



g-C₃N₄/BiOI 荧光薄膜制备及其对零价汞的氧化/富集一体化检测

宋宁馨, 秦茵萍, 崔超福, 李檬*

华北电力大学环境科学与工程系, 保定 071003

*通讯作者, E-mail: mlincepu@hotmail.com

收稿日期: 2024-12-03; 接受日期: 2025-02-06; 网络版发表日期: 2025-02-25

国家自然科学基金(编号: 52370110)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 2023MS146)资助项目

摘要 燃煤烟气是大气汞的首要排放源, 实现烟气中易挥发、长迁移零价汞的便捷、高精度检测, 对改善大气环境质量具有重要的指导意义. 针对燃煤烟气汞检测存在的流程复杂、准确度低等问题, 本文通过超声复合法成功制备出氧化/富集一体化检测Hg⁰的g-C₃N₄/BiOI复合荧光薄膜材料(CN/BiOI). CN/BiOI有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 使其对Hg⁰的氧化富集效率达到98.2%. 同时, 本研究通过荧光分析和机器学习技术相结合, 对Hg⁰浓度进行高精度检测. 利用机器学习模型对CN/BiOI薄膜的荧光颜色与Hg⁰浓度之间的关系进行拟合, 结果显示Linear和支持向量回归(SVR)两种模型具有优异拟合效果($R^2 > 0.9$), 证明二者存在良好的线性相关性. 综上所述, CN/BiOI复合材料为烟气汞的在线监测及污染控制设备效率评估提供了新的技术手段.

关键词 零价汞检测, 光氧化, 高精度检测, CN/BiOI, 机器学习

1 引言

燃煤烟气是大气汞排放的主要来源, 汞因其高毒性、挥发性和生物蓄积性, 被认为是最危险的空气污染物之一^[1-3]. 烟气中的汞主要以三种形式存在: 单质汞(Hg⁰)、二价汞(Hg²⁺)和颗粒汞(Hg^p). 其中Hg²⁺和Hg^p可通过现有污染控制设备有效去除, 而Hg⁰由于其高挥发性和水不溶性, 难以被捕获, 对环境和人类健康构成显著威胁^[3-5]. 目前的控制策略通常通过将Hg⁰氧化为水溶性较高的Hg²⁺, 再利用湿法脱硫系统(WFGD)捕集, 其整体去除率可达88.5%~89.6%^[6]. 然而, 燃煤烟气中残余汞的排放仍然对环境和健康产生较大风险.

因此, 开发一种能够高效氧化/富集一体化检测烟气中Hg⁰的材料, 不仅为评估重金属污染的环境影响和污染控制设备的效率提供重要工具, 也为降低环境和健康风险提供了有力保障.

目前, 国内外检测烟气汞的常用方法主要有安大略法(OHM)、碳吸附管法(EPA Method 30B)和汞形态吸附(MESA)法等, 但这些方法存在采样流程复杂、预处理繁琐、设备庞大且昂贵等问题^[7]. 近年来, 基于荧光传感方法建立的精准检测技术发展显著, 其具有结构简单、体积小、响应时间短、抗干扰能力强、成本低等优势, 已被广泛应用于环境污染物检测领域. 但因Hg⁰挥发性高、无螯合位点等特性, 现有荧光法难以精

引用格式: Song N, Qin Y, Cui C, Li M. Preparation of the g-C₃N₄/BiOI fluorescent film for integrated oxidation and enrichment based detection of elemental mercury. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 721–734, doi: [10.1360/SSC-2024-0275](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0275)

准检测. UV/NaClO₂或UV/H₂O₂等体系产生的活性氧自由基(ROS)可将Hg⁰氧化成Hg²⁺,但这些氧化方法存在着能耗高,外加试剂消耗多,器件腐蚀等问题^[8-11]. BiOI是一种具有层状晶体结构的低成本半导体材料,并且它的窄带隙(1.72~1.90 eV)使其对可见光具有较强的响应^[12-14]. 它的这些特性抑制了光生电子-空穴对的复合,实现了长时间稳定产生自由基. 因此, BiOI可以用于烟气复杂环境中对于Hg⁰持续高效率氧化.

在荧光材料设计方面, 石墨氮化碳(g-C₃N₄)具有宽范围的蓝色光致发光性、优异的光学性能、生物相容性、易于合成和强的热/化学稳定性等优点, 使其在荧光传感和光催化领域已被广泛研究^[15-17]. 据报道, 基于石墨氮化碳纳米片的供体-受体界面具有协同荧光检测和光催化诱导的自检特性, 这表明石墨氮化碳纳米片不仅可以作为荧光供体, 还可以作为光降解剂, 这为开发测量可靠和高灵敏度的荧光传感器开辟了一条新途径^[18]. 此外, g-C₃N₄/BiOI异质结界面上电荷的分离和转移极大地促进了活性氧(¹O₂和·O²⁻)的生成, 从而赋予其优异的光氧化性能^[19]. 同时, 这种复合材料内部有丰富的结合位点, 更高的比表面积, 为富集检测提供了理论基础. 因此, 构建集氧化、富集、检测为一体的荧光薄膜材料是一种可行的策略.

此外, 在检测方法方面, 机器学习(ML)模型在材料、食品、生物医学、环境科学等领域已得到广泛应用, 它可以通过训练来分析水质的彩色图像和预测污染物浓度^[20,21]. 机器学习相对于传统检测方法的优势在于其高效性、精准度以及智能化等方面, 尤其适用于大数据量、复杂环境和快速变化的应用场景. 并且相对于荧光传感器复杂的预处理和高成本的局限性, 图像识别技术可以直接通过颜色变化准确预测污染物浓度, 有效地捕捉肉眼无法观察到的细微颜色变化. 因此, 利用机器学习这一工具进行Hg⁰的高精度检测也是一种可行方案.

本研究成功制备出CN/BiOI复合荧光薄膜材料, 实现了对烟气中Hg⁰的氧化/富集一体化检测. CN/BiOI复合材料有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 提高了光氧化效率. 在此基础上, 通过荧光分析和机器学习两种方法对Hg⁰浓度进行高精度检测. 为探究其反应机制, 对CN/BiOI的结构、形貌、性能进行表征. 本文的研究结果为检测烟气中零价汞提供一种新的思路和方法.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝酸铋(III)五水合物(99%)、乙二醇(98%)、三聚氰胺购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司(中国). 碘化钾购自天津福晨试剂有限公司(中国). 以上试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水.

冷冻干燥机购自北京博医康实验仪器有限公司(中国). 磁力搅拌器购自大龙兴创实验仪器有限公司(中国). 电热恒温鼓风干燥箱购自上海齐欣科学仪器有限公司(中国). 数控超声波清洗器购自昆山禾创超声仪器有限公司(中国). Pro荧光分光光度计购自上海棱光技术有限公司(中国). JEOL JEM-2100F型高分辨率透射电子显微镜购自电子株式会社(日本). AS 380型傅里叶变换红外光谱仪购自尼高力公司(美国). T6紫外可见分光光度计购自北京普析通用仪器有限责任公司(中国). QUADRASORB EVO比表面及孔径分析仪购自美国安东帕仪器公司(美国). X射线光电子能谱分析仪购自赛默飞世尔科技有限公司(美国). Bruker A300电子顺磁共振波谱仪购自武汉铄思百检测技术有限公司(中国).

2.2 实验方法

2.2.1 BiOI的合成

将1.819 g的硝酸铋(III)五水合物溶于10 mL乙二醇溶剂中, 然后通过磁搅拌和超声处理成均匀溶液. 再将0.6225 g的碘化钾溶于10 mL乙二醇溶剂中, 通过磁搅拌成均匀溶液. 将混合物在30℃下搅拌30 min后将溶液转移到50 mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中105℃处理12 h. 收集所得沉淀物, 用水洗涤数次后, 在80℃下干燥24 h得到BiOI粉末^[22].

2.2.2 g-C₃N₄的合成

将10 g三聚氰胺在马弗炉中以5℃ min⁻¹加热到550℃持续4 h, 然后研磨得到金黄色粉末.

2.2.3 CN/BiOI复合材料的合成

按一定比例将g-C₃N₄和BiOI加入50 mL的去离子水中超声2 h, 再搅拌6 h, 得到橙色的粉末, 然后离心收集, 在80℃下干燥24 h.

