

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.09.010

DDTC 改性磁性纳米 Fe_3O_4 对水中镉的吸附行为

郭晓婧, 张志毅, 郭掌珍, 吴 瑜
(山西农业大学 资源环境学院, 山西 太谷 030801)

摘 要: 采用二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC) 改性磁性纳米材料 Fe_3O_4 , 制得一种新型磁性纳米材料 (DDTC-MNPs), 并用于吸附重金属 Cd^{2+} 。借助扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、傅里叶红外光谱仪 (FTIR)、热重分析仪 (TG) 等手段对其进行表征, 采用批量吸附实验考察了该材料对 Cd^{2+} 的吸附性能。结果表明, DDTC-MNPs 粒径约为 20 nm; 其对 Cd^{2+} 的去除率随溶液 pH 值的增加而增加, 在较广的 pH 值范围 (3.0 ~ 7.0) 对 Cd^{2+} 实现有效吸附; 共存离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会对 DDTC-MNPs 吸附 Cd^{2+} 产生一定影响, 但仍能保持良好吸附效果; 吸附动力学表明, DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 的吸附在 10 min 内基本达到平衡, 符合准二级动力学; 等温吸附符合 Langmuir 模型 ($R^2 > 0.97$), 表明该吸附为单分子层化学吸附, 理论最大吸附量为 21.74 mg/g; DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 的吸附热力学参数 $\Delta G^0 < 0$ 、 $\Delta H^0 < 0$ 、 $\Delta S^0 < 0$, 表明吸附反应为自发放热反应; 经吸附-解吸 4 次后, DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 的去除率仍高于 70%。

关键词: 二乙基二硫代氨基甲酸钠; 磁性纳米材料; Fe_3O_4 ; 镉; 吸附; 改性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)09-0057-09

Absorption Behavior of Cadmium in Aqueous Solution by DDTC Modified Magnetic Nano- Fe_3O_4

GUO Xiao-jing, ZHANG Zhi-yi, GUO Zhang-zhen, WU Yu

(College of Resources and Environment, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China)

Abstract: A novel adsorbent (DDTC-MNPs) was prepared by modifying magnetic nano- Fe_3O_4 with sodium diethyldithiocarbamate (DDTC), which was employed to adsorb heavy metal Cd^{2+} . The properties of DDTC-MNPs were characterized by SEM, XRD, FTIR and TG, and Cd^{2+} adsorption capacity of the material was investigated by batch adsorption experiments. The results showed that the particle size of DDTC-MNPs was about 20 nm. The removal efficiency of Cd^{2+} by DDTC-MNPs increased with the increase of pH, and effective adsorption was achieved in a wide range of pH (3.0-7.0). The presence of K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} had a certain impact on the adsorption of Cd^{2+} , but it could still keep good adsorption effect. Adsorption kinetics showed that the adsorption of Cd^{2+} by DDTC-MNPs reached equilibrium within 10 min, which was in line with the pseudo-second-order model. Isothermal adsorption conformed to the Langmuir model ($R^2 > 0.97$) with the maximum theoretical adsorption capacity of 21.74 mg/g, indicating that the adsorption was a monolayer chemical adsorption. The Cd^{2+}

基金项目: 山西省土壤环境与养分资源重点实验室开放基金资助项目 (2017003); 山西省自然科学基金资助项目 (2015011082)

通信作者: 郭掌珍 E-mail: gzz191@126.com

adsorption thermodynamic parameters of DDTC-MNPs, namely ΔG^0 , ΔH^0 and ΔS^0 , were all less than zero, indicating that the adsorption reaction was spontaneous thermal reaction. The removal efficiency of Cd^{2+} was still larger than 70% after four times of adsorption and desorption.

Key words: sodium diethyldithiocarbamate; magnetic nanomaterial; Fe_3O_4 ; cadmium; adsorption; modification

重金属是一类易通过多种途径进入食物链,进而在生物体内富集并产生毒性的典型污染物。镉作为最有毒性的重金属之一^[1],能够通过人为活动如污泥施用、施肥、土壤改良等农业生产活动,以及采矿、电镀、陶瓷等工业生产活动进入环境中^[2]。镉一旦通过食物链进入人体后,会对肝、肾等器官造成难以医治的损伤^[3]。因此,开发一种高效治理重金属污染的方法,对当前环境修复具有重要意义。

