

纳米 MnO_2 在二价阳离子溶液中的沉积动力学

马铨雪¹, 皇甫小留¹, 何强¹, 马军², 黄瑞星¹

(1. 重庆大学城市建设与环境工程学院 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045;

2. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 纳米 MnO_2 作为一种常见纳米锰氧化物对重金属有着良好的去除效果。为加深纳米 MnO_2 在水体中迁移和归趋的理解, 采用耗散型石英晶体微天平技术 (DQCM), 考察了纳米 MnO_2 在二价阳离子 (Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 溶液中, 在代表性水环境界面 (SiO_2) 上的沉积动力学以及大分子有机物对纳米 MnO_2 沉积的影响。结果表明, 纳米 MnO_2 在两种二价阳离子溶液中的沉积行为均符合经典 DLVO 理论模型, 沉积速率随着阳离子浓度的升高而加快, 且 Ca^{2+} 比 Mg^{2+} 更能促进纳米 MnO_2 的沉积。大分子有机物对纳米 MnO_2 的沉积动力学有较大影响, 牛血清白蛋白 (BSA) 可以增强纳米 MnO_2 在 SiO_2 表面的相互作用并抑制纳米 MnO_2 的凝聚, 促进纳米 MnO_2 的沉积; 海藻酸钠在纳米 MnO_2 表面的吸附层产生的位阻斥力可以增强其稳定性, 大幅度降低纳米 MnO_2 的沉积速率。当有大分子有机物存在时, 在较高的二价阳离子浓度范围内, 纳米 MnO_2 的沉积速率会随着阳离子浓度的升高而降低, 主要是由于分子架桥作用。这为理解纳米 MnO_2 在水环境中的迁移行为提供了理论基础, 对其应用于实际饮用水工程具有指导意义。

关键词: 纳米 MnO_2 ; 沉积; 二价阳离子; 大分子有机物; 水环境

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)23-0031-05

Deposition Kinetics of Nanosized Manganese Dioxide in Presence of Divalent Cations

MA Cheng-xue¹, HUANGFU Xiao-liu¹, HE Qiang¹, MA Jun², HUANG Rui-xing¹

(1. Key Laboratory of Three Gorges Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Manganese dioxide (MnO_2) nanoparticle is one of nanosized manganese oxides which benefits the removal of heavy metals. To understand the transport and fate of nanosized MnO_2 in aquatic environments, a dissipative quartz crystal microbalance technology (DQCM) was used to investigate the deposition kinetics of MnO_2 at the representative water environment interface (SiO_2) in the presence of divalent cations. The effects of biomacromolecules on the deposition kinetics of MnO_2 were also examined. The results showed that the deposition of nanosized MnO_2 was consistent with classical DLVO theo-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51608067、51878092); 重庆市博士后特别资助项目(Grant Xm2016059); 重庆市研究生科研创新项目(CYS18029); 重庆社会民生科技创新专项计划项目(CSTC2015shmsztzx0053)
通信作者: 皇甫小留 E-mail: hfxl@cqu.edu.cn

ry. The deposition rate increased with the increase of ion strength. Ca^{2+} enhanced the deposition of nanosized MnO_2 more efficiently than Mg^{2+} . The biomacromolecules exhibited a significant impact on deposition of nanosized MnO_2 . BSA could enhance the interaction of nanosized MnO_2 on the SiO_2 and inhibit the aggregation of nanosized MnO_2 , promoting the deposition of nanosized MnO_2 . The steric repulsion resulting from the adsorption layer of alginate could enhance the stability of the nanoparticle and greatly reduce the deposition of the MnO_2 . The deposition rate of nanosized MnO_2 decreased in the presence of biomacromolecules and divalent cations due to bridging effect. This research can provide a theoretical basis for the application of nanosized MnO_2 in practical engineering.

Key words: nanosized MnO_2 ; deposition; divalent cation; biomacromolecules; aquatic environment

近年来我国重金属污染形势严峻,重金属污染物排放总量仍处于较高水平,其环境风险隐患依然突出。因此,越来越多的研究者开始追求绿色、经济、高效的饮用水重金属处理技术来保障居民饮用水安全和保护生态环境^[1]。纳米锰氧化物具有良好的吸附能力,特别是纳米 MnO_2 ,具有巨大的比表面积,对重金属具有极高的吸附效能^[2],因此基于纳米 MnO_2 的饮用水处理技术已经成为重金属污染防治和城市饮用水安全保障领域的研究热点^[3,4]。

在实际水处理过程中,吸附在纳米 MnO_2 颗粒表面的重金属因在界面上的沉积而得到去除,因而了解纳米 MnO_2 在水环境界面的沉积行为、界面相互作用及其在水环境中的迁移和归趋将对重金属的去除具有重要指导意义。笔者研究了纳米 MnO_2 在代表性水环境界面(SiO_2)上的沉积动力学,揭示其界面相互作用规律,以期为基于锰氧化物的水处理工艺高效去除重金属提供理论基础和科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

高锰酸钾、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、硝酸钠、硝酸镁、硝酸钙、硝酸、氢氧化钠均为分析纯,购自上海国药集团有限公司, NaHCO_3 (GR)由天津市化学试剂厂生产,以上所有药品均未经进一步纯化,均用超纯水溶解(电阻率大于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

海藻酸钠(Alginate)和牛血清白蛋白(BSA)均购自美国 Sigma-Aldridge 公司。牛血清白蛋白及海藻酸钠均用超纯水溶解后,用 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤去除杂质,检测 TOC 确定浓度后(Multi N/C3100,德国 Analytic Jena 公司), 4°C 避光保存待用。

1.2 纳米 MnO_2 的制备及表征

纳米 MnO_2 的制备与课题组前期研究相似^[5,6],

即在无氧条件下,利用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 以 1:1 等当量还原 KMnO_4 制备。采用磁力搅拌器以 150 r/min 搅拌高锰酸钾溶液,并保持氮气吹脱,将等当量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 逐滴缓慢滴入,得到棕褐色胶体,保持搅拌 12 h。然后在低温下避光保存备用。

新制备的纳米 MnO_2 胶体采用英国马尔文激光粒度仪分析粒度分布。测得粒径范围是 $24 \sim 105 \text{ nm}$,平均直径为 $(55.86 \pm 0.26) \text{ nm}$ 。纳米 MnO_2 中 Mn 的平均氧化价态用碘量法进行测定,其结果为 4.03 ± 0.04 。另外,XPS 检测也证实纳米 MnO_2 中 Mn 的价态为 +4 价。Zeta 电位(ζ)采用激光多普勒电泳法测定,为 $(-41.96 \pm 1.88) \text{ mV}$,且随 pH 值升高纳米 MnO_2 表面负电荷不断增大。

1.3 沉积试验

为考察纳米 MnO_2 在二氧化硅上的沉积动力学,采用耗散型石英晶体微天平(DQCM),通过实时监测纳米 MnO_2 在石英晶体表面发生吸附、脱附反应引起的频率变化 $\Delta f_{(3)}$ 和耗散变化 $\Delta D_{(3)}$,获得纳米 MnO_2 的沉积速率以及相应吸附层的质量和粘弹性信息。石英晶体采用二氧化硅芯片(8.5 mm , 10 MHz),每次使用前进行超声清洗并用氮气吹干备用。流速控制在 0.15 mL/min ,温度控制在 $(25 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 。在沉积试验进行前,将一定量超纯水通入测量池,并实时监测频率和耗散变化,当 10 min 内的频移不超过 0.3 Hz 时则视为稳定^[7]。再通入一定浓度的背景阳离子溶液,当频率再次达到稳定后,通入含有同浓度背景阳离子和提前计算好体积的纳米 MnO_2 母液的混合液,保证最终纳米 MnO_2 浓度为 1 mmol/L 。沉积试验的时间在 $20 \sim 60 \text{ min}$ 不等。

