

碳量子点水凝胶的制备及其对盐酸四环素的吸附性能研究

张迎会, 蔡家美

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年12月29日; 录用日期: 2026年1月20日; 发布日期: 2026年2月2日

摘 要

本研究以柠檬酸为原料, 采用油浴熔融法合成了荧光碳量子点(CDs), 并将其均匀分散于淀粉/聚乙烯醇(PVA)复合体系中, 碱化交联制备了碳量子点水凝胶(CDs/Gel)。系统研究了CDs/Gel对盐酸四环素(TCH)的吸附性能, 并通过TEM、SEM、FT-IR、XPS和Zeta电位等手段对材料形貌及官能团进行表征。实验表明: 在pH 5~9、50℃、初始浓度150 mg/L、吸附时间720 min条件下, CDs/Gel对TCH的吸附容量为63.254 mg/g, 吸附过程符合准二级动力学模型和Langmuir等温模型, 热力学曲线拟合说明吸附过程是吸热过程。此外, CDs/Gel在5次吸附-解吸循环后仍保持28.551 mg/g的吸附容量。为碳量子点水凝胶复合材料的开发以及综合应用提供科学依据与研究思路。

关键词

碳量子点, 水凝胶, 盐酸四环素, 吸附

Preparation of Carbon Quantum Dots Hydrogels and Its Adsorption Performance of Tetracycline Hydrochloride

Yinghui Zhang, Jiamei Cai

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: December 29, 2025; accepted: January 20, 2026; published: February 2, 2026

Abstract

In this study, citric acid was utilized as the precursor to synthesize fluorescent carbon quantum dots

文章引用: 张迎会, 蔡家美. 碳量子点水凝胶的制备及其对盐酸四环素的吸附性能研究[J]. 材料科学, 2026, 16(2): 24-36. DOI: 10.12677/ms.2026.162019

(CDs) via an oil bath melt method. These CDs were uniformly dispersed within a starch/polyvinyl alcohol (PVA) composite system, and a carbon quantum dot hydrogels (CDs/Gel) was fabricated through alkaline crosslinking. The adsorption performance of CDs/Gel towards tetracycline hydrochloride (TCH) was systematically investigated, and the morphology and functional groups of the materials were characterized by TEM, SEM, FT-IR, XPS and Zeta potential. Experimental results indicated that under conditions of pH 5~9, 50°C, initial concentration of 150 mg/L and adsorption time of 720 minutes, the adsorption capacity of CDs/Gel for TCH reached 63.254 mg/g. The adsorption process conformed to the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model, while thermodynamic curve fitting suggested that the adsorption process was endothermic. Additionally, after 5 adsorption-desorption cycles, the CDs/Gel still maintained an adsorption capacity of 28.551 mg/g. This research provides a scientific basis and research direction for the development and comprehensive application of carbon quantum dot hydrogel composites.

Keywords

Carbon Quantum Dots, Hydrogels, Tetracycline Hydrochloride, Adsorption

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

抗生素是指由微生物(如细菌、真菌、放线菌)或在高等动植物中产生的,能够干扰其他微生物生长和存活的次级代谢产物及其衍生物,在低浓度下对各种病原性微生物或肿瘤细胞有选择性杀灭、抑制作用[1]。盐酸四环素(TCH)是四环素类抗生素的代表之一,其高水溶性和环境持久性使其在水体中易于迁移扩散,并对水生生物及微生物群落产生显著负面影响[2] [3]。TCH的累积可能引发微生物群失衡[4]、耐药性加速发展[5]、水生生态系统破坏[6],并导致土壤健康恶化。因此,开发高效去除水体中TCH的技术,对于控制抗生素污染、保护环境与健康具有重要意义。

近年来,基于新型功能材料的协同吸附策略取得了重要突破。特别是金属有机框架材料[7]和量子点水凝胶复合材料[8],因其独特的结构特性在抗生素去除方面表现出卓越性能。其中,水凝胶材料凭借其三维多孔网络结构和丰富的表面官能团,成为抗生素吸附领域极具前景的功能材料[9]。研究表明,通过合理设计水凝胶的化学组成和孔结构,可以实现对抗生素的高效选择性吸附[10]。碳量子点(CDs)通常呈现单分散的球形结构,粒径分布范围一般在2~10 nm之间,具有典型的纳米材料特征,表面富含羟基、羧基、氨基等含氧/氮活性官能团[11] [12]。这种独特的结构特征赋予了CDs一系列优异的物理化学性质,如光致发光、化学稳定性、生物相容性、功能化潜力和相对无细胞毒性[13]。碳量子点水凝胶是一种通过物理方法或化学方法将CDs与水凝胶基质复合而成的新型功能材料[14]。因CDs在水溶液中极易团聚,这对其在应用过程中产生了不利的影响[15]。研究者们发现可以将CDs固定在水凝胶体系中,一方面能够稳定CDs的光学特性,另一方面CDs的加入使水凝胶的部分性能更加优异,在多个领域展现出广阔的应用前景。

本章以柠檬酸(CA)为前驱体,首先在油浴锅中熔融,加入乙酸乙酯萃取后旋蒸制备了CDs,然后将CDs加入PVA/淀粉复合体系中,加氢氧化钠溶液碱化交联制备碳量子点水凝胶(CDs/Gel)。通过正交优化方法确定最佳制备比例,成功实现了CDs在水凝胶网络中的均匀分散和稳定固载。将CDs/Gel作为吸附剂来吸附TCH。在TCH溶液中加入制备好的CDs/Gel在恒温水浴振荡器中摇晃,用紫外分光光度计测

定吸附后溶液的吸光度, 与吸附前相比, 溶液吸光度显著降低, 说明 CDs/Gel 可以吸附 TCH。还研究了在不同时间、pH、不同初始浓度、温度下 CDs/Gel 对 TCH 的吸附效果, 并以此进行吸附动力学曲线、吸附等温线和吸附热力学曲线的拟合, 通过分析不同模型的拟合结果, 探讨了 CDs/Gel 对 TCH 的吸附机制。此外, 还对吸附后的 CDs/Gel 进行了循环使用性研究, 以评估该吸附材料的经济可行性和可持续性。这些研究结果不仅为制备高性能 TCH 吸附材料提供了新的思路与方法, 也为碳量子点水凝胶在环境污染治理领域的实际应用奠定了坚实的理论基础和实验依据。

