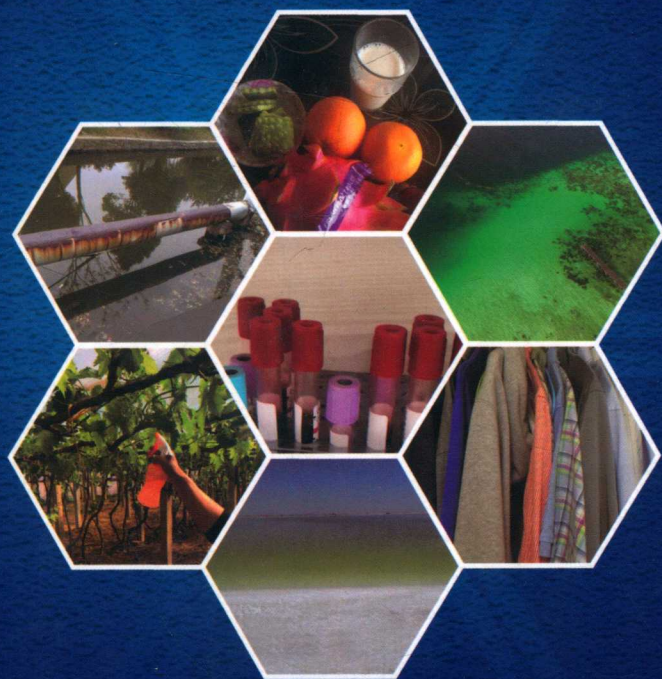


功能化材料及其环境应用

吴爱国 张玉杰 著



科学出版社

中国科学院宁波工业技术研究院(筹)科技协同创新丛书

功能化材料及其环境应用

吴爱国 张玉杰 著

科学出版社

内 容 简 介

本书是中国科学院宁波材料技术与工程研究所针对水环境及食品中污染物的快速检测与回收治理,汇总多年来国内外相关科技论文撰写而成的,主要分为两部分:一是快速比色检测;二是吸附与治理。在快速比色检测方面,根据水溶液中重金属离子、无机阴离子、农药残留及食品中有机小分子的危害和现有检测方法的缺陷,介绍了比色检测法的基本原理及优势,系统阐述了这些目标物比色检测法的设计原理、性能及实际应用情况;在吸附与治理方面,针对水溶液中重金属离子、盐湖阴离子、原油及有机染料,详细介绍了各类吸附剂的制备、性能及实际应用研究进展。

本书可供环境化学、分析化学、纳米材料与技术、食品安全、材料物理与化学等专业领域的研究人员、工程师以及高等学校相关专业研究生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

功能化材料及其环境应用 / 吴爱国, 张玉杰著. —北京: 科学出版社, 2019.4

(中国科学院宁波工业技术研究院(筹)科技协同创新丛书)

ISBN 978-7-03-060222-0

I. ①功… II. ①吴… ②张… III. ①功能材料-研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第292283号

责任编辑: 裴 育 朱英彪 纪四稳 / 责任校对: 张小霞

责任印制: 师艳茹 / 封面设计: 蓝 正

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京画中画印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年4月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2019年4月第一次印刷 印张: 11 1/2

字数: 232 000

定价: 120.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

中国科学院宁波工业技术研究院（筹）

科技协同创新丛书

主 编： 黄政仁

执行主编： 何天白

编 委： 朱 锦 杨桂林 陈 亮 吴爱国

序 言

随着国民经济的飞速发展、大众生活水平的不断提高，人们对优良的生活环境、安全的食品及饮用水等提出了更高的愿望和要求。然而，水环境与食品中各类污染物危害国民健康的事件仍频繁发生。完善和提高水污染相关的检测技术与水平，是防控水污染的重要保障。在食品安全方面，一些客观条件的不足，如负责检验食品安全的检验室建制数量有限、实验条件不足、检验成本较高、检验周期较长等，使得食品安全监管缺失，导致食品安全事件时有发生。对食品开展快速检测、提前预警，可以弥补上述客观条件的不足，从而降低食物中毒发生的概率，使食品安全得到全方位的保障。开展快速检测的另一个重要意义是当食物及饮用水中毒发生后，能够快速筛查出中毒因子，为患者抢救赢得宝贵的时间，为进一步检测提供参考依据。提升水环境与食品中各类污染物的检测水平，是保障国民健康、安全的关键要素之一，也是亟待解决的重要课题。

