

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017083008

马玉荣, 周陆跃. 聚多巴胺包覆磁性纳米材料吸附去除模拟废水中的铅离子[J]. 环境化学, 2018, 37(4): 817-823.

MA Yurong, ZHOU Luyue. Adsorption and removal of lead from simulated waste water using polydopamine modified magnetic nanoparticles[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4): 817-823.

聚多巴胺包覆磁性纳米材料吸附去除模拟废水中的铅离子*

马玉荣** 周陆跃

(盐城工学院环境科学与工程学院, 盐城, 224051)

摘 要 采用共沉淀法制备聚多巴胺包覆的磁性纳米材料($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ NPs), 并利用透射电子显微镜(TEM)、X 光电子能谱(XPS)、振动磁强计(VSM)等手段表征了磁性纳米材料的化学组成和物理形貌. 考察了溶液 pH 值、吸附平衡时间、纳米材料投加量、共存离子及离子强度等对铅吸附的影响, 确定最佳实验条件为吸附平衡时间 1 h、pH 5.5、吸附剂投加量 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 常见共存离子均不干扰铅的吸附去除. 通过直线方程拟合, 证实 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ NPs 对铅离子的吸附等温线符合 Langmuir 方程, 为单分子层吸附, 饱和吸附量约为 $20.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 1.5 h 内, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ NPs 对自来水、模拟废水中铅的吸附去除效率可以达到 97.2% 以上, 此结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ NPs 可以用于铅污染环境水样的净化处理中.

关键词 聚多巴胺, 重金属, 磁分离技术, 含铅废水.

Adsorption and removal of lead from simulated waste water using polydopamine modified magnetic nanoparticles

MA Yurong** ZHOU Luyue

(School of Environmental Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, 224051, China)

Abstract: A coprecipitation method was employed for the synthesis of polydopamine coated magnetic nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ NPs). Transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), vibrating sample magnetometer (VSM) were used to characterize the structure of the magnetic nanoparticles, and all the results indicate the successful synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ NPs. The effects of solution pH, adsorption equilibrium time, dosage of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ NPs and coexisting anions on the adsorption of lead were investigated. And results showed that the adsorption isotherms of lead in our experiments could be well described by Langmuir equation, while the maximum adsorption capacity of lead reached $20.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ under the optimal conditions of equilibrium time 1 h, pH 5.5, and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ NPs $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Furthermore, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ NPs could remove at least 97.2% of lead from tap water or simulated waste water within 1.5 h, which demonstrates the potential application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}$ NPs in the treatment of lead polluted environmental water.

Keywords: polydopamine, heavy metal, magnetic separation technique, lead contaminated wastewater.

2017 年 8 月 30 日收稿 (Received: August 30, 2017).

* 国家自然科学基金(21407123, 21407124), 盐城工学院人才引进项目(KJC2014020)和环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金(KF2013-12)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21407123, 21407124), the Talent Introduction Fund of Yancheng Institute of Technology (KJC2014020) and Open Fund of the State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology (KF2013-12).

** 通讯联系人, Tel: +86-15895180762, E-mail: yr.ma@ycit.edu.cn

Corresponding author, Tel: +86-15895180762, E-mail: yr.ma@ycit.edu.cn

铅与汞、镉、铬和砷并称为重金属“五毒”,对环境和人类健康造成严重的危害.作为水体中的主要污染物之一,铅广泛存在于工业生产过程和生活中,从而导致自然环境、污水和工业废水中的铅含量不断增加,所以含铅废水的处理一直受到人们的密切关注^[1-2].目前对含铅废水的处理方法主要有离子交换法、沉淀法、吸附法、电解法、膜分离法等,其中吸附法由于价格便宜、操作简单、去除效率高等优点近年来得到迅速的发展^[2-3].

近年来,磁分离技术受到人们越来越多的关注.作为最常见的磁性吸附剂之一,四氧化三铁纳米材料(Fe_3O_4 NPs)由于价格低廉、易于制备、磁性可控等特点,在环境领域得到广泛应用^[4].与活性炭、合成纤维树脂、纳米二氧化钛、天然生物吸附材料等吸附剂相比, Fe_3O_4 NPs 吸附剂不仅具有吸附面积大、效率高的特点,同时可以借助外加磁场实现磁性材料从溶液中的快速固液分离,这既可以节省时间,又解决了普通吸附材料吸附之后固液分离难的问题^[4-10].磁性 Fe_3O_4 NPs 具有高的比表面能,容易发生团聚导致其稳定性差,但通过对 Fe_3O_4 NPs 进行功能化修饰可以提高其分散性和稳定性,同时可以引入与目标污染物具有特异性作用的活性基团,达到提高污染物吸附去除效率的目的.

