

磁性纳米材料对重金属吸附的 磁固相萃取研究进展

刘占孟^{1*}, 叶鑫¹, 李俊叶², 段先月¹, 陈惠民¹

(1. 华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330000;

2. 华东交通大学理工学院, 江西 南昌 330000)

摘要:介绍了溶剂热法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、微乳液法这4种磁性纳米材料的主要制备方法,阐述了各个方法对磁性纳米材料的制备过程以及对重金属离子的吸附作用并探究其吸附机理。为找到更加经济型、高效型及环境友好型的重金属吸附材料提供参考依据,对进一步提高磁性材料对重金属的吸附效率做出展望。

关键词:重金属;磁性材料;磁固相萃取;吸附; Fe_3O_4

中图分类号:X701-1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0050-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.013

A review of magnetic solid phase extraction for adsorption of heavy metal

LIU Zhan-meng^{1*}, YE Xin¹, LI Jun-ye², DUAN Xian-yue¹, CHEN Hui-min¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, East China JiaoTong University, Nanchang 330000, China;

2. East China JiaoTong University, Nanchang 330000, China)

Abstract: The preparation methods of magnetic nanomaterials are introduced, including solvent thermal method, sol-gel method, co-precipitation method and micro-emulsion method. The effects of four kinds of methods on the preparation process of magnetic nanomaterials and adsorption of heavy metals are described. The adsorption mechanism is also discussed. It provides a reference to design more economical, efficient and environmentally friendly heavy metal adsorption materials and gives a broad prospect of improving the efficiency of magnetic materials for adsorption of heavy metals.

Key words: heavy metal; magnetic materials; magnetic solid-phase extraction; adsorption; Fe_3O_4

重金属具有难降解、易在生物体内累积、对环境破坏性大等特点,已经在全世界范围内都造成了严重环境问题^[1]。大量含重金属污水通过江河、湖泊流入海洋,在被水生动植物及土壤吸收后,通过生态环境和食物链的方式直接或间接地影响并危害到人类的健康。而常规的污水处理工艺对重金属的去除率低,运行费用高,如何运用高效、经济的手段去除重金属离子是近年来国内外专家学者的关注重点和研究方向^[2]。

纳米材料^[3]是指在外表结构上具有纳米尺度(1~100 nm)特征,性状上表现出特殊性质的材料。纳米材料尺寸微粒小、比表面积大,能表现出较强的韧性及强度。这使得它们可以作为高效的吸附剂和催化剂,并且在生物医学、水处理技术和环境治理等领域有着巨大的应用潜力。磁性纳米材料不仅在结

构上拥有纳米材料的一般特性,而且表现出超顺磁性,对外界磁场反应敏感^[4]。

常规的固相萃取(SPE)技术在处理样品时需要离心,而频繁的高速离心会导致许多未知的干扰或损失。有些离子在离心作用下会发生共沉淀反应,从而改变了样品性状。磁性固相萃取^[5](MSPE)是基于磁性材料的分离技术,利用外加磁场的磁吸引力作用吸附物质,使之快速从液相中分离,再经脱附处理让纳米颗粒上被吸附的物质析出的过程。利用 Fe_3O_4 制备的功能化磁性材料因具有较强的磁性而易通过外部磁场进行固液分离,免去了复杂的过滤和离心的操作过程。

本文中対近年来国内外专家学者应用溶剂热法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、微乳液法制备的磁性纳米材料的重金属吸附效果进行了综述,指明了各

收稿日期:2016-02-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51468016);江西省自然科学基金资助项目(20132BAB203033);江西省科技厅支撑计划项目(2009AE01601);江西省研究生创新专项资金项目(YC2014-S251)

作者简介:刘占孟(1977-),男,博士,副教授,研究方向为水处理技术,通讯联系人,ustblzm@163.com。

类制备方法的优缺点以及改性过程,为找到更加经济型、高效型及环境友好型的重金属吸附材料提供参考依据,探究其吸附机理,为进一步提高磁性材料对重金属的吸附效率做出展望。

随着科技的发展和人们的深入研究,对磁性材料吸附剂的各种新型制备方法层出不穷,但要制备出高稳定性、超顺磁性、良好分散性、尺寸和外表形态可控及强吸附性的磁性材料还有很长的路要走^[6]。当前磁性材料主要的合成方法有以下几种。