当前,水体环境中重金属污染治理方法主要包括离子交换法、化学沉淀法、电化学处理法、反渗透法、纳滤法和吸附法等^[4]。与其他方法相比,吸附法因具有操作容易、成本低、效率高等特点,被广泛应用在废水处理中^[5]。低成本、易制取、高性能的吸附材料,一直是国内外学者们的研究热点。近年来,磁性纳米四氧化三铁(MNPs)作为一种新型吸附材料引起了众多关注,MNPs具有尺寸小、比表面积大、可磁回收、吸附效率高等特点,为重金属的快速吸附分离及回收利用提供了可能性^[6]。然而,MNPs本身稳定性差、易团聚,影响其超顺磁性及吸附性能。为避免其被氧化和腐蚀,减少团聚现象,同时增加更多的吸附位点以改善吸附效果,通常需要对MNPs进行功能化。二乙基二硫代氨基甲酸盐(DDTC)是一种含硫原子的重金属捕集剂,可与过渡金属元素(如镉、钴等)形成稳定的螯合物^[7-8]。利用DDTC对金属的螯合作用、磁性材料的磁分离特性和纳米粒子的高吸附性对重金属进行吸附去除是本实验设计的出发点。目前,已有使用含有巯基($-\text{SH}$)、氨基($-\text{NH}_2$)、羧基($-\text{COOH}$)以及羟基($-\text{OH}$)等官能团的化学物质对MNPs进行改性^[9-11],但并未使用DDTC对MNPs进行改性,经DDTC改性后的吸附性能也有待进一步研究。

本研究首次采用DDTC对MNPs进行改性,制备一种新型、低成本、高效的磁性纳米吸附剂。通过扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)、热重分析仪(TG)等技术对MNPs和DDTC-MNPs材料进行表征,并以批量吸附实验

探究其对模拟废水中 Cd^{2+} 的吸附效果及影响因素,旨在为改性磁性纳米材料去除水中 Cd^{2+} 提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和仪器

所用试剂: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、氨水、 CdCl_2 、无水乙醇,均为分析纯;待用玻璃仪器均在10%的硝酸溶液中浸泡过夜;实验用水为超纯水。

主要仪器:JSM-7001F热场发射扫描电子显微镜;D8 ADVANCE A25X射线粉末衍射仪;Tensor 27傅里叶红外光谱仪;SETSYS EVOLUTION TGA 16/18热重分析仪。

1.2 材料制备

参考文献[12],采用共沉淀法制备MNPs。主要步骤为:在90℃、氮气保护条件下,将0.02 mol/L的 Fe^{3+} 和0.01 mol/L的 Fe^{2+} 混合,逐滴加入适量氨水调节溶液pH值为碱性,剧烈机械搅拌2 h得到黑色悬浊液,在外加磁场作用下将黑色颗粒从溶液中分离,并先后用超纯水和无水乙醇清洗数次,最后放入真空干燥箱(60℃)中烘干,研磨保存备用。

DDTC-MNPs的制备:将制备好的MNPs超声分散于超纯水中,得到均匀的悬浊液;逐滴加入100 mL浓度为0.01 mol/L的DDTC溶液,在60℃、氮气保护条件下持续机械搅拌反应6 h,然后常温继续搅拌12 h,磁分离后充分洗净,真空烘干保存备用。

1.3 吸附实验

实验水样的配制:称取一定量的 CdCl_2 配制1 g/L的 Cd^{2+} 储备液,根据实验需求用超纯水稀释至相应浓度,并用0.1 mol/L的 HNO_3 和0.1 mol/L的NaOH调节溶液pH值至设定值。

MNPs或DDTC-MNPs对 Cd^{2+} 的静态吸附实验:将吸附剂以1 g/L的投加量加入盛有 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的具塞三角瓶中,并置于气浴恒温振荡箱中,以180 r/min室温振荡12 h后,利用材料的铁磁性,通过强磁使固液分离,取上清液用ICP-OES测定 Cd^{2+} 的浓度。吸附率($R, \%$)、吸附量($q_e, \text{mg/g}$)分别用下式计算:

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (2)$$

式中: C_0 为溶液中 Cd^{2+} 的初始浓度, mg/L ; C_e 为达到吸附平衡时溶液中 Cd^{2+} 的浓度, mg/L ; V 为溶液体积, mL ; m 为吸附剂的质量, mg 。

pH 值对吸附的影响实验: 调节溶液 pH 值为 3.0 ~ 7.0, 以不加吸附剂、只调节溶液 pH 值作为对照, 将 60 mg 吸附剂加入 60 mL 浓度为 10 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液中进行吸附实验。

共存离子对吸附的影响实验: 共存离子 K^+ 和 Na^+ 的浓度分别为 0、10、20、30、40、50、100 mg/L , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度分别为 0、50、100 mg/L , 溶液 pH 值设定为 6.0, 其他反应条件同前。

反应时间对吸附的影响实验: 将 0.2 g 吸附剂加入到 200 mL 浓度为 10 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液 (pH 值为 6.0) 中, 持续振荡 24 h, 在设定的反应时间 (5、10、25、40、60、120、240、480、720、1 440 min) 取出 10 mL 混浊液, 强磁分离后测定上清液中 Cd^{2+} 的浓度。

不同溶液初始浓度对吸附的影响实验: Cd^{2+} 溶液 (pH 值为 6.0) 的初始浓度分别为 1、5、10、20、30、50 mg/L , 吸附剂投加量为 1 g/L 。

反应温度对吸附的影响实验: 设置温度梯度为 25、35、45 $^{\circ}\text{C}$, Cd^{2+} 溶液初始浓度设为 10 mg/L , 振荡 6 h 完成反应。

1.4 DDTC - MNPs 的分离和再生

为探究 DDTC - MNPs 的再生回用性能, 将吸附完全的 DDTC - MNPs 分别用 0.1 mol/L 的 HCl 与 0.01 mol/L 的 EDTA - Na_2 解吸 6 h, 用强磁分离出吸附剂, 测定上清液中 Cd^{2+} 的浓度, 计算解吸率, 再将吸附剂洗涤至中性, 干燥后再次进行吸附 - 解吸实验, 重复 4 次, 观察材料的再生性能。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 SEM 分析

采用 SEM 观察 MNPs 和 DDTC - MNPs 粒子形貌, 100 nm 尺度下两种材料的形貌如图 1 所示。可以看出, MNPs 和 DDTC - MNPs 均为球形结构, 且粒径较为均匀, 改性前后形态未发生改变。由于 MNPs 的超顺磁性, 材料呈现明显的团聚现象^[13]。粒径会直接影响材料本身的吸附能力, 利用 ImageJ 软件统计 50 颗纳米颗粒, 绘制粒径分布直方图, 得到 DDTC - MNPs 的平均粒径为 20 nm, 说明所制备

的 DDTC - MNPs 具有纳米结构。

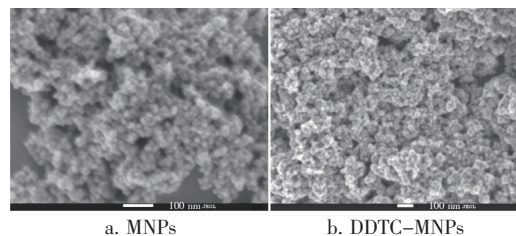


图 1 MNPs、DDTC - MNPs 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of MNPs and DDTC-MNPs

2.1.2 XRD 分析

采用 XRD 对改性前后材料的物相结构进行表征, 图 2 为 MNPs 和 DDTC - MNPs 样品的 XRD 图谱。可以看出, 在 2θ 为 29.5°、34.8°、42.5°、53.4°、56.5°、62.5° 处均出现 MNPs 的特征衍射峰, 对应于立方尖晶石结构的 Fe_3O_4 (JCPDS no. 65 - 3107), 对应的晶面分别为 (220)、(331)、(400)、(422)、(511) 和 (440)^[14]。DDTC - MNPs 样品在 2θ 为 29° ~ 57° 处的峰位置和强度基本不变, 说明改性前后 MNPs 的晶体结构未发生变化。

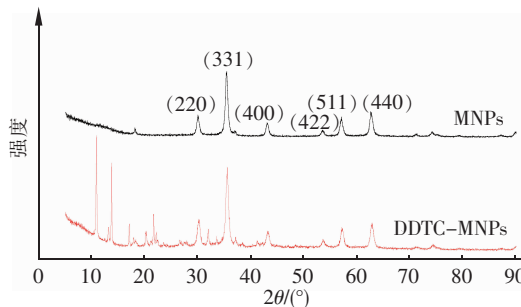


图 2 MNPs 和 DDTC - MNPs 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of MNPs and DDTC-MNPs

2.1.3 FTIR 分析

借助 FTIR 对两种材料的表面官能团进行表征。图 3 为 MNPs 和 DDTC - MNPs 样品的 FTIR 图谱。可以看出, 2 个样品在 3 200 ~ 3 600 cm^{-1} 处均有一处宽峰, 为样品表面吸附水中 -OH 的弯曲振动, 1 627 cm^{-1} 处有 -OH 的弯曲振动收缩峰, 归属于 Fe_3O_4 表面的 -OH 伸缩振动^[15], 580 cm^{-1} 处的吸收峰是 Fe_3O_4 的 Fe—O 特征振动峰^[16], DDTC - MNPs 样品的 Fe—O 吸收峰强度相较于 MNPs 有所降低, 这可能是由于 DDTC 改性剂附着在 MNPs 表面所造成的; MNPs 经过 DDTC 改性后, FTIR 图谱中 950 ~ 1 034、1 469 ~ 1 511 cm^{-1} 处分别出现了吸收峰, 对应于 DDTC 独有的 C=S、C=N 振动峰, 这与

DDTC 提供的 CSS—新官能团有关^[8], $1\,627\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强减弱则说明 DDTC 改性过程中 Fe_3O_4 表面的—OH 与 DDTC 发生了反应。

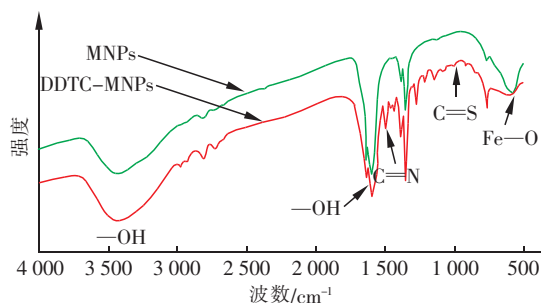


图3 MNPs 和 DDTC-MNPs 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of MNPs and DDTC-MNPs

2.1.4 热重分析

MNPs 和 DDTC-MNPs 的热稳定性采用 TG 热重分析法进行评估,同时定量估计改性剂的修饰量^[17]。图4为 $25\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内 MNPs 和 DDTC-MNPs 的失重曲线。可以看出, MNPs 的失重率为 2.68% , 这是其表面水分损失的结果^[18]。DDTC-MNPs 失重曲线有3个阶段: $25\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重, 是因为其表面水分蒸发, 失重率为 0.59% ; $150\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 质量快速下降, 是因为 DDTC-MNPs 表面 $\text{C}=\text{N}$ 键的分解; $300\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重, 可能与其表面其他组分的降解或者转化为 CO_2 和 H_2O 相关^[19]。DDTC-MNPs 的总失重率为 54.04% 。通过比较二者的失重曲线, 可以得出 DDTC-MNPs 含有约 32.47% 的 DDTC 特有官能团, 进一步表明 DDTC 成功改性 MNPs。

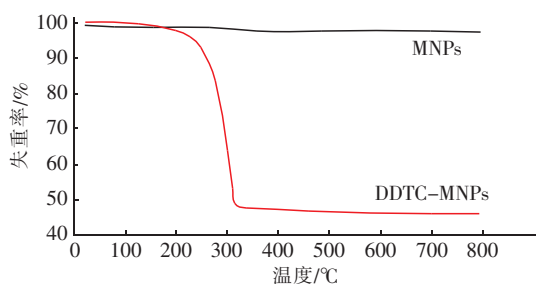


图4 MNPs 和 DDTC-MNPs 热重分析曲线

Fig. 4 Thermogravimetric curves of MNPs and DDTC-MNPs

2.1.5 磁分离效果

DDTC-MNPs 在水中有较好的分散性, 通过施加磁场作用力能够在 10 s 内将 DDTC-MNPs 与水溶液完全分离, 说明该吸附剂能够实现快速回收, 避免造成二次污染。

2.2 初始溶液 pH 值对 Cd^{2+} 吸附效果的影响

pH 值对 MNPs 和 DDTC-MNPs 吸附 Cd^{2+} 的影响见图5。可知, pH 值由 3.0 增加到 6.0 时, MNPs 对 Cd^{2+} 的去除率逐渐升高至 18.99% , pH 值由 6.0 继续增加到 7.0 时, 去除率基本保持不变。在低 pH 值条件下, MNPs 可能被酸化腐蚀, 导致结构破坏, 影响吸附效果。与裸露的 MNPs 相比, 经改性后的材料 DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 的吸附效果明显改善。在 pH 值为 3.0 时, DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 的去除率为 85.38% , 随 pH 值的升高, 去除率逐渐增加, 在 pH 值为 $5.0\sim 7.0$ 时, 去除率为 $98.71\%\sim 99.86\%$, 基本实现吸附完全。酸性条件下, 溶液中较多的 H^+ 会与 Cd^{2+} 形成竞争吸附^[20], 但对 DDTC-MNPs 影响较小, 这与 DDTC 提供的 CSS—与 Cd^{2+} 形成多硫螯合物^[21-22] 有关, 故而 DDTC-MNPs 在较广的 pH 值范围内 ($3.0\sim 7.0$) 可实现对 Cd^{2+} 的有效吸附。

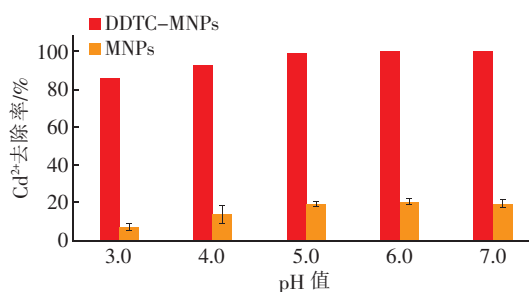


图5 pH 值对 MNPs 和 DDTC-MNPs 吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of pH on adsorption performance of MNPs and DDTC-MNPs

