

染料化工废水混凝污泥热解合成碳基 复合材料修饰电极检测 Hg(II)

杨芹芹¹,吕新新¹,刘旭¹,戴正亮²,王贝²,黄剑豪²,陈星¹

(1.合肥工业大学 工业与装备技术研究院,安徽 合肥 230009; 2.安庆市长虹化工有限公司,安徽 安庆 246002)

摘要 利用功能化纳米结构材料修饰电极检测水环境中重金属离子是环境分析领域的研究热点之一。将染料化工废水混凝处理后的铁基污泥经过高温煅烧改性得到碳基复合材料,并通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、X射线衍射仪(XRD)和X射线光电子能谱仪(XPS)对其进行表征。采用碳基复合材料修饰玻碳电极构建了Hg(II)的电化学敏感界面,通过方波阳极溶出伏安法(SWASV)对Hg(II)进行了选择性测定,取得的结果如下:(1)最优化条件下煅烧600℃材料的灵敏度和最低检测限(LOD)分别达到了27.945 μA/μM和0.0145 μM(S/N=3);(2)0.5 μM的重金属离子Cd²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺对检测Hg²⁺的干扰均在可控范围内;(3)实际水样中Hg²⁺的检测达到了92%-93%的回收率。研究拓展了染料化工废水铁基混凝污泥在电化学检测方向的资源化利用。

关键词 染料化工废水;混凝污泥;热解;电化学检测;Hg(II)

中图分类号 X52

文献标识码 A



开放科学(资源服务)标识码(OSID)

Carbon-based Composites Synthesized via Pyrolyzing Coagulation Sludge of Dyeing Industrial Wastewater for Electrochemical Detection of Hg(II)

YANG Qinqin¹, LV Xinxin¹, LIU Xu¹, DAI Zhengliang², WANG Bei²,
HUANG Jianhao², CHEN Xing¹

(1. Institute of Industry and Equipment Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Anqing Changhong Chemical Co. Ltd., Anqing 246002, China)

Abstract Exploring functional nanomaterials modified electrodes for electrochemically detecting heavy metal ions in the aqueous environment is one of the hottest issues in the environmental analysis field. In this paper, carbon-based composite material was obtained by pyrolyzing coagulation sludge of dyeing industrial wastewater at high temperature, and characterized by Scanning Electron Microscopes (SEM), Fourier Infrared Spectrometer (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The

收稿日期:2021-01-04

基金项目:国家自然科学基金项目(21777164);安徽省科技重大专项项目(202003a07020004)资助

通讯作者:陈星,男,汉,博士,研究员,博士生导师,研究方向:水污染控制技术, E-mail: xingchen@hfut.edu.cn.

electrochemical sensing interface was constructed with glassy carbon electrode modified by the as-prepared carbon-based composites, and show a high sensitivity for Hg(II) determination using square wave anodic stripping voltammetry (SWASV). results are as follows: (1) The sensitivity and minimum detection limits for Hg(II) were $27.945 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ and $0.0145 \mu\text{M}$ ($S/N=3$) in Hg(II) detection. (2) The interference of $0.5 \mu\text{M}$ heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} in the detection of Hg^{2+} was all in a controllable range. (3) the application of electrochemical sensors for Hg(II) analysis in real water environment is 93.92% spike recovery. This study expands the application of iron-based coagulation sludge in electrochemical detection.

Key words Dye industrial wastewater; Coagulation sludge; Pyrolysis; Electrochemical detection; Hg(II)

0 引言

随着工业的发展,在机械制造、化工、电子、仪表、矿冶等工业生产过程中产生的重金属废水对水体的污染十分严重。含有汞^[1]、镉^[2]、铜^[3]、铬^[4]、砷^[5]等重金属离子的水在自然循环中会直接或间接地进入植物和动物体内,重金属一旦进入人体,会和人体的一些酶结合,抑制蛋白质的合成,从而对人的正常生理活动产生重要影响,有的甚至会抑制或干扰神经系统^[6]。其中,无机汞离子是环境中毒性最强的重金属离子之一^[7],如甘汞(氯化亚汞)可以吸收大量无机汞,一旦进入人体,汞-汞离子(Hg-Hg^{2+})会分解释放出不带电的汞原子(Hg)和带电的汞离子(Hg^{2+}),当不带电的汞原子在人体内存在的时间足够长的话,就足以穿越血脑屏障,并且可能像吸入汞蒸汽那样影响大脑功能^[8]。因此,为了对汞污染的有效控制,亟需发展快速、高灵敏的分析方法。

关于重金属离子的分析,目前已经发展了很多种方法。如色谱技术^[9]、毛细管电泳法(CE)^[10]、原子吸收光谱(AAS)^[11]、原子荧光光谱(AFS)^[12]、液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)^[13]等。这些方法虽然具有较高的灵敏度和选择性,然而或多或少都存在一定的局限性,例如设备成本高、操作复杂且耗时、预处理过程中易造成二次污染等。当前电化学检测方法以快速、灵敏,高效且操作简单等优点而备受关注。其中,方波阳极溶出伏安法(SWASV)分析技术在检测无机 Hg^{2+} 方面应用最为广泛。

众所周知,过渡金属元素在光、电、磁、传感、电池等领域都有重要应用。而过渡金属氧化物是一种常见的电化学修饰材料,具有较好的吸附-检测作用,可以有效解决电化学反应中氧化还原反应的过电位和动力学迟缓的问题^[14]。将过渡金属氧化物与 C、N 通过一定的制备方法制成的碳基复合材料也因其独特的多孔吸附和电催化性能而备受关注。如 Zhong 等人利用 Fe、N 掺杂的多孔碳球的优良电催化性将 CO_2 向 CO 的转化率提高到了 94% ^[15]。Yan 等人以含 C、N、Fe 的单一前驱体直接热解制备了铁氮共掺杂的 Fe-N-C 材料,可以通过微调铁的种类、孔径、特异性来形成协同效应,并且能够通过两次热处理使活性进一步提高,可以有效地增强该材料的催化性能^[16]。Li 等人通过将不同晶相的铁氧化物(α 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)用于检测 Pb^{2+} , 分别得到了 $137.23 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ 和 $197.82 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ 的灵敏度^[17]。Gao 等人利用 Fe_3O_4 离子液体组装的丝网印刷电极成功实现了 As^{3+} 的高灵敏检测,其检测灵敏度达到了 $4.91 \mu\text{A}/\text{ppb}$ ^[18]。Fe-C-N 复合材料的制备方法多种多样, Hu 等人分别以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、葡萄糖、三聚氰胺为 Fe 源、C 源和 N 源,成功合成了 Fe-N-C 催化剂^[19],并探讨了 ORR 在 Fe_xNC 催化剂上的催化机理,说明了 Fe-C-N 复合材料具有优良的催化性能,但是其制备方法复杂。Sun 等人首先制备了聚苯胺包覆的碳纳米纤维(PANI@CNFs),然后通过化学气相沉积和热解处理方法合成了铁掺杂氮碳包覆的碳纳米纤维(Fe/N-C@CNFs),该碳纳米纤维复合物具有良好的电催化活性^[20]。综上,通过热解法对含铁、碳、氮等元素的前驱体进行处理将得的含铁碳基纳米复合材料,用其修饰电极有望提升对重金属离子的电化学分析性能。

混凝是染料化工废水处理过程中常见的一种工艺,其中,采用铁基混凝剂处理得到的铁基污泥中富含铁元素及苯类、萘类、蒽醌系等有机化合物。铁基污泥是一种固体废弃物,通常采用填埋、焚烧等处理方法,往往会对环境造成二次污染,因此合理地资源化利用是今后污泥处置的研究方向之一。本研究将铁基污泥粉

