复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第2期 4月 2014年
Vol. 31 No. 2 April 2014

文章编号：1000-3851(2014)02-0323-08

巯基功能化纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料的合成及其对水中亚甲基蓝的吸附作用

陈君良[1]，姚屠鹏[1]，朱宏亮[1]，潘胜东[1,2]，沈昊宇*[1]

(1. 浙江大学 宁波理工学院，生物与化学工程学院，宁波 315100；2. 宁波市疾病预防控制中心，宁波 315010)

摘 要： 采用悬浮聚合法制备了巯基功能化纳米 Fe_3O_4-高分子磁性复合材料(SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer)。通过TGA、EA、AAS、XRD、FTIR、TEM、VSM等手段对合成的SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer进行了组成、结构、形貌、磁性等表征，并研究了其吸附和去除水中亚甲基蓝(MB)染料的性能。结果表明：合成的SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer平均粒径为250～300 nm，饱和磁化强度为5.88 emu/g；SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer对MB的等温吸附线符合Langmuir模型，饱和吸附量为476.2 mg/g，高于四乙烯五胺功能化纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料(TEPA－$n$$Fe_3O_4$－polymer，30.6 mg/g)和不含磁核的巯基功能高分子材料(SH－polymer，74.6 mg/g)。吸附热力学研究表明，SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer对MB的吸附过程是自发的吸热熵增过程；吸附动力学研究表明，吸附过程可在10 min内达到平衡，符合准二级动力学模型；其吸附过程的活化能为9.53 kJ/mol。SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer能有效去除水中的MB，其对MB的吸附机理涉及静电相互作用、π－π相互作用和疏水相互作用；磁核的存在可以形成微电场，有利于加速吸附过程的传质，确保吸附过程快速有效地进行。

关键词： 纳米 Fe_3O_4；高分子磁性复合材料；亚甲基蓝；饱和吸附量；磁核

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation of thiol-functionalized nano－Fe_3O_4－polymer magnetic composite and its adsorption properties on methylene blue in water

CHEN Junliang[1], YAO Tupeng[1], ZHU Hongliang[1], PAN Shengdong[1,2], SHEN Haoyu*[1]

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China; 2. Ningbo Municipal Center for Disease Control & Prevention, Ningbo 315010, China)

Abstract: The thio－functionalized nano－Fe_3O_4－polymer magnetic composite material (SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer) was synthesized via suspension polymerization. The SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer was characterized by TGA, EA, AAS, XRD, FTIR, TEM and VSM. The application for its adsorption properties on the methylene blue (MB) from water was investigated. The results show that the SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer has an average size of 250－300 nm, with the saturation magnetization intensity of 5.88 emu/g. The adsorption capacities were investigated by adsorbing the MB from aqueous solutions, which demonstrate an excellent adsorption capacity with the maximum adsorption capacity at 476.2 mg/g, much higher than those of the tetraethylenepentamine－functionalized nano－Fe_3O_4－polymer magnetic composite (TEPA－$n$$Fe_3O_4$－polymer, 30.6 mg/g) and the thiol-functionalized polymer free of magnetic core (SH-polymer, 74.6 mg/g). The isothermal adsorption curve mainly obeys the Langmuir mode. The adsorption thermodynamic studies suggest that the adsorption processes of the MB by the SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer are endothermic, entropy favored, and spontaneous in nature. The adsorption kinetic studies show that the adsorption processes reach the equilibrium within 10 min and the kinetic data are well fitted to the pseudo－second－order model. The activation energy for the MB removal is found to be 9.53 kJ/mol. The MB in aqueous solution can be effectively removed by the SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer. The primary mechanism studies reveal that the adsorption processes may be related to the electrostatic attraction, π－π and hydrophobic interactions between the MB and the SH－$n$$Fe_3O_4$－poly-

收到初稿日期： 2013-04-15；**收到修改稿日期：** 2013-07-31；**网络出版时间：** 2013-09-14 16:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130914.1600.008.html
基金项目： 浙江省重点科技创新团队研究项目(2009R50004)；浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)项目(2012)
通讯作者： 沈昊宇，博士，教授，研究方向为功能材料及其应用。 E-mail:hyshen@nit.zju.edu.cn

mer. The existing of the magnetic core might be favorable to the mass transfer thus accelerating the adsorption process.

