

硫化铜空心纳米球的融硫修饰及其对水中 Hg^{2+} 的高选择性吸附富集

胡铭华^{#1,2} 田 华^{#1} 贺军辉^{*,1}

(¹ 中国科学院理化技术研究所, 微纳材料与技术研究中心, 功能纳米材料实验室, 北京 100190)

(² 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 通过简单便捷的方法合成出了单质硫改性的 CuS 空心球纳米材料(CuS@S HSs), 并研究了该材料对水中典型重金属污染物 Hg^{2+} 的吸附富集性能及机理。研究表明, 当硫的投料质量比值($w_{\text{S}}/w_{\text{CuS}}$)为 30% 时, CuS@S HSs 对 Hg^{2+} 的吸附量高达 1 207 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 较未负载单质硫时提高了 229%。CuS@S HSs 可以在 15 min 内将水中超过 99% 的 Hg^{2+} 富集分离。最重要的是, 在多种重金属离子(Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+})共存的情况下, CuS@S HSs 对 Hg^{2+} 表现出优异的单一选择吸附性。

关键词: 汞离子; 硫化铜; 硫; 吸附; 富集

中图分类号: O614.24; X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)04-0695-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.068

Sulfur-Infused Modification and Highly Selective Enrichment of Hg^{2+} from Aqueous Solutions of CuS Hollow Nanospheres

HU Ming-Hua^{#1,2} TIAN Hua^{#1} HE Jun-Hui^{*,1}

(¹Functional Nanomaterials Laboratory, Center for Micro/Nanomaterials and Technology,

Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Sulfur-infused CuS hollow nanospheres (denoted as CuS@S HSs) were synthesized through a facile sublimation method. Compared to pure CuS hollow nanospheres, the sulfur-infused CuS nanospheres exhibited better enrichment performance toward Hg^{2+} , one of the most toxic heavy metal pollutants in the aquatic environment. Under an optimal sulfur mass loading of $w_{\text{S}}/w_{\text{CuS}}=30\%$, CuS@S HSs exhibited a super mercury adsorption capacity of 1 207 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 229% higher than that without sulfur-infusion. Additionally, CuS@S HSs demonstrated highly rapid removal of Hg^{2+} , over 99% of Hg^{2+} could be captured just within 3 min. Besides, CuS@S HSs captured Hg^{2+} selectively among other toxic heavy metal ions such as Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , and Cr^{3+} .

Keywords: mercury ion; copper sulfide; sulfur; adsorption; enrichment

0 引 言

作为毒性极强且污染较为严重的重金属污染物之一, 汞离子(Hg^{2+})具有生物不可降解性和生物累积

性^[1]。它可使生物体内的酶失活, 即使极少量的汞也可能通过食物链和饮用水在人体内长期累积, 危害极大^[2]。因此, 检测及处理水体中的 Hg^{2+} 变得非常重要。

收稿日期: 2019-10-25。收修改稿日期: 2020-01-08。

国家重点研发计划项目(No.2017YFA0207102)、国家自然科学基金资助项目(No.91963104, 21571182, 21271177)、北京市高等学校高水平人才交叉培养“实培计划”和中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室资助。

[#] 共同第一作者。

*通信联系人。E-mail: jhhe@mail.ipc.ac.cn

近年来,随着环保意识的增强和纳米技术的发展,涌现出若干重金属离子吸附富集材料,如多孔碳基材料^[3-4]、多孔硅基材料^[5-6]、金属化合物^[7]、石墨烯基材料^[8]、壳聚糖基材料^[9]等,以及近年来发展起来的 MOFs^[10](metal organic frameworks)、COFs^[11](covalent organic frameworks)等新型纳米富集材料。为了获得性能优异的纳米吸附材料,研究者们常常需要对纳米材料结构进行理性设计,如改进纳米材料的三维孔道结构^[8]、二维层间结构^[12]、表面功能团修饰^[13]等。其中,通过对纳米材料修饰含硫功能基团以提高材料对汞的吸附性能的方法所获得的材料具有优异的吸附性能,因而特别引人注目。根据 Soft-Soft 理论^[14], Hg^{2+} 与巯基、磺酸基等含硫官能团之间存在很强的亲和力,赋予了含硫官能团材料优异的吸附性能^[15]。尽管以往文献报道了许多种含硫材料,但大多存在含硫量低、吸附位点利用率低、吸附选择性差等缺点。近几年,研究者们尝试用 MoS_2 ^[16]、 FeS ^[17]等金属硫化物作为汞吸附材料。虽然这些材料表现出较高的吸附量,但对 Hg^{2+} 的特异选择性较差,常常对 Hg^{2+} 表现出高吸附效率的同时,对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子也有较高的吸附性能。例如, FeS 纳米颗粒在 1 h 内同时吸附富集 95% 的 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Ca^{2+} 离子,无法达到单一吸附富集重金属离子的目的^[18]。具有高比表面积的 MOFs、COFs 等新兴多孔纳米材料虽然具有优异的吸附能力,但是吸附速率慢和选择性差等问题仍待解决^[19]。对重金属离子的吸附选择性直接影响基于吸附富集纳米材料的检测体系的实际应用,也限制了这些纳米材料在重金属污染物分类处理和高效回收利用中的应用。近期,我们课题组报道了一种 CuS 空心纳米球^[20],该材料能够在 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 等 8 种金属离子共存条件下,高选择性地识别并快速、有效地富集水中的 Hg^{2+} ,富集率达 99.9%,实现了 Hg^{2+} 的单一选择性吸附富集。