2.3 共存离子对 Cd^{2+} 吸附效果的影响

天然水体或工业废水中含有多种阳离子, 如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 这些离子的存在可能会占据吸附剂的吸附点位, 进而与 Cd^{2+} 形成竞争吸附, 因此有必要就共存离子对 MNPs 和 DDTC-MNPs 吸附能力的影响进行探究, 结果见图6。可以看出, 随着 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度的增加, MNPs 和 DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 的去除率均有所下降, 但是 DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 仍有较高的去除率。这是因为 MNPs 吸附 Cd^{2+} 主要通过其表面的—OH 与 Cd^{2+} 进行离子交换, 其他阳离子的存在会占据 MNPs 表面的吸附点位, 使 MNPs 对 Cd^{2+} 的去除率明显下降。而 DDTC-MNPs 的吸附机理还包括对重金属作用力较强的螯合作用, 有助于 DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 的吸附。此外, 当一价阳离子和二价阳离子浓

度均增至 100 mg/L 时,DDTC - MNPs 对 Cd²⁺ 的去除率分别下降 18%、23%,可见在相同浓度下二价阳离子对吸附的抑制作用更强,这是由于 Ca²⁺、Mg²⁺ 与 Cd²⁺ 具有相似的离子结构,相比一价阳离子竞争作用更强^[23]。

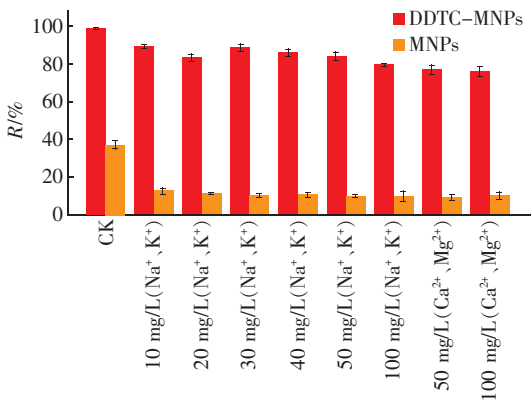


图 6 共存离子对 MNPs 和 DDTC - MNPs 吸附性能的影响
Fig. 6 Effect of coexisting cations on adsorption performance of MNPs and DDTC-MNPs

2.4 吸附动力学特征

图 7 为吸附时间对 MNPs 和 DDTC - MNPs 吸附 Cd²⁺ 的影响。可以观察到,两种材料对 Cd²⁺ 的吸附量均呈先迅速增加后趋于平衡的趋势,在 120 min 时反应基本达到平衡。MNPs 在反应开始 1 h 内吸附迅速,达到吸附平衡的 65.20%,随后逐渐减慢,直到 120 min 时反应基本达到平衡,平衡时吸附量为 3.69 mg/g。这是因为在反应初始阶段,MNPs 表面的官能团(—OH)能与 Cd²⁺ 发生快速化学反应,而随着反应的继续进行,可占用的活性点位减少,反应速率减慢^[24]。DDTC - MNPs 对 Cd²⁺ 的吸附随着时间的变化趋势与 MNPs 相似,但反应更迅速,10 min 内吸附量达到平衡吸附量的 95.03%,其平衡吸附

量为 9.81 mg/g,约是 MNPs 的 3 倍。这是因为 DDTC - MNPs 对 Cd²⁺ 的吸附不仅包括 MNPs 所具有的静电吸附、羟基配位吸附,还包括与溶液中 Cd²⁺ 的螯合反应,有效提升了材料的吸附效果;而 10 min 后吸附速率降低,归因于 DDTC - MNPs 表面的活性点位被大量占用、溶液中 Cd²⁺ 浓度减小以及材料的聚集效应。

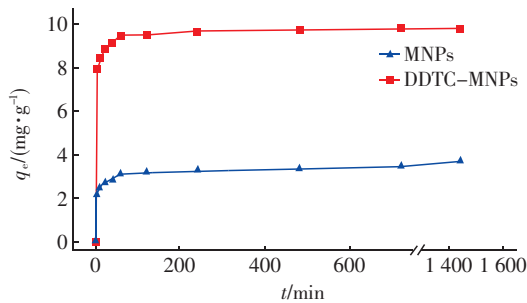


图 7 吸附时间对 MNPs 和 DDTC - MNPs 吸附性能的影响
Fig. 7 Effect of adsorption time on adsorption performance of MNPs and DDTC-MNPs

金属离子在吸附剂上的动力学行为通常用准一级和准二级动力学模型进行拟合。拟合参数见表 1 (K_1 、 K_2 分别为准一级和准二级动力学吸附速率常数)。可知,准二级模型的相关系数 R^2 均大于准一级模型相关系数 R^2 。此外,准二级吸附模型拟合计算得到的理论最大吸附容量($q_{e,cal}$)更接近实际吸附量($q_{m,exp}$),这说明在该吸附体系中准二级吸附机制起主要作用,因此 MNPs 和 DDTC - MNPs 对 Cd²⁺ 的吸附以化学吸附为主。一般来说,螯合反应过程与二级动力学模型有关^[25],故所得结果与预期一致。根据计算得到的 h (初始时刻吸附速率)和 $t_{0.5}$ (达到一半平衡吸附量的用时)可知,DDTC - MNPs 吸附更迅速,且达到吸附平衡时间更短。