2. 材料和方法

2.1. 材料

柠檬酸(CA, 分析纯)购自烟台市双双化工有限公司; 氢氧化钠(NaOH, 分析纯)购自天津市大茂化学试剂厂; 乙酸乙酯(分析纯)购自四川西陇科学有限公司; 马铃薯淀粉(分析纯)、聚乙烯醇(PVA, 分析纯)、盐酸四环素(TCH, 96%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

2.2. 碳量子点水凝胶(CDs/Gel)的制备

2.2.1. CDs/Gel 的制备

以柠檬酸为原料, 称取 10 g 柠檬酸, 将其放入 500 mL 锥形瓶中, 在 190℃ 下的油浴锅中进行熔化, 固体由白色粉末变为橙色粘稠液体后取出, 冷却后加入 100 mL 水在恒温水浴振荡器中混合均匀, 同时少量多次加入 100 mL 乙酸乙酯进行萃取, 静置分层后取上层澄清溶液于旋蒸瓶中, 加入等量去离子水在 55℃ 下进行减压蒸馏, 在液滴停止滴落后升温继续蒸馏, 直至乙酸乙酯完全去除。将获得的 CDs 水溶液冻干即可得到产物 CDs。将制备的 CDs 溶于水中备用, PVA 溶于水制备 10% 的 PVA 溶液, 并将淀粉溶液加入 PVA 溶液中超声混合后加入 CDs 水溶液, 搅拌均匀。配置 50% 的 NaOH 溶液, 逐滴加入到装有混合溶液的烧杯中, 搅拌至凝胶状, 得到制备好的 CDs/Gel, 制备流程如图 1 所示。

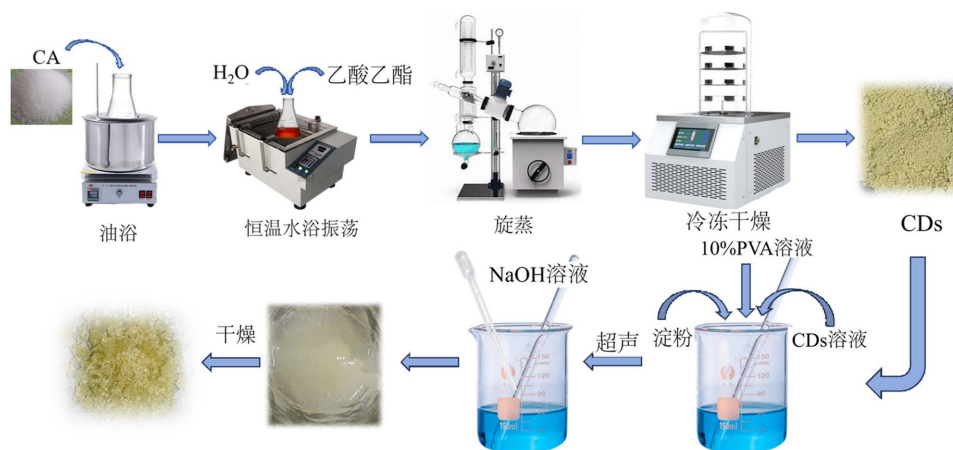


Figure 1. Flow chart for the preparation of CDs/Gel
图 1. CDs/Gel 的制备流程图

2.2.1. CDs/Gel 的正交优化

设计正交实验, 以 PVA: 淀粉质量比(A)和 CDs 添加量(B)作为变量因素, 以 CDs/Gel 对 TCH 的吸附量作为衡量指标, 通过正交实验优化确定 CDs/Gel 的最佳制备条件, 采用均值和极差分析正交实验结果, 得出的最佳实验条件为 PVA: 淀粉质量比为 1:3, CDs 添加量为 1%, 将该条件下制备的水凝胶命名

为 CDs/Gel, 用于后续的实验探究。TCH 的吸附容量计算公式如式(1)所示:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中 Q_e 为吸附容量, mg/g; C_0 为吸附前溶液的质量浓度, mg/L; C_t 为吸附后溶液的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂用量, g。

2.3. CDs/Gel 的表征

使用 Gemini SEM 500 扫描电子显微镜和 JEM-2100 透射电子显微镜获得样品的表面形貌和元素组成; 采用 VERTEX 70 傅里叶变换红外光谱仪测得样品的官能团类型; 使用 DTG-60AH 差热-热重同步分析仪测量样品的热稳定性; 利用 ESCALAB 250XiX 射线光电子能谱分析仪分析材料的元素化学态; 采用 D8 ADVANCEX 射线衍射仪获得样品的结晶结构信息; 通过 Nano-ZS 90 Zeta 电位计测定样品在不同 pH 值下的表面带电情况; 使用 BSD-660M 比表面积及孔径分析仪测定样品的比表面积、孔径分布及孔体积。样品均经冷冻干燥后再进行表征分析。

2.4. 吸附性能研究

主要从体系的吸附时间、初始浓度、pH 值、温度等方面对 CDs/Gel 吸附 TCH 的吸附条件进行优化。具体操作为: 称取 50 mg CDs/Gel 加入 75 ml TCH 溶液中, 设置空白样, 在恒温水浴振荡器中 30℃ 下进行 24 h 吸附。后取等量溶液于比色皿中在紫外分光光度计中进行吸光度测试, 代入标准曲线拟合方程中得出 TCH 浓度。

2.5. 循环使用性

将吸附完成后的 CDs/Gel 置于去离子水中浸泡, 洗脱 TCH, 重复三次, 后在 50℃ 干燥箱中烘干。保持实验条件不变, 重复进行 5 次吸附, 每次吸附完成后进行同样的脱附操作。在紫外分光光度计中进行吸光度测试, 探究 CDs/Gel 循环使用次数对吸附容量的影响。

3. 结果与讨论

3.1. SEM 和 TEM

采用 TEM 与 SEM 对样品进行了表征分析。由图 2(A)可以看出制备的 CDs 宏观形貌呈块状固体, 而在透射电镜下可以看到是均匀分散的准球形结构(图 2(B)), 粒径统计结果显示其平均尺寸为 2.64 ± 0.59 nm(图 2(C)), 表明成功制备了碳量子点。CDs/Gel 的 SEM 图像(图 2(D))显示出三维多孔网络结构, 这有利于物质传输与吸附过程的进行。