单质硫负载法因具有毒性较小、负载方法简单、负载量容易控制、较易实现工业化生产等优点,已在气相汞污染治理领域得到广泛的研究和应用。然而,目前关于负载单质硫纳米材料应用于水体中汞的富集与去除的研究报道还鲜有见到。由于水溶液中汞的形态、离子强度以及共存物质的影响,单质硫改性材料对水溶液中汞的吸附性能及吸附机理应与气相条件下存在很大的差异。因此无论对于水体中 Hg^{2+} 的监控和治理,或者对于水体中 Hg^{2+} 的吸附富集机

理的研究,开发一种合成方法简单便捷、成本低廉且具有快速高效吸附性能的新型单质硫负载材料并研究其吸附性能和机理,具有重要的研究意义和应用前景。

我们采用了简单的融硫法制备了一种新型硫改性硫化铜(CuS@S HSs)纳米材料,考察了其在水中 Hg^{2+} 的吸附动力学、吸附效率和吸附选择性,并探讨了 CuS@S HSs 吸附富集 Hg^{2+} 的机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂:聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)、氯化铜(99%, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、水合肼(50%, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硫化钠(99%, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)和升华硫(S)等试剂均为分析纯,实验所用水为超纯水。

实验仪器:Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154 \text{ nm}$,电流为 40 mA,电压为 40 kV,扫描速度为 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围 $2\theta=5^\circ \sim 70^\circ$)。JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM,加速电压为 200 kV)。Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM,加速电压为 5.0 kV)。Varian 710 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。Plasma Quad 3 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(单色化 $\text{Al } K\alpha$ 射线, $h\nu=1486.7 \text{ eV}$,阳极 225 W,电压 15 kV,所有峰位用 C1s 峰位 284.8 eV 校准)。

1.2 硫改性硫化铜空心纳米球(CuS@S HSs)的制备

首先,将 12.4 g 聚乙烯吡咯烷酮溶于 1.25 L 去离子水中,搅拌至全部溶解后,依次加入 5 mL 氯化铜水溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、1.25 L 氢氧化钠水溶液($\text{pH}=10.0$)和 320 μL 水合肼。混合溶液在室温下搅拌 10 min 后,再加入 320 μL $320 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的硫化钠水溶液,继续搅拌 2 h。反应完成后,将反应溶液离心分离,并用去离子水和乙醇各洗涤 3 次,60 $^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h,即得到硫化铜空心纳米球(CuS HSs)。

将所得的 CuS HSs 与单质硫以不同质量比例(w_s/w_{CuS})混合,研磨均匀,置于带盖的坩埚中。然后将坩埚放入反应釜中,于 155 $^\circ\text{C}$ 下进行融硫反应。反应一定时间后(5~20 h),即得到不同硫负载量的硫改性硫化铜空心纳米球(CuS@S HSs)。

1.3 吸附试验

1.3.1 吸附动力学实验

将 10 mg 制得的 CuS@S HSs 分散于 100 mL 含 Hg^{2+} 水溶液中,用 HNO_3 溶液或 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值至 7。反应体系中 Hg^{2+} 的浓度约 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。磁力搅拌吸附富集一定时间后,取一定量的反应液经 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,将吸附有 Hg^{2+} 的吸附剂与水体分离。滤液经 ICP 或 ICP-MS 法分析检测其中残留的 Hg^{2+} 浓度。 Hg^{2+} 的吸附富集率由公式(1)计算得出:

$$\text{Removal rate} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_0 和 C_t 分别为在吸附过程中水中的 Hg^{2+} 初始浓度和反应时间为 t 时的残留浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

1.3.2 等温吸附实验

室温(25°C)下,将 5 mg 制备得到的 CuS HSs 或 CuS@S HSs 分散于 50 mL 含有不同浓度 Hg^{2+} 的水溶液中,用 HNO_3 溶液(5%(w/w))或 NaOH 溶液(5%(w/w)) 调节反应体系的 pH 值至 7。搅拌吸附富集 30 min 后,取一定量的反应液经 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,将吸附有 Hg^{2+} 的吸附剂与水体分离。滤液经 ICP 或 ICP-MS 法分析检测其中残留的 Hg^{2+} 浓度。 Hg^{2+} 的吸附量 Q_e 由公式(2)计算得出:

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (2)$$

式中 C_0 和 C_e 分别为在吸附过程中水中的 Hg^{2+} 初始浓度和吸附平衡时的残留浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。 m 为所投入吸附剂的质量(g), V 为所吸附溶液的体积(L)。

采用 Langmuir 等温模型来拟合吸附实验数据,表达式^[21]如下:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max} C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (3)$$

式中, Q_e 为吸附反应达到平衡时吸附剂的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $Q_{\max}$ 为吸附剂达到吸附饱和时的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L 为 Langmuir 方程吸附平衡常数。

1.3.3 选择性吸附实验

室温(25°C)下,将 10 mg 在融硫时间为 20 h 和 $w_{\text{S}}/w_{\text{CuS}}=30\%$ 时制得的 CuS@S HSs 加入 100 mL 含有 Na^+ 、 K^+ 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 共 8 种金属离子的水溶液中,用 HNO_3 溶液(5%(w/w))或 NaOH 溶液(5%(w/w))调节溶液 pH 值至 7。各金属离子初始浓度分别为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。搅拌吸附富集 30 min 后,取一定量的反应液经 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤。滤液经 ICP 或 ICP-MS 法分析检测其中残留的金属离子浓度,进而得到不同金属离子的吸附富集率。

2 结果与讨论

2.1 产物的形貌和结构表征

图 1 为 CuS HSs 和 CuS@S HSs 的 SEM 和 TEM 图。由图 1(a,c)可以看出,通过溶液法制备得到的 CuS HSs 由相互分离的空心球纳米粒子组成,直径分布在 250~300 nm 之间,壁厚约为 30 nm。经过融硫处理后,如图 1(b,d)所示, CuS@S HSs 保留有 CuS HSs 的空腔结构,表面较 CuS HSs 更为粗糙,纳米球

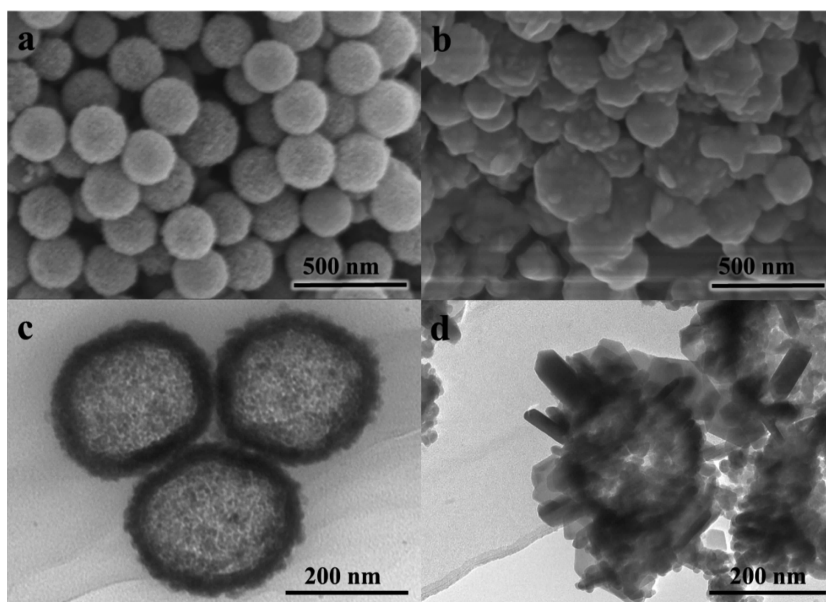


图 1 CuS HSs (a, c) 及 CuS@S HSs (b, d) 的 SEM 图及 TEM 图

Fig.1 SEM and TEM images of CuS HSs (a, c) and CuS@S HSs (b, d)

直径增加到 300~350 nm 之间。由此初步说明硫经过熔融过程成功地负载到 CuS HSs 表面,形成了硫包覆 CuS 空心纳米球的结构。

图 2 是负载单质硫前后样品的 XRD 图。负载单质硫之前,CuS HSs 出现的所有衍射峰 (31.78° 、 41.94° 、 29.28° 和 32.85°) 都与 CuS 的标准卡片(PDF No.65-3561)一致,没有发现其他杂峰,说明制得的空心球纳米材料是由单一的 CuS 构成。经过融硫处理后,CuS@S HSs 不仅表现出了 CuS 晶体的特征衍射峰,还在 23.08° 和 27.78° 处出现了很强的单质硫的衍射峰,与 S 的标准卡片 PDF No.08-0247 一致。