2.2.4 Hg⁰氧化富集测试

实验流程图如图1所示, 整个实验由四个部分组成: 气体混合单元、膜反应器、气态Hg⁰检测器以及尾气处理装置. 实验过程中, Hg⁰通过汞渗透管(VICI Metronics 公司, 美国)在45℃的水浴中生成, 以N₂作为载气, 气体流速控制在0.5 L min⁻¹, 若无特殊说明即为默认实验条件. 入口处Hg⁰的浓度为100 ± 10 μg m⁻³. 可见光源选用商用15 W LED灯(中国广东广州朗鹏有限公司提供). 膜反应器的温度为25℃, 若无特殊说明即为默认条件. 气体经过光催化膜反应器后, 通过汞检测仪(RA-915 M, LUMEX公司, 俄罗斯)对尾气中残余Hg⁰的浓度进行检测. 最后, 使用0.5 mol L⁻¹的KMnO₄溶液吸收尾气中的残余汞. Hg⁰的光氧化效率可通过以下公式计算^[23].

$$\eta = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为Hg⁰的氧化效率(%); C_{in} 为入口浓度, C_{out} 为出口浓度, μg m⁻³.

为了评估SO₂、NO和O₂对Hg⁰氧化的影响, 其浓度通过烟气分析仪(ECOM-J2KN, RBR测量技术公司, 德国)记录. 水蒸气由蠕动泵(BL100H, 准择恒流泵制造有限公司, 中国)与汽化装置组合注入反应器. 水分含量根据泵送速率和气体流量计算, 并采用相对湿度(%)作为参数, 即绝对湿度(g m⁻³)与相同温度和压力条件下的饱和绝对湿度(g m⁻³)之比. 饱和绝对湿度可通过以下公式计算:

$$\rho_{\text{max}} = \frac{18P}{RT} \quad (2)$$

式中, ρ_{max} 为饱和绝对湿度; P 为H₂O在25℃时的饱和蒸汽压, 3169 Pa; R 为理想气体常数, 8.314 J mol⁻¹ K⁻¹; T 等于298.15 K. 此时计算得出的 ρ_{max} 为23.01 g m⁻³.

2.2.5 CN/BiOI对零价汞的检测

使用F97 Pro荧光分光光度计进行测量. 将g-C₃N₄/BiOI薄膜放入荧光比色皿中, 依次通入0、50、100、150、200、250 μg m⁻³的Hg⁰, 在380 nm激发波长下测定g-C₃N₄/BiOI薄膜的荧光光谱.

2.2.6 机器学习实验设计

我们的实验设计主要分为三个阶段: 图像采集、图像特征提取和ML模型运行. 在图像采集阶段, 我们使用智能手机采集CN/BiOI荧光膜在不同浓度Hg⁰气氛下的荧光变化图像. 通过连续拍摄薄膜样品图像作为数据集, 每种条件70张图像, 总共得到140个样本数据. 为确保数据统一性, 图像均匀裁剪后进入后续处理. 整个数据集按照4:1的比例划分为训练集和测试集, 具体浓度范围设置为0~250 μg m⁻³. 图像特征提取采用OpenCV库处理裁剪图像的圆形荧光膜区域, 生成 $H \times W \times 3$ 的RGB三通道矩阵, 并通过计算RGB各通道的像素平均值获得3个RGB特征, 同时使用聚类参数 k 为8的KMeans算法生成8个聚类中心特征. 将这些特征与对应浓度值组合后作为输入数据, 分别通过Ridge、XGBoost、SVR和Linear四种机器学习模型进行训练和测试, 所有操作均在单张英伟达GTX 1660Ti显卡(NVIDIA GTX 1660Ti GPU)上完成. 测试阶段采用与训练相同的浓度范围和边界条件, 评估模型对汞浓度的预测精度^[24].

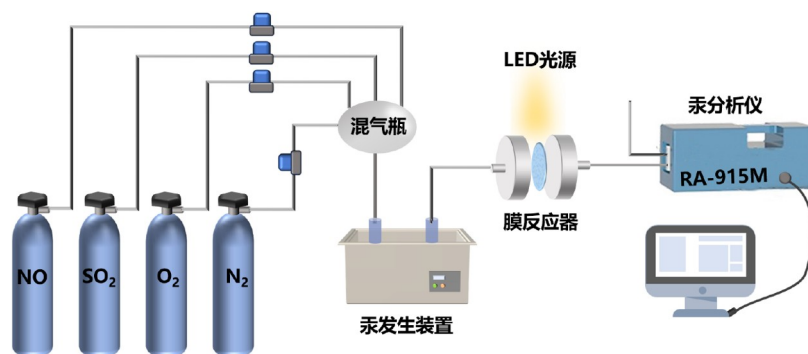


图1 (网络版彩图)实验流程图

Figure 1 (Color online) Flow chart of the experiment.

3 结果与讨论

3.1 CN/BiOI的形貌表征

采用扫描电镜(SEM)对g-C₃N₄、BiOI和CN/BiOI进行了表征。图2a, b展示了二维g-C₃N₄纳米片的微观结构, 其表面粗糙并呈现层状结构。图2c, d显示了纯BiOI的三维致密花状微球形貌, 这主要归因于合成过程中乙二醇与硝酸铋和碘化物的相互作用。乙二醇在此过程中可以看作是一个微反应器, BiOI在其中完成成核、生成和团聚的过程, 进而影响了其形态和尺寸。图2e, f显示了CN/BiOI复合材料的形貌。当BiOI与g-C₃N₄结合时, g-C₃N₄纳米片插入到BiOI结构中, 促使BiOI在g-C₃N₄纳米片上生长, 导致BiOI结构变得更加松散, 这也是CN/BiOI比表面积增加的原因。

如图3所示, 利用透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像进一步表征了CN/BiOI的微观结构。结果表明, BiOI已成功附着在g-C₃N₄表面, 验证了CN/BiOI异质结的成功构建。此外, 图3b中矩形区域的HRTEM图像显示了0.26 nm的晶格间距, 可归属为BiOI的(110)晶面。这进一步证明了CN/BiOI复合材料的晶体结构和异质结的成功构建。

3.2 CN/BiOI的XRD图谱分析

g-C₃N₄、BiOI和CN/BiOI的X射线衍射(XRD)图谱如图4所示。纯g-C₃N₄和BiOI完全匹配其标准卡(JCPDS: 87-1526, JCPDS: 73-2062), 表明制备的材料具有较高的结晶度, 并且在制备过程中没有产生其他杂质。g-C₃N₄在12.95°和27.51°处有一个弱峰和尖锐的衍射峰, 分别属于g-C₃N₄的(100)和(002)晶面^[25]。BiOI的衍射峰分别对应于(001)、(011)、(012)、(110)、(013)、(014)、(114)、(122)、(220)晶面^[26]。对于g-C₃N₄来说, 在12.95°和27.51°处有一个弱峰和尖锐的衍射峰, 但是CN/BiOI复合材料没有这两个峰, 可能是因为BiOI的引入影响了g-C₃N₄的晶体结构, g-C₃N₄结构发生无序化, 削弱了g-C₃N₄的衍射峰。并且通过观察CN/BiOI样品的XRD谱图, 未发现其他特征峰, 说明这些样品仅由g-C₃N₄和BiOI组成。

3.3 CN/BiOI的FT-IR图谱分析

通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对g-C₃N₄、BiOI和CN/BiOI的官能团进行了表征。如图5所示, 在

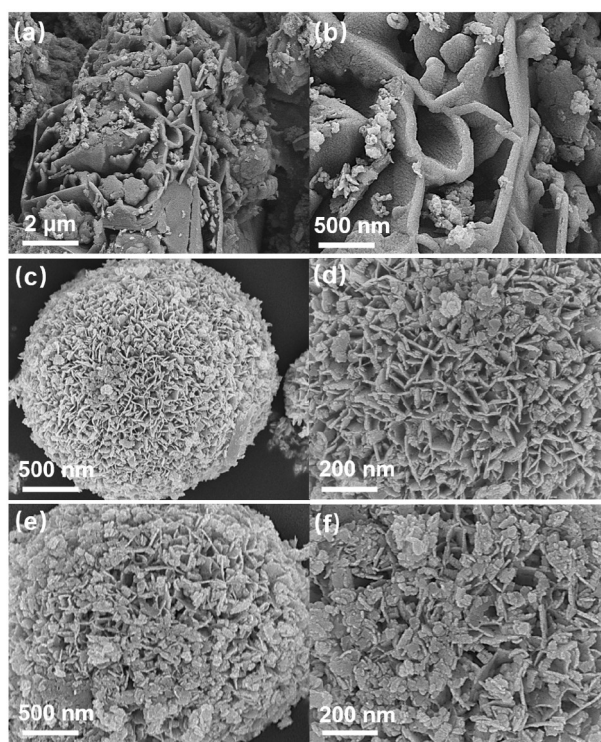


图2 (a, b) g-C₃N₄、(c, d) BiOI和(e, f) CN/BiOI的扫描电子显微镜图

Figure 2 SEM images of (a, b) g-C₃N₄, (c, d) BiOI and (e, f) CN/BiOI.

