铒掺杂生物活性炭对水中磺胺甲恶唑的去除

曾昕元,于明川,刘 聪,张小霞*,牛军峰

(华北电力大学 环境科学与工程学院,北京 102206)

摘 要:吸附技术在含抗生素废水处理中因具有高效、经济等优势而得到关注。然而,如何进一步提升吸附剂性能并应用于低浓度水体中成为研究难点。本研究采用熔融碱焙烧法制备了稀土金属铒掺杂生物活性炭 Er-BC。利用铒独特的电子轨道结构,有效调控材料内部的孔道微环境,引入更多的活性位点。与未掺杂的材料相比,Er-BC 的比表面积提升 40.8%,形成多级孔结构,对水中磺胺甲恶唑的去除率高达 99.6%,吸附容量提升 190.3%,在长期稳定运行中,Er-BC 能将水中痕量磺胺甲恶唑(1 μg/L)降至 0.05 μg/L 以下,表现出优异的痕量抗生素去除性能。本研究为稀土掺杂改性生物活性炭去除实际水体中低浓度抗生素提供了新的设计思路。

关键词:稀土金属;掺杂改性;生物活性炭;抗生素;去除

中图分类号:X703 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-0277(2026)02-0001-12

磺胺甲恶唑(Sulfamethoxazole,SMX)作为一种广谱磺胺类抗生素,通过阻断叶酸代谢途径,达到抑制细菌 DNA 和蛋白质的合成,主要治疗尿路感染、呼吸系统感染、肠道感染等,广泛应用于医药和水产养殖[1,2]。由于生物对 SMX 的吸收有限,大约 45%~70%的 SMX 在 24 小时内通过尿液排泄到环境中,SMX 的滥用导致土壤、污水处理厂、地表水和地下水中残留物的检测频率和浓度增加[3,4]。SMX 在家庭、市政和医院废水中的最高浓度超过 100 μg/L,在畜牧业废水中浓度高达 10 mg/L[5]。这不仅导致水中抗性基因丰度增加,还通过食物链传播和富集,对环境和人类健康构成威胁[3]。因此,迫切需要寻找一种高效的方法去除水中残留 SMX。

SMX 的去除技术主要有吸附、微生物降解和高级氧化法等[6,7]。吸附法由于高效、经济的优势得到关注[8]。在无氧条件下制备的生物活性炭由于独特的表面结构,成本低和原料易得成为一种有潜力的吸附剂[9]。普通生物活性炭材料的孔隙结构不稳定,缺乏吸附活性位点,对于 SMX 的吸附缺乏选择性。金属掺杂改性能有效调控生物活性炭的形貌、孔隙结构和化学结构。其中,稀土金属具有空间位阻效应,可促进生物活性炭构建多级孔隙结构,增大比表面积,增加石墨化程度,从而强化生物活性炭的传质过程和疏水相互作用[10]。同时,稀土

收稿日期:2025-03-21

基金项目:国家重点研发计划政府间国际科技创新合作项目(2022YFE0135700);国家自然科学基金项目(52300205);中央高校基本科研面上项目(2023MS062)

作者简介:曾昕元(2000-),女,江西樟树人,硕士研究生,主要从事水中有机污染物的去除研究,E-mail:zengxinyuan@ncepu.edu.cn

* 通信作者:张小霞,博士,讲师,E-mail:zhangxiaoxia@ncepu.edu.cn

DOI:10.3724/S1004-0277.20250009

金属具有独特的 4f 空轨道结构,有利于在热解过程中与生物质里的氧元素键合形成稳定配位结构,这种结构可有效调控生物活性炭内部微环境,从而增加活性位点,促进其在吸附和催化领域的应用[11]。然而,稀土元素掺杂生物活性炭用于水中抗生素去除的研究很少,其对 SMX 的吸附机制尚不清楚。

本文采用熔融碱焙烧法将稀土元素铒(Er)引入椰子壳多孔碳中,形成 Er 掺杂的生物活性炭——Er-BC。结构表征表明,Er 的引入能够有效调控材料内部孔道微环境和电子结构,提高材料比表面积和丰富孔结构。与未掺杂 Er 相比,Er-BC 对水中 SMX 表现出优异的吸附性能,能将水中痕量 SMX(1 μg/L)降低至 0.05 μg/L 以下,具有长期应用稳定性。本研究工作为实际水体中低浓度 SMX 的去除提供了新的设计思路。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

试剂:氢氧化钾(KOH)、氯化铒($ErCl_3$)、盐酸(HCl)、SMX 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,椰子壳购自当地农贸市场,实验用水为去离子水。

表征仪器:通过扫描电子显微镜(SEM)研究生物活性炭的表面结构;通过 X 射线光电子能谱(XPS)研究生物活性炭表面元素的化学状态;采用傅里叶变换红外(FTIR)分析材料基团,利用自动物理吸附分析仪(Quantachrome Autosorb-iQ)对材料的比表面积和孔结构进行表征。利用超高效液相色谱(UPLC)测试 SMX 浓度。

1.2 生物活性炭制备

将新鲜椰子壳用去离子水清洗干净,在 80 ℃干燥至恒质量后粉碎,并过 50 目筛。将椰子壳粉末(10 g)浸泡在 $ErCl_3$ 水溶液中(0.05 mol/L,100 mL)室温搅拌 24 h,将反应溶液 80 ℃完全烘干,所得粉末与 10 g KOH 混合均匀,再将其放入管式炉中,N_2 氛围下,升温速率 10 ℃/min,600 ℃保持 1 h,反应结束后降至室温,所得生物活性炭材料用 1 mol/L HCl 水溶液浸泡 12 h 以去除活化剂 KOH,再用去离子水多次洗涤至中性,所得固体在 80 ℃真空干燥,得到 Er-BC。另一个不掺杂 Er 的对照材料(BC)无需用 $ErCl_3$ 水溶液浸泡,其他过程与上述一致。