Keywords: nano-Fe_3O_4; polymer magnetic composite; methylene blue; maximum adsorption capacity; magnetic core

纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料(nFe_3O_4-polymer)是一类新型功能化材料，由于其制备方法多样，工艺相对容易控制，具有结构、功能的可预期性、可调控性和可剪裁性，而日渐成为国内外科学家的研究热点，并在材料、化学、医学、生物和环境工程等领域有着广泛的应用前景[1-8]。同时，由于其具有磁性，采用磁分离技术能方便分离和回收，将其用于废水处理吸附剂的探索引起了众多研究者的兴趣[9-11]。

亚甲基蓝(MB)，化合物系统命名为：氯化 3，7-双(二甲氨基)噻吩嗪-5-鎓，是一种有机阳离子染料，由于其具有独特的蓝色，常常用于木、竹、纸张及丝麻的着色和制备墨水；也可以作为杀菌剂、杀虫剂，被广泛应用于纤维、塑料、食品加工中。由于含有 MB 的工业排放废水水质变化大、颜色深、难以生物降解，进入水体后影响水生植物的光合作用，从而破坏生态平衡[12]。因此去除环境中残留的 MB 日渐引起人们的重视，研制能用于吸附和去除 MB 的新型功能材料，并考察其相关吸附机制对于控制和防止 MB 对水体的污染具有重要意义[13-17]。

本文采用共沉淀法制备了纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒，再通过悬浮聚合等方法在纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒表面进行高分子包覆、引入巯基官能团，通过一系列表征，得到具有磁性和吸附双功能性的复合材料：巯基功能化纳米Fe_3O_4-高分子磁性复合材料(SH-nFe_3O_4-polymer)；考察了其吸附和去除水中 MB 的性能，得到相关吸附热力学和动力学参数，并结合其吸附性能及其与四乙烯五胺功能化纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料(TEPA-nFe_3O_4-polymer)和不含磁核的巯基功能高分子材料(SH-polymer)对 MB 吸附性能的比较，推测出相关吸附机制。

1　实验材料及方法

1.1　主要试剂

二乙烯苯(DVB)，甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)，Fluke，甲基丙烯酸甲酯(MMA)，聚乙烯醇(PVA 217，聚合度为 1 700)，过甲氧基苯甲酰(BPO)，硫脲(CH_4N_2S)，硫氢化钠(NaHS)，三氯化铁($FeCl_3 \cdot 7H_2O$)，硫酸亚铁($FeSO_4$)，氨水($NH_3 \cdot H_2O$)，油酸(Oleic Acid，OA)，亚甲基蓝，国产。

1.2　SH-nFe_3O_4-polymer 的制备

SH-nFe_3O_4-polymer 根据文献[18]的方法制备，如图 1 所示。先采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒，并用油酸对其表面进行亲脂化处理，进一步以 PVA 为分散剂，BPO 为引发剂，MMA、GMA 为单体，DVB 为交联剂采用悬浮聚合法对纳米颗粒进行高分子包覆，得到环氧功能化纳米 Fe_3O_4 磁性高分子复合材料(eO-nFe_3O_4-polymer)。进一步以 CH_4N_2S 为环硫化试剂、NaHS 为开环试剂，经取代和开环反应制备得到SH-nFe_3O_4-

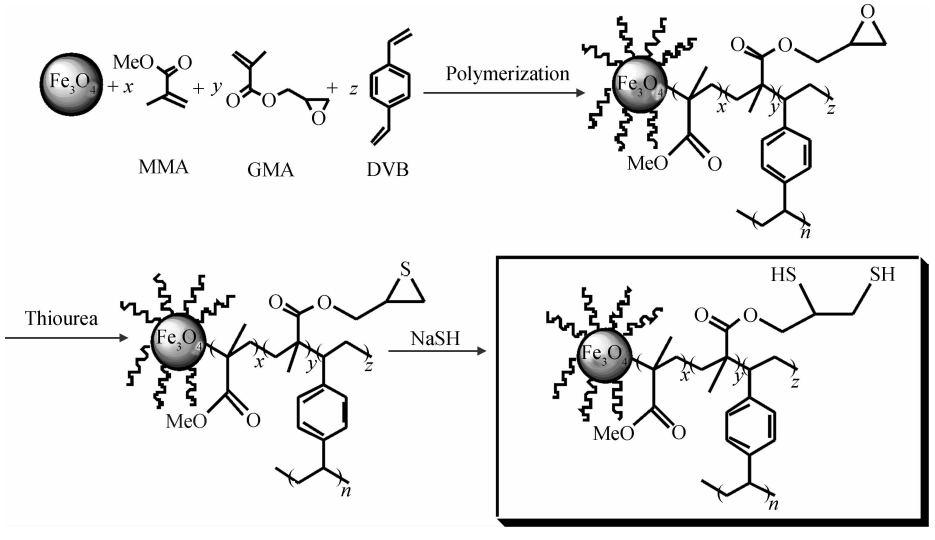

图 1　巯基功能化 SH-nFe_3O_4-polymer 的制备

Fig. 1　Synthesis of thiol-functionalized SH-nFe_3O_4-polymer

polymer。TEPA－nFe_3O_4－polymer 和 SH－polymer 根据文献[19]和文献[20]的方法制备。

1.3 SH－nFe_3O_4－polymer 的表征

采用 NEXUS 470 红外光谱仪、Finnign EA 1112 有机元素分析仪、PE AA 800 原子吸收光谱仪、Bruker D8 Advance XRD 分析仪、日立 H-7650 透射电子显微镜(TEM)、NETZSCH，TG 209 F1 热差失重分析仪(TG)和 Lake Shore 7410 振动样品磁强计(VSM)对 SH－nFe_3O_4－polymer 的组成、形貌和磁性能等进行表征。

