被填充或堵塞,平均孔径减小,造成孔内吸附土霉素分子数量减少。

与氮元素不同,氟元素主要是通过TiO₂表面形成TiOF₂而进行掺杂^[28]。对于N-F共掺杂TiO₂/膨润土复合材料,TiO₂表面氟化和氟氧化物的形成显著增加了复合材料表面含氧官能团的数量及负电荷数量,同时由于氟元素的强电负性,增强了复合材料与土霉素之间的氢键作用;此外,由于氟元素对复合材料的侵蚀作用^[29],造成了一部分膨润土的层状结构暴露,增大了氮氟共掺杂复合材料的孔径及孔体积,使得土霉素分子更容易进入复合材料的孔洞结构与吸附位点相结合,从而增大复合材料对土霉素的吸附量,这是氟掺杂提升复合材料对土霉素吸附量的主要原因。但氟掺杂的增强作用会随着氮掺杂比例的增大而逐渐减小,这主要是由于随着氮掺杂比例增大,复合材料表面官能团与土霉素之间的氢键作用和电性引力作用逐渐减弱,虽然氟掺杂的氟化和侵蚀作用会增加一部分负电荷位点及含氧官能团数量,并且增大了平均孔径和孔体积,但由于在pH=7时,土霉素为两性或中性分子,电性引力作用较弱,此时土霉素与复合材料表面含氧官能团之间的氢键作用为主要结合方式,而且随着氮掺杂比例增大,N-F共掺杂TiO₂的粒径逐

渐减小,氟掺杂对氮-氟共掺杂TiO₂表面的氟化作用受到限制,因此氟掺杂对土霉素吸附量的提升作用逐渐减弱。综上所述,氮掺杂后复合材料对土霉素的吸附量降低,主要是由电性引力和氢键作用位点减少及平均孔径减小造成的,而在氮掺杂基础上掺杂氟可提升复合材料表面负电荷数量、增大平均孔径及孔体积,显著增强氮-氟共掺杂复合材料对土霉素的吸附量。

4 结论

(1)氮-氟共掺杂TiO₂/膨润土复合材料,氮元素掺杂造成复合材料CEC降低、比表面积增大、平均孔径和孔体积减小;而氟元素掺杂后,复合材料CEC、比表面积、孔径和孔体积均增大。

(2)氮元素掺杂抑制了复合材料对土霉素的吸附能力,当氮元素掺杂比例为0.5和1时,掺入氟元素可提升复合材料对土霉素的吸附量,吸附量最大的为BD-TiO₂(N1F0.05)样品。氟元素掺杂对土霉素吸附量的提升作用随氮元素掺杂比例增大而减弱。

(3)相关性分析结果表明,氮元素掺杂后,氮元素掺杂TiO₂/膨润土复合材料对土霉素的吸附量降低,主要原因为CEC减小,而氟元素掺杂后复合材料对土霉素的吸附量升高,主要是由于氟元素增大了氮-氟共掺杂复合材料的平均孔径及孔体积。

参考文献:

[1] 鲍艳宇,周启星,张浩. 阳离子类型对土霉素在2种土壤中吸附-解吸影响[J]. 环境科学, 2009, 30(2):551-556.
BAO Yan-yu, ZHOU Qi-xing, ZHANG Hao. Influences of cation species on adsorption and desorption of oxytetracycline in two typical soils of China[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(2):551-556.
[2] Jjemba P K. The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: A review[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2002, 93(1/2/3):267-

表4 相关性分析
Table 4 Correlation analysis of determination results

	CEC Cation exchange capacity	比表面积 Specific surface area	孔径 Pore width	孔体积 Pore volume	吸附量 Adsorption	氮掺杂比 N doping ratio	氟掺杂比 F doping ratio
CEC Cation exchange capacity	1	0.029	-0.029	-0.116	0.543	-0.820*	0.034
比表面积 Specific surface area		1	-0.200	-0.464	0.143	0.334	0.034
孔径 Pore width			1	0.696	0.657	-0.030	0.845*
孔体积 Pore volume				1	0.058	0.216	0.823*
吸附量 Adsorption					1	-0.577	0.439
氮掺杂比 N doping ratio						1	0.216
氟掺杂比 F doping ratio							1

- 278.
- [3] Huang H, Chen Y, Zheng X, et al. Distribution of tetracycline resistance genes in anaerobic treatment of waste sludge; The role of pH in regulating tetracycline resistant bacteria and horizontal gene transfer[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218:1284–1289.
- [4] Lv G, Li Z, Elliott L, et al. Impact of tetracycline-clay interactions on bacterial growth[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 370:91–97.
- [5] Ahmadi M, Ramezani Motlagh H, Jaafarzadeh N, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 186:55–63.
- [6] 石建稳, 陈少华, 王淑梅, 等. 多种光源下氮掺杂TiO₂光催化降解染料废水的研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(9):50–53.
SHI Jian-wen, CHEN Shao-hua, WANG Shu-mei, et al. Investigation on the photocatalytic degradation of dyeing wastewater by using N-doped titania under various illuminanys[J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(9):50–53.
- [7] 王菲凤, 李丽丽, 吴春山, 等. Mn掺杂TiO₂纳米材料的制备及可见光催化降解水中腐植酸[J]. 环境工程学报, 2017, 11(8):4594–4600.
WANG Fei-feng, LI Li-li, WU Chun-shan, et al. Preparation of Mn doped TiO₂ nanomaterials and their visible-light photocatalytic performance for degradation of humic acid[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(8):4594–4600.
- [8] Ghosh P, Chelli V R, Giri A S, et al. Steroid glycosides as potential analytes for Cu-doping on TiO₂ for photocatalytic water treatment[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, 37(6):1973–1981.
- [9] Amreetha S, Sivasubramanian D, Gandhiraj V, et al. Tunable nanosecond and femtosecond nonlinear optical properties of C–N–S doped TiO₂ nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121:24192–24205.
- [10] Jing Z, Rongrong M, Xuejiang W, et al. Photocatalytic enhancement of floating photocatalyst: Layer-by-layer hybrid carbonized chitosan and Fe–N–codoped TiO₂ on fly ash cenospheres[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391:236–250.
- [11] Mohajeri A, Dashti N L. Molecular adsorption of hydrogen peroxide on N and Fe-doped titania nanoclusters[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 407:121–129.
- [12] Yan X, Xue C, Yang B, et al. Novel three-dimensionally ordered macroporous Fe³⁺-doped TiO₂ photocatalysts for H₂ production and degradation applications[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 394:248–257.
- [13] Liu D, Tian R, Wang J, et al. Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using F doped TiO₂ photoelectrode under visible light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2017, 185:574–581.
- [14] Yu W, Liu X, Pan L, et al. Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO₂[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 319:107–112.
- [15] Li D, Ohashi N, Hishita S, et al. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N–F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(11):3293–3302.
- [16] Fathi-Achachlouei B, Zahedi Y. Fabrication and characterization of CMC-based nanocomposites reinforced with sodium montmorillonite and TiO₂ nanomaterials[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 199:415–425.
- [17] Yao Z, Qin J, Chen H, et al. One-pot approach for synthesis of N-doped TiO₂/ZnFe₂O₄ hybrid as an efficient photocatalyst for degradation of aqueous organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 291:28–37.
- [18] Man X, Wu R, Lv H, et al. Synthesis of a montmorillonite-supported titania nanocomposite with grafted cellulose as a template and its application in photocatalytic degradation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(41):42627–42633.
- [19] Đukić A B, Kumrić K R, Vukelić N S, et al. Simultaneous removal of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ from highly acidic solutions using mechanochemically synthesized montmorillonite-kaolinite/TiO₂ composite[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 103:20–27.
- [20] 俞向东, 周跃菊, 杨盛春. 有机膨润土负载纳米TiO₂的制备及其对盐酸土霉素的吸附能力[J]. 环境工程学报, 2017, 11(9):5035–5040.
YU Xiang-dong, ZHOU Yue-ju, YANG Sheng-chun. Preparation and adsorption capacity of oxytetracycline hydrochloride by nano titania loaded organic bentonite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(9):5035–5040.
- [21] 刘 梅, 王 丽, 张志恒, 等. Cu–Ce–TiO₂/膨润土光催化降解硝基苯废水性能研究[J]. 应用化工, 2017, 46(7):1243–1246.
LIU Mei, WANG Li, ZHANG Zhi-heng, et al. Photocatalytic degradation nitrobenzene wastewater by Cu–Ce–TiO₂/bentonite[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(7):1243–1246.
- [22] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000:22–28.
LU Ru-kun. Soil agro-chemical analysis method[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000:22–28.
- [23] Freeman J J, Gimblett F G R, Sing K S W. Studies of activated charcoal cloth. V. Modification of pore structure by impregnation with certain transition metal salts and oxo-complexes[J]. *Carbon*, 1989, 27(1):85–93.
- [24] Liu Y, Tan N, Wang B, et al. Stepwise adsorption-oxidation removal of oxytetracycline by ZnO–CNTs–Fe₃O₄ from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej.2019.121963.
- [25] 李兆君, 齐端玮, 龙 健, 等. 土壤粒度对土霉素在黑土和红壤上吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(12):2357–2362.
LI Zhao-jun, QI Duan-wei, LONG Jian, et al. Influence of particle size on the adsorption of oxytetracycline on black soil and red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(12):2357–2362.
- [26] Wang Z, Yang X, Qin T, et al. Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution by a novel magnetic clay-biochar composite using natural attapulgite and cauliflower leaves[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(8):7463–7475.
- [27] Tang X, Wang Z, Wang Y. Visible active N-doped TiO₂/reduced graphene oxide for the degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 691:408–414.
- [28] Yu J, Liu Z, Zhang H, et al. Synergistic effect of N- and F-codoping on the structure and photocatalytic performance of TiO₂[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 28(2):148–156.
- [29] Liu J, Liu J, Shi F, et al. F/W co-doped TiO₂–SiO₂ composite aerogels with improved visible light-driven photocatalytic activity[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 275:8–15.