

文章编号:1006-3080(2018)05-0681-10

DOI:10.14135/j.cnki.1006-3080.20171012001

## 纳米 $\text{SiO}_2$ 及磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 对 $\text{Hg}^{2+}$ 的吸附及去除

殷红霞<sup>1</sup>, 郁伟伟<sup>2</sup>, 徐志珍<sup>1</sup>, 李娜<sup>1</sup>, 杨宇翔<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237;

2. 浙江农林大学, 浙江省林业生物质化学利用重点实验室, 浙江 临安 311300)

**摘要:**首先用微乳法合成了纳米  $\text{SiO}_2$  和纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 然后利用传统的 Stöber 方法合成出核壳结构的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , 并利用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、振动样品磁强计(VSM)对其进行表征。采用双硫腙光度法在 551 nm 处, 测定了  $\text{Hg}^{2+}$  在纳米  $\text{SiO}_2$ 、纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  表面的吸附等温线, 发现三者的吸附等温线类型依次为 II、III 和 I 型, 等温线类型与纳米材料的分散性、表面硅羟基、离子空位以及磁性有关。利用双吸附等温线法、准一级和准二级动力学模型对吸附数据进行拟合得出: 纳米  $\text{SiO}_2$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附符合 Langmuir 等温式, 而纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附符合 Freundlich 等温式。三者对  $\text{Hg}^{2+}$  的去除率均与 pH 有关, 均属于准二级动力学模型。

**关键词:**  $\text{Hg}^{2+}$  吸附; 去除率; 纳米  $\text{SiO}_2$ ;  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

中图分类号: O614.81

文献标志码: A

## Adsorption and Removal of $\text{Hg}^{2+}$ by Nano-Silica and Magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

YIN Hong-xia<sup>1</sup>, HUAN Wei-wei<sup>2</sup>, XU Zhi-zhen<sup>1</sup>, LI Na<sup>1</sup>, YANG Yu-xiang<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical Utilization of Forestry Biomass, Zhejiang A&F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

**Abstract:** The traditional Stöber method was employed to prepare core-shell structured  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  particles by coating silica shell on the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nano-particles, which was made by microemulsion method. The obtained magnetic core-shell  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  microspheres with a thin silica layer about 15 nm in thickness were characterized by wide-angle X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The specific saturation magnetization, Ms of the core-shell  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ , is 14.5 emu/g, less than the Ms of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  at 47.2 emu/g. Using dithizone chromometer method at 551 nm, the adsorption isotherms of  $\text{Hg}^{2+}$  on the surface of three kinds of nanometer materials including nano-silica,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  were determined, the changes of adsorption isotherms of  $\text{Hg}^{2+}$  are found that adsorption isotherms of  $\text{Hg}^{2+}$  on nano-silica and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  belong to type II and type III, respectively. However adsorption isotherms of  $\text{Hg}^{2+}$  on  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  changes into type I, because the formed Fe—O—Si bond on the surface of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  may play a leading role in the action with  $\text{Hg}^{2+}$ . Adsorption isotherms of  $\text{Hg}^{2+}$  are related to the dispersibility,

收稿日期: 2017-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(20577010, 20971043); 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室资助

作者简介: 殷红霞(1992-), 女, 硕士生, 甘肃张掖人, 从事磁性材料研究。E-mail: yhxgoal520@163.com

通信联系人: 杨宇翔, E-mail: yxyang@ecust.edu.cn; 郁伟伟, E-mail: vivid96@aliyun.com

surface silicon hydroxyl, ion vacancy and magnetic properties of the nanomaterials. After fitting of the experimental results by double adsorption isotherm method, the pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model, the adsorption of  $Hg^{2+}$  on nano-silica and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  are found to be well fitted by Langmuir isotherm, while adsorption of  $Hg^{2+}$  on  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nano-particles is well fitted by Freundlich isotherm. The removal of  $Hg^{2+}$  by these three kinds of nanometer materials is pH-dependent, and all well fitted by the pseudo-second-order kinetic model.

**Key words:**  $Hg^{2+}$  adsorption; removal rate; nano-silica;  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

随着工业的发展,汞的用途日益广泛,对环境和食物的污染也日趋严重,长期食用被污染的食物会发生慢性蓄积性中毒<sup>[1]</sup>,因此,利用高吸附选择性纳米材料富集分离水环境中的无机汞是值得研究的课题。

目前用于汞吸附的材料有:(1) PAN-S 浸渍树脂<sup>[2]</sup>,吸附  $Hg^{2+}$  的最佳 pH 为 9.2,平衡吸附容量为 196 mg/g,达到最大吸附容量平衡时仅需要 60 min;(2) 粉煤灰<sup>[3]</sup>,其主要成分为二氧化硅、三氧化二铝<sup>[4]</sup>和氧化铁等,具有发达的大孔,处理含汞废水时去除率达 98.6%以上,出水达到国家要求的排放标准;(3) 改性聚丙腈纤维<sup>[5]</sup>,对  $Hg^{2+}$  有累积吸附作用,在一定的浓度范围内对  $Hg^{2+}$  的吸附都能符合 Freundlich 型等温方程式;吸附后的纤维可以反复再生使用;(4) 经浸泡活化处理的活性炭<sup>[6]</sup>,对汞的吸附性能有极大提高,最高效率达到 95%~98%,对煤燃烧中  $Hg^{2+}$  的排放能够有效地控制;(5) 纤维状负载  $\alpha$ -巯基苯并噻唑聚酰胺树脂<sup>[7]</sup>,对环境中水样  $Hg^{2+}$  能够富集分离。

纳米材料是指颗粒尺寸在纳米量级(1~100 nm)的超细颗粒材料<sup>[8]</sup>,其特点是高扩散性,随着粒径的减小,表面原子数迅速增大,比表面积、表面能和表面结合能都迅速增大,且表面原子周围缺少相邻的原子,具有不饱和性,易与其他原子相结合而稳定下来,因而具有很大的化学活性。印度 Abhipsa Mahapatra 博士<sup>[9]</sup>利用原位水热沉积法制备了纳米  $Fe_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,研究了其对重金属离子包括  $Hg^{2+}$  的吸附等温线和吸附容量,得出 Freundlich 型吸附等温式,最大吸附容量为 63.69 mg/g,对  $Hg^{2+}$  的吸附动力学属于准二级反应。王敏等<sup>[10]</sup>将罗丹明染合物修饰于纳米  $Fe_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  表面,用于选择性识别和富集水环境样品中的  $Hg^{2+}$  离子,对  $Hg^{2+}$  的最大吸附容量仅为 40.15  $\mu\text{mol/g}$  (8.054  $\mu\text{g/mg}$ )。由于纳米具有高磁化率和高矫顽力,能够提供磁场吸附力,为样品的分离、富集和提纯提供了很大方便。

而目前关于用纳米磁性材料  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  以及核壳结构  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  通过吸附去除废水中  $Hg^{2+}$  的研究鲜有报道。

此外,对金属离子吸附的研究,目前仅限于对溶液中的 Cr(Ⅲ)、As(Ⅲ)、As(Ⅴ) 以及 Se(Ⅳ) 吸附分离,而对  $Hg^{2+}$  的吸附研究比较少。本文采用纳米  $\text{SiO}_2$ 、纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  吸附溶液中的  $Hg^{2+}$ ,通过双硫腙光度法<sup>[11-12]</sup>测定吸附平衡溶液中的  $Hg^{2+}$  浓度,研究了纳米  $\text{SiO}_2$ 、纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  对  $Hg^{2+}$  的吸附等温线以及吸附动力学。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