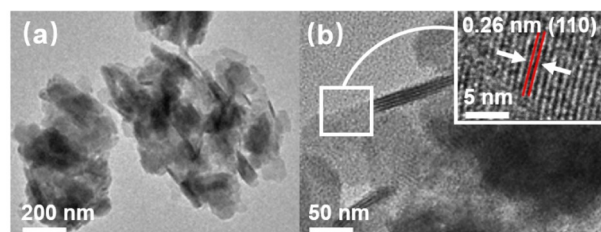


图3 (网络版彩图) (a) CN/BiOI的高分辨透射电子显微镜图; (b) CN/BiOI的放大图像(插图: CN/BiOI的HRTEM图像)

Figure 3 (Color online) (a) TEM image of CN/BiOI; (b) the enlarged image of CN/BiOI (inset: HRTEM image of CN/BiOI).

3000~3600 cm⁻¹处的宽吸收带归因于N-H或O-H基团的拉伸振动模式, 可能与吸附水或材料表面的氨基官能团相关^[27]。g-C₃N₄和CN/BiOI样品在1200~1600 cm⁻¹范围内存在多个特征吸收峰, 这可以归因于C=N杂环的拉伸振动模式。此外, g-C₃N₄在808 cm⁻¹处也有特征峰, 属于三-s-三嗪单元的呼吸振动模式^[28]。对于纯BiOI, 516 cm⁻¹处的吸收峰应归属于B-O的拉伸模式, CN/BiOI样品同样也在516 cm⁻¹处出现B-O的峰, 证明

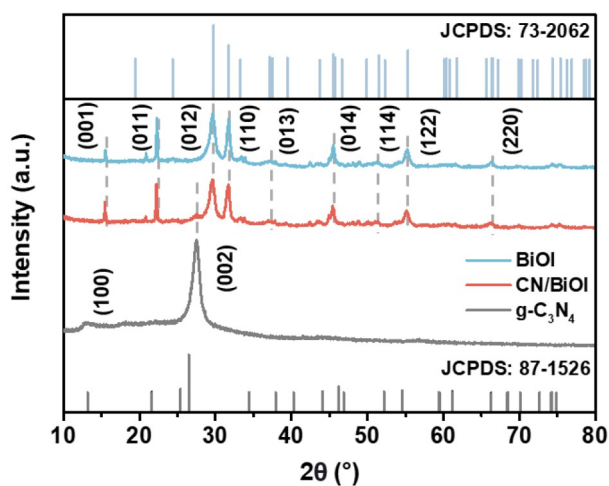


图 4 (网络版彩图) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、BiOI 和 CN/BiOI 的 XRD 图谱
Figure 4 (Color online) XRD spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, BiOI and CN/BiOI.

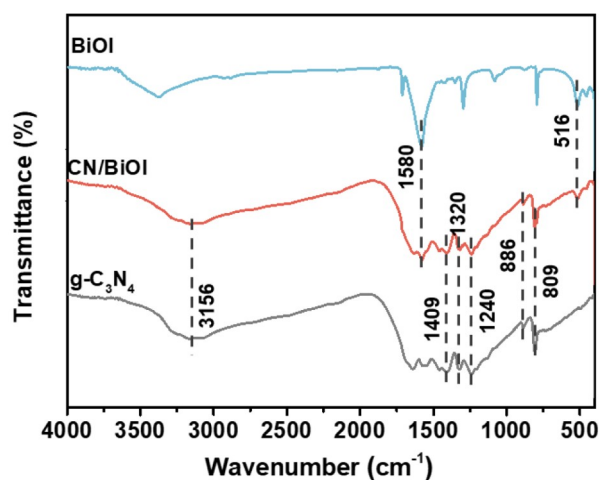


图 5 (网络版彩图) CN/BiOI 的 FT-IR 图谱
Figure 5 (Color online) FT-IR spectra of CN/BiOI.

了 BiOI 的存在. 结果表明 CN/BiOI 复合材料由 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 BiOI 组成, 并且复合过程中未发生显著的化学变化.

3.4 CN/BiOI 的 BET 比表面积分析

在图 6c 中, CN/BiOI 样品的 N_2 吸附-脱附(BET)曲线

为 IV 型等温线, 表明复合材料具有介孔结构. 图 6a~c 显示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、BiOI、CN/BiOI 的比表面积分别为 9.686 、 27.41 、 $22.43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 结果说明对于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, BiOI 的加入, 使 CN/BiOI 比表面积增加. 此外, BJH 孔分布曲线如图 6d 所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、BiOI、CN/BiOI 的比表

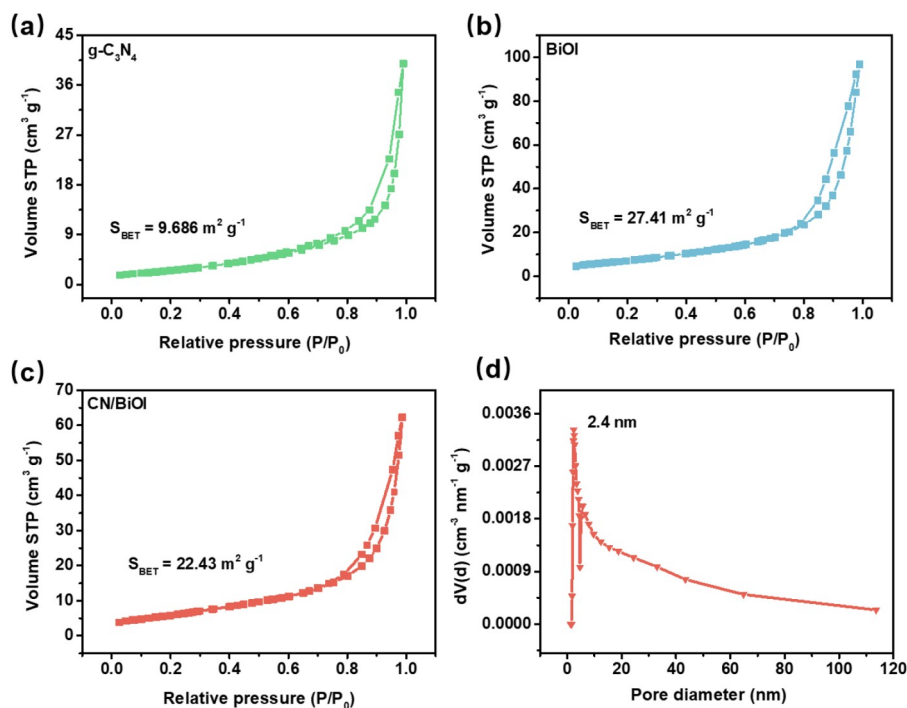


图 6 (网络版彩图) (a~c) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、BiOI 和 CN/BiOI 的 N_2 吸附-解吸等温线; (d) CN/BiOI BJH 孔径分布图
Figure 6 (Color online) (a~c) N_2 adsorption-desorption isotherm curve of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, BiOI and CN/BiOI; (d) BJH aperture distribution curve of CN/BiOI.

面积、孔体积和平均孔径如表1所示. 结合图6和表1的数据分析可知, CN/BiOI具有较高比表面积和典型的介孔结构, 这种结构特性为光氧化反应提供了更大的活性表面, 同时为光生电子和空穴的有效分离与转移提供了更多的通道. 此外, 更大的比表面积也有助于暴露更多的活性位点.