在进行有机物影响试验时,步骤与上述相同,在含有背景阳离子与纳米 MnO_2 的混合液中加入一定

浓度的牛血清白蛋白或海藻酸钠,得到沉积曲线。沉积试验中有机物浓度均为 20 mg/L(以 TOC 计)。

1.4 沉积动力学的确定

纳米 MnO_2 在 SiO_2 石英芯片上的沉积会引起石英芯片表面的质量增加,导致频率下降。纳米 MnO_2 在 SiO_2 表面的沉积层质量变化与频移之间的关系可由 Sauerbrey 方程确定。由于 Sauerbrey 方程仅适用于吸附层粘度和密度不变的刚性吸附,因此利用沉积速率来定量描述纳米 MnO_2 的沉积行为,其值由频移的初始斜率确定。

2 结果与讨论

2.1 纳米 MnO_2 在 SiO_2 界面上的沉积

2.1.1 纳米 MnO_2 在 Mg^{2+} 溶液中的沉积

纳米 MnO_2 在 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液背景下在二氧化硅界面上的沉积曲线如图 1 所示。在试验的初始阶段,先将一定浓度的背景阳离子溶液通入 SiO_2 芯片以获得稳定的 $\Delta f_{(3)}$ 响应直线。如图 1 所示,经过一段时间后频率开始显著下降,表明纳米 MnO_2 在界面上发生了沉积。

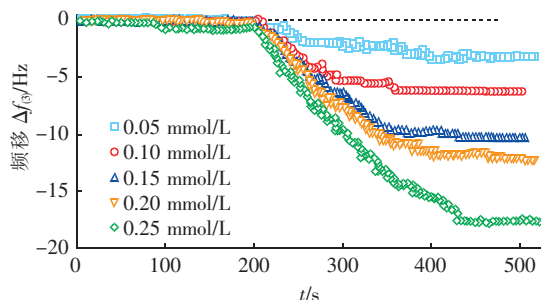


图 1 纳米 MnO_2 在 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的沉积动力学

Fig. 1 Deposition of nanosized MnO_2 in presence of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

纳米 MnO_2 在 Mg^{2+} 浓度为 0.05 ~ 0.25 mmol/L 下的沉积规律符合经典 DLVO 理论。当 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 0.05 mmol/L 时,纳米 MnO_2 的沉积很微弱,速率仅为 0.57 Hz/min;当 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 浓度从 0.10 mmol/L 增加到 0.25 mmol/L 时,频率下降增加,表明纳米 MnO_2 的沉积速率加快,提高到了 5.69 Hz/min。这可能是由于随着 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的增加, Mg^{2+} 吸附在纳米 MnO_2 表面降低了纳米颗粒表面的负电位,减少了静电排斥力,因此沉积速率升高。该规律与此前量子点(QD)的研究相似^[8]。

笔者在前期对纳米颗粒在 NaNO_3 溶液中的沉积动力学研究中也发现了类似的规律^[9]。但在

Na^+ 溶液中,纳米颗粒的沉积现象没有在二价阳离子溶液中显著,可能是由于二价阳离子具有更高的电荷密度,单位面积上二价阳离子能够产生更大密度的正电荷,因此中和纳米 MnO_2 表面负电位的效率较高,导致纳米颗粒的沉积特性增强。

2.1.2 纳米 MnO_2 在 Ca^{2+} 溶液中的沉积

纳米 MnO_2 在 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中随 Ca^{2+} 浓度变化的沉积规律与在 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的相似,当浓度为 0.05 mmol/L 时沉积现象不明显,随着 Ca^{2+} 浓度的增加,纳米 MnO_2 的沉积速率由 0.05 mmol/L 时的 1.39 Hz/min 迅速增加到了 0.17 mmol/L 时的 10.34 Hz/min(见图 2)。