1 溶剂热合成法

溶剂热合成法是在密闭的高压反应釜中加入水或其他溶剂,在一个高温高压条件下(温度为100~1 000℃、压力为1 MPa~1 GPa)进行溶解,使在正常状态下难溶或不溶的物质溶解在溶剂中或利用水溶液中物质化学反应所形成的溶解态物质,通过后续处理得到相应功能的试剂的方法。

采用溶剂热合成法制备磁性纳米 Fe_3O_4 及其改性物质是一种常见的方式。该方法因操作便捷,步骤简单,制备出来的铁氧体具备较强的磁化强度而受到广泛关注。Zhang等^[7]通过两步水热法在一特定条件下制备出了由 CoFe_2O_4 包覆的纳米吸附剂。该试剂为尖晶石型铁氧体纳米粒子,比表面积为 $218\text{ m}^2/\text{g}$,孔容积 $0.763\text{ cm}^3/\text{g}$,磁化强度达到 9.2 emu/g ;在pH 5.0条件下对水溶液中的 Pb^{2+} 的最大吸附容量可达到 442.5 mg/g 。Meng等^[8]利用一步水热合成法制备了具有尖晶石结构由壳聚糖改性的 MnFe_2O_4 。在对 Cu^{2+} 进行吸附的过程中,溶液pH、接触时间和铜离子初始浓度均能影响其吸附效率。

运用溶剂热法合成的磁性重金属吸附材料拥有很强的稳定性。这是由于通过高温高压的条件将磁性铁氧体与高比表面积、高吸附活性的石墨烯、活性炭包覆结合,再经一系列化学反应后出现了一种新的键价结合方式。Jung等^[9]将1,3-二氨基丙烷作为氨基功能化材料对纳米 Fe_3O_4 进行表面修饰,结果表明,原本球状的纳米 Fe_3O_4 经修饰后成为八面体形状,使颗粒内部之间的链键连接更加紧密,磁性更强,符合典型的Bingham流体特征。Lin等^[10]也通过水热法成功将 Fe_3O_4 与炭气凝胶合成介孔 Fe/CA 结构并用于提高砷的去除率。

综上所述,利用溶剂/水热合成法制备的磁性纳米吸附材料对水溶液中的重金属离子具备良好的吸

附特性,选择合适的合成材料及用量对该法所制吸附材料的效果有明显影响,但水热法对选用合成材料的广泛性使得该法成为制备磁性纳米吸附材料最普遍使用的一种方法。

2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种对反应条件相对要求较低的材料制备方法。该法的原理是通过在液相中将前驱体原料均匀混合,经过一系列的缩合、水解等化学反应,在溶液中形成溶胶体系,溶胶再经过陈化、聚合,形成立体结构的网状凝胶,凝胶经烧结、干燥固化后,形成尺寸达到分子间隙的材料。

采用溶胶-凝胶法制备的氨基功能化磁性纳米材料在重金属吸附方面的应用也越来越广,这得益于溶胶-凝胶法具有环保经济、反应可控、耗时较少的特点。但其合成条件相对更加苛刻,使得大多数氨基功能化的磁性纳米粒子的研究主要集中在使用嫁接方式完成^[11]。将氨基官能团镶嵌在磁性材料表面,制备出的核壳磁性介孔微球具备高磁化强度、高比表面积、大孔体积,这为吸附重金属离子提供了良好的前提条件^[12]。

Qi等^[13]利用溶胶-凝胶法制备了磁性石墨烯吸附材料并用于去除 Cr(VI) ,在40 min内迅速达到吸附平衡,在室温中pH 3.5的条件下最大吸附容量为 16.4 mg/g ,经循环多次使用后仍保持高吸附量。Yadav等^[14]从制备的磁性纳米 ZnFe_2O_4 发现,随着反应温度的升高, ZnFe_2O_4 磁性颗粒由球形逐渐转变为六面体晶形,这是由于纳米颗粒的粒径减小导致 ZnFe_2O_4 离子的形态变化。