3.5 CN/BiOI的X射线光电子能谱(XPS)分析

如图7a所示, 可以看出复合材料样品中含有C、N、O、Bi、I五种元素. C 1s、N 1s、O 1s、Bi 4f、I 3d的XPS光谱如图7b~f所示, 结合284.8 eV的C 1s峰进

表1 样品对应的比表面积、孔隙体积和平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume, and average pore size of samples

Materials	BET area (m ² g ⁻¹)	Por volume (cm ³ g ⁻¹)	Average pore size (nm)
g-C ₃ N ₄	9.686	0.062	25.49
BiOI	27.41	0.15	21.82
CN/BiOI	22.43	0.096	17.18

行结合能标定. C 1s的信号峰拟合在284.8和287.9 eV二个区域, 分别归因于C-C和N-C=N键的结合. 由图7c可知, N 1s光谱中有四个峰分别位于399.4、399.8、

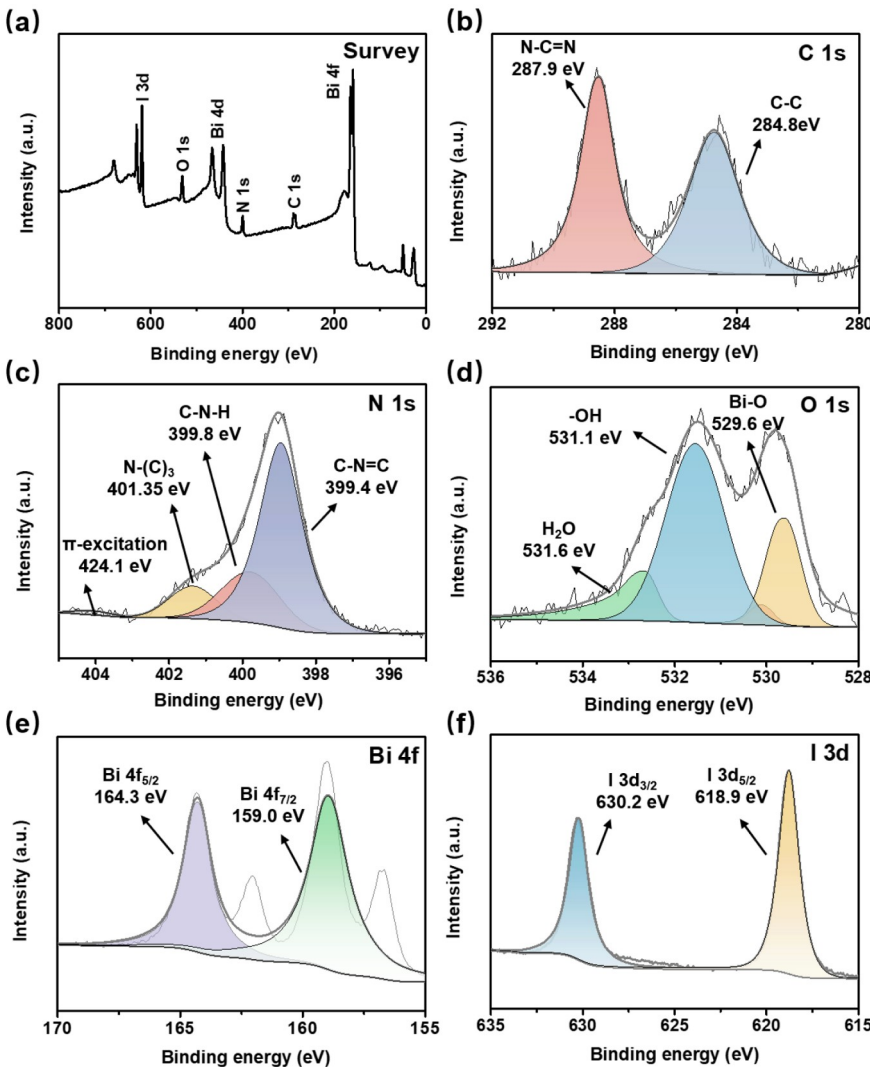


图7 (网络版彩图) (a) CN/BiOI的XPS光谱; (b~f) CN/BiOI的C 1s、N 1s、O 1s、Bi 4f和I 3d XPS光谱
Figure 7 (Color online) (a) XPS spectra of CN/BiOI; (b~f) C 1s、N 1s、O 1s、Bi 4f and I 3d XPS spectra of CN/BiOI.

401.35和424.1 eV处, 分别代表C=N=C、C-N-H、N-(C)₃和 π 激发态^[29]. 对于O 1s来说, 复合材料出现的第一个峰位于529.6 eV, 应该归属于Bi-O; 另外两个峰在531.1和531.6 eV处与表面吸收的羟基和H₂O有关. 在图7e中, 164.3和159 eV的两个峰应该分别属于Bi 4f_{5/2}和Bi 4f_{7/2}; 在图2f中, 630.2和618.9 eV的两个峰应该分别属于I 3d_{3/2}和I 3d_{5/2}^[30].

3.6 CN/BiOI氧化性能研究

由图8a可知, 不同Hg⁰浓度下, CN/BiOI样品的氧化效率最高可达98.2%, 均高于g-C₃N₄. 这可能与CN/BiOI样品异质结结构的成功构建有关. 为了兼顾污染控制与经济效益, 进一步探究了BiOI催化剂不同掺杂量对Hg⁰氧化效率的影响. 如图8b所示, 当BiOI和g-C₃N₄的质量比依次为1:5、1:2、1:1、2:1、5:1时, CN/BiOI的氧化效率分别为94%、97%、98%、98%、98%. 这意味着即使在BiOI掺杂量较低的情况下, BiOI和g-C₃N₄的协同作用依然会产生大量活性物质, 使CN/BiOI具备较高的氧化效率.

由图8c可知, 在LED灯照射下, CN/BiOI的氧化效率在1 min之内就可达到90%. 即使在光照停止30 min后, CN/BiOI仍可以保持60%左右的氧化效率. 其原因可能是在0~30 min LED灯照射期间, CN/BiOI产生了大量的活性物质, 而这些活性物质在短时间内未被完全消耗. 这种现象表明, 光照是增强光催化活性的必要因素, 并进一步说明CN/BiOI材料具有一定的活性物质储存和释放能力.

由于空速是影响反应时间的关键因素, 我们评估了CN/BiOI复合材料在不同空速下氧化Hg⁰的性能. 如图9a所示, 当空速小于0.75 L min⁻¹时, Hg⁰的光氧化效率为97.7%; 当空速增加至1.25 L min⁻¹时, Hg⁰的光氧化效率下降到82.5%; 当空速进一步增加到2 L min⁻¹, 导致光氧化效率从82.5%降至45.3%. 这一变化表明, 较高的空速会导致反应时间缩短, 从而影响反应的充分性和效率. 图9b显示了不同温度下的光氧化效率. 在25~65℃范围内, 光氧化效率仅变化约1.2%, 这说明在温和环境下(温度<65℃), 温度对光氧化效率的影响可以忽略不计.

由于O₂、SO₂、NO和H₂O是烟气中的常见组分, 我们进一步研究了这些共存气体对Hg⁰氧化性能的影响. 如图9c所示, O₂对Hg⁰光氧化性能是有一定抑制作

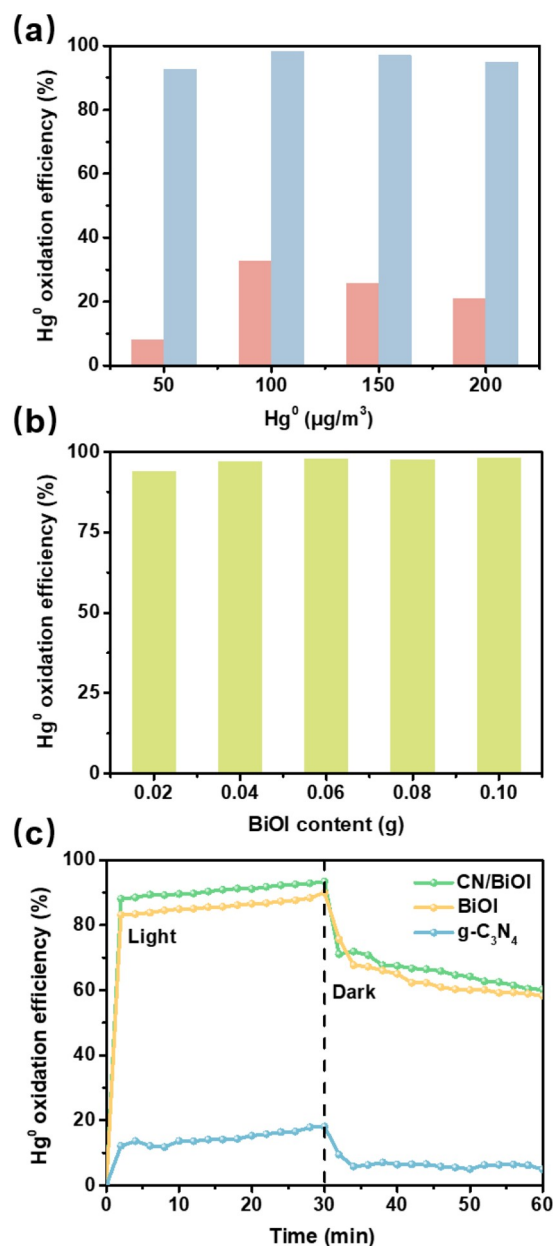


图8 (网络版彩图) (a) 不同Hg⁰浓度下g-C₃N₄和CN/BiOI的氧化效率变化; (b) 不同掺杂量下CN/BiOI的氧化效率变化(CN/BiOI样品总量为0.12 g); (c) CN/BiOI在LED灯照射和黑暗条件下的氧化效率

Figure 8 (Color online) (a) Oxidation efficiency of g-C₃N₄ and CN/BiOI at different Hg⁰ concentrations; (b) oxidation efficiency of CN/BiOI with different doping amounts (the total amount of CN/BiOI sample is 0.12 g); (c) oxidation efficiencies of Hg⁰ for the CN/BiOI under LED light irradiation and dark.