作为一种神经递质,多巴胺因其独特的理化性质被广泛应用于生物和环境化学领域^[11-15].多巴胺在碱性溶液中可发生自聚合反应并且自聚合多巴胺可以吸附在几乎所有的无机及有机材料如金属氧化物、塑料、聚合物等表面^[16-18].本研究通过多巴胺在 Fe_3O_4 NPs 表面原位聚合得到聚多巴胺包覆 Fe_3O_4 纳米颗粒(Fe_3O_4 @PDA NPs), Fe_3O_4 NPs 表面的聚多巴胺通过静电引力和 N、O 元素与 Pb^{2+} 之间的配位作用,可以结合水体中的铅离子,从而有望达到利用 Fe_3O_4 @PDA NPs 实现高效去除废水中铅离子的目标.

本实验利用磁性纳米材料易于快速固液分离和聚多巴胺层的强金属结合能力的性质,合成了一种绿色、高效的磁性吸附剂.通过多种表征技术证明了 Fe_3O_4 @PDA NPs 的成功合成,以 Fe_3O_4 @PDA NPs 为吸附剂,考察了其对于铅离子的吸附性能,并将其用于实际水样中铅的去除,以期对铅污染环境水样的净化处理提供一种新的研究思路 and 方向.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂:四水氯化亚铁、六水三氯化铁、硝酸铅、三水硝酸铜、氯化钠、硝酸钠、四水硝酸钙、硫酸镁、氢氧化钠、草酸钠、硫酸钠、盐酸、硝酸等试剂为分析纯级别,购于国药集团化学试剂有限公司.实验用水为超纯水.

实验仪器:透射电镜 (TEM, H-7500, Hitachi, Japan)、振动样品磁强计 (VSM, LDJ9600)、X 射线光电子能谱 (XPS, esca-lab-200i-xl) 等精密仪器用于表征获得磁性纳米材料的化学组成、物理形貌、粒径大小等基本参数.利用 TAS-990 型原子吸收分光光度计检测吸附前后溶液中铅离子浓度,检测波长 283.3 nm、空心阴极灯电流 10 mA、狭缝宽度 0.7 nm.pH 值的标定使用精密 pH 计.超声波清洗仪用于溶液中磁性纳米材料的分散.

1.2 实验设计

1.2.1 磁性吸附剂的制备

参照实验室前期工作^[19]制备 Fe_3O_4 @PDA NPs.将 5.2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.0 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.85 mL 浓盐酸加入到 20 mL 去离子水中,80℃ 水浴加热和磁力搅拌下,将以上溶液慢慢加入到 200 mL $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中.一定时间后,利用外加磁场将制得的磁性纳米颗粒进行固液分离,并将得到的 Fe_3O_4 磁性颗粒用超纯水、无水乙醇各清洗两遍.最后将得到的 Fe_3O_4 NPs 干燥备用.

将 400 mg Fe_3O_4 NPs、200 mL $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris-HCl 溶液、400 mg 多巴胺加入 250 mL 锥形瓶中,室温下持续搅拌该混合溶液 12 h,使聚多巴胺通过自聚合反应修饰到 Fe_3O_4 NPs 表面.将得到的 Fe_3O_4 @PDA NPs 用超纯水洗涤,以除去溶液中未反应的多巴胺,最后将制备的 Fe_3O_4 @PDA NPs 置于真空干燥箱中干燥 12 h,为磁性固相吸附实验备用.

1.2.2 吸附实验

向 20 mL 一定浓度的 Pb^{2+} 溶液中加入约 30 mg 磁性纳米材料,并记录 Pb^{2+} 初始浓度为 C_0 .将上述溶

液 pH 值调至 5.5,置于 30 ℃摇床中,振荡 1 h.达到吸附平衡之后,将磁铁放在烧杯底部进行固液分离.待固液完全分离后,用移液枪吸取 6 mL 上清液,利用原子吸收光谱仪测定上清液中 Pb^{2+} 剩余浓度,记为 C .磁性纳米材料对 Pb^{2+} 去除率 $= (C_0 - C) / C_0$.