3 共沉淀法

共沉淀法通常是当在溶液中含有2种或2种以上的阳离子,且它们的量相差不多时,加入催化剂使之发生沉淀反应而得到的生成物。该法是制备含多种金属复合氧化物超细粉体的主要方法。因此利用此法制备的磁性纳米颗粒具有尺寸粒径小、吸附特异性强以及制备过程简单方便等优点。

共沉淀法对制备含有2种及2种以上金属氧化物时有很好的效果。Chen等^[15]通过共沉淀法合成出了一种具有单相尖晶石形状的锰-锌铁氧体磁性纳米材料,通过实验证明,该材料经 450°C 煅烧、 $1\ 300^\circ\text{C}$ 烧结之后会导致有多孔结构和不完全结晶,这对磁特性有很大的影响。Shirsath等^[16]通过共沉

淀法制备的纳米 Fe_3O_4 对 Zn^{2+} 进行吸附时发现, 该吸附是自发的, 属于物理吸附并伴随着吸热过程。吸附平衡符合 Lagergren 伪一级和伪二级动力学方程以及 Freundlich 吸附等温线模型。Nikolic 等^[17] 通过共沉淀法合成了新型的磁性纳米材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4$, 经 X 射线衍射 (XRD) 发现, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 属于尖晶石型结构, 通过能谱 (EDX) 分析得出, 该磁性纳米材料主要成分为 MnFe_2O_4 , 质量分数达到 92%。其次为 Fe_3O_4 , 质量分数 8%。透射电镜 (TEM) 考察了样品粒径大小分布及形态, 大部分粒径分布在 5 ~ 15 nm 区域内并凝聚成球形。振动样品磁强计 (VSM) 对样品的表征发现, 样品的饱和磁化强度为 93 emu/g。这是对磁性纳米材料的几种常见表征手段^[18], 对进一步了解样品的结构特征及其特性有重要意义。

采用共沉淀法合成的磁性纳米吸附材料对重金属离子具有专项吸附性能。Branka 等^[19] 经共沉淀制备的巯基包覆的钴铁氧体 CoFe_2O_4 对 Hg^{2+} 离子具有吸附性, 其在水溶液中的去除率可达到 97%。水溶液中的 Cr (VI) 不仅能被高分子聚合物改性的 Fe_3O_4 ^[20] 吸附于表面, 而且能通过外界磁场作用对吸附剂进行回收利用, 被认为是非常有前景的吸附材料。Al-FeOOH 纳米吸附剂^[21] 和具有超顺磁性的 Fe_3O_4 ^[22] 对 Ni (II) 的吸附引起了人们的关注。研究发现, 在低 pH 环境下, 这 2 种吸附材料的去除率均有所降低, 这是当环境内 pH 小于零电荷点时的 pH 时, 溶液中负电荷离子产生竞争吸附, 不利于 Ni (II) 去除。Aphsteguy 等^[23] 研究了运用共沉淀法在不同制备条件下所得纳米颗粒的形态、结构和磁性的变化。当在水溶液中进行沉淀反应时, 反应所得颗粒粒径比在酒精中所得产物要大, 产物表面积分别为 14.4、77.8 m^2/g 。

4 微乳液法

微乳液法是制备纳米级粒子的重要手段, 该法的原理是将两两互不相容的连续介质与表面活性剂反应并合成固相微粒的过程。微乳液能对固相微粒的粒径大小和稳定性精确地进行控制, 并限制纳米粒子的生长、凝结、成核等过程, 进而使纳米粒子包裹一层具有一定凝聚态结构的表面活性剂。