1.3 生物活性炭吸附 SMX 性能测试

在标准吸附实验中,将 20 mg Er-BC 加入 100 mL 100 mg/L 的 SMX 溶液中,在 25 ℃下振荡 4 h,特定时间间隔取样并测试 SMX 浓度。除非另有说明,否则溶液 pH 为 5,主要考察溶液 pH 和共存阴阳离子对吸附性能影响,pH 利用 0.1 mol/L NaOH 和 HCl 进行调节,共存阴阳离子选择 0.1 mmol/L 无机盐($AlCl_3$、$CaCl_2$、NaCl、Na_2CO_3、Na_2SO_4、KNO_3、KCl),干扰物质腐殖酸(HA)为 20 mg/L。分别用式(1)和式(2)计算平衡吸附容量(Q_e)和去除率(R)。

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

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中:C_0 表示 SMX 的初始质量浓度,mg/L;C_e 表示 SMX 吸附平衡时的浓度,mg/L;V 表示加入的 SMX 溶液的体积,L;m 表示吸附剂投加量,g。

1.4 吸附动力学实验

将 20 mg 的 Er-BC 分散到 SMX(100 mg/L,100 mL)溶液中,25 ℃振荡,在预设时间内(1 min~180 min)取样,测定 SMX 浓度。结果通过准一级动力学(Pseudo-first-order)式(3)、准二级动力学(Pseudo-second-order)式(4)和颗粒内扩散模型式(5)进行拟合。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \tag{4}$$

$$Q_t = k_p t^{1/2} + C \tag{5}$$

式中:Q_e(mg/g)和 Q_t(mg/g)分别为平衡时和 t(min)时刻的吸附量,k_1(min^{-1})、k_2($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)和 k_p[$mg/(g \cdot min^{1/2})$]分别为准一级吸附、准二级吸附和颗粒内扩散速率常数,C(mg/g)表示边界层厚度常数。

1.5 吸附等温线实验

将 10 mg 的 Er-BC 依次分散在 50 mL 不同浓度

SMX(1 mg/L~100 mg/L)溶液中,25 ℃振荡 180 min,测定 SMX 浓度。结果通过 Langmuir 式(6)和 Freundlich 式(7)模型进行拟合。

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

式中:Q_e(mg/g)和 Q_m(mg/g)分别为平衡吸附容量和理论饱和吸附容量。K_L(L/mg)和K_F[(mg/g)(mg/L)$^{1/n}$]分别为朗缪尔平衡常数和弗伦德利希平衡常数。C_0(mg/L)和 C_e(mg/L)分别表示溶液中 SMX 的初始浓度和最终浓度。

1.6　重复实验

将负载 SMX 的样品(Er-BC@SMX)置于甲醇中浸泡再干燥实现 Er-BC 的再生。在 SMX 初始浓度为 100 mg/L 下通过 5 次重复吸附-脱附循环实验,系统评估该材料在 SMX 去除应用中的再生利用性能。

1.7　柱穿透实验

为了模拟实际操作条件,在定制的连续流系统中测试 Er-BC 的吸附性能。吸附柱高度为 1 cm(φ=0.45 cm, 0.1 g Er-BC)。从吸附柱一侧以 100 mL/h 流量泵送 1 μg/L SMX 溶液,收集流出液进行测试。

2　结果与讨论

2.1　生物活性炭形貌及结构表征

通过 SEM 对材料表面形貌进行观察(图 1a、1b)。如图 1a 所示,原始生物活性炭(BC)呈现典型的植物维管束结构[12],表面呈蜂窝状分布。经 Er 掺杂改性后,Er-BC 的微观形貌发生显著变化(图 1b),材料表面孔状结构更密集。采用能量散射光谱(EDS)对 Er 元素进行半定量分析(图 1c-1h)表明,Er 元素在材料中的含量约为 0.17%,且均匀分布。

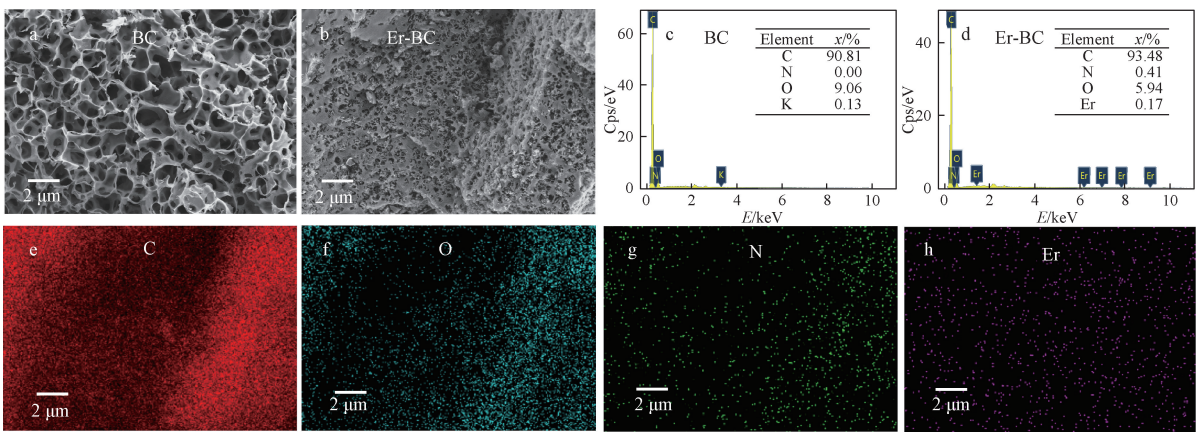


图 1　BC 和 Er-BC 的 SEM 图(a、b),EDS 图(c、d),Er-BC 的元素分布图(e-h)

Fig. 1　SEM (a,b) and EDS (c,d) images of BC and Er-BC, elemental mapping of Er-BC(e-h)

从图 2a 的 XRD 图谱可以看出,生物活性炭的无定型峰从掺杂前的 24.39°左偏移至 22.72°,这可以归因于 Er 在生物活性炭中与 C/O 形成稳定配位结构使晶面间距增加。根据 Bragg 定律,Er 的原子半径 245 pm(Er^{3+}的离子半径 103 pm)比 O(60 pm)或 C(70 pm)的原子半径大,使 Bragg 角度减小,最终导致左偏移[13]。XPS(图 2b)显示,与 BC 相比,Er-BC 在 170 eV 有明显 Er 特征峰,以上都证实 Er 已成功引入 BC 材料。BC 和 Er-BC 的 FTIR 图显示(图 2c),二者均在 1117 cm^{-1}、1333 cm^{-1}、1643 cm^{-1} 处有明显的 C—C, C—O—C 和 C═C 伸缩振动,这表明,Er 的引入并未破坏材料 C 骨架结构。图 2d 中,BC 的比表面积为 1442 m^2/g,而 Er-BC 的比表面积提升至 2031 m^2/g,表明 Er 的掺杂能有效提升