1.4 SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 的吸附性能评价

取一系列 25 mL 100、500 及1 000 mg/L的 MB 溶液，分别加入 0.05 g SH－nFe_3O_4－polymer，吸附温度为 308 K，150 r/min 下恒温振荡，吸附时间为 3 h，pH 取值范围为2.0～10.0，测定吸附最佳 pH 值；取 0 ～1 000 mg/L 的 MB 溶液 25 mL，加入 0.05 g SH－nFe_3O_4-polymer，吸附温度为 308 K，吸附时间为 3 h，溶液 pH 值调至9.0，测定其饱和吸附量。取 300 mg/L 的 MB 溶液25 mL，pH 值调至 9.0，加入 0.05 g SH－nFe_3O_4－polymer，吸附温度分别为 308 K、313 K、318 K，吸附时间为 1～180 min，研究其动力学和热力学性质。

测定吸附后溶液在 660 nm 处的吸光度，求出吸附平衡时溶液中 MB 的剩余浓度 C_e，根据式(1)计算吸附容量 q，并绘制等温吸附曲线：

$$q=\frac{C_0-C_e}{m}V \tag{1}$$

式中：C_0 为 MB 的初始浓度；C_e 为吸附平衡时溶液中 MB 的浓度；V 为溶液体积；m 为吸附剂用量。

采用 Langmuir 吸附模型进行拟合[18-20]，求出其饱和吸附容量及平衡常数，即

$$\frac{C_e}{q}=\frac{1}{Kq_m}+\frac{C_e}{q_m} \tag{2}$$

式中：q_m为饱和吸附容量；K 为吸附平衡常数。

采用准二级吸附动力学模型对吸附动力学数据进行拟合，其拟合公式为[18-20]

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2q_{e,c}^2}+\frac{t}{q_{e,c}} \tag{3}$$

式中：t 为吸附时间；q_t 为任意时间的吸附量；k_2 为准二级吸附速率常数；$q_{e,c}$为理论平衡吸附量；$k_2q_{e,c}^2$ 为初始吸附速率。

吸附热力学数据采用式(4)和式(5)进行拟合：

$$\ln K_D=\frac{\Delta S}{R}-\frac{\Delta H}{RT} \tag{4}$$

$$\Delta G=-RT\ln K_D \tag{5}$$

其中，热力学扩散系数 K_D根据式(6)进行计算[20]：

$$K_D=\frac{\text{SH}-nFe_3O_4\text{－polymer 吸附 MB 的质量}}{\text{吸附平衡后溶液中 MB 的质量}}\times\frac{V}{m} \tag{6}$$

式中：R 为热力学常数，取 8.314 J/(mol·K)；T 为开尔文温度；ΔS 为熵变；ΔH 为焓变。

根据不同温度下 SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 某一浓度的吸附动力学数据，可以计算出其活化能 E_a 为

$$\ln k=\ln A-\frac{E_a}{RT} \tag{7}$$

式中：k 为吸附速率常数；A 为阿伦尼乌斯常数。

2 结果与讨论

2.1 SH－nFe_3O_4－polymer 的表征

图 2 为 eO－nFe_3O_4－polymer 和 SH－nFe_3O_4－polymer 的傅氏转换红外线光谱分析(FTIR)。由图可知，2 950 cm^{-1}和 2 851 cm^{-1}可归属为－CH_2－、－CH_3 的伸缩振动吸收峰；1 727 cm^{-1}为 C＝O 的伸缩振动吸收峰。eO－nFe_3O_4－polymer 的 FTIR 图谱中(见图 2(a))，613 cm^{-1}处出现的吸收峰可归属为环硫基团上 C－S 的伸缩振动[21]；随着 NaHS 开环反应的进行，在 SH－nFe_3O_4－polymer 的 FTIR 图谱中该吸收峰基本消失(见图 2 (b))，而与此同时在 530 cm^{-1}处出现了与巯基(－SH)相应的 C－S 吸收峰[21-22]，由此可以推断环硫基团已成功被开环而形成表面巯基修饰的功能化复合材料。