能谱分析(图 3(A))表明 CDs 中 C、O 元素含量分别为 59.8%和 40.2%, 表明其氧化程度较高。而 CDs/Gel 的元素分析(图 3(D))显示其 C、O 元素含量分别为 68.0%和 32.0%。CDs/Gel 的 O/C 原子比明显低于纯 CDs, 这主要是由于水凝胶基质中富含碳骨架, 与 CDs 复合后材料的碳含量相应增加。元素面分布(图 3(B), 图 3(C), 图 3(E), 图 3(F))进一步表明 C、O 元素在两种材料中均呈现分布均匀, 表明 CDs 在凝胶基质中分散良好。

3.2. XRD

通过 XRD 分析了材料的结晶结构(图 4(A)), CDs 显示出多个尖锐且高强度的衍射峰, 表明所制备的 CDs 具有高度石墨化的晶体结构, 而非完全无定形碳。水凝胶在约 20°表现出强度较低且宽泛的弥散峰, 证实其为典型的非晶态聚合物结构。CDs/Gel 的 XRD 图谱发生明显变化: CDs 的尖锐特征峰消失, 而水

凝胶的宽峰强度增强且略微宽化, 这表明 CDs 已成功嵌入水凝胶网络中并均匀分散。XRD 结果证明了 CDs 与水凝胶成功复合, 为材料的功能特性提供了结构基础。

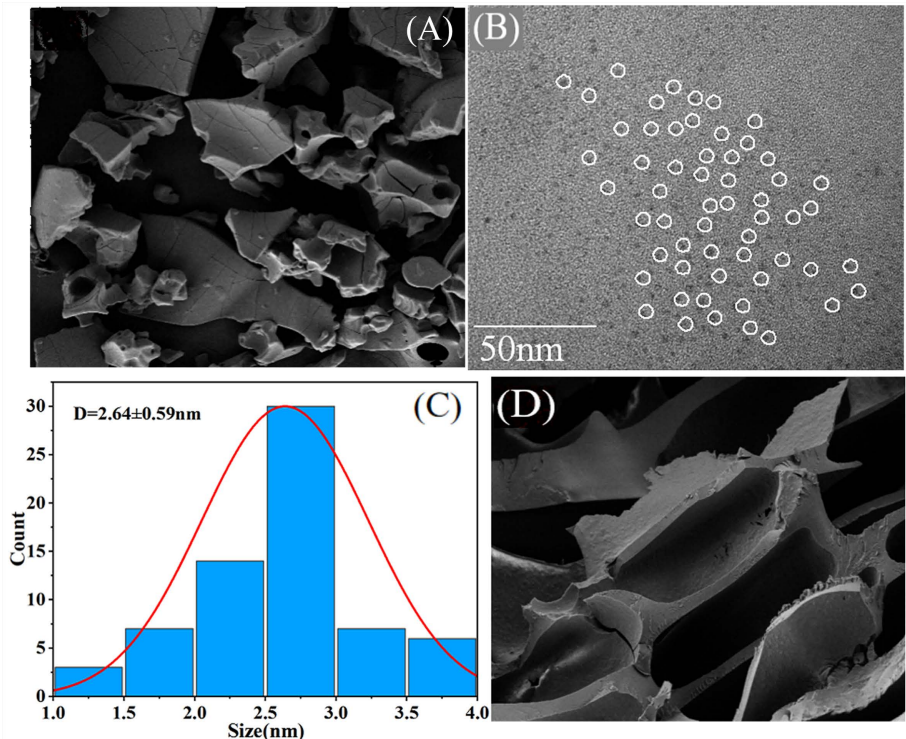


Figure 2. (A) The SEM image of CDs; (B) The TEM image of CDs; (C) The particle size distribution diagram; (D) The SEM image of CDs/Gel
图 2. (A) CDs 的 SEM 图; (B) CDs 的 TEM 图; (C) 粒径分布图; (D) CDs/Gel 的 SEM 图

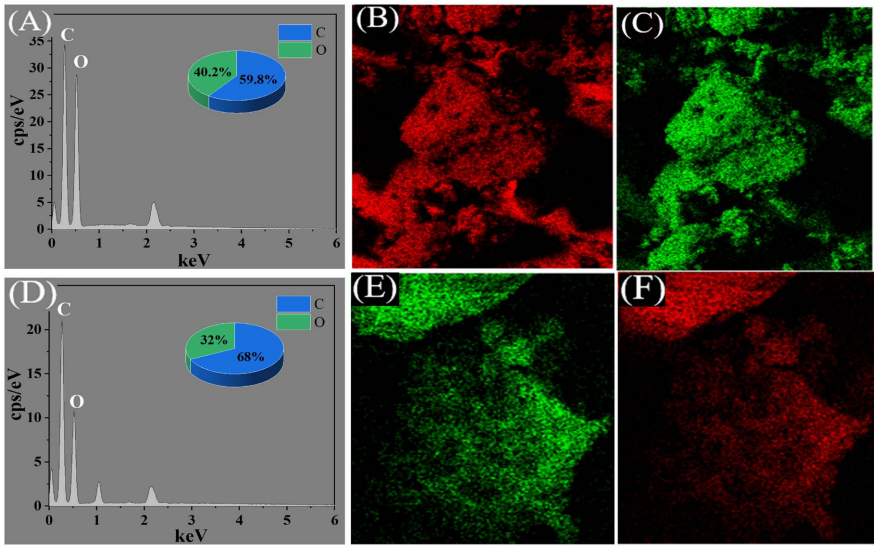


Figure 3. (A, D) The EDS energy spectrum analysis of CDs and CDs/Gel, with the inset showing the proportion of each element; (B~C, E~F) The mapping images of each element; (B, E) C element; (C, F) O element
图 3. (A, D) CDs 和 CDs/Gel 的 EDS 能谱分析, 插图各元素占比; (B~C, E~F) 各元素的 mapping 图; (B, E) C 元素; (C, F) O 元素

3.3. FT-IR

FT-IR 测试如图 4(B)所示, $3665\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 对应 -OH 的伸缩振动, 1682 cm^{-1} 对应 C=O 的伸缩振动, 1413 cm^{-1} 对应 C-H₂ 的弯曲振动, 1209 cm^{-1} 对应 C-O 的伸缩振动和 -OH 的弯曲振动耦合, $1138\sim1000\text{ cm}^{-1}$ 为 C-O 的伸缩振动[16] [17], 可以看出 CA 与 CDs 基团并不相同, 这说明热解过程中 CA 发生了脱水和炭化生成 CDs。而 Gel 和 CDs/Gel 相比红外曲线几乎区别不大, 说明碳量子点被水凝胶完全包裹, 提高了碳量子点的氧化稳定性。