材料比表面积。从孔径分布结果可看出(图 2e),Er-BC 呈现出多级孔结构特征,其孔径主要分布在 0.6 nm、0.8 nm、1.2 nm 和 3.2 nm,与原始 BC 的孔径分布(1.2 nm 和 3.4 nm)相比,Er-BC 的孔隙结构更丰富。这种孔结构的改变可能源于 Er 元素的引入对 BC 结构的微调控。最终表明,Er 的掺杂在不改变 C 骨架结构基础上,可以调控生物活性炭内部孔道微环境,为后续应用奠定基础。

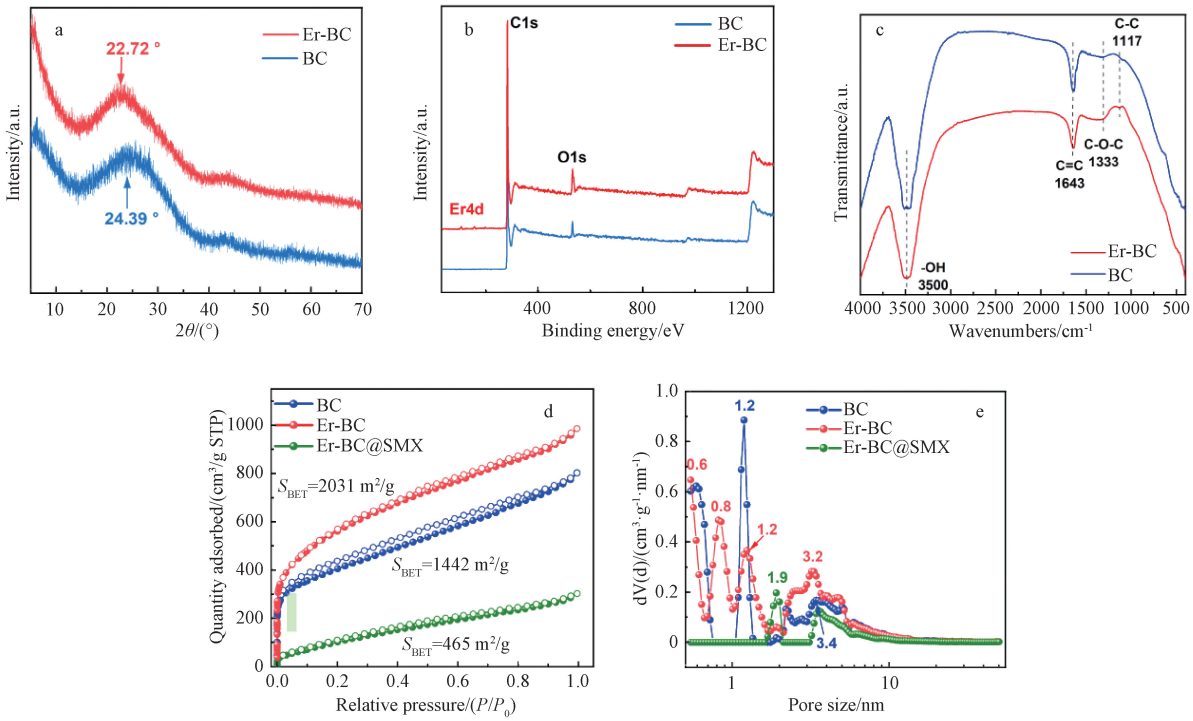


图 2 BC 和 Er-BC 的 XRD 图(a),XPS 光谱图(b),傅里叶红外光谱图(c),77 K N_2 吸脱附曲线(d),孔径分布(e)

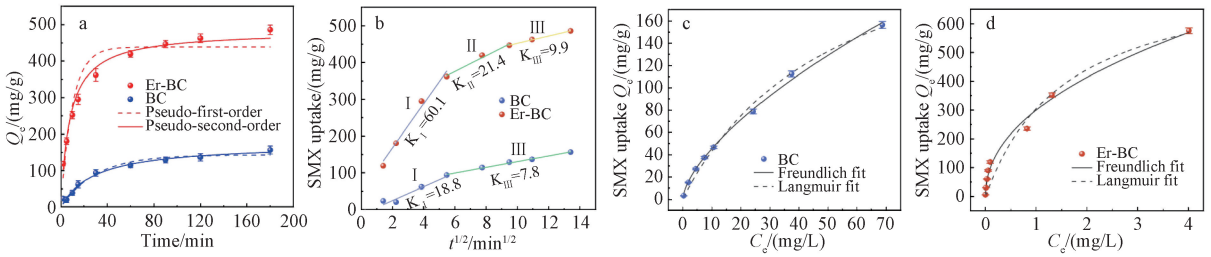
Fig. 2 XRD patterns(a), XPS spectra(b), FTIR spectra (c), 77 K N_2 adsorption-desorption isotherms(d), pore size distribution of BC and Er-BC(e)

2.2 生物活性炭对 SMX 的吸附性能评价

图 3a 展示了 BC 和 Er-BC 对 SMX 的动态吸附过程,两种材料在 60 min 内对 SMX 的吸附容量迅速增加,随后增速逐渐减缓,并在 120 min 左右达到吸附平衡。为深入探究吸附过程的动力学机制,采用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合(表 1)。拟合结果显示,Er-BC 则更符合伪二级动力学模型(R^2=0.987)。这表明 Er-BC 对 SMX 的吸附存在化学吸附机制[14],其吸附行为依赖 Er-BC 与 SMX 分子之间的相互作用。为了探索吸附过程中可能的限速步骤,用颗粒内扩散模型拟合 Q_e 与 $t^{1/2}$ 的关系(图 3b)。结果显示,Er-BC 对 SMX 的吸附过程分为三个阶段,包括:(I)吸附质从主体溶液向吸附剂表面迁移(液膜扩散)、(II)吸附质扩散到吸附剂内部孔结构(颗粒内扩散)、(III)吸附质在吸附剂内部孔道中的活性位点达到吸附平衡(平衡阶段)。其中,实验中的剧烈震荡加速了第 I 阶段;第 II 和第 III 阶段拟合线未通过原点,表明颗粒内扩散并非唯一限速步骤[15]。而 BC 对 SMX 的吸附只有两个阶段(I 和 III),缺乏(II)阶段,说明其颗粒内扩散能力较弱。上述结果说明,相较于未改性 BC 贫瘠的孔隙结构,Er 掺杂产生的丰富微孔结构和大量比表面积,强化了 SMX 在颗粒内孔隙扩散,Er-BC 孔道内部吸附平衡存在化学吸附,从而促进了 Er-BC 吸附性能提升[16]。