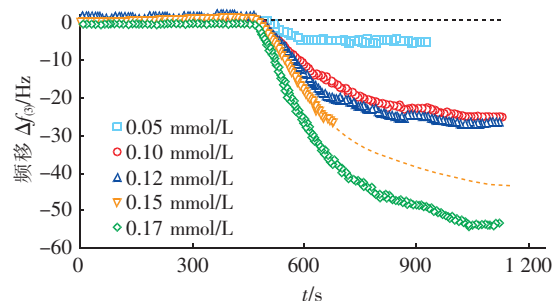


图 2 纳米 MnO_2 在 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的沉积动力学

Fig. 2 Deposition of nanosized MnO_2 in presence of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

不同的是,纳米 MnO_2 的沉积动力学变化显著的 Ca^{2+} 浓度范围是 0.05 ~ 0.17 mmol/L,略低于 Mg^{2+} (0.05 ~ 0.25 mmol/L),如图 3 所示。原因是 Ca^{2+} 相比 Mg^{2+} 更容易引起纳米 MnO_2 的凝聚^[10],因此当 Ca^{2+} 浓度高于 0.17 mmol/L 时,由于纳米 MnO_2 已经发生显著凝聚,此时无法得到 MnO_2 在 SiO_2 表面上的有效沉积数据。

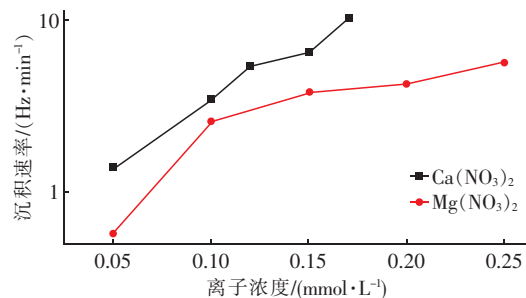


图 3 纳米 MnO_2 在 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的沉积速率

Fig. 3 Deposition rate of nanosized MnO_2 in presence of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

从图3还可以看到,在 Ca^{2+} 浓度范围内,纳米 MnO_2 的沉积速率均高于在 Mg^{2+} 条件下的沉积速率。这主要是由于 Ca^{2+} 中和纳米 MnO_2 表面负电荷的能力高于 Mg^{2+} [10],因此更有效地减少了静电排斥力,导致沉积速率较高。

2.2 大分子有机物对纳米 MnO_2 沉积的影响机理

生物大分子有机物(如蛋白质和多糖)是天然水环境中常见的有机物,对纳米颗粒在水体中的迁移行为有着至关重要的影响。因此考察了水环境中常见的代表性多糖海藻酸钠和代表性蛋白质BSA存在时,纳米 MnO_2 在 SiO_2 界面上的沉积行为。

2.2.1 对 Mg^{2+} 溶液中纳米 MnO_2 沉积的影响机理

海藻酸钠和BSA对纳米 MnO_2 在 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的沉积行为影响如图4所示。

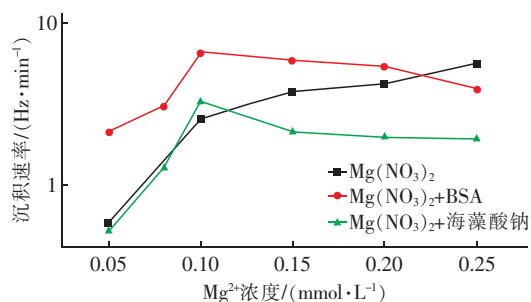


图4 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中存在 BSA 和海藻酸钠时纳米 MnO_2 沉积速率随 Mg^{2+} 浓度的变化

Fig. 4 Deposition rate of nanosized MnO_2 in presence of BSA and alginate as a function of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

