Doi:10.20062/j. cnki. CN 37 - 1453/N.2023.01.012

纳米金负载的磁性微球吸附汞的研究

甄博如¹,张媛媛²,张 聪²,张升晓³

(1.华能山东电力设计有限公司,山东 烟台 264002;2.山东省烟台生态环境监测中心,山东 烟台 264000;3.鲁东大学 化学与材料科学学院,山东 烟台 264039)

摘要:采用溶剂热法制备纳米四氧化三铁(Fe₃O₄),其粒径大约在 200~300 nm 之间,利用聚多巴胺(PDA)对其进行 包覆,再在其上原位还原生成金纳米颗粒,制得 Fe₃O₄@ PDA@ Au 复合材料,然后灼烧炭化制得 Fe₃O₄@ C@ Au,考 察其对 Hg²⁺的吸附性能。结果表明 Fe₃O₄@ C@ Au 在溶液 pH 为 1~7 的范围内对 Hg²⁺都有较高的吸附容量,其等 温吸附符合 Langmuir 吸附模型,最大吸附容量为 473.9 mg·g⁻¹,动力学数据符合伪二级动力学模型。该研究为吸 附去除 Hg²⁺开辟了新的道路。

关键词:四氧化三铁;金纳米颗粒;Hg²⁺;吸附

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1673-8020(2023)01-0083-06

重金属是一类有高毒性和致癌性的污染物, 重金属离子能够经过食物链富集在生物体内,严 重威胁其健康,其中汞毒性最大,汞离子可以在人 体内富集,引起严重的健康问题^[1]。随着工业化 进程的不断推进,环境中汞的含量也在一直增多, 其对环境的污染和人体健康的危害格外受重 视^[2]。目前去除水体中汞离子的办法包括化学 沉淀法、膜分离法、电解法、离子交换法、生物法以 及吸附法等^[3]。吸附法具有高效、成本低、易操 作、不易构成二次污染等优点,是其中最有前景, 应用最广泛的一种方法。

近年来兴起的磁性纳米四氧化三铁(Fe₃O₄) 不但具有一般纳米材料比表面积较高、吸附性能 较强的特点,而且还具有顺磁性,借助外磁场可以 很容易实现固液分离,因此在吸附和环境修复领 域具有很大的应用潜力^[4-5]。然而单纯的 Fe₃O₄ 由于缺少特异性的官能团,对汞的吸附性能较弱。 经过包覆和修饰的磁性 Fe₃O₄ 用于汞的吸附得到 广泛研究^[6-8]。金可以和汞生成金汞齐,可以实 现对汞的高效吸附。本研究通过多巴胺的自聚合 反应在 Fe₃O₄ 包覆一层聚合多巴胺(PDA),而 PDA 具有较强的还原性,可以将氯金酸原位还原 为金纳米颗粒^[9],通过高温碳化增加其稳定性, 得到 $Fe_3O_4@C@Au 材料,研究该材料对溶液中$ 汞的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

六水三氯化铁(FeCl₃ · 6H₂O)和三羟甲基氨 基甲烷(Tris)购自国药集团化学试剂有限公司 (北京,中国),盐酸多巴胺来自于阿拉丁试剂有 限公司(上海,中国),乙二醇和氢氧化钠来自于 莱阳经济技术开发区精细化工厂(山东烟台,中 国),硝酸汞由姜堰市环球试剂厂(江苏泰州,中 国)提供。

采用山东省龙口市先科仪器有限公司(山东烟台,中国)的开启式管式炉煅烧材料,采用原子吸收分光光度计(瓦里安 AA240,美国)测定溶液中的 Hg²⁺浓度。采用透射电子显微镜(Tecnai G20,美国 FEI 公司)和扫描电子显微镜(SU8020,日本 Hitachi 公司)观察材料的粒径、形貌和表面结构;X 射线衍射仪(D/max - 2500VPC,日本

收稿日期:2022-09-20;修回日期:2022-11-03

基金项目:国家自然科学基金(21207059);烟台市科技计划项目(2022XDRH009)

通信作者简介:张升晓(1977—),男,副教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为环境分析。E-mail:lduzsx@ldu.edu.cn

Rigaku 公司)用于表征材料的晶体结构;采用振动磁强计(MPMS – XL – 7,美国 Quantum Design 公司)测定材料的磁滞回线。

1.2 Fe₃O₄@C@Au的制备

取 2.0 g FeCl₃ · 6H₂O,5.4 g 无水 NaAc,溶于 60 mL 乙二醇中,搅拌至澄清。置于高压反应釜 中,在 200 ℃下反应 24 h 后冷却至室温取出。借 助 Rb – Fe – B 磁铁,分别用乙醇、蒸馏水清洗分 离,乙醇清洗两次,蒸馏水洗三次,最后置于真空 干燥箱 40 ℃ 烘干后得到 Fe₃O₄。称取制备的 Fe₃O₄ 500 mg,分散到 200 mL 纯水中,加入 600 mg Tris 和 600 mg 多巴胺,在冰水浴下混合,超声 10 min 后,室温搅拌 24 h。反应完毕后,蒸馏水洗 涤 5 次,烘干得到 Fe₃O₄@ PDA。

取 0.7 g Fe₃O₄@ DPA 超声分散到 200 mL 蒸馏 水中,再加入 0.97 mL HAuCl₄ 溶液(0.1 mg · mL⁻¹),在室温下机械搅拌 12 h 后,用去离子水和 乙醇各清洗 3 次,置于真空烘箱中烘干 12 h。干燥 后在 Ar 气的保护下于 600 ℃灼烧 4 h,在升温过程 中控制升温速度 10 ℃ · min⁻¹,灼烧得 Fe₃O₄@ C @ Au 材料。该材料的制备流程图如图 1 所示。



图 1 Fe₃O₄@ C@ Au 的制备流程图 Fig 1 The preparation route of Fe₃O₄@ C@ Au

1.3 吸附实验

吸附实验在 100 mL 聚丙烯瓶中进行,溶液的 体积保持在 25.00 mL。吸附剂的浓度设定为 0.2 mg·mL⁻¹。用 HCl 和 NaOH 溶液将混合液 pH 调整为设定值,最后在恒温振荡器中 25 ℃下振 荡 5 h。将 Hg²⁺浓度设定在 40~160 mg·L⁻¹范围 进行等温吸附研究,调整溶液 pH 为 1~7,用来考 察酸碱度对 Fe₃O₄@ C@ Au 吸附 Hg²⁺的影响,在不 同的时间间隔取样测定溶液中剩余的 Hg²⁺进行吸 附动力学研究。吸附完成后,将装溶液的容器置于 磁铁上静置 5 min 后取上层清液,用原子吸收分光 光度计来检测剩余 Hg²⁺的浓度。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

用扫描电镜和透射电镜分析 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @ PDA 和 Fe_3O_4 @ C@ Au 材料的表面形貌、粒径大小及 Au 负载情况等。从表征结果如图 2 所示,扫描电 镜(图 2 (a),(b),(c))的结果表明, Fe_3O_4 颗粒 呈球形且分散均匀,直径约为 160 ~ 200 nm,但 Fe_3O_4 表面粗糙。包覆 PDA 之后的 Fe_3O_4 @ PDA 材料表面光滑,直径也增大到约为 220~260 nm 左右。将 Fe₃O₄@ PDA 材料在氯金酸溶液中反应 并煅烧后,可以清晰地观察到表面负载上的粒径 均匀的 Au 纳米颗粒。从透射电镜表征(图 2 (d),(e),(f))可以看出,在 Fe₃O₄ 表面包覆 PDA 后,形成了规整的且均匀的 PDA 包覆层,制备出 了核壳结构的 Fe₃O₄@ PDA 颗粒,厚度约为 60~ 80 nm,粒径均匀,轮廓清晰,Fe₃O₄@ C@ Au 材料 可以清晰观察到 Au 纳米颗粒镶嵌在碳层,粒径 约为 20 nm,粒径大小均一且负载量较多,无明显 的局部聚集现象。电镜表征结果说明,负载金的 磁性炭材料 Fe₃O₄@ C@ Au 被成功制备。