利用等温吸附进一步评估材料对 SMX 的吸附能

力,并采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附曲线进行拟合(图 3c、3d,表 2)。结果表明,BC 和 Er-BC 的吸附行为均更符合 Freundlich 模型,表明以多层吸附为主。根据 Langmuir 模型计算的最大吸附量 Q_m 显示,Er-BC 对 SMX 的吸附容量(795.29 mg/g)显著高于 BC(273.97 mg/g)。此外,Er-BC 的 Freundlich 常数 K_F 值高达 299.79 (mg/g)·(mg/L)$^{1/n}$,表明其具有优异的吸附性能。与目前已报道的多孔吸附剂相比(表 3),Er-BC 表现出更高的吸附容量和更快的吸附速率。



a:吸附动力学曲线;b:BC 和 Er-BC 吸附 SMX 的颗粒内扩散模型图;c、d:等温吸附曲线(25 ℃)

图 3　生物活性炭对 SMX 的吸附性能

a:Kinetic adsorption curves;b:Intra-particle diffusion model plots for SMX adsorption on BC and Er-BC; c,d: Isotherm adsorption curves(25 ℃)

Fig. 3　Adsorption performance of biological activated carbon for SMX

表 1　BC 和 Er-BC 对 SMX 的吸附动力学参数

Table 1　Adsorption kinetic parameters of SMX onto BC and Er-BC

Sorbents	Pesudo-first-order parameters			Pesudo-second-order parameters		
	Q_e/(mg/g)	k_1/min^{-1}	R^2	Q_e/(mg/g)	k_2/(g·mg^{-1}·min^{-1})	R^2
BC	143.42	0.03301	0.971	175.09	0.00019	0.985
Er-BC	438.79	0.10052	0.950	483.10	0.00026	0.987

表 2　BC 和 Er-BC 对 SMX 的等温吸附参数

Table 2　Isothermal adsorption parameters of SMX onto BC and Er-BC

Sorbents	Langmuir parameters			Freundlich parameters		
	Q_m/(mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2	K_F/[(mg/g)·(mg/L)$^{1/n}$]	n	R^2
BC	273.97	0.02	0.993	10.23	1.54	0.998
Er-BC	795.29	0.62	0.947	299.79	2.16	0.991

2.3　吸附稳定性评价

为评估 Er-BC 的性能稳定性,探究 pH 值对 SMX 吸附性能的影响,如图 4c 所示,随着溶液 pH 值的升高,Er-BC 对 SMX 的去除效率逐渐降低。在 pH 值为 3~6 的酸性至中性条件下,SMX 的去除效率均在 99.6%以上,然而,当 pH 值升至 11 时,去除效率仅 21%,这与 Er-BC 表面电荷形态(图 4a)和 SMX 的形态分布(图 4b)密切相关。具体而言,当 pH>6.0 时,Er-BC 表面带负电荷,而 SMX 主要以阴离子形式(SMX^-)存在;当 pH>9.0 时,SMX 几乎完全以 SMX^-形式存在。在此条件下,Er-BC 与 SMX^-之间的静电斥力显著抑制了吸附过程。相比之下,在 pH 值为 3~6 的范围内,中性 SMX 分子(SMX^0)与 Er-BC 表面官能团(如—COOH 和—OH)之间的

孔填充作用和氢键相互作用可能是吸附的主要原因[25]。

此外,真实水体中通常存在无机盐和 HA,这些成分可能对吸附产生干扰。如图 4d 所示,除 Na_2CO_3 外,其他离子对 Er-BC 吸附性能的抑制率均在 15%左右,吸附容量保持在 400 mg/g 左右。K^+、Ca^{2+}、Al^{3+}、NO^{3-}、SO_4^{2-} 等离子的电荷密度较低,与 Er-BC 表面的静电相互作用较弱,因此对 SMX 吸附的干扰较小。然而,Na_2CO_3 的存在使吸附容量下降了 60%,这可能归因于 CO_3^{2-} 的高电荷密度、强配位能力[26],导致 Er-BC 表面活性位点被占据。

表 3 不同材料对 SMX 吸附容量的比较

Table 3 Comparison of adsorption capacity of SMX by different materials

Materials	$[SMX]_0$ /(mg·L^{-1})	Dosage /(mg·L^{-1})	Removal /%	Maximum adsorption capacity/(mg·g^{-1})	K_L^a/(L·mg^{-1})	$K_{d,0.1}$ [b]	Reference
Cu-N-C	18	200	65.2	58.69	0.38	30.634	[17]
MBC-1	10	1000	94.1	18.89	1.62	26.335	[18]
DVB	20	1000	–	42.72	–	–	[19]
RM@BC-800	5	600	53.4	4.45	–	–	[20]
UiO-66-BC (5%)	100	400	–	106.93	0.000014	0.0015	[21]
PBC	1	50	96.2	148.62	0.147	21.531	[1]
Magnetic biochar(Fe-BC)	4	200	–	19.09	22.64	132.413	[22]
B-BC	200	500	–	212.87	0.2385	49.587	[23]
Zn_1BC_1	200	200	–	597.57	2.03	908.387	[24]
BC	100	200	31.0	273.97	0.02	5.468	This work
Er-BC	100	200	99.6	795.29	0.62	464.294	This work

a: Langmuir model parameter (K_L); b: $K_{d,0.1}$ is single point adsorption coefficient ($K_d = q_e/C_e$) calculated on the basis of the Langmuir model when C_e was 0.1 mg/L

