

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.01.001

## 中空硅球优化制备及吸附红霉素性能研究

欧红香<sup>1,2</sup>, 张嘉陆<sup>1</sup>, 余沛霖<sup>1</sup>, 陈光浩<sup>1</sup>, 郑旭东<sup>1</sup>, 丁建宁<sup>1,2</sup>

(1.常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州 213164;2.江苏大学 机械工程学院,江苏 镇江 212013)

**摘要:**利用纳米 SiO<sub>2</sub> 稳定的皮克林乳液聚合法制备了中空 SiO<sub>2</sub> 微球(HSM)并用于溶液中红霉素的吸附分离。通过正交实验探究制备过程中 SiO<sub>2</sub> 用量、搅拌速度、干燥方式和聚合时间对 HSM 吸附能力的影响;考察了最优条件下制备的 HSM 的投加量,溶液 pH、温度、吸附时间对吸附红霉素性能的影响。结果表明:SiO<sub>2</sub> 用量 0.35 g、冷冻干燥、转速 5 000 r/min 下聚合 24 h,HSM 有最佳吸附量。HSM 投加量为 1.0 g · L<sup>-1</sup>、溶液初始 pH=8.0,35℃ 下吸附 24 h,吸附量可达 45.05 mg · g<sup>-1</sup>。HSM 的等温吸附数据用 Langmuir 模型拟合更好,以单层吸附为主;准一级动力学模型对吸附动力学实验结果具有更高的相关系数。

**关键词:**皮克林乳液;红霉素;吸附;二氧化硅;正交实验

中图分类号:X 506,X 703

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)01-0001-07

## Optimal Preparation of Hollow Silica Microsphere and Its Adsorption Performance on Erythromycin

OU Hongxiang<sup>1,2</sup>, ZHANG Jialu<sup>1</sup>, YU Peilin<sup>1</sup>, CHEN Guanghao<sup>1</sup>, ZHENG Xudong<sup>1</sup>, DING Jianning<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Hollow silica microspheres (HSM) were prepared by Pickering emulsion polymerization with nano-SiO<sub>2</sub> particles as stabilizer, and were used for the adsorption and separation of erythromycin in solution. The effects of the amount of SiO<sub>2</sub>, the stirring speed, the drying method and the polymerization time on adsorption capacity of HSM during the preparation process were investigated by orthogonal experiments. The effects of the dosage of HSM, solution pH, temperature and adsorption time on the adsorption capacity of HSM were investigated. The results showed that HSM obtained the best adsorption capacity under the following preparing conditions: the amount of SiO<sub>2</sub> 0.35 g, 5 000 r/min, polymerizing 24 h and freeze-dried method. Under the following adsorbing conditions: dosage of HSM 1.0 g · L<sup>-1</sup>, solution initial pH 8.0, and at 35 °C adsorbing 24 h, the adsorption amount of HSM

收稿日期:2018-09-18。

基金项目:国家自然科学基金项目(21306013);江苏省博士后基金项目(1501024A);国家自然科学基金项目(21477050)。

作者简介:欧红香(1976—),女,湖南宜章人,博士,教授。E-mail: ouhongxiang@cczu.edu.cn

引用本文:欧红香,张嘉陆,余沛霖,等. 中空硅球优化制备及吸附红霉素性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2019,31(1):1-7.

reached  $45.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . The isothermal adsorption data of HSM were better fitted by Langmuir model, indicating that it's dominated by monolayer adsorption. The pseudo-first-order kinetic model obtained better correlation coefficient for the adsorption kinetics data.