表 1 准一级和准二级动力学拟合参数

Tab. 1 Kinetic adsorption parameters obtained using pseudo-first-order and pseudo-second-order models

项 目	$q_{m,exp}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	准一级动力学				准二级动力学				
		$q_{e,cal}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$\Delta q/\%$	$K_1/$ min^{-1}	R^2	$q_{e,cal}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$\Delta q/\%$	$h/(g \cdot$ $mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$t_{0.5}/$ min	R^2
MNPs	3.69	3.17	0.52	0.18	0.900 7	3.66	0.03	0.23	1.57	0.998 1
DDTC - MNPs	9.81	9.43	0.38	0.34	0.978 6	9.82	0.01	4.18	2.35	0.999 9

注: $\Delta q = |q_{e,cal} - q_{m,exp}| / q_{e,cal} \times 100\%$; $h = K_2 \times q_{e,cal}^2$; $t_{0.5} = 1 / (K_2 \times q_{e,cal})$ ^[26]。

2.5 等温吸附特征

吸附等温线表示一定温度下,平衡吸附量(q_e)与平衡浓度(C_e)之间的关系。实验结果表明,随着吸附平衡时 Cd²⁺ 浓度的增加,吸附剂对 Cd²⁺ 的吸

附量也逐渐增加。吸附等温线可用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合分析,模型拟合参数如表 2 所示(K_L 、 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附平衡常数; n 为非均质系数)。相比于

Freundlich, Langmuir 等温吸附模型的相关系数更高 ($R^2 = 0.9765$), 能更好地拟合 DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 的吸附过程, 说明该吸附过程可能为单层吸附。Freundlich 等温吸附模型吸附强度变量 $1/n <$

1, 说明该吸附材料对 Cd^{2+} 的吸附容易进行^[27]。根据 Langmuir 模型结果, DDTC-MNPs 对水中 Cd^{2+} 的理论最大吸附量(q_m)为 21.74 mg/g。DDTC-MNPs 制备方法简单、成本低, 吸附效果优良。

表2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Tab.2 Fitted values for constants of Langmuir and Freundlich models

项 目	Langmuir			Freundlich		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F / [(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$	$1/n$	R^2
MNPs	6.32	0.07	0.8204	0.51	0.09	0.6738
DDTC-MNPs	21.74	0.88	0.9765	8.68	0.32	0.9024

2.6 吸附热力学

DDTC-MNPs 吸附 Cd^{2+} 的热力学参数见表3 (ΔS^0 为吸附熵变化; ΔH^0 为吸附焓变化; ΔG^0 为吉布斯自由能变化)。在不同温度条件下, ΔG^0 均为负值, 说明该反应是自发进行的, $|\Delta G^0|$ 随温度的增加而减小, 表明降温更利于 DDTC-MNPs 的吸附行为; ΔH^0 和 ΔS^0 均为负值, 说明该吸附反应为放热反应, 随着温度的升高, 吸附速率减慢。

表3 DDTC-MNPs 吸附 Cd^{2+} 热力学参数

Tab.3 Thermodynamic parameters for Cd^{2+} adsorption by DDTC-MNPs

T/K	$\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	-10.14	-13.79	-12.25
308	-10.02		
318	-9.89		

2.7 材料的重复使用性能

EDTA- Na_2 和 HCl 对 DDTC-MNPs 的解吸率分别为 77.88%、46.32%, 表明 EDTA- Na_2 解吸效

果优于 HCl, 以 EDTA- Na_2 为解吸剂探究 DDTC-MNPs 的重复使用性能, 结果见图8。可以看出, 随着循环次数的增加, DDTC-MNPs 的解吸率和去除率均有所降低, 这可能是因为解吸过程中造成材料损失, 或因为 DDTC-MNPs 中的 CSS 与 Cd^{2+} 形成螯合物, 结合作用力较强, 较难洗脱下来。经过 4 次吸附-解吸, DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 的去除率仍高于 70%, 表明该材料有较好的再生稳定性。各种吸附剂对 Cd^{2+} 吸附能力的比较见表4。