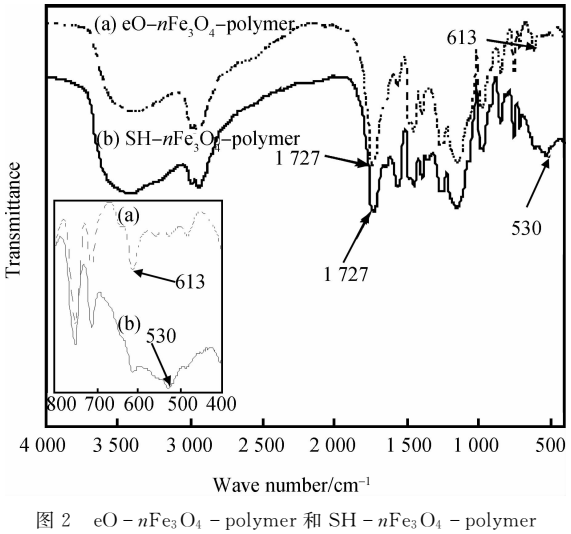

图 2 eO－nFe_3O_4－polymer 和 SH－nFe_3O_4－polymer 的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR of eO－nFe_3O_4－polymer and SH－nFe_3O_4－polymer

图 3 为 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 的 TEM 图。由图可知，SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 的粒径为 250～300 nm。图 4 为 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 的 XRD 图谱。由图可以看出，Fe_3O_4 出现了 6 个典型的、2θ 角位于 30.1°(220)、35.5°(311)、43.1°(400)、53.4°(422)、57.0°(511)和 62.6°(440)的衍射峰。可见 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 的晶相没有发生变化，保持了 Fe_3O_4 的尖晶石结构[2]。SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 衍射峰较纯的 Fe_3O_4 有较宽的峰宽，表明 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 具有较小的尺度[2]。采用 Scherrer 公式[2]计算可知，SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 中 Fe_3O_4 核的平均粒度约为 50 nm，由此可知，SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 中巯基高分子壳层厚度为 200～250 nm。

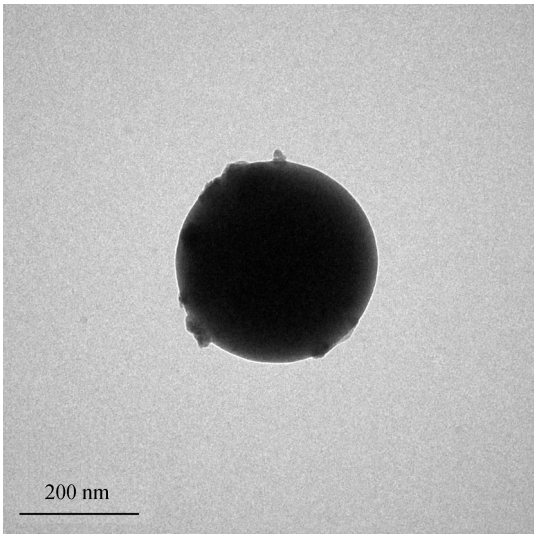

图 3　SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 的 TEM

Fig. 3　TEM of SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer

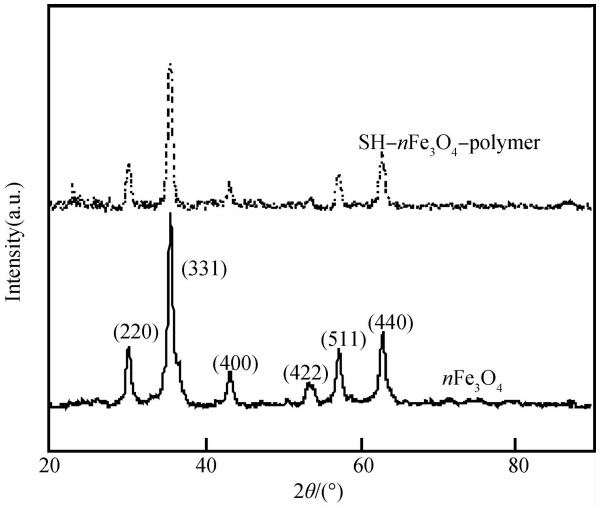

图 4　$n$$Fe_3O_4$ 和 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD pattern of $n$$Fe_3O_4$ and SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer

EA 和 AAS 测定结果表明，SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 中元素 S 和 Fe_3O_4 的质量分数分别为 26.56%和 13.75%。TG 表明在 388.4～415.4 ℃和约 288.4 ℃附近有 2 个明显的失重峰。说明 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 在 250 ℃以内有很好的热稳定性。388.4～415.4 ℃处 43.4%的失重峰可以归属为共聚高分子层的热解失重；约 288.4 ℃处的失重峰可归属为 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 表面功能团(－SH)的失重峰。SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 的 VSM 结果表明其磁化强度为 5.88 emu/g，说明 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 保持了一定的磁性，可以实现吸附后固液的快速分离。

