

doi: 10.16104/j.issn.1673-1891.2025.01.007

一步法合成铁掺杂多孔碳对盐酸米托蒽醌的去除性能研究

蔡婉玲^{1a}, 吴晓云^{1b}, 应杭玥²

(1. 福建船政交通职业学院 a. 机械与智能制造学院; b. 安全与环境学院, 福建 福州 350007;
2. 福建师范大学环境与资源学院, 福建 福州 350108)

摘要: [目的] 抗生素与抗肿瘤药物的广泛且过度使用, 致使有机药物对水体的污染态势愈发严峻, 进而引发了一系列有害的生态影响, 这一现象促使学术界与环保领域高度关注有效且可持续的抗生素及抗肿瘤药物在水相中的去除方法。以抗肿瘤药物盐酸米托蒽醌为例, 因其具有非特异性毒性, 当被排放至自然环境中, 其残留污染物会对生物体及人类健康构成长期威胁。因此, 尝试开发高效去除盐酸米托蒽醌的吸附剂。[方法] 采用一步法, 通过直接煅烧前驱体乙二胺四乙酸二钠铁(EDTA 二钠铁), 成功制备出铁掺杂多孔碳材料, 并将其应用于水体中盐酸米托蒽醌的去除试验。研究过程中, 对比了不同煅烧温度(200、400、600、800 °C)下 EDTA 二钠铁材料对盐酸米托蒽醌的去除效率差异; 同时, 运用扫描电子显微镜(SEM)、比表面积分析(BET)等多种表征手段, 探究分析了不同煅烧温度下铁掺杂多孔碳的微观结构与表面性质; 此外, 还系统探究了不同吸附条件, 包括修复材料投加量、溶液 pH 值以及反应温度, 对 600 °C 煅烧所得铁掺杂多孔碳材料(C-Fe-600)吸附盐酸米托蒽醌效率的影响。[结果] 当 C-Fe-600 投加量为 0.8 g/L、反应温度为 40 °C、溶液 pH 值为 9.0 时, 该材料对盐酸米托蒽醌的去除效率达到最高。进一步研究发现, C-Fe-600 材料具备良好的重复利用性, 在实际废水处理中, 也能够高效去除盐酸米托蒽醌。[结论] C-Fe-600 是一种性能优越、可重复利用的吸附材料, 在实际环境治理应用中具备良好的可行性与应用前景。

关键词: 多孔碳; 铁掺杂; 盐酸米托蒽醌; 吸附; 磁性材料

中图分类号: TB383.1; X703 文献标志码: A 文章编号: 1673-1891(2025)01-0047-13

Study on the Removal Performance of Iron-Doped Porous Carbon Materials Synthesized by One-Step Method for Mitoxantrone Hydrochloride

CAI Wanling^{1a}, WU Xiaoyun^{1b}, YING Hangyue²

(1a. School of Mechanical and Intelligent Manufacturing; 1b. School of Safety and Environment, Fujian Chuanzheng Communications College, Fuzhou 350007, Fujian, China; 2. College of Environmental and Resource Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350108, Fujian, China)

Abstract: [Objective] The widespread and excessive utilization of antibiotics and anti-tumor drugs has resulted in an increasingly grave scenario of water pollution induced by organic pharmaceuticals. This, in turn, has precipitated a series of deleterious ecological repercussions. Such a phenomenon has impelled the academic community and the environmental

收稿日期: 2025-01-24

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2023J01164); 福建船政交通职业学院校科教发展基金项目(20220102)。

作者简介: 蔡婉玲(1992—), 女, 福建东山人, 讲师, 博士研究生, 研究方向: 水污染修复技术, e-mail: 2021016@fjpc.edu.cn。

protection domain to accord significant attention to efficacious and sustainable methodologies for the elimination of antibiotics and anti-tumor drugs from the aqueous phase. Taking mitoxantrone hydrochloride, an anti-tumor drug, for example, due to its non-specific toxicity, upon its discharge into the natural environment, the residual pollutants pose a long-term menace to organisms and human health. Therefore, this study aims to develop efficient adsorbents for the removal of anti-tumor drugs such as mitoxantrone hydrochloride. **[Method]** In this investigation, by directly calcining the precursor, Ferric Disodium Ethylenediaminetetraacetate, the iron-doped porous carbon materials were successfully prepared in one step. Subsequently, this material was applied to the experiment for the removal of mitoxantrone hydrochloride from water bodies. During the course of this research, the variances in the removal efficiency of mitoxantrone hydrochloride by iron-doped porous carbon materials under disparate calcination temperatures (200, 400, 600, 800 °C) were contrasted. Concurrently, multiple characterization techniques, such as scanning electron microscopy (SEM) and specific surface area analysis (BET), were utilized to probe and analyze the microstructures and surface properties of iron-doped porous carbon materials under different calcination temperatures. Moreover, this study also systematically probed into the impacts of diverse adsorption conditions, including the dosage of the adsorbent material, the pH value of the solution, and the reaction temperature, on the adsorption efficiency of mitoxantrone hydrochloride by the iron-doped porous carbon material (C-Fe-600) obtained via calcination at 600 °C. **[Result]** The experimental outcomes reveal that when the dosage of C-Fe-600 is 0.8 g/L, the reaction temperature is 40 °C, and the pH value of the solution is 9, the removal efficiency of mitoxantrone hydrochloride by this material attains its peak. Further research uncovered that the C-Fe-600 material exhibits favorable recyclability, and in the actual treatment of wastewater, it can also effectively remove mitoxantrone hydrochloride present therein. **[Conclusion]** This fully demonstrates that C-Fe-600 is an outstanding and reusable adsorbent material, evincing promising feasibility and application prospects in practical environmental governance endeavors.

Keywords: porous carbon; iron doping; Mitoxantrone hydrochloride; adsorption; magnetic materials

0 引言

根据世界卫生组织历年关于人类死亡原因的统计结果,癌症已成为全球范围内导致人类死亡的主要因素之一,长期对全球数十亿人口的身体健康构成威胁,严重影响人类预期寿命的增长^[1]。蒽醌类抗生素作为治疗癌症的主要药物,在肿瘤治疗领域占据重要地位。盐酸米托蒽醌(Mitoxantrone hydrochloride)作为常用的蒽醌类抗生素之一,其3D球棍模型如图1所示。该药物是抗肿瘤抗生素,在临床上广泛应用于前列腺癌、晚期乳腺癌、淋巴瘤和白血病的治疗^[2]。动物实验表明,盐酸米托蒽醌相较于其他几种抗肿瘤药物,展现出更强的抗癌活性。其在临床应用中的显著疗效,促使其被大量生产并广泛应用于临床实践^[3]。然而,值得注意的是,盐酸米托蒽醌在人体内无法完全代谢,约6%~10%的盐酸米托蒽醌通过尿液代谢,25%通过粪便代

谢^[2]。盐酸米托蒽醌可多渠道进入水环境系统中,如医院废水、患者排泄物、工业废物等。即使在低浓度下,该药物也具有细胞毒性、致畸性、遗传毒性和致癌性^[4]。鉴于盐酸米托蒽醌具有非特异毒性,其在环境中的残留不仅加剧了生态环境污染,还会对人体及其他生物体产生长期的毒性影响^[3]。如何切实有效地从环境废水中去除盐酸米托蒽醌,成为了一个亟待解决的问题。