自 2003 年以来，纳米技术在快速检测领域得到了广泛应用与迅速发展。与现有的国家标准方法或仪器法相比，现场快速检测方法具有操作简单、快速及无需大型仪器设备等优点，已被广泛用于分析检测阴离子、重金属离子、细胞、蛋白质、DNA、小分子等方面。

水环境污染的防治，不仅要求实现快速的现场检测，还需发展简单、高效的处理方法，用来净化水体中的重金属离子、有机染料及原油泄漏等。在众多水处理方法中，吸附法由于具有操作简单、处理效率高、吸附剂可循环使用等优点，受到研究人员的广泛关注。此外，盐湖资源是一种宝贵的无机盐资源，是矿产资源的重要组成部分。盐湖中含有丰富的高值元素，具有较大的开发利用价值。具有优异性能的吸附剂的设计与开发，可以为实现盐湖高值元素的回收与利用提供良好的技术支撑，对推进我国盐湖资源的综合高效利用与增值，提升盐湖卤水的经济价值具有重要的实际意义。

《功能化材料及其环境应用》一书集成了作者所在课题组在快速比色检测及吸附回收方面多年的研究成果，以及对国际前沿研究的解析与展望等重要信

息。相信该书的出版，对于从事相关材料研发与技术开发的科研工作者、工程技术人员以及对此感兴趣的高校学生等有重要的参考价值。

汪尔康

中国科学院院士

2018年9月

前 言

2009年6月,作者吴爱国以“团队行动”加入中国科学院宁波材料技术与工程研究所,开始从事纳米材料在环境科学等方面的基础与应用研究。经过多年的努力,已形成课题组自己的研究特色,取得了一系列研究成果。在许多领导和学界同仁的鼓励和支持下,作者决定撰写一本有关环境污染物检测与回收治理的书籍,对多年来的工作做一个阶段性的总结。

本书共7章。第1章介绍重金属离子的危害及比色检测法的基本原理,并根据检测机理分类,针对汞、铅、铬、铜、锰、镉等9种重金属离子,详细介绍相关比色检测法的研究进展。第2章介绍阴离子在生命体中的重要作用,根据不同主族分类,针对 NO_2^- 、 PPi 、 S^{2-} 、 F^- 、 CN^- 、 SCN^- 等9种无机阴离子,详细介绍相关比色检测法的研究进展。第3章介绍有机小分子常规检测方法的缺陷,根据检测机理分类,针对食品及生物体内的有机小分子,如三聚氰胺、多巴胺、对苯二胺、葡萄糖、氨基酸和生物毒素等,介绍相关比色检测法的研究进展。第4章介绍农药的分类和农药残留的危害,根据纳米材料表面修饰剂的不同,分别介绍相关比色检测法检测农药残留的研究进展。第5章详细介绍不同类型的重金属离子吸附剂的制备与性能及其应用研究情况。第6章介绍硼和碘的性质、应用及危害,分别针对硼和碘详细阐述相关吸附剂的制备与性能及其应用研究情况。第7章针对染料和油污染的危害,分别介绍相关吸附剂的制备与性能,同时介绍既能实现油水分离又能吸附染料的吸附剂。

感谢各级各类人才政策的支持,如中国科学院“百人计划”、浙江省“千人计划”、宁波市“3315计划”、宁波市引进国外技术和管理专家项目和中国科学院宁波工业技术研究院人才引进与培养计划等。