752 可见光分光光度计,高速离心分离机,TQZ-312 型台式全温振荡器,超级恒温水槽,PHSJ-3F 实验室 pH 计。

### 1.2 实验药品和试剂

乙二胺四乙酸二钠(EDTA),双硫腙,氯化汞,正硅酸乙酯(TEOS),非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(NP-4),正辛烷,FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,丙酮,浓氨水和无水乙醇,所用化学试剂均为分析纯,购自中国医药集团上海化学试剂公司。

### 1.3 纳米 $\text{SiO}_2$ 的制备

取 3 mL 非离子表面活性剂 TX-100 溶于 30 mL 环己烷中,滴加 1 mL 体积比为 1:1 氨水,磁力搅拌,此时体系混浊,再加入 1 mL 正辛醇,继续搅拌直至体系均匀澄清。然后向微乳液中滴加 1 mL TEOS,反应进行 1 h 后,可以看到整个体系略显蓝色乳光,说明 TEOS 已经开始水解;随后乳光越来越强,表明水解缩合逐渐生成  $\text{SiO}_2$  粒子。继续搅拌 24 h 后,在密闭条件下陈化 2 d。将微乳液水浴加热至 60 °C 若干分钟,加入丙酮破乳,得到白色沉淀,静置。离去清液,加入无水乙醇洗涤数次,离心分

离,在 60 ℃真空干燥 6 h,即可得到纳米  $\text{SiO}_2$ 。

#### 1.4 纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备

取 30 mL NP-4 溶于 300 mL 正己烷中,加入 9 mL 去离子水,磁力搅拌。当微乳液变澄清透明时,再缓慢加入 1.986 g 的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,磁力搅拌至微乳液变黄色澄清,然后再滴加体积比为 1:1 的氨水使体系成红褐色。调节氨水用量保持体系 pH 为 1.6 以免出现沉淀。将微乳液持续搅拌 24 h,密封保存 5 d。加入丙酮破乳,然后离心浓缩,沉淀,并洗涤,干燥,得到红褐色粉末。将红褐色粉末在 350 ℃煅烧 3 h,得到红棕色的纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

#### 1.5 核壳结构 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的制备

采用改进的 Stöber 方法对干燥未煅烧的红棕色的纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒进行包覆,具体实验步骤:称取 0.06 g 的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  于 50 mL 乙醇中,加入 5 mL、250 g/L 的 PEG-600 水溶液,超声至  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  分散均匀。将混合液转移到 250 mL 圆底烧瓶中,在磁力搅拌下加入 1.7 mL 的氨水。用恒压漏斗将 30 mL 无水乙醇和 0.1 mL 的硅酸四乙酯的混合液缓慢地滴加到圆底烧瓶中。滴加完毕后,在 30 ℃下反应 12 h,产物用去离子水洗涤,离心分离后在 60 ℃下干燥 3 h,得到黄棕色产物即为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ ,然后 350 ℃煅烧 3 h,最终得到核壳结构  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  颗粒。

#### 1.6 汞的测定

1.6.1  $\text{Hg}^{2+}$  标准液及比色试剂的配制 准确称取 135.4 mg 的  $\text{HgCl}_2$ ,用质量分数为 1% 硝酸溶解,并用 1% 硝酸定容于 100 mL 容量瓶中,配制成质量浓度为 1 mg/mL 汞标准储备液。取 5 mL 汞标准储备液于 500 mL 容量瓶中,用 1% 硝酸定容,配制成质量浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的汞标准液。

1.6.2 双硫腙工作液配制 6.5 g/L 双硫腙氯仿储备液的配制:吸取 2 mL 双硫腙储备液于分液漏斗中,加入质量分数为 2% 氨水 50 mL,振摇萃取,弃去有机相,水相提取液过滤后即得。此溶液(浓度约为  $1 \times 10^{-3}$  mol/L)须新鲜配制。

1.6.3  $\text{Hg}^{2+}$  的分光光度法测定 分别移取 1、2、3、4、5、6、7、8 mL 汞标准溶液于 50 mL 容量瓶中,加入质量分数为 10% EDTA 10 mL, 6 mol/L NaOH 8 mL, 双硫腙工作液 2 mL, 用去离子水定容,试剂空白为参比,于 551 nm 处测定吸光度,以汞浓度为横坐标,吸光度 A 为纵坐标,得到  $\text{Hg}^{2+}$  的标准曲线(图 1)。

取待测  $\text{Hg}^{2+}$  溶液 8 mL,依次加入质量分数为

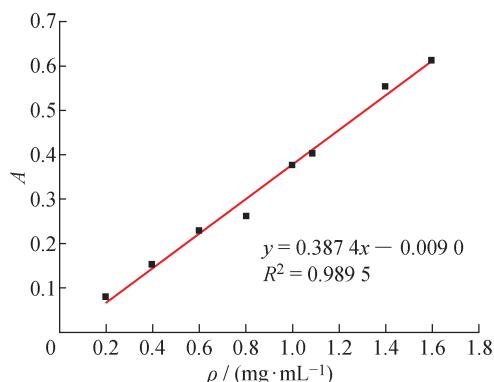


图 1 在室温下  $\text{Hg}^{2+}$  溶液的工作曲线

Fig. 1 Working curve of  $\text{Hg}^{2+}$  solution at room temperature

10% EDTA、6 mol/L NaOH 溶液和双硫腙工作液,定容,以 551 nm 处所测吸光度在该标准曲线所对应的数值,即为该离子的浓度。

#### 1.7 纳米 $\text{SiO}_2$ 对汞的吸附和去除

1.7.1 吸附等温线和  $\text{Hg}^{2+}$  去除率的测定 分别称取 5、10、15、20、40、60、90、100、120 mg 纳米  $\text{SiO}_2$  加入盛有 50 mL、10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  汞试液的 100 mL 锥形瓶中,在 25 ℃恒温振荡 4 h。平衡后,过滤,取 8 mL 平衡溶液,用分光光度法测定  $\text{Hg}^{2+}$  平衡溶液的浓度( $\rho_e$ ),根据式(1)计算纳米  $\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附量( $\Gamma$ ),其中  $v$  是溶液体积,  $m$  是纳米  $\text{SiO}_2$  的质量。

$$\Gamma = [(10 - \rho_e)v]/m \quad (1)$$

以  $\text{Hg}^{2+}$  平衡浓度  $\rho_e$  为横坐标,  $\Gamma$  为纵坐标作图,绘制吸附等温线,并拟合吸附等温式。

$\text{Hg}^{2+}$  去除率可以通过式(2)进行计算。

$$\text{Hg}^{2+} \text{去除率} = (\rho_{\text{总}} - \rho_e)/\rho_{\text{总}} \times 100\% \quad (2)$$