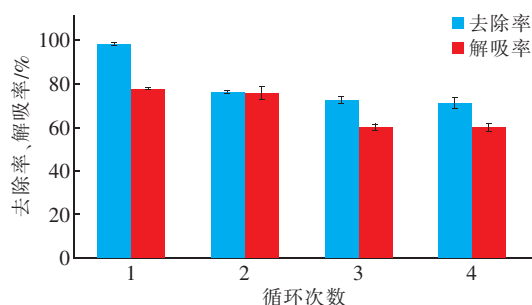


图8 DDTC-MNPs 的重复使用性能

Fig.8 Reusability of DDTC-MNPs

表4 各种吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附能力

Tab.4 Langmuir sorption capacity of Cd^{2+} by various adsorbents

项 目	吸附剂用量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	初始 pH 值	平衡时 间/min	吸附能力/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	数据来源
DDTC-MNPs	1.0	1~50	6.0	10	21.74	本研究
壳聚糖/ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$	1.0	20~550	5.0	360	63.29	文献[28]
丝云母	—	2~30	5.0	360	3.46	文献[29]
甲醛改性豆壳	10.0	10~55	—	—	3.63	文献[30]
$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{PEI} - \text{SH}$	1.0	20~200	5.0	3	40.23	文献[31]
$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{FePO}_4$	4.0	1~200	7.0	15	13.51	文献[32]
$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{APS} @ \text{AA} - \text{co} - \text{CA}$	1.0	20~450	5.5	45	29.60	文献[33]
$\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2 - \text{EDTA}$	0.5	40~280	7.0	120	79.40	文献[34]

3 结论

① 制备了一种新型纳米吸附材料 DDTC-

MNPs。通过 SEM、XRD、FTIR 等表征, 确定该材料呈球状结构, 粒径在 20 nm 左右, DDTC 成功改性了

Fe_3O_4 。

② DDTC-MNPs 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附效果良好,能通过外加磁场在 10 s 内实现固液分离。DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 的有效吸附 pH 值范围较广(3.0~7.0),去除率在 85.38% 以上,且随 pH 值增加而增加。 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 共存会对 DDTC-MNPs 吸附 Cd^{2+} 产生一定影响,但仍能保持良好的吸附效果。

③ DDTC-MNPs 对 Cd^{2+} 的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型,是以化学吸附为主的单分子层吸附,吸附 10 min 基本达到平衡,理论最大吸附量可达 21.74 mg/g;降温有利于吸附进行;材料经 EDTA- Na_2 解吸后可实现重复利用。因此,DDTC-MNPs 是一种可磁回收且对 Cd^{2+} 吸附效果良好的材料,可应用于常温条件下废水中 Cd^{2+} 的应急去除回收。

参考文献:

- [1] LI X H, YIN P H, ZHAO L. Effects of individual and combined toxicity of bisphenol A, dibutyl phthalate and cadmium on oxidative stress and genotoxicity in HepG 2 cells[J]. Food Chemical Toxicology, 2017, 105: 73 – 81.
- [2] JÄRUP L, ÅKESSON A. Current status of cadmium as an environmental health problem[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2009, 238(3): 201 – 208.
- [3] HUANG M Y, SU L, YANG L M, *et al.* Effect of exogenous TGF- β 1 on the cadmium-induced nephrotoxicity by inhibiting apoptosis of proximal tubular cells through PI3K-AKT-mTOR signaling pathway[J]. Chemico-Biological Interactions, 2017, 269: 25 – 32.
- [4] HUANG X, YANG J, WANG J, *et al.* Design and synthesis of core-shell Fe_3O_4 @ PTMT composite magnetic microspheres for adsorption of heavy metals from high salinity wastewater[J]. Chemosphere, 2018, 206: 513 – 521.
- [5] ALI I. New generation adsorbents for water treatment[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(10): 5073 – 5091.
- [6] RAJPUT S, PITTMAN J C U, MOHAN D. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 468: 334 – 346.
- [7] KOCOT K, ZAWISZA B, SITKO R. Dispersive liquid-liquid microextraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 73: 79 – 83.
- [8] KIM T K, KIM T, CHOE W S, *et al.* Removal of heavy metals in electroplating wastewater by powdered activated carbon (PAC) and sodium diethyldithiocarbamate-modified PAC [J]. Environmental Engineering Research, 2018, 23(3): 301 – 308.
- [9] 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 Lisha, SUN Mingyang, HU Yunjun, *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).
- [10] CHEN G, MA Y H, SU P F, *et al.* Direct binding glucoamylase onto carboxyl-functionalized magnetic nanoparticles [J]. Biochemical Engineering Journal, 2012, 67: 120 – 125.
- [11] 赵永纲, 沈昊宇, 李勃, 等. 氨基功能化纳米 Fe_3O_4 磁性高分子吸附剂对废水中 Cr(VI) 的吸附研究[J]. 化学学报, 2009, 67(13): 1509 – 1514.
ZHAO Yonggang, SHEN Haoyu, LI Qing, *et al.* Adsorption studies on Cr(VI) in wastewater by NH_2 -functionalized nano- Fe_3O_4 magnetic composites [J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(13): 1509 – 1514 (in Chinese).
- [12] WANG Y, SUN S, SHI L, *et al.* Synthesis of Fe_3O_4 @ SiO_2 -PHEMA via redox of H_2O_2 and Fe^{2+} for efficient removal of Cu^{2+} from aqueous solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 296: 111865.
- [13] ZHAO J J, NIU Y Z, REN B, *et al.* Synthesis of schiff base functionalized superparamagnetic Fe_3O_4 composites for effective removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 574 – 584.
- [14] WANG Y J, PENG X H, SHI J M, *et al.* Highly selective fluorescent chemosensor for Zn(II) derived from inorganic-organic hybrid magnetic core/shell Fe_3O_4 @ SiO_2 nanoparticles [J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 86.
- [15] NIGAM S, BARICK K C, BAHADUR D. Development of citrate-stabilized Fe_3O_4 nanoparticles; conjugation and