为考察 pH 对铅吸附的影响,固定 Pb^{2+} 浓度、纳米材料用量($1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)和吸附平衡时间(1 h),将溶液 pH 值调整到 2.0—7.0 之间进行吸附实验.

为确定磁性纳米吸附剂用量,其他条件不变,改变磁性吸附剂用量为 5、10、20、30、40、50、60 mg,吸附剂对应浓度分别为 0.25、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

为考察铅离子的吸附动力学,于一定的时间间隔(5、10、20、30、60、180、240、360 min)采集水样,测定溶液中剩余的铅浓度.

改变加入铅的初始浓度($3.75\text{—}42.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),考察铅的吸附等温线.

向含有 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA NPs}$ 的溶液中加入 NaCl 、 Na_2SO_4 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgSO_4 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoCl_2 及不同浓度 KCl 考察共存阴阳离子和离子强度对铅去除效率的影响.加入的干扰物质最终浓度分别为 NaCl ($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、 Na_2SO_4 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、 MgSO_4 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ($0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、 CoCl_2 ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

最后将 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA NPs}$ 用于自来水和模拟废水中铅离子的吸附去除,人为向自来水和模拟废水中加入铅离子,并调整其最终浓度为 $3.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $10.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.水样在摇床中振荡 1、1.5、4 h 后,测定上清液中剩余铅离子含量,并计算去除率.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 磁性纳米材料表征

在 Tris-HCl 弱碱性溶液中,多巴胺在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 表面发生自聚合,并吸附在其表面,得到聚多巴胺包覆的磁性纳米颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA NPs}$),结构如图 1A 所示^[20-21].首先使用透射电子显微镜(TEM)对合成纳米材料的物理形貌进行表征.如图 1B 所示,利用化学共沉淀法得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ NPs}$ 具有球形结构,粒径约为 15 nm,从图中可以看到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ NPs}$ 发生明显的聚集.经过聚多巴胺修饰后,得到核壳型结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA NPs}$,外壳层厚度约为 5 nm (图 1C),这是聚多巴胺通过羟基-铁化学作用吸附在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ NPs}$ 表面形成的聚合物包覆层.

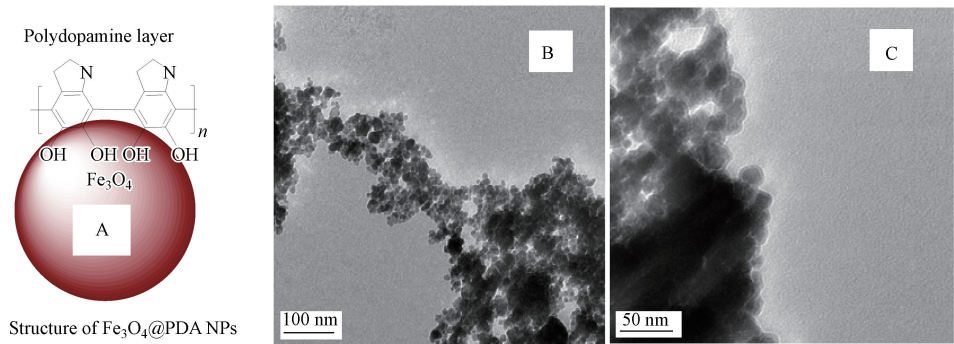


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA NPs}$ 的构型图(A)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ NPs}$ (B) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA NPs}$ (C) 的 TEM 图片

Fig.1 Structure of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA NPs}$ (A), TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ NPs}$ (B) and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA NPs}$ (C)

采用 X 光电子能谱(XPS)考察磁性纳米材料表面的元素组成.如图 2 所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ NPs}$ 表面主要由 Fe 和 O 元素组成.而经过多巴胺修饰后,除 Fe 和 O 元素外,磁性纳米材料表面还含有 N 和 C 元素,同时 Fe 元素信号峰的强度明显减弱,该结果表明聚多巴胺成功包覆在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面^[22].

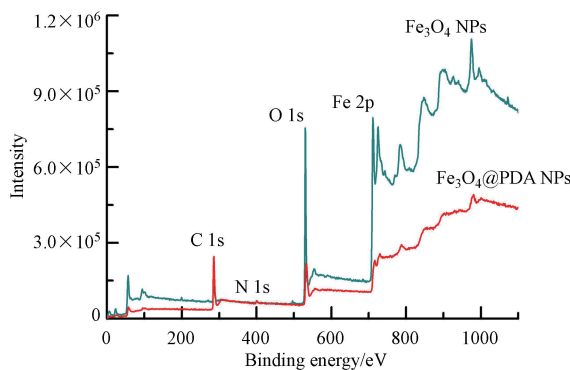


图 2 Fe_3O_4 NPs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 的 XPS 谱图

Fig.2 XPS spectra of Fe_3O_4 NPs and $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs

为了实现磁性纳米材料从水溶液中的快速固液分离, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 必须具有足够的磁性和磁强度, 利用振动磁强计 (VSM) 对 Fe_3O_4 NPs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 的磁性进行了考察. 所得 Fe_3O_4 NPs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 的磁滞回线如图 3 所示, 两种磁性纳米材料的矫顽力和剩余磁化强度接近于 0, 表现为顺磁性^[23]. 与未修饰的 Fe_3O_4 NPs 相比, 经过多巴胺修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 饱和磁强度明显减弱, 这是由于非磁性的聚合物包覆层引起的, 但 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 最大饱和磁强度约为 $37\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 的, 仍然可以满足后期磁性分离的需要, 说明该磁性吸附剂可以用于磁性吸附实验中.

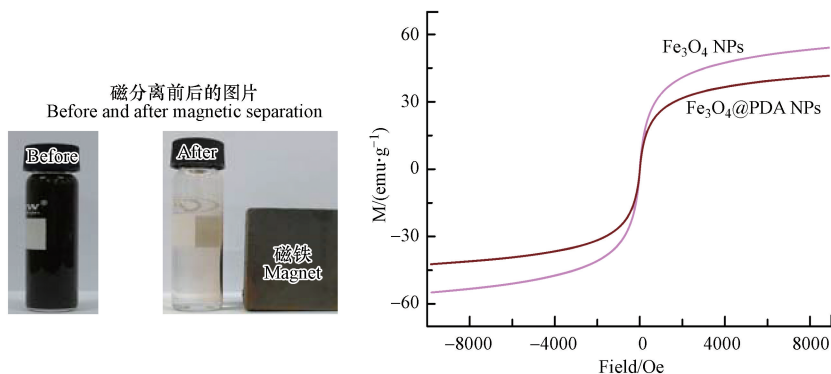


图 3 Fe_3O_4 NPs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 的磁滞回线谱图及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 磁性分离效果图

Fig.3 Magnetization curves of Fe_3O_4 NPs and $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs, photographs of $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs suspension before and after magnetic separation

2.2 溶液 pH 值对 Pb^{2+} 去除效率的影响

pH 值可以影响聚多巴胺分子的表面电负性、铅离子在水溶液中的存在形态及铅离子和聚多巴胺之间的相互作用, 本实验考察了 pH 值对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 吸附去除 Pb^{2+} 的影响. 由于 $\text{pH}>7.0$ 时, 部分铅离子以 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 形式存在, 并且从溶液中沉淀出来, 从而影响 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 对铅离子的吸附量的计算, 因此, 本研究将溶液 pH 控制在 pH 2.0—7.0 范围内. 如图 4 所示, 随着 pH 值的改变, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 对 Pb^{2+} 表现出不同的吸附去除行为. 在 pH 2.0—4.0 范围内, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA NPs 对 Pb^{2+} 的去除效果随 pH 的升高逐渐上升, 并在 pH 5.0—7.0 时候达到最大值. 这主要是由于当 pH 小于聚多巴胺的等电点 (pH 4.0) 时, 聚多巴胺带正电荷, 此时铅以 Pb^{2+} 形式存在, 二者之间存在排斥作用, 不利于 Pb^{2+} 与吸附剂表面的氨基吸附, 故去除率较低. 当 pH 4.0—7.0 时, 聚多巴胺带负电荷, 并且与 Pb^{2+} 之间存在静电引力和螯合的双重作用, 故去除效率随 pH 的增加逐渐增加, 并且在 pH 5.0—7.0 时, 吸附去除率达到最大值. 因此, 在接下来的实验中把 pH 值控制在 5.5 左右, 从而达到高效去除 Pb^{2+} 的实验目的.

2.3 吸附平衡时间对 Pb^{2+} 去除效率的影响

为了确定铅吸附所需的最短时间, 考察了磁性纳米吸附剂吸附去除 Pb^{2+} 的吸附动力学过程. 如图 5

所示,在 0.5 h 以内,Fe₃O₄@PDA NPs 对 Pb²⁺ 的去除率快速增加,并且在 0.5 h、1 h 时的吸附去除率分别达到了 95% 和 98%;在 1 h 至 6 h 的考察时间里,铅的吸附去除效率基本保持不变.此结果表明,Fe₃O₄@PDA NPs 对 Pb²⁺ 吸附是一个快速吸附过程,为了节省时间,本实验把吸附平衡时间定为 1 h.

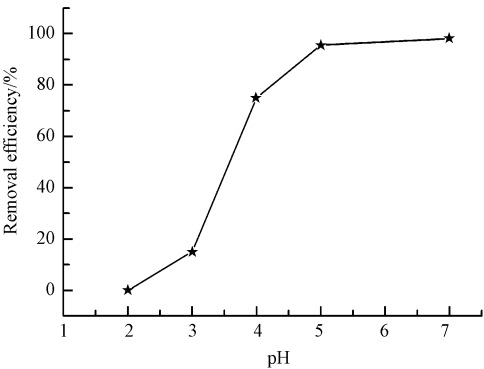


图 4 溶液 pH 值对 Pb²⁺ 吸附去除效率的影响
Fig.4 Effect of solution pH on the removal efficiency of Pb²⁺

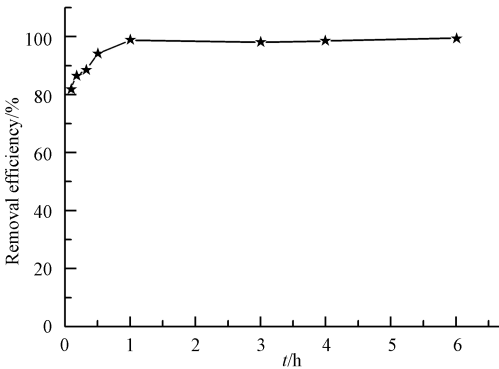


图 5 平衡时间对 Pb²⁺ 吸附去除效率的影响
Fig.5 Effect of adsorption time on the removal efficiency of Pb²⁺

2.4 Fe₃O₄@PDA NPs 投加量对 Pb²⁺ 去除效率的影响

如图 6 所示,磁性纳米吸附剂的用量同样影响 Pb²⁺ 的吸附去除效果.当吸附剂投加量达到 1.5 g·L⁻¹ 时,Fe₃O₄@PDA NPs 对 Pb²⁺ 的吸附去除效果最佳,去除率达到 98.8%,而继续增加磁性纳米吸附剂的投加量时,Pb²⁺ 的去除率基本保持不变.因此本着经济、节约和最佳去除效果的原则,最终选择 1.5 g·L⁻¹ 作为磁性纳米吸附剂的最佳投加量.

2.5 共存竞争离子及离子强度对 Pb²⁺ 去除效率的影响

环境样品基质复杂,多种干扰物质的存在会直接影响废水中 Pb²⁺ 的去除效率,所以考察了水样中离子强度和常见金属离子、阴离子等对磁性纳米吸附剂去除铅的影响^[24].环境水样中含有高浓度盐,而离子强度影响磁性纳米材料的物理形态、吸附剂与铅离子之间的静电和螯合配位作用,所以利用 KCl 调节溶液的盐浓度,考察了离子强度对 Pb²⁺ 去除效果的影响.图 7 结果表明,当 KCl 浓度在 0.03—1 mol·L⁻¹ 范围时,离子强度对 Pb²⁺ 的吸附去除行为没有明显影响.究其原因,一方面可能由于 K⁺、Cl⁻ 与聚多巴胺之间微弱的非共价作用,不会影响吸附剂对金属铅的静电作用及铅与儿茶酚胺的强配体作用;另一方面可能因为,高的离子强度诱使聚合物链发生构象变化,这种构象变化有利于吸附剂对金属铅的吸附^[25].如图 8 所示,当向含有铅离子的溶液中人为加入 Cd²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Co²⁺、SO₄²⁻、Cl⁻ 时,Pb²⁺ 的去除率基本不变,但 Cu²⁺ 的加入降低了铅的去除效果,这可能是 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在聚多巴胺层的竞争吸附引起的.上述结果表明共存金属阳离子及阴离子基本不会干扰铅的吸附去除效果.