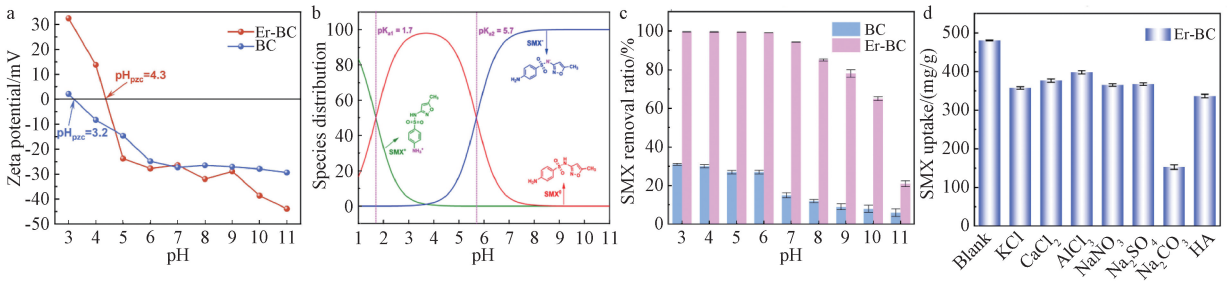


图 4 生物活性炭的 Zeta 电位(a),SMX 的物种分布(b),pH(c)和阴阳离子(d)(无机盐 0.1 mmol/L,HA 20 mg/L)对吸附性能影响

Fig. 4 Effect of Zeta potential (a), species distribution of SMX(b), pH (c) and anion and cation (d) on adsorption performance of biological activated carbon (Inorganic salt 0.1 mmol/L, HA 20 mg/L)

2.4 循环性能

吸附剂的循环性能对其实际应用至关重要,进一步考察 Er-BC 材料对 SMX 的循环吸附性能。如图 5 所示,以甲醇为洗脱剂[24],经过 5 次连续吸附-脱附循环后,Er-BC 的去除率仍高达 87.5%,结果证明 Er-BC 具有优异的循环稳定性。

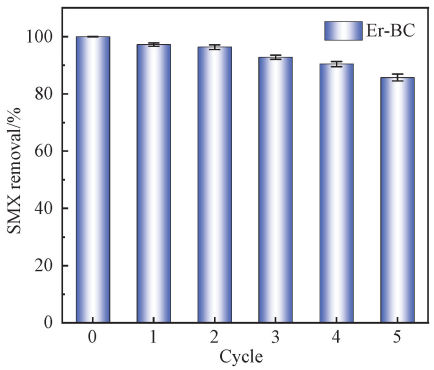


图 5　Er-BC 对 SMX 的再生吸附性能

Fig. 5　Regeneration performance of Er-BC for SMX removal

2.5　柱穿透性能

为模拟真实水环境中 SMX 的吸附与分离过程,在连续流模式下对 Er-BC 的吸附性能进行了评估。如图 6 所示,当总流出量达到 2.88 L 时,出水中的 SMX 浓度始终低于 0.01 μg/L,表明 Er-BC 在低浓度条件下具有优异的吸附性能。为进一步评估吸附柱的污染负荷能力,实验分别加载了 100 mL 浓度为 1 mg/L 和 20 mg/L 的 SMX 溶液,随后继续泵送 2.88 L 的 1 μg/L SMX 溶液。结果显示,出水中的 SMX 浓度仍保持在 0.01 μg/L 以下。实验进一步加载了 100 mL 浓度为 50 mg/L 和 100 mg/L 的 SMX 溶液,随后泵送 5 L 的 1 μg/L SMX 溶液。在此条件下,流出液中的 SMX 浓度仍低于 0.05 μg/L。这些结果表明,Er-BC 不仅能够快速吸附高浓度的 SMX,还表现出出色的吸附容量和抗污染负荷能力。此外,在长时间连续操作过程中,未观察到明显的 SMX 脱附现象,进一步证实了 Er-BC 吸附性能的稳定性。这一特性使其在处理低浓度 SMX 污染水体时具有显著优势,展现了实际应用潜力。

2.6　吸附机理讨论

首先对 Er-BC 吸附 SMX 前后孔隙结构变化进行表征(图 2d、2e)可以看出,材料比表面积由 2031 m^2/g 显著降低至吸附后的 465 m^2/g(图 2d)。图 2e 的孔隙结构变化发现,0.6 nm,0.8 nm,1.2 nm 尺寸的孔道完全消失,3.2 nm 左右的孔道一部分降低至 1.9 nm,结合 SMX 分子尺寸(图 7),说明 Er-BC 孔道被 SMX 分子占据,多级孔结构为 SMX 的扩散提供传递通道,且材料孔隙结构对 SMX 分子具有尺寸筛分作用,这使 Er-BC 对 SMX 表现出优异吸附性能和快速吸附动力学。