- release of doxorubicin for therapeutic applications[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, 323(2): 237–243.
- [16] FACCHI D, CZAETTA A L, CANESIN E, *et al.* New magnetic chitosan/alginate/ Fe_3O_4 @ SiO_2 hydrogel composites applied for removal of $\text{Pb}(\text{II})$ ions from aqueous systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 595–608.
- [17] MAHDAVIAN A R, MIRRAHIMI M A S. Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 159(1/2/3): 264–271.
- [18] WAN X Y, ZHAN Y Q, LONG Z H, *et al.* High-performance magnetic poly(arylene ether nitrile) nanocomposites: co-modification of Fe_3O_4 via mussel inspired poly(dopamine) and amino functionalized silane KH550[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 905–914.
- [19] PAN S D, ZHANG Y, SHEN H Y, *et al.* An intensive study on the magnetic effect of mercapto-functionalized nano-magnetic Fe_3O_4 polymers and their adsorption mechanism for the removal of $\text{Hg}(\text{II})$ from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 564–574.
- [20] 张紫君, 邓红梅, 许楠, 等. 核壳结铁纳米线对水中 Cd^{2+} 的吸附性能及机理[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(7): 3529–3537.
- ZHANG Zijun, DENG Hongmei, XU Nan, *et al.* Adsorption performance and mechanisms of Cd^{2+} ions from aqueous solution using $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanowires[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(7): 3529–3537(in Chinese).
- [21] ABU-EL-HALAWA R, ZABIN S A. Removal efficiency of Pb, Cd, Cu and Zn from polluted water using dithiocarbamate ligands[J]. *Journal of Taibah University for Science*, 2017, 11(1): 57–65.
- [22] 符云聪, 赵瑰施, 张义, 等. 天然海泡石-二乙基二硫代氨基甲酸钠复合体对土壤中镉的钝化机制[J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(6): 634–638.
- FU Yuncong, ZHAO Guishi, ZHANG Yi, *et al.* The mechanism of sepiolite-diethyldithiocarbamate compound on immobilization of cadmium in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2018, 40(6): 634–638(in Chinese).
- [23] 谢厦, 徐应明, 闫翠侠, 等. 酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对 $\text{Cd}(\text{II})$ 吸附性能[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 293–303.
- XIE Sha, XU Yingming, YAN Cuixia, *et al.* Substructure characteristics of combined acid-base modified sepiolite and its adsorption for $\text{Cd}(\text{II})$ [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 293–303(in Chinese).
- [24] ZHU H, SHEN Y, WANG Q, *et al.* Highly promoted removal of $\text{Hg}(\text{II})$ with magnetic CoFe_2O_4 @ SiO_2 core-shell nanoparticles modified by thiol groups[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(62): 39204–39215.
- [25] OVEISI F, NIKAZAR M, RZAAAGHI M H, *et al.* Effective removal of mercury from aqueous solution using thiol-functionalized magnetic nanoparticles[J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2017, 7: 130–138.
- [26] 李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 等. 纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生[J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1849–1856.
- LI Yujiao, YANG Zhiming, CHEN Yucheng, *et al.* Adsorption, reclaim, and regeneration of Cd by magnetic calcium dihydrogen phosphate nanoparticles[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4): 1849–1856(in Chinese).
- [27] 蒲生彦, 王可心, 马慧, 等. 磁性壳聚糖凝胶微球对水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附性能[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(4): 1364–1370.
- PU Shengyan, WANG Kexin, MA Hui, *et al.* Adsorption properties of magnetic chitosan hydrogel micro-spheres to $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solutions[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(4): 1364–1370(in Chinese).
- [28] REN Y, ABBOOD H A, HE F, *et al.* Magnetic EDTA-modified chitosan/ SiO_2 / Fe_3O_4 adsorbent: preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226: 300–311.
- [29] LALHMUNSIAMA, TIWARI D, LEE S M. Surface-functionalized activated sericite for the simultaneous removal of cadmium and phenol from aqueous solutions: mechanistic insights[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 1414–1423.
- [30] ADEDIRAN G O, TELLA A C, MOHAMMED H A. Adsorption of Pb, Cd, Zn, Cu and Hg ions on formaldehyde and pyridine modified bean husks[J].

(下转第74页)