目前去除废水中盐酸米托蒽醌类药物的方法有高级氧化法、生物处理法、光催化法等。高级氧化法因其具有较强的氧化能力和低选择性,对有机污染物的去除十分高效。如以还原氧化石墨烯/铁纳米颗粒复合材料(rGO/Fe NPs)作为吸附剂和Fenton催化剂,去除溶液中的盐酸米托蒽醌,在单独使用H₂O₂条件下仅能达到11.3%的去除效率,但使用rGO/Fe NPs/H₂O₂系统则可使盐酸米托蒽醌的去除效率达到99.8%^[5]。但是化学氧化法操作条件

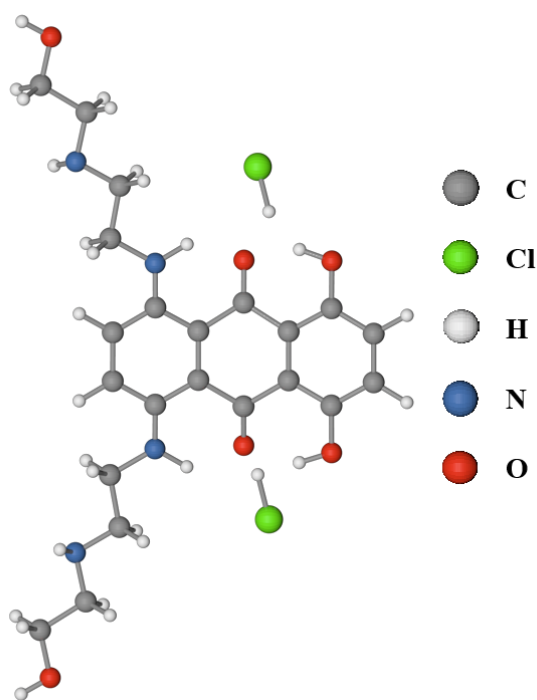


图 1 盐酸米托蒽醌的 3D 球棍模型

受限,一般需要在酸性条件下反应,且存在运行成本高的问题。生物处理法的处理成本较低,并且具有高度可重复使用性和环保性^[4]。有研究^[4]表明,使用 *Bjerkandera adusta* CCBAS 930 (icVP/Ba) 的固定化菌丝体,经过 120 h 后对盐酸米托蒽醌的去除效率可达到 92.10%~99.09%,同时还能降低盐酸米托蒽醌的生物毒性、植物毒性以及遗传毒性。但该方法存在生产周期长、运行条件以及操作要求高等不利因素。光催化法在去除难降解有机污染物领域具有较好的优势。如通过构建 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{@Ag}$ 复合材料,利用高效的压电-光催化协同效应,将吸收区域扩大到紫外光和可见光,极大提升了复合材料对盐酸米托蒽醌的降解速率^[6]。但因该技术较为依赖光催材料,其制备流程较为繁杂,应用成本相对较高,这些因素限制了其在实际应用中的广泛普及。由此可见,以上 3 种处理方法存在各自的优势和不足。与之相比,吸附法作为一种传统的水污染修复方法,具有其独特的优势。主要优势体现在以下几个方面:(1)操作简单,吸附设备操作简单方便,易于实现自动化控制;(2)适应性广,吸附

法适用于多种类型的污水,可处理多种有机物、重金属离子和色素等杂质;(3)高效稳定,通过选择合适的吸附剂和条件,可实现高效稳定的去除效果等优点,被广泛运用于去除废水中的各种有机物质、无机物质或重金属污染物。现有的吸附剂主要有黏土、聚合物、碳质材料、金属有机框架等^[7]。但上述这些吸附剂,还存在对目标污染物吸附能力较低、吸附速率较为缓慢、吸附后产物不易清理或是难以重复使用且产生大量的额外废弃物等许多缺陷^[7]。与这些载体相比,多孔碳材料作为吸附载体具有突出性的优点,相对较大的比表面积、发达的孔隙结构可实现高效的分子筛选和吸附,并且具有良好的化学稳定性等特征^[8]。多孔碳材料应用面广,可应用在电化学、吸附、催化等多个研究领域,同时多孔碳材料易回收重复利用且合成方法简便,拥有广阔的应用前景^[9]。除了多孔碳材料,磁性纳米材料也是一种极具应用潜力的污染物去除吸附剂。凭借其特殊的小尺寸效应、表面效应和良好的磁响应性^[10],磁性纳米材料在吸附污染物后能够实现高效回收,很大程度上避免了对水体的二次污染。与传统吸附剂相比,磁性纳米材料吸附速率快、吸附效率高、制备成本低、可重复使用、环境影响小,因此,在废水处理领域的应用越来越广。磁性材料包括纯金属(Fe, Co, Ni)、氧化钴(Co_3O_4)、氧化镍(NiO)、氧化铁(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)、铁硫化物(FeSX)、铁氧体(MFe_2O_4 , $\text{M}=\text{Mn}$ 、 Mg 、 Zn 或 Co)、金属合金(Fe-Pt, Al-Ni)等^[10]。但是因为钴、镍等金属具有一定的毒性,且在处理废水中的盐酸米托蒽醌化合物污染时可能会与之发生反应,产生一些具有毒性的物质,磁分离后的废水中仍存在的这些残留物质,则会对环境生物造成一定的危害^[10]。相对于钴、镍元素,铁元素来源更加广泛且价格低廉,更具有投入实际应用的可行性。综上所述,铁基磁性碳化材料的活性高、吸附性能好、成本小且环保,更能做到易回收和充分利用,可以克服上述其他吸

附材料所涉及的缺陷,更加高效地吸附废水中的盐酸米托蒽醌污染物。将铁基磁性碳化材料制成吸附剂,并将其用于吸附废水中盐酸米托蒽醌具有较大的优势。

本文利用铁掺杂多孔碳材料(C-Fe)去除环境水体中的盐酸米托蒽醌。首先,对比分析了不同的煅烧温度(200、400、600、800 °C)对盐酸米托蒽醌去除效率的影响。其次,利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、比表面积及孔径分析(BET)等表征手段分析不同煅烧温度以及吸附前后的铁掺杂碳材料。再次,探究不同的吸附反应条件(材料投加量、溶液pH、反应温度)对铁掺杂碳材料吸附盐酸米托蒽醌效率的影响。最后,评估铁掺杂碳材料的重复利用性能和实际应用潜力,为更好地去除废水中盐酸米托蒽醌提供实验依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验试剂及主要仪器

主要试剂:乙二胺四乙酸二钠铁(EDTA二钠铁)为分析纯级别,购自上海阿拉丁试剂有限公司;盐酸米托蒽醌为优级纯,购于上海麦克林生化科技股份有限公司;医疗废水,源自福建师范大学仓山校区校医院;污水厂废水,采集自福建福州闽侯污水处理厂。

主要仪器:电子天平(BS-224S,北京赛多利斯仪器有限公司);循环水式多用真空泵(SHB-111,杭州庚雨仪器有限公司);台式恒温振荡器(ThZ-320,上海精宏实验设备有限公司);恒温水浴锅(HH-1,国华电器有限公司);真空干燥箱(DT24T,天津市泰斯特仪器有限公司);精密pH计(PHS-3E,上海仪电科学仪器股份有限公司);紫外可见分光光度计(T6新世纪,北京普析通用仪器有限责任公司);管式炉(OTF-12000X,合肥科金材料技术有限公司)。

1.2 铁掺杂多孔碳C-Fe系列材料的制备

准确称取10.0 g EDTA二钠铁,均匀平铺于石

英舟上,随后将其放置于经60 min氮气充分吹扫的管式炉内。在氮气气氛下,以5 °C/min的升温速率分别升温至200、400、600、800 °C,并在此温度下恒温煅烧120 min。待管式炉自然冷却至室温后,取出样品,密封保存于干燥器中备用。依据煅烧温度,将所得材料依次命名为C-Fe-200、C-Fe-400、C-Fe-600和C-Fe-800。

1.3 系列C-Fe材料对盐酸米托蒽醌的吸附试验

分别精确称取10.0 mg的C-Fe-200、C-Fe-400、C-Fe-600和C-Fe-800,加入到50 mL质量浓度为10 mg/L的盐酸米托蒽醌溶液中(溶液pH未作调节)。将上述混合体系置于恒温摇床中,设置温度为30 °C,振荡转速为250 r/min。在反应开始后的5、10、30、60、120、180 min时,分别从各反应体系中取样5 mL,用于测定溶液中盐酸米托蒽醌的浓度。将过滤后的盐酸米托蒽醌原液以及不同时间间隔下与C-Fe系列材料反应后的溶液样品,采用紫外分光光度计进行测试分析,以此探究不同C-Fe系列材料对盐酸米托蒽醌的吸附效率。

1.4 不同条件下C-Fe-600对盐酸米托蒽醌的吸附试验

从不同投加量、pH值及反应温度3个方面探究C-Fe-600对盐酸米托蒽醌的吸附效率。首先,精确称取10、20、30、40、50 mg的C-Fe-600,分别加入到50 mL质量浓度为10 mg/L且pH值保持为盐酸米托蒽醌原液pH值的溶液体系中,以此探究不同C-Fe-600投加量在固定质量浓度及初始pH值的盐酸米托蒽醌溶液中对其吸附效率的影响规律。其次,准确称取10 mg的C-Fe-600,依次添加至50 mL质量浓度为10 mg/L,pH值为3.0、5.0、7.0、9.0、11.0的盐酸米托蒽醌溶液中。在这2组试验中,均将恒温摇床温度恒定设置为30 °C,通过控制变量法,系统考察不同pH值以及C-Fe-600投加量对盐酸米托蒽醌吸附效率的影响。最后,将恒温摇床温度分别设置为20、30、40 °C,分别称取10 mg的C-Fe-

600, 加入到 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 且 pH 值维持为盐酸米托蒽醌原液 pH 值的溶液中, 在整个反应进程中, 确保盐酸米托蒽醌溶液反应体系始终处于相应设定温度环境, 以此深入分析不同温度条件下 C-Fe-600 对盐酸米托蒽醌吸附效率的作用机制。

1.5 材料重复使用及其实际废水应用试验

准确称取 10 mg C-Fe-600, 加入到 20 mL 质量浓度为 10 mg/L 的盐酸米托蒽醌溶液中, 溶液 pH 值保持为原液 pH 值。将该体系置于恒温摇床中, 设置温度为 30 °C, 振荡转速为 250 r/min。每 120 min 从反应体系中取样 5 mL, 同时将锥形瓶中的 C-Fe-600 材料过滤取出, 先用无水乙醇反复冲洗 3 次, 再用超纯水冲洗 3 遍, 然后滤干水分。将洗净后的 C-Fe-600 加入 20 mL 质量浓度为 10 mg/L 的盐酸米托蒽醌原液中, 重新进行去除反应。在同等试验条件下, 重复上述操作将 C-Fe-600 循环使用 5 次。在实际废水应用试验中, 选用医药废水和生活污水作为试验基底溶液, 将盐酸米托蒽醌配制成质量浓度为 10 mg/L 的溶液, pH 值维持为原液 pH 值, 在与批量试验相同条件下进行试验, 以探究 C-Fe-600 对实际废水中盐酸米托蒽醌的吸附可行性。

1.6 C-Fe-600 的表征与分析

本试验采用扫描电子显微镜(SEM)对不同温度煅烧条件下的 C-Fe 系列样品的表面形貌和微观结构进行观察。首先, 利用 Quorum SC7620 溅射镀膜仪对样品进行喷金处理, 喷金时间为 45 s, 电流为 10 mA, 随后使用 ZEISS Gemini SEM 300 扫描电子显微镜拍摄样品形貌。利用 X 射线衍射(X-ray Diffraction)技术确定样品的晶体结构、晶体取向、晶格参数等信息。本试验采用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE, Bruker, Germany), 在 $2\theta=10\sim 80^\circ$ 范围内进行扫描, 以分析吸附盐酸米托蒽醌前后 C-Fe-600 材料晶体结构的变化。利用美国 Micromeritics

ASAP 2460 全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)获取氮气吸附/脱附曲线, 从而对比分析不同温度煅烧条件下 C-Fe 系列样品的比表面积和孔径等信息。采用磁性测量系统(NMR, MPMS (SQUID) XL, USA)对 C-Fe-600 材料的磁性进行分析测定。

2 结果与分析

2.1 系列 C-Fe 材料去除盐酸米托蒽醌

通过改变煅烧温度来选出性能更好, 性价比更高的铁掺杂多孔碳吸附材料(C-Fe 系列材料)。如图 2 所示, 当煅烧温度为 200 °C 时, 样品颜色仍呈现土黄色, 这说明材料并未发生碳化反应, 而且 C-Fe-200 不具备磁性, 易溶于水中, 因此 200 °C 煅烧温度下的样品不适用于液体中的盐酸米托蒽醌的去除。而当煅烧温度 ≥ 400 °C 时, C-Fe 材料表观都呈现炭黑色, 样品皆具有一定的磁性。

将不同煅烧温度条件下制备的 C-Fe 系列材料用于盐酸米托蒽醌的去除, 试验结果如图 3 所示。当反应 180 min 后, C-Fe-400 对溶液中盐酸米托蒽醌的去除效率最终可达 77.1%。当煅烧温度为 600 °C 时, C-Fe-600 对溶液中盐酸米托蒽醌的去除效率最终可达 94.0%, 远大于 C-Fe-400 的去除效率。当煅烧温度升至 800 °C, 反应时间为 60 min 时, C-Fe-800 对溶液中盐酸米托蒽醌的去除效率达到最高点 98.0%, 随后呈下降趋势。这是因为反应 60 min 后由于铁离子的析出, 溶液颜色逐渐变黄, 紫外定点测试结果受溶液中铁离子的影响而无法得到确切去除效率^[11]。铁离子的析出, 可能成为水溶液中的副产物, 故不选用 C-Fe-800 材料作为最优选择。另外, 通过磁性表征, C-Fe-600 的磁饱和强度值高达 66.03 emu/g, 说明 C-Fe-600 具有优异的磁性能, 这使得吸附后的液体通过磁铁能够快速有效地分离吸附剂和溶液^[12]。综上所述, 选择 600 °C 煅烧的 C-Fe-600 作为去除环境中盐酸米托蒽醌的吸附材料最为适宜。

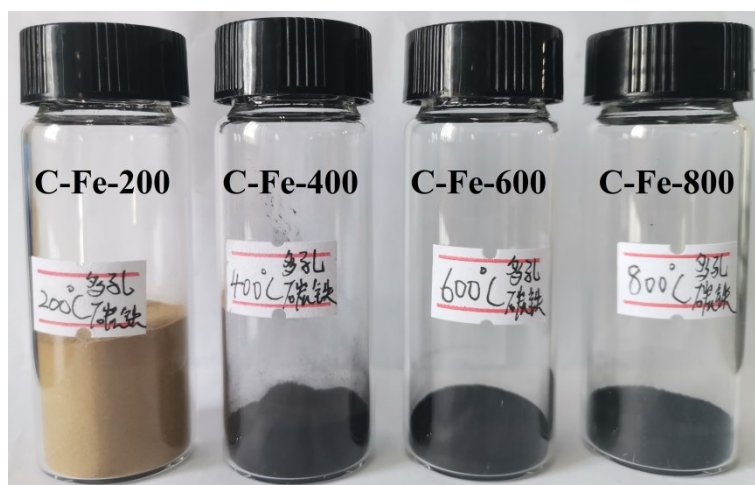


图2 C-Fe-200、C-Fe-400、C-Fe-600和C-Fe-800样品图片

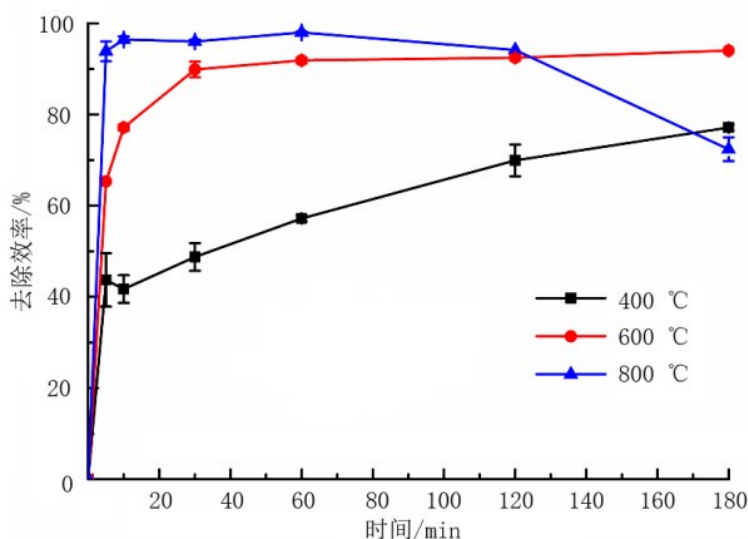


图3 C-Fe-400、C-Fe-600和C-Fe-800材料去除水中盐酸米托萘酮的效率对比

2.2 系列 C-Fe 材料的基本性质表征

2.2.1 SEM 表征

不同煅烧温度制成铁掺杂碳材料的 SEM 图如图 4 所示。图 4(a) 为 C-Fe-200 的 SEM 图, 经过 200 °C 煅烧的 C-Fe-200 仍呈现不规则形状, 颗粒之间互相粘连, 粒径相对较大。这是由于 EDTA 二钠铁不充分燃烧导致, EDTA 二钠铁发生热分解, 部分有机配体部分开始断裂、分解并挥发, 这与图 2 的试验结果相一致, C-Fe-200 仍可溶于水, 而且颜色为土黄色。图 4(b) 为 C-Fe-400 的 SEM 图, 经过 400 °C 的煅烧, 在高温下 EDTA 二钠铁中的有机配体逐渐分解脱离气化, 铁原子从有机配体的束缚中

解脱出来, 材料粒径变得微小且分散, 约为 10 nm。图 4(c) 为 C-Fe-600 的 SEM 图, 经过 600 °C 的煅烧材料明显出现规则晶体结构, 且表面附着粒径约为 10~50 nm 的铁颗粒。铁原子从有机配体的束缚中解脱出来后会形成具有较高活性的铁物种, 这些铁物种可以更容易地与周围环境中的碳源发生反应。在有机配体分解过程中, 部分碳会保留下来并与铁反应, 从而形成铁掺杂的多孔碳。图 4(d) 为 C-Fe-800 的 SEM 图, 经过 800 °C 的煅烧, 材料晶体结构消失, 形成不规则的形状, 主要为团聚体和一些片状结构, 表面附着少量粒径为 20~50 nm 的纳米颗粒。

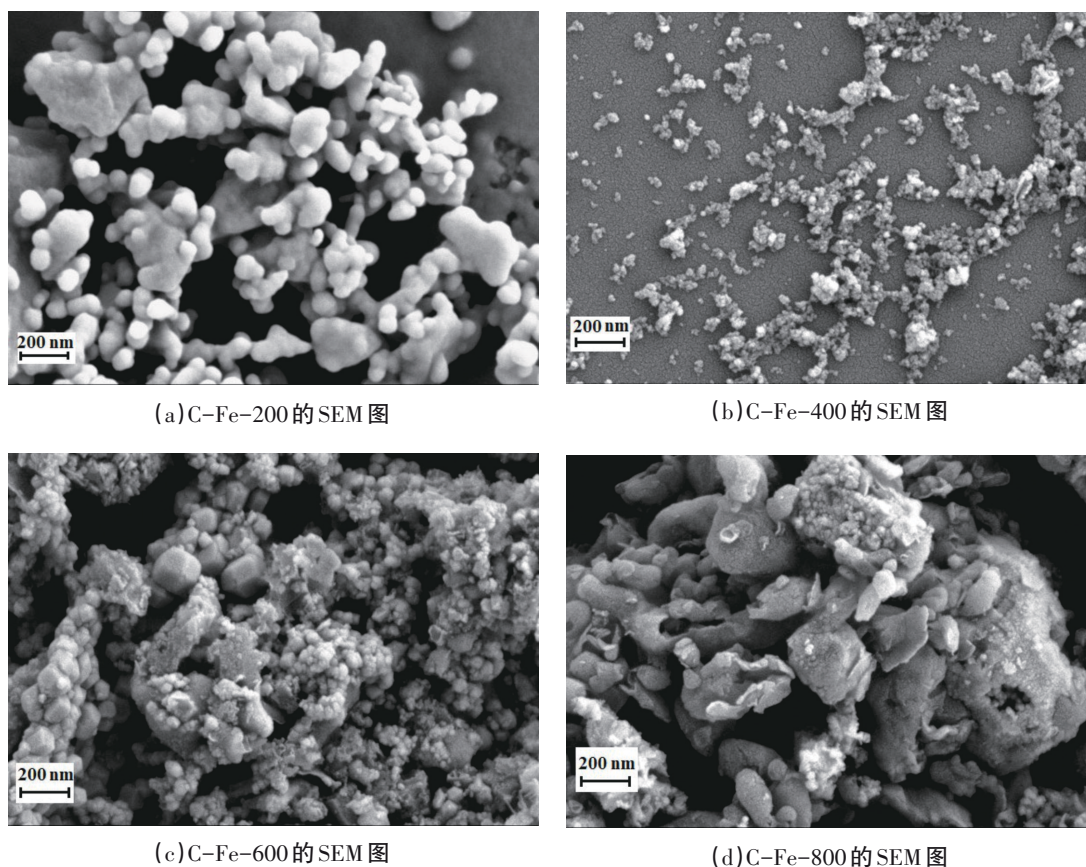


图4 EDTA二钠铁在不同煅烧温度下形成的C-Fe系列材料的SEM对比图

2.2.2 BET分析

为分析碳化温度对铁掺杂碳材料的尺寸和孔隙产生的影响,通过氮气吸附/脱附曲线评估C-Fe-200, C-Fe-400, C-Fe-600和C-Fe-800这4种材料的孔结构和表面活性,其氮气吸附/脱附曲线和孔径分布分别如图5和图6所示。如图5所示,在相对压力(P/P_0)为0.4~1.0范围内,600和800℃煅烧的乙二胺四乙酸二钠铁的氮气吸附/脱附曲线出现H4型吸附滞后环,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类,这2种材料的氮气吸附/脱附曲线模型属于IV型,这说明600和800℃煅烧而成铁掺杂碳材料是一种介孔材料^[13]。并且C-Fe-600的曲线图滞后环更加明显,说明C-Fe-600具有多孔的结构。另外,C-Fe-200, C-Fe-400, C-Fe-600和C-Fe-800的比表面积分别为1.8、4.3、117.8和21.7 m²/g, C-Fe-600比表面积最大,有利于提供更多的活性位点,提高与污染物之间的接触概率,从而提高C-