感谢各级各类科研项目的支持,如国家重点研发计划项目、国家自然科学基金联合基金项目和青年科学基金项目,中国科学院重点部署项目及科技服务网络项目,浙江省杰出青年科学基金项目和自然科学基金一般项目,宁波市科技创新团队计划、重大科技专项和国际合作项目,宁波市自然科学基金项目等。

本书的撰写得到了汪尔康院士及何天白研究员的关心和鼓励,他们仔细审

阅了全书，汪尔康院士还为本书作序，在此向他们表示衷心的感谢。作者课题组已毕业和在读的研究生苗利静、董晨、黄运龙、周庄伟、金鹏翔、孙犁、汪竹青为本书的出版做了大量的工作，在此一并致谢。本书还引用了参考文献中的图片，在此向有关文献作者表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，难免存在不妥和疏漏之处，还望读者斧正。

目 录

序言	
前言	
第 1 章 比色检测法检测重金属离子	1
1.1 引言	1
1.1.1 重金属离子的危害	1
1.1.2 比色检测法的原理	3
1.2 重金属离子比色检测法	4
1.2.1 络合机理	4
1.2.2 聚集相关机理	15
1.2.3 刻蚀相关机理	19
1.2.4 合成过程检测机理	24
1.2.5 催化机理	26
1.3 本章小结	27
参考文献	28
第 2 章 比色检测法检测阴离子	33
2.1 引言	33
2.1.1 阴离子在生命体中的重要作用	33
2.1.2 阴离子的常规检测方法	34
2.2 阴离子比色检测法	34
2.2.1 第 V 主族阴离子的检测	34
2.2.2 第 VI 主族阴离子的检测	42
2.2.3 第 VII 主族阴离子的检测	45
2.3 本章小结	57
参考文献	58
第 3 章 比色检测法检测食品中的有机小分子	62
3.1 引言	62
3.1.1 有机小分子的常规检测方法	62
3.1.2 常规检测方法的缺陷	63

3.2 有机小分子比色检测法	64
3.2.1 聚集机理	64
3.2.2 抗聚集机理	71
3.2.3 其他机理	78
3.3 本章小结	79
参考文献	79
第4章 比色检测法检测农药残留	81
4.1 引言	81
4.1.1 农药的分类	81
4.1.2 农药残留的危害	82
4.2 农药残留检测的挑战及意义	83
4.3 农药残留比色检测法	84
4.3.1 以生物材料为修饰剂或反应试剂	84
4.3.2 以其他小分子为修饰剂	90
4.3.3 不加任何修饰剂	94
4.4 本章小结	98
参考文献	99
第5章 重金属离子吸附	102
5.1 引言	102
5.1.1 重金属离子的吸附去除方法	102
5.1.2 常见吸附材料的介绍	102
5.1.3 部分基于生物材料改性的吸附剂	103
5.2 生物材料改性吸附剂	103
5.2.1 海藻酸类吸附剂	103
5.2.2 磁性吸附剂	107
5.2.3 其他纳米材料吸附剂	110
5.2.4 生物改性类吸附剂	113
5.2.5 复合材料吸附剂	117
5.3 本章小结	126
参考文献	126
第6章 碘、硼离子吸附	130
6.1 引言	130
6.2 硼及其吸附剂	130
6.2.1 硼的基本性质	130

6.2.2	硼资源分布	131
6.2.3	硼及其化合物的应用及危害	131
6.2.4	水溶液中硼的分析方法	132
6.2.5	吸附法分离硼离子	132
6.3	碘及其吸附剂	139
6.3.1	碘的基本性质	139
6.3.2	碘资源分布	140
6.3.3	碘的分离提取	140
6.3.4	吸附法分离碘离子	140
6.4	本章小结	143
	参考文献	143
第 7 章	油及染料污染吸附	147
7.1	引言	147
7.1.1	油污染与染料污染	147
7.1.2	常用的吸附材料	147
7.2	油及染料吸附剂	148
7.2.1	油吸附剂	148
7.2.2	染料吸附剂	157
7.2.3	既能实现油水分离又能吸附染料的吸附剂	169
7.3	本章小结	170
	参考文献	171

