

黄铁矿吸附不同电性纳米金的实验研究

罗宿星^{1,2}, 聂信¹, 杨美稚¹, 傅宇虹³, 万泉^{1*}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳, 550081; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049; 3. 贵州师范大学, 贵州 贵阳, 550018)

天然纳米粒子广泛存在于矿物、岩石、土壤、生物、大气、天体中。随着纳米科学与技术的发展, 人工纳米粒子独特的物理和化学性质已在科研及生产中得到广泛应用, 2015 年纳米科技及相关产品价值已达 1 万亿美元^[1]。人工纳米粒子在其生命周期的任一环节都可能被释放进入环境, 并极有可能吸附在矿物上。矿物对纳米粒子的吸附作用对其在环境中的迁移、循环和归趋有着至关重要的影响, 也会改变其生物暴露途径和细胞毒性等^[2]。因此, 研究矿物吸附纳米粒子有重要的环境和生态意义。

纳米金优异的光学、电学、催化等性能早已受到关注, 近年来被大量生产并应用于材料化工、纳米器件、生物医学、信息科技等领域。据估算, 释放在水体和土壤中的人工纳米金环境浓度已分别达到 0.14 $\mu\text{g/L}$ 和 5.99 $\mu\text{g/kg}$ ^[3]。在一些重要矿床(如卡林型金矿)中也发现存在很多纳米金, 黄铁矿是这些天然纳米金的主要载体矿物。然而, 这些金矿床的成因尚无统一认识, 比如其中纳米金的形成及赋存等关键机制尚不清楚^[4]。尽管早已提出金可能以胶体形式迁移和富集^[5], 但前人研究大多集中在黄铁矿吸附高价金上。对黄铁矿吸附纳米金的个别研究也局限于天然黄铁矿和负电纳米金体系, 且对吸附机制少有系统和深入的探索。

本研究采用水热法合成了平均粒径为 600 nm 的立方体晶形黄铁矿, 并采用盐酸超声洗涤去除表面氧化层。分别采用 Frens 法^[6]和晶种法^[7]合成了表面带负电和正电的纳米金, TEM 测得平均粒径分别为 18 nm 和 14 nm。为研究无氧条件下不同电性纳米金在黄铁矿表面的吸附行为, 纳米金溶胶使用前先进行无氧处理, 并用 HCl 和 NaOH 水溶液调节纳米金溶胶的初始 pH 分别为 2-10, 在手套箱中进行黄铁矿(0.04 g)在不同 pH 条件下吸附纳米金(32 mL, 20-60 ppm)批次实验。

Zeta 电势测试结果表明, Frens 法所制备的纳米金在 pH 为 4-10 范围内均带负电。这是由于吸附在纳米金上的柠檬酸根所导致, 柠檬酸的解离度随着 pH 值的增加而增加, 因此导致纳米金的 zeta 电势绝对值增加。晶种法制备的正电纳米金在 pH 为 2-10 范围内均带正电, 且随着 pH 的增加, zeta 电势绝对值降低。这可能是由于氢氧根离子中和了部分十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的正电荷所致。稳定性实验结果表明, 所制备的正、负电纳米金在上述测试范围内均能稳定存在 180 天以上, 完全能满足吸附实验的需要。黄铁矿在 pH 为 4-10 范围内基本不吸附负电纳米金, 这主要是由于黄铁矿的表观零电荷点(pH_{PZC})为 2.0, 黄铁矿在 $\text{pH} > 2.0$ 时表面带负电从而静电排斥带负电的纳米金。相反, 由于表面带负电的黄铁矿与带正电的纳米金之间的静电引力, 黄铁矿对正电纳米金有明显吸附。在 pH 为 2-10 范围内, 随着 pH 的增大吸附量减小。这是由于, 一方面, 随着 pH 的增大, 正电纳米金的 zeta 电势降低导致其与黄铁矿之间静电引力减少; 另一方面, 随着 pH 的增加, CTAB 在黄铁矿上的吸附量逐渐增多, 占据了黄铁矿吸附位点并对纳米金产生了静电斥力。因此, 金溶胶中游离的 CTAB 和纳米金之间存在明显的竞争吸附关系。上述实验结果为复杂条件下纳米粒子吸附理论提供了实验依据, 有利于完善纳米金属矿床的成矿作用理论, 也为研究纳米粒子在水环境中的归趋提供了新的认识。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41173074)

* 通讯作者, E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn