

李鸿鹄,鲁华英,彭喜燕,等.氢化石墨炔对甲基汞的去除性能及机制研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):198-207.

Li H H, Lu H Y, Peng X Y, et al. Study on the performance and mechanism of methylmercury removal by hydrogen substituted graphdiyne [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):198-207.

氢化石墨炔对甲基汞的去除性能及机制研究

李鸿鹄^{1,4*},鲁华英²,彭喜燕^{1,4},沈振华³,安淼^{1,4},揭翠^{1,4},杨娇羽^{1,4} (1.中南财经政法大学信息工程学院,湖北武汉 430073; 2.湖北省生态环境厅宜昌生态环境监测中心,湖北宜昌 443000; 3.宜昌市三峡库区生态环境监测站,湖北宜昌 443000; 4.中南财经政法大学环境与健康研究中心,湖北武汉 430073)

摘要:以三乙炔基苯为前驱体通过原位交叉偶联反应合成了氢化石墨炔(HsGDY),对比研究了新型 sp 杂化碳材料 HsGDY 与代表性传统 sp² 杂化碳材料石墨烯(GE)的 CH₃Hg⁺ 吸附性能,探究了溶液 pH 值、投加量、离子强度、共存 Hg²⁺ 等条件对 HsGDY 的 CH₃Hg⁺ 吸附性能的影响规律,揭示了 HsGDY 对 CH₃Hg⁺ 的吸附脱除机制.HsGDY 对 CH₃Hg⁺ 具有优良的吸附去除能力,明显优于 GE.当 HsGDY 投加量为 30mg,溶液 pH=7,1.25 μg/L CH₃Hg⁺ 浓度条件下,HsGDY 对 CH₃Hg⁺ 的最终去除效率可以接近 100%.由于竞争吸附,离子强度增加,pH 降低及共存 Hg²⁺ 会一定程度上抑制 HsGDY 对 CH₃Hg⁺ 的吸附.HsGDY 具有良好的再生及重复利用性能,经过 5 次再生其 CH₃Hg⁺ 吸附去除效率仍可达到 80%以上.结合拉曼光谱(Raman)、红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征方法以及密度泛函理论(DFT)计算,深入研究了 HsGDY 对 CH₃Hg⁺ 的吸附脱除机制.结果表明,HsGDY 对 CH₃Hg⁺ 的吸附为表面化学吸附,主要源自其炔键官能团与 CH₃Hg⁺ 间的相互作用.

关键词: 氢化石墨炔; 甲基汞; sp 杂化碳; 炔键

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0198-10

Study on the performance and mechanism of methylmercury removal by hydrogen substituted graphdiyne. LI Hong-hu^{1,4*}, LU Hua-ying², PENG Xi-yan^{1,4}, SHEN Zhen-hua³, AN Miao^{1,4}, JIE Cui^{1,4}, YANG Jiao-yu^{1,4} (1.School of Information Engineering, Zhongnan University of Economics and Law,Wuhan 430073, China; 2.Yichang Ecological Environment Monitoring Center of Hubei Provincial Department of Ecological Environment, Yichang 443000, China; 3.Yichang Three Gorges Reservoir Ecological Environment Monitoring Station, Yichang 443000, China; 4.Research Center for Environment and Health, Zhongnan University of Economics and Law, Wuhan 430073, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 198~207

Abstract: Hydrogen substituted graphdiyne (HsGDY) was synthesized through an in-situ cross-coupling reaction with triethynylbenzene as a precursor. The CH₃Hg⁺ adsorption performance of the novel sp-hybridized carbon material HsGDY was studied in comparison with traditional sp²-hybridized carbon material graphene (GE). This work showed that HsGDY had an excellent adsorption performance for CH₃Hg⁺, which was significantly better than GE. When the CH₃Hg⁺ concentration was 1.25 μg/L and solution pH was 7, the final removal efficiency of HsGDY with 30 mg dosage for CH₃Hg⁺ could reach nearly 100%. An increase in ion strength, a decrease in pH and the presence of Hg²⁺ would to some extent inhibit the adsorption of CH₃Hg⁺ on HsGDY due to the competitive adsorption effect. HsGDY had good regeneration performance. After 5 regeneration cycles, its CH₃Hg⁺ removal efficiency was still above 80%. By characterization methods such as Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and density functional theory (DFT) calculations, the adsorption mechanism of CH₃Hg⁺ onto HsGDY was thoroughly studied. The results indicated that CH₃Hg⁺ was chemically adsorbed on the HsGDY surface, mainly due to the interaction between the acetylenic functional group and CH₃Hg⁺.

Key words: hydrogen substituted graphdiyne; methylmercury; sp-hybridized carbon; acetylene bond

汞(Hg)是一种全球性污染物,主要通过燃煤发电、有色金属冶炼、水泥生产、垃圾焚烧、化工生产等人类工业活动排放进入自然环境.Hg 具有高毒性、生物积累性、长距离迁移性等特点,其对生态系统和人体健康造成重要影响,引起社会的广泛关注^[1].Hg 的毒性强度取决于其存在的化学形态,其中甲基汞(CH₃Hg⁺)相比元素汞(Hg⁰)、无机氧化态汞

(Hg²⁺)具有更强毒性.人体暴露甲基汞会引起心血管系统、神经系统等系列疾病^[2-3].日本曾经发生的水俣病是历史上著名的甲基汞污染事件,其造成了数

收稿日期: 2024-05-14

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52100134);中南财经政法大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2722024EJ024);中国博士后科学基金资助面上项目(2022M721284)

* 责任作者,副教授, lhhsam@outlook.com

千当地居民的中毒乃至死亡.通过微生物的甲基化作用,水体环境中的无机汞如 Hg^{2+} 等会被转化为 CH_3Hg^{+} ^[4-5].由于 $-\text{CH}_3$ 基团的存在, CH_3Hg^{+} 具有较强的亲脂性,很容易被动物体吸收并在组织和脏器中不断积累.因此, CH_3Hg^{+} 具有生物积累性,通过食物链能够在鱼类等水产品中不断富集,最终对人体健康造成严重危害^[6].世界卫生组织(WHO)建议每周 CH_3Hg^{+} 摄入量应低 $1.6\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重,以减轻甲基汞暴露风险^[3,7].我国的《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)对 CH_3Hg^{+} 浓度限制为 $1\times 10^{-6}\text{mg}/\text{L}$.因此,寻求能够有效去除污染水体中痕量甲基汞的技术方法,对后《水俣公约》时代的汞污染治理、生态环境与人类健康保护具有重要意义.