3.4. Zeta 电位

对 CDs/Gel 进行了 Zeta 电位测试以表征样品在水溶液中的表面电荷状态, 如图 4(C)所示。随着溶液 pH 值的增加, CDs/Gel 的 Zeta 电位逐渐降低, 其零点电荷为 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2.2$, 当溶液的 pH 值小于 pH_{pzc} 时, CDs/Gel 带正电荷, 当溶液的 pH 值大于 pH_{pzc} 时, CDs/Gel 带负电荷。

3.5. XPS

CDs/Gel 的 XPS 如图 4 所示, 全谱分析(图 4(D))确认样品主要由碳和氧元素组成。通过对高分辨率 C1s 谱(图 4(E))进行分峰拟合可识别出三种碳化学态: C-C、C-O 和 C=O 键, 相应的, O1s 谱(图 4(F))进一步揭示了氧的化学环境, 可分解为 C=O、C-O-C 和 O-H 三个特征峰。结果系统地表明, 材料表面富含羟基和羰基等多种含氧官能团, 这一化学特征与 CDs 和 CDs/Gel 的结构相符。

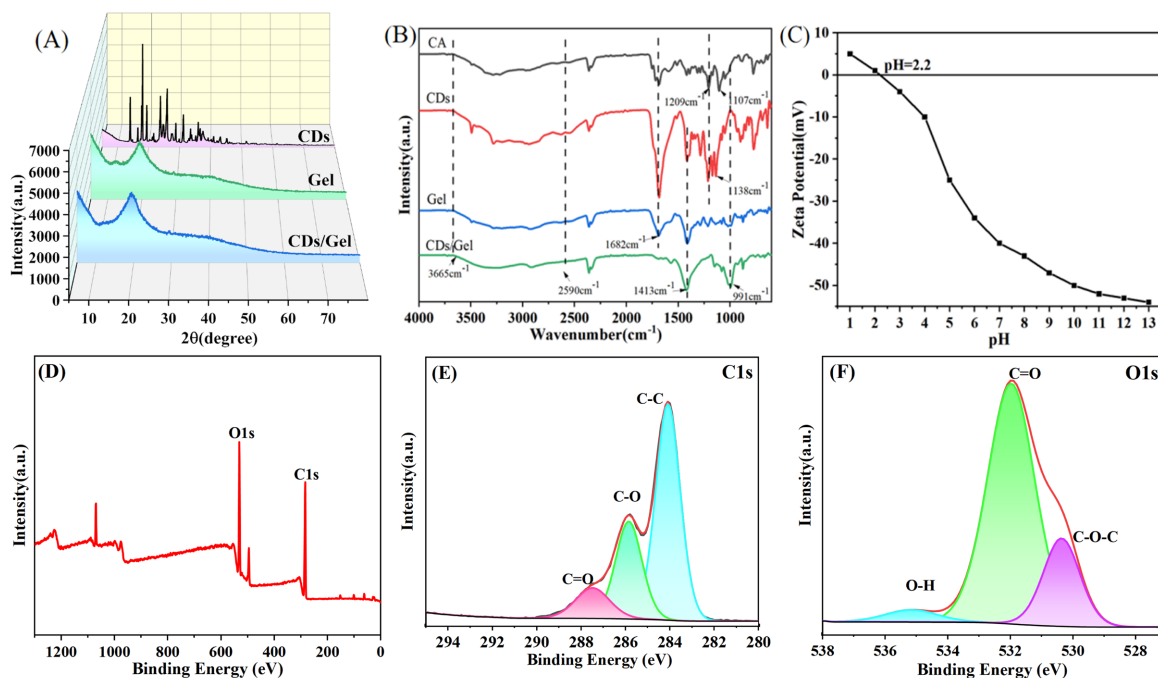


Figure 4. (A) XRD spectrogram; (B) FT-IR spectra; (C) Zeta potential diagram of CDs/Gel, XPS spectra of CDs/Gel; (D) full spectrum; (E) C1s; (F) O1s

图 4. (A) XRD 谱图; (B) FT-IR 光谱; (C) CDs/Gel 的 Zeta 电位图, CDs/Gel 的 XPS 光谱; (D) 全谱; (E) C1s; (F) O1s

3.6. TGA

CDs、Gel 和 CDs/Gel 的 TGA 分析结果如图 5 所示。CDs 因具有稳定的碳核结构, 其表面含氧官能

团(如-COOH、-OH)在 150℃~500℃ 范围内逐步分解, 在 500℃ 达到平衡状态, CDs 的残留率约 18%。Gel 和 CDs/Gel 均出现两次明显的失重现象, 呈现出典型的三阶段热分解行为, 不过, CDs 的引入显著提高了材料的热稳定性。在第一阶段(30℃~150℃), Gel 和 CDs/Gel 的质量损失是由自由水蒸发以及水凝胶缩合作用导致的, 在第二阶段(150℃~400℃), 聚合物链断裂导致水凝胶快速降解, 第三阶段(400℃~600℃)为高温碳化阶段, CDs/Gel 的最终残炭率(约 32%)明显高于 Gel (约 30%)。结果显示, CDs 有效提升了水凝胶的热稳定性和成炭能力。

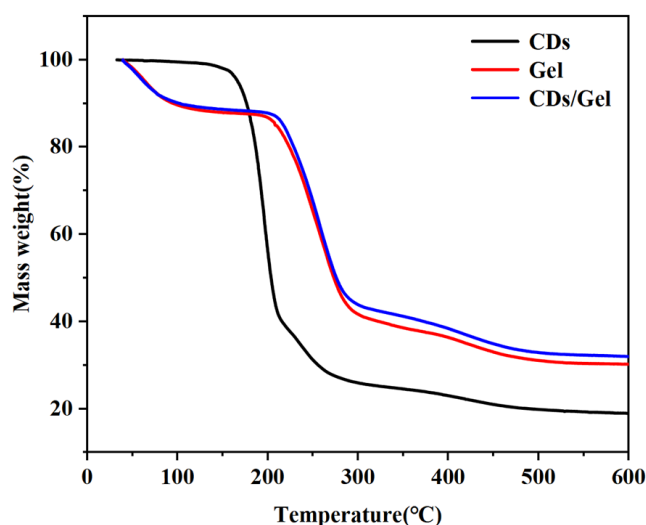


Figure 5. TGA diagram of CA, CDs, Gel and CDs/Gel

图 5. CDs、Gel 和 CDs/Gel 的 TGA 图

3.7. CDs/Gel 的吸附性能

3.7.1. TCH 标准曲线绘制

配置 100 mg/L 的标准溶液, 并将其在容量瓶中稀释至不同浓度, 用紫外分光光度计在 357 nm 处测量 TCH 的吸光度, 并以去离子水作为空白对照组。以吸光度作为纵坐标, TCH 浓度为横坐标, 绘制 TCH 的标准曲线图, 拟合得出吸光度与浓度的关系式为 $y = 0.035x - 0.008$, 拟合度 $R^2 = 0.999$, TCH 的标准曲线如图 6(A)所示。