第 1 章 比色检测法检测重金属离子

1.1 引言

在水环境污染中，重金属污染与有机物或生物污染不同，它很难被消除且可通过自然界生物的富集作用在生物体内累积，对长期处于重金属污染环境中的生物体的健康造成严重的危害。实现对污染水体中重金属离子的现场、快速、实时检测，对污染水体的及时治理及自然生态的安全保证具有重要意义。

目前，比较成熟且常用的重金属离子检测方法包括原子吸收光谱法^[1-3]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[4-7]及电感耦合等离子体质谱法^[8-10]等。这些方法用于重金属离子检测时准确度及灵敏度高、检测限优异，但也存在一些缺陷，如仪器价格昂贵、操作复杂，不能实时、实地对待测样品进行检测等。此外，重金属离子检测应用较多的是电化学分析法^[11,12]，如极谱法、伏安法和离子选择性电极法等，但电化学分析法的最大缺点是可重复利用率低。

纳米材料具有表面与界面效应^[13]、量子尺寸效应^[14]、小尺寸效应^[15]和宏观量子隧道效应^[16]等独特性能，这为重金属离子等快速检测带来希望。其中，贵金属纳米材料具有独特的物理化学特性，如表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)特性、电化学特性、较高的消光系数以及超分子与分子识别特性、良好的生物相容性等，且其制备过程简单，是现有纳米材料中应用和研究最多的材料之一，目前已在诸多领域如传感器、表面电化学分析、免疫分析、药物传递和治疗等方面显示出广泛的应用前景^[17,18]。

1.1.1 重金属离子的危害

重金属一般指密度大于 4.5g/cm^3 的金属，约有 45 种，如铜、铅、锌、铁、钴、镍、锰、镉、汞、钨、钼、金及银等。尽管锰、铜、锌等重金属是生命活动所必需的微量元素，但是大部分重金属如汞、铅、镉等并非生命活动所必需，且所有重金属超过一定浓度均会对人体产生毒害作用。

随着我国工业的迅速发展，大量含重金属的污染物进入水体，对我国水环境造成了严重的污染，矿冶、机械制造、化工、电子、仪表等行业的含重金属废水(含有铬、镉、铜、汞、镍、锌等重金属离子)是主要污染源。水体中的重金属难以

被普通饮用水厂的水处理法去除,只能转移它们的存在位置或转变它们的物理、化学状态。此外,如果用含有重金属的污泥或废水灌溉农田,那么土壤就会受到污染,造成农作物及水生生物体内重金属的富集,通过食物链最终对人体造成危害。下面以汞、锰、铜、铅和镉为例进行介绍。

(1) 汞,人体生命活动非必需元素。汞在污染水体中主要以 Hg^{2+} 及甲基汞等形式存在,早在 1953 年出现于日本并震惊世界的“水俣病”正是由汞污染所引起的。当人体摄入过量的 Hg^{2+} 时,神经系统会受到严重损伤,导致运动失调、头痛头晕,并且会对肝脏和肾脏等造成严重损伤^[19,20]。汞污染主要来源于电池、氯碱、电子和塑料等企业废水的排放及某些废旧医疗器械的不规范处理等^[21]。

(2) 锰,人体生命活动所必需的微量元素之一。日常生活中人们主要通过饮用水及食物接触锰,一般情况下造成严重摄入过量的现象较少。但在矿山、冶炼厂以及涉及锰及其化合物的生产、使用等有关单位中,锰中毒现象较为普遍。人体摄入过量的锰时,会抑制三磷酸腺苷(ATP)的合成,使细胞代谢受阻,导致神经细胞病变,出现类似帕金森综合征等症状;此外,还会出现恶心、呕吐、头昏头痛等症状。