Fe-600吸附盐酸米托蒽醌的效率^[14]。在200和400℃的煅烧下,温度不足以让乙二胺四乙酸二钠铁得到充分碳化而形成孔洞结构。煅烧温度升高到600℃,比表面积和孔容增大,这是因为该温度下材料碳化并形成孔洞结构。但是,煅烧温度升高到800℃后,这些孔洞结构反而被破坏,这和图4(d)中,C-Fe-800形成一些较大的片状结构结果相一致。并且,如图6所示,200和400℃煅烧下的材料相较于600和800℃条件下煅烧的材料孔容小,400~800℃煅烧的碳材料吸附剂的孔径主要分布范围在2~50 nm,根据IUPAC的规定属于介孔材料。

2.3 影响C-Fe-600吸附盐酸米托蒽醌的试验条件

2.3.1 C-Fe-600投加量对盐酸米托蒽醌的吸附影响

如图7所示,使用不同C-Fe-600投加量(0.2、0.4、0.6、0.8和1.0 g/L)对盐酸米托蒽醌进行了批量去除试验。当C-Fe-600材料的投加量为0.2 g/L时,反应时间为180 min后溶液中盐酸米托蒽醌的

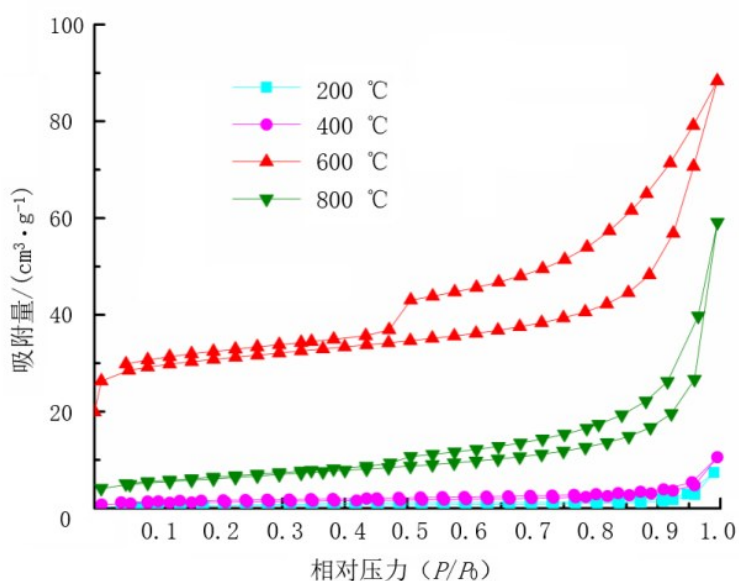


图5 C-Fe-200、C-Fe-400、C-Fe-600和C-Fe-800的氮气吸脱附曲线

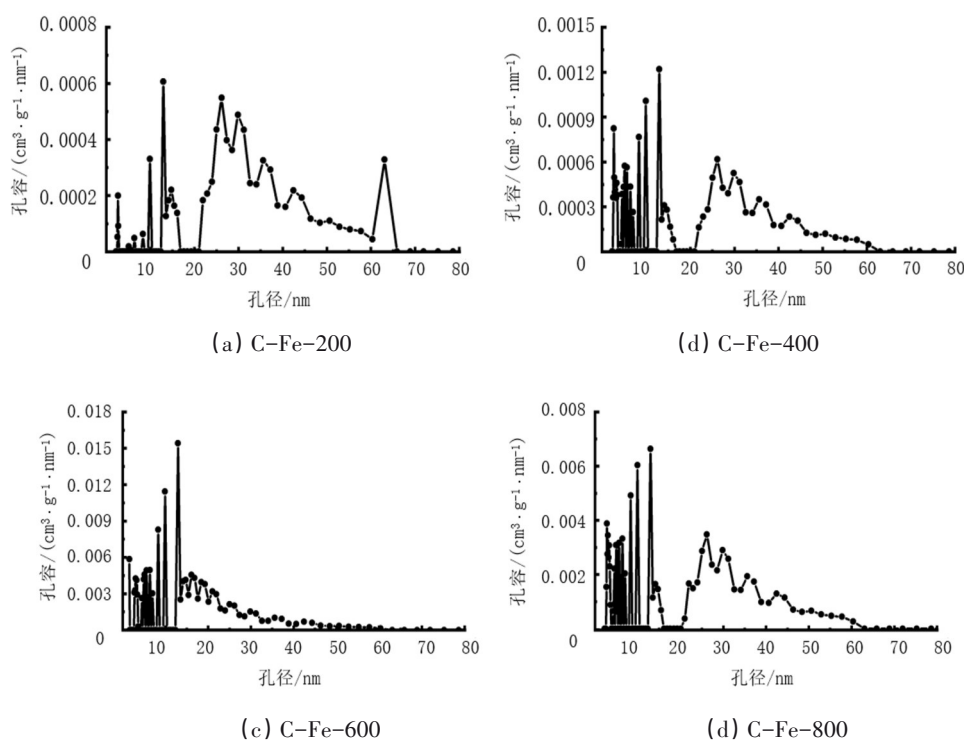


图6 C-Fe-200、C-Fe-400、C-Fe-600和C-Fe-800的孔径分布图

去除效率达到 76.7%。当 C-Fe-600 的投加量上升到 0.4 g/L 后, 同样试验条件下的盐酸米托蒽醌的去除效率可达 91.0%。而当投加量为 0.6, 0.8 和 1.0 g/L 时, 该试验最终分别实现对盐酸米托蒽醌的去除效率为 94.0%, 98.6% 和 96.0%。由此可知, 在一定范围内, C-Fe-600 对溶液中盐酸米托蒽醌的吸附效率

随着投加量的增加而增大, 这是因为随着材料投加量的增加, 材料的活性位点也在不断增加, 表面活性位点越多, 对盐酸米托蒽醌的吸附就越好, 去除效率就越高^[15]。但过量地投加材料, 有可能使得材料当中的其他物质溶解到溶液中造成新的污染。