用的, 其氧化效率从98.2%下降到91.2%; NO对Hg⁰的光氧化性能有一定的促进作用, 且与NO浓度无关; SO₂对Hg⁰光氧化性能的影响可以忽略不计; 空气湿度

对Hg⁰光氧化性能的影响较大, 当相对湿度为50%、100%、200%时, Hg⁰的氧化效率从98.2%降低至95.3%、90.1%、88.4%。

为了评估CN/BiOI复合材料的稳定性, 我们设计并开展了循环实验。在进行循环实验之前, 首先评估了生成的Hg²⁺是否会从膜逃逸到尾气中。因此, 进行了含SnCl₂溶液的Hg⁰氧化实验。如图9d所示, 在膜反

应器后加入SnCl₂溶液, 并在空速为0.5 L min⁻¹时, Hg⁰氧化效率降至94%。这表明, 尾气中排放的Hg²⁺的比例仅为3%左右, 说明大部分生成的Hg²⁺能够稳定地富集在复合膜的孔隙或通道中。随后设计了循环试验, 单次实验时间为30 min, 进行7次循环。结果如图10a所示, 经过7次循环后, Hg⁰的氧化效率仍可保持在97%左右。在图10b中, 将膜进行不同程度弯曲折叠, 但薄膜并无

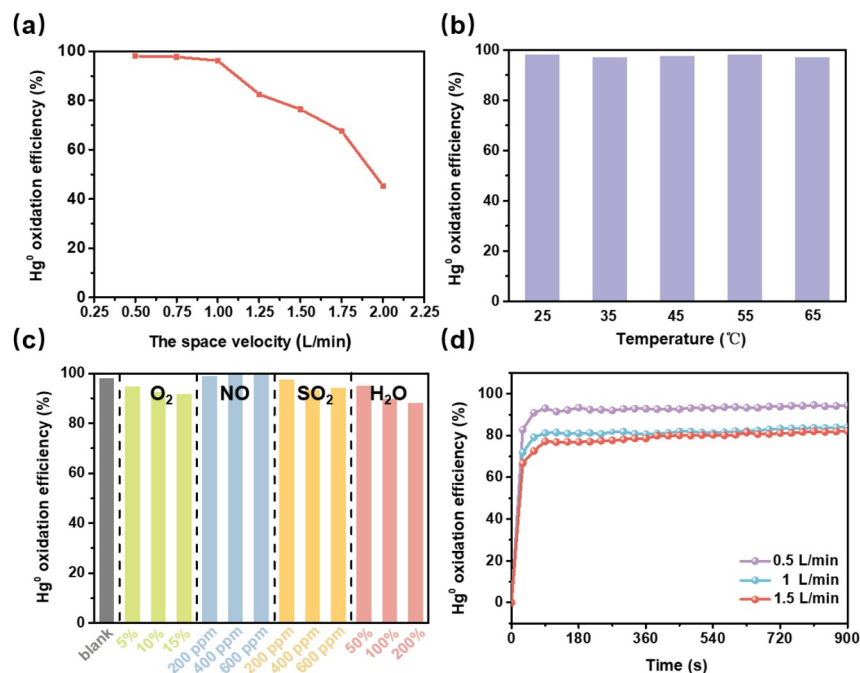


图 9 (网络版彩图) (a) 不同空速对Hg⁰氧化效率的影响; (b) 不同温度对Hg⁰氧化效率的影响; (c) O₂、NO、SO₂、H₂O对Hg⁰氧化效率的影响; (d) 含SnCl₂溶液对Hg⁰氧化效率的影响

Figure 9 (Color online) (a) Effect of different gas flow rates on the oxidation efficiency of Hg⁰; (b) effect of different temperatures on the oxidation efficiency of Hg⁰; (c) effect of O₂、NO、SO₂ and H₂O on the oxidation efficiency of Hg⁰; (d) effect of SnCl₂-containing solution on the oxidation efficiency of Hg⁰.

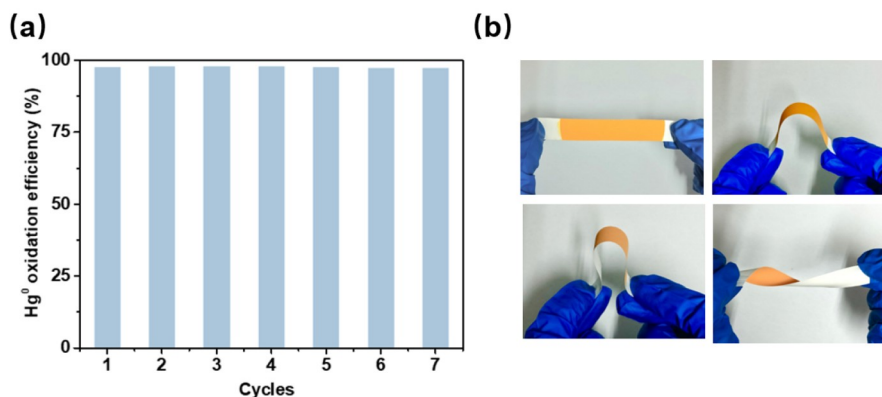


图 10 (网络版彩图) (a) CN/BiOI的循环实验; (b) CN/BiOI薄膜的弯曲测试

Figure 10 (Color online) (a) Cycling tests of CN/BiOI; (b) flexibility tests for CN/BiOI films.

变化. 这都表明CN/BiOI复合材料具有良好的稳定性和重复使用能力, 适合长期使用, 具备较高的实用性.

3.7 反应机理分析

光吸收特性决定了CN/BiOI的光氧化活性. 如图11a所示, g-C₃N₄、CN/BiOI、BiOI的吸收边缘分别为476, 638, 658 nm, 且CN/BiOI复合材料的吸收波长在g-C₃N₄和BiOI之间. 结果表明, g-C₃N₄和BiOI之间存在强电子相互作用, 在可见光范围内, BiOI的加入有效地扩展了复合材料的光吸收范围. 由于g-C₃N₄与BiOI在合成过程中形成了能级匹配的异质结结构, 复合材料的光吸收能力得到了提升, 从而增强了其在可见光照下的光氧化效率.

为了进一步探究CN/BiOI光氧化体系中的活性物质, 采用EPR技术检测反应过程中活性自由基的生成情况. 如图11b, c所示, 在黑暗条件下未检测到CN/BiOI产生的超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$). 可见光照射5 min后, 可以明显观察到超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的特征峰. 与黑暗条件下的弱峰相比, 光激发后的CN/BiOI的峰值明显增强; 照射时间从5 min增加至10 min后, 超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的峰值也有显著增强. 结果表明, CN/BiOI光催化剂在可见光照射下产生了光生电子(e^-)和光生空穴(h^+). e^- 与O₂反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$; h^+ 与H₂O_(ad)或OH⁻反应生成了 $\cdot\text{OH}$.

基于上述实验结果, 推断出CN/BiOI的反应机理如图12所示. g-C₃N₄和BiOI价带(VB)、导带(CB)由以下公式计算:

$$E_{\text{CB}} = X - E_{\text{e}} - 0.5E_{\text{g}} \quad (3)$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}} \quad (4)$$

式中, X 为半导体的电负性; E_{e} 为以氢为基准的自由电子量(约4.5 eV); E_{g} 为半导体的带隙能. 计算得出g-C₃N₄的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为-1.1和1.52 eV, BiOI的 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为0.52和2.36 eV. 在可见光的照射下, 由于g-C₃N₄的CB能级低于BiOI, 光生电子从BiOI的CB转移到g-C₃N₄上; 光生空穴从BiOI的价带转移到g-C₃N₄上, 从而有效抑制了光生电子-空穴对的复合. 最终, Hg⁰可以在CN/BiOI上氧化形成两种化合物(HgO、HgI₂), 从而富集在CN/BiOI薄膜上. 在光氧化过程中, CN/BiOI的异质结结构共同促进了氧化反应的进行.