(3) 铜,人体生命活动所必需的微量元素之一^[22]。一般情况下,人们通过食物及饮用水摄入铜(主要以 Cu^{2+} 形式存在),当铜的摄入量超出一定范围时会危害人体健康。铜中毒的临床表现为上腹痛、恶心、呕吐、腹泻及呕血等^[23]。人为活动引起的铜水体污染主要来源于冶炼、金属加工、机械制造、电镀厂等工业废水的不规范排放^[24]。

(4) 铅,人体生命活动非必需元素,无法降解,一旦进入环境,很长时间仍然保持其较强的毒性,因此铅一直被列入强污染物范围。铅的工业污染来自矿山开采、冶炼、橡胶生产、染料、印刷、陶瓷、铅玻璃、焊锡、电缆及铅管等行业排放的废水和废弃物。此外,汽车尾气中的四乙基铅是一种剧毒物质,也是铅污染的重要来源之一。当水体受到铅污染时,水的自净能力受到明显抑制,当铅含量达到 $2\sim 4\text{mg/L}$ 时,水即呈浑浊状。当人体摄入铅及其化合物后,这些铅主要储存在骨骼内,部分取代磷酸钙中的钙,不易排出。铅中毒较深会使神经系统受损,严重时会引起铅毒性脑病,多见于四乙基铅中毒。

(5) 镉,人体生命活动非必需元素。镉主要通过食物、水和空气进入体内并蓄积下来。镉中毒有急性和慢性之分,吸入含镉气体可致呼吸道急性中毒症状,经口摄入镉可致肝、肾出现急性中毒症状。通过食物链在人体内富集的镉可引起慢性中毒,使肾功能衰退、骨质疏松,长期吸入氯化镉会引发肺部炎症、支气管炎,甚至癌症。

日益恶化的水环境正严重威胁着人类的生存和经济的发展,人们也越来越意识到保护环境的重要性和必要性。水体中重金属离子的快速检测对水体污染的预

防与综合治理具有重要意义。

1.1.2 比色检测法的原理

贵金属纳米粒子(主要指金、银和铂族金属等)中的自由电子受电磁场影响会发生振荡,形成等离子体,当振荡频率与入射电磁场频率相同时,即产生共振,这种作用称为表面等离子体共振^[6]。例如,金纳米粒子的 SPR 特征吸收峰在 510~550nm 处,银纳米粒子的 SPR 特征吸收峰在 400nm 左右。贵金属纳米粒子的 SPR 吸收情况(包括峰位与峰强等)与纳米粒子的尺寸、颗粒间距、形貌、表面修饰物及周围环境介质有密切关系,其中任一条件的改变均会引起其 SPR 峰位发生偏移或者峰宽变宽,峰强也会发生相应的变化,导致溶胶颜色发生明显变化^[25-27]。

(1) 纳米粒子尺寸与间距的影响:尺寸大的颗粒相对于尺寸小的颗粒,其 SPR 峰位发生红移;当贵金属纳米粒子聚集到一定程度,两个颗粒之间的距离小于其粒径的 2 倍时,溶液的颜色就会发生明显的变化,引起 SPR 峰位发生红移^[4]。例如,胶体金由红色变为紫色或蓝色,胶体银由亮黄色变为红色。

(2) 纳米粒子形貌的影响:三角形银纳米片在紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)中有三个共振吸收峰,分别对应面外四极、面内四极和面内双极共振;金纳米棒的 SPR 吸收有两个特征峰,分别对应横向和纵向自由电子振荡,且不同长径比的金纳米棒颜色不同。

(3) 周围环境介质的影响:纳米粒子外部介质的折射指数增加,散射切面和散射强度增加,会导致其 SPR 吸收峰发生红移。

贵金属纳米粒子的上述性质成为其可以作为比色检测法所用基质的理论基础。基于贵金属纳米粒子的比色传感器主要利用目标分析物控制纳米粒子的分散或聚集状态,即从分散到聚集或从聚集到分散过程中的颜色变化,使得贵金属纳米粒子成为比色检测待测物的信号源,通过肉眼观察溶液颜色的变化,可实现对待测物的定性与半定量分析。伴随着颜色的变化,其 SPR 吸收光谱也会发生相应的改变,从而可实现对待测物的定量分析。