3.7.2. 吸附时间的影响

吸附时间对 TCH 吸附容量的影响如图 6(B)所示, 随着吸附时间增加, CDs/Gel 对 TCH 的吸附容量也在逐渐增加, 在 720 min 后趋于稳定, 达到吸附平衡状态。整个吸附过程呈现先快后慢的趋势, 初始阶段材料表面丰富的孔隙结构提供了大量吸附位点, TCH 迅速被吸附; 随着吸附进行, 表面吸附位点逐渐被占据, 溶液中 TCH 浓度下降, 吸附速率减缓; 最终吸附位点趋于饱和, 吸附容量基本不再增加, 系统达到吸附平衡状态[18]。

3.7.3. 初始浓度对吸附的影响

TCH 溶液初始浓度对吸附容量的影响如图 6(C)所示, 随着初始浓度的不断增加, 吸附容量也持续增长。当 TCH 的初始浓度从 25 mg/L 升至 200 mg/L, 平衡时的吸附容量从 21.666 mg/g 增加到 67.676 mg/g, 但在 150 mg/L 至 200 mg/L 范围内, 其平衡吸附容量差距并不大。这是由于 CDs/Gel 的比表面积和活性位点数量是有限的, 在低浓度时表面位点远未饱和, 新增的 TCH 分子可迅速占据空位; 而当浓度升高到

一定程度后, 大部分活性位点已被占据, 剩余的少量空位对 TCH 分子的吸附能力大幅下降, 导致整体吸附容量增长停滞。

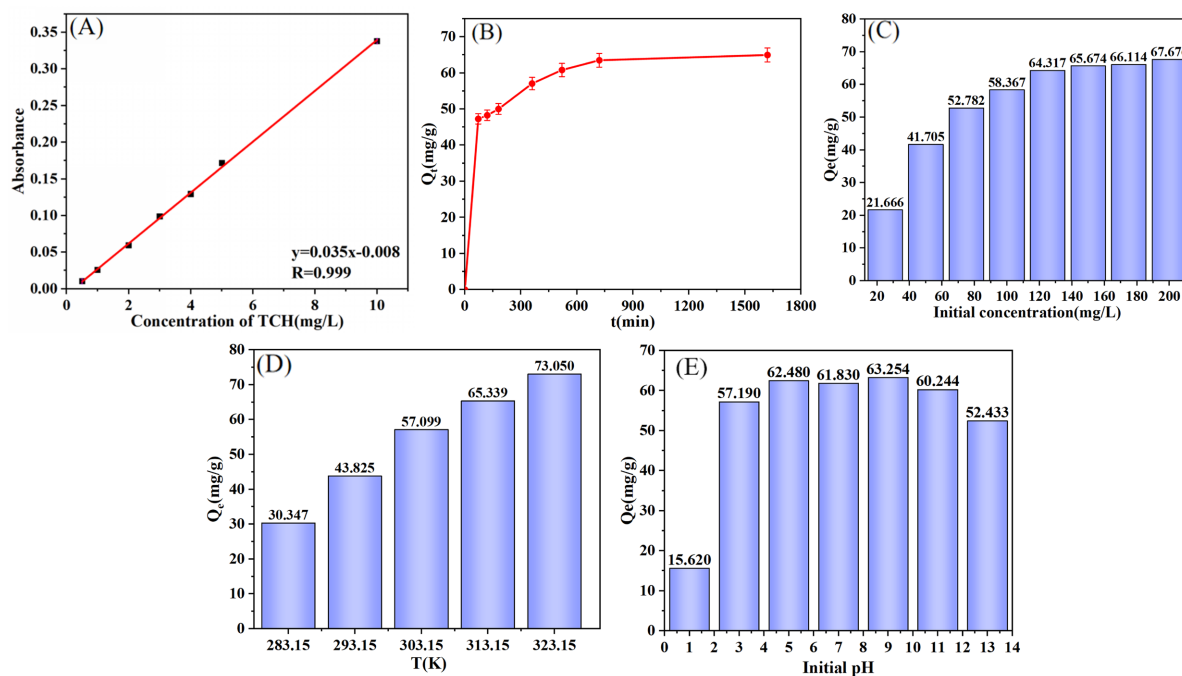


Figure 6. (A) Standard curve for TCH; Effect of (B) Adsorption time; (C) Initial concentration; (D) Temperature; (E) pH on adsorption

图 6. (A) TCH 的标准曲线; (B) 吸附时间; (C) 初始浓度; (D) 温度; (E) pH 对吸附的影响

3.7.4. 温度对吸附的影响

吸附温度对 TCH 吸附容量的影响如图 6(D)所示, CDs/Gel 对 TCH 的吸附容量随着温度的升高而增加。结果表明 CDs/Gel 对 TCH 的吸附过程是吸热过程, 在较低的温度下吸附效果不佳, 升高吸附温度有利于 TCH 在 CDs/Gel 中的吸附。这是因为提升温度后, TCH 的扩散和流动性有所增加, 吸附更容易进行。吸附过程具有吸热特性($\Delta H > 0$), 这与范特霍夫方程分析结果一致。