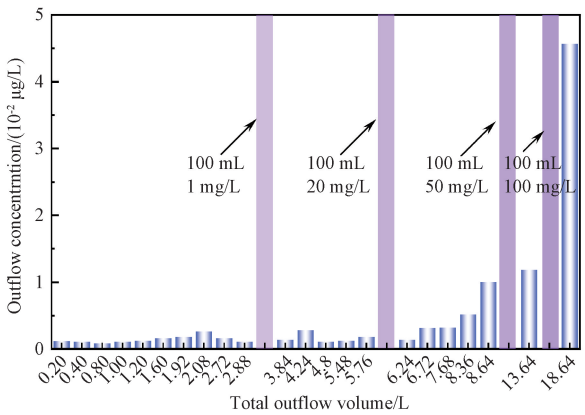


图 6　Er-BC 对 SMX 的动态穿透吸附性能

Fig. 6　Dynamic penetrating adsorption of SMX by Er-BC

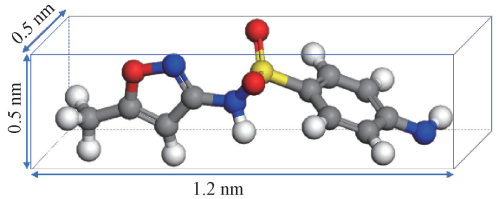


图 7　SMX 的分子尺寸示意图

Fig. 7　Schematic diagram of molecular size of SMX

为了深入探究 Er-BC 与 SMX 之间的吸附机制,对吸附前后的 FTIR 光谱进行对比(图 8a、8b)。结果显示,Er-BC@ SMX 在 1350 cm^{-1} 和 1180 cm^{-1} 处出现了存在于 SMX 中的 S═O 和 C—N 特征峰,在 554 cm^{-1}、580 cm^{-1}、696 cm^{-1} 出现苯环特征峰,表明 SMX 在 Er-BC 上被稳定吸附,且这些峰发生了明显的偏移,说明存在 π−π 作用。位于 1650 cm^{-1} 和 3470 cm^{-1} 的特征峰发生偏移,说明 Er-BC 上 C═C 和—OH 与 SMX 之间存在强相互作用,可能为疏水和氢键作用,其中 C═C 键的含量和 Er-BC 的石墨化程度有关,因此可推断 SMX 在 Er-BC 上的吸附过程受疏水、π−π 作用影响,—OH 官能团偏移也可说

明 SMX 吸附机理中氢键相互作用不可忽视[27]。

通过 XPS 测试可得 Er-BC 在吸附 SMX 前后各元素化合态的变化。C 1s 谱图如图 8c 所示,Er-BC 在 284.6 eV、285.4 eV、287.4 eV 和 289.6 eV 处的特征峰分别归属于石墨和芳香 C(C—C/C═C)、醚或酚羟基(C—O)、羰基(C═O)以及羧基(O—C═O)[28]。O 1s 谱图(图 8d),包括 C═O(531.4 eV),C—O(532.9 eV),酯 C—O(533.9 eV)和羧基 O—C═O(535.6 eV)[29]。由于吸附 SMX,Er-BC@SMX 中 C—C/C═C 的占比从 56.8% 增加至 63.5%,表明 Er-BC 中作为电子供体的芳香环结构与 SMX 中的 N-杂芳环(电子受体)之间,可通过 π-π 电子供体受体(EDA)强相互作用耦合[30,31]。当 pH<4 时,SMX 中氨基质子化,可增强 π 电子活性,促进 π-π EDA 相互作用,从而强化 Er-BC 在酸性条件下的吸附性能[32~34],这与上文中关于 pH 影响的讨论一致。Er-BC 中的石墨化结构也可与 SMX 中苯环通过疏水相互作用实现吸附过程,导致 C═C 特征峰增加。根据 FTIR 和 XPS O 1s 谱图结果可知,Er-BC 中具有大量含氧基团,如—OH、—COOH、—C═O,这些基团可与 SMX 构建氢键,进一步促进 SMX 在 Er-BC 上吸附[35]。在酸性条件下,C═O(Er-BC 中主要含氧官能团,占比 37.8%)作为氢键供体,将与质子化的氨基(–NH_3^+)形成 N—H···O═C 氢键,这可能导致 SMX 吸附后,C═O 附近电子云密度降低,其特征峰位置向高场漂移至 531.7 eV[36]。同时,C═O 特征峰强度降低至 15.5%,而 C—O 特征峰强度增加至 35.0%,进一步阐明了 C═O 与—NH_2 之间的氢键强相互作用。此外,Er-BC@SMX 中,530.6 eV 处新出现一个在吸附 SMX 前没有观察到的 S═O 特征峰,这为 SMX 在 Er-BC 上成功吸附提供了有效证据。图 8e 表明,Er—O 在 Er-BC 中展现为 168.6 eV 和 171.8 eV 的两个特征峰,分别属于+3 价的 Er $4d_{5/2}$ 和 Er $4d_{3/2}$。SMX 吸附后,Er 特征峰位置向低场偏移,可能是磺酰基[—S(═O)$^{2-}$]中 O 与 Er 之间通过静电相互作用耦合,其电子云将向 Er 漂移导致电子云密度升高造成的[37]。图 8f 展示了 398.9 eV (C—N—H)和 400.8 eV (N—C/N—O)处的特征峰,这与 SMX 中 N 特征峰一致,说明 Er-BC 对 SMX 具有优良吸附性能。Er-BC 和 Er-BC@SMX 具体 C 1s、O 1s、Er 4d 和 N 1s 去卷积结果均列在表 4 中。

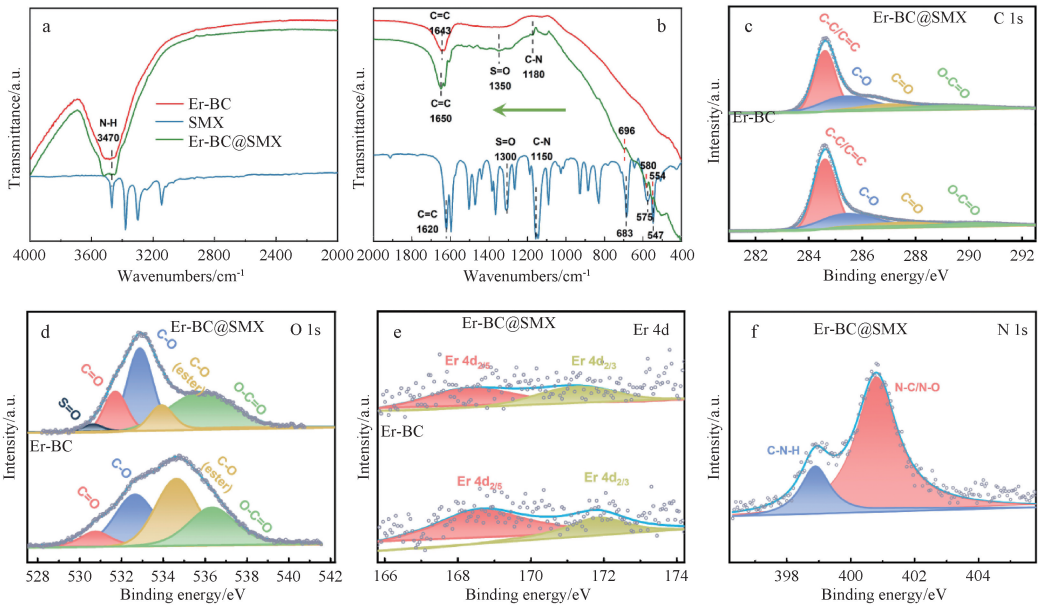


图 8 Er-BC 吸附前后的 FTIR 光谱(a、b),Er-BC 吸附前后的 C 1s(c)、O 1s(d)、Er 4d(e)和 N 1s(f)高分辨 XPS 分峰拟合图