与传统的检测方法相比,比色检测法具有以下优势:①灵敏度高;②选择性好;③操作简单,只需将待测样品加入检测试剂中,利用便携式紫外-可见分光光度计测定即可,无需烦琐的前处理和复杂的仪器操作,检测结果分析简单;④成本低,一个样品测定所需试剂量一般不超过 1mL,便携式紫外-可见分光光度计的价格低,一般的检测机构均可以承受;⑤反应迅速,待测样品与检测试剂反应时间短,测定过程快速,可以很快得出测定结果,使用便携式紫外-可见分光光度计可以实现对多样品的同时检测;⑥便于推广,利用该方法可以开发出用于检测待测物的试剂盒,无需专业人员也可完成样品检测。近年来,随着纳米技术的不断发展及其相关技术成熟度的不断提高,基于贵金属纳米粒子的比色检测法已广泛

用于阴离子、重金属离子^[28,29]、细胞、蛋白质、脱氧核糖核酸(DNA)、小分子等的快速检测。

1.2 重金属离子比色检测法

近年来,比色检测法检测重金属离子体系已得到深入的研究,虽然检测体系的理论依据相同,均依赖于目标检测物诱导贵金属纳米粒子发生尺寸、形态或结构的变化,导致其 SPR 吸收峰及溶胶颜色发生变化,实现肉眼比色检测法半定量检测及基于紫外-可见吸收光谱的定量检测,但是具体实现这个变化的途径多种多样,重金属离子比色检测法的机理包括络合机理、聚集相关机理(包括解团聚、抗聚集)、刻蚀相关机理、合成过程检测机理、催化机理等。下面进行详细阐述。

1.2.1 络合机理

分子或者离子与金属离子结合,形成非常稳定的新离子的过程称为络合反应,生成的物质称为络合物。络合物通常是指含有络离子的化合物,络离子是由一种离子与一种或多种分子,或由两种或多种不同离子所形成的一类复杂离子或分子。凡是由两个或两个以上含有孤对电子(或 π 键)的分子或离子作配位体,与具有空的价电子轨道的中心原子或离子结合而成的结构单元为络合单元,带有电荷的络合单元称为络离子。电中性的络合单元或络离子与相反电荷的离子组成的化合物均为络合物,又称配位化合物^[30]。

随着络合化学的不断发展,络合物的范围也不断扩大, NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 MnO_4^- 等也被列入络合物的范围,称为广义的络合物。一般情况下,络合物可分为以下几类。

(1) 单核络合物,在 1 个中心离子(或原子)周围有规律地分布着一定数量的配位体,如硫酸四氨合铜($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$)、六氰合铁(II)酸钾($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、四羰基镍($\text{Ni}(\text{CO})_4$)等,这类络合物一般无环状结构。

(2) 螯合物(又称内络合物),由中心离子(或原子)和多齿配位体络合,形成具有环状结构的络合物,如二氨基乙酸合铜等。螯合物中一般以五元环或六元环稳定。

(3) 其他特殊络合物,主要有多核络合物(含两个或两个以上中心离子或原子)、多酸型络合物、分子氮络合物、 π -酸配位体络合物、 π -络合物等^[31]。

木瓜蛋白酶是一种巯基蛋白酶,具有高酶活性和高稳定性等特点,在食品、医药、日用化工、生物化学等领域具有广阔的应用前景和较高的商业价值。国家纳米科学中心蒋兴宇等在碱性条件下,采用木瓜蛋白酶作为修饰剂合成了功能化

的金纳米粒子^[32]。利用木瓜蛋白酶与 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的螯合作用(图 1.1), 诱导金纳米粒子发生聚集, 使其 SPR 吸收峰发生红移, 金溶胶由红色变为蓝灰色(图 1.2), 从而达到同时检测这三种重金属离子的目的。研究表明, 较大的金纳米粒子反应更敏感。该检测方法简单、成本低且快速有效, 三种离子的检测限可达 200nmol/L。