**Key words:** pickering emulsion; erythromycin; adsorption; silica; orthogonal experiment

从人类发现青霉素后,抗生素便成为了化学和医药领域研究的重点。随着抗生素在医疗、畜牧等行业的大量使用,以排泄物等形式进入环境量日增,对生态系统和人类健康产生严重危害。红霉素作为一种常用的大环内酯类抗生素主要对革兰氏阳性细菌具有抗菌性<sup>[1-2]</sup>,近年来广泛用于临床及农业生产。目前溶液中抗生素的处理方式主要有:气浮法<sup>[3]</sup>、吸附法<sup>[4]</sup>、膜技术和活性污泥法<sup>[5]</sup>等。其中吸附法因成本低、效率高、易操作等优点而受到广泛应用<sup>[6]</sup>。

纳米  $\text{SiO}_2$  具有尺寸小、比表面积大等优点,是常用的一种吸附材料<sup>[7]</sup>,但纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒在溶液中难以回收<sup>[8]</sup>,因此开发纳米  $\text{SiO}_2$  负载型吸附剂成为研究热点之一。中空核壳结构以其独有的特点在化学、材料等领域备受研究人员关注<sup>[9]</sup>,Pickering 乳液聚合制备中空核壳材料<sup>[10]</sup>具有低毒、高机械强度、尺寸可控和系统稳定等优点<sup>[11-12]</sup>。Guan 等<sup>[13]</sup>报道利用甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯(TPM)和乙酸异戊酯(PEA)混合液作为内核, $\text{SiO}_2$  纳米粒子稳定的 Pickering 乳液聚合制备的中空  $\text{SiO}_2$  微球,其内核在环境条件下易于去除。为此,本文利用纳米  $\text{SiO}_2$  稳定 Pickering 乳液,TPM 和 PEA 混合液为油相内核,制备二氧化硅中空微球(HSM),采用正交实验<sup>[14]</sup>法优化 HSM 的制备参数,通过静态吸附实验考察其对溶液中红霉素的吸附性能和行为。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

UV1901 型双光束紫外可见分光光度计(上海析谱仪器有限公司),ZD-85A 恒温振荡器(金坛城东新瑞仪器厂),DF-101S 磁力搅拌器(巩义予华仪器有限责任公司),80-2 离心沉淀器(天津塞得利斯实验分析仪器厂),场发射扫描电镜(德国蔡司 SUPRA55),FSH-2A 可调高速均浆机(上海蓝凯仪器仪表有限公司)。

### 1.2 试剂

红霉素购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯(TPM)和乙醇购自国药集团化学试剂公司;乙酸异戊酯(PEA),过硫酸钾(KPS),正硅酸乙酯(TEOS)和氨水购自上海凌峰化学试剂有限公司;实验室用水为去离子水。

### 1.3 纳米 $\text{SiO}_2$ 制备

采用改进的溶胶-凝胶法制备纳米  $\text{SiO}_2$  粒子:取去离子水(10 mL)、无水乙醇(74 mL)、氨水(3.2 mL)混合,40 °C 下磁力搅拌 30 min,随后滴加 TEOS(5 mL)继续搅拌 5 h。离心分离收集,产物用无水乙醇超声洗涤。自然干燥得到纳米  $\text{SiO}_2$  粒子。

### 1.4 HSM 优化制备

为分析二氧化硅用量(A)、干燥方式(B)、转速(C)和聚合时间(D)对 HSM 吸附红霉素性能的影响,选用  $L_9 3^4$  正交表对 HSM 制备条件进行优化设计,因素水平见表 1。

Pickering 乳液聚合制备 HSM 步骤如下:取表 1 中纳米 SiO<sub>2</sub> 量放入烧瓶(内加去离子水 40 mL),超声 1 min,取 V(TPM)/V(PEA)=1:3 混合液 2 mL 加入纳米 SiO<sub>2</sub> 分散液,经高速搅拌形成乳液。通氮气 10 min 后加入 KPS(10 mg)在 70℃ 下聚合。聚合反应结束后的产物用无水乙醇洗涤 3 次,最后干燥得到产物,用于溶液中红霉素的吸附,进行制备优化。HSM 制备过程如图 1 所示。

1.5 吸附实验

利用静态吸附实验考察了吸附剂投加量、溶液初始 pH、溶液浓度、吸附时间和温度等对 HSM 吸附性能的影响。在 234 nm 下用紫外可见分光光度计测定溶液中红霉素的浓度。根据吸附前后溶液中红霉素的浓度变化计算吸附平衡时的吸附量( $Q_e, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )和吸附时间为  $t$  时的吸附量( $Q_t, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),计算式分别为:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{1}$$