吸附法由于成本相对较低、操作简易、技术成熟,有望实现对污染水体中 CH_3Hg^{+} 的有效脱除,具有较强应用前景,受到研究者青睐.由于其多孔结构、高比表面积、化学稳定性以及环境友好性,碳材料是一种具有应用前景的 CH_3Hg^{+} 吸附剂.然而,传统碳材料如活性炭等表面暴露活性位点数量有限,其与 CH_3Hg^{+} 的界面结合能力较弱,难以实现对 CH_3Hg^{+} 的有效捕集.优化吸附材料孔隙通道、调节吸附材料表面性质、增加吸附材料活性位点,从而改善吸附材料亲和 CH_3Hg^{+} 性能、促进吸附传质过程是提高 CH_3Hg^{+} 吸附脱除效率的重要途径.当前,引入硫等具有高 CH_3Hg^{+} 亲和力的配体组分是强化碳材料 CH_3Hg^{+} 捕获能力的常见策略.例如,巯基($-\text{SH}$)对 CH_3Hg^{+} 具有较强的络合能力($\lg K_1=16.50$)^[8-9].相关研究表明巯基功能化氧化石墨烯和巯基掺杂生物炭均具有较好的 CH_3Hg^{+} 吸附性能^[8,10].巯基改性可以增加表面官能团数量,并在碳材料中引入负电荷,改变其物理化学特性,从而增强对带正电污染物如 CH_3Hg^{+} 的静电吸附作用^[2,11].然而,改性碳材料实际应用于甲基汞去除依然面临着急需解决的问题.首先,硫等改性方式,提升了吸附剂 CH_3Hg^{+} 脱除性能,但致使成本增加.其次,吸附剂多次使用和再生过程中,配体组分流失可能会造成吸附剂性能下降以及二次污染问题.因此,迫切需要开发一种更加高效、再生性能优异、相对环境友好的碳基 CH_3Hg^{+} 吸附剂.

以往研究表明,通过炔基($\text{C}\equiv\text{C}$)和金属离子(M^{n+})之间的软碱-软酸相互作用,炔基官能化碳材

料能够实现对废水中 Hg^{2+} 的有效吸附去除^[12].工业上广泛采用 HgCl_2 催化 C_2H_2 氢氯化反应合成氯乙烯单体,同样基于此种络合作用.依据 sp 杂化碳($\text{C}\equiv\text{C}$)化学特质,可以预见,富含炔键的碳材料可能对软酸 CH_3Hg^{+} 具有一定捕集能力.传统碳材料如活性炭、石墨烯(GE)等多为 sp^3 杂化($\text{C}-\text{C}$)和 sp^2 杂化($\text{C}=\text{C}$)碳材料.作为一种新型的二维 π 共轭碳骨架碳同素异形体,氢化石墨炔(HsGDY)的结构单元包括 6 个芳环,通过丁二炔键连接,具有 $\text{sp}-\text{sp}^2$ 共杂化特性以及均匀分布的六边形孔结构(16.3\AA),其近年来在催化、能量储存及转化等领域显现出巨大应用前景^[13-14].HsGDY 单个孔洞内含有 12 个 sp 杂化碳,同时其独特的六边形大孔结构能够加快 CH_3Hg^{+} 在 HsGDY 上的传质扩散速率,增强 CH_3Hg^{+} 结合位点可及性.因此,富含 sp 杂化碳的 HsGDY 可能是一种高效吸附 CH_3Hg^{+} 的碳基材料.目前,对 CH_3Hg^{+} 界面结合能力优异的碳材料报道较少,迫切需要对 $\text{sp}-\text{sp}^2$ 共杂化碳材料的甲基汞吸附效能及相关机制进行探究,以期对 CH_3Hg^{+} 去除新型材料及方法的研发提供科学依据.

本文首先对比研究了新型 sp 杂化碳材料 HsGDY 与代表性传统 sp^2 杂化碳材料 GE 的 CH_3Hg^{+} 吸附性能,探讨了溶液 pH、吸附剂投加量、离子强度、共存 Hg^{2+} 等条件对 HsGDY 的 CH_3Hg^{+} 吸附性能的影响规律,结合拉曼光谱、红外光谱(FIR)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征方法及密度泛函理论(DFT)计算,深入揭示了 HsGDY 对 CH_3Hg^{+} 的吸附脱除机制.

1 材料与方法

1.1 HsGDY 的制备

首先在 80°C 的吡啶溶液中,以 1,3,5-三乙炔基苯为前驱体(国药试剂),以铜箔作为 HsGDY 的生长载体以及反应催化剂,经过经典的原位交叉偶联反应 5d,合成 HsGDY.剥离收集所制备的粉末并用盐酸($\text{HCl}, 1\text{mol}/\text{L}$)回流处理 3h.然后,所得产物分别用二甲基甲酰胺(DMF)、去离子水和丙酮洗涤,并在 200°C 下煅烧 2h,进一步在 400°C 氮气气氛下煅烧 1h,最后得到茶色粉末,收集备用.

1.2 表征方法

通过扫描电子显微镜(SEM,Thermo Fisher

Scientific Quattro S)观察所合成 HsGDY 样品的微观形貌.采用激光拉曼光谱(Raman,HORIBA JY LabRAM HR Evolution)对反应前后 HsGDY 的化学键特征进行分析.其测试条件为 He/Ne 离子激光束,波长 532nm.采用红外光谱(FTIR,Thermo Nicolet IS5)对反应前后 HsGDY 的表面官能团进行分析.采用 X 射线衍射(XRD,D8advance)对 HsGDY 的晶相信息进行分析.采用 X 射线光电电子能谱(XPS,Thermo Fisher Scientific K-Alpha)对 HsGDY 样品反应前后的 C、Hg 化学元素状态进行分析.通过比表面与孔隙度分析仪(Micromeritics ASAP2460)进行 N₂ 吸附实验,依据 BET 方程计算样品的比表面积.

1.3 CH₃Hg⁺吸附实验

在 40mL 带聚四氟乙烯衬垫的棕色玻璃瓶中进行 CH₃Hg⁺吸附实验.基准反应条件为:1.25μg/L CH₃Hg⁺,溶液 pH=7,NaNO₃=0.01mol/L,吸附剂投加量 20mg.反应容器放置在恒温振荡器中,溶液温度维持在 25℃,水平振荡频率 250r/min.分别在反应 10min、30min、1h、2h、4h、6h、12h、24h、48h 后取 50μL 溶液测试其 CH₃Hg⁺浓度.对于吸附热力学实验,CH₃Hg⁺的初始浓度设定为 1.25~2000μg/L.采用全自动烷基汞分析仪 MASSCHROM HG 对待测样品的 CH₃Hg⁺浓度进行测定,依据的中国环境保护标准为水质烷基汞的测定吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法(HJ 977-2018).CH₃Hg⁺的吸附效率和瞬时吸附容量 q_t 可由下式计算:

$$\text{吸附效率}(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = [(C_0 - C_t) \times V]/m \quad (2)$$

式中: C_0 代表溶液中 CH₃Hg⁺的初始浓度,μg/L; C_t 代表经吸附反应后 t 时刻 CH₃Hg⁺的取样浓度,μg/L; V 代表溶液总体积,L; m 为吸附剂质量,g.

采用 Origin v8.5 软件分别依据一级动力学方程(3)和二级动力学方程(4)进行吸附动力学拟合.其次,采用 Langmuir(5)以及 Freundlich(6)吸附等温线方程进行吸附热力学拟合.拟合方程如下:

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (4)$$

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (6)$$

式中: q_t 和 q_e 分别代表 t 时刻 CH₃Hg⁺吸附容量和达到吸附平衡时 CH₃Hg⁺吸附容量,μg/g; k_1 为一级动力学吸附速率常数,min⁻¹; k_2 为二级动力学吸附速率常数,g/(μg·min); t 为吸附反应时间,min; Q_e 和 Q_m 分别代表吸附热力学实验中 CH₃Hg⁺的平衡吸附容量和 Langmuir 拟合最大吸附容量,mg/g; K_L 为 Langmuir 常数,L/mg; K_F 和 n 为 Freundlich 常数; C_e 为 CH₃Hg⁺平衡浓度,mg/L.