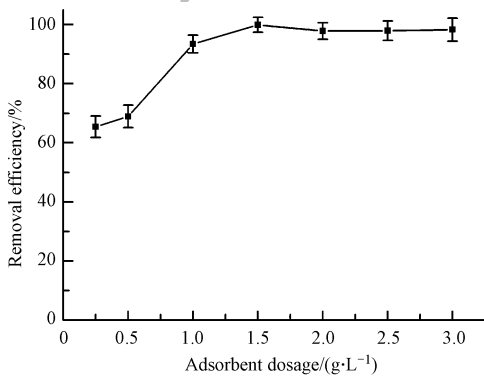


图 6 吸附剂投加量对 Pb²⁺ 吸附去除效率的影响
Fig.6 Effect of adsorbent dosage on the removal efficiency of Pb²⁺

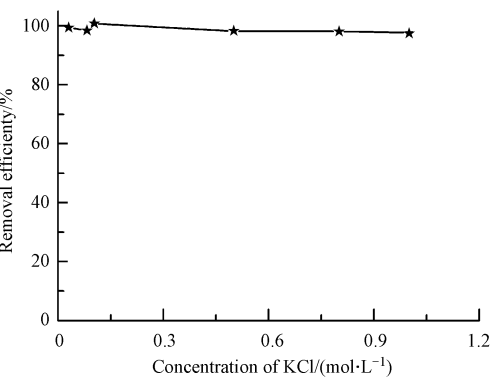


图 7 离子强度对 Pb²⁺ 吸附去除效率的影响
Fig.7 Effect of ionic strength on the removal efficiency of Pb²⁺

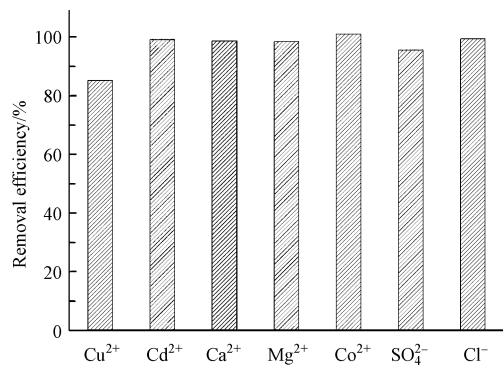


图 8 干扰离子对 Pb²⁺ 吸附去除效率的影响
Fig.8 Effect of interfering ions on the removal efficiency of Pb²⁺

2.6 Fe₃O₄@PDA NPs对 Pb²⁺ 的吸附等温线

改变铅的初始浓度,考察了磁性吸附剂对铅的吸附模型.首先将 Langmuir 吸附等温式转化为直线方程式: $C_e/q_e = 1/(q_m \times K_a) + C_e/q_m$; 式中, q_e 为平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e 为平衡时的溶液浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_m 形成单分子层的饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_a 为平衡吸附系数.同样,将 Freundlich 吸附等温式转化为直线方程式 $\lg Q_e = \lg K + 1/n \times \lg C_e$; 式中 q_e 吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K 为平衡吸附数, n 为经验常数.利用 Origin 85 和 Excel 软件,采用直线方程拟合的方法^[26-27],模拟了 Fe₃O₄@PDA NPs 对 Pb²⁺ 的吸附模型,由表 1 拟合系数知, Fe₃O₄@PDA NPs 对 Pb²⁺ 的吸附等温线较好地符合 Langmuir 方程.根据公式计算,该磁性纳米吸附剂对 Pb²⁺ 的最大吸附容量(q_m)约为 $20.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

表 1 Fe₃O₄@PDA NPs对 Pb²⁺ 的吸附等温线拟合参数

Langmuir 方程 Langmuir equation			Freundlich 方程 Freundlich equation		
$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_a/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	K	R^2
20.28	0.9921	0.9926	0.3961	7.84	0.898

2.7 Fe₃O₄@PDA NPs用于实际水样中 Pb²⁺ 的吸附去除

通过上述影响因素的考察,确定了 Fe₃O₄@PDA NPs 吸附去除 Pb²⁺ 的最佳反应条件(吸附平衡时间 1 h、pH 5.5、材料用量 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).最后将 Fe₃O₄@PDA NPs 用于实际水样中 Pb²⁺ 的吸附去除.结果如表 2 所示,自来水中铅的吸附去除效果与纯水实验结果一致,而模拟废水中铅的去除效率虽然可以达到 97.2%,但所需吸附平衡时间较长,这可能是由于废水中含有的高浓度盐、大分子化合物等不利于铅在磁性材料表面的结合所致.上述数据结果表明,1.5 h 内 Fe₃O₄@PDA NPs 可以基本去除环境水样中的 Pb²⁺,达到净化环境水样铅离子的目的.