采用 X 射线衍射仪考察 $Fe_{3}O_{4}$ 、 $Fe_{3}O_{4}$ @ PDA 和 $Fe_{3}O_{4}$ @ C@ Au 材料的晶体结构,由图 3(a)可 以看出, $Fe_{3}O_{4}$ 和 $Fe_{3}O_{4}$ @ PDA 的衍射峰的位置相 同,在 2 θ 为 30.12°、35.38°、43.05°、53.39°、 56.91°、62.54°处出现了较强的衍射峰,其分别 对应立方相 $Fe_{3}O_{4}$ (JCPDS No.851436)的(220)、 (311)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面^[10-12]。 $Fe_{3}O_{4}$ @ C@ Au 材料在 2 θ 为 38°,43°,65°和 78° 处有 4 个新的衍射峰,分别是 Au⁰(111), Au⁰ (200),Au⁰(220)和 Au⁰(311)晶面(JCPDS card No.04784)^[13-14]。由 XRD 分析结果可以看出, 纳米 Au 已经成功以零价金颗粒的形式负载到了 材料上, Fe₃O₄@ C@ Au 材料成功制备, 与电镜结 果分析一致。

图 3(b)为 Fe₃O₄、Fe₃O₄@ PDA@ Au 和 Fe₃O₄@ C@ Au 的磁滞回线图。结果表明 Fe₃O₄、Fe₃O₄@ PDA@ Au 和 Fe₃O₄@ C@ Au 材料的矫顽磁性和剩磁 基本为零,Fe₃O₄@ PDA@ Au 和 Fe₃O₄@ C@ Au 材料 均没有磁滞现象,说明 Fe₃O₄@ PDA@ Au 和 Fe₃O₄@ C@ Au 都具有典型的超顺磁性。Fe₃O₄、Fe₃O₄@ PDA@ Au 和 Fe₃O₄@ C@ Au 的最高饱和磁强度分别 为 78. 12、37. 95 和 43. 58 emu · g⁻¹。Fe₃O₄@ PDA@ Au 包覆了无磁性的聚合物,使其最高饱和磁强度比 Fe₃O₄ 低,Fe₃O₄@ C@ Au 比 Fe₃O₄@ PDA@ Au 的饱 和磁强度略有增大,是因为包覆材料经过高温炭化 部分分解。Fe₃O₄@ C@ Au 材料具有较高的饱和 磁强度和良好的超顺磁性,因而可以方便地将降 解了污染物之后的催化剂,在磁铁的辅助下轻松 地从溶液中分离出来,有利于 Fe₃O₄@ C@ Au 材 料的回收与重复利用。



图 2 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 @ PDA, Fe_3O_4 @ C@ Au 的扫描电镜图(a), (b), (c) 和透射电镜图(d), (e), (f) Fig. 2 SEM images (a), (b), (c) and TEM images (d), (e), (f) of the Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @ PDA、 Fe_3O_4 @ C@ Au



图 3 Fe₃O₄, Fe₃O₄@ PDA 和 Fe₃O₄@ C_(D)@ Au 的 X 射线衍射曲线(a)和磁滞回线(b) Fig. 3 XRD curves (a) and magnetization hysteresis loops (b) of Fe₃O₄, Fe₃O₄@ PDA and Fe₃O₄@ C@ Au

2.2 吸附实验结果分析

2.2.1 溶液 pH 值对吸附的影响

溶液 pH 对 Fe₃O₄@ C@ Au 吸附 Hg²⁺的影响

见图4。如图4所示,随溶液pH由1上升到3,其 吸附容量上升比较明显,由327mg·g⁻¹上升至 404mg·g⁻¹,随后溶液pH继续提高,吸附容量上 升缓慢,到pH为6.5时吸附容量达到最高,为 434 mg · g⁻¹。在低的溶液 pH 下吸附容量降低, 可能是由于在溶液酸度较高时材料表面质子化带 上正电荷,与带正电荷的 Hg²⁺之间的静电斥力使 其难以接触而相互作用,当溶液 pH 升高后,材料 表面脱质子化带上负电荷,有利于金纳米颗粒和 Hg²⁺相互作用。虽然酸度升高,吸附容量有所下 降,但即使在溶液 pH 为1时,仍然保持了较高的 吸附容量(327 mg · g⁻¹)。

2.2.2 等温吸附研究

400

350

300

250

200

150

0

 $q_e/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1})$

(a)

 Hg^{2+} 的初始浓度设为40、80、100、120、160 mg · L⁻¹, Fe₃O₄@ C@ Au 对溶液中 Hg²⁺的平衡吸附数据如 图 5(a)所示,随着 Hg²⁺初始浓度升高,其吸附容 量逐渐提升,最终基本达到平衡,采用 Langmuir 等温吸附方程式对等温吸附数据进行线性拟 合^[15]。Langmuir 方程线性形式为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{\theta b} + \frac{C_e}{\theta},\tag{1}$$