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{2}$$

式中:  $Q_e, C_e$  分别为吸附平衡时的吸附容量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )、溶液浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $Q_t, C_t$  分别为吸附  $t$  时间的吸附容量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )、溶液浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $m$  为吸附剂的质量( $\text{mg}$ );  $V$  为溶液体积( $\text{mL}$ )。

1)投加量的影响:取红霉素质量浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液 30 mL 于 50 mL 锥形瓶中,分别投加 3,15,30,45,60 mg 优化制备的 HSM,25℃ 条件下恒温振荡 24 h,过滤,取滤液测定溶液中红霉素的质量浓度。

2)溶液 pH 的影响:取红霉素质量浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液 30 mL 置于 50 mL 锥形瓶中,按照  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  投加 HSM,溶液初始 pH 分别为 5.0,6.0,7.0,8.0,9.0,10.0,于 25℃ 条件下恒温振荡 24 h,过滤,取滤液测定溶液中红霉素的质量浓度。

3)等温吸附:调 pH 为 8.0,取不同质量浓度(10,20,50,100,200,500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )红霉素溶液 30 mL 置于 50 mL 的锥形瓶中,按  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准投加吸附剂,置于 25℃/35℃ 下恒温振荡 24 h,过滤,在 234 nm 波长下用紫外可见分光光度计测定其吸光度并得到吸附平衡时的红霉素浓度。

4)吸附动力学:调溶液 pH 为 8.0,初始浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液 30 mL,25℃ 下分别吸附 5,30 min,1,1.5,2,2.5,3,4,5,6,8,12,16,24 h,过滤,取滤液测定溶液中红霉素浓度,根据式(2)计算不同吸附时间时的吸附容量<sup>[15-16]</sup>。

2 结果与讨论

2.1 HSM 优化制备

HSM 制备的  $L_9 3^4$  正交实验及直观分析结果见表 2,样品的 SEM 表征结果如图 2 所示。

表 1 正交实验  $L_9 3^4$  因素水平表

因素水平	A	B	C	D
水平 1	0.25	自然风干	8 000	8
水平 2	0.35	70℃ 烘干	12 000	16
水平 3	0.50	冷冻干燥	16 000	24

说明:A 单位为 g,C 单位为 r/min,D 单位为 h。

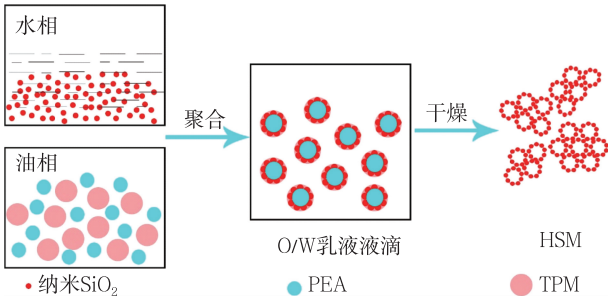


图 1 Pickering 乳液法制备 HSM 示意图

由表 2 极差分析结果可见,制备过程中 4 个因素的影响从大到小排列:SiO<sub>2</sub> 用量(A)、聚合时间(D)、干燥方式(B)、转速(C),SiO<sub>2</sub> 用量对 HSM 吸附量影响最大,聚合时间次之。9 组样品中制备参数为 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>D<sub>3</sub> 时,即 SiO<sub>2</sub> 用量为 0.5 g,烘干,8 000 r/min 下聚合 24 h,制备的 HSM 具有最大吸附量 34.761 mg · g<sup>-1</sup>,即图 1 中的 8 号样品,由 SEM 图可见该参数下制备的中空硅球粒径大小较均匀,表面鲜有残存 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子。分析 L<sub>9</sub>3<sup>4</sup> 正交实验样品的 SEM 图,由图可见:不同 SiO<sub>2</sub> 用量时,均可成功制备硅球;冻干处理的 HSM((c),(f),(si))球形保持良好、颗粒均匀、分散性好,但自然风干和烘干处理易团聚,尤其是烘干处理的硅球易凹陷;低转速下制备的 HSM((a),(f),(h))粒径更均匀;聚合时间为 16 h 制备的 HSM((b),(f),(g))表面粗糙、易出现纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子残留和团聚,制备参数为 A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> 的 2 号样品吸附量最小。