表 2 实际水样中 Pb²⁺ 的吸附去除效率考察

Pb ²⁺ 加标浓度 Spiked concentration of Pb ²⁺ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	模拟废水 Simulated wastewater		自来水 Tap water	
	3.75	10.7	3.75	10.7
1 h 去除率 Removal efficiency after 1 h/%	52.2	57.7	99.8	99.4
1.5 h 去除率 Removal efficiency after 1.5 h/%	98.2	97.2	99.7	99.3
4 h 去除率 Removal efficiency after 4 h/%	97.2	98.1	99.7	99.0

3 结论 (Conclusion)

本论文制备了聚多巴胺包覆的磁性纳米材料 Fe₃O₄@PDA NPs 并将其用于实际水样铅离子的吸附去除.确定了最佳实验条件,分别为吸附平衡时间 1 h、pH 5.5、材料用量 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.离子强度、竞争金属阳离子、阴离子等均不干扰铅的吸附去除效果.最后,将 Fe₃O₄@PDA NPs 用于自来水、模拟废水中铅离子的净化去除,结果表明,铅的去除效率在 1.5 h 内可以达到 97.2% 以上,说明 Fe₃O₄@PDA NPs 可以基本去除环境水样中的 Pb²⁺.并且, Fe₃O₄@PDA NPs 对铅离子的吸附符合 Langmuir 方程.该磁性吸附剂除具有一般磁性材料的优势外,同时具有制备过程简单、无需使用高温、有毒试剂等特点,为人们利用磁性纳米材料净化环境水样提供一种新的实验策略,具有潜在的应用前景.

参考文献 (References)