1.4 HsGDY 对 CH₃Hg⁺吸附理论计算

采用 VASP 软件进行密度泛函理论(DFT)计算.交换关联泛函采用带有 Grimme D3 色散校正的广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函.在所有 DFT 计算中,使用缀加波投影波(PAW)方法描述原子实和价电子间的相互作用.平面波截断能量为 450eV.使用 Monkhorst Pack 方案对布里渊区的 k 点网格进行采样.结构优化采用 $3 \times 3 \times 1$ 的 k 点网格.结构优化的能量和力收敛标准分别设置为 1.0×10^{-5} eV 和 0.02eV Å⁻¹.吸附能计算方法如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{CH}_3\text{Hg}^+\text{-HsGDY}} - (E_{\text{HsGDY}} + E_{\text{CH}_3\text{Hg}^+}) \quad (7)$$

式中: E_{ads} 代表甲基汞分子在 HsGDY 上的吸附能,eV; $E_{\text{CH}_3\text{Hg}^+\text{-HsGDY}}$ 代表 HsGDY 吸附甲基汞后的总能量,eV; E_{HsGDY} 代表 HsGDY 的能量,eV; $E_{\text{CH}_3\text{Hg}^+}$ 代表甲基汞分子的能量,eV.

2 结果与讨论

2.1 HsGDY 物理化学结构表征

HsGDY 是在铜箔载体上以三乙炔基苯为前驱体通过原位交叉偶联反应合成.HsGDY 的分子结构如图 1(a)所示,其单元包括 6 个芳环,并由丁二炔键依次连接,组成正六边形结构.本研究首先采用拉曼光谱、XPS 等常用手段对合成的 HsGDY 材料进行了物理化学结构表征.图 1(b)展示了 HsGDY 在扫描电镜下的微观形貌特征,可以看到,HsGDY 是由大量的纳米球形颗粒相互连接堆积形成的多孔材料.采用 N₂ 吸附脱附实验测定了 HsGDY 的 BET 比表面积(表 1),为 160.3m²/g,略高于 GE(146.6m²/g).发达的孔隙结构和较高的比表面积不但可以增加 HsGDY 上 CH₃Hg⁺结合位点的可及性,加快 CH₃Hg⁺的传质扩散速率,也

可以为 CH_3Hg^+ 在 HsGDY 上的固定储存提供更多空间。

表 1 HsGDY 和 GE 的孔结构

Table 1 Pore structure of HsGDY and GE

样品	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	孔径(nm)
HsGDY	160.3	0.37	9.37
GE	146.6	0.24	4.51

采用拉曼光谱对 HsGDY 的化学键特征进行了分析.如图 1(c)所示,位于 1320cm^{-1} 以及 1588cm^{-1} 处的两个较强特征峰归属于 HsGDY 中的芳环结构

C-C (sp^2).而位于 2008cm^{-1} 以及 2153cm^{-1} 处的两个较弱特征峰则归属于 HsGDY 中的炔键结构 C-C(sp)^[14-15].进一步,采用 XPS 对 HsGDY 中 C 元素的化学状态进行了分析.如图 1(d)所示,HsGDY 的 C1s 谱图可以拆分为 4 个子峰.位于 284.6、285.2、286.5 和 288.3eV 处的 4 个峰分别归属于 C-C(sp^2)、C-C(sp)、C-O 和 C=O^[14-15].其中,C-C(sp^2)与 C-C(sp)的峰面积比值约为 1:1,其与典型的 HsGDY 碳骨架结构相吻合.以上结果表明,富含炔键结构 C-C(sp)的 HsGDY 成功合成,其特殊的物理化学结构可能有助于 CH_3Hg^+ 的吸附脱除.

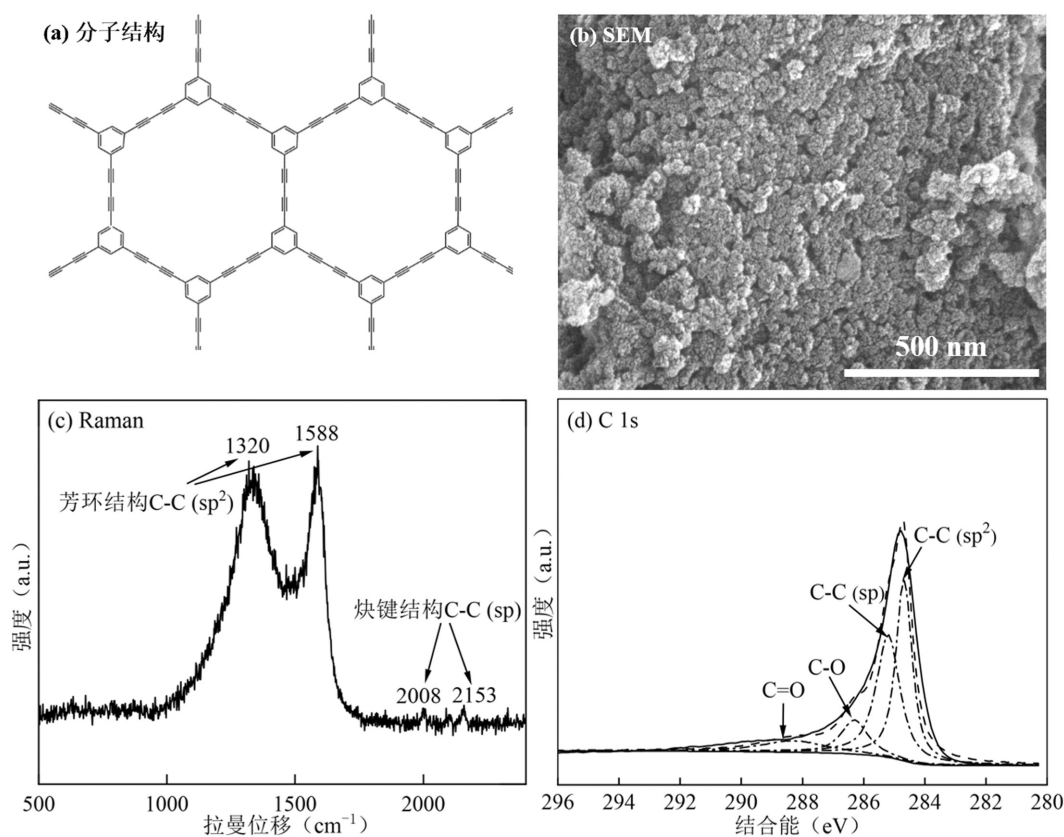


图 1 氢化石墨炔的分子结构、微观形貌、拉曼图谱和 C1s XPS 结果

Fig.1 The molecular structure, microscopic morphology, Raman result and C1s XPS result of HsGDY

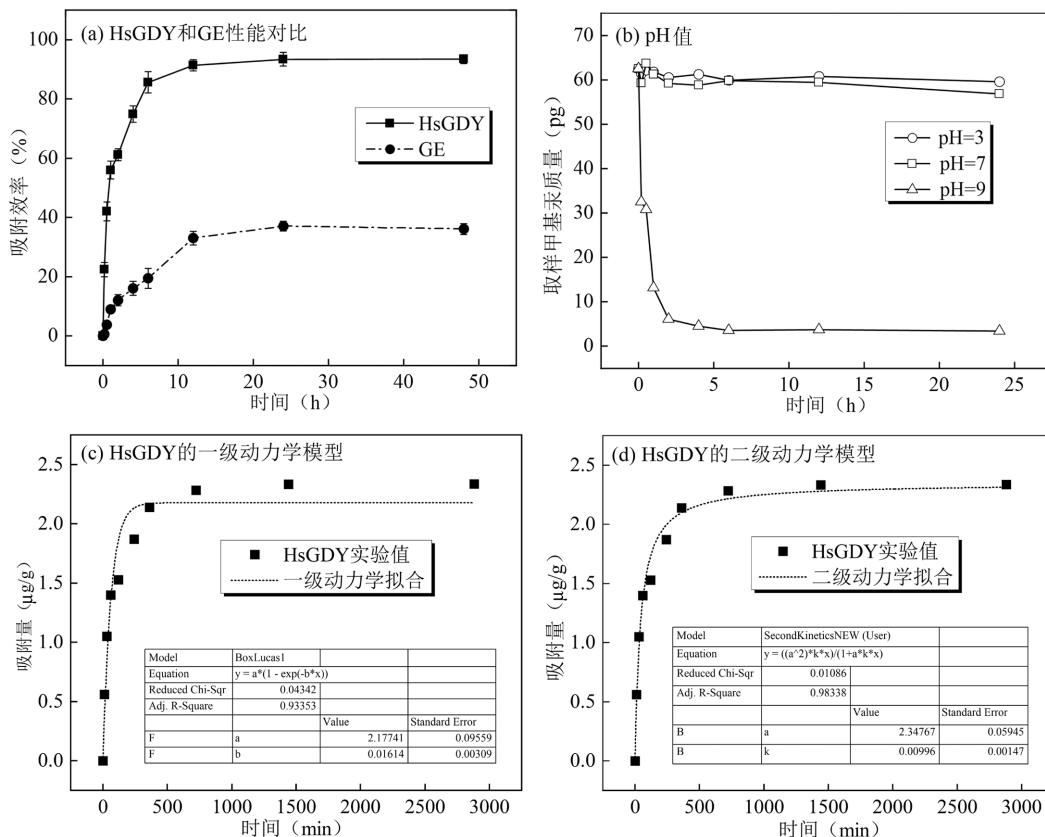
2.2 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附性能

2.2.1 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附动力学及热力学
根据炔基($\text{C}\equiv\text{C}$)和金属离子($\text{M}^{\text{n}+}$)之间的软碱-软酸相互作用,富含炔键的 HsGDY 相比传统的 sp^2 杂化碳材料如 GE,可能对软酸 CH_3Hg^+ 具有更强吸附能力.如图 2(a)所示,在 $\text{pH}=7$,离子强度为 0.01mol/L NaNO_3 ,投加量为 20mg 条件下,HsGDY 相比 GE 具

有显著优异的 CH_3Hg^+ 吸附能力.达到平衡时,HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附效率约为 93.4%,而 GE 对 CH_3Hg^+ 的吸附效率仅为 36%.此外,HsGDY 相比 GE 具有更快的 CH_3Hg^+ 吸附速率,在初始 2h 内, HsGDY 即可吸附脱除约 61.1%的 CH_3Hg^+ ,而 GE 在初始 2h 内仅能吸附约 12%的 CH_3Hg^+ .虽然 HsGDY 的比表面积略高于 GE,可能对 CH_3Hg^+ 的传质扩散吸附具

有一定促进作用,但不足以解释 HsGDY 与 GE 对 CH_3Hg^+ 吸附能力的显著差异,这可能与二者材料结构的特质以及吸附位点的不同存在关联。 CH_3Hg^+ 在自然条件下容易被氧化分解,为排除其实验条件下自身转化分解对吸附效率测定的干扰,进行了空白对照,进一步检验了 CH_3Hg^+ 在不同 pH 值条件下的化学稳定性,其结果如 2(b)所示。可以看到,在酸性(pH=3)及中性(pH=7)条件下, CH_3Hg^+ 浓度在 24h 内降低幅度较小。此实验条件下, CH_3Hg^+ 的自然分解转化可以忽略。因此,前述实验中 CH_3Hg^+ 的去除是由于 HsGDY 的高效吸附。但在碱性(pH=9)条件下, CH_3Hg^+ 的浓度迅速降低,这主要是由于 CH_3Hg^+ 与 OH^- 发生了沉淀反应。分别采用一级动力学和二级动力学模型对 CH_3Hg^+ 的吸附动力学过程进行了拟合分析。一级动力学是基于膜扩散理论推导而来,其吸附速率取决于平衡吸附量与瞬时吸附量间的差值。而二级动力学则将伴随电子配对或电子转移的络合、螯合、配位成键过程视为吸附的决速步骤^[16]。如图 2(c)和图 2(d)所示,HsGDY 对 CH_3Hg^+ 吸附的二级动力学拟合相关系数 R^2 明显大于一级动力学拟合相关系数,表明 CH_3Hg^+ 在 HsGDY 上的吸

附主要为化学吸附过程^[17-20]。如图 2(e)和图 2(f)所示,GE 对 CH_3Hg^+ 吸附的一级动力学拟合相关系数 R^2 略大于二级动力学拟合相关系数,说明 CH_3Hg^+ 在 GE 上的吸附过程受到物理吸附和化学吸附共同作用。上述结果说明,sp 杂化碳材料 HsGDY 相比 sp² 杂化碳材料 GE 具有更好的 CH_3Hg^+ 吸附能力,其源自 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的特定化学吸附机制。分别采用 Freundlich 和 Langmuir 模型对 HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 过程进行了数据拟合。 Freundlich 多用于描述非均相界面的非理想吸附以及多层吸附。而 Langmuir 模型则用于描述单层吸附过程。如图 2(g)和 2(h)所示,HsGDY 对 CH_3Hg^+ 吸附的 Langmuir 模型拟合相关系数 R^2 大于 Freundlich 模型。这一结果表明 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附过程主要为单层吸附,即 CH_3Hg^+ 主要吸附在 HsGDY 表面活性位点。此外,将 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附能力与其它文献报道材料进行了对比(如表 2 所示)。可以看到,HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附容量虽不及常见的巯基改性材料,但高于普通生物质材料。在后续研究中,其吸附容量有望通过调整孔结构、sp 碳含量以及表面改性等方式进一步提升。