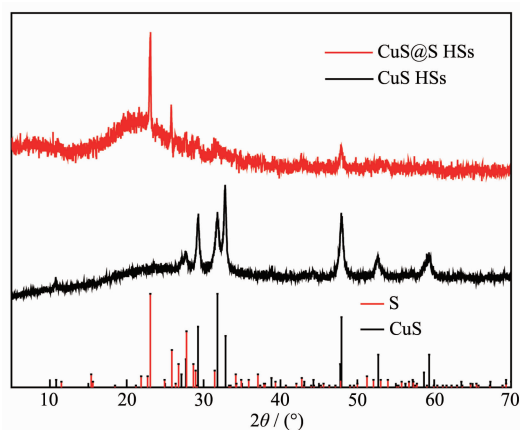


图 2 CuS HSs 和 CuS@S HSs 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of CuS HSs and CuS@S HSs

为了进一步证明负载后样品中单质硫的存在及确认样品中单质硫的负载量,我们对 CuS@S HSs(融硫时间为 20 h, $w_s/w_{CuS}=30\%$)进行了热重分析(TGA),如图 3 所示。对于 CuS HSs 样品,在 250°C 之前的失重是由吸附的水分、前驱物残留物等物质的去除造成,在 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 之间的失重为 CuS 被氧化并释放出 SO_2 的过程。当负载单质硫以后,在 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 之间可以明显地看到单质硫挥发引起的失重。计算可

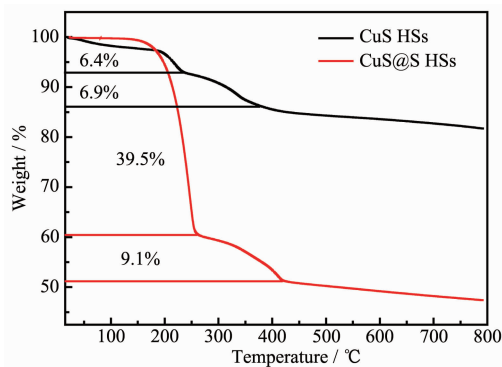


图 3 CuS HSs 和 CuS@S HSs 的 TGA 曲线

Fig.3 TGA curves of CuS HSs and CuS@S HSs

知单质硫在 CuS@S HSs 样品中的负载量约 33% (w/w)。

为了考察单质硫的负载对样品元素价态的影响,我们对所制得的样品进行了 X 射线光电子能谱分析。图 4 为融硫前后 CuS@S HSs 中 $\text{S}2p$ 的 XPS 谱图,其中 162.5 和 161.4 eV 处的峰为 CuS 中 $\text{S}2p$ 轨道的吸收峰^[22]。单质硫在常温下以固态八元环的形式(S_8)存在,在升温至 159°C 时,随着单质硫不断融化,八元环逐渐裂解形成链状单质硫^[23],并附着在 CuS 空心球的表面及缝隙。融硫后,在 163 eV 处出现一个较宽的吸收峰,这应归属于负载在 CuS 表面的单质硫^[24]。168.7 eV 处的吸收峰归属于 SO_x^{2-} ^[25-26],说明在合成 CuS@S HSs 过程中部分单质硫被氧化。值得一提的是,由于在 XPS 分析测试过程中超高的真空度会使得单质硫升华,此处单质硫的吸附峰的峰面积并不能用于计算样品中单质硫的含量^[27]。

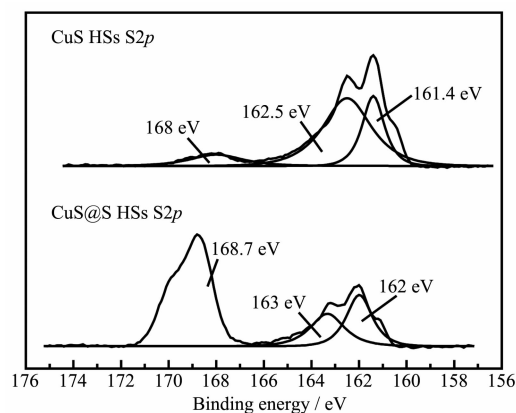


图 4 CuS HSs 和 CuS@S HSs 的 $\text{S}2p$ 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of $\text{S}2p$ for CuS HSs and CuS@S HSs

2.2 CuS@S HSs 对 Hg^{2+} 的吸附性能及融硫条件的影响

2.2.1 单质硫负载对 Hg^{2+} 吸附性能的影响

图 5 比较了单质硫、CuS HSs 及 CuS@S HSs 对 Hg^{2+} 的等温吸附曲线。其中,单质硫对 Hg^{2+} 没有明显的吸附性能。而在相似反应条件下,随着 Hg^{2+} 吸附平衡浓度的增加,CuS HSs 和 CuS@S HSs 对 Hg^{2+} 的吸附量均先快速增加,然后趋于稳定。CuS@S HSs 对 Hg^{2+} 的吸附量明显优于 CuS HSs,说明融硫以后,样品对 Hg^{2+} 的吸附量得到大大提高,最大吸附量从 $527 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $1207 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。另外,通过 Langmuir 等温模型计算得知,对应于 CuS HSs 和 CuS@S HSs 的拟合相关性系数 R^2 分别为 0.999 9 和 0.993 9,表明融硫前后样品对 Hg^{2+} 的吸附热力学规律均符合