经反向微乳液法利用橄榄油作为表面活性剂合成的 ZnS 型纳米粒子对 Pb (II) 和 Hg (II) 的吸附性能很强^[24]。这是由于有机溶剂橄榄油被包裹在

ZnS 上, 该溶剂能与重金属离子相互作用, 并为吸附 Pb (II) 和 Hg (II) 提供吸附位点。实验证明, 在转速 600 r/min 的振荡器中持续反应 40 min 后, 对重金属离子的去除率最高: Hg (II) 去除率达到 89.8%, Pb (II) 去除率达到 82.6%。赵增宝等^[25] 以十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂, 甲苯作为油相, Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 水溶液和 NaOH 水溶液为水相形成 W/O 乳浊液, 制备出单分散、高磁性的纳米级 Fe_3O_4 颗粒。研究发现, 当 $(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+}) = 1.75/1$ 、乳化温度 $T = 80^\circ\text{C}$ 、乳化时间 $t = 1.0$ h、表面活性剂用量 $m = 1.0$ g 时制备出的颗粒结晶最好, 呈四方体状。在小于 80°C 的范围内, 温度越高, 乳化越好, Fe_3O_4 颗粒结晶越好; 在小于 1.5 h 的乳化时间内, 时间越长, 得到的 Fe_3O_4 颗粒结晶越好。朱文庆等^[26] 以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)/正丁醇/正辛烷/硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) 氨水溶液形成的反相微乳液体系合成 CeO_2 前驱体, 再经 550°C 焙烧后得到纳米 CeO_2 。结果表明, 该纳米 CeO_2 粒子具有立方晶型结构, 分散性良好。其粒径范围为 5 ~ 18 nm。通过分析纳米 CeO_2 的紫外吸收性质得出最大吸收峰随纳米 CeO_2 粒径减小而转移。

微乳液法制得的纳米材料的吸附性主要得益于表面活性剂^[27], 这是由于表面活性剂能够与被吸附物质结合, 且能降低纳米材料的尺寸和粒径, 从而增大与吸附质的接触面积。研究证明^[28], 表面活性剂的应用对磁性纳米颗粒吸附材料的形成至关重要。

5 结语

通过磁性纳米材料来吸附水溶液中的重金属离子是近年来的研究重点。磁性纳米材料相较于其他重金属吸附材料而言具有高比表面积、易分离、反应快和可重复利用等优势。现今大部分磁性纳米材料都采用溶剂热法、溶胶-凝胶法、共沉淀法和微乳液法制备。但磁性纳米材料对制备条件要求苛刻, 一旦条件没有达到要求便导致材料磁性的丧失, 或者发生团聚现象而形成大颗粒物质。因此, 对于今后用于吸附重金属的磁性纳米材料的研究, 应把重点集中在以下几点: ①基于以上 4 种制备方法确定更加精准的制备条件。②对能同步去除多种重金属离子的磁性纳米材料进行研究, 目前的研究多为对单一重金属离子的吸附过程, 因此把能够吸附 2 种或 2 种以上重金属离子的吸附材料作为研究重点。

③磁性纳米材料能通过外界磁场作用迅速从液相中分离,经多次循环利用后仍保持吸附活性。但对磁性纳米材料可重复利用性的机理研究尚不深入,这样便不好把握吸附材料的可重复使用次数,不利于节约成本。随着对制备磁性纳米材料的研究不断发展和深入,利用磁性纳米材料吸附溶液中的重金属离子必定会有很好的应用前景。