Fig. 8 FTIR spectra of Er-BC before and after adsorption(a,b), high-resolution XPS spectrum and peak fitting of C 1s (c), O 1s (d), Er 4d (e) and N 1s (f) before and after Er-BC adsorption

表 4　Er-BC 和 Er-BC@ SMX 具体 C 1s、O 1s、Er 4d 和 N 1s 高分辨 XPS 分峰拟合结果

Table 4　High-resolution XPS peak fitting results of C 1s, O 1s, Er 4d, N 1s for Er-BC and Er-BC@ SMX

Element	Bond	Er-BC		Er-BC@ SMX	
		Binding energy/eV	Concentration/% (Atomic fraction)	Binding energy/eV	Concentration/% (Atomic fraction)
C 1s	C—C/C＝C	284.6	56.8	284.6	63.5
	C—O	285.4	26.1	285.8	20.0
	C＝O	287.4	10.9	287.2	9.6
	O—C＝O	289.6	6.2	289.3	7.9
O 1s	S＝O	–	–	530.6	3.9
	C＝O	531.4	37.8	531.7	15.5
	C—O	532.9	28.3	532.9	35.1
	C—O (ester)	533.9	23.0	533.9	9.4
	O—C＝O	535.6	10.9	535.8	36.1
Er 4d	Er $4d_{5/2}$	168.6	76.1	168.3	73.2
	Er $4d_{3/2}$	171.8	23.9	171.2	26.8
N 1s	–	–	–	398.9	21.4
	–	–	–	400.8	78.6

3　结论

本文采用熔融碱焙烧法将稀土元素 Er 引入椰子壳多孔碳中,形成 Er 元素掺杂的 Er-BC。利用 Er 独特的电子轨道结构和空间位阻效应,能够有效调控材料内部孔道微环境和电子结构,提高材料比表面积(2031 m^2/g)和形成多级孔结构(0.6 nm, 0.8 nm,1.2 nm,3.4 nm),从而引入更多活性位点。与未掺杂 Er 相比,Er-BC 比表面积提升 40.8%,对水中 SMX 的最大吸附容量(795.29 mg/g)提升 190.3%,去除率高达 99.6%,此优异的吸附性能,能将水中痕量 SMX(1 μg/L)降低至 0.05 μg/L 以下,具有长期应用稳定性。SMX 的吸附机制主要包括:(1)疏水相互作用(Er-BC 的石墨 C 环和 SMX 的苯环);(2)π-π EDA 相互作用(Er-BC 的含氧芳香环与 SMX 的含 N 杂环);(3)氢键(Er-BC 的氧官能团与 SMX 氨基);(4)静电耦合(Er-BC 的 Er^{3+} 与 SMX 的磺酰基)。本研究为实际水体中低浓度 SMX 的高效去除提供了新的材料设计思路,具有重要的环境应用价值。

参考文献:

[1] Cheng Y Z, Yang J R, Shen J M, et al. Preparation of P-doped biochar and its high-efficient removal of sulfamethoxazole from water: Adsorption mechanism, fixed-bed column and DFT study[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 468: 143748.

[2] Frigoli M, Lowdon J W, Cleij T J, et al. Detection of antibiotic sulfamethoxazole residues in milk using a molecularly imprinted polymer-based thermal biosensor[J]. Food Chemistry, 2025, 476: 143525.

[3] Tian S H, You L L, Huang X, et al. Efficient sulfamethoxazole biotransformation and detoxification by newly isolated strain hydrogenophaga sp. SNF1 *via* a ring orthohydroxylation pathway[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 480: 136113.

[4] Radke M, Lauwigi C, Heinkele G, et al. Fate of the antibiotic sulfamethoxazole and its two major human metabolites in a water sediment test[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3135-3141.

[5] Thiebault T. Sulfamethoxazole/trimethoprim ratio as a new marker in raw wastewaters: A critical review[J].

Science of the Total Environment, 2020, 715: 136916.

[6] Tian W J, Lin J K, Zhang H Y, et al. Kinetics and mechanism of synergistic adsorption and persulfate activation by N-doped porous carbon for antibiotics removals in single and binary solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 127083.

[7] Liu Y, Liu X H, Wang H C, et al. Performance and mechanism of SMX removal in an electrolysis-integrated tidal flow constructed wetland at low temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134494.

[8] Song Y, Phipps J, Zhu C, et al. Porous materials for water purification[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(11): e202216724.

[9] Qu Y, Zhang C J, Li F, et al. Equilibrium and kinetics study on the adsorption of perfluorooctanoic acid from aqueous solution onto powdered activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1-3): 146-152.

[10] Zhang S, Saji S E, Yin Z, et al. Rare-earth incorporated alloy catalysts: Synthesis, properties, and applications[J]. Advance Materials, 2021, 33(16): e2005988.

[11] 李汝珍, 麻文胜. 稀土催化剂在聚乳酸合成中的应用研究[J]. 稀土, 2018, 39(4): 134-142.
Li R Z, Ma W S. Study on application of rare earth catalyst in synthesis of polylactic acid[J]. Chinese Rare Earths, 2018, 39(4): 134-142.

[12] Zhao M, Ma X H, Liao X R, et al. Characteristics of algae-derived biochars and their sorption and remediation performance for sulfamethoxazole in marine environment[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133092.

[13] Sasirekabai R, Jayakumari T, Baneto M, et al. Effects of enzyme inherited from bio-wastes and Er doping on the photocatalytic dye detoxification ability of ZnO: Assessment of soil sustainability and phytotoxicity[J]. Materials Chemistry and Physics, 2025, 340: 130750.

[14] Lalley J, Han C, Li X, et al. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 1386-1396.

[15] Xu P, Zeng G M, Huang D L, et al. Adsorption of Pb (II) by iron oxide nanoparticles immobilized phanerochaete chrysosporium: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanisms analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 203: 423-431.