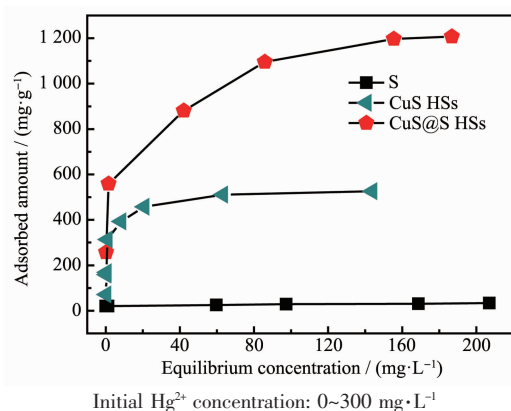


图5 单质硫、CuS HSs 及 CuS@S HSs 的 Hg^{2+} 等温吸附曲线

Fig.5 Hg^{2+} adsorption isotherms of S, CuS HSs and CuS@S HSs

Langmuir 模型, 吸附模式倾向于空隙或表面吸附, 并且是均匀的单层吸附。

在融硫法负载单质硫的过程中, 融硫时间以及 w_s/w_{CuS} 均可能影响最终的单质硫负载量, 进而影响所得材料对 Hg^{2+} 的吸附性能。因此, 我们进一步探究了融硫时间以及 w_s/w_{CuS} 对所得材料吸附性能的影响, 进而确定最佳的融硫条件。

2.2.2 融硫时间对样品吸附性能的影响

控制 w_s/w_{CuS} 为 20%(w/w), 调节融硫时间分别为 5、10、20 和 30 h, 得到 CuS@S HSs-5 h、CuS@S HSs-10 h、CuS@S HSs-20 h、CuS@S HSs-30 h 系列样品。通过考察这些样品对 Hg^{2+} 的等温吸附曲线, 我们获得了不同融硫时间下得到的样品对 Hg^{2+} 的最大吸附量, 如图 6 所示。其中, 未融硫时对应的样品为未负载单质硫的 CuS HSs 样品。实验结果显示, 无论融

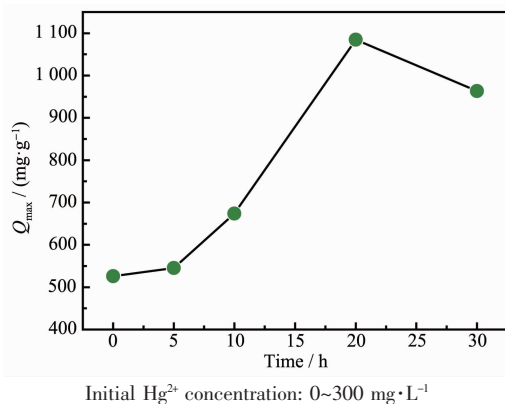


图6 不同融硫时间对 CuS@S HSs 的 Hg^{2+} 最大吸附量的影响

Fig.6 Effect of melting time on the maximum Hg^{2+} adsorption capacity of CuS@S HSs

硫时间长短, 负载单质硫之后的样品对 Hg^{2+} 的最大吸附量都高于未负载单质硫的 CuS HSs。其中, 当融硫时间为 20 h 时, 样品表现出最佳的吸附性能, 对 Hg^{2+} 的最大吸附量可达 $1\,085\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

根据 Soft-Soft 理论, Hg^{2+} 与 CuS 的 S 之间存在着很强的亲和力^[14,20]。因此, 材料中含有的且能够接触到的含硫位点越多, 材料对 Hg^{2+} 的吸附性能越好。由 XPS 分析结果可知, 融硫过程中, 反应温度的升高使单质硫的八元环结构打开, 并形成了链状多硫化物, 这些链状多硫化物的负载增加了 Hg^{2+} 的吸附位点, 从而增强了样品的吸附性能。随着融硫时间增加, 更多的环状单质硫向链状的单质硫转化, CuS HSs 的表面附着的链状硫也逐渐增加。因此 CuS@S HSs 对 Hg^{2+} 的最大吸附量随着融硫时间的增加而增大。但是, 由于融硫过程中单质硫呈液态, 过长的融硫时间可能导致原本已经包覆在硫化铜空心球表面的单质硫流失。所以当融硫时间进一步从 20 h 增加到 30 h 时, 产物的最大吸附量反而有所下降。因此, 我们认为 20 h 为融硫反应的最佳时间。