当存在两种有机物时,在低浓度 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 条件下(0.05~0.10 mmol/L),纳米 MnO_2 在 SiO_2 界面上的沉积均符合经典DLVO理论模型。同时,当存在BSA时,纳米 MnO_2 的沉积速率比没有BSA时的沉积速率显著提高,这表明BSA可以促进纳米 MnO_2 在 SiO_2 表面的沉积。有研究表明BSA可以吸附在负电性的 SiO_2 表面 [11,12],加强纳米 MnO_2 与 SiO_2 表面的相互作用,因而在同等 Mg^{2+} 浓度下具有更高的沉积速率。同时,由于BSA是一种高分子质量球形蛋白,当其吸附在纳米 MnO_2 颗粒表面时其吸附层会产生一定的空间位阻,因此减缓了纳米 MnO_2 的凝聚,促进了纳米 MnO_2 的沉积。然而,当 Mg^{2+} 浓度超过0.10 mmol/L后,纳米 MnO_2 的沉积速率逐渐下降,原因可能是BSA与较高浓度的二价阳离子同时存在时,容易在纳米颗粒表面产生复杂的官能团反应 [13],强化了纳米颗粒与界面之间的迁

移,因而减缓了沉积。

当存在海藻酸钠时,纳米 MnO_2 的沉积规律与存在BSA时的相似,即在0.05~0.10 mmol/L的 Mg^{2+} 浓度下,沉积速率随着 Mg^{2+} 浓度升高而升高;而当 Mg^{2+} 浓度高于0.10 mmol/L后,沉积速率不断下降。然而,与无海藻酸钠时相比,纳米 MnO_2 的沉积速率受到明显的抑制。该现象与此前存在海藻酸钠时 C_{60} 在 SiO_2 表面的沉积行为相似 [7]。这可能是由于海藻酸钠吸附在纳米颗粒表面产生的位阻斥力能增加纳米 MnO_2 在水环境中的稳定性,因而减少了纳米 MnO_2 在水体中的迁移。

2.2.2 对 Ca^{2+} 溶液中纳米 MnO_2 沉积的影响机理

图5显示了当存在两种大分子有机物时纳米 MnO_2 在不同 Ca^{2+} 浓度下的沉积速率变化。

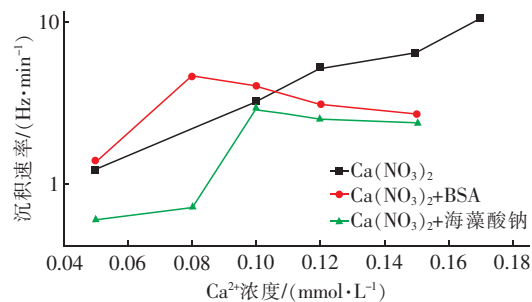


图5 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中存在 BSA 和海藻酸钠时纳米 MnO_2 沉积速率随 Ca^{2+} 浓度的变化

Fig. 5 Deposition rate of nanosized MnO_2 in presence of BSA and alginate as a function of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

从图5可以看到,与 Mg^{2+} 溶液中的沉积规律类似,在较低 Ca^{2+} 浓度下,BSA表现出促进纳米 MnO_2 沉积的能力,而海藻酸钠在一定程度上抑制了纳米 MnO_2 的沉积行为。但在较高的阳离子浓度范围内(0.08~0.15 mmol/L),纳米 MnO_2 的沉积速率均随着阳离子浓度的升高而下降。除了前述的大分子有机物和二价阳离子的共同作用会强化纳米 MnO_2 在界面上的迁移,导致无法沉积外, Ca^{2+} 会与吸附在纳米颗粒表面的大分子有机物通过架桥作用导致纳米颗粒的直径增大,凝聚行为加强 [14]。因此在有较高浓度的 Ca^{2+} 和大分子有机物存在的条件下,由于分子间架桥作用,纳米 MnO_2 也会提前出现凝聚现象,导致无法在 SiO_2 表面上有效地沉积,进而沉积速率降低。