末在煅烧 600 °C 后获得了碳基纳米复合材料,并应用于电化学传感界面的研究。获得的碳基纳米复合材料具有比较大的比表面积和孔隙,能够为 Hg(II)的检测提供了更多的反应位点。同时,开发的电极修饰材料具有成本低,易于制备,对水环境中 Hg(II)的检测灵敏度高的优点,并充分地探索了碳基纳米复合材料在电化学检测方面的应用,为电化学催化和传感的进一步研究提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 实验所需试剂和仪器

试剂:乙酸钠(CH_3COONa)、乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸三钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸汞($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)、无水乙醇、N,N-二甲基甲酰胺($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)。

仪器:鼓风干燥箱、小型高温烧结炉(OTF-1200X-S)、超声波清洗器、超纯水仪、电化学工作站(CHI660D)、扫描电子显微镜(SEM, Zeiss GeminiSEM 300)、能量色散 X 射线光谱仪(EDS, Zeiss GeminiSEM 300)、傅里叶红外光谱仪(Nicolet)、X 射线衍射仪(XRD, PANalytical X-Pert PRO)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250Xi)。

实验中的铁基污泥来自于安徽省某染料化工厂的染料生产废水铁盐混凝沉淀污泥,其中主要含有大量铁、碳、氧等元素,以及少量的氮、溴、硫等元素。

1.2 电极修饰

(1) 碳基纳米复合材料的制备:将铁基污泥置于烘箱中,在 80 °C 下干燥,之后研磨成粉末。称取适量干燥后的材料置于管式炉中,在氮气的保护下以 2.4 °C/min 的升温速率升温至 600 °C 并保温 3 h,并随炉冷却至室温,然后取出材料备用。

(2) 工作电极的制备:首先,依次用 1.0、0.3、0.05 μm 的氧化铝粉在抛光布上将电极打磨至镜面。然后,依次采用硝酸溶液(硝酸与水的体积比为 1:1),乙醇溶液(无水乙醇与水的体积比为 1:1),以及去离子水将电极超声清洗 3 min,放置在空气中待表面水分风干后备用。最后取 6 μL 分散在 DMF 中的修饰材料滴到电极表面,置于室温下风干备用。

(3) 电化学测试方法:所有的电化学实验均在三电极体系下采用阳极溶出伏安法(SWASV)进行,其中 GCE 或者改性后的 GCE 电极作为工作电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极,铂丝电极作为对电极。缓冲溶液为 0.1 mol/L 的 NaAc-HAc 混合溶液,该缓冲溶液是由 0.1 M 的 NaAc 溶液和 0.1 M 的 HAc 溶液按照一定比例配制成 pH=5 的弱酸性溶液。工作电极的富集电压 -1.1 V,富集时间 240 s, Hg^{2+} 的阳极剥离电位范围 -0.5-0.8 V,解吸附时间为 120 s。

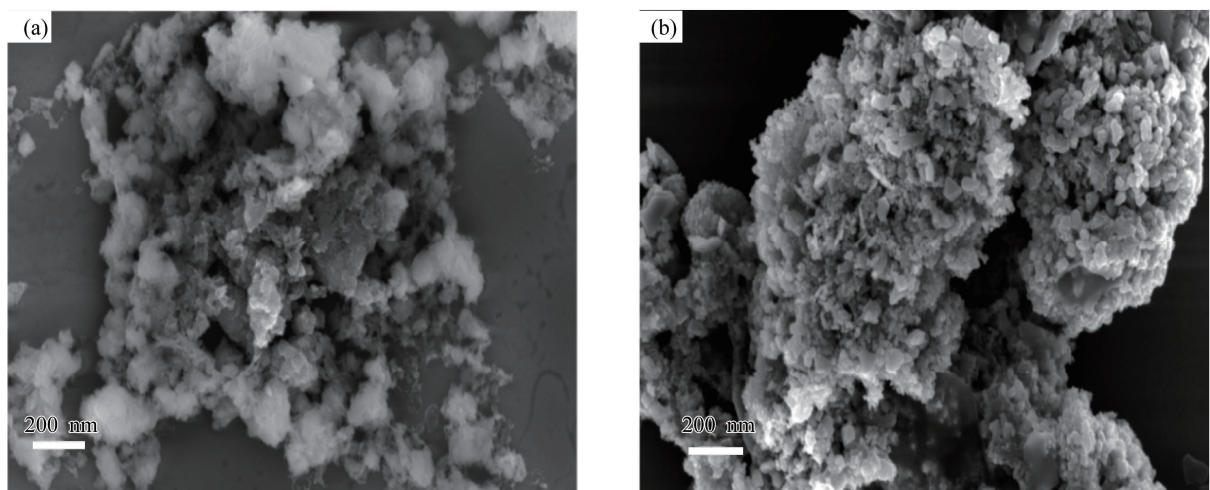


图 1 (a) 未煅烧材料的 SEM 图; (b) 煅烧 600 °C 材料的 SEM 图

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1、图 2 是未煅烧的铁基污泥材料(以下称为:未煅烧材料)和煅烧后的碳基纳米复合材料(以下称为:煅烧 600 °C 材料)的扫描电子显微镜(SEM)微观形貌和能量色散 X 射线光谱(EDS)。图 1(a)是未煅烧材料,可以看出该材料的孔隙数量少,粒度大,呈团絮状聚集在一起;图 1(b)是煅烧 600 °C 材料,其形貌较未煅烧材料发生了很大变化,孔隙数量明显增加,粒度更小,聚集更紧密,呈现出团簇状,比表面积也明显增大。图 2 是未煅烧材料(a)和煅烧 600 °C 材料(b)的能谱图(EDS),分别标定出了 Fe、O、C、N 四种元素的相对含量与分布,两个样品均扣除了扫描电镜表征过程中硅衬底的表征结果。从结果可以得出,经过煅烧得到的材料以 Fe、C、O、N 等元素为主,且随材料形貌均匀分布。按照摩尔比计算,未煅烧材料的 Fe:O:C:N = 1:1.443:1.472:0.258,经过 600 °C 煅烧后,Fe:O:C:N = 1:1.148:1.459:0.122,由此得出:在煅烧过程中,含氧基团(如:-OH,-COOH 等)和含氮基团(如:-NH₄ 等)减少。

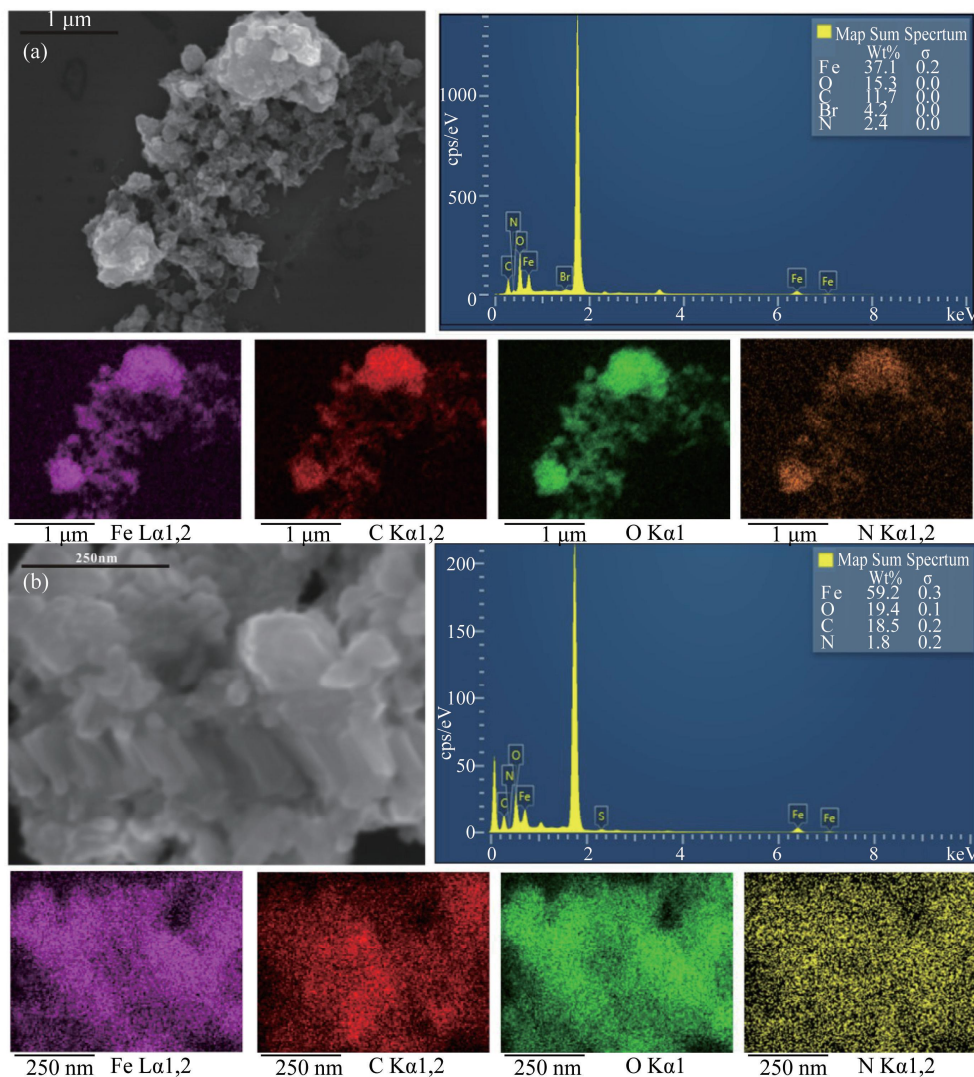


图 2 (a) 未煅烧材料 EDS 谱图、(b) 煅烧 600 °C 材料的 EDS 谱图

两种材料的傅里叶红外吸收光谱(FT-IR)图 3(a)和 X 射线衍射(XRD)图 3(b)。如图 3 所示,图 3(a)中未煅烧材料在 3110-3340 cm⁻¹ 波长范围是-O-H 的伸缩振动吸收^[21],从 1600 cm⁻¹ 和 1540 cm⁻¹ 两处吸收峰可以判断出是 C=C 的伸缩振动^[22],890 cm⁻¹ 是苯环取代物的吸收峰,这说明了未煅烧材料中有苯环的存在^[23]。图 3(a)中可以观察到煅烧 600 °C 材料在 1600 cm⁻¹ 出现较宽的吸收峰,但峰不明显,这是因为材料在高温下碳化,导致苯环上的 C-H 键断裂^[24],1110 cm⁻¹ 出现较宽吸收峰则说明结构中存在 C-OH 键。图 3(b)中未煅烧材料对应 XRD 的 2θ 角为 27.3°、35°、35.6°、53.2°、69°、69.8°,对应的晶面分别是(012)、(104)、(110)、(116)、(214)、(300),这与铁的 α-Fe₂O₃ 特征相同(JCPDS 号 80-2377)^[25]。图 3(b)中煅烧 600 °C 的

XRD 图的峰的 2θ 角为 30.8° 、 35.5° 、 44.1° 、 58° 、 61.8° , 分别对应(220)、(311)、(400)、(511)、(440)面, 这与 Fe 的含氧化合物 Fe_3O_4 的特征相同(JCPDS 号 19-629) [26]。所以从铁氧化物角度来看煅烧前后材料中的铁氧化物发生了部分变化。综合 FT-IR 与 XRD 的分析结果, 未煅烧材料中的有机基团较多, Fe 与 O 之间以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形式存在, 而煅烧 600°C 材料中的有机物被碳化, 部分 Fe_2O_3 分解成了 Fe_3O_4 和 O_2 , 所以煅烧 600°C 材料中铁的氧化物主要为 Fe_3O_4 。综上, 未煅烧材料中存在更多的有机物, 煅烧后铁的氧化物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 部分转变成了 Fe_3O_4 。

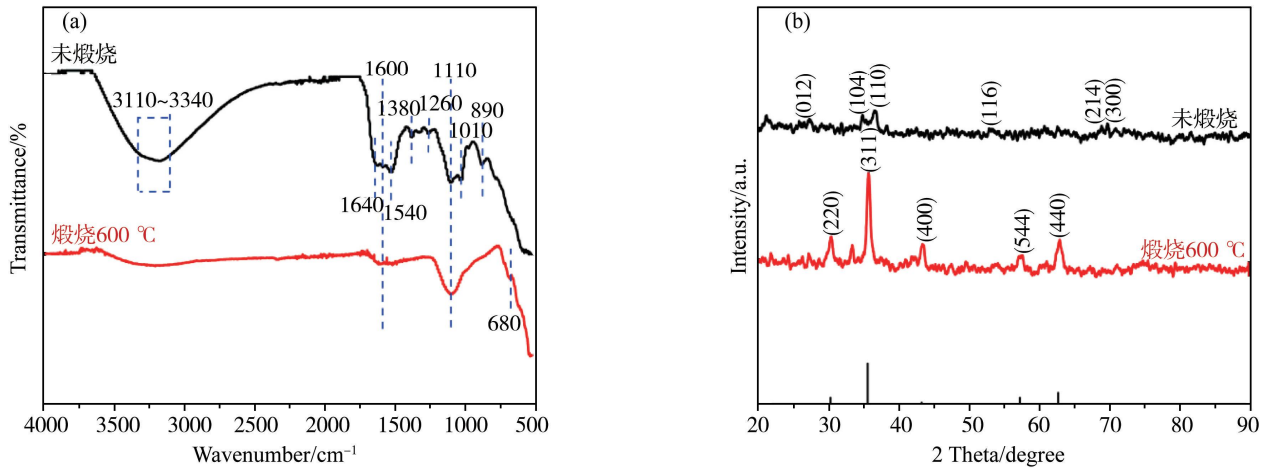


图 3 未煅烧材料和煅烧 600°C 材料(a)傅里叶红外吸收光谱图和(b)XRD 曲线

图 4 是未煅烧材料和煅烧 600°C 材料的 X 射线光电子能谱(XPS)表征结果。通过 XPS 可以进一步确定材料中各元素的价态, 图 4(a)标出了 Fe2p、C1s、O1s、N1s 四种含量较高的元素。图 4(b)中 Fe 的 2p 轨道主峰在 $\text{Fe}2\text{p}^{1/2}$ 处和 $\text{Fe}2\text{p}^{3/2}$ 处, 两处主峰之间能量差值为 $\Delta=13.6\text{ eV}$, 峰面积相差一半 [27], 煅烧前后的材料在 710 eV 有峰, 说明存在 Fe^{3+} [28], 在 711.3 eV 存在峰是因为含有 Fe^{2+} [29]。图 4(c)中煅烧前后材料在 284.7 eV 处为 C-C 键, 煅烧后材料的 C-O 键较未煅烧发生了负偏移 [30], 且煅烧前材料中存在 C=N 双键, 在高温煅烧作用下双键变成了 C-N 单键。图 4(d)表明 O-N 键和 O-C 键在煅烧后发生了正偏移, 在 530 eV 左右是 Fe-O 键 [31], 且煅烧前后 Fe-O 能量值发生了偏移。图 4(e)表明 C=N-C 键在煅烧过程中发生断裂, 变成了 C-N 键。所以煅烧前材料中有 C-C 键、C-O 键、C=N、O-N 键、O-C 键和 Fe-O 键。因此, 煅烧过程使得 C=N 转变为 C-N 单键, 其他键基本保持不变, 只是部分键的键能发生了偏移。

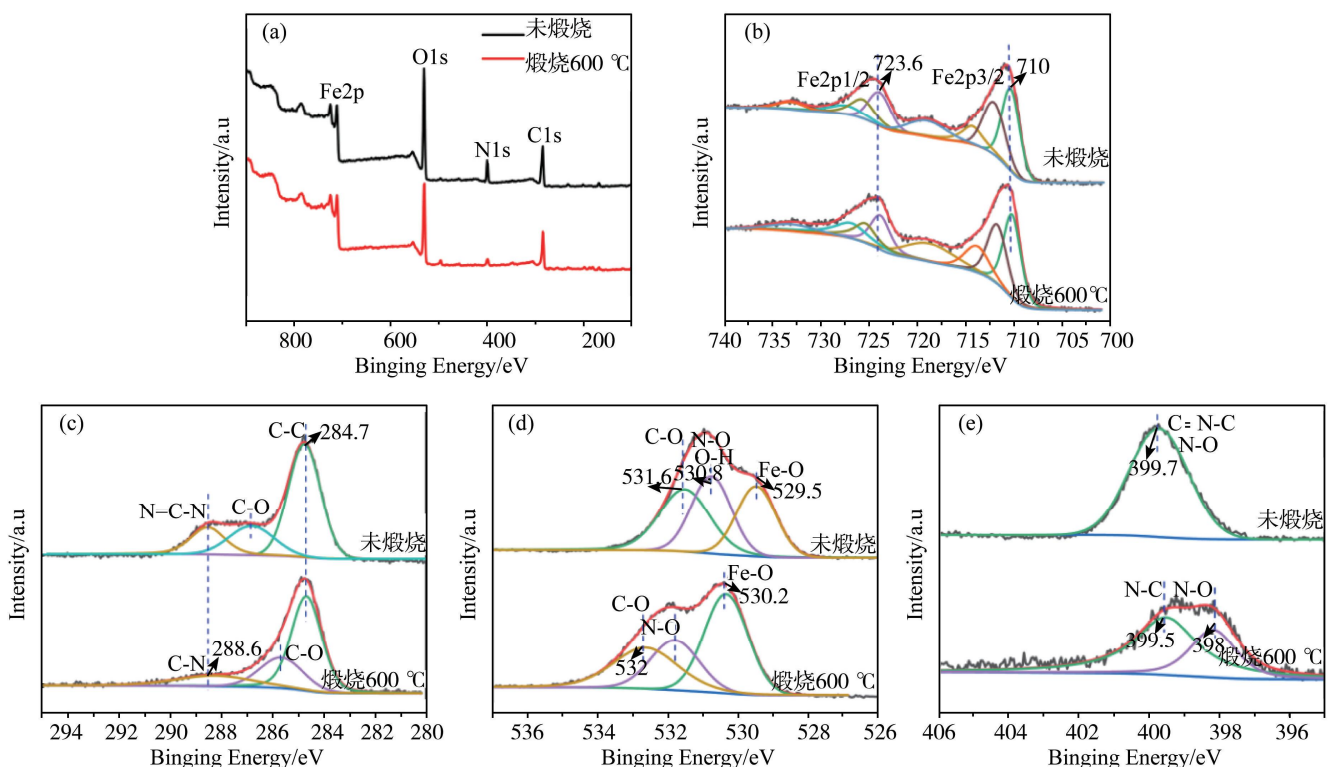


图 4 材料煅烧前后的 XPS 谱图(a)XPS 全谱图;(b)Fe2p 谱图;(c)C1s 谱图;(d)O1s 谱图;(e)N1s 谱图

2.2 材料的电化学表征

裸玻碳电极(GCE)、未煅烧材料/GCE 电极、煅烧 600 °C 材料/GCE 电极的循环伏安分析(CV)和电化学阻抗分析(EIS)分别在 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ 与 0.1 M KCl 混合溶液的电化学环境中进行。循环伏安法(CV)的扫描电压范围是 -0.2-0.6 V, 扫描速率 0.1 V/s, EIS 响应频率范围为 100000-1 Hz。图 5(a)是 CV 曲线, 从图中可以得知裸玻碳电极、未煅烧材料、煅烧 600 °C 材料的响应电流依次增加。图 5(b)是 EIS 曲线, 图中高频半圆部分显示的是电极电阻大小, 半圆越大电阻越大, 可以看出煅烧 600 °C 材料的电阻明显低于未煅烧材料, 所以煅烧 600 °C 材料的电流值高于未煅烧材料。由低频线性部分可以看出, 煅烧 600 °C 材料的线性关系更好, 说明煅烧 600 °C 材料可以促进电子转移, 具备较好的电化学性能。

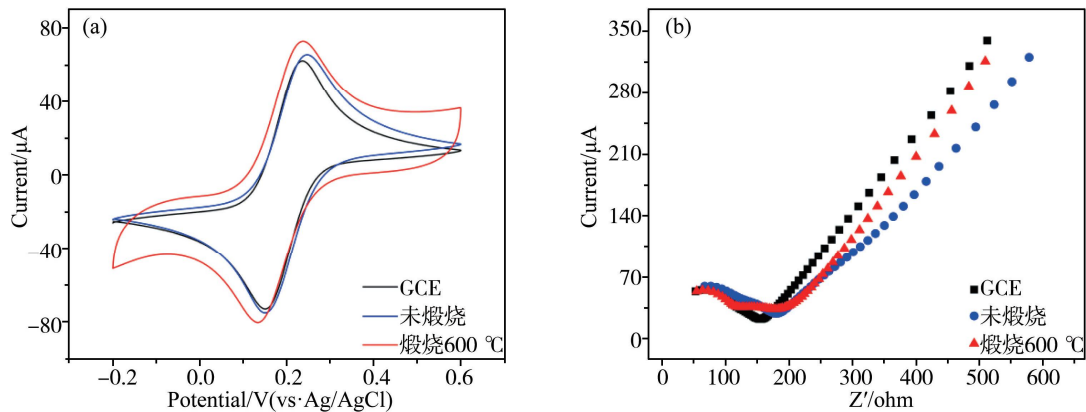


图 5 GCE、未煅烧、煅烧 600 °C 材料的(a)CV 曲线图和(b)EIS 散点图

图 6 是在 Hg^{2+} 添加浓度为 1.5 μM , 其他电化学条件相同的情况下裸玻碳电极、未煅烧材料电极和煅烧 600 °C 材料电极的电化学响应, 其中煅烧 600 °C 材料电极检测 Hg^{2+} 的电流响应比未煅烧材料大约高出一倍, 所以煅烧 600 °C 材料电极的电化学性能优于未煅烧材料电极。

2.4 检测条件优化

本文采用方波阳极溶出伏安法(SWASV)对无机 Hg^{2+} 进行电化学检测, 为了得到最好的实验条件, 进行了一系列的优化实验。所有优化都是在 Hg^{2+} 浓度为 1.5 μM 时进行。如图 7 所示, 分别对缓冲溶液的类型、缓冲溶液的 pH 值、富集电压以及富集时间进行优化。图 7(a)缓冲溶液分别是 pH=5 的柠檬酸-柠檬酸钠溶液、磷酸氢二钠-磷酸二氢钾(PBS)溶液、乙酸-乙酸钠溶液(HAc-NaAc), 结果发现乙酸-乙酸钠(HAc-NaAc)混合溶液响应效果最好, 所以选择 HAc-NaAc 做为缓冲溶液。图 7(b)分别使用 pH=3、4、5、6、7 的 0.1 M HAc-NaAc 溶液, 结果显示 pH=5 时响应电流最高, 故缓冲溶液选择 pH=5 的 HAc-NaAc 溶液。图 7(c)富集电压选择了一 1.5、-1.4、-1.3、-1.2、-1.1、-1.0、-0.9 V 共 7 个电压进行电化学检测, 可以看出富集电压在 -1.5 到 -1.1 V 时响应电流一直在增加, -1.1 V 时达到最高, -1.1 V 以后出现明显的降低, 所以选择 -1.1 V 的富集电压。图 7(d)富集时间分别设定为 60、90、120、150、180、210、240 s, 结果显示电流响应随着时间的增加而增加, 但是在 240 s 之后, 增幅出现了明显降低, 所以富集时间应为 240 s。综上, 优化后检测 Hg^{2+} 的最优化实验条件是缓冲溶液为 pH=5 的 HAc-NaAc 混合溶液, 富集电压 -1.1 V, 富集时间 240 s。

2.5 电化学检测

未煅烧材料电极和煅烧 600 °C 材料电极均使用优化后的条件参数进行电化学检测。然后以 0.1 μM 为一个浓度梯度加入 Hg^{2+} 溶液直到 2.0 μM 。图 8 是不同修饰电极上 Hg^{2+} 的 SWASV 响应曲线和线性拟合图。从灵敏度可以看出煅烧 600 °C 材料(a)的检测灵敏度达到了 27.945 $\mu A/\mu M$, 几乎是未煅烧材料(b)灵

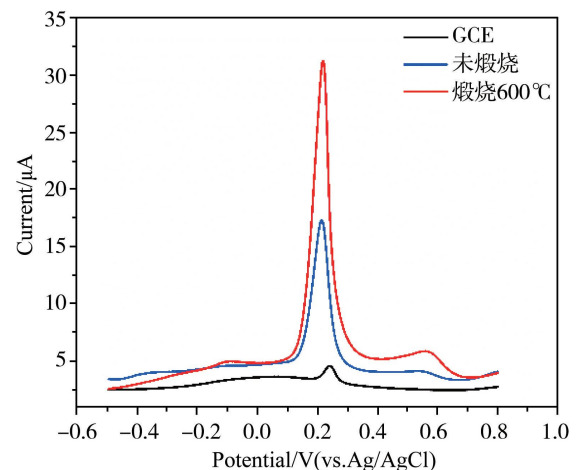


图 6 三种电极在 Hg^{2+} 是 1.5 μM 时的剥离反应效果图(缓冲溶液 pH=5 的 HAc-NaAc、富集时间 240 s、富集电压 -1.1 V)

敏度 $14.255 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ 的 2 倍,是裸玻碳电极(c)灵敏度 $9.368 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ 的 3 倍。因此,煅烧 600°C 材料的电流响应明显优于未煅烧材料和裸玻碳电极。最后通过三倍信噪比计算方法($S/N=3$),测出了三种电极检测 Hg^{2+} 的最低检测限(LOD)分别是 0.0145 、 0.0324 、 $0.0542 \mu\text{M}$,其中,煅烧 600°C 材料可检测出的 Hg^{2+} 浓度最低。表 2 对比了其他材料与本研究材料的最低检测限,其中煅烧 600°C 材料具有较低的最低检测限(LOD),表明该材料在电化学检测 Hg^{2+} 方面具有良好的性能。

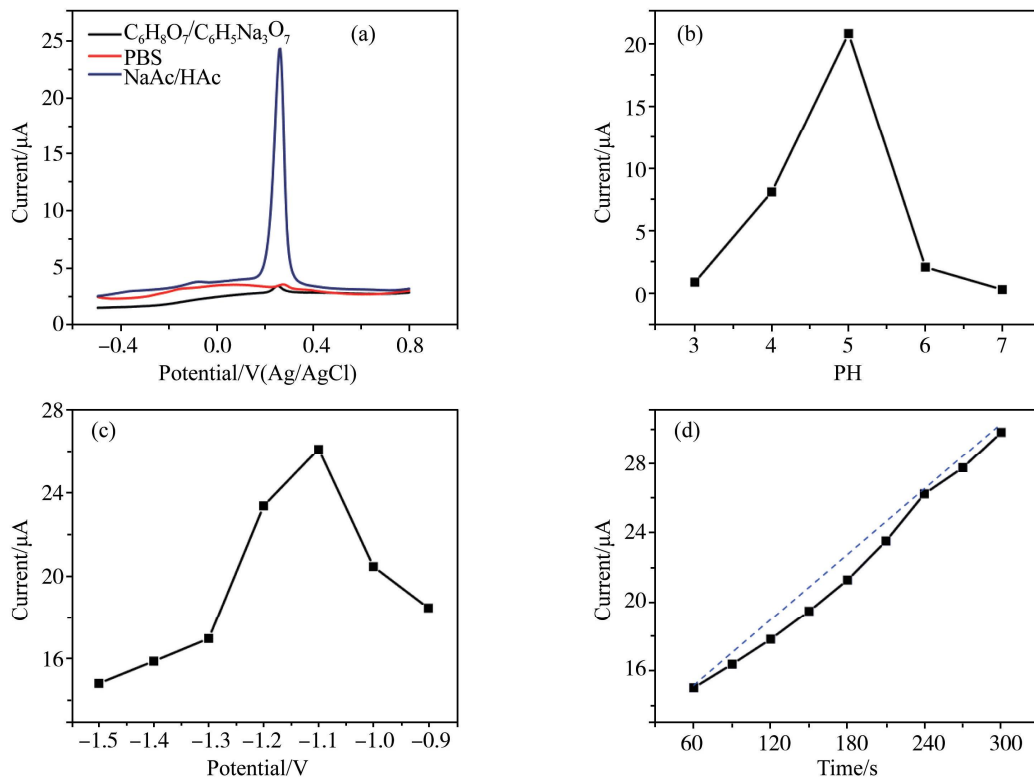


图 7 (a)不同缓冲溶液对浓度为 $1.5 \mu\text{M}$ Hg^{2+} 的电流响应曲线; (b)不同 pH 对浓度为 $1.5 \mu\text{M}$ Hg^{2+} 的电流响应曲线; (c)不同电压对浓度为 $1.5 \mu\text{M}$ Hg^{2+} 的电流响应曲线; (d)不同时间对浓度为 $1.5 \mu\text{M}$ Hg^{2+} 的电流响应曲线

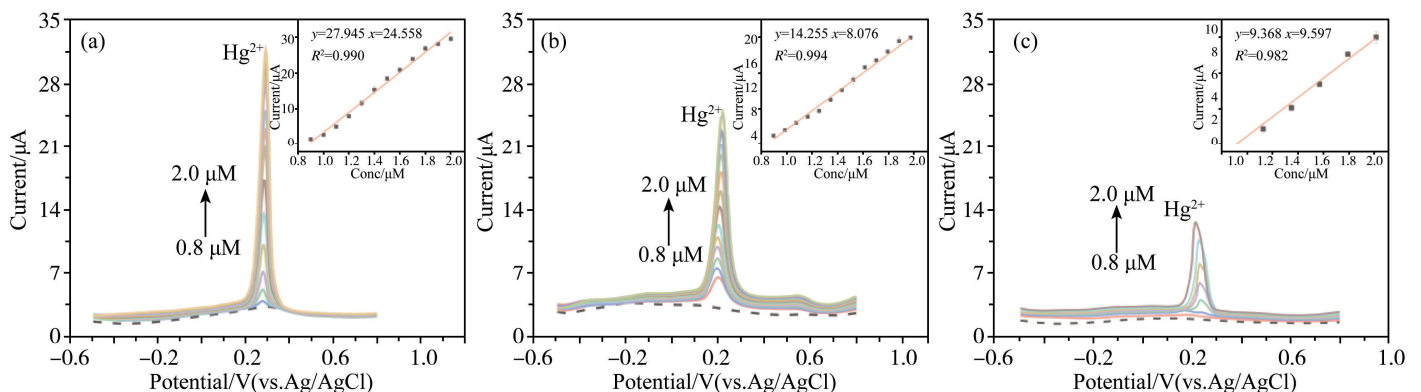


图 8 不同修饰电极上 Hg^{2+} 的 SWASV 响应曲线和线性拟合图 (a) 煅烧 600°C 材料; (b) 未煅烧材料; (c) 裸玻碳电极 GCE

此外,为了进一步探究不同煅烧温度的材料对 Hg^{2+} 的电化学响应,本文在氮气保护下,制备了煅烧温度分别为 $30, 400, 500^\circ\text{C}$ 的材料。表 1 列出了未煅烧材料和 $300, 400, 500^\circ\text{C}$ 煅烧 600°C 得到的材料修饰电极对不同浓度 Hg^{2+} 的 SWASV 电化学响应信号拟合结果。其中,每次检测重复 3 遍,采用方法检测,缓冲溶液是 $\text{pH}=5$ 的 HAc-NaAc 混合溶液,富集电压 -1.1 V ,富集时间 240 s 。结果表明,煅烧不同温度的电极材料对 Hg^{2+} 的响应效果不同, 600°C 条件下煅烧制备的材料修饰电极检测 Hg^{2+} 的灵敏度最高,达到 $27.945 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ 。基于此,以下均采用 600°C 条件下制备的材料作为研究对象。

表 1 不同煅烧温度得到的材料修饰电极对不同浓度 Hg^{2+} 电化学响应信号的拟合结果

煅烧温度/ $^\circ\text{C}$	拟合曲线	R^2
未煅烧	$y = 14.255x - 8.076$	0.994
300	$y = 10.393x - 7.832$	0.980
400	$y = 13.051x - 11.302$	0.980
500	$y = 23.731x - 21.353$	0.998
600	$y = 27.945x - 24.558$	0.990

结合以上表征结果可以看出,染料化工废水的铁基混凝污泥在氮气保护条件下通过高温煅烧处理,将得到含铁碳基复合材料,其中所含元素与混凝污泥的来源有直接关联性。即便如此,通过热解处理混凝污泥得到的碳基复合材料修饰电极检测重金属离子的性能将得到有效提升,主要归因于如下两个因素:一方面,煅烧温度的升高将提高热解合成材料的碳化程度,增强其导电性能,从而促进 Hg^{2+} 在修饰电极表面的氧化还原反应;另一方面,在氮气保护下,高温处理将有助于形成含氮等元素的活性基团,提升 Hg^{2+} 在修饰电极表面的富集能力。

表 2 不同材料修饰电极对 Hg^{2+} 的分析性能比较

电极	检测方法	检测范围/ μM	灵敏度/ $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	LOD/ μM	参考文献
Fe_3O_4 -chitosan/GCE	SWASV	0.4-1.1	9.65	0.0957	[32]
Pt/g-C ₃ N ₄ / polythiophene nanocomposite	DPV	0.001-0.5	107.87	$0.009 \cdot 10^{-3}$	[33]
Fe_3O_4 -RGO/GCE	SWASV	0.2-3	24.19	0.004	[34]
MnFe_2O_4 @Cys/GCE	SWASV	1.4-3.0	11.7	0.208	[35]
Fe_3O_4	SWASV	1-8	5.48 ± 1.94	0.052	[36]
AgNPs	DPV	0.01-0.2	-	0.0065	[37]
G-MnO ₂	LSV	12.1-210.8	0.106	2	[38]
含铁碳基纳米复合材料	SWASV	0.8-2.0	27.945	0.0145	本研究

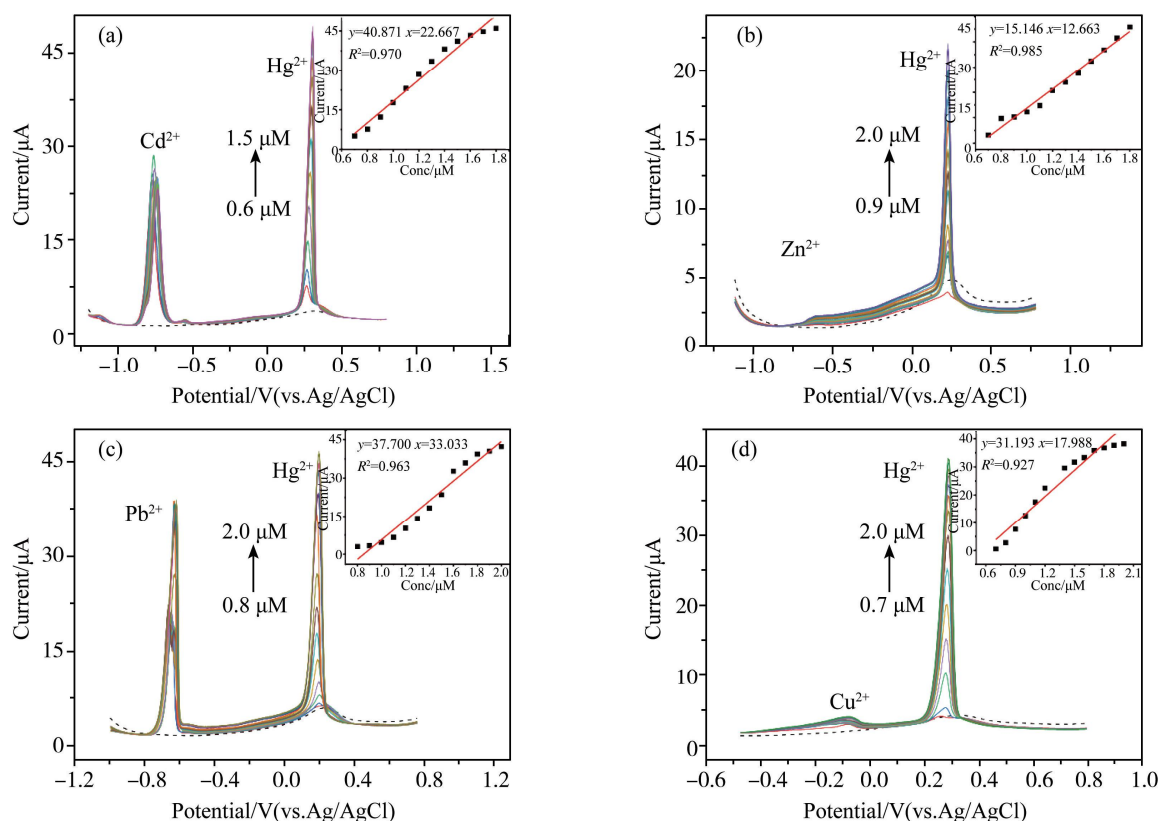


图 9 0.5 μM 的四种干扰离子检测 Hg^{2+} 的 SWASV 响应曲线和相应的误差棒曲线(a) Cd^{2+} ; (b) Zn^{2+} ; (c) Pb^{2+} ; (d) Cu^{2+}

2.6 干扰实验

为了探究其他重金属离子对检测二价汞离子的干扰,分别在缓冲溶液中加入 0.5 μM 的 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 四种重金属离子溶液^[17]。图 9 是添加四种干扰离子后的 SWASV 响应曲线和相应的误差棒曲线。可以看出,在添加了其他重金属离子后,虽然仍能灵敏地检测到 Hg^{2+} ,但是不同重金属离子对 Hg^{2+} 的电化学响应信号影响不同。图 9(d)显示 Cu^{2+} 对 Hg^{2+} 的灵敏度影响最小,图 9(a) Cd^{2+} 和图 9(c) Pb^{2+} 在 Hg^{2+} 的吸附解析过程中起到了协同促进的作用,使检测 Hg^{2+} 的灵敏度显著增加,增幅分别达到了 46.2% 和 38.5%。图 9(b) Zn^{2+} 在 Hg^{2+} 的检测中有些许抑制作用,但抑制作用低于 50%。尽管如此,该材料修饰电化学电极对不同浓度 Hg^{2+} 的电化学响应电流呈现较好的线性关系。