2.2.3 单质硫的原始投料量对样品吸附性能的影响

选定融硫时间为 20 h。调控 w_s/w_{CuS} 分别为 10%、20%、30%、40%、50%、60%, 即得到 CuS@S HSs-10%、CuS@S HSs-20%、CuS@S HSs-30%、CuS@S HSs-40%、CuS@S HSs-50%、CuS@S HSs-60% 等一系列样品。通过考察这些样品对 Hg^{2+} 的等温吸附曲线, 我们获得了不同单质硫负载量样品对 Hg^{2+} 的最大吸附量(图 7)。CuS HSs、CuS@S HSs-10%、CuS@S HSs-20%、CuS@S HSs-30%、CuS@S HSs-40%、CuS@S HSs-50%、CuS@S HSs-60% 对 Hg^{2+} 的最大吸附量分别为 527、1 097、1 143、1 207、746、736、659 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

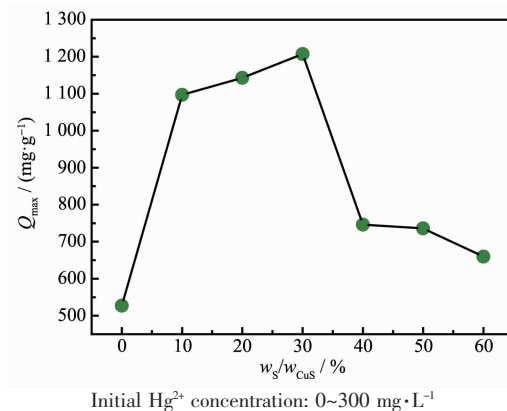


图7 w_s/w_{CuS} 对 CuS@S HSs 的 Hg^{2+} 最大吸附量的影响

Fig.7 Effect of w_s/w_{CuS} on the maximum Hg^{2+} adsorption capacity of CuS@S HSs

由此进一步证明,单质硫的负载可以大大提高样品对 Hg^{2+} 的吸附性能。随着单质硫投料比的不断增加,所得到的材料对 Hg^{2+} 的吸附量也随之增加。然而当 $w_{\text{S}}/w_{\text{CuS}} > 30\%$ 后,投料比的进一步增大使得材料的吸附量逐渐降低。这归因于 $\text{CuS}@S$ HSs 对 Hg^{2+} 的吸附,不仅归功于 CuS 空心纳米球外部负载的单质硫,还归功于 CuS 本身。由图 5 可知, CuS HSs 本身具有良好的吸附性能。当 $w_{\text{S}}/w_{\text{CuS}}$ 过大时, CuS HSs 外层包裹的硫过厚,以至于溶液中的 Hg^{2+} 很难扩散至 $\text{CuS}@S$ HSs 内部,不仅降低了负载的单质硫的利用

率,也大大减少了 CuS 纳米球的吸附位点,从而导致材料的吸附量下降。综上所述,当融硫时间为 20 h, $w_{\text{S}}/w_{\text{CuS}} = 30\%$ 时,单质硫负载的硫化铜空心纳米球具有最佳的吸附性能,最大吸附量可达 $1\,207\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,较未负载单质硫时提高了 229%。表 1 列出了近期报道的含硫纳米材料对水中 Hg^{2+} 的吸附量和选择性。由表可知,相对其他介孔碳、石墨烯等含硫纳米材料以及近年来发展起来的 MoS_2 纳米材料, $\text{CuS}@S$ HSs 表现出优异的吸附速率、单一选择性和吸附能力。

表 1 不同纳米材料对水中汞离子的吸附量和选择性

Table 1 Adsorption capacity and selectivity of various nanomaterials toward Hg^{2+} in aqueous solution

Material	t^a / h	Selectivity / %			Q_m^b / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Reference
		Hg^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}		
Sulfur-modified ordered mesoporous carbon	24	—	—	—	476	[28]
MoS_4^{2-} intercalated layered double hydroxide	24	≥ 99.7	≥ 99.7	—	452	[29]
2-aminoethanethiol-grafted porous organic polymer	1	100	100	—	232	[30]
FeS	24	~ 100	~ 100	~ 100	313	[31]
Layered double hydroxide with nitrogen and sulfur co-decorated carbon dots	1	99.9	80.2	6.6	625	[32]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoS}_2$	1/30	99.9	46	0	526	[33]
Thioether-crown-rich calix[4]arene porous polymer	1	~ 100	—	—	1 686	[34]
Thiol-functionalized graphene oxide/ Fe-Mn	72	80.8	82.6	~ 20	233	[35]
$\text{CuS}@S$ HSs	0.5	~ 100	0.25	0.57	1 207	This work

^a t stands for the time of approaching equilibrium; ^b Q_m stands for the adsorption capacity.