其中: C_e 是溶液中剩余 Hg^{2+} 的浓度($mg \cdot L^{-1}$), q_e 是平衡吸附容量($mg \cdot g^{-1}$), θ 为最大吸附容



 Fe_3O_4 @ C@ Au 对 Hg²⁺吸附朗格缪尔等温线 拟合如图 5(b),从图中看出拟合线性良好,其线 性相关系数为0.983 6,表明该吸附符合朗格缪尔 吸附等温模型,计算得到 Fe_3O_4 @ C@ Au 对 Hg²⁺ 最大吸附量为 473.9 mg · g⁻¹,表明该材料在汞 污染治理方面有很大的应用潜力。









2.2.3 吸附动力学研究

 Hg^{2+} 初始浓度设定为 160 mg · L⁻¹,溶液 pH 设定为 6.5,测定 Fe₃O₄@ C@ Au 对其的吸附量随 时间的变化,其曲线如图 6(a),可以看出 Hg²⁺的 吸附量在一开始就快速上升,随后上升缓慢,最终 基本达到平衡。使用拟二级动力学方程对吸附数 据拟合^[16],其线性方程如下:

$$\frac{t}{q_{\iota}} = \frac{1}{kq_{e}^{2}} + \frac{1}{q_{e}}t, \qquad (2)$$

其中: k 为吸附速率常数($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$); q_i 为 在一定的时间吸附的 Hg^{2+} 的量($mg \cdot g^{-1}$), q_e 为 Hg^{2+} 的平衡吸附容量($mg \cdot g^{-1}$),h为初始吸附速 率($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$),h的与 q_e 的关系如下:

$$h = kq_e^2(t \to 0), \qquad (3)$$

利用 t/q_i 对 t 做线性拟合,从直线的斜率和截距能 够计算得到 $k \rightarrow h$ 的值。图 6(b) 为拟二级动力学 线性拟合图,拟合出的相关参数如表 1 所示,拟合 曲线的线性相关系数 R^2 为 0.989 8,显示出良好 的线性, $h \rightarrow k$ 的值均较高,表明重金属离子 Hg^{2+} 在 $Fe_3O_4 @ C@ Au 上的初始吸附速率较快,并且$ 有较高的吸附容量。



图 6 Fe₃O₄@ C@ Au 对 Hg²⁺的吸附动力学数据(a)和拟二级动力学线性拟合曲线(b)

Fig. 6 Adsorption kinetics data (a) and pseudo - second - order line fit (b) of Hg2+ on Fe3O4@C@Au material

表1	Hg ²⁺	在Fe ₃ O	4@ C@ A	۱u	吸附的拟二级动力学拟合参数
----	------------------	--------------------	---------	----	---------------

Tab. 1 Pseudo – second – order fit parameters for Hg^{2+1}

adsorption on Fe₃O₄@ C@ Au

Pollutants	$k/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$h/(\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1} \cdot \operatorname{min}^{-1})$	R^2
Hg ^{2 +}	2. 12 × 10 $^{-3}$	471.70	0.989 8

3 结论

本研究以聚合多巴胺包覆纳米 Fe_3O_4 ,并通 过原位还原氯金酸在其上负载 Au 纳米颗粒,煅 烧后得到 $Fe_3O_4 @ C @ Au$,将该材料用于水体中 Hg^{2+} 的吸附,结果表明即使在较高的酸度情况下 也具有较高的吸附容量,等温吸附研究拟合出的 最大吸附容量为 473.9 mg · g⁻¹,吸附动力学表 明材料对 Hg^{2+} 具有较快的吸附速率。该研究开 发了一种新的合成纳米金负载的磁性微球的方 法,为消除水体中汞污染提供了新的思路。

参考文献:

- [1] INBARAJ B S, WANG J S, LU J F, et al. Adsorption of toxic mercury(II) by an extracellular biopolymer poly (γ glutamic acid) [J]. Bioresource Technology, 2009,100(1):200 207.
- PACYNA E G, PACYNA J M. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995 [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2002, 137(1):149 - 165.
- [3] FU F, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3):407.