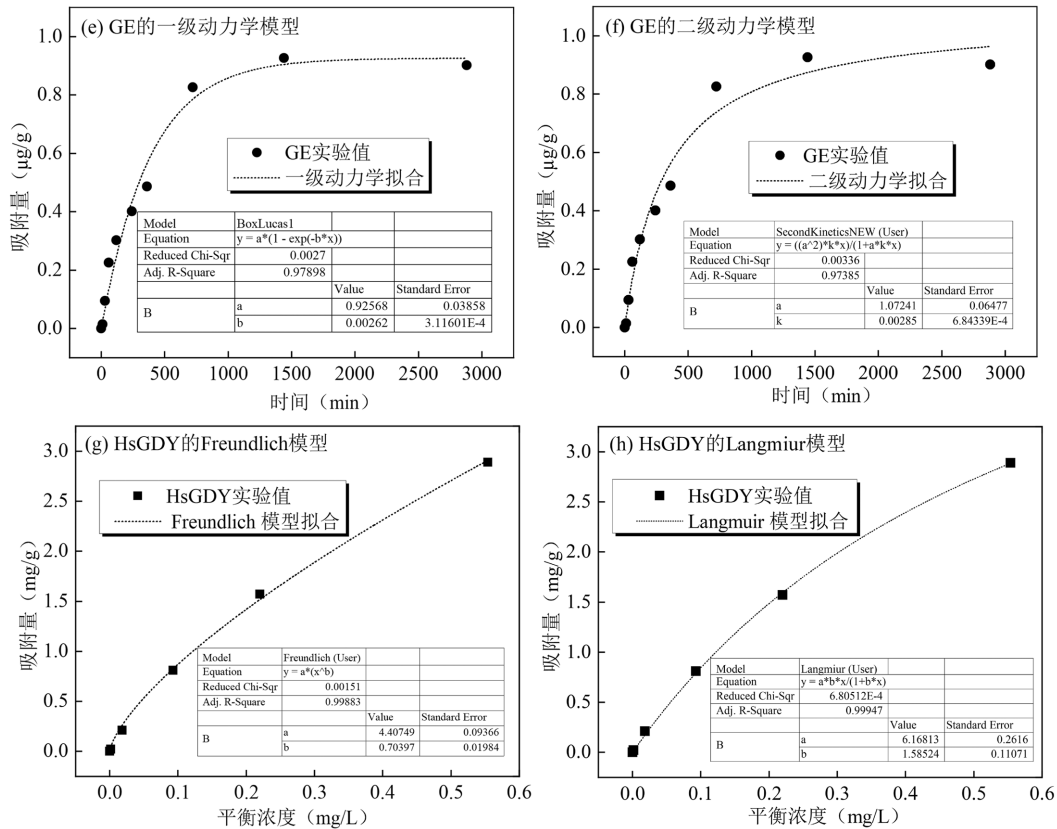


图 2 HsGDY 和 GE 对 CH_3Hg^+ 的吸附性能、吸附动力学和吸附热力学拟合结果

Fig.2 The CH_3Hg^+ adsorption performance of HsGDY and GE and the resultant kinetic fitting and the adsorption isotherms

2.2.2 投加量对 CH_3Hg^+ 吸附性能影响 图 3(a)显示了不同 HsGDY 投加量对 CH_3Hg^+ 的吸附性能的影响规律.如图所示,在 $\text{pH}=7$,离子强度为 0.01mol/L NaNO_3 条件下,当 HsGDY 投加量由 10mg 提高到 30mg 时, CH_3Hg^+ 的吸附效率从 80.3% 提高到接近 100% .此外 30mg HsGDY 投加量时,吸附 CH_3Hg^+ 的吸附速率也更快,在初始的 2h 内即可吸附 80.4% 的 CH_3Hg^+ ,而 10mg HsGDY 投加量时,初始 2h 内 CH_3Hg^+ 的吸附效率仅为 33.6% .HsGDY 吸附剂投加量的增加意味着可以为 CH_3Hg^+ 的吸附提供更多的结合位点,进而提高了对 CH_3Hg^+ 的吸附去除效率.

2.2.3 pH 值对 CH_3Hg^+ 吸附性能影响 溶液 pH 值会影响 HsGDY 的表面电荷和 CH_3Hg^+ 的存在形态.进一步研究了初始 pH 值对 HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 的影响规律,结果如图 3(b)所示.本实验未考虑 $\text{pH}>7$ 情况下 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附,主要是因为 CH_3Hg^+ 在碱性条件下会形成沉淀.可以看到,在离子强度为 0.01mol/L NaNO_3 ,投加量为 20mg 时,HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附去除效率随着 pH 值的降低而出现一定程度下降.在 $\text{pH}=3$ 时,HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附去

除效率只有 73.8% ,低于中性条件下的 93.4% .在较低 pH 值条件下,溶液中质子(H^+)和水合氢离子(H_3O^+)的浓度较高,其能够与 CH_3Hg^+ 竞争 HsGDY 表面的吸附位点,导致 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 吸附效率的下降^[21].随着溶液 pH 值的增加,吸附剂表面的去质子化位点增加,其会对带正电的 CH_3Hg^+ 产生更强的吸引,因而提高了 CH_3Hg^+ 的吸附去除效率.

表 2 不同材料对甲基汞吸附能力的比较

Table 2 Comparison of the methylmercury adsorption capacities of different materials

样品	甲基汞吸附容量(mg/g)	改性方式	吸附剂载体成分	参考文献
HsGDY	6.17	无	富炔基碳	本文
BSH-MMT	39.27	巯基+球磨	蒙脱石	[5]
700BMS	39.14	巯基+球磨	生物炭	[8]
SGO/Fe-Mn	36.69	巯基+过渡金属	氧化石墨烯	[22]
3BS	60.76	巯基	生物炭	[23]
Fe@Si-RSH	14.4	巯基+过渡金属	介孔 SiO_2	[24]
QS	21.6	二硫代氨基甲酸盐	蒙脱石	[25]
Chitosan	0.006	无	壳聚糖	[26]
Lemna	0.028	无	浮萍粉	[27]
C.sativum	7	羧基化	生物炭	[28]

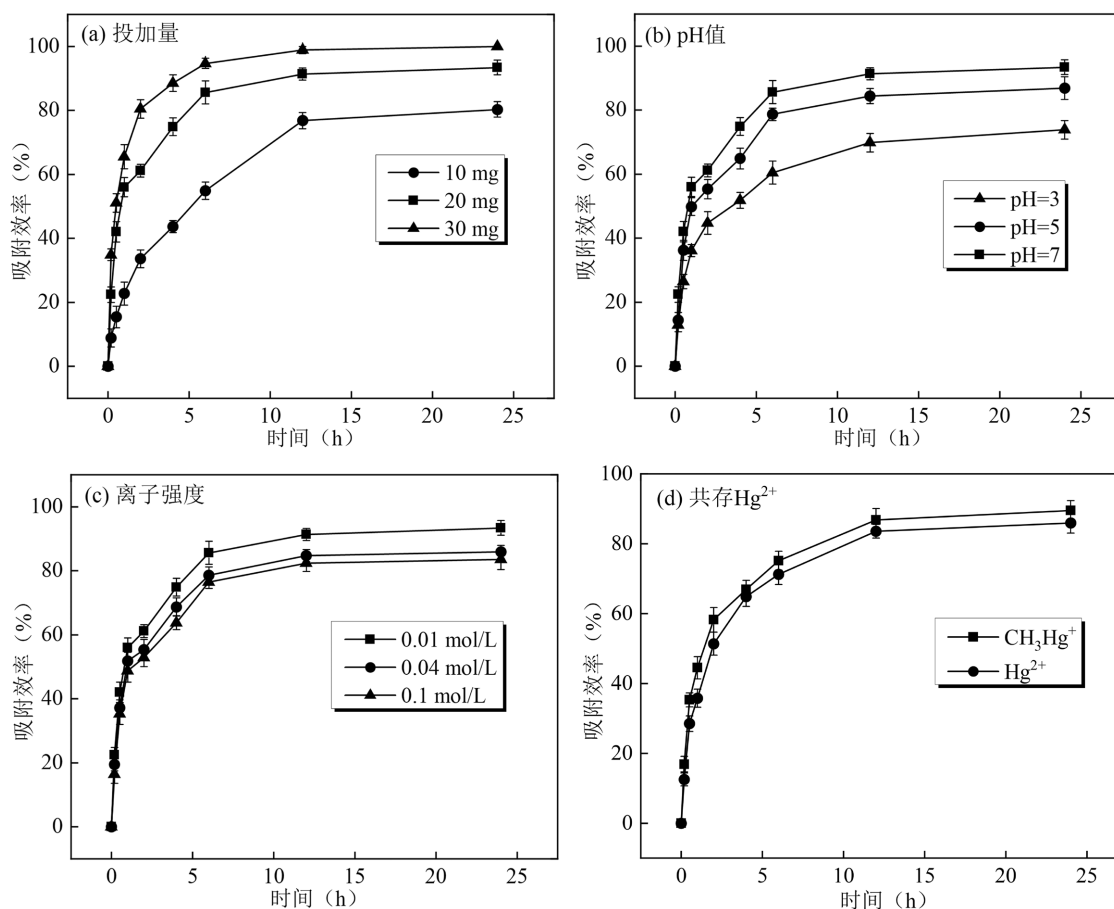


图3 吸附剂投加量、pH值、离子强度及共存 Hg^{2+} 对 HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 性能的影响

Fig.3 The effect of dosage, pH, ionic strength and coexisting Hg^{2+} on CH_3Hg^+ adsorption performance of HsGDY

2.2.4 离子强度对 CH_3Hg^+ 吸附性能影响 如图3(c)所示,在 $\text{pH}=7$, 20mg HsGDY 投加量时,通过调节溶液 NaNO_3 浓度,探究了溶液离子强度对 HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 的影响.溶液离子强度的增加会在一定程度上抑制 CH_3Hg^+ 的吸附.当离子强度由 0.01mol/L NaNO_3 增加到 0.1mol/L NaNO_3 时, CH_3Hg^+ 吸附效率由 93.3% 降低到 83.6% .一方面, NaNO_3 可以屏蔽吸附剂与 CH_3Hg^+ 之间的静电相互作用,导致活性系数或双电层性质的变化,限制 CH_3Hg^+ 向吸附剂表面的扩散迁移^[22].另一方面, Na^+ 浓度的增加可能会导致与 CH_3Hg^+ 对吸附剂表面活性位点的竞争加剧,使得 CH_3Hg^+ 难以被有效吸附.

2.2.5 共存 Hg^{2+} 对 CH_3Hg^+ 吸附性能影响 实际水体中可能 Hg^{2+} 与 CH_3Hg^+ 共存,进一步研究了溶液中 Hg^{2+} 存在时, HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附能力,结果如图3(d)所示.当溶液中共存 0.1mg/L Hg^{2+} 时, HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附去除效率相比不存在共存 Hg^{2+} 时出现稍许降低.由于 Hg^{2+} 与 CH_3Hg^+ 同为软酸,具有

同种电荷,因此在 HsGDY 表面存在一定程度竞争吸附.即便如此, HsGDY 对 CH_3Hg^+ 依然具有较高的吸附去除效率,达到 89.5% . HsGDY 表面丰富的快键官能团及高度有序的大孔结构,为 CH_3Hg^+ 及 Hg^{2+} 的吸附提供了大量的吸附结合位点.在本实验条件下, HsGDY 同样也对 Hg^{2+} 具备较好的吸附能力,吸附效率达到 85.9% .实验结果表明, HsGDY 是一种能够同时吸附 CH_3Hg^+ 和 Hg^{2+} 的潜力吸附剂.

2.2.6 HsGDY 的再生性能 HsGDY 的再生性能是其潜在应用的重要指标.吸附剂应具有可重复使用价值,不会显著损失其循环吸附能力,实现汞资源的回收利用,并能够有效降低吸附剂使用成本. HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附以化学吸附为主,采用 1mol/L 盐酸对富集甲基汞的 HsGDY 进行五次解吸再生.盐酸再生的 CH_3Hg^+ 解吸效率及数次再生后吸附剂的 CH_3Hg^+ 吸附性能如图4所示.可以看到,盐酸能够使 $>85\%$ 的 CH_3Hg^+ 从 HsGDY 上有效解吸.经过5次再生后, HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附效率出现稍许

下降,由初始的93.3%降低到82.4%。这可能是由于数次循环使用导致 HsGDY 内部孔道积累了少量难以解吸的 CH_3Hg^+ ,影响了 CH_3Hg^+ 的吸附过程。尽管如此,经过 5 次再生 HsGDY 依然可以达到可观的 CH_3Hg^+ 吸附去除效率。因此 HsGDY 具有较为优良的再生性能,有望应用于废水中 CH_3Hg^+ 的吸附脱除。

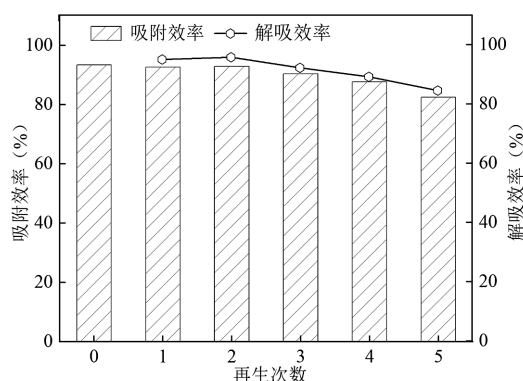


图4 HsGDY 的再生性能

Fig.4 The regeneration performance of HsGDY

2.3 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附脱除机制

为了进一步了解 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 优异吸附能力的原因,采用拉曼光谱、红外光谱、XPS 以及 DFT 理论计算等方法,深入探究了 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附脱除机制。图 5(a)展示了 HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 前后及再生后的拉曼光谱图谱。可以看到, HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 后,代表芳环结构和炔键结构的特征峰峰位出现了一定程度偏移,且峰强度增加,表明 CH_3Hg^+ 吸附到 HsGDY 上后与其碳骨架发生了相互作用。采用 XPS 对 HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 前后及再生后表面 C 元素和 Hg 元素的化学状态进行了分析,结果如图 5(b)和 5(c)所示。从图 5(b)可以看到, HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 后, $\text{C}1s$ 的峰强度出现明显减弱,可能是由于 CH_3Hg^+ 对 HsGDY 的表面覆盖。 $\text{C}-\text{C}(\text{sp}^2)$ 与 $\text{C}-\text{C}(\text{sp})$ 的峰面积比值约为 1:1,相较于吸附前未出现明显变化,表明 CH_3Hg^+ 的吸附并未明显改变 HsGDY 的碳骨架结构。此外,吸附反应后, HsGDY 表面 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 官能团数量出现下降,表明 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 官能团在 CH_3Hg^+ 的吸附中发挥了一定作用。以往研究表明,含氧官能团如羟基、羧基等对 CH_3Hg^+ 存在一定结合能力,但结合强度较弱^[8-9]。考虑到再生后 HsGDY 表面含氧官能团数量较

少,依然具有较好的 CH_3Hg^+ 吸附能力,可以认为 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附能力并非源自含氧官能团。从图 5(c)可以看到, HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 后的 Hg 4f 图谱在 102.2eV 出现了一个明显的特征峰,再生后该特征峰消失,其归属于 CH_3Hg^+ 的表面吸附^[5]。进一步采用红外光谱对 HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 前后及再生后的表面官能团变化进行了分析,结果如图 8(d)所示。 1626.9cm^{-1} 的红外峰归属于芳环结构的 $\text{C}-\text{C}$ 振动。 2923 和 880.9cm^{-1} 的红外峰分别归属于芳环结构上 $\text{C}-\text{H}$ 的拉伸和弯曲振动。 2203.8cm^{-1} 的红外峰归属于 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的拉伸振动。可以看到, HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 后,其红外图谱与吸附前具有相似的红外吸收带,但 $\text{C}\equiv\text{C}$ 等红外峰的强度明显降低。表明 CH_3Hg^+ 吸附到 HsGDY 后,与其表面 $\text{C}\equiv\text{C}$ 官能团发生了相互作用。此外,再生后的 HsGDY 红外图谱与吸附前的 HsGDY 红外图谱基本一致,表明 HsGDY 材料结构稳定,可重复用于 CH_3Hg^+ 吸附去除。如图 5(e)所示, HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 后 XRD 衍射峰强度出现一定程度减弱,但未出现明显偏移。这一结果表明 CH_3Hg^+ 并未进入 HsGDY 碳层之间。因此, CH_3Hg^+ 吸附过程主要发生在 HsGDY 表面,即与表面炔键官能团($\text{C}\equiv\text{C}$)的相互作用,这一结果也与热力学分析结果一致。此外,如图 5(f)所示,再生后的吸附剂与新鲜吸附剂形貌基本一致,结合红外和拉曼光谱结果可知, HsGDY 骨架结构较为稳定,具有良好的再生性能。进一步采用 DFT 理论计算,以揭示 sp 杂化碳 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附行为和结合机制。 CH_3Hg^+ 在 HsGDY 上的吸附构型及吸附能计算结果如图 5(g)所示。可以看到, CH_3Hg^+ 可以与 HsGDY 上 sp 杂化碳相互作用,吸附能为 -2.41eV 。这一结果说明 CH_3Hg^+ 在 HsGDY 上的吸附是自发过程,形成了稳定的吸附态。综上,炔键官能团与 CH_3Hg^+ 间的相互作用促使了 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附作用。

3 结论

3.1 sp 杂化碳材料 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 具有较好的吸附效果,优于传统 sp^2 杂化碳材料 GE。当 HsGDY 投加量为 30mg,溶液 pH 值为 7, CH_3Hg^+ 浓度为 $1.25\ \mu\text{g}/\text{L}$ 时, HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的最终去除效率可以达到接近 100%。二级动力学模型以及 Langmuir 模型可以较好地描述 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附过程。

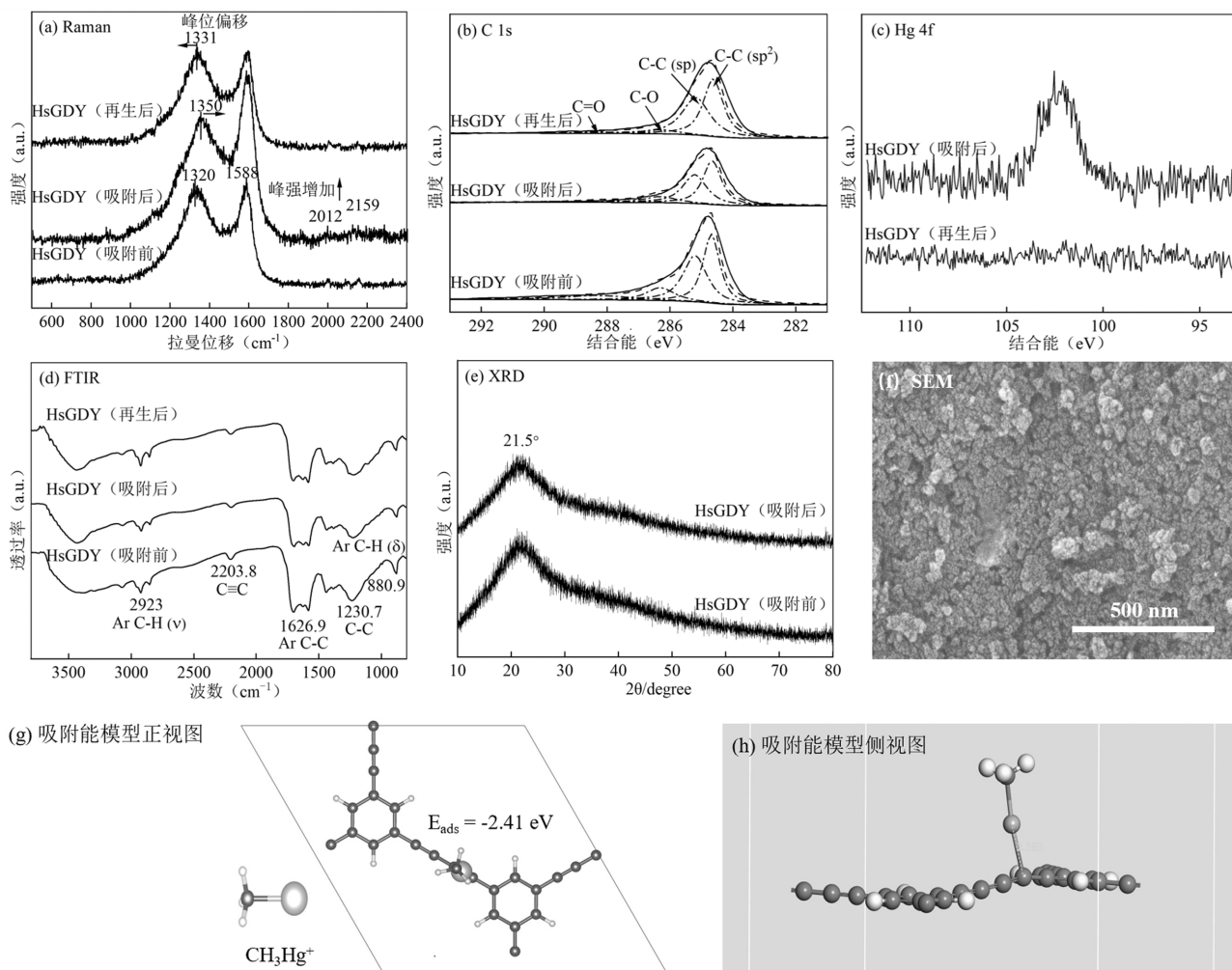


图5 吸附反应前后 HsGDY 的 Raman、XPS、FTIR、XRD、SEM 和 DFT 吸附能计算结果

Fig.5 The Raman, XPS, FTIR, XRD, SEM results of HsGDY samples before and after CH_3Hg^+ adsorption and DFT adsorption energy calculation results.