1.7.2 pH 的影响 移取 50 mL、10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  汞试液置于 100 mL 锥形瓶中,分别用 KOH 溶液和 HCl 溶液调节 pH 至一定值。加入 50 mg 纳米  $\text{SiO}_2$ ,在 25 ℃恒温振荡 4 h。平衡后,过滤,取 8 mL 平衡溶液,用分光光度法测定  $\text{Hg}^{2+}$  平衡溶液的浓度( $\rho_e$ ),计算不同 pH 时,纳米  $\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的去除率。

1.7.3 吸附动力学 移取 50 mL、10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  汞试液于 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mg 纳米  $\text{SiO}_2$ ,分别在 25 ℃下恒温振荡 1、2、3、4、5、6 h。过滤后取 8 mL 滤液,用分光光度法测定  $\text{Hg}^{2+}$  滤液的浓度( $\rho_e$ ),计算不同振荡时间下纳米  $\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附量  $\Gamma$ 。绘制吸附量  $\Gamma$  与时间  $t$  的关系图,并拟合准一级、准二级反应式。

#### 1.8 纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 对汞的吸附

分别称取 10、20、30、40、50、60、70、80、90 mg

的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  置于 100 mL 盛有 50 mL、10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  梞试液的锥形瓶中, 恒温振荡 4 h。平衡后, 过滤, 取 8 mL 平衡溶液, 用分光光度法测定  $\text{Hg}^{2+}$  平衡溶液的浓度 ( $\rho_e$ ), 并计算在不同平衡浓度下, 纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或核壳结构  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附量  $\Gamma$ 。绘制吸附等温线, 并拟合吸附等温式。

在其他不同 pH 条件下, 纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或核壳结构  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  吸附动力学以及  $\text{Hg}^{2+}$  的去除率的测定与 1.7 中相同。

### 1.9 纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 对 $\text{Hg}^{2+}$ 的脱附和再生

吸附  $\text{Hg}^{2+}$  后纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  的脱附是该纳米磁性材料再生的重要问题。因此用 0.05 mol/L HCl 分别浸泡吸附  $\text{Hg}^{2+}$  后纳米磁性材料, 时间 3 h, 过滤, 洗涤后备用。然后, 用再生的纳米磁性材料进行吸附  $\text{Hg}^{2+}$  的实验。

## 2 结果和讨论

### 2.1 纳米 $\text{SiO}_2$ , 纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的晶相结构分析

图 2(a)为纳米  $\text{SiO}_2$  的 XRD 衍射图谱, 在  $2\theta=22.7^\circ$  处具有宽的衍射峰, 为  $\text{SiO}_2$  的特征衍射峰。图 2(b)为纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子的衍射图谱, 从图中可以看出在  $2\theta$  为  $30.3^\circ$ 、 $35.6^\circ$ 、 $43.3^\circ$ 、 $53.7^\circ$ 、 $57.3^\circ$  和

$63.3^\circ$  处出现了特征衍射峰, 符合标准粉末衍射卡 ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  JCPDS No. 39-1346), 表明是  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。另外  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  包覆  $\text{SiO}_2$  后(图 2(c)), 在  $2\theta=22.7^\circ$  左右出现了一个非晶态宽衍射峰, 为无定形  $\text{SiO}_2$  的特征峰, 并且也出现了与  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒特征峰相一致的衍射峰, 说明已经成功制备了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  纳米颗粒。

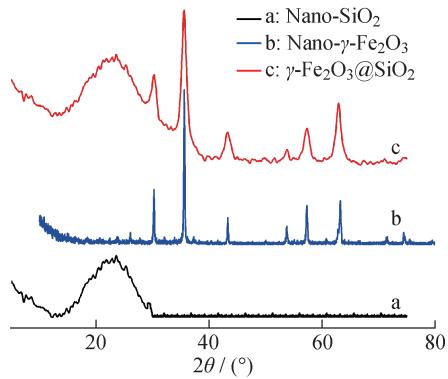


图 2 纳米  $\text{SiO}_2$ , 纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of nano- $\text{SiO}_2$ , nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

### 2.2 纳米 $\text{SiO}_2$ 的 TEM 图和表面热分析

3 种纳米材料的 TEM 图见图 3。从图 3(a)的 TEM 可以看出, 用微乳法合成的纳米  $\text{SiO}_2$  呈均匀分布的球形, 个别颗粒呈现椭圆形, 平均颗粒尺寸在 45 nm 左右。

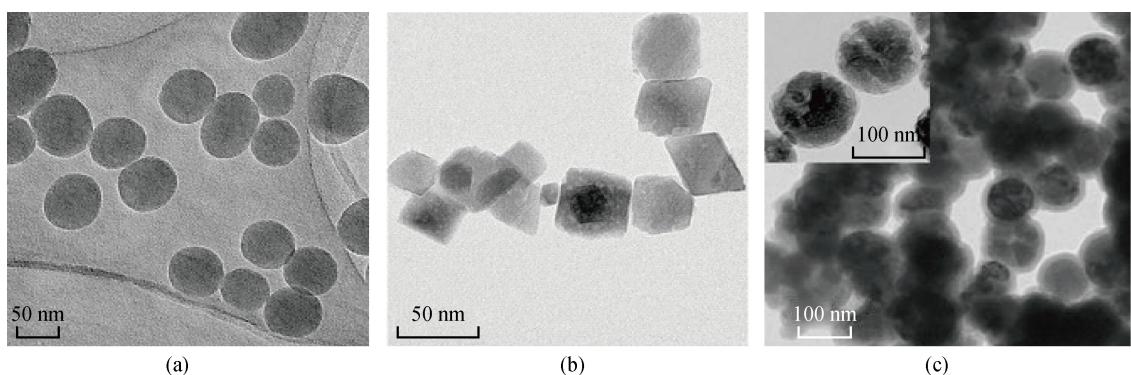
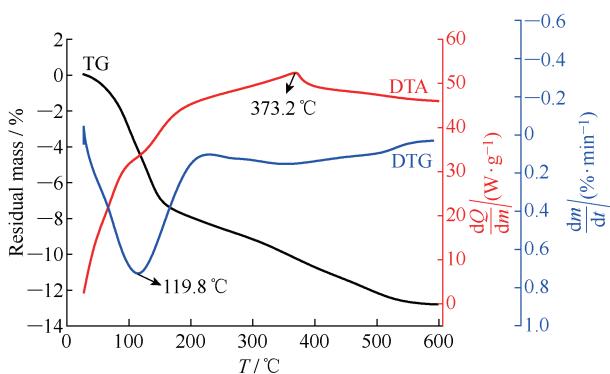


图 3 纳米  $\text{SiO}_2$ (a), 纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (c) 的 TEM 图  
Fig. 3 TEM images of nano- $\text{SiO}_2$ (a), nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (c)

纳米  $\text{SiO}_2$  的 DTG 曲线见图 4, 由图可以看出, 纳米  $\text{SiO}_2$  在温度达到  $119.8^\circ\text{C}$  时, 出现第 1 次低谷, 失重速率达到最大, 说明此时有大量的物理吸附水失去。从 TG 曲线也可以看出, 此时曲线斜率最大, 失重速率最大。当温度在  $119.8\sim220^\circ\text{C}$  时, TG 曲线继续下滑, 但幅度较小, 继续升温至  $360^\circ\text{C}$