- [1] ENSAFI A A, RABIEI S, REZAEI B, et al. Magnetic solid-phase extraction to preconcentrate ultra trace amounts of lead (II) using modified-carbon nanotubes decorated with NiFe_2O_4 magnetic nanoparticles[J]. Analytical Methods, 2013, 5:3903-3908.
- [2] 谭丽莎, 孙明洋, 胡运俊, 等. 功能化纳米 Fe_3O_4 磁性材料的制备及其对水中重金属离子的去除[J]. 化学进展, 2013, 25(12): 2147-2158.
TAN L S, SUN M Y, HU Y J, et al. Heavy metal removal from aqueous solution by functional magnetic Fe_3O_4 nanoparticles[J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(12): 2147-2158 (in Chinese).
- [3] MARSCHNER B, WELGEP P, HACK A, et al. Comparison of soil Pb *in vitro* bioaccessibility and *in vivo* bioavailability with Pb pools from a sequential soil extraction[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40: 2812-2818.
- [4] KAVALLIERATOS K, ROSENBERG J M, CHEN W Z, et al. Fluorescent sensing and selective Pb(II) Extraction by a dansylamide ion-exchanger[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127: 6514-6515.
- [5] 姜智超, 邓景衡, 李伟. 四氧化三铁-蛭石复合材料制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1664-1671.
JIANG Z C, DENG J H, LI W. Synthesis of Fe_3O_4 -vermiculite composite and its adsorption performance for Pb^{2+} [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(7): 1664-1671 (in Chinese).
- [6] SASAKI T, SAKAI Y, IIZUKA A, et al. Evaluation of the capacity of hydroxyapatite prepared from concrete sludge to remove lead from water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 9564-9568.
- [7] CHEN Z M, GENG Z R, ZHANG Z Y, et al. Synthesis of magnetic Fe_3O_4 @C nanoparticles modified with $-\text{SO}_3\text{H}$ and $-\text{COOH}$ groups for fast removal of Pb^{2+} , Hg^{2+} , and Cd^{2+} ions[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2014: 3172-3177.
- [8] 刘正华, 周方钦, 黄荣辉, 等. 纳米二氧化钛对痕量铅的吸附性能研究[J]. 分析实验室, 2006, 25(11): 63-66.
LIU Z H, ZHOU F Q, HUANG R H, et al. Study on adsorption behavior of trace Pb on nanometer-size titanium dioxide[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(11): 63-66 (in Chinese).
- [9] GONZALO M A, SCHROEDER S L M. Sustainable natural adsorbents for heavy metal removal from wastewater: Lead sorption on pine bark [J]. Surface and Interface Analysis, 2015, 47: 996-1000.
- [10] ZARGOOSH, HABIBI H, ABDOLMALEKI A, et al. Novel magnetic polyamic hydrazide nanocomposite: Preparation, characterization, and application for the removal of Cd and Pb from industrial wastes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(37): 42538.
- [11] MORRIS T A, PETERSON A W, TARLOV M J. Selective binding of rnae B glycoforms by polydopamine-immobilized concanavalin A [J]. Analytical Chemistry, 2009, 81: 5413-5420.
- [12] XU L Q, YANG W J, NEOH K G, et al. Dopamine-induced reduction and functionalization of graphene oxide nanosheets [J]. Macromolecules, 2010, 43: 8336-8339.
- [13] SHI C Y, DENG C H, ZHANG X M, et al. Synthesis of highly water-dispersible polydopamine-modified multiwalled carbon nanotubes for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry analysis[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2013, 5: 7770-7776.
- [14] SURESHKUMAR M, SISWANTO D Y, LEE C K. Magnetic antimicrobial nanocomposite based on bacterial cellulose and silver nanoparticles[J]. Journal of Material Chemistry, 2010, 20: 6948-6955.
- [15] TSAI W B, CHIEN C Y, THISEN H, et al. Dopamine-assisted immobilization of poly(ethylene imine) based polymers for control of cell-surface interactions[J]. Acta Biomaterialia, 2011, 7: 2518-2525.
- [16] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318: 426-430.
- [17] ZHANG M, ZHANG X, HE X, et al. Preparation and characterization of polydopamine-coated silver core/shell nanocables[J]. Chemistry Letters, 2010, 39: 552-553.
- [18] ZENG T, ZHANG X L, NIU H Y, et al. *In situ* growth of gold nanoparticles onto polydopamine-encapsulated magnetic microspheres for catalytic reduction of nitrobenzene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 134-135(9): 26-33.
- [19] MA Y R, ZHANG X L, ZENG T, et al. Polydopamine coated magnetic nanoparticles for enrichment and direct detection of small molecule pollutants coupled with MALDI-TOF-MS[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2013, 5(3): 1024-1030.
- [20] LIU R, MAHURIN S M, LI C, et al. Dopamine as a carbon source: The controlled synthesis of hollow carbon spheres and yolk-structured carbon nanocomposites[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50: 6799-6802.
- [21] OCHS C J, HONG T, SUCH G K, et al. Dopamine-mediated continuous assembly of biodegradable capsules[J]. Chemistry Materials, 2011, 23: 3141-3143.
- [22] WEI Q, ZHANG F, LI J, et al. Oxidant-induced dopamine polymerization for multifunctional coatings[J]. Polym Chem-Uk, 2010, 1: 1430-1433.
- [23] 王力霞, 于云秋, 姚文生. 纳米四氧化三铁制备及其吸附刚果红的性能研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(4): 37-45.
WANG L X, YU Y Q, YAO W S. Preparation of nanocrystalline Fe_3O_4 and study on their adsorption performance for Congo red [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(4): 37-45 (in Chinese).
- [24] 冀泽华, 吴晓芙, 李芸, 等. 水溶液重金属离子在蛭石上的动态吸附行为与化学势变[J]. 环境化学, 2015, 34(11): 2109-2117.
JI Z H, WU X Y, LI Y, et al. Kinetic adsorption and change in chemical potential of heavy metal ions in aqueous solution [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(11): 2109-2117 (in Chinese).
- [25] ZHANG Q R, LI Y X, YANG Q G, et al. Distinguished Cr(VI) capture with rapid and superior capability using polydopamine microsphere: Behavior and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 342: 732-740.
- [26] 张延红, 程国斌, 马伟. 利用 Origin 软件对吸附等温线拟合进行分析[J]. 计算机与应用化学, 2005, 22(10): 899-902.
ZHANG Y H, CHENG G B, MA W. Analysis of fitting isotherm model using origin software[J]. Computers and Applied Chemistry, 2005, 22(10): 899-902 (in Chinese).
- [27] SONDAL J, SINGH D, SIKKA R. Comparative evaluation of arsenate sorption-desorption in two soils of North India[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(3): 1-9.