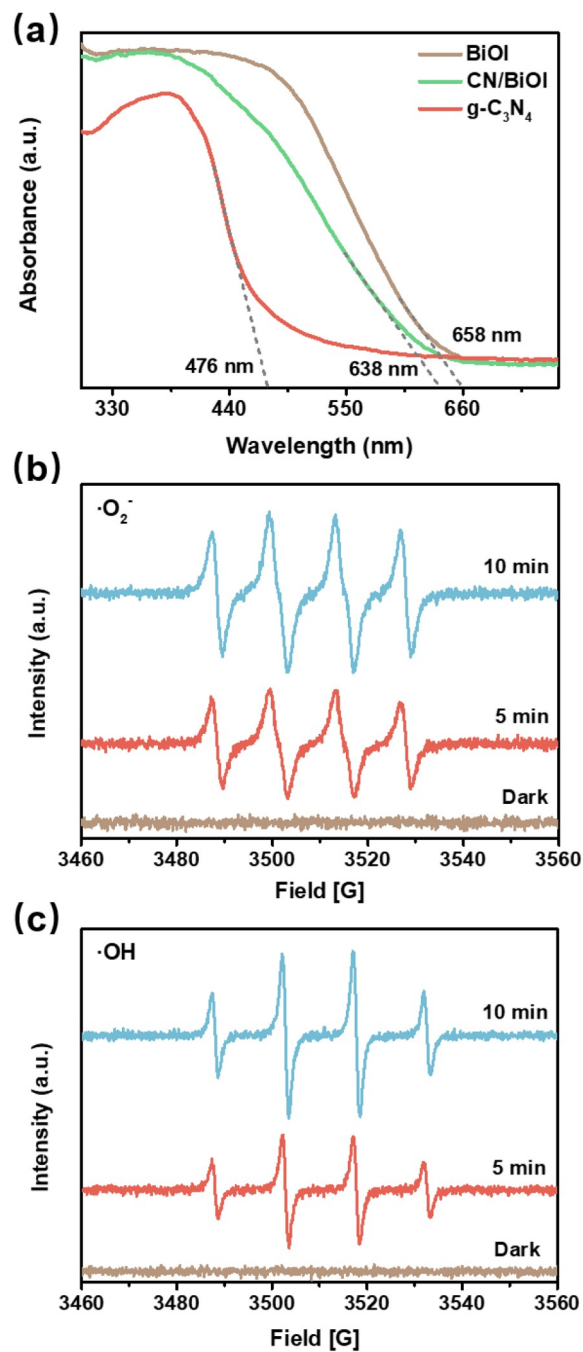


图 11 (网络版彩图) (a) CN/BiOI的紫外可见光谱(UV-Vis); (b, c) CN/BiOI的电子顺磁共振(EPR)光谱

Figure 11 (Color online) (a) UV-Vis of CN/BiOI; EPR spectra of (b) $\cdot\text{O}_2^-$ and (c) $\cdot\text{OH}$ for CN/BiOI.

3.8 CN/BiOI荧光检测性能分析

3.8.1 g-C₃N₄的荧光性能

由上述实验结果可知, Hg⁰在CN/BiOI荧光薄膜

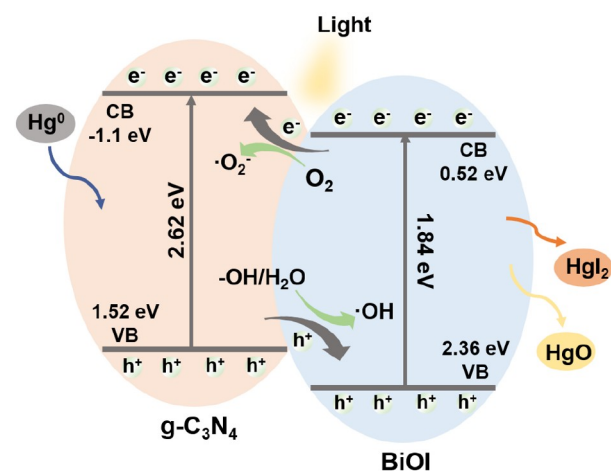


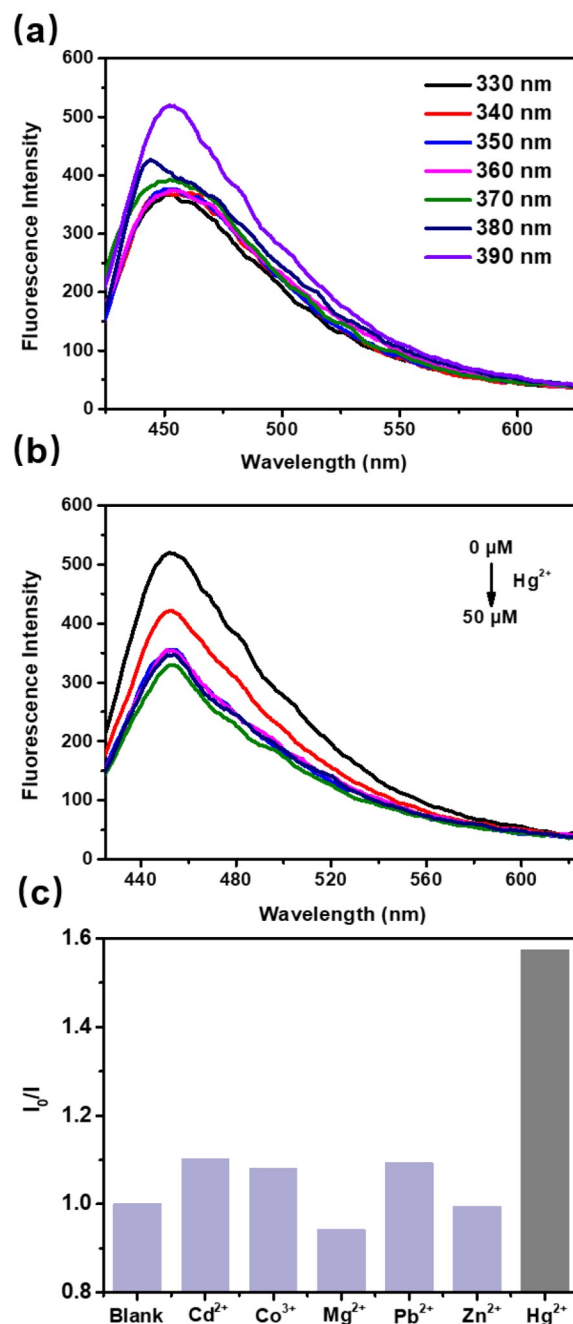
图 12 (网络版彩图) CN/BiOI的反应机理

Figure 12 (Color online) The reaction mechanism of the CN/BiOI.

上的最终形式为 Hg^{2+} 。因此,为了探究CN/BiOI复合材料的荧光性能,我们首先对g-C₃N₄的荧光检测效果进行研究。由图13a可知,当激发波长从330 nm调节至390 nm时,其发射波长一直固定在464 nm处,表明g-C₃N₄具有发射波长不依赖激发波长的性质,这种性质可以在检测过程中避免自发荧光的干扰。图13b研究了g-C₃N₄对 Hg^{2+} 的荧光效应,当在g-C₃N₄溶液中加入不同浓度 Hg^{2+} 后荧光逐渐减弱,直至趋于稳定。这表明g-C₃N₄对 Hg^{2+} 具有检测能力。图13c可以观察到g-C₃N₄对 Hg^{2+} 的响应能力高于其他金属离子,因此与其他金属相比,g-C₃N₄在检测 Hg^{2+} 时有良好的选择性。

3.8.2 CN/BiOI的荧光性能

为了探究CN/BiOI对 Hg^0 的荧光检测性能,我们对CN/BiOI荧光薄膜进行一系列实验。如图14a所示,在光照和无光照条件下,空白g-C₃N₄/BiOI薄膜的荧光变化可忽略不计。如图14b所示,当激发波长从310 nm调节至380 nm时,其发射波长一直固定在465 nm处,这和g-C₃N₄的结果相似。由图14c可知,随着不同浓度 Hg^0 的通入,CN/BiOI复合膜的荧光逐渐减弱。图14d显示了 I_0/I (I_0 和 I 分别表示在没有 Hg^0 和存在 Hg^0 时的荧光强度)与 Hg^0 的浓度呈一定的线性关系($R^2=0.98$),其检出限(LOD)为 $177 \mu\text{g m}^{-3}$ ($\text{LOD}=3\sigma/k$, σ 其中为空白标准偏差, k 为曲线斜率)。图15a研究了BiOI膜对 Hg^0 的荧光效应,随着不同浓度 Hg^0 的通入,BiOI膜的荧光变化可

图 13 (网络版彩图) (a) 不同波长下g-C₃N₄的发射光谱; (b) g-C₃N₄在不同 Hg^{2+} 浓度(0~50 μM)下的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=390 \text{ nm}$); (c) g-C₃N₄对不同重金属的选择性荧光响应Figure 13 (Color online) (a) Emission spectra of g-C₃N₄ at different wavelengths; (b) fluorescence spectra ($\lambda_{\text{ex}}=390 \text{ nm}$) of g-C₃N₄ under different concentrations of Hg^{2+} (0–50 μM); (c) selective fluorescence response of g-C₃N₄ to different heavy metals.