左右时, DTG 曲线出现第 2 次低谷, 说明失重速率又一次达到最大, 可能是氢键键合水及物理吸附水全部失去的原因。从 DTA 曲线上可以看到  $373.2^\circ\text{C}$  时有一个明显的吸热峰, 这可能是氢键键合的表面羟基开始逐渐缩合而脱附, 表明纳米  $\text{SiO}_2$  表面存在大量羟基, 并且它们之间以氢键键合。

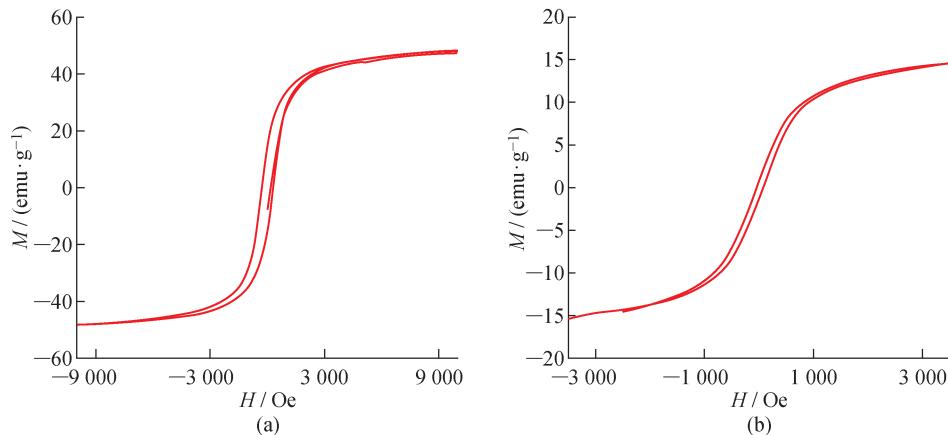
图 4 纳米  $\text{SiO}_2$  的 TG/DTA/DTG 曲线图Fig. 4 TG/DTA/DTG curves of nano- $\text{SiO}_2$  particles

### 2.3 纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的 TEM 图和磁性能

如图 3(b)所示,纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒呈均匀分布的四方形,粒径大小在 40 nm 左右。而图 3(c)中,核壳结构  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  呈均匀分布的球形,部分

颗粒呈椭圆形,平均颗粒尺寸大小在 120 nm 左右,而此时的核  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  经过重新组装后呈现球形,直径大约 90 nm。这说明纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒被大约 15 nm 厚的  $\text{SiO}_2$  壳所包覆,使得形状由四方形变为球形或部分椭圆形。图 3(c)的左上角插图中,证实了  $\text{SiO}_2$  壳中包覆了几块尺寸大致 40 nm 左右的四方形纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒,致使  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  发生重新组装。

图 5(a)中示出的磁滞回线说明纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  是磁性材料。四方形纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的矫顽磁力为 144.4 Oe,比饱和磁化强度为 47.2 emu/g,剩磁比饱和磁化强度为 14.2 emu/g。而核壳结构  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  比饱和磁化强度为 14.5 emu/g,矫顽磁力为 92.76 Oe,但剩磁比饱和磁化强度只有 1.7 emu/g(如图 5(b))。说明经过  $\text{SiO}_2$  包覆后,比饱和磁化强度大幅度降低。另外,经过  $\text{SiO}_2$  包覆后,颗粒的形状从四方形转化为球形(如图 3(b)和 3(c)),颗粒的各向异性也随之降低,导致颗粒的矫顽磁力也从 144.4 Oe 降为 92.76 Oe。

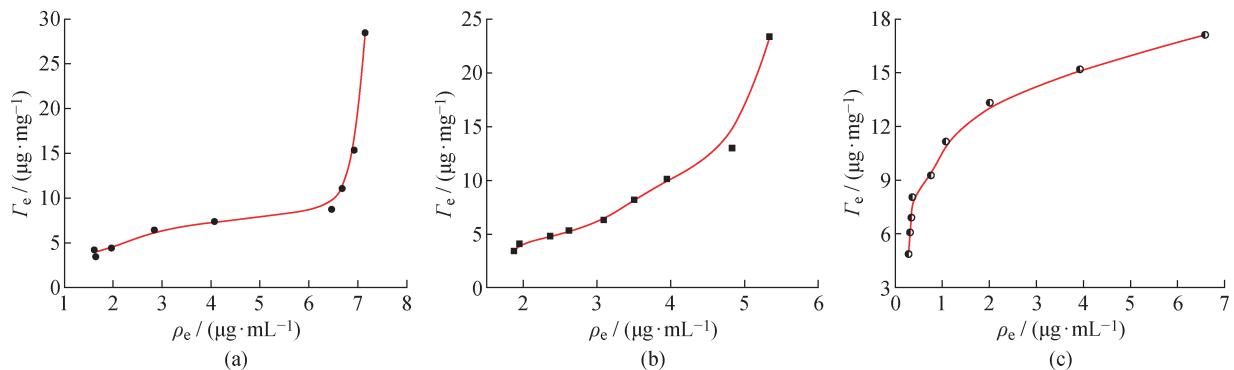
图 5 纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) 和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (b) 的磁滞回线Fig. 5 Magnetic hysteresis loop of nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (b)

### 2.4 纳米材料对汞的吸附等温线

3 种纳米材料的吸附等温线见图 6。如图 6(a)所示,纳米  $\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附等温线属于Ⅱ型,曲线前半段缓慢上升,稍呈现向上凸的形状,当  $\text{Hg}^{2+}$  的平衡质量浓度为 3.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时,吸附等温线达到单分子层吸附。曲线后半段呈现上升趋势,当  $\text{Hg}^{2+}$  的平衡质量浓度高于 6.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时,吸附量  $\Gamma_e$  急剧上升,达到吸附不饱和状态。图 6(b)和图 6(a)形状不同,纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附等温线属于Ⅲ型,曲线前半段逐渐上升,曲线后半段急剧上升,当  $\text{Hg}^{2+}$  的平衡质量浓度高于 4.8  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时,吸附等温线呈吸附不饱和状态。两者吸附等温线的不同,是由于纳米  $\text{SiO}_2$  和纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{Hg}^{2+}$  的作

用不同所致。

纳米  $\text{SiO}_2$  在水中分散后,便形成了硅溶胶<sup>[13]</sup>,由于纳米  $\text{SiO}_2$  粒径小,表面存在大量羟基,导致了它们所形成的分散体系比表面积大,具有巨大的表面自由能。根据 DLVO 理论,硅溶胶的胶团中心是胶核,它是由上千万个纳米  $\text{SiO}_2$  组成的紧密聚合体。在溶液中胶核( $\text{SiO}_2$ )总是选择性地吸附同它组成相类似的  $\text{SiO}_2^{2-}$ ,形成负电荷吸附层。在本文研究的体系中,带负电荷的胶核又从溶液中吸引了一些  $\text{Hg}^{2+}$  而形成扩散层,于是吸附的阴离子与伴随的阳离子一起便构成了双电层。所以,纳米  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Hg}^{2+}$  的作用比较大,当  $\text{Hg}^{2+}$  的平衡质量浓度较小时,吸附等温线能够达到单分子层吸附。

图 6 纳米 SiO<sub>2</sub>(a), 纳米 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b), γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>(c) 对 Hg<sup>2+</sup> 的吸附等温线Fig. 6 Adsorption isotherm of Hg<sup>2+</sup> on nano-SiO<sub>2</sub>(a), nano-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b), γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>(c)

磁赤铁矿 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 属于非计量比的尖晶石结构, 铁原子分别占据四面体和八面体位置, 通常阳离子空位通过各种化学方法有序地分布于 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中, 使 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格对称性从立方晶系转变为四方晶系<sup>[14]</sup>, 其结构式为: (Fe<sup>3+</sup>)<sub>8</sub>[□<sub>40/3</sub> Fe<sup>3+</sup><sub>8/3</sub>]O<sub>32</sub>, 形成所谓的“超晶格”结构<sup>[15]</sup>, □代表空位。空位不仅影响了铁原子在晶格中的分布, 而且还影响了各原子之间的化学键。因此, Hg<sup>2+</sup> 从颗粒最上面一层通过扩散 OH<sup>-</sup> 基团而扩散并占据 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 八面体的阳离子空位<sup>[16]</sup>, 在 Hg<sup>2+</sup> 被吸附过程中, OH<sup>-</sup> 基团起电性补偿作用。尽管扩散有利于金属离子和晶格的空位交换, 但是被吸附的金属离子也可以朝向晶格的间隙位置, 这样就形成了 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的第一表面吸附层。该吸附层由于吸附一定量的水, 形成了凝胶状结构。在这样的凝胶状表面, 由于 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的磁性质<sup>[17-18]</sup>, Hg<sup>2+</sup> 易迁移进入 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的间隙位置, 导致了 HgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 类复合物的形成。另一方面, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Hg<sup>2+</sup> 之间的离子交换形成氢氧化铁复合物也是不可避免的<sup>[19]</sup>。因此, 纳米 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Hg<sup>2+</sup> 的吸附作用相对比较复杂, 属于多分子层吸附。在 Hg<sup>2+</sup> 的平衡质量浓度较小时, 由于 Hg<sup>2+</sup> 的扩散作用较小, 因而吸附等温线未能达到单分子层吸附。只有当 Hg<sup>2+</sup> 的平衡质量浓度达到 4.8 μg/mL 时, Hg<sup>2+</sup> 的扩散作用大, 进入 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 空位的 Hg<sup>2+</sup> 多, 从而呈现吸附不饱和状态。

核壳结构 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 对 Hg<sup>2+</sup> 的吸附等温线与纳米 SiO<sub>2</sub> 和纳米 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均不相同, 呈现单分子层模型吸附(如图 6(c))。γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 经 SiO<sub>2</sub> 包覆后, 粒径为 90 nm, 包覆膜的厚度约为 15 nm 左右, 使纳米磁粒的磁饱和强度大幅度降低。尽管包覆的 SiO<sub>2</sub> 壳能降低 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的各向异性, 并提高纳米磁粒的悬浮稳定性和亲水特性<sup>[19]</sup>, 但由于其粒径较大, 以及磁性的影响, 核壳结构 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 在水

中分散后, 只能形成悬浮液, 而不能形成溶胶。这样就不能用 DLVO 理论来解释核壳结构 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 对 Hg<sup>2+</sup> 的吸附, 而只能从 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面壳层纳米 SiO<sub>2</sub> 来考虑。根据文献[20]报道, 表面具有大量硅羟基的纳米 SiO<sub>2</sub> 在 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面形成了 Fe—O—Si 化学键, 因此 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 只能通过表面硅羟基、Fe—O—Si 键和 Hg<sup>2+</sup> 作用, 故吸附等温线呈 Langmuir 模型, 其最大吸附容量为 17.18 μg/mg, 是国内文献数据(40.15 μmol/g)的 2 倍<sup>[10]</sup>。

## 2.5 纳米材料对汞的吸附等温式

吸附数据采用双吸附等温线法<sup>[21]</sup>来拟合, 即 Langmuir-Freundlich 等温线公式。Langmuir 表达式如下:

$$\rho_e / \Gamma_e = \rho_e / Q_0 + 1 / (Q_0 b) \quad (3)$$

其中:  $\rho_e$  是平衡浓度(μg/mL);  $\Gamma_e$  是在平衡时的吸附量(μg/mg);  $Q_0$  是单分子层吸附的最大吸附量;  $b$  是 Langmuir 平衡常数 (mg<sup>-1</sup>)。Freundlich 等温线模型描绘了多相表面平衡, 其表达式的线性形式服从常数  $K_F$  和  $1/n$

$$\lg \Gamma_e = \lg K_F + 1/n \lg \rho_e \quad (4)$$

图 7 示出了 3 种材料的吸附等温非线性拟合。图 7(a)中的 0.068 3 和 0.285 5 分别对应 Langmuir 吸附等温式中的  $1/Q_0$  和  $1/(Q_0 b)$  (相关系数  $R^2=0.985 9$ )。而图 7(b)中的 0.679 5 和 0.446 6 分别对应 Freundlich 吸附等温式中的  $1/n$  和  $\lg K_F$  ( $R^2=0.950 0$ )。通过比较两者的相关系数发现, 纳米 SiO<sub>2</sub> 对 Hg<sup>2+</sup> 的吸附更符合 Langmuir 等温式。

同理, 对纳米 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸附数据也进行了拟合。图 7(c)对应于 Langmuir 吸附等温式,  $R^2=0.634 7$ ; 而图 7(d)对应于 Freundlich 吸附等温式,  $R^2=0.928 2$ 。显然, 纳米 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Hg<sup>2+</sup> 的吸附更符合 Freundlich 等温式。

最后, 对 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 的吸附数据进行了拟

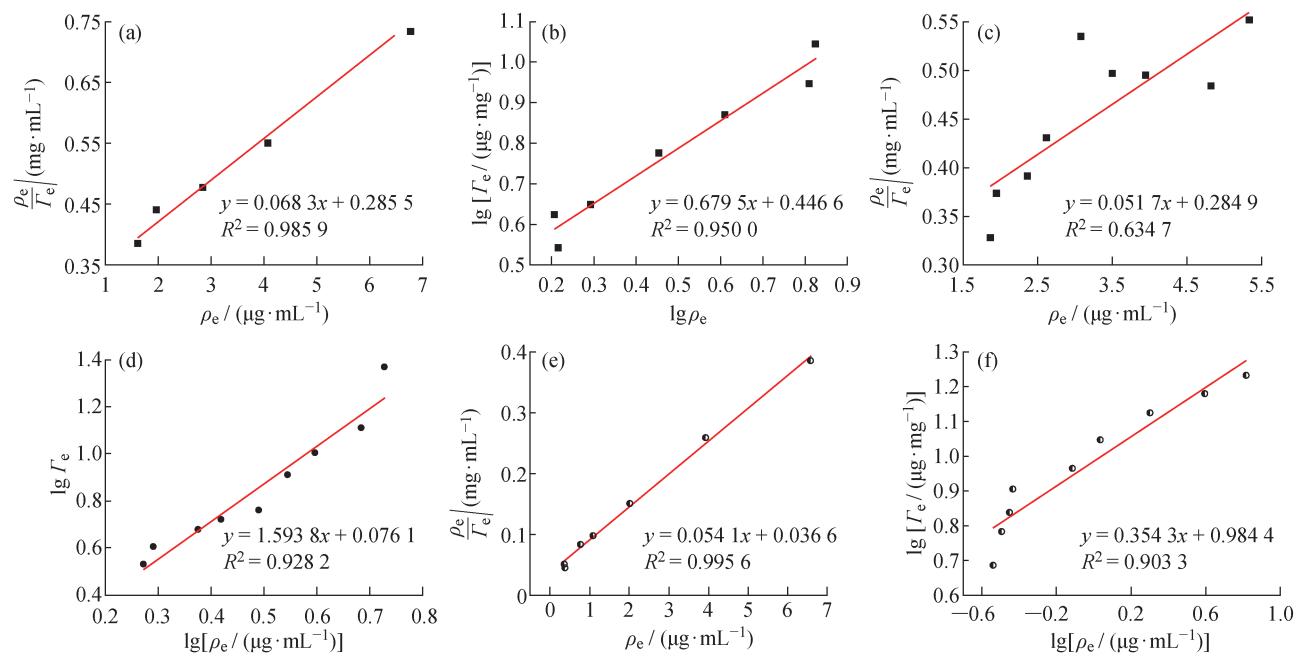


图 7 纳米  $\text{SiO}_2$  (a, b), 纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (c, d) 和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  (e, f) 吸附  $\text{Hg}^{2+}$  的 Langmuir (a, c, e) 和 Freundlich (b, d, f) 吸附等温非线性拟合

Fig. 7 Adsorption isotherm linear fitting of Langmuir model (a, c, e) and Freundlich model (b, d, f) for adsorption of mercuride on nano- $\text{SiO}_2$  (a, b), nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (c, d) and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  (e, f)

合,发现图 7(e)的线性相关系数  $R^2 = 0.9956$  比图 7(f)的  $R^2 = 0.9033$  要高,说明  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附更符合 Langmuir 等温式。

## 2.6 pH 对纳米材料吸附汞的影响

pH 对纳米材料吸附汞的影响见图 8。如图 8 所示,随着 pH 增大,纳米  $\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的去除率先是降低,当 pH = 2.81 时,去除率达到最低。当 pH > 2.81 时,去除率又升高;至 pH = 6.08 时,去除率几乎保持不变。这是因为纳米  $\text{SiO}_2$  的等电点在 2.0 附近<sup>[22]</sup>,当 pH < 2.0 时,水合纳米  $\text{SiO}_2$  发生酸式电离,表面形成含有  $\text{SiO}(\text{OH})^+$  单元的硅氧烷<sup>[23]</sup>和  $\text{Hg}^{2+}$ 发生缔合作用。pH 越小,纳米  $\text{SiO}_2$  表面的  $\text{SiO}(\text{OH})^+$  单元含量越高,因而纳米  $\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附量越大,去除率也越高。当 pH > 2.0 时,纳米  $\text{SiO}_2$  发生碱式电离,碱性越大,纳米  $\text{SiO}_2$  表面所带负电荷越高,对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附量也越大,  $\text{Hg}^{2+}$  去除率也越高。当 pH = 6.08 时,由于  $\text{Hg}^{2+}$  开始发生水解,  $\text{Hg}^{2+}$  去除率几乎保持不变。纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的去除率随 pH 增大而呈锯齿形增加趋势,这可能与纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的特殊吸附方式有关。

由于  $\text{Hg}^{2+}$  被纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  吸附时,首先占据  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  八面体的阳离子空位,而  $\text{OH}^-$  基团起电性补偿作用,因此,随着 pH 增加,用于电性补偿的

$\text{OH}^-$  基团也增加,故  $\text{Hg}^{2+}$  去除率呈现增加的趋势。另一方面,  $\text{Hg}^{2+}$  也可以通过纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的凝胶状表面迁移进入  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的间隙位置,而该迁移与  $\text{Hg}^{2+}$  的扩散速率有关。随着 pH 增加,  $\text{Hg}^{2+}$  易发生水解,因而  $\text{Hg}^{2+}$  的扩散速率降低,导致  $\text{Hg}^{2+}$  的去除率降低,这样,就会使  $\text{Hg}^{2+}$  的去除率呈锯齿形变化。

从图 8 还可看出,随着 pH 增加,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的去除率逐渐升高,至 pH = 6.01 时,几乎保持不变,达到最大值,超过其他两种吸附剂。从以上讨论知道,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  是通过表面硅羟基及 Fe-O-Si 化学键与  $\text{Hg}^{2+}$  作用的,而  $\text{SiO}_2$  的等

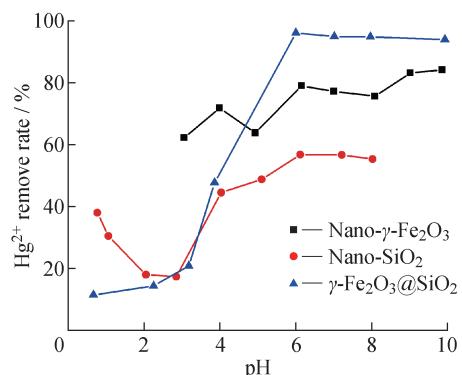


图 8 pH 对不同纳米材料去除  $\text{Hg}^{2+}$  的影响

Fig. 8 Effect of pH on remove rate of different materials

电点在2.0附近,当pH升高时,其表面SiO<sub>2</sub>所带负电荷增加,故对Hg<sup>2+</sup>的去除率也逐渐升高。

## 2.7 纳米材料吸附汞的动力学

3种材料的吸附动力学和对Hg<sup>2+</sup>吸附性能比较见图9。由图9(a)可知,不同纳米材料对Hg<sup>2+</sup>吸附达到平衡所需要时间也不同,纳米SiO<sub>2</sub>在2 h时达到吸附平衡,但2 h后又发生部分解吸,使Hg<sup>2+</sup>吸附量降低;纳米γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在1 h时达到吸附平衡,并在6 h内基本保持吸附量的稳定;而γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>在较短的时间(约20 min)内达到平衡,并在6 h内基本保持吸附量的稳定。结合图9(b),γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>达到吸附平衡的时间最短,说明在Hg<sup>2+</sup>平衡浓度低于4.0 μg/mL时,该纳米材料对Hg<sup>2+</sup>的吸附能力最强。而当Hg<sup>2+</sup>平衡浓度较高时,纳米γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>最先达到吸附不饱和状态,因而吸附能力最强。

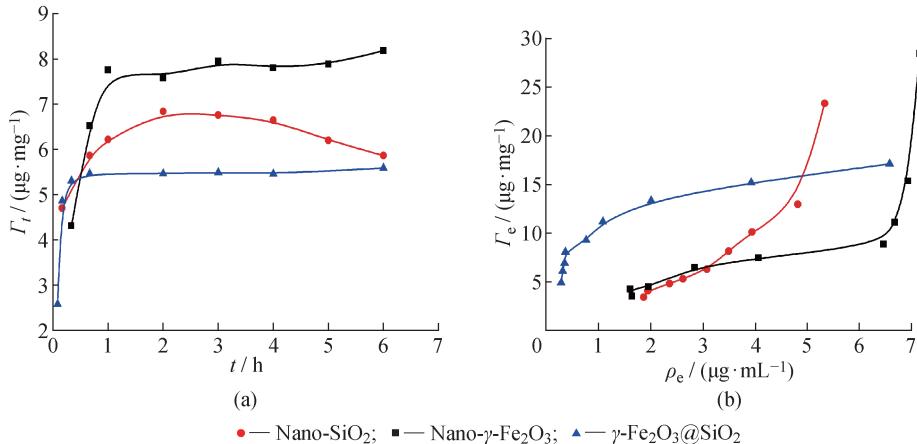


图9 不同纳米材料的吸附动力学(a)和对Hg<sup>2+</sup>吸附性能比较(b)  
Fig. 9 Adsorption kinetics (a) and adsorption capacity (b) of different nano materials