3.7.5. 溶液 pH 对吸附的影响

TCH 溶液初始 pH 值对其吸附容量的影响如图 6(E)所示。当 TCH 溶液初始 pH = 1 时, 吸附容量最低, 随着 pH 不断增加, 吸附容量也在升高, 在 pH 处于 5~9 的范围内时, 吸附容量基本处于最大值。这是因为当 pH < 3.3 时, TCH 以阳离子 TCH_4^+ 形式存在[19], 虽与带正电的表面有微弱静电吸引, 但强酸性环境严重抑制吸附, 容量最低; 随 pH 升高至中性条件, TCH 转变为电中性分子 TCH_3^0 , 而 CDs/Gel 表面开始带负电, 二者间的静电引力主导吸附过程, 容量显著增加并在 pH = 5~9 范围内达到峰值; 当 pH > 7.7 后, TCH 以阴离子 $\text{TCH}_2^-/\text{TCH}_2^-$ 形态存在[20], 与带负电表面的静电排斥作用增强, 导致吸附容量从最大值回落。综上, CDs/Gel 在弱碱性条件下吸附效果最佳, 强酸性环境则极不利于吸附。

3.8. 吸附机理

3.8.1. 吸附动力学模型

采用准一级动力学模型(Pseudo-first-order) [21]、准二级动力学模型(Pseudo-second-order) [22]、Elovich 模型[23]以及颗粒内扩散模型(Intraparticle diffusion) [24]对吸附动力学进行拟合:

Pseudo-first-order:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (2)$$

Pseudo-second-order:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

Elovich model:

$$Q_t = K_e \ln t + a \quad (4)$$

Intraparticle diffusion model:

$$Q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + c \quad (5)$$

式中, Q_e 为平衡时的吸附容量, mg/g; Q_t 为 t 时刻的吸附容量, mg/g; K_1 为准一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ; t 为时间, min; K_2 为准二级动力学吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; K_e 为 Elovich 吸附速率常数; a 为初始吸附速率常数, mg/g; K_i 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; c 为反应常数, mg/g。

CDs/Gel 和纯 Gel 对 TCH 的吸附动力学拟合模型参数如表 1 所示。对比四种模型拟合相关系数可知, 准一级动力学模型、准二级动力学模型和 Elovich 模型相关系数分别是 0.915 和 0.905、0.999 和 0.999、0.913 和 0.964, 颗粒内扩散模型三个阶段的相关系数是 0.975 和 0.999、0.960 和 0.831、0.731 和 0.894, 因此准二级动力学模型可以更好地拟合 CDs/Gel 和纯 Gel 对 TCH 的吸附动力学结果, 表明吸附过程是化学吸附过程。根据准二级动力学计算所得的平衡吸附容量更接近实验得到的平衡吸附容量, 可以较好地解释 CDs/Gel 对 TCH 的吸附过程, 其中参数 K_2 表示吸附速率或吸附质与吸附剂相互作用的速度。与纯 Gel 相比, 加入 CDs 后, 理论吸附容量由 50 mg/g 提升至 66.890 mg/g, 提升了 33.78%, 吸附速率也相对有所增加。

Table 1. Parameter of adsorption kinetic model fitting
表 1. 吸附动力学模型拟合参数

Models	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Elovich model		
	Q_e	K_1	R^2	Q_e	K_2	R^2	K_e	a	R^2
Parameters	36.380	0.005	0.915	66.890	0.300×10^{-3}	0.999	6.697	17.585	0.913
	29.755	0.004	0.905	50.000	0.293×10^{-3}	0.999	6.425	2.968	0.964
Models	Intraparticle diffusion model								
	K_{i1}	c_1	R^2	K_{i2}	c_2	R^2	K_{i3}	c_3	R^2
Parameters	0.555	42.450	0.975	1.456	30.300	0.960	0.195	57.418	0.731
	1.163	20.419	0.999	1.001	22.289	0.831	0.249	39.131	0.894

3.8.2. 吸附等温线模型

采用 Langmuir 等温模型[25]、Freundlich 等温模型[26]、Temkin 等温模型[27]以及 Dubinin-Radushkevich (D-R)等温模型[28]对吸附等温线进行拟合:

Langmuir isotherm model:

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

Freundlich isotherm model:

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

Temkin isotherm model:

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (8)$$

D-R isotherm model:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - K \varepsilon^2 \quad (9)$$

式中, Q_e 为平衡时的吸附容量, mg/g; Q_m 为最大吸附容量, mg/g; K_L 为 Langmuir 常数; C_e 为平衡时溶液的质量浓度, mg/g; K_F 为 Freundlich 常数; $1/n$ 为吸附强度常数; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K; b 为 Temkin 常数; K_T 为 Temkin 等温线常数; K 为 D-R 吸附等温常数; ε 为吸附电位, $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/c)$ 。

CDs/Gel 和纯 Gel 对 TCH 的吸附等温线拟合参数如表 2 所示, 从表中可以看出, Langmuir 模型、Freundlich 模型、Temkin 模型和 D-R 模型的 R^2 分别为 0.993 和 0.0.962、0.884 和 0.839、0.937 和 0.925、0.881 和 0.921, 因此, Langmuir 模型可以更好地拟合 CDs/Gel 和 CDs 对 TCH 的吸附等温线结果, 说明在 CDs/Gel 吸附 TCH 的过程中, 单分子层吸附占主导地位。参数 K_L 反应了 CDs/Gel 和 TCH 之间的亲和力, 值越高表明 CDs/Gel 表面的相互作用越强, 吸附等温模型拟合得到 K_L 在 0~1 之间, 这表明 CDs/Gel 对 TCH 的吸附过程易于发生。与纯 Gel 相比, 加入 CDs 后, 最大吸附容量由 50 mg/g 提升至 87.032 mg/g, 提升了 74.064%, K_L 也大大增加, 是未加 CDs 的 24.615 倍。

Table 2. Parameter of adsorption isotherm model fitting

表 2. 吸附等温线模型拟合参数

Models	Langmuir			Freundlich		
	Q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Parameters	87.032	0.032	0.993	9.361	0.424	0.884
	50.00	0.0013	0.962	1.718	0.729	0.839
Models	Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	K_T	b	R^2	Q_m	K	R^2
Parameters	0.376	140.465	0.937	61.612	1.997×10^{-5}	0.881
	9.456	120.339	0.925	50.602	8.532×10^{-5}	0.921

3.8.3. 吸附热力学模型

通过吉布斯自由能变(ΔG°)和范特霍夫方程对吸附热力学模型进行拟合[29]:

吉布斯自由能变:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (10)$$

范特霍夫方程:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

式中, ΔG° 为吉布斯自由能变, J/mol; ΔS 为熵变, J/(mol·K); ΔH 为焓变, J/mol; T 为绝对温度, K; R

为气体常数, 8.314 J/(mol·K); K_d 为分配系数, $K_d = Q_e/C_e$ 。

CDs/Gel 对 TCH 的吸附热力学拟合参数结果如表 3 所示。采用范特霍夫方程进行拟合, 从表中可以看出, 范特霍夫方程的 R^2 值为 0.984, 随着环境温度的升高, 吸附量随温度的升高而增加, 为吸热反应。在不同环境温度下, 拟合得到的 ΔG° 在高温下小于 0, 说明吸附反应在高温下可自发进行; ΔH 为正值也表明是此反应过程是吸热反应[30] [31]。

Table 3. Parameter of adsorption thermodynamic model fitting
表 3. 吸附热力学模型拟合参数

Model	T (K)	ΔG° (J/mol)	ΔS (J/(mol·K))	ΔH (kJ/mol)	R^2
范特霍夫方程	283.15	2243.225	99.197	30.190	0.984
	293.15	1062.729			
	303.15	-165.588			
	313.15	-784.579			
	323.15	-1757.975			

3.9. 循环使用性

CDs/Gel 循环使用性能如图 7 所示。随着重复使用次数增加, 其吸附性能逐渐下降。未使用过的材料对 TCH 的吸附容量为 64.980 mg/g, 循环使用 1 至 4 次后, 吸附容量分别降至 58.585 mg/g、43.331 mg/g、33.850 mg/g 和 28.551 mg/g。经过多次吸附 - 解吸循环后, 部分被吸附的 TCH 分子可能未能完全脱附, 残留在吸附位点上, 导致有效吸附位点数量减少; 同时, 水凝胶在循环处理过程中可能发生轻微的溶胀 - 收缩疲劳, 使得其三维网络结构的稳定性受到一定影响, 部分碳量子点可能从水凝胶基体中脱落, 进一步降低了材料表面的活性吸附位点密度。尽管如此, 经过 5 次循环使用后, CDs/Gel 对 TCH 的吸附容量仍保持初始吸附容量的 43.900% (28.551 mg/g), 表明该材料具有一定的可重复使用性, 在实际废水处理中具备潜在的经济应用价值。

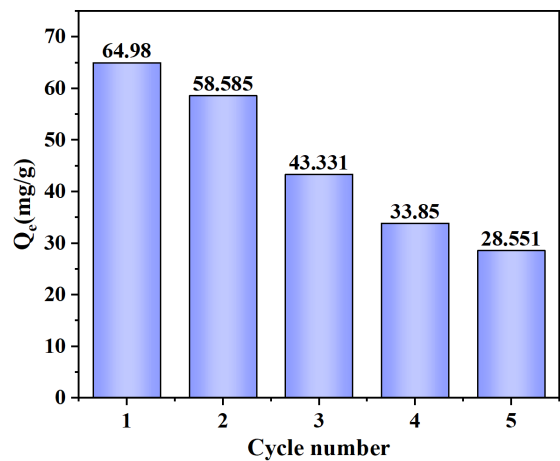


Figure 7. The effect of cycle number
图 7. 循环使用次数的影响

4. 结论

本研究通过油浴熔融制备了 CDs, 将其加入淀粉/PVA 复合体系中碱化交联成功制备了 CDs/Gel。

SEM 和 TEM 的测试结果显示, CDs 为均匀分散的准球形结构, CDs/Gel 呈现出三维多孔网络结构。FT-IR、XPS 和 Zeta 电位等测试结果一致表明, CDs 表面富含亲水性基团, 具有良好的水溶性。TGA 分析表明 CDs 的引入显著提高了材料的热稳定性。在优化条件(pH 5~9、50℃、初始浓度 150 mg/L、吸附时间 720 min)下, CDs/Gel 对 TCH 的吸附容量为 63.254 mg/g。吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型, 表明吸附过程是化学吸附的单分子层吸附。吸附热力学曲线拟合中, 高温下 $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$ 表明 CDs/Gel 对 TCH 的吸附过程是自发的吸热过程。此外, 循环使用 5 次的 CDs/Gel 对 TCH 的吸附容量是 28.551 mg/g, 证实 CDs/Gel 具有循环使用性。