2.3 动力学吸附试验

我们选用最佳合成条件(融硫时间为 20 h, $w_{\text{S}}/w_{\text{CuS}} = 30\%$) 下制得的样品为吸附剂,研究了 Hg^{2+} 在 $\text{CuS}@S$ HSs 上的吸附动力学规律。图 8 表明 $\text{CuS}@S$ HSs 对 Hg^{2+} 表现出较快的吸附速率。随着吸附时

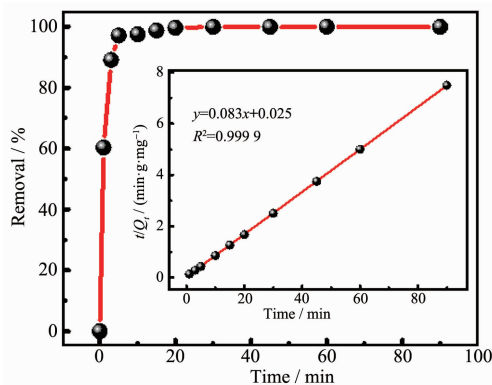
间的增加,水中 Hg^{2+} 的吸附富集率快速增加,15 min 内富集率可达 99%。当反应 30 min 后 Hg^{2+} 在 $\text{CuS}@S$ HSs 上达到吸附平衡。根据吸附曲线得到的动力学拟合结果可知, $\text{CuS}@S$ HSs 对 Hg^{2+} 的吸附符合准二阶动力学模型^[36](式(4)),相关系数高达 0.999 9。

$$\frac{\tau}{Q_t} = \frac{\tau}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (4)$$

式中, t 代表吸附时间(min), Q_t 和 Q_e 分别代表 t 时刻和平衡时刻 $\text{CuS}@S$ HSs 对 Hg^{2+} 的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。 k_2 表示准二级吸附速率常数($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)。

2.4 选择性吸附试验

实际水环境中常常同时存在多种金属/重金属离子。由于竞争吸附的原因,这些金属离子往往干扰并大大降低目标污染物的吸附富集效率。因此有必要探究在多种离子共存环境下,吸附材料对目标污染物的特异选择性。因此,我们选择了水体中常见的 Na^+ 、 K^+ 等常规金属离子,和 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子作为干扰和竞争离子,考察了 $\text{CuS}@S$



Initial Hg^{2+} concentration of 10 mg L^{-1} ; Inset shows the pseudo-second-order kinetic plot for the adsorption

图 8 $\text{CuS}@S$ HSs 吸附 Hg^{2+} 的动力学曲线

Fig.8 Hg^{2+} adsorption kinetics of $\text{CuS}@S$ HSs

HSs 纳米材料在复杂体系中对 Hg^{2+} 的吸附选择性。如图 9 所示,在多种金属离子共存的情况下,CuS@S HSs 对 Hg^{2+} 展现出与仅含 Hg^{2+} 溶液相似的高效吸附效果,15 min 内就可将 99% 的 Hg^{2+} 吸附富集。同时,即使在长达 90 min 的吸附时间内,CuS@S HSs 对其他金属离子均没有明显的吸附,吸附富集率均在 5% 以内。这一结果充分说明,CuS@S HSs 对 Hg^{2+} 拥有优异的单一吸附选择性。

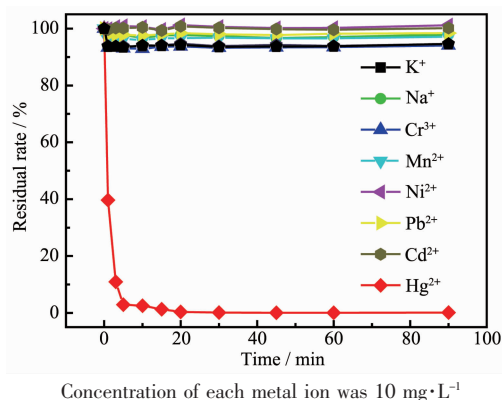


图9 CuS@S HSs 对 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 K^{+} 和 Na^{+} 的吸附选择性

Fig.9 Adsorption selectivity of CuS@S HSs toward Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , K^{+} and Na^{+}

根据 Soft-Soft 理论,硫化物中的硫元素对 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子具有很强的亲和力,这使得硫化物可以将 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子与 Na^{+} 、 K^{+} 等硬酸离子区分开来。但我们的实验结果显示,CuS@S HSs 不仅对 Hg^{2+} 展现出高效的吸附性能,还可以很好地将 Hg^{2+} 与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子区分开来,对 Hg^{2+} 呈现出优异的单一吸附选择性。这与我们之前报道的 CuS HSs 的单一选择性吸附富集性能一致^[20]。因此,在 CuS@S HSs 吸附 Hg^{2+} 的过程中,除了遵循 Soft-Soft 理论,还遵循溶度积(K_{sp})的规律。根据相关数据可知^[20],常温下,CuS 的 K_{sp} 高于 HgS 但低于其他金属硫化物(如 CdS 、 PbS 、 NiS 和 MnS 等)。这使得在 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等多种金属离子共存的情况下,CuS 仅与水中 Hg^{2+} 离子发生置换反应,生成 HgS 沉淀。