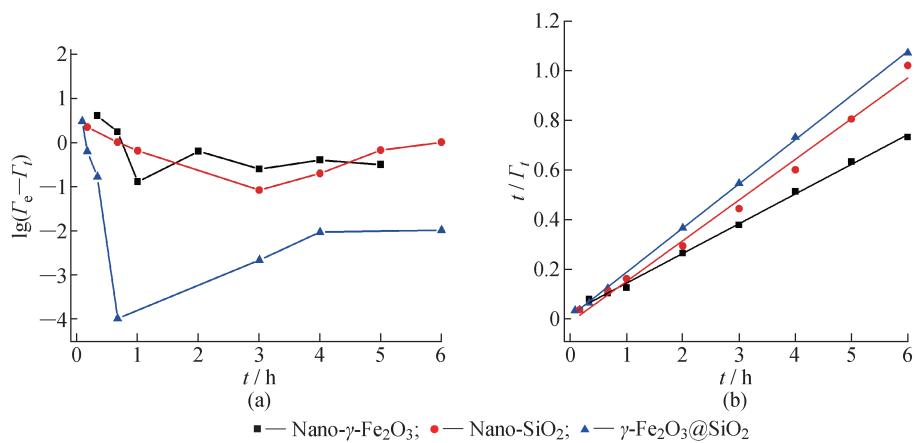


图10 3种纳米材料吸附Hg<sup>2+</sup>的准一级(a)和准二级(b)动力学图  
Fig. 10 Pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) kinetic images for the adsorption of the three nano materials on Hg<sup>2+</sup>

Hg<sup>2+</sup>在纳米材料表面的吸附可以采用准一级、准二级和颗粒内扩散模型处理<sup>[21]</sup>。准一级方程表述如下:

$$\lg(\Gamma_e - \Gamma_t) = \lg \Gamma_e - k_1 t / 2.303 \quad (5)$$

其中: $\Gamma_t$ 为t时刻Hg<sup>2+</sup>的吸附量( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ); $k_1$ 为吸附常数( $\text{h}^{-1}$ )。

准二级方程表述如下:

$$t / \Gamma_t = 1 / (k_2 \Gamma_e^2) + t / \Gamma_e \quad (6)$$

$$h = k_2 \Gamma_e^2 \quad (7)$$

式中, $k_2$ ( $\text{mg}/(\mu\text{g} \cdot \text{h})$ )和 $h$ ( $\mu\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ )为准二级方程的吸附常数。

Hg<sup>2+</sup>在纳米材料表面的扩散行为采用Srivastava模型来研究<sup>[24]</sup>, $P = K_{id}(t)^a$ ,即

$$\lg P = \alpha \lg t + \lg K_{id} \quad (8)$$

其中: $P$ 是Hg<sup>2+</sup>的吸附百分率; $t$ 为吸附时间(h); $\alpha$ 为线性梯度; $K_{id}$ 为颗粒内扩散速率常数( $\text{h}^{-1}$ )。

由3种纳米材料对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附动力学图(图10)可知,3种纳米材料的  $\lg(\Gamma_e - \Gamma_t)$  对时间  $t$  均无法拟合成线性关系,而  $t/\Gamma_t$  对  $t$  均可拟合成线性关

系,说明3种纳米材料对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附均属于准二级反应。其中,线性拟合参数、 $k_2$  和  $h$  的计算值均列于表1。

表1 3种纳米材料吸附  $\text{Hg}^{2+}$  的准二级反应及内扩散率参数

Table 1 Pseudo-second-order and intraparticle diffusion rate for the adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  on three nano materials

Nano materials	Pseudo-second-order			Intraparticle diffusion rate		
	$k_2$	$h$	$R^2$	$k_{id}$	$\alpha$	$R^2$
$\text{SiO}_2$	-1.889 5	-69.74	0.990 6	—	—	—
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.632 9	43.78	0.997 6	0.862 5	0.071 72	0.802 3
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	3.844 6	120.2	0.999 7	0.953 0	0.027 35	0.817 4

由表1可知,纳米  $\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附明显与另外两种纳米磁性材料不同,这与纳米  $\text{SiO}_2$  表面具有较大的反应性有关<sup>[23]</sup>。由于纳米  $\text{SiO}_2$  表面吸附  $\text{Hg}^{2+}$  后,  $\text{Hg}^{2+}$  对纳米  $\text{SiO}_2$  自聚具有催化作用,纳米  $\text{SiO}_2$  通过表面硅羟基聚合成粒径大的  $\text{SiO}_2$  微粒,使纳米  $\text{SiO}_2$  比表面积呈降低趋势,因而随着吸附时间增加,纳米  $\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附量也降低,表1中纳米  $\text{SiO}_2$  的  $k_2$  为负值,也证明了这一点。比较两种纳米磁性材料的动力学数据, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  的  $k_2$  和  $k_{id}$  均比纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  高,与图9和图10的结果相吻合。

## 2.8 纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 对 $\text{Hg}^{2+}$ 的脱附和再生

由于纳米  $\text{SiO}_2$  在水中分散后,便形成了硅溶胶,所以无法进行脱附和再生,对于  $\text{Hg}^{2+}$  的去除来说,还要考虑其二次污染问题。因此,选用纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  作为  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附材料,必须考虑吸附材料对  $\text{Hg}^{2+}$  的脱附,实现  $\text{Hg}^{2+}$  的回收,以避免其二次污染。

纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的脱

附和再生性能见图11。从图11(a)可以看出,核壳结构  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的脱附率达到91.67%,而纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  仅为65.94%。这是由于  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  离子的吸附属于Langmuir模型,对  $\text{Hg}^{2+}$  是通过表面硅羟基作用,其吸附脱附是一种可逆的过程。在酸性环境时,硅羟基呈现为酸式电离,与  $\text{Hg}^{2+}$  发生电性排斥,因而  $\text{Hg}^{2+}$  很容易从核壳结构的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  表面脱附。纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  吸附  $\text{Hg}^{2+}$  属于Freundlich吸附等温式,是通过  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  八面体的阳离子空位容纳  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  基团起电性补偿作用。因此,在酸性环境时,起电性补偿作用的  $\text{OH}^-$  基团减少,导致阳离子空位的  $\text{Hg}^{2+}$  被排挤出来。由于空间位阻影响,部分  $\text{Hg}^{2+}$  仍残留在阳离子空位。

从图11(b)可以看出,核壳结构  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  再生4次,对  $\text{Hg}^{2+}$  去除率仍能达到80.63%;而纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  再生4次,对  $\text{Hg}^{2+}$  去除率仅达到58.80%,说明核壳结构  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  具有较高的再生使用性能,是一种具有潜力的  $\text{Hg}^{2+}$  去除剂。