参考文献

- [1] Larsson, D.G.J. (2014) Antibiotics in the Environment. *Uppsala Journal of Medical Sciences*, **119**, 108-112. <https://doi.org/10.3109/03009734.2014.896438>
- [2] Harrower, J., McNaughtan, M., Hunter, C., Hough, R., Zhang, Z. and Helwig, K. (2021) Chemical Fate and Partitioning Behavior of Antibiotics in the Aquatic Environment—A Review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **40**, 3275-3298. <https://doi.org/10.1002/etc.5191>
- [3] Leichtweis, J., Vieira, Y., Welter, N., Silvestri, S., Dotto, G.L. and Carissimi, E. (2022) A Review of the Occurrence, Disposal, Determination, Toxicity and Remediation Technologies of the Tetracycline Antibiotic. *Process Safety and Environmental Protection*, **160**, 25-40. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.085>
- [4] Kovalakova, P., Cizmas, L., McDonald, T.J., Marsalek, B., Feng, M. and Sharma, V.K. (2020) Occurrence and Toxicity of Antibiotics in the Aquatic Environment: A Review. *Chemosphere*, **251**, Article 126351. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>
- [5] Gomes, M.P. (2024) The Convergence of Antibiotic Contamination, Resistance, and Climate Dynamics in Freshwater Ecosystems. *Water*, **16**, Article 2606. <https://doi.org/10.3390/w16182606>
- [6] Gunathilaka, M.D.K.L., Bao, S., Liu, X., Li, Y. and Pan, Y. (2023) Antibiotic Pollution of Planktonic Ecosystems: A Review Focused on Community Analysis and the Causal Chain Linking Individual- and Community-Level Responses. *Environmental Science & Technology*, **57**, 1199-1213. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c06787>
- [7] Nasari, Z. and Taherimehr, M. (2023) Optimization of Visible-Light-Driven Ciprofloxacin Degradation Using a Z-Scheme Semiconductor $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{UiO}-67$. *Langmuir*, **39**, 14357-14373. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01692>
- [8] Ibarbia, A., Sánchez-Abella, L., Lezama, L., Grande, H.J. and Ruiz, V. (2020) Graphene Quantum Dot-Based Hydrogels for Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. *Applied Surface Science*, **527**, Article 146937. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146937>
- [9] Zhuang, Y., Yu, F., Ma, J. and Chen, J. (2017) Enhanced Adsorption Removal of Antibiotics from Aqueous Solutions by Modified Alginate/Graphene Double Network Porous Hydrogel. *Journal of Colloid and Interface Science*, **507**, 250-259. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.033>
- [10] Wang, N., Xiao, W., Niu, B., Duan, W., Zhou, L. and Zheng, Y. (2019) Highly Efficient Adsorption of Fluoroquinolone Antibiotics Using Chitosan Derived Granular Hydrogel with 3D Structure. *Journal of Molecular Liquids*, **281**, 307-314. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.061>
- [11] Behi, M., Gholami, L., Naficy, S., Palomba, S. and Dehghani, F. (2022) Carbon Dots: A Novel Platform for Biomedical Applications. *Nanoscale Advances*, **4**, 353-376. <https://doi.org/10.1039/d1na00559f>
- [12] Jorns, M. and Pappas, D. (2025) A Review of Fluorescent Carbon Dots, Their Synthesis, Physical and Chemical Characteristics, and Applications. *Nanomaterials*, **11**, Article 1448. <https://doi.org/10.3390/nano11061448>
- [13] Bandyopadhyay, A., Ghibhela, B., Shome, S., Pal, D., Nandi, S.K. and Mandal, B.B. (2024) Silk-Based Injectable Photocurable Hydrogel Loaded with Autologous Growth Factors for Patient-Specific Repair of Meniscal Defects *in Vivo*. *Applied Materials Today*, **37**, Article 102111. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102111>
- [14] Wei, X., Wang, X., Fu, Y., Zhang, X. and Yan, F. (2024) Emerging Trends in Cds@Hydrogels Composites: From Materials to Applications. *Microchimica Acta*, **191**, Article No. 335. <https://doi.org/10.1007/s00604-024-06411-3>
- [15] Yu, X., Ma, X., Pan, Z., Ma, X., Ji, X., Lv, Y., *et al.* (2024) Preparation of 3D Cellulose-Carbon Quantum Dots Hydrogels for Adsorption of Mercury from Aqueous Solution. *Journal of Polymers and the Environment*, **32**, 3516-3529. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-03172-7>
- [16] Hosseinzadeh, H. and Bahador, N. (2017) Novel CdS Quantum Dots Templated Hydrogel Nanocomposites: Synthesis, Characterization, Swelling and Dye Adsorption Properties. *Journal of Molecular Liquids*, **240**, 630-641. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.129>

- [17] Song, Z., Chen, X., Gong, X., Gao, X., Dai, Q., Nguyen, T.T., *et al.* (2020) Luminescent Carbon Quantum Dots/Nano-fibrillated Cellulose Composite Aerogel for Monitoring Adsorption of Heavy Metal Ions in Water. *Optical Materials*, **100**, Article 109642. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109642>
- [18] 陈洪雪, 张智慧, 白成英, 等. 高级氧化技术降解四环素类抗生素的研究进展[J]. 精细化工, 2025, 42(3): 479-491.
- [19] Xiong, Y., Tang, X., Liu, Y., Li, W., He, Y., Deng, Y., *et al.* (2024) Activation of Periodate by Chalcopyrite for Efficient Degradation of Tetracycline Hydrochloride. *Separation and Purification Technology*, **333**, Article 125813. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125813>
- [20] Lu, J., Bai, X., Zhao, Q., Lu, B. and Fu, Y. (2024) Construction of AgI/PCN-224 Z-Scheme Heterojunction for Efficient Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride: Pathways, Mechanism and Theoretical Calculations. *Journal of Cleaner Production*, **456**, Article 142364. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142364>
- [21] Simonin, J. (2016) On the Comparison of Pseudo-First Order and Pseudo-Second Order Rate Laws in the Modeling of Adsorption Kinetics. *Chemical Engineering Journal*, **300**, 254-263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
- [22] Wang, J. and Guo, X. (2020) Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *Journal of Hazardous Materials*, **390**, Article 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- [23] Wu, F., Tseng, R. and Juang, R. (2009) Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye-Chitosan Systems. *Chemical Engineering Journal*, **150**, 366-373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>
- [24] Wang, J. and Guo, X. (2022) Rethinking of the Intraparticle Diffusion Adsorption Kinetics Model: Interpretation, Solving Methods and Applications. *Chemosphere*, **309**, Article 136732. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136732>
- [25] Abin-Bazaine, A., Campos Trujillo, A. and Olmos-Marquez, M. (2022) Adsorption Isotherms: Enlightenment of the Phenomenon of Adsorption. In: Ince, M. and Ince, O.K., Eds., *Wastewater Treatment*, IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.104260>
- [26] Ehiomogue, P., Ahuchaogu, I.I. and Ahaneku, I.E. (2021) Review of Adsorption Isotherms Models. *Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering*, **14**, 87-96.
- [27] Behera, A.K., Shadangi, K.P. and Sarangi, P.K. (2024) Efficient Removal of Rhodamine B Dye Using Biochar as an Adsorbent: Study the Performance, Kinetics, Thermodynamics, Adsorption Isotherms and Its Reusability. *Chemosphere*, **354**, Article 141702. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141702>
- [28] Kumar, A., Sidharth, S. and Kandasubramanian, B. (2023) A Review on Algal Biosorbents for Heavy Metal Remediation with Different Adsorption Isotherm Models. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 39474-39493. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25710-5>
- [29] Masuku, M., Nure, J.F., Atagana, H.I., Hlongwa, N. and Nkambule, T.T.I. (2024) Pinecone Biochar for the Adsorption of Chromium (VI) from Wastewater: Kinetics, Thermodynamics, and Adsorbent Regeneration. *Environmental Research*, **258**, Article 119423. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119423>
- [30] Guan, J., Zhu, M., Zhou, J., Luo, L., Fernando Romanholo Ferreira, L., Zhang, X., *et al.* (2023) Agricultural Waste Biochar after Potassium Hydroxide Activation: Its Adsorbent Evaluation and Potential Mechanism. *Bioresource Technology*, **389**, Article 129793. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129793>
- [31] Fan, S., Wang, Y., Wang, Z., Tang, J., Tang, J. and Li, X. (2017) Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Sewage Sludge-Derived Biochar: Adsorption Kinetics, Equilibrium, Thermodynamics and Mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 601-611. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.019>