3 结 论

我们通过简单便捷的融硫法,将单质硫负载到 CuS 空心纳米球表面。这种单质硫负载的 CuS 空心纳米球对水中的 Hg^{2+} 表现出快速、高效的吸附富集性能,15 min 内可以将水中超过 99% 的 Hg^{2+} 富集分

离。研究显示,硫的加入大大提高了 CuS 空心纳米球对 Hg^{2+} 的吸附性能,使其最大吸附量较未负载硫时提高了 229%,达 $1\,207\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这种单质硫负载的 CuS 空心纳米球同时保留了 CuS 空心纳米球对 Hg^{2+} 的单一选择性吸附富集,可将 Hg^{2+} 与 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 等多种金属离子有效分离。这说明,无论对于水体中 Hg^{2+} 的快速富集分离,还是对于 Hg^{2+} 的定性定量检测,单质硫负载的 CuS 空心纳米球都展现出良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Yu J G, Yue B Y, Wu X W, et al. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2016**,**23**(6):5056-5076
- [2] Kim K H, Kabir E, Jahan S A. *J. Hazard. Mater.*, **2016**,**306**: 376-385
- [3] Liu W J, Feng X D, Fryxell G E, et al. *Adv. Mater.*, **1998**,**10** (2):161-165
- [4] Huang L J, He M, Chen B B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(3):2550-2559
- [5] Jin S Y, Park B C, Ham W S, et al. *Colloids Surf. A*, **2017**, **531**:133-140
- [6] JIN Cui-Xin(靳翠鑫), DU Yu-Cheng(杜玉成), WU Jun-Shu (吴俊书), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(4):621-628
- [7] Zhao H T, Mu X L, Yang G, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**420**: 439-445
- [8] Lu J R, Wu X N, Li Y, et al. *Nanomaterials*, **2019**,**9**(3):314
- [9] Zhang D, Wang L, Zeng H H, et al. *Chem. Eng. J.*, **2019**, **363**:192-202
- [10] Mon M, Qu X N, Ferrando-Soria J, et al. *J Mater. Chem. A*, **2017**,**5**(38):20120-20125
- [11] Huang N, Zhai L P, Xu H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**(6):2428-2434
- [12] Qiu J L, Liu F Q, Cheng S, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**,**6**(1):447-456
- [13] Rong L D, Zhu Z M, Wang B J, et al. *Cellulose*, **2018**,**25**(5): 3025-3035
- [14] Tracey M P, Koide K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**,**53**(38): 14565-14570
- [15] Li H B, Dong X L, da Silva E B, et al. *Chemosphere*, **2017**, **178**:466-478
- [16] Zhao H T, Mu X L, Zheng C H, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2019**,**366**:240-249
- [17] Sun Y, Lv D, Zhou J S, et al. *Chemosphere*, **2017**,**185**:452-461

- [18]Sun Y, Liu Y L, Lou Z M, et al. *Chem. Eng. J.*, **2018**,**344**: 616-624
- [19]Shen J, Ren C C, Zeng H Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**,**139** (15):5387-5396
- [20]Hu M H, Tian H, He J J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, **11**(21):19200-19206
- [21]Nouri R, Tahmasebi E, Morsali A. *Mater. Chem. Phys.*, **2017**,**198**:310-316
- [22]Freda C, Baker D R, Scarlato P. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2005**,**69**(21):5061-5069
- [23]Zhang K, Zhao Q, Tao Z L, et al. *Nano Res.*, **2013**,**6**(1):38-46
- [24]Hampton M A, Plackowski C, Nguyen A V. *Langmuir*, **2011**, **27**(7):4190-4201
- [25]Lu X G, Guo Y T. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2019**,**26** (13):12776-12787
- [26]Ting Y, Chen C, Chng B L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2018**,**354**: 116-124
- [27]Xiao L F, Cao Y L, Xiao J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1** (33):9517-9526
- [28]YIN Jun(殷俊), CHEN Guang-Hui(陈光辉), CUI Hao(崔皓), et al. *Chin. J. Environ. Eng.*(环境工程学报), **2009**,**3**:2148-2152
- [29]Ma L J, Wang Q, Islam S M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(8):2858-2866
- [30]Ravi S, Puthiaraj P, Row K H, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**,**56**(36):10174-10182
- [31]Sun Y, Lou Z M, Yu J B, et al. *Chem. Eng. J.*, **2017**,**323**: 483-491
- [32]Asiabi H, Yamini Y, Shamsayei M, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2018**,**357**:217-225
- [33]Tian H, He J J, Hu M H. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**,**551**: 251-260
- [34]Shetty D, Boutros S, Eskhan A, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**,**11**(13):12898-12903
- [35]Huang Y, Gong Y Y, Tang J C, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2019**,**366**:130-139
- [36]Liu L L, Ding L, Wu X, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, **55**(24):6845-6853