2.2　SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 对 MB 的吸附性能评价

图 5 为 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 对 MB 的吸附量与溶液 pH 值的关系。可知，SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 对 MB 的吸附率受溶液 pH 值的影响较大，平衡吸附量 q_e 随着溶液 pH 值增大而逐渐增大。当 MB 的初始浓度 C_0 为 100 mg/L 和 500 mg/L，pH 值大于 4.0 后，SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 对 MB 的吸附率已接近 100%。说明 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 对 MB 有强的吸附能力。当 MB 的 C_0 增大至 1 000 mg/L时，平衡吸附量 q_e 在 pH 值为 4.0～8.0 时出现第 1 个平台；随着 pH 值的增大，吸附率继续增加，在 pH 值＞9.0 时，其吸附率达到最大并趋于平稳。这可能是由于 MB 为有机阳离子染料，而 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 表面富含巯基(－SH)，随着溶液pH值增加，－SH失去质子而形成－S^-，

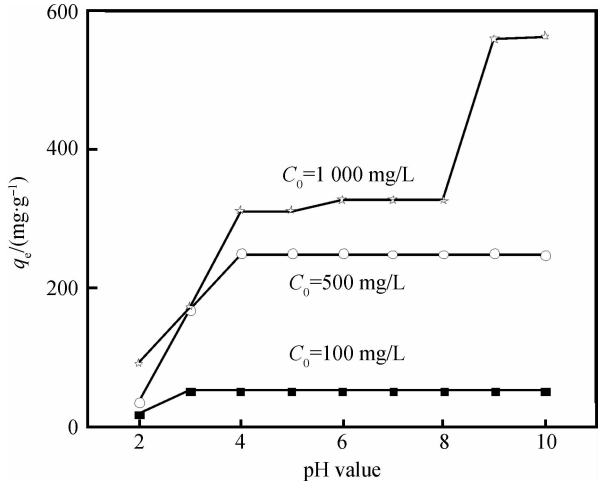

图 5　溶液 pH 值对 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 吸附 MB 的影响

Fig. 5　Effects of the pH values on the adsorption properties of SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer to MB

有利于与带正电的 MB^+ 产生静电吸引，当 MB 的初始浓度 C_0 为 100 mg/L 和 500 mg/L 时，SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 还有富余的 $-S^-$，因此其对 MB 的吸附率可以达到近 100%，但当 MB 的初始浓度 C_0 升至 1 000 mg/L 时，需要更高的 pH 值才能使 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 内层的－SH 解离而进一步与带正电的 MB^+ 结合。可以推断，SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 对于 MB 的吸附机理以静电吸附为主。

图 6 为采用 Langmuir 吸附模型对 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 吸附 MB 的等温吸附数据进行拟合的曲线。可知，R^2 =0.999 4，饱和吸附量 q_m 为 476.2 mg/g，与实测值 477.4 mg/g 相吻合。同等实验条件下，采用 TEPA－$n$$Fe_3O_4$－polymer 和 SH－polymer 吸附 MB，并对其等温吸附数据进行拟合，结果列于表 1。可以发现，SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 为吸附剂时，无论饱和吸附量 q_m 还是吸附平衡常数 K 均高于 TEPA－$n$$Fe_3O_4$－polymer 和 SH－polymer 为吸附剂的情况。

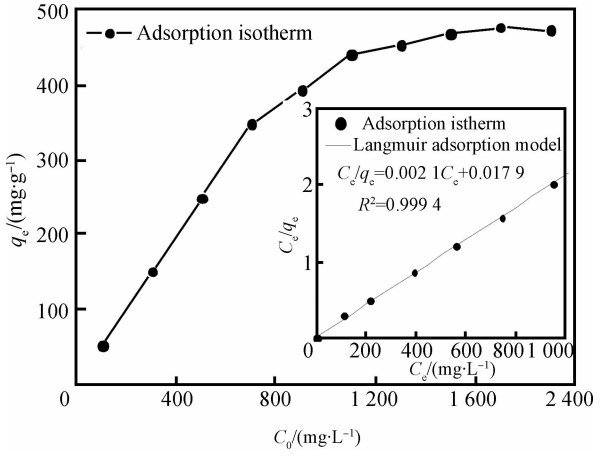

图 6 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 对 MB 的等温吸附曲线及 Langmuir 吸附模型拟合

Fig. 6 Adsorption isotherm of MB onto SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer and Langmuir adsorption model

图 7 为 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer、TEPA－$n$$Fe_3O_4$－polymer 和 SH－polymer 对 MB 的吸附动力学曲线。由图可知，在 5 min 内，SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 对 MB 的吸附量已达到平衡吸附量的 90% 以上；在 10 min 后基本达到吸附平衡，与 TEPA－$n$$Fe_3O_4$－polymer 和 SH－polymer 相比，吸附可更为迅速达到平衡。采用准二级动力学方程分别对 3 种材料的吸附行为进行拟合，结果列于表 2。由表 2 可知，其吸附行为均符合准二级吸附动力学模型。SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 对 MB 吸附的准二级吸附速率常数 k_2 较 TEPA-$n$$Fe_3O_4$－polymer 和 SH－polymer 对 MB 的大。结合上述热力学研究说明：SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 对 MB 的吸附除与其巯基(－SH)官能团功能团有关外，还与其磁核和高分子的结构有关。磁核的存在有利于吸附更加快速进行并达到平衡。