3 结论

① 纳米 MnO_2 在二价阳离子溶液中发生了沉

积现象。沉积行为符合 DLVO 理论模型,沉积速率随着阳离子浓度的增加而升高。

② Ca^{2+} 比 Mg^{2+} 更能促进纳米 MnO_2 在 SiO_2 界面的沉积。

③ 大分子有机物对纳米 MnO_2 的沉积动力学有显著影响。BSA 在一定程度上能促进纳米 MnO_2 的沉积,而海藻酸钠则会抑制纳米 MnO_2 的沉积。

④ 较高浓度的二价阳离子和大分子有机物同时存在时会减缓纳米 MnO_2 的沉积,导致纳米 MnO_2 的沉积速率随阳离子浓度的升高而进一步降低。

参考文献:

- [1] Huangfu X L, Jiang J, Lu X X, *et al.* Adsorption and oxidation of thallium(I) by a nanosized manganese dioxide[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2015, 226(1): 2272 – 2277.
- [2] Huangfu X L, Ma C X, Ma J, *et al.* Significantly improving trace thallium removal from surface waters during coagulation enhanced by nanosized manganese dioxide [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 264 – 271.
- [3] Arshadi M. Manganese chloride nanoparticles: A practical adsorbent for the sequestration of $\text{Hg}(\text{ II })$ ions from aqueous solution [J]. *Chem Eng J*, 2015, 259: 170 – 182.
- [4] Yu C, Zhou Z G, Wang J, *et al.* In depth analysis of apoptosis induced by silica coated manganese oxide nanoparticles in vitro [J]. *J Hazard Mater*, 2015, 283: 519 – 528.
- [5] Huangfu X L, Jiang J, Ma J, *et al.* Aggregation kinetics of manganese dioxide colloids in aqueous solution: influence of humic substances and biomacromolecules [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(18): 10285 – 10292.
- [6] Huangfu X L, Jiang J, Ma J, *et al.* Reduction-induced aggregation and/or dissolution of MnO_2 colloids by organics [J]. *Colloid Surface A*, 2015, 482: 485 – 490.
- [7] Kai L C, Elimelech M. Interaction of fullerene (C_{60}) nanoparticles with humic acid and alginate coated silica surfaces: measurements, mechanisms, and environmental implications [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(20): 7607 – 7614.
- [8] Quevedo I R, Olsson A L J, Tufenkji N. Deposition kinetics of quantum dots and polystyrene latex nanoparticles onto alumina: role of water chemistry and particle coating [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(5): 2212 – 2220.
- [9] Li W, Liu D, Wu J, *et al.* Aqueous aggregation and surface deposition processes of engineered superparamagnetic iron oxide nanoparticles for environmental applications [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(20): 11892 – 11900.
- [10] 马钺雪,皇甫小留,何强,等. 纳米 MnO_2 强化过滤去除水中痕量铊 [J]. *中国给水排水*, 2017, 33(21): 1 – 5.
Ma Chengxue, Huangfu Xiaoliu, He Qiang, *et al.* Removal of trace Tl from drinking water by enhanced filtration using nanosized MnO_2 [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(21): 1 – 5 (in Chinese).
- [11] Park J H, Sut T N, Jackman J A, *et al.* Controlling adsorption and passivation properties of bovine serum albumin on silica surfaces by ionic strength modulation and cross-linking [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(13): 8854 – 8865.
- [12] Kubiak-Ossowska K, Tokarczyk K, Jachimska B, *et al.* Bovine serum albumin adsorption at a silica surface explored by simulation and experiment [J]. *J Phys Chem B*, 2017, 121(16): 3975 – 3999.
- [13] Gutierrez L, Mylon S E, Nash B, *et al.* Deposition and aggregation kinetics of rotavirus in divalent cation solutions [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(12): 4552 – 4557.
- [14] Saleh N B, Pfefferle L D, Elimelech M. Influence of biomacromolecules and humic acid on the aggregation kinetics of single-walled carbon nanotubes [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(7): 2412 – 2418.



作者简介:马钺雪(1994 –), 女, 四川西昌人, 硕士研究生, 研究方向为纳米颗粒沉积动力学及其在水处理过程中的应用。

E-mail: chengxue_1994@outlook.com

收稿日期: 2018 – 04 – 28