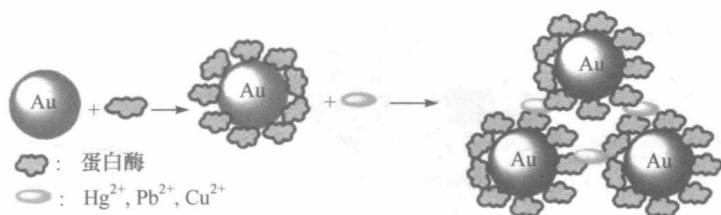


图 1.1 木瓜蛋白酶体系检测重金属离子的原理示意图^[32]

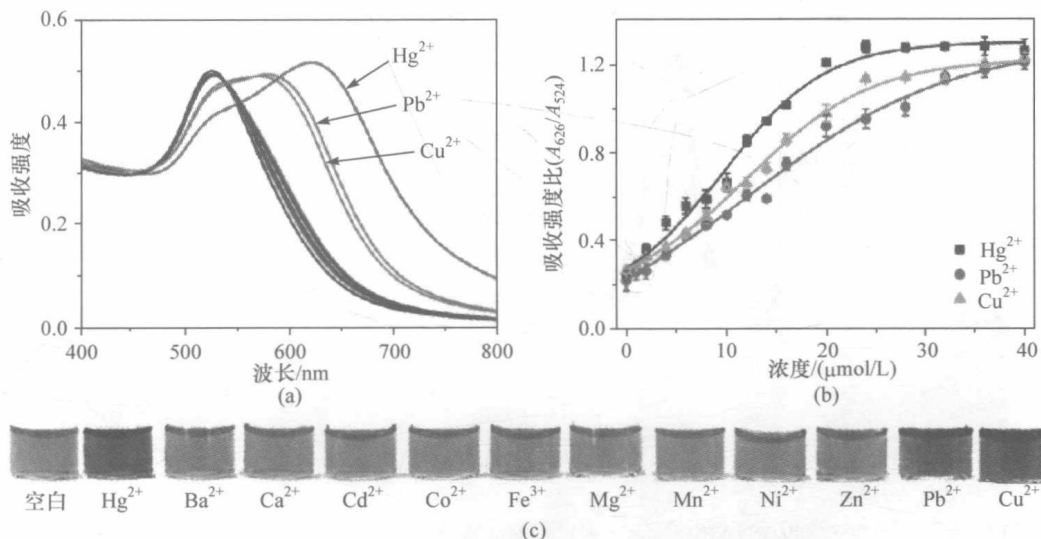


图 1.2 检测体系颜色及 SPR 吸收峰变化^[32]

中国科学院研究生院赵红等利用巯基苯甲酸修饰的银纳米粒子检测 Cu^{2+} , 加入 Cu^{2+} 后, 巯基苯甲酸中的羧基与 Cu^{2+} 发生络合反应, 诱导银纳米粒子聚集(图 1.3), 检测体系由亮黄色变为紫色^[33]。检测线性范围是 $0.1 \sim 100 \mu\text{mol/L}$, 检测限达 25nmol/L (图 1.4), 可用于饮用水中 Cu^{2+} 的检测。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所吴爱国研究组的张付强等^[34]提出了一种新的 Hg^{2+} 检测机理, 通过核壳结构的形成, 实现对 Hg^{2+} 的比色检测。具体地, 硫代乙酰胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$)在酸性条件下产生 H_2S , S 原子通过 Au—S 键吸附在金纳米粒子表面, 加入 Hg^{2+} 后, S 与 Hg^{2+} 形成一层 HgS 包裹在金纳米粒子的表面, 形成 $\text{Au}@\text{HgS}$ 复合结构(图 1.5), 从而导致金纳米粒子 SPR 性质发生改变, 引起溶胶