采用准二级速率方程对不同温度下 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer对MB吸附的动力学数据进行拟合，得到

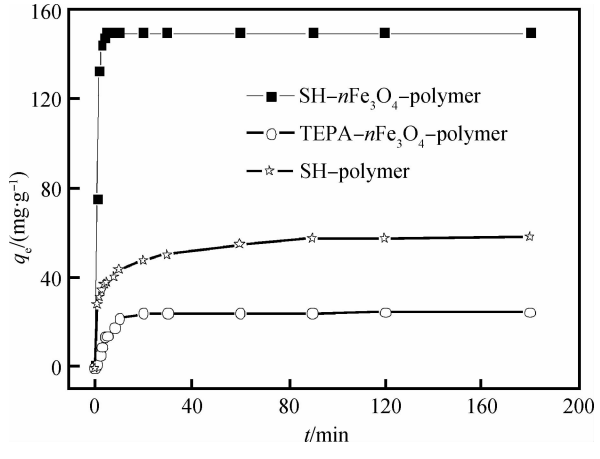

图 7 MB 在 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer、TEPA-$n$$Fe_3O_4$-polymer 和 SH－polymer 上的吸附动力学曲线

Fig. 7 Adsorption kinetic curves of MB onto the SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer, TEPA－$n$$Fe_3O_4$－polymer and SH－polymer

表 1 不同材料吸附 MB 的 Langmuir 模型吸附方程拟合及参数

Table 1 MB adsorption isotherm equations fitting and parameters of Langmuir models by different absorbents

Absorbent	Langmuir isotherm equation	Parameter	R^2
SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer	C_e/q_e=0.002 1 C_e+0.017 9	K=0.117 3 L/mg, q_m=476.2 mg/g	0.999 4
TEPA－$n$$Fe_3O_4$－polymer	C_e/q_e=0.032 7 C_e+0.367 7	K=0.088 9 L/mg, q_m=30.6 mg/g	0.999 3
SH-polymer	C_e/q_e=0.013 4 C_e+0.281 4	K=0.047 6 L/mg, q_m=74.6 mg/g	0.994 2

表 2 不同材料吸附 MB 的准二级速率方程拟合及参数

Table 2 MB adsorption isotherm equations fitting and parametres of pseudo-second-order velocity models by different absorbents

Absorbent	Pseudo-second-order velocity model	k_2/(g·(mg·min)$^{-1}$)	R^2
SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer	t/q_t=0.006 7 t +0.001 2	0.037 4	1.000 0
TEPA－$n$$Fe_3O_4$－polymer	t/q_t=0.034 9 t +0.075 5	0.016 1	0.999 6
SH-polymer	t/q_t=0.015 0 t +0.044 6	0.005 1	0.999 6

不同温度下的准二级速率常数 k_2，分别为 298 K，0.032 1 g/(mg·min)；308 K，0.037 4 g/(mg·min)；318 K，0.040 8 g/(mg·min)。随着温度升高，k_2 逐渐增大，说明温度越高，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 的吸附速度越快。以 $\ln k_2 - 1/T$ 作图，得 $\ln k_2 = -1\,145.7/T + 0.414\,2$，$R^2 = 0.980\,6$；按照式(7)计算吸附过程的活化能为9.53 kJ/mol。以 $\ln q_e/C_e - 1/T$作图，得热力学吸附曲线 $\ln q_e/C_e = -99.919/T + 5.277\,6$；$R^2 = 0.999\,3$；根据其截距和斜率，按照式(4)和式(5)计算出对应的热力学参数，得 $\Delta H = 0.83$ kJ/mol，$\Delta S = 43.9$ J/(mol·K)。各温度下 ΔG 均为负值，表明 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 的吸附为自发进行的吸热熵增过程。

将本文所研究的 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 与文献已报道的几种 MB 的吸附剂进行吸附性能比较，结果列于表 3。可知，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 的吸附性能是文献值的 4～200 倍，且能够快速达到吸附平衡。这说明 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 能有效地吸附和去除 MB。结合上述分析，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 可能的吸附机制如图 8 所示，由图可知，在碱性条件下，将 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 加入到含有 MB 的水样中时，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 上的巯基(－SH)失去质子而形成巯基阴离子(－S$^-$)，与 MB 阳离子(MB$^+$)以静电相互作用结合，同时 MB 分子中的芳环与 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 高分子骨架中的苯环之间存在 π－π 相互作用和疏水相互作用，而磁核的存在可以形成微电场，从而可以保证吸附过程快速有效地进行。