[16] Libbrecht W, Vandaele K, De Buysser K, et al. Tuning the pore geometry of ordered mesoporous carbons for enhanced adsorption of bisphenol-A[J]. Materials (Basel), 2015, 8(4): 1652-1665.

[17] Zhu W J, Ndayiragije S, Zuo X H, et al. ZIF-8-derived single-atom Cu and N co-coordinated porous carbon as bifunctional material for SMX removal[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107758.

[18] Jin R T, Zhao C L, Song Y X, et al. Competitive adsorption of sulfamethoxazole and bisphenol a on magnetic biochar: Mechanism and site energy distribution[J]. Environmental Pollution, 2023, 329: 121662.

[19] Yi J X, Wan J Q, Ye G, et al. Targeted degradation of refractory organic pollutants in wastewater based on molecularly imprinted catalytic materials: Adsorption process and degradation mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 311: 123244.

[20] Xu K H, Lin Q T, Fan X D, et al. Enhanced degradation of sulfamethoxazole by activation of peroxodisulfate with red mud modified biochar: Synergistic effect between adsorption and nonradical activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460: 141578.

[21] Ouyang J B, Chen J, Ma S Q, et al. Adsorption removal of sulfamethoxazole from water using UiO-66 and UiO-66-BC composites[J]. Particuology, 2022, 62: 71-78.

[22] Reguyal F, Sarmah A K. Adsorption of sulfamethoxazole by magnetic biochar: Effects of pH, ionic strength, natural organic matter and 17α-ethinylestradiol[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628: 722-730.

[23] Zhang X, Gang D D, Zhang J J, et al. Insight into the activation mechanisms of biochar by boric acid and its application for the removal of sulfamethoxazole[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127333.

[24] Hou J F, Bao W, Zhang J C, et al. Characteristics and

mechanisms of sulfamethoxazole adsorption onto modified biochars with hierarchical pore structures: Batch, predictions using artificial neural network and fixed bed column studies[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 54: 103975.

[25] Peiris C, Gunatilake S R, Mlsna T E, et al. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review[J]. Bioresource Technology, 2017, 246: 150-159.

[26] Chen F, Sun Y J, Huang X T, et al. Embedding electronic perpetual motion into single-atom catalysts for persistent Fenton-like reactions[J]. Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2024, 121(4): e2314396121.

[27] Prasannamedha G, Kumar P S, Mehala R, et al. Enhanced adsorptive removal of sulfamethoxazole from water using biochar derived from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124825.

[28] Wang Z J, Sun P Z, Li Y X, et al. Reactive nitrogen species mediated degradation of estrogenic disrupting chemicals by biochar/monochloramine in buffered water and synthetic hydrolyzed urine[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(21): 12688-12696.

[29] Zhang X Y, Chu Y Y, Zhang H Y, et al. A mechanistic study on removal efficiency of four antibiotics by animal and plant origin precursors-derived biochars[J]. Science of the Total Environment, 2021, 772: 145468.

[30] Zhao Y X, Zhao C L, Yang Y, et al. Adsorption of sulfamethoxazole on polypyrrole decorated volcanics over a wide pH range: Mechanisms and site energy distribution consideration[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 283: 120165.

[31] Zhu D Q, Pignatello J J. Characterization of aromatic compound sorptive interactions with black carbon (charcoal) assisted by graphite as a model[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(7): 2033-2041.

[32] Lü M, Li D Y, Zhang Z H, et al. Unveiling the correlation of Fe_3O_4 fractions upon the adsorption behavior of sulfamethoxazole on magnetic activated carbon[J]. Science of the Total Environment, 2021, 757: 143717.

[33] Pan B, Xing B. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(24): 9005-9013.

[34] Sarker P, Lei X B, Taylor K, et al. Evaluation of the adsorption of sulfamethoxazole (SMX) within aqueous influents onto customized ordered mesoporous carbon (OMC) adsorbents: Performance and elucidation of key adsorption mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140082.

[35] 徐晋, 马一凡, 姚国庆,等. KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除[J]. 环境科学, 2022, 43: 5635-5646.
Xu J, Ma Y F, Yao G Q, et al. Effect of KOH activation on the properties of biochar and its adsorption behavior on tetracycline removal from an aqueous solution [J]. Environmental Science, 2022, 43: 5635-5646.

[36] Ninwiwek N, Hongsawat P, Punyapalakul P, et al. Removal of the antibiotic sulfamethoxazole from environmental water by mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposite technology: Adsorption characteristics, coadsorption and uptake mechanism[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 580: 123716.

[37] Ji S, Qu Y, Wang T, et al. Rare-earth single erbium atoms for enhanced photocatalytic CO_2 reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(26): 10651-10657.

Removal of Sulfamethoxazole from Water by Erbium-doped Biological Activated Carbon

ZENG Xin-yuan, *YU Ming-chuan*, *LIU Cong*, *ZHANG Xiao-xia**, *NIU Jun-feng*

(*College of Environmental Science and Engineering*, *North China Electric Power University*, *Beijing* 102206, *China*)

Abstract: Adsorption technology has attracted significant attention in the treatment of antibiotic-containing wastewater due to its advantages of high efficiency and cost-effectiveness. However, how to further enhance the performance of adsorbents and apply them to low-concentration aqueous environments remains a significant research challenge. In this study, a rare earth metal erbium-doped bioactive carbon Er-BC was prepared by molten alkali roasting. By leveraging the unique electronic orbital structure of erbium, the internal pore microenvironment of the material can be effectively regulated, introducing more active sites. Compared with undoped materials, the specific surface area of Er-BC is enhanced by 40.8%, leading to the formation of a multi-level pore structure. This results in a removal efficiency of sulfamethoxazole (SMX) in water as high as 99.6%, with an increase in adsorption capacity by 190.3%. During long-term stable operation, Er-BC was able to reduce trace levels of SMX (1 μg/L) in water to below 0.05 μg/L, demonstrating excellent trace antibiotic removal performance. This study provides a new design strategy for the removal of low-concentration antibiotics from real water bodies using rare-earth-doped modified biological activated carbon.

Key words: rare earth metals; doping modification; biological activated carbon; antibiotics; removal