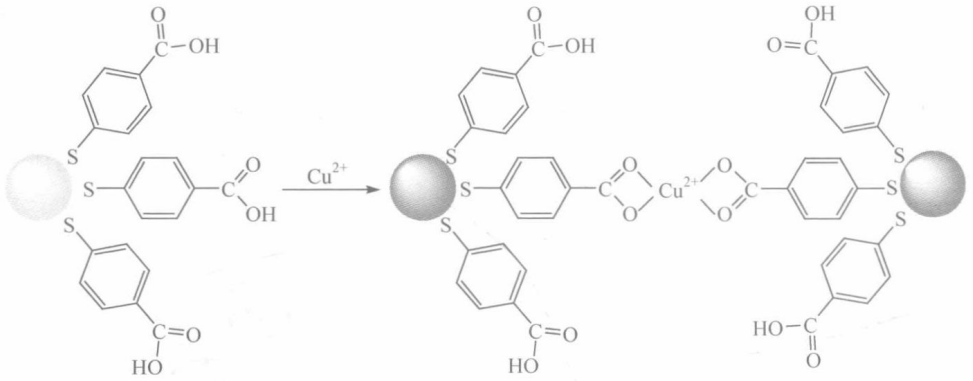


图 1.3 银纳米粒子体系检测 Cu²⁺的原理示意图^[33]

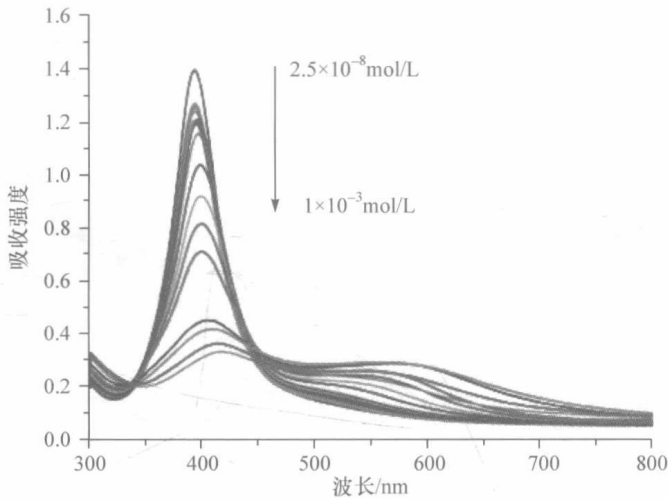


图 1.4 紫外-可见吸收光谱随 Cu²⁺浓度的变化^[33]

颜色和紫外-可见吸收光谱的变化。根据溶胶颜色的变化可以实现对 Hg²⁺的定性、半定量分析，裸眼检测限达 5 μmol/L；根据紫外-可见吸收光谱数据能够定量检测水溶液中的 Hg²⁺，线性检测范围是 0.01 ~ 80 μmol/L。

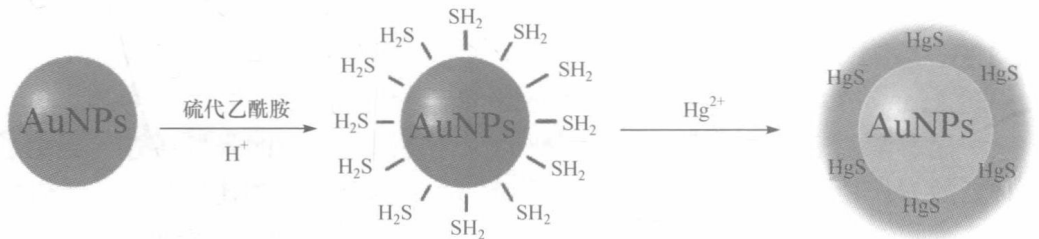


图 1.5 通过形成 Au@HgS 核壳结构检测水溶液中 Hg²⁺的传感机理^[34]

中国科学院宁波材料技术与工程研究所吴爱国研究组的冷玉敏等^[35]制备了