2.7 稳定性和实际水样

为了探究材料的稳定性,如图 10 是 5 根煅烧 600 °C 材料/GCE 电极的稳定性(a)、同一根煅烧 600 °C 材料/GCE 电极 7 d 的稳定性(b)。分别将煅烧 600 °C 材料负载在 5 根裸玻碳电极上,每根电极都采用与之前相同的实验参数,加入浓度为 1.5 μM 的 Hg^{2+} 溶液,检测 5 根电极在该浓度下的电流响应值,计算得 $RSD = 3.52\% < 5\%$,在可接受范围之内。再将同一根煅烧 600 °C 材料的电极每天在相同的时间段检测浓度为 1.5 μM 的 Hg^{2+} 溶液,记录为期 7 天电流响应值并计算出 $RSD = 2.55\% < 5\%$,也属于可接受范围。实验表明煅烧 600 °C 材料电极的稳定性和重复性较好。

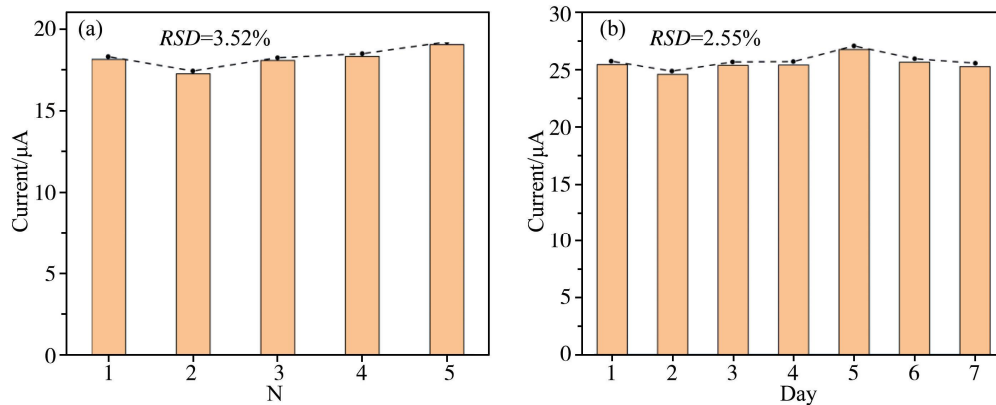


图 10 (a)5 根煅烧 600 °C 材料/GCE 电极稳定性;(b)同一根煅烧 600 °C 材料/GCE 电极 7 d 的稳定性

同时,为了探索煅烧 600 °C 材料修饰电极的实际应用价值,分别采集了合肥工业大学斛兵塘水样和合肥市南淝河水样进行了研究。将实际水样静置过滤后,以 1:19 的比例与 0.1 M HAc-NaAc 溶液混合,取混合溶液 10 mL 进行 Hg^{2+} 的电化学检测,两个水样中均未检测到 Hg^{2+} 污染。如表 3 所示,向斛兵塘湖水水样中分别添加 Hg^{2+} 溶液 1.2 μM 和 1.3 μM ,回收率达到了 93.58% 和 92.38%。南淝河水水样中 Hg^{2+} 溶液添加量分别为 1.1 μM 和 1.2 μM ,回收率为 93.55% 和 93.92%。实验表明实际水样检测的回收率相对比较稳定,说明该材料具有较好的实际应用效果。

表 3 斛兵塘与南淝河水样检测

实际水样	添加量/ μM	检出量/ μM	回收率/%	RSD/%
斛兵塘	1.2	1.123	93.58	2.99
	1.3	1.201	92.38	1.52
南淝河	1.1	1.029	93.55	1.59
	1.2	1.127	93.92	0.96

3 结论

本文探索了一种染料化工废水铁基混凝污泥的资源化利用方法。将干燥的染料化工废水的铁基混凝污泥在 600 °C 条件下煅烧 3 h 制备得到了含铁碳基复合材料,并将其修饰电极用于电检测重金属离子 Hg^{2+} 。通过一系列表征手段研究了煅烧前后材料的结构、性能等,结果表明,在 pH=5 的 HAc-NaAc 的缓冲溶液中,当富集电压为 -1.1 V、富集时间为 240 s 时,煅烧 600 °C 材料的灵敏度和最低检测限(LOD)分别达到了 27.945 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ 和 0.0145 μM ($S/N=3$);以斛兵塘和南淝河的实际水样作为背景水样,采用标准加入法检测 Hg^{2+} 达到了 92%-93% 的回收率,表明该材料在电化学分析领域中具有潜在的实用前景。

总之,本文采用简单的热解法对染料化工废水铁基混凝污泥进行处理,合成了用于重金属离子电化学分析的含铁碳基复合材料,拓展了铁基污泥的资源化利用范围,对其他化工废水处理工艺产生污泥的资源化利用具有一定的参考作用。