由表 2 极差分析结果可见,最佳制备参数为 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>3</sub>,在 9 组实验中没有;且转速 C 的极差分析表明在低转速下吸附量有升高趋势。为此进行补充实验,并增加 3 000,5 000,8 000 r/min 3 个转速。为进一步考察聚合时间缩短的影响,补充了聚合时间 12 h 以便与 24 h 进行比较。补充实验参数及制备的 HSM 对红霉素的吸附量实验结果见表 3。结果表明:转速 5 000 r/min 下聚合 24 h 所制备的 HSM 吸附量最大(36.84 mg · g<sup>-1</sup>)。因此,选用以下参数制备 HSM 进行后续吸附性能研究:SiO<sub>2</sub> 用量 0.35 g,冷冻干燥,5 000 r/min 下聚合 24 h。

表 2 L<sub>9</sub>3<sup>4</sup> 正交实验及直观分析结果

实验 序号	因素				Q <sub>e</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )
	A	B	C	D	
1	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	19.35
2	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	16.09
3	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	26.75
4	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	33.66
5	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	29.21
6	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	29.97
7	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	23.13
8	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	34.76
9	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	27.28
k <sub>1</sub>	62.185	76.142	84.089	75.835	
k <sub>2</sub>	92.844	80.056	77.032	69.190	
k <sub>3</sub>	85.175	84.007	79.087	95.179	
K <sub>1</sub>	20.728	25.381	28.029	25.278	
K <sub>2</sub>	30.948	26.685	25.677	23.064	
K <sub>3</sub>	28.220	28.002	26.362	31.727	
R	10.220	2.622	2.351	8.663	

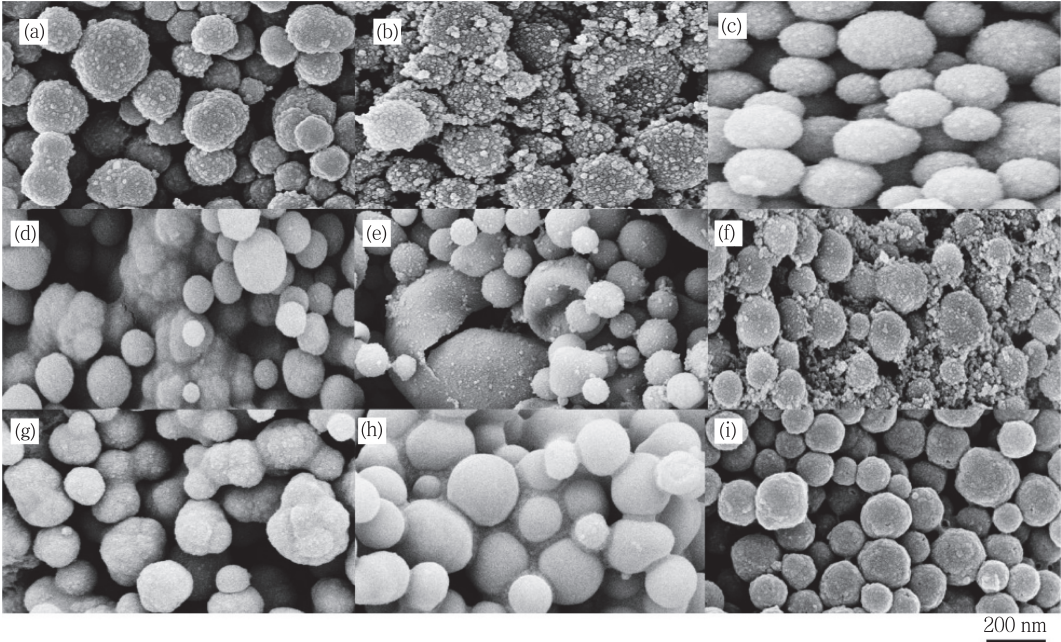


图 2 L<sub>9</sub>3<sup>4</sup> 正交实验样品的 SEM 图



2.2 HSM 吸附红霉素性能

2.2.1 投加量的影响

HSM 投加量对红霉素吸附量影响结果如图 3 所示。由图 3 可见,投加量从 3 mg( $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 提高到 15 mg( $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时,吸附量从  $6.60\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  增加到  $17.64\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;投加量为 30 mg ( $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时吸附量继续上升到  $33.58\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;投加量继续增加到 45 mg ( $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),60 mg( $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时,吸附量分别小幅降至  $30.66,29.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。分析主要是因吸附质浓度一定,当吸附趋于平衡时随着吸附剂的增加,单位质量吸附剂可吸附的吸附质有限,进而降低了其平衡吸附量,且继续增加吸附剂投加量将大幅提高实际应用中吸附剂的用量,因此,选用  $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的投加量继续后续吸附实验。

2.2.2 pH 的影响

按  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HSM 投加量,研究不同初始 pH 对吸附剂吸附红霉素吸附量的影响,结果如图 4 所示。由图可见,随着 pH 逐渐上升,吸附量逐渐增加;在 pH 为 8.0 附近,吸附量达到最大;pH 为 9,10 时,吸附量迅速下降。 $\text{SiO}_2$  微球对红霉素的吸附量随 pH 的变化趋势取决于吸附剂本身的羟基的电离以及红霉素在水溶液中的解离状态。不同 pH 时红霉素的带电状态不同,当水溶液的  $\text{pH}<6.0$  时,红霉素以离子状态存在;当  $\text{pH}>10$  时,红霉素主要以游离分子状态存在;pH 介于  $6.0\sim10.0$  之间时,则红霉素的离子状态与分子状态并存<sup>[17]</sup>。因此,当 pH 在  $5.0\sim8.0$  之间时,随着溶液中 pH 的增大,吸附剂上羟基的电离度增大,此时,溶液中红霉素的离子状态也比较多,受上述两个因素的共同影响,吸附量随着 pH 的增大而增大,在 8.0 附近达到最大值。

2.2.3 吸附等温线

考察了投加量为  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=8.0$  时,吸附温度分别为  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,不同红霉素浓度下 HSM 对红霉素的等温吸附,结果如图 5。由图 5 可见,随着溶液初始浓度和温度的增加,HSM 的平衡吸附量增加,因此适当提高初始浓度和温度有利于吸附的进行。随着溶液初始浓度增加,吸

表 3 补充实验

A	B	C	D	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
0.35	冷冻干燥	3 000		22.03
		5 000	12	30.90
		8 000		17.41
		3 000		26.32
		5 000	24	36.84
		8 000		19.29