3　结　论

(1) 采用悬浮聚合法制备了 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer。研究结果表明，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 平均粒径为 250～300 nm，饱和磁化强度为5.88 emu/g。

(2) 研究了 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对水中 MB 的吸附性能和去除效果。SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 的等温吸附线基本符合 Langmuir 模式，饱和吸附量为 476.2 mg/g；吸附热力学研究表明，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 的吸附过程是自发的吸热熵增过程；吸附动力学研究表明，吸附过程可在 10 min内达到平衡，符合准二级动力学模型；其吸附过程的活化能 E_a 为 9.53 kJ/mol。SH－nFe$_3$O$_4$－polymer能有效去除水中的MB，是潜在的阳离子色

表 3　不同 MB 吸附剂的吸附性能比较

Table 3　Comparison of adsorption properties of different absorbents to MB

Absorbent	q_m/(mg·g^{-1})	pH value	Contacting time/min	Reference
Yellow passion fruit waste	26	8.0	2 880	[23]
Algal biomass	119.8	6.0	50	[24]
Oak sawdust composite	38.5	12.0	120	[25]
Rice husk	40.6	8.0	150	[26]
Castor seed shell	99	9.0	60	[27]
Cellulose-based wastes	20.5	7.0	65	[28]
Hazelnut shells	41.3	Not available	180	[29]
Pine cone biomass	109.89	7.3	100	[30]
SH－nFe$_3$O$_4$－polymer	476.2	9.0	10	This work

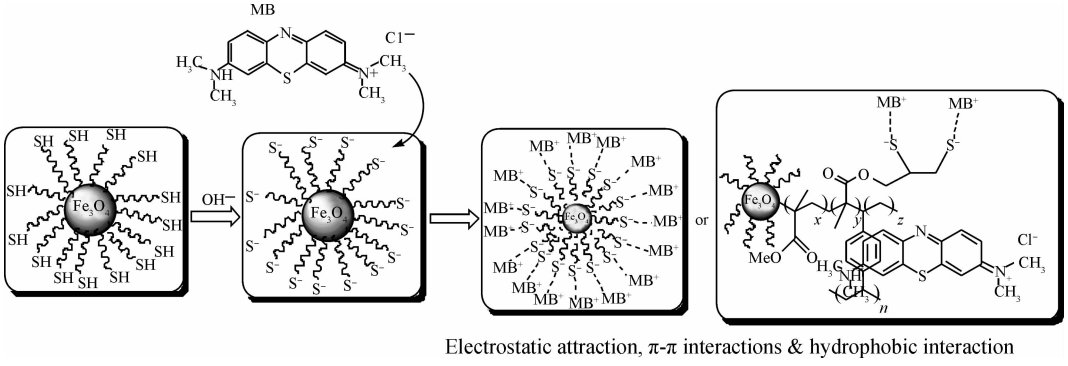

图 8　SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 吸附 MB 可能的机制

Fig. 8　Presumed mechanism of absorption process of the SH－nFe$_3$O$_4$－polymer to MB

素吸附剂和去除剂。

(3) SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 与文献报道的材料和 TEPA-$n$$Fe_3O_4$－polymer 及不含磁核的 SH-polymer 相比，具有高的吸附容量和快的吸附速率。

(4) SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 复合材料中的磁核、高分子结构和－SH 功能团在对 MB 的吸附中起着协同作用。SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 吸附 MB 的机制与其富含巯基有关，涉及巯基阴离子($-S^-$)与 MB 阳离子(MB^+)的静电相互作用；同时 MB 分子中的芳环还与 SH－$n$$Fe_3O_4$－polymer 高分子层上的苯环之间可能存在 π－π 相互作用和疏水相互作用；而磁核的存在可以形成微电场，保证吸附过程快速有效地进行。

参考文献：

[1] Yang N, Zhu S, Zhang D, et al. Synthesis and properties of magnetic Fe_3O_4-activated carbon nanocomposite particles for dye removal [J]. Materials Letters, 2008, 62(4): 645-647.

[2] Lu W S, Shen Y H, Xie A J, et al. Novel bifunctional one-dimensional Fe_3O_4/Se nano - composites via facile green synthesis [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(11): 4846-4851.

[3] Caruso F, Spasova M, Maceira V S, et al. Nano engineering of particle surfaces [J]. Advanced Materials, 2001, 13(1): 11-22.

[4] 于文广，张同来，张建国，等. 纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)的制备和形貌 [J]. 化学进展，2007，19(6)：884-892.
Yu Wenguang, Zhang Tonglai, Zhang Jiangguo, et al. The preparation methods of magnetite nanoparticles and their morphology [J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(6): 884-892.