忽略不计。以上结果表明, CN/BiOI复合膜对 Hg^0 有检测效果,并且经过氧化处理后, Hg^0 主要是以 Hg^{2+} 的形

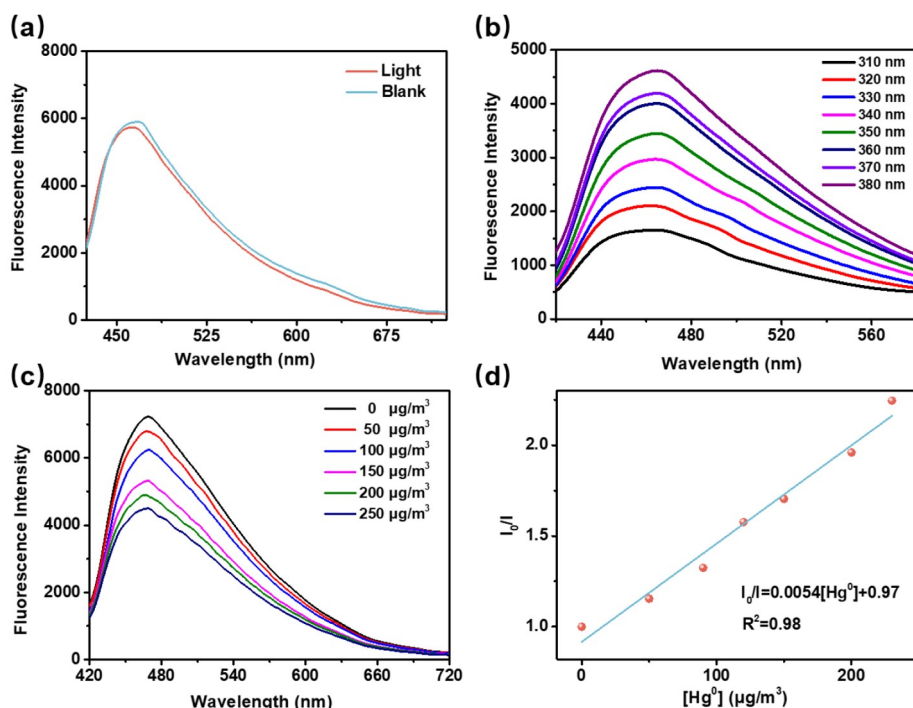


图 14 (网络版彩图) (a) 在光照和无光照下, 空白g-C₃N₄/BiOI薄膜的荧光变化; (b) 不同波长下CN/BiOI的发射光谱; (c) CN/BiOI在不同Hg⁰浓度 (0~250 μg m⁻³)下的荧光光谱(λ_{ex}=380 nm); (d) 不同Hg⁰浓度下CN/BiOI的荧光强度比

Figure 14 (Color online) (a) Fluorescence variation of the blank g-C₃N₄/BiOI film under light and dark conditions; (b) emission spectra of CN/BiOI at different wavelengths; (c) fluorescence spectra (λ_{ex}=380 nm) of CN/BiOI under different concentrations of Hg⁰ (0–250 μg m⁻³); (d) the ratio of fluorescence intensity of CN/BiOI under different Hg⁰ concentrations.

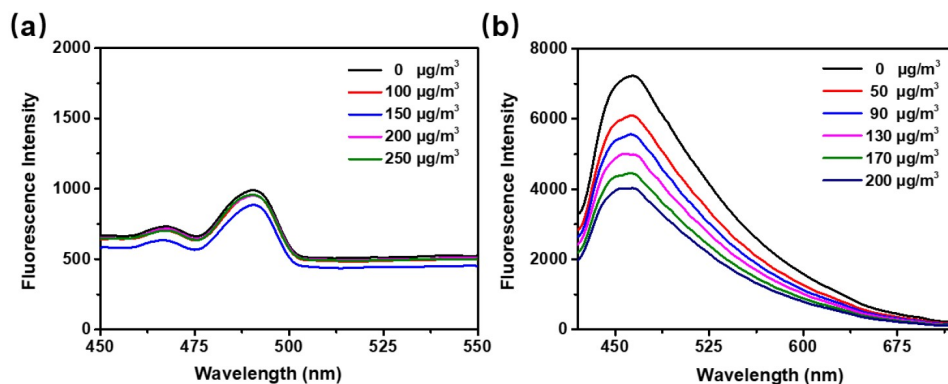


图 15 (网络版彩图) (a) BiOI在不同Hg⁰浓度(0~250 μg m⁻³)下的荧光光谱; (b) CN/BiOI在不同Hg⁰浓度下的荧光光谱(模拟烟气: NO=400 ppm, SO₂=200 ppm, N₂)

Figure 15 (Color online) (a) Fluorescence spectra (λ_{ex}=380 nm) of BiOI under different concentrations of Hg⁰ (0–250 μg m⁻³); (b) fluorescence spectra of CN/BiOI under different concentrations of Hg⁰ (simulated flue gas: NO=400 ppm, SO₂=200 ppm, N₂).

式存在. 为了验证燃煤烟气对Hg⁰检测的影响, 在混合气体SO₂、NO存在时, 对CN/BiOI复合膜进行荧光测试, 图15b显示, 混合气体SO₂、NO的存在并不会影响CN/BiOI复合膜对Hg⁰的检测.

3.8.3 机器学习结果分析

为了实现对Hg⁰的高精度检测, 我们利用机器学习模型建立了Hg⁰浓度与CN/BiOI复合膜荧光颜色之间的定量关系, 并对模型性能进行了评估. 图16a中的第1

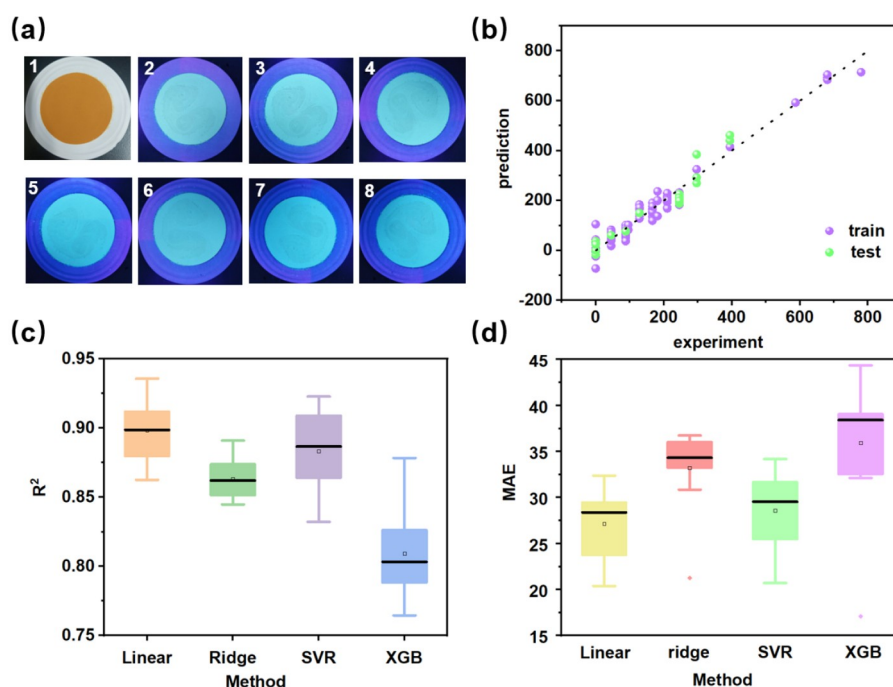


图 16 (网络版彩图) (a) CN/BiOI复合膜实物图(序号1), 荧光变色实拍照片(序号2~8); (b) 实验的训练和测试预测结果; (c) CN/BiOI荧光膜的试验数据集的决定系数(R^2)研究箱线图; (d) CN/BiOI荧光膜的实验数据集的平均绝对误差箱线图

Figure 16 (Color online) (a) 1 shows the photograph of the CN/BiOI composite film and 2~8 display the real-time fluorescence color change images; (b) the predicted results of training and testing for the experiment; (c) boxplots of coefficient of determination (R^2) studies in test datasets set for the CN/BiOI; (d) boxplots of MAE in test datasets set for the CN/BiOI.