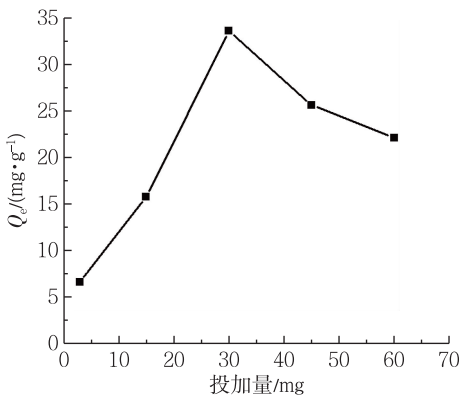


图 3 HSM 投加量对吸附红霉素的影响

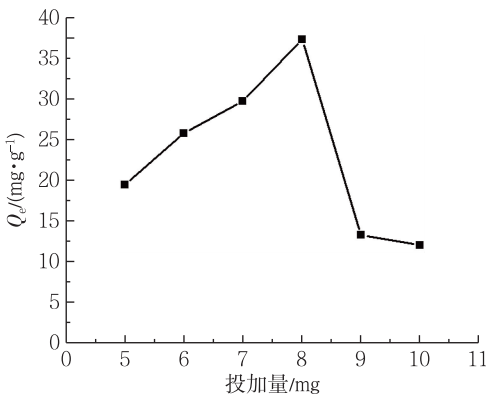


图 4 溶液初始 pH 对 HSM 吸附红霉素的影响

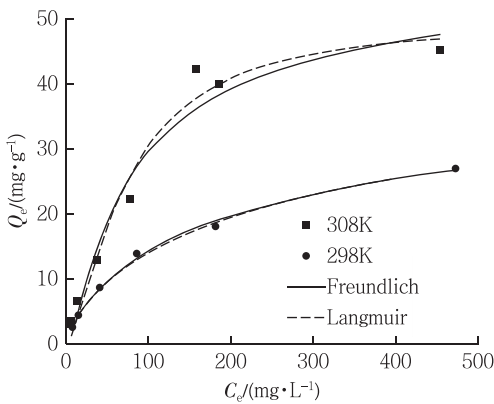


图 5 HSM 吸附红霉素的等温模型拟合曲线

剂与溶液之间浓度差增大,传质速率加快,促进吸附剂吸附容量的增加。HSM 在 25 ℃,35 ℃ 时对红霉素的最高吸附量分别为 26.89,45.05  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型(见式(3)、式(4))对实验数据进行分析,模型参数拟合结果及线性回归系数( $R^2$ )见表 4。25 ℃ 和 35 ℃ 下 Langmuir 与 Freundlich 模型拟合的线性回归系数  $R^2$  接近,前者略高。吸附可见 HSM 对红霉素的吸附过程用 Langmuir 等温模型能更好地描述,以单层吸附为主。Freundlich 模型参数  $1/n$  均处于(0,1)之间,进一步表明是有利于吸附的过程。

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

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

式中:  $Q_m$  为最大吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $K_L$  为 Langmuir 吸附常数( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ );  $K_F$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )和  $1/n$  为 Freundlich 常数。  $K_F$  表示吸附能力,与吸附剂和吸附质的性质有关;  $1/n$  表明吸附强度,  $0 < 1/n < 1$  表示有利于吸附。

表 4 HSM 吸附红霉素的等温模型拟合参数

T/K	$Q_{e,\text{exp}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Freundlich			Langmuir		
		$R^2$	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
298	26.89	0.985	50.175 5	0.202 0	0.995	0.012 5	47.04
308	45.05	0.929	50.071 2	0.086 1	0.949	0.001 68	50.07

#### 2.2.4 吸附动力学实验

在 25 ℃, pH = 8.0 和初始质量浓度为 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  条件下,研究了吸附时间对吸附容量的影响,结果如图 5 所示。图中结果表明:随着吸附时间增加,吸附量也随之增加;在 720 min 时,吸附量最大,吸附过程趋于平衡;随着吸附时间进一步增加,吸附量略有降低。分析主要由于达到吸附平衡后发生了部分脱附。

利用准一级、准二级动力学方程(式(5)、式(6))对吸附动力学数据进行分析拟合,考察吸附动力学机理。拟合结果及线性回归系数( $R^2$ )见表 5。

由表 5 可见,准一级动力学方程的  $R^2$  值比准二级动力学略高,但准一级动力学方程计算的理论平衡吸附容量  $Q_{e,\text{cal}}$  更接近实验测定值  $Q_{e,\text{exp}}$ 。可见,准一级动力学方程能更好地描述此吸附动力学过程。

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$

式中:  $k_1, k_2$  分别是准一级动力学,准二级动力学的吸附速率常数。

表 5 HSM 吸附红霉素的动力学模型拟合参数

$C_0/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$Q_{e,\text{exp}}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	准一级动力学			准二级动力学		
		$k_1/\text{min}^{-1}$	$Q_{e,\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/\text{min}^{-1}$	$Q_{e,\text{cal}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
100	28.821	0.003 58	28.89	0.998	0.000 49	34.57	0.990

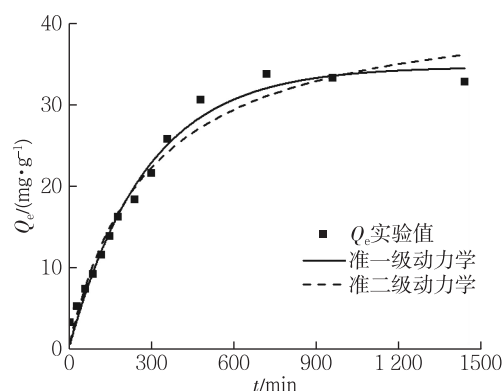


图 6 HSM 吸附红霉素的动力学拟合曲线

### 3 结 论

利用纳米  $\text{SiO}_2$  稳定 Pickering 乳液制备中空硅微球(HSM),运用正交试验优化 HSM 制备参数,通过静态吸附实验研究 HSM 对溶液中红霉素的吸附行为。研究表明:①制备参数取  $\text{SiO}_2$  用量 0.35 g、冷冻干燥、转速 5 000 r/min 下聚合 24 h 时,所制备的 HSM 具有最佳吸附量;②HSM 投加量为  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液初始  $\text{pH}=8.0$ 、 $35^\circ\text{C}$  下震荡吸附 24 h,吸附量可达  $45.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;③HSM 的等温吸附数据用 Langmuir 模型拟合更好,以单层吸附为主, $35^\circ\text{C}$  时模型最大吸附量可达  $50.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。准二级动力学模型对动力学吸附过程有更高的相关系数。

### 参考文献:

- [1]赵娜,胡小玲,管萍,等. 乳液聚合法制备红霉素分子印迹聚合物微球及其吸附性能[J]. 物理化学学报,2014,30(1): 121-128.
- [2]汪涛,刘振中,詹健,等. 碳纳米管对水中低浓度红霉素的吸附特性研究[J]. 安全与环境学报,2016,16(3):227-231.
- [3]魏有权,王化军,张强,等. 气浮法预处理土霉素废水的试验研究[J]. 过滤与分离,2003,13(1):19-21.
- [4]寇星,耿立媛,雷建都,等. 红霉素分子印迹聚合物纳米微球的制备及其吸附特性[J]. 过程工程学报,2011,11(3): 481-486.
- [5]段晓军. 水中抗生素的处理方法的研究进展[J]. 广东化工,2015,42(11):154-155.
- [6]TIWARI D, LALDANWNGLIANA C, CHOI C H, et al. Manganese-modified natural sand in the remediation of aquatic environment contaminated with heavy metal toxic ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3):958-966.
- [7]ZHANG L N, CHANG X J, HU Z, et al. Selective solid phase extraction and preconcentration of mercury(II) from environmental and biological samples using nanometer silica functionalized by 2,6-pyridine dicarboxylic acid[J]. Microchimica Acta, 2010, 168(1-2):79-85.
- [8]刘元伟,张红红,谢彦. 沸石负载纳米二氧化硅对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附动力学[J]. 环境工程学报,2015,9(5):2243-2246.
- [9]高立爽,窦玲玲,杨晓辉,等.  $\text{ZrO}_2$  中空微球的模板法制备及吸附性能研究[J]. 化学学报, 2012, 70(5):530-536.
- [10]COLVER P J, COLARD C A, BON S A. Multilayered nanocomposite polymer colloids using emulsion polymerization stabilized by solid particles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(50):16850-16851.
- [11]NING Y, WANG C Y, NGAI T, et al. Hollow magnetic janus microspheres templated from double Pickering emulsions[J]. Rsc Advances, 2012, 2(13):5510-5512.
- [12]YIN G N, ZHENG Z, WANG H T, et al. Preparation of graphene oxide coated polystyrene microspheres by Pickering emulsion polymerization[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013, 394:192-198.
- [13]GUAN Y Y, MENG X H, QIU D. Hollow microsphere with mesoporous shell by Pickering emulsion polymerization as a potential colloidal collector for organic contaminants in water[J]. Langmuir, 2014, 30(13):3681-3686.
- [14]GAI W M, DENG Y F, DU Y. The adsorption properties of modified soda lime for carbon dioxide removal within closed environment of coal mine refuge chamber[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(40): 10794-10802.
- [15]HAN K, KANG S O, PARK S, et al. Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 21(1): 1191-1196.
- [16]欧红香,陈光浩,陈群汇,等. 多孔温敏阿莫西林分子印迹吸附剂的制备及性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(6):48-56.
- [17]陈涛,曾庆轩,冯长根,等. 离子交换纤维对红霉素吸附特性的研究[J]. 功能材料, 2009, 40(11):1895-1899.

(责任编辑:李艳)