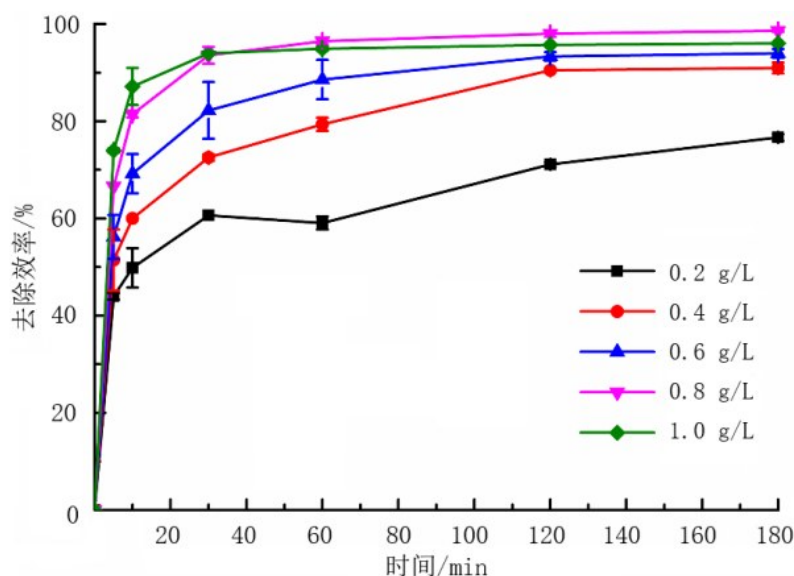


图 7 不同 C-Fe-600 投加量对盐酸米托蒽醌去除效率的影响

2.3.2 温度对 C-Fe-600 吸附盐酸米托蒽醌的影响

图 8 显示了反应温度对 C-Fe-600 盐酸米托蒽醌去除效率的影响。在 20 °C 的反应条件下, C-Fe-600 对盐酸米托蒽醌的去除效率终达 94.8%, 在 30 °C 的反应条件下, 同样经过 180 min 的反应时间, C-Fe-600 对盐酸米托蒽醌的去除效率达到 94.0%, 与 20 °C 条件下结果接近, 所以当反应温度为 20~

30 °C 时, 温度对于去除效率的影响较小, 然而当反应条件上升到 40 °C 后, C-Fe-600 对盐酸米托蒽醌的去除速率增大, 试验进行到 60 min 时, 去除效率已达 96.8%, 在 180 min 时, 实现最终效率 98.0%。这是因为随着温度的升高, 分子运动越剧烈, 吸附材料与药品更容易充分接触, 由此在一定程度上提高了材料对盐酸米托蒽醌的去除效率^[16]。

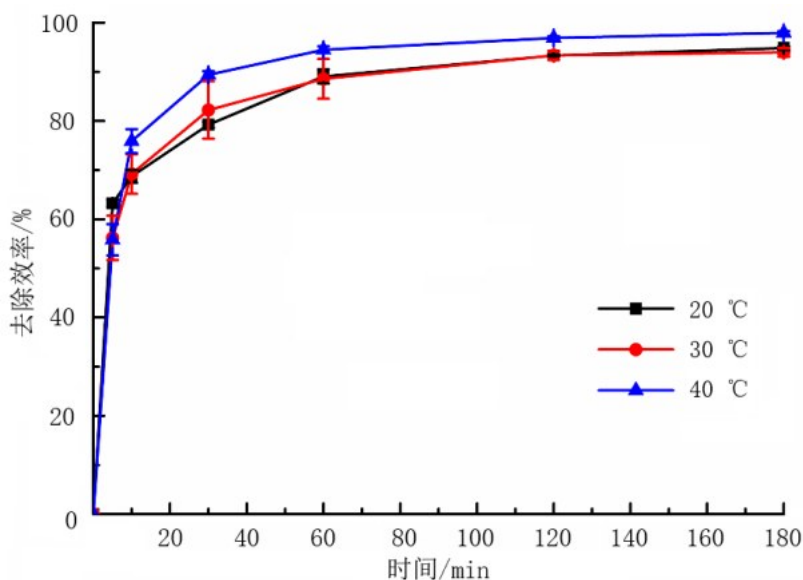


图 8 不同反应温度对 C-Fe-600 去除盐酸米托蒽醌的影响

在吸附体系中, 溶液中的 pH 值对材料的吸附性能具有一定程度的影响。当反应条件为 C-Fe-600 投加量为 10 mg, 盐酸米托蒽醌的初始质量浓度

为 10 mg/L, 体系温度 30 °C 时, 在 pH 值范围为 3.0~11.0 内考察了溶液 pH 对 C-Fe-600 去除盐酸米托蒽醌的影响, 结果如图 9 所示。随着 pH 值的升高, C-

Fe-600对盐酸米托蒽醌的去除效率呈上升的趋势。且在酸性条件下,溶液pH值对盐酸米托蒽醌的去除效率影响较大,而在碱性条件下,溶液pH对盐酸米托蒽醌的去除效率影响不大。这表明C-Fe-600在中性和碱性实际水溶液中,对盐酸米托蒽醌的去除具有较高的应用潜力。这可能是因为反应溶液

在较低的pH值下,体系中存在大量的 H^+ 。同时,盐酸米托蒽醌的2个 pK_a 值分别为5.99和8.13^[17],因此,当pH=3.0和pH=5.0时,盐酸米托蒽醌在溶液中处于带正电的状态,而 H^+ 与带正电的盐酸米托蒽醌存在竞争吸附,导致在较低的pH值时,C-Fe-600对盐酸米托蒽醌的吸附率低^[18]。

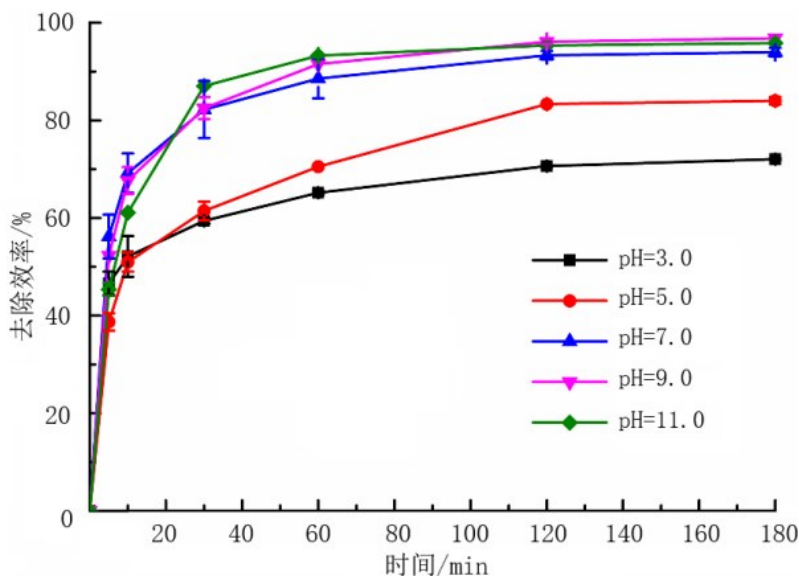


图9 不同pH条件下C-Fe-600对盐酸米托蒽醌的去除效率对比

2.4 C-Fe-600稳定性及实际废水中的应用

2.4.1 C-Fe-600在吸附盐酸米托蒽醌前后的XRD表征结果

图10是C-Fe-600材料去除盐酸米托蒽醌前后的XRD谱图。由图10可知,C-Fe-600材料在与盐酸米托蒽醌反应后谱图的峰形没有发生明显的变化。C-Fe-600在 $2\theta=15\sim 30^\circ$ 范围左右出现一个宽衍射峰,这归属于石墨化炭的(002)晶面^[19-20]。在C-Fe-600的XRD谱图中,出现了 Fe_3C 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的特征峰。在 $2\theta=30.2^\circ$ 、 35.6° 、 37.4° 、 43.1° 、 56.8° 、 62.6° 等处出现了 Fe_3O_4 典型特征峰,分别对应于 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、和(440)晶面,说明C-Fe-600存在大量的 Fe_3O_4 ^[21],这与磁性表征结果一致。而在 $2\theta=33.2^\circ$ 、 40.9° 、 49.4° 、和 54.0° 处的特征峰则是对应于 Fe_2O_3 的(104)、(110)、(113)、(024)和(116)晶面,表明铁存在的形式还有