3.2 增加溶液离子强度,降低 pH 值及 Hg^{2+} 共存会一定程度上抑制 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附过程,其主要是由于 H^+ 和 Hg^{2+} 等离子会与 CH_3Hg^+ 竞争 HsGDY 表面的吸附位点.

3.3 由 HsGDY 吸附 CH_3Hg^+ 前后及再生后的红外光谱、拉曼光谱等结果可知,HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附为表面化学吸附.HsGDY 的炔键官能团($\text{C}\equiv\text{C}$)与 CH_3Hg^+ 间的相互作用促使了 HsGDY 对 CH_3Hg^+ 的吸附作用.此外,HsGDY 骨架结构较为稳定,具有良好的再生性能.

参考文献:

- [1] Li B Y, Zhang Y M, Ma D X, et al. Mercury nano-trap for effective and efficient removal of mercury(II) from aqueous solution [J]. Nature communications, 2014,5:5537.
- [2] Lyu H, Xia S, Tang J, et al. Thiol-modified biochar synthesized by a facile ball-milling method for enhanced sorption of inorganic Hg^{2+} and organic CH_3Hg^+ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,384: 121357.
- [3] Huang Y, Tang J C, Gai L S, et al. Different approaches for preparing a novel thiol-functionalized graphene oxide/Fe-Mn and its application for aqueous methylmercury removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,319:229-239.
- [4] O'Connor D, Hou D Y, Ok Y S, et al. Mercury speciation, transformation, and transportation in soils, atmospheric flux, and implications for risk management: a critical review [J]. Environment International, 2019,126:747-761.
- [5] Pei P G, Xu Y M, Wang L, et al. Thiol-functionalized montmorillonite prepared by one-step mechanochemical grafting and its adsorption performance for mercury and methylmercury [J]. Science of the Total Environment, 2022,806:150510.
- [6] Li Y M, Chen L, Liang S, et al. Looping mercury cycle in global environmental-economic system modeling [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56:2861-2879.
- [7] Mercury and health. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/>

- detail/mercury-and-health.
- [8] Zhao L, Zhang Y R, Wang L, et al. Effective removal of Hg(II) and MeHg from aqueous environment by ball milling aided thiol-modification of biochars: Effect of different pyrolysis temperatures [J]. *Chemosphere*, 2022,294:133820.
- [9] Tipping E. Modelling the interactions of Hg (II) and methylmercury with humic substances using WHAM/Model VI [J]. *Applied geochemistry*, 2007,22:1624-1635.
- [10] Krishna Kumar A S, Jiang S J, Tseng W L. Facile synthesis and characterization of thiol-functionalized graphene oxide as effective adsorbent for Hg(II) [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016,4:2052-2065.
- [11] 谢童,薛炳松,王珊,等. 巯基改性生物炭对水中甲基汞的吸附 [J]. *农业环境科学学报*, 2022,41(1):162-170.
- Xie T, Xue B S, Wang S, et al. Methylmercury adsorption characteristics of thiol-modified biochar in water [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022,41(1):162-170.
- [12] Li Y J, Li W F, Liu Q N, et al. Alkynyl carbon materials as novel and efficient sorbents for the adsorption of mercury (II) from wastewater [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018,68:169-176.
- [13] Zheng X L, Gao X, Vilá R A, et al. Hydrogen-substituted graphdiyne-assisted ultrafast sparking synthesis of metastable nanomaterials [J]. *Nature Nanotechnology*, 2023,18:153-159.
- [14] Ren X, Li X D, Yang Z, et al. Tailoring acetylenic bonds in graphdiyne for advanced lithium storage [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020,8:2614-2621.
- [15] He J J, Wang N, Cui Z L, et al. Hydrogen substituted graphdiyne as carbon-rich flexible electrode for lithium and sodium ion batteries [J]. *Nature communications*, 2017,8:1172.
- [16] Crini G, Badot P M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature [J]. *Progress in Polymer Science*, 2008,33:399-447.
- [17] Muller K A, Brandt C C, Mathews T J, et al. Methylmercury sorption onto engineered materials [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019,245:481-488.
- [18] Tuzen M, Sari A, Mogaddam M R A, et al. Synthesis of carbon modified with polymer of diethylenetriamine and trimesoyl chloride for the dual removal of Hg (II) and methyl mercury ($[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$) from wastewater: Theoretical and experimental analyses [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022,277:125501.
- [19] 刘朝淑,莫雅斐,孙荣国,等. 水华束丝藻和铜绿微囊藻对水中甲基汞的吸附特征及动力学研究 [J]. *地球与环境*, 2020,48(4):518-524.
- Liu X S, Mo Y F, Sun R G, et al. Study on adsorption characteristics and kinetics of methylmercury in water by aphanizomenon flosaquae and microcystis aeruginosa [J]. *Earth and Environment*, 2022,48(4):518-524.
- [20] 党娅琴,邢英. 稻壳生物炭吸附无机汞和甲基汞的特征研究 [J]. *地球与环境*, 2022,50(5):666-675.
- Dang Y Q, Xing Y. The characteristic of adsorption of inorganic mercury and methylmercury by rice husk biochar [J]. *Earth and Environment*, 2022,50(5):666-675.
- [21] Saman N, Johari K, Song S T, et al. High removal efficiency of Hg(II) and MeHg(II) from aqueous solution by coconut pith—Equilibrium, kinetic and mechanism analyses [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016,4:2487-2499.
- [22] Huang Y, Gong Y Y, Tang J C, et al. Effective removal of inorganic mercury and methylmercury from aqueous solution using novel thiol-functionalized graphene oxide/Fe-Mn composite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,366:130-139.
- [23] Huang Y, Xia S Y, Lyu J J, et al. Highly efficient removal of aqueous Hg^{2+} and CH_3Hg^+ by selective modification of biochar with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,360:1646-1655.
- [24] Li G Z, Liu M, Zhang Z Q, et al. Extraction of methylmercury and ethylmercury from aqueous solution using surface sulfhydryl-functionalized magnetic mesoporous silica nanoparticles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014,424:124-131.
- [25] Say R, Birlik E, Erdemgil Z, et al. Removal of mercury species with dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008,150:560-564.
- [26] Kushwaha S, Sreedhar B, Padmaja P, et al. Sorption of Phenyl Mercury, Methyl Mercury, and Inorganic Mercury onto Chitosan and Barbitol Immobilized Chitosan: Spectroscopic, Potentiometric, Kinetic, Equilibrium, and Selective Desorption Studies [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010,55(11):4691-4698.
- [27] Li S X, Zheng F Y, Huang Y, et al. Thorough removal of inorganic and organic mercury from aqueous solutions by adsorption on Lemna minor powder [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011,186(1):423-429.
- [28] D Karunasagar, M V Balarama Krishna, et al. Removal and preconcentration of inorganic and methyl mercury from aqueous media using a sorbent prepared from the plant Coriandrum sativum [J]. *Hazard Mater*, 2005,118:133-139.

作者简介: 李鸿鹄(1991-),男,湖北京山人,副教授,博士,主要研究方向为烟气污染物治理.发表论文 30 余篇. lhhsam@outlook.com.