[5] Shen H Y, Zhu Y, Wen X E, et al. Preparation of Fe_3O_4-C18 nano - magnetic composite materials and their cleanup properties for organophosphorous pesticides [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(6): 2227-2237.

[6] Cao Z, Jiang W Q, Ye X Z, et al. Preparation of superparamagnetic Fe_3O_4/PMMA nano composites and their magnetorheological characteristics [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(8): 1499-1502.

[7] 张敬畅，李　青，曹维良. 超临界流体干燥法制备 TiO_2/Fe_2O_3 和 TiO_2/Fe_2O_3/SiO_2 复合纳米粒子及光催化性能 [J]. 复合材料学报，2005，22(1)：79-84.
Zhang Jinchang, Li Qing, Cao Weiliang. Preparation and photocatalytic properties of TiO_2/Fe_2O_3 and TiO_2/Fe_2O_3/SiO_2 nano - composite photocatalyst by supercritical fluid drying [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22 (1): 79-84.

[8] 沈昊宇，赵永纲，胡美琴，等. 高分子聚羧酸-纳米 Fe_3O_4 磁性复合颗粒的制备及其对水中对羟基苯甲酸酯类化合物的吸附作用 [J]. 复合材料学报，2009，26(4)：68-73.
Shen Haoyu, Zhao Yonggang, Hu Meiqin, et al. Preparation and adsorption properties of polycarboxylate nano - Fe_3O_4 magnetic composite particles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(4): 68-73.

[9] Sergey S K, Oleksiy S, Olivier C. et al. Synthesis, structure and magnetic properties of porous magnetic composite, based on MCM-41 molecular sieve with Fe_3O_4 nanoparticles [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(8): 2426-2432.

[10] Zhang Q L, Lin Y C, Chen X. et al. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(3): 671-678.

[11] Ren Y, Zhang M, Zhao D. Synthesis and properties of magnetic Cu (II) ion imprinted composite adsorbent for selective removal of copper [J]. Desalination, 2008, 228(1): 135-149.

[12] Mondal P K, Chauhan B. Microbial degradation of dye - containing wastewater [J]. Environment Science and Engineering, 2012, 12: 317-338.

[13] Malik P K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 [J]. Dyes and Pigments, 2003, 56(3): 239-249.

[14] Visa M, Bogatu C, Duta A. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(17): 5486-5491.

[15] Ovejero G, Sotelo J L, Rodriguez A, et al. Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for dyes degradation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, 18(9): 1518-1526.

[16] Wang S B, Zhu Z H, Coomes A, et al. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 284(2): 440-460.

[17] Li P Q, Zhao G H, Zhao K J, et al. An efficient and energy saving approach to photocatalytic degradation of opaque high-chroma methylene blue wastewater by electrocatalytic pre - oxidation [J]. Dyes and Pigments, 2012, 92(3): 923-928.

[18] Pan S D, Shen H Y, Xu Q H, et al. Surface mercapto engineered magnetic Fe_3O_4 nano adsorbent for the removal of mercury from aqueous solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 365(1): 204-212.

[19] Zhao Y G, Shen H Y, Pan S D, et al. Synthesis, characterization and properties of ethylene - diamine - functionalized Fe_3O_4 magnetic polymers for removal of Cr (VI) in wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1-3): 295-302.

[20] Pan S D, Zhang Y, Shen H Y, et al. An intensive study on

the magnetic effect of mercapto-functionalized nano magnetic Fe_3O_4 polymers and their adsorption mechanism for the removal of Hg(II) from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 564-574.

[21] Nath M S, Song X Q, Eng G. Synthesis, spectral and thermal studies of some organotin (IV) derivatives of 5-amino-3H-1, 3, 4-thiadiazole-2-thione [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2006, 64(1): 148-155.

[22] Diaz I, Alvarez C M, Mohino F, et al. Combined alkyl and sulfonic acid functionalization of MCM-41-type silica [J]. Journal of Catalysis, 2000, 193(2): 283-294.

[23] Pavan F A, Lima C E, Dias S L P, et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 703-712.

[24] Vilar V J P, Botelho C M C, Boaventura R A R. Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1): 120-132.

[25] Abd EI-Latif M M, Ibrahim A M, EI-Kady M F. Adsorption equilibrium, kinetics and thermo-dynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite [J]. Journal of American Science, 2010, 6(6): 267-283.

[26] Vadivelan V, Kumar K V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 286(1): 90-100.

[27] Oladoja N A, Aboluwoya C O, Oladimeji Y B, et al. Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation [J]. Desalination, 2008, 227(1): 190-203.

[28] Annadurai G, Juang S R, Lee J D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 92(3): 263-272.

[29] Ferrero F. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1): 144-152.

[30] Sen T K, Afroze S, Ang H M. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of pinus radiate [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2011, 218(1-4): 499-515.