Fe_2O_3 ,但是其含量较少。这是由于在氮气气氛下,从有机配体中解脱出来的铁原子与原有机配体中保留下来的少部分氧反应形成。在 $2\theta=58.1^\circ$ 时识别到特征峰,归因于 Fe_3C 的(301)晶面^[22-23]。乙二胺四乙酸二钠铁中的有机配体乙二胺四乙酸根在高温下会逐渐分解气化,铁原子从有机配体中解脱出来,形成具有较高活性的铁物种,与周围环境中的碳源发生反应。在高温下,碳原子逐渐扩散到铁的晶格中,与铁原子形成化学键,最终形成 Fe_3C 。

2.4.2 C-Fe-600的循环利用

为了降低成本及环境可持续性的要求,吸附剂的可重复利用性能显得尤为重要。为了进一步研究C-Fe-600的循环性和稳定性,对C-Fe-600材料用于去除盐酸米托蒽醌的重复利用试验,结果如图11所示。经过连续5次吸附试验后,盐酸米托蒽醌的吸附率分别达到94.8%、67.0%、55.2%、49.7%和

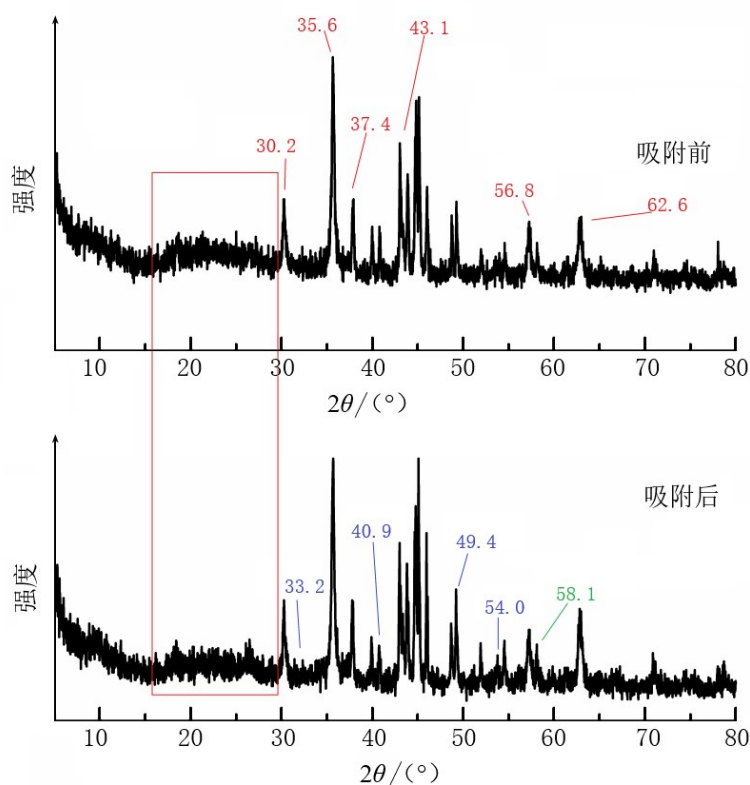


图 10 C-Fe-600去除盐酸米托蒽醌前后XRD对比图

50.5%, 吸附率随着重复利用次数的增加而降低。这可能是C-Fe-600的使用过程中,C-Fe-600的活

性吸附位点被盐酸米托蒽醌占据,导致其吸附效果下降^[24]。

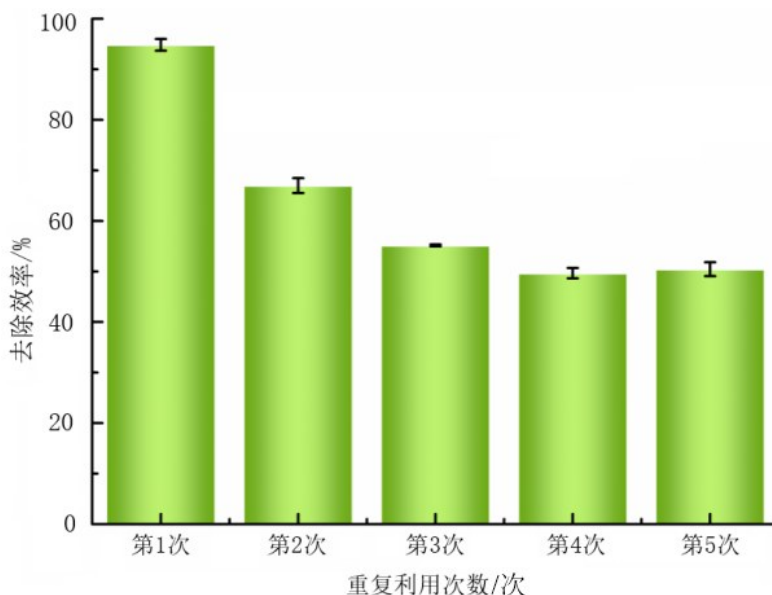


图 11 C-Fe-600去除盐酸米托蒽醌的重复利用试验

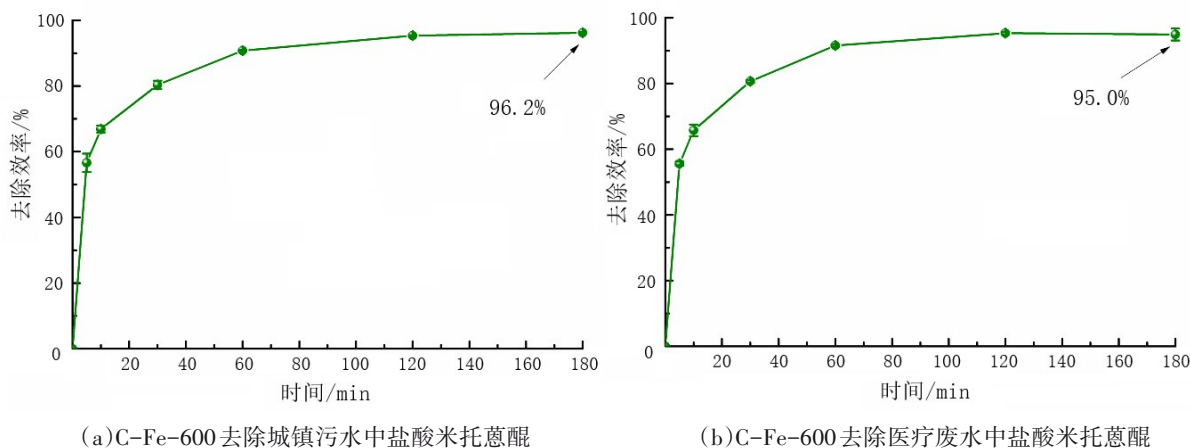
2.4.3 C-Fe-600对废水中盐酸米托蒽醌的去除效率

图 12 为 C-Fe-600 对城镇生活污水和医疗废水中的盐酸米托蒽醌的去除效率。由图 12 可知,在

180 min 时,C-Fe-600 对生活污水中的盐酸米托蒽醌的去除效率高达 96.2%,对 C-Fe-600 去除医疗废水中的盐酸米托蒽醌去除效率为 95.0%。这与 C-

Fe-600 在纯水体系中对盐酸米托蒽醌的吸附效率相当。生活污水和医疗废水存在一些腐殖酸以及其他共存的污染物,C-Fe-600 仍然能够高效地去除

盐酸米托蒽醌。结果表明,C-Fe-600 即使在废水中其他杂质的干扰下,仍然可以发挥良好吸附效果,这为未来的实际应用打下了良好的基础^[5]。



(a)C-Fe-600 去除城镇污水中盐酸米托蒽醌

(b)C-Fe-600 去除医疗废水中盐酸米托蒽醌

图 12 C-Fe-600 在实际污水中去除盐酸米托蒽醌

3 结论

在本研究中,使用一步法对前驱体 EDTA 二钠铁进行煅烧,成功合成了铁掺杂多孔碳磁性吸附材料 C-Fe-600,并将其应用于水中盐酸米托蒽醌的去除。试验结果表明,当煅烧温度为 600 °C 时,所制备的 C-Fe-600 对溶液中的盐酸米托蒽醌展现出最佳的吸附效果,且该材料稳定性最优。C-Fe-600 的磁饱和值高达 66.03 emu/g,充分表明其具备优异的磁性能。此外,相较于其他 3 种不同煅烧温度下所得材料,C-Fe-600 拥有最大的比表面积,这为其在吸附污染物过程中提供了更为丰富的活性位点。批

量试验结果表明,C-Fe-600 在材料投加量为 0.8 g/L,反应溶液 pH=9.0,反应温度为 40 °C 时,能够达到对盐酸米托蒽醌的最佳去除效率。同时,C-Fe-600 材料具有良好的重复利用性能,在经过 5 个吸附循环之后,对盐酸米托蒽醌的去除效率仍能达到 50%。值得注意的是,该材料在实际医疗废水和城市生活污水的修复中也表现出良好的性能。这一系列结果充分表明,所制备的 C-Fe-600 吸附材料在实际废水中修复含有新兴污染物方面具有广泛的应用前景,为解决实际环境问题提供了一种潜在的有效方案。

参考文献:

- [1] 国际癌症研究机构.世界癌症报告 2014[M].里昂:IARC 出版社,2014.
- [2] XU Q Y, FU H Y, GU J Y, et al. Catalytic detoxification of mitoxantrone by graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) supported Fe/Pd bimetallic nanoparticle[J]. Journal of Environmental Sciences, 2025, 148:614-624.
- [3] WU J, LIN Z, WENG X L, et al. Removal mechanism of mitoxantrone by a green synthesized hybrid reduced graphene oxide @ iron nanoparticles[J]. Chemosphere, 2020, 246: 125700.
- [4] RYBCZYŃSKA-TKACZYK K. Enhanced efficiency of the removal of cytostatic anthracycline drugs using immobilized mycelium of *bjerkandera adusta* CCBAS 930[J]. Molecules, 2021, 26(22): 6842.
- [5] WU J, LIN M, WENG X L, et al. Pre-adsorption and Fenton-like oxidation of mitoxantrone using hybrid green synthesized rGO/Fe nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127273.

- [6] WANG P, YU F Y, CHI Y, et al. Enhanced piezo-photocatalysis in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{@Ag}$ composite to efficiently degrade multiple organic pollutants[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 323: 116186.
- [7] HE F X, CAI W L, LIN J J, et al. Reducing the impact of antibiotics in wastewaters: increased removal of mitoxantrone from wastewater by biosynthesized manganese nanoparticles[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 293: 126207.
- [8] 许梦茹,丁杰,孙福祺,等.介孔碳负载纳米金颗粒物复合材料的合成及应用进展[J].*化工新型材料*, 2025, 53(1): 21-26.
- [9] 孔志博,李星瑶,许锐杰,等.杂原子掺杂多孔碳的制备及应用研究进展[J].*江汉大学学报(自然科学版)*, 2024, 52(4): 15-26.
- [10] 张波波,张文娟,杜雪岩,等.铁基磁性纳米材料吸附废水中重金属离子研究进展[J].*材料工程*, 2020, 48(7): 93-102.
- [11] 严子翔.紫外可见分光光度计检定中的误差分析与控制[J].*品牌与标准化*, 2024(1): 213-215.
- [12] ZHENG X, WANG J L, XUE X L, et al. Facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-100(Fe)}$ magnetic microspheres for the adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(31): 31705-31717.
- [13] 李叶,殷喜平,朱玉霞,等.催化裂化催化剂比面积的测定[J].*石油学报(石油加工)*, 2017, 33(6): 1053-1058.
- [14] CAI W L, GUO M Y, WENG X L, et al. Modified green synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ nanoparticles for pH responsive drug release [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 112: 110900.
- [15] 赵雪,马婷婷,田宇阳,等.多孔芳香骨架材料PAF-1修饰吸附活性位点对于药物缓释的影响[J].*黑龙江大学自然科学学报*, 2019, 36(2): 178-186.
- [16] 胡娇娇.温度对活性炭吸附效率影响[J].*中文科技期刊数据库(全文版)工程技术*, 2021(6): 0116.
- [17] EL-SHAHAWI M S, KHRAIBAH N H, ABDULJABBAR T N. Exploring the potential of plating solution on the fabrication of ex-situ Bi film plated glassy carbon electrode for detection of mitoxantrone drug residue[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 205: 111146.
- [18] 李通,崔凯辉,隋娜,等.基于共存阳离子竞争吸附的稀土萃取过程界面盐效应[J].*中国有色金属学报*, 2023, 33(12): 201-4213.
- [19] 蒙紫薇.自负载Fe-N-C氧还原电催化剂的设计制备及性能研究[J].*北方民族大学学报*, 2019, 35(6): 73-83.
- [20] 赵雪卿,王中慧,王永伟,等.废弃香烟过滤嘴基氮掺杂多孔碳的制备及吸附性能研究[J/OL].*无机盐工业*, 2024: 1-15 [2024-12-20].<https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0437>.
- [21] NIHITA L, JISSY J, SUNNY K. Synthesis and characterization of iron-doped carbon nanoparticles encapsulated within functionally modified hyperbranched polyglycerol and study of their chromium (VI) ion sensing and antimicrobial applications [J]. *Carbon Letters*, 2023, 33: 1847-1862.
- [22] ALEXANDRESCU R, MORJAN I, DUMITRACHE F, et al. Structural characteristics of Fe_3C -based nanomaterials prepared by laser pyrolysis from different gas-phase precursors[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2007(27): 1181-1184.
- [23] ANGEL H, GABRIELA H, CLAUDIU F, et al. Thermal conductivity, viscosity and surface tension of nanofluids based on FeC nanoparticles[J]. *Powder Technology*, 2015, 284: 78-84.
- [24] 张立强,崔琳,王志强,等.微波再生对活性炭循环吸附 SO_2 的影响[J].*燃料化学学报*, 2014, 42(7): 890-896.