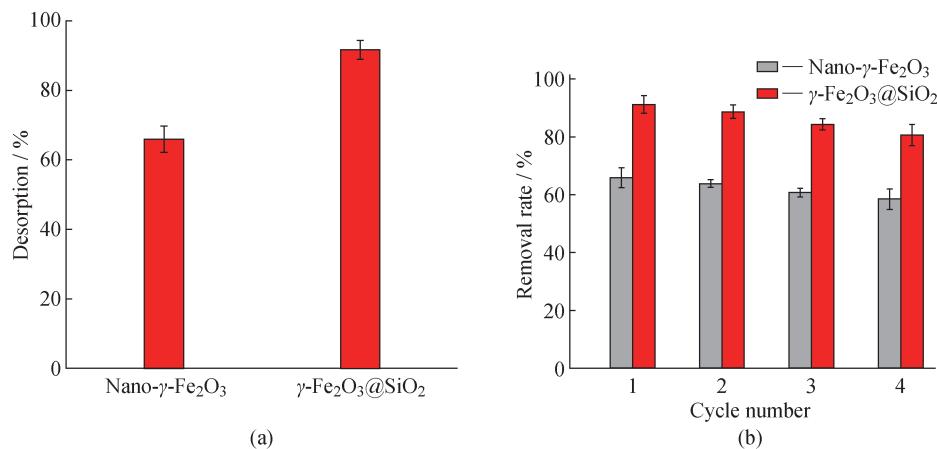


图11 纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  对  $\text{Hg}^{2+}$  的脱附(a)和再生性能(b)

Fig. 11 Stripping (a) and regeneration performance (b) of nano- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  on  $\text{Hg}^{2+}$

### 3 结 论

采用微乳法成功制备了分散性较好、形状规则的纳米  $\text{SiO}_2$ 、纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ ，它们分别呈球形、四方形和近似球形。室温时，三者对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附等温线分别为Ⅱ、Ⅲ和Ⅰ型，其类型与纳米材料本身的结构有关。纳米  $\text{SiO}_2$  粒径小，表面带有负电荷，易吸附  $\text{Hg}^{2+}$  构成双电层； $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  属于非计量比的尖晶石结构，利用空位接受被吸附的  $\text{Hg}^{2+}$ ， $\text{SiO}_2$  包覆  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与纳米  $\text{SiO}_2$  明显不同，由于粒径和磁性的影响，不能形成溶胶，故对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附等温线类型也不相同。通过双吸附等温线法的线性拟合，确定了三者的吸附等温式依次属于 Langmuir、Freundlich 和 Langmuir 型。三者对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附均属于准二级反应，其中，纳米  $\text{SiO}_2$  由于表面活性高，发生自聚，粒径增大，而  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  的  $k_2$  和  $k_{id}$  均比纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  高，说明达到平衡时间短。研究结果还表明，pH 对三者去除  $\text{Hg}^{2+}$  有很大的影响，这与它们各自的等电点、表面硅羟基的解离、吸附方式以及  $\text{OH}^-$  电性补偿有关，核壳结构  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  具有较高的再生使用性能，是一种具有潜力的  $\text{Hg}^{2+}$  去除剂。

### 参考文献：

- [1] 张燕萍, 颜崇淮, 沈晓明. 环境中汞污染来源、人体暴露途径及其检测方法[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(6): 11-15.
- [2] 王京平. PAN-S 浸渍树脂对汞吸附特性的应用研究[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(4): 357-362.
- [3] 王代芝, 赵艳萍. 粉煤灰处理含汞废水的研究[J]. 化学与生物工程, 2004, 21(6): 49-50.
- [4] 周华梅, 乔秀臣, 于建国. F 型粉煤灰氧化铝提取潜力[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2011, 37(5): 577-581.
- [5] 吴之传, 陶庭先. 改性聚丙烯腈纤维对铅镉汞离子的吸附性能研究[J]. 水处理信息报导, 2004, 29(2): 56-56.
- [6] 张鹏宇, 曾汉才, 张柳. 活化处理的活性炭吸附汞的试验研究[J]. 电力科学与工程, 2004(2): 1-3.
- [7] 刘海玲, 沈清华. 负载  $\alpha$ -巯基苯并噻唑聚酰胺树脂富集分离水中汞[J]. 分析科学学报, 2001, 17(4): 310-313.
- [8] 张密林, 丁立国, 景晓燕, 等. 纳米二氧化硅的制备, 改性与应用研究进展[J]. 应用科技, 2004, 31(6): 64-66.
- [9] MAHAPATRA A. Fabrication and characterization of novel iron oxide/alumina nanomaterials for environmental applications [D]. Odisha, India: Department of Chemistry National Institute of Technology, Rourkela, 2013.
- [10] 王敏, 汪竹青, 吴根华, 等. 汞离子磁性吸附剂的制备及应用[J]. 环境化学, 2016, 35(3): 540-547.
- [11] 倪坤仪, 耿惠珍, 程光忻, 等. 双硫腙水相比色法测定含朱砂中成药中的微量汞[J]. 中国药科大学学报, 1996, 27(12): 726-729.
- [12] AHMED M J, ALAM M. A rapid spectrophotometric method for the determination of mercury in environmental, biological, soil and plant samples using diphenylthiocarbazone [J]. Spectroscopy, 2009, 17(1): 685-696.
- [13] PAN M C, YANG Y, YING H P, et al. Effect of variant counterions on stability and particle size of silica sol [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2007, 25(10): 1514-1521.
- [14] ZHU H, YANG Y X, LIU M L, et al. Preparation, characterization, magnetic property, and Mössbauer spectra of the  $\beta\text{-FeOOH}$  nanoparticles modified by nonionic surfactant [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 73(7/8): 132-136.
- [15] LONG G J, GRANDJEAN F. Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry [M]. New York: Springer, 1989.
- [16] UHEIDA A, SALAZAR-ALVAREZ G, YU Z, et al.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles for the adsorption of  $\text{Co}^{2+}$  from aqueous solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298(2): 501-507.
- [17] MORRISH A, PICONE P, SHARROCK M. Mössbauer emission spectroscopy study of cobalt-surface-doped acicular magnetite particles [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1983, 19(3): 1466-1473.
- [18] BENSAOULA A, CHU C W, HOR H P, et al. A study on Hc-enhancement in Co-modified  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1986, 54/57 (3): 1697-1698.
- [19] LI B W, YANG Y X, SHAO J G, et al. Adsorption of selenium on nano-magnetic particles and their inhibition rate on H 1299 tumour cell [J]. Silicates Industriels, 2009, 74(9/10): 255-260.
- [20] HUANG Y, YANG Y X, HUAN W W, et al. Preparation of magnetic pearlescent pigment Mica/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by thermally decomposing ferric formate composite containing hydrazine [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2017 (3): 1-20.
- [21] SHARMA D C, FORSTER C F. A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents [J]. Bioresource Technology, 1994, 47(3): 257-264.
- [22] YANG Y X, ZHANG J B, YANG W M, et al. Adsorption properties for urokinase on local diatomite surface [J]. Applied Surface Science, 2003, 206(1): 20-28.
- [23] ILER R K. The Chemistry of Silica [M]. New York: Wiley-Interscience, 1979: 226.
- [24] SINGH V K, TIWARI P N. Removal and recovery of chromium (VI) from industrial waste water [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1997, 69(3): 376-382.