参 考 文 献

- work approach[J].*Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018,166: 354-358.
- [2] RABAI S, BENOUNIS M, CATANANTE G, et al.Development of a label-free electrochemical aptasensor based on diazonium electro-deposition: Application to cadmium detection in water[J].*Analytical biochemistry*,2021,612: 113956-113956.
- [3] CHEN J, LI Y, LV K, et al.Cyclam-functionalized carbon dots sensor for sensitive and selective detection of copper(II) ion and sulfide anion in aqueous media and its imaging in live cells[J].*Sensors and Actuators B-Chemical*, 2016,224: 298-306.
- [4] XIN X, HU N, MA Y Y, et al.Polyoxometalate-based crystalline materials as a highly sensitive electrochemical sensor for detecting trace Cr(VI)[J].*Dalton Transactions*, 2020,49(14): 4570-4577.
- [5] BU L J, XIE Q J, MING H.Simultaneous sensitive analysis of Cd(II), Pb(II) and As(III) using a dual-channel anodic stripping voltammetry approach[J].*New Journal of Chemistry*, 2020, 44(15): 5739-5745.
- [6] GUMPU, M B, SETHURAMAN, S, KRISHNAN, U M, et al.A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach[J].*Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 213: 515-533.
- [7] 冯新斌, 史建波, 李平, 阴永光, 江桂斌.我国汞污染研究与履约进展[J].*中国科学院院刊*, 2020,(35)11: 1344-1350.
- [8] CLARKSON T W, MAGOS L.The toxicology of mercury and its chemical compounds[J].*Critical Reviews Toxicology*, 2006, 36(8): 609-62.
- [9] CHEN G H, CHEN W Y, YAN Y C, et al.Detection of mercury(II) ions using colorimetric gold nanoparticles on paper-based analytical devices[J].*Analytical Chemistry*, 2014, 86(14): 6843-6849.
- [10] MARTIN L G, JONGWANA L T, CROUCH A M.Capillary electrophoretic separation and post-column electrochemical detection of mercury and methyl mercury and applications to coal samples[J].*Electrochimica Acta*, 2010, 55(14): 4303-4308.
- [11] THONGSAW A, UDNAN Y, ROSS G M, et al.Speciation of mercury in water and biological samples by eco-friendly ultrasound-assisted deep eutectic solvent based on liquid phase microextraction with electrothermal atomic absorption spectrometry[J].*Talanta*, 2019, 197: 310-318.
- [12] SONG C, ZHANG Y, LI X, et al.Morphology-maintaining synthesis of copper hydroxy phosphate@metal-organic framework composite for extraction and determination of trace mercury in rice[J].*Food chemistry*, 2021, 343: 128508-128508.
- [13] GHOSN M, CHEKRI R, MAHFOUZ C, et al.Toward a routine methodology for speciation analysis of methylmercury in fishery products by HPLC coupled to ICP-MS following the validation based on the accuracy profile approach[J].*International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2020(20):0306-7319.
- [14] GAO S Y, FAN B F, FENG R, et al.N-doped-carbon-coated Fe₃O₄ from metal-organic framework as efficient electrocatalyst for ORR [J].*Nano Energy*, 2017, 40: 462-470.
- [15] ZHONG H, MENG F, ZHANG Q.et al.Highly efficient and selective CO₂ electro-reduction with atomic Fe-C-N hybrid coordination on porous carbon nanospheres[J].*Nano Research*, 2019, 12(9): 2318-2323.
- [16] YAN X H, Synthesis of Fe-C-N hybrid via direct pyrolysis of EDTA ferric sodium as effective electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J].*International Journal of Electrochemical Science*, 2019,19(6): 6938-6947.
- [17] LI S S, LI W J, JIANG T J, et al.Iron oxide with different crystal phases (alpha- and gamma-Fe₂O₃) in electroanalysis and ultrasensitive and selective detection of lead(II): an advancing approach using XPS and EXAFS[J].*Analytical Chemistry*, 2016, 88(1): 906-14.
- [18] TANG S C AND LO I M.Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications[J].*Water Research*, 2013, 47(8): 2613-32.
- [19] HU H S, LIU R J, SI S, et al.Iron and nitrogen co-doped carbon catalyst with excellent stability and methanol tolerance for oxygen reduction reaction[J].*International Journal of Energy Research*, 2019, 43(13): 7107-7119.
- [20] SUN M, LI Z, LIU Y, et al.The synthesis of Fe/N-C@CNFs and its electrochemical performance toward oxygen reaction reduction[J].*International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(56): 31892-31901.
- [21] ZHU W, SUN F, GOEI R, et al.Construction of WO₃-g-C₃N₄ composites as efficient photocatalysts for pharmaceutical degradation under visible light[J].*Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(12): 2591-2600.
- [22] LEONARD M, PRONIEWICZA C P, et al.FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper[J].*Journal of Molecular Structure*, 2002, 614: 245-353.
- [23] BARROSO-BOGEAT A, ALEXANDRE-FRANCO M, FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ C, et al. FT-IR analysis of pyrone and chromene structures in activated carbon[J].*Energy & Fuels*, 2014, 28(6): 4096-4103.
- [24] WU Q J, LIU X L.FT-IR spectroscopic study of hydrogen bonding in PA6/clay nanocomposites[J].*Polymer*, 2002, 43:2445-2449.
- [25] SRIVASTAVA M K, KUMAR U.Structural and optical properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles realized by simple thermal decomposition route[J].*Physica Scripta*, 2021, 96(1):015804.
- [26] HJIRI M, ZAHMOULI N, KHOUZAMI K, et al.A comparison of NO₂ sensing characteristics of α - and γ -iron oxide-based solid-state

- gas sensors[J].Applied Physics A, 2020, 126(10): 4-7.
- [27] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(8): 2441-2449.
- [28] RADU T, IACOVITA C, BENE A D, et al. X-ray photoelectron spectroscopic characterization of iron oxide nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2017, 405: 337-343.
- [29] GROSVENOR A P, KOBE B A, BIESINGER M C, et al. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds[J]. Surface and Interface Analysis, 2004, 36(12): 1564-1574.
- [30] CHEN X, LIU Y, KE X X, et al. A green method to synthesize AuNPs/mpg- C_3N_4 nanocomposites for constructing anti-interference electrochemical sensing interface toward methylmercury[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 853: 157365.
- [31] WELSH I D, SHERWOOD P M. Photoemission and electronic structure of FeOOH : Distinguishing between oxide and oxyhydroxide[J]. Physical Review B: Condense Matter, 1989, 40(9): 6386-6392.
- [32] ZHOU S F, HAN X J, LIU Y Q. SWASV performance toward heavy metal ions based on a high-activity and simple magnetic chitosan sensing nanomaterials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 684: 1-7.
- [33] MAHMOUDIAN M R, BASIRUN W J, ALIAS Y, et al. Investigating the effectiveness of g- C_3N_4 on Pt/g- C_3N_4 / polythiophene nanocomposites performance as an electrochemical sensor for Hg^{2+} detection[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104204.
- [34] XIONG S, YANG B, CAI D, et al. Individual and simultaneous stripping voltammetric and mutual interference analysis of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Hg^{2+} with reduced graphene oxide- Fe_3O_4 nanocomposites[J]. Electrochimica Acta, 2015, 185: 52-61.
- [35] ZHOU S F, WANG J J, GAN L, et al., Individual and simultaneous electrochemical detection toward heavy metal ions based on L-cysteine modified mesoporous MnFe_2O_4 nanocrystal clusters[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 721: 492-500.
- [36] LI W J, YAO X Z, GUO Z, et al. Fe_3O_4 with novel nanoplate-stacked structure: Surfactant-free hydrothermal synthesis and application in detection of heavy metal ions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 749: 75-82.
- [37] GEORGE J M, MATHEW B. Curcuma longa rhizome extract mediated unmodified silver nanoparticles as multi-sensing probe for Hg(II) ions[J]. Materials Research Express, 2019, 6(11): 1150h5.
- [38] LU J, ZHANG X, ZHANG X, et al. Electrochemical sensor for mercuric chloride based on graphene- MnO_2 composite as recognition element[J]. Electrochimica Acta, 2015, 174: 221-229.
-

(上接第 22 页)

- [12] 辛祥鹏. 非线性发展方程中解的构造问题[D]. 聊城: 聊城大学, 2011.
- [13] 陈南. Sharma-Tasso-Olever 方程的 Painlevé 分析与精确解[J]. 邵阳学院学报(自然科学版), 2020, 17(1): 1-5.
- [14] 唐晓蓉, 刘汉泽. (2+1) 维广义柱 Kadomtsev-Petviashvili 方程的 Painlevé 分析及精确解[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(3): 1-5.
- [15] 张丽香, 刘汉泽, 辛祥鹏. 广义 (3+1) 维 Zakharov-Kuznetsov 方程的对称约化, 精确解和守恒律[J]. 物理学报, 2017, 66(8): 9-15.
- [16] 李康, 刘洪吉. 广义 MKP 方程的对称约化和精确解[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2015(1): 19-23.
- [17] 梅建琴, 张鸿庆. 2+1 维广义潜水波方程的类孤子解与周期解[J]. 数学物理学报, 2005, 25(6): 784-788.
- [18] 白月星, 苏道毕力格. Poisson 方程的一维最优系统和不变解[J]. 数学杂志, 2018, 38(4): 706-712.
- [19] 赵海军, 崔梦天, 李明东, 等. 非线性麦克斯韦方程时域离散化的一种误差估计算法[J]. 西华师范大学报(自然科学版), 2012, 33(3): 308-310+314.
- [20] 孔继荣. 一种新的有限元逼近非线性麦克斯韦方程方法及误差估计技术[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [21] Nkonga B, Colin T. Multiscale numerical method for nonlinear Maxwell equations[J]. Discrete and Continuous Dynamical Systems-Series B (DCDS-B), 2012, 5(3): 631-658.
- [22] Carbou G, Hanouzet B. Relaxation approximation of some nonlinear Maxwell initial-boundary value problem [J]. Communications in mathematical sciences, 2007, 4(2): 1-14.
- [23] 胡亮, 罗懋康. 柱面非线性麦克斯韦方程组的行波解[J]. 物理学报, 2017, 66(13): 28-33.