张照片为CN/BiOI复合膜的实物图, 图16a中的第2~8张照片为模型训练所需要提取的荧光变色实拍照片, 测试浓度范围在 $0 \sim 250 \mu\text{g m}^{-3}$ 。如图16b所示, 分析实验值与预测值的对比结果, 训练集和测试集数据均分布在理想的对角线附近, 且拟合结果在90%以上。从图16c可以看出, Linear和SVR模型表现最佳, 均具有较高的拟合效果($R^2 > 0.9$), 并且在图16d中四种模型都有较低的平均绝对误差(MAE)。图17采用机器学习方法模拟的检出限为 $38.34 \mu\text{g m}^{-3}$, 模拟结果表明, 采用机器学习这一方法可以有效地捕捉肉眼无法观察到的细微颜色变化, 利用荧光薄膜颜色的变化精确预测出 Hg^0 的浓度, 适用于CN/BiOI复合膜对 Hg^0 的高精度检测, 并且具有较好的检测效果。

4 结论

本文通过超声复合法制备出具有氧化、富集、检测功能一体化的CN/BiOI荧光薄膜材料。CN/BiOI有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 使其氧化效率可达

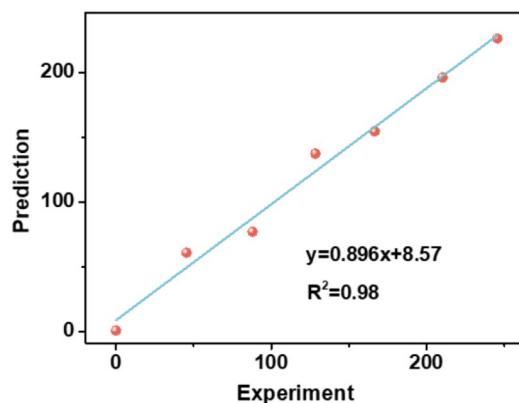


图 17 (网络版彩图) 不同 Hg^0 浓度下CN/BiOI的检测(机器学习)

Figure 17 (Color online) The detection of CN/BiOI under different Hg^0 concentrations (machine learning).

98.2%。经过多次循环后, 仍可达到97%以上。与此同时, 通过荧光分析确定CN/BiOI对 Hg^0 具有检测效果, 进一步通过机器学习模型分析, 有两种模型的拟合效果很好($R^2 > 0.9$), 证明 Hg^0 浓度与CN/BiOI复合膜荧光

颜色之间存在显著的线性相关关系. 综上所述, CN/BiOI 复合材料对 Hg^0 具有较好的氧化/富集效果和检测性能. 这项工作为烟气汞的高精度监测, 评估污染控制

设备提供了一种新的技术途径. 此外, 这种复合体系的成功研究也可以推广到其他的污染物处理系统, 从而指导研发不同的多功能体系.

参考文献

- Zhang Y, Zhao Y, Xiong Z, Xiao R, Gao T, Liu P, Liu J, Zhang J. *Chem Eng J*, 2021, 425: 131537
- Hao R, Ma Z, Zeng Z, Mao Y, Yuan B, Wang L. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 3689–3698
- Li H, Liu X, Hu H, Shang Y, Tong J, Shen A, Zhou Y, Wang B, Duan Y, Yang W. *Separation Purification Tech*, 2024, 335: 126103
- Wang T, He S, Zhang Y, Wang J, Pan WP. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124390
- Ishag A, Yue Y, Xiao J, Huang X, Sun Y. *J Cleaner Production*, 2022, 367: 133111
- Wang C, Lv P, Ma Y, Mei J, Yang S. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 10977–10986
- Brzechwa-Chodzyńska A, Drożdż W, Harrowfield J, Stefankiewicz AR. *Coord Chem Rev*, 2021, 434: 213820
- Yang Y, Liu J, Ding J, Yu Y, Zhang J. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127556
- Wang C, Hong Q, Ma C, Mei J, Yang S. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 7072–7081
- Zhao H, Ezech CI, Yin S, Xie Z, Pang CH, Zheng C, Gao X, Wu T. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 263: 117829
- He Y, Yang Q, Luo J, Liu H, Zhang Y, Yin L, Niu J. *Sci Sin-Chim*, 2024, 54: 2361–2376 (in Chinese) [何瑶, 杨晴, 罗靖沅, 刘怀元, 张圆正, 殷立峰, 牛军峰. 中国科学: 化学, 2024, 54: 2361–2376]
- Arumugam M, Choi MY. *J Industrial Eng Chem*, 2020, 81: 237–268
- Huang L, Liu J, Li Y, Yang L, Wang C, Liu J, Li H, Huang L. *Appl Surf Sci*, 2021, 555: 149665
- Gao P, Zhang Z, Feng L, Liu Y, Du Z, Zhang L. *Chem Eng J*, 2021, 426: 130764
- Li M, Wang B, An X, Li Z, Zhu H, Mao B, Calatayud DG, James TD. *Dyes Pigments*, 2019, 170: 107476
- Kang S, Liu X, Wang Z, Wu Y, Dou M, Yang H, Zhu H, Li D, Dou J. *Environ Res*, 2023, 232: 116345
- Gao J, Liao J, Zhu X, Liu M, Zhang Y, Yao S. *Sci Sin-Chim*, 2024, 54: 2608–2615 (in Chinese) [高洁, 廖俊宇, 朱效华, 刘美玲, 张友玉, 姚守拙. 中国科学: 化学, 2024, 54: 2608–2615]
- Wu K, Ji J, Yang H, Zhou Z, Chen R, Liang S, Li W, Shen Y, Liu S, Zhang Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2023, 378: 133170
- Li J, Guan L, Jiang L, Xu M, Li J, Zuo J, Tan C, Xia Z. *ACS Omega*, 2024, 9: 361–370
- Zhang M, He H, Huang Y, Huang R, Wu Z, Liu X, Deng H. *Sci Total Environ*, 2023, 904: 166822
- Yue X, Li Y, Xu S, Li J, Li M, Jiang L, Jie M, Bai Y. *Food Chem*, 2022, 371: 131164
- Zhou Y, Li R, Tao L, Li R, Wang X, Ning P. *Fuel*, 2020, 268: 117211
- Zhang L, Yang S, Lai Y, Liu H, Fan Y, Liu C, Wang H, Chai L. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 265: 118556
- Zhang M, Huang Y, Xie D, Huang R, Zeng G, Liu X, Deng H, Wang H, Lin Z. *J Hazard Mater*, 2024, 461: 132612
- Zhou J, Gao B, Wu D, Tian C, Ran H, Chen W, Huang Q, Zhang W, Qi F, Zhang N, Pu Y, Qiu J, Hu Z, Du J, Liu Z, Leng Y, Tang X. *Advanced Functional Materials*, 2023, 34
- Tian N, Huang H, Wang S, Zhang T, Du X, Zhang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 267: 118697
- Liu H, Ruan W, Zhang Z, Shen F, Zhou Y, Yang H. *Chem Eng J*, 2022, 435: 134696
- Singh S, Sharma N, Sehrawat P, Kansal SK. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2023, 99: 104110
- Liu D, Chen D, Li N, Xu Q, Li H, He J, Lu J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 4519–4524
- Huang Z, Zhu P, Zhang S, Duan M, Liu M, Li X. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12: 113432

Preparation of the g-C₃N₄/BiOI fluorescent film for integrated oxidation and enrichment based detection of elemental mercury

Ningxin Song, Yinping Qin, Chaofu Cui, Meng Li*

Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China

**Corresponding author (email: mlincepu@hotmail.com)*

Abstract: Coal-fired flue gas is one of the major sources for atmospheric mercury emissions. Developing convenient and high-precision methods for volatile and long-range migratory elemental mercury (Hg⁰) detection is essential for air quality improvement. To address the challenges of complex procedures and low accuracy in mercury detection in coal-fired flue gas, a g-C₃N₄/BiOI composite fluorescent film (CN/BiOI) is successfully synthesized via an ultrasonic-assisted method for integrated oxidation and enrichment-based detection of Hg⁰. The CN/BiOI film efficiently suppressed the recombination of photogenerated electron-hole pairs, achieving an oxidation and enrichment efficiency of 98.2% for Hg⁰. Furthermore, fluorescence analysis was combined with machine learning techniques to achieve high-precision detection of Hg⁰ concentrations. Machine learning models were employed to establish the relationship between the fluorescence color of the CN/BiOI film and Hg⁰ concentrations, with both Linear and support vector regression (SVR) models demonstrating excellent fitting accuracy ($R^2 > 0.9$), indicating a strong linear correlation. In summary, the CN/BiOI composite material provides a new strategy for real-time mercury monitoring in flue gas, promoting the pollution control system evaluation efficiency.

Keywords: elemental mercury detection, photooxidation, prediction and detection, CN/BiOI, machine learning

doi: [10.1360/SSC-2024-0275](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0275)