参考文献

- [1] Keng P S, Lee S L, Ha S T, *et al.* Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12(1): 15–25.
- [2] Simate G S, Ndlovu S. The removal of heavy metals in a packed bed column using immobilized cassava peel waste biomass[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 635–643.
- [3] Liu C, Rao Z, Zhao J, *et al.* Review on nanoencapsulated phase change materials; Preparation, characterization and heat transfer enhancement[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 814–826.
- [4] 刘畅,赵雪松,潘学军,等. Fe_3O_4 基多功能磁性纳米颗粒吸附重金属研究进展[J]. *水处理技术*, 2014, 18(12): 5–10.
- [5] 孙红,姜大伟,连丽丽,等. 基于介孔 Fe_3O_4 @ mSiO_2 @ Cu (II) 磁性纳米粒子的固相萃取-高效液相色谱法测定水中微囊藻毒素[J]. *色谱*, 2015, 1(5): 449–454.
- [6] Dong N, He F, Xin J, *et al.* Preparation of CoFe_2O_4 magnetic fiber nanomaterial via a template-assisted solvothermal method[J]. *Materials Letters*, 2015, 141: 238–241.
- [7] Zhang L, Wang X, Chen H, *et al.* Adsorption of Pb (II) Using magnetic titanate Nanotubes prepared via two-step hydrothermal method [J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2014, 42(7): 947–955.
- [8] Meng Y, Chen D, Sun Y, *et al.* Adsorption of Cu^{2+} ions using chitosan-modified magnetic Mn ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 745–750.
- [9] Jung H S, Choi H J. Hydrothermal fabrication of octahedral-shaped Fe_3O_4 nanoparticles and their magnetorheological response [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(17): 09B507.
- [10] Lin Y F, Chen J L. Magnetic mesoporous Fe/carbon aerogel structures with enhanced arsenic removal efficiency [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 420(8): 74–79.
- [11] Chen B, Song Z. Pb (II) removal of Fe_3O_4 @ SiO_2 - NH_2 core-shell nanomaterials prepared via a controllable sol-gel process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215/216(1): 461–471.
- [12] Li W, Li G, Lv Q, *et al.* Chromate adsorption on amine-functionalized core/shell magnetic mesoporous material[J]. *Journal of Porous Materials*, 2015, 22(4): 1–8.
- [13] Qi Gang, Zhang Wenguo, Dai Yong. Synthesis of magnetic expanded graphite and its application to remove Cr (VI) from wastewater [J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 2014, 44(1): 153–160.
- [14] Yadav R S, Havlica J, Kuřitka I, *et al.* Magnetic properties of $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by starch-assisted Sol-Gel auto-combustion method[J]. *Journal of Superconductivity & Novel Magnetism*, 2014, 28(4): 1417–1423.
- [15] Chen S J, Xia J, Dai J Q. Effects of heating processing on microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites prepared via chemical co-precipitation[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2015, 30(4): 684–688.
- [16] Shirsath D S, Shirivastava V S. Adsorptive removal of heavy metals by magnetic nano-adsorbent: an equilibrium and thermodynamic study[J]. *Applied Nanoscience*, 2015, 1(1): 1–9.
- [17] Nikolic A S, Boskovic M, Spasojevic V, *et al.* Magnetite/Mn-ferrite nanocomposite with improved magnetic properties [J]. *Materials Letters*, 2014, 120(2): 86–89.
- [18] Kumar K, Chitkara M, Sandhu I S, *et al.* Photocatalytic and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ nanocomposites prepared by a co-precipitation method[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 30: 142–151.
- [19] Branka Viltužnik, Aleksandra Lobnik, Aljoša Košak. The removal of Hg (II) ions from aqueous solutions by using thiol-functionalized cobalt ferrite magnetic nanoparticles [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, 74(1): 199–207.
- [20] Hanif S, Shahzad A. Removal of chromium (VI) and dye Alizarin Red S (ARS) using polymer-coated iron oxide (Fe_3O_4) magnetic nanoparticles by co-precipitation method[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(6): 1–15.
- [21] Ma M, Gao H, Sun Y, *et al.* The adsorption and desorption of Ni(II) on Al substituted goethite [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 201: 30–35.
- [22] Gautam R K, Gautam P K, Banerjee S, *et al.* Removal of Ni(II) by magnetic nanoparticles [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 204: 60–69.
- [23] Apesteguy J C, Kurlyandskaya G V, Celis J P D, *et al.* Magnetite nanoparticles prepared by co-precipitation method in different conditions [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2015, 161: 243–249.
- [24] Ebadi M, Saadat M, Shagholani H. A new one-pot reverse microemulsion synthesis of ZnS nanoparticle using olive oil as organic solvent and surfactant and their application in remove heavy metal ions [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2015, 26(11): 1–5.
- [25] 赵增宝,刘福田,耿明鑫,等. 微乳液法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒 [J]. *济南大学学报:自然科学版*, 2010, 24(1): 17–20.
- [26] 朱文庆,许磊,马瑾,等. 粒径可控纳米 CeO_2 的微乳液法合成 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(5): 1284–1290.
- [27] El-Kass M, Ladj R, Mugnier Y, *et al.* Temperature-dependent adsorption of surfactant molecules and associated crystallization kinetics of noncentrosymmetric $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ nanorods in microemulsions [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(48): 4431–4437.
- [28] Ioana Lacatusu, Maria Mihaly, Ioan Alexandru Enesca, *et al.* Fe_2O_3 nanoparticles coated in a SiO_2 shell by microemulsion method [J]. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 2008, 483(1): 228–236. ■