- [4] 石冬妮,李慧玲,滕然,等.Fe₃O₄ 基类 Fenton 催化剂的改性及应用研究进展[J/OL].工业水处理:1-23(2022-08-17)[2022-11-02].DOI:10.19965/j.cnki.iwt.2022-0492.
- [5] 朱海燕. Fe₃O₄/SiO₂ 复合材料的制备及其对染料吸附性能研究[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(7): 1649-1654.
- [6] 曹静,刘盛余,杨杰,等. 锰铁复合磁性材料制备及 其对零价汞吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2021,41(9):3745-3752.
- [7] 朱鹤,周超,王钦,等.Fe₃O₄ 磁性纳米氧化石墨烯制
 备及对汞(II)的吸附[J].水处理技术,2018,44
 (1):48-54.
- [8] SUN Y, GU Y P, LI X, et al. Synthesis of novel thiolmodified lysozyme coated magnetic nanoparticles for the high selective adsorption of Hg(II)[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 170:105129.
- [9] XU Q,GAO T P,ZHANG S X, et al. Synthesis of gold nanoparticle-loaded magnetic carbon microsphere based on reductive and binding properties of polydopamine for recyclable catalytic applications [J]. New Journal of Chemistry,2020,44:16227 - 16233
- $\label{eq:constraint} \begin{array}{l} [10] \mbox{ YWE Y P,SHAMELI K,MIYAKE M,et al. Green synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles using seaweed (kappaphycus alvarezii) extract[J]. Nanoscale Research Letters,2016,11(1):276. \end{array}$
- [11] MITRA A, MOHAPATRA J, MEENA S S, et al. Verwey transition in ultrasmall-sized Fe₃O₄ octahedral Fe₃O₄ nanoparticles [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014,118(33):19356 - 19362.
- [12] XUAN S, WANG F, LAI J M, et al. Synthesis of biocompatible, mesoporous Fe₃O₄ nano/microspheres with large surface area for magnetic resonance imaging and

therapeutic applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 3(2):237 – 244.

- [13] TRIPATHY P, RAM S, J. FECHT H. Gold nanoparticles from induced Au³⁺→Au⁰, reaction in polyvinyl alcohol molecules in presence of sucrose in hot water[J]. Plasmonics,2006,1(2/3/4):121-127.
- [14] REDDY A N, ANJANEYULU K, BASAK P, et al. A simple approach to the design and functionalization of Fe₃O₄ – Au nanoparticles for biomedical applications

[J]. Chempluschem, 2012, 77(4):284 – 292.

- [15] ZHENG J, WANG Z W, MA J X, et al. Development of an electrochemical ceramic membrane filtration system for efficient contaminant removal from waters [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52 (7):4117 -4126.
- [16] 刘彪,杨净,薛田田,等. TiO₂ Fe₃O₄ ATP 吸附剂 对 P(V) 的吸附动力学和热力学[J]. 材料保护, 2020,53(8):68-73.

Adsorption of Mercury by Gold Nanoparticles Supported Magnetic Carbon Microspheres

ZHEN Boru¹, ZHANG Yuanyuan², ZHANG Cong², ZHANG Shengxiao³

(1. Hua' neng Shandong Power Design Co. LTD, Yantai 264002; 2. Ecological Environment Monitoring Center, Yantai 264000;
 3. School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264039)

Abstract: Fe₃O₄ nanoparticles were prepared by solvothermal method, and its particle size was about 200 ~ 300 nm. Fe₃O₄ was encapsulated by polydopamine (PDA), and then gold nanoparticles were modified by in-situ reduction to obtain Fe₃O₄@ PDA@ Au, and it was transformed into Fe₃O₄@ C@ Au by calcination. The adsorption performance of Hg²⁺ on Fe₃O₄@ C@ Au was investigated. The results showed that the adsorption capacity of Hg²⁺ on Fe₃O₄@ C@ Au was high in the pH range of 1 ~ 7, and the isothermal adsorption data were in accordance with the Langmuir model, and the calculated maximum adsorption capacity was 473.9 mg \cdot g⁻¹. The kinetic adsorption data fitted well with the pseudo-second-order kinetic model. The study opens up a new way for the removal of Hg²⁺ by adsorption. **Keywords**: Fe₃O₄; Au nanoparticle; Hg²⁺; adsorption

(责任编辑 李维卫)