

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.018

水体系中官能化多壁碳纳米管光致活性氧研究^{*}

张 亚 周 磊 曾 超 汪 祺 高士祥 王遵尧 杨 曦^{**}

(南京大学环境学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京,210023)

摘 要 采用间歇超声法制得水体稳定分散的羟基化多壁碳纳米管(MWNT-OH)和羧基化多壁碳纳米管(MWNT-COOH)悬浮液,并考察了它们在氙灯光照下产生活性氧(ROS)的能力.分别以呋喃醇和对氯苯甲酸为鉴定单重态氧($^1\text{O}_2$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的分子探针,测得浓度为 $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 级的碳纳米管悬浮液在模拟阳光辐射下生成 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的稳态浓度分别可达 $10^{-14}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10^{-15}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.MWNT-OH和MWNT-COOH生成 $^1\text{O}_2$ 能力接近,但MWNT-OH光致产生 $\cdot\text{OH}$ 能力高于MWNT-COOH.增加碳纳米管浓度($0.8\text{—}8\text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$)可以提高光致活性氧的稳态浓度.

关键词 官能化多壁碳纳米管,活性氧,光化学.

纳米材料对生态环境和人体健康的潜在影响已经引起学术界的高度关注^[1-3].近期研究表明,纳米材料对活性氧(ROS)具有淬灭和生成的双重作用,活性氧机制已成为纳米材料生态毒理学研究的核心内容^[4-5].碳纳米管的 π 键结构使其能有效地吸收太阳光,光化学反应可能是其水体归趋的重要过程.因此,研究碳纳米管及其衍生物光化学行为并了解其变化机制具有重要的环境意义^[6-8].

本文采用分子探针技术,首次鉴定了水体稳定分散的官能化多壁碳纳米管(FMWNTs)在模拟自然光照下生成活性氧;通过计算得到了羟基化多壁碳纳米管(MWNT-OH)和羧基化多壁碳纳米管(MWNT-COOH)生成活性氧的稳态浓度,并分析了该光化学过程对环境水体的影响.本研究探讨水体FMWNTs的光化学行为,为了解其环境归趋及对其环境风险评价提供重要数据.

1 实验部分

1.1 碳纳米管悬浮液制备

MWNT-OH(纯度 > 97%)和MWNT-COOH(纯度 > 97%)购自深圳纳米港有限公司,直径20—40 nm、长度 < 5 μm 、比表面积30—50 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.两种碳纳米管的水体稳定分散体系制备方法相同,此处仅以MWNT-OH为例.称取120 mg的MWNT-OH置于400 mL高型烧杯中,加入300 mL去离子水,立即将超声波细胞粉碎仪(JY88-II,南京以马内利仪器设备有限公司)探头插入体系中,以70—80 W功率间歇超声(超声时间5 s,间歇时间3 s).10 h后,每隔20 min测定400 nm(MWNT-COOH在520 nm)处吸光度,直至吸光度不变,所得碳纳米管悬浮液保存于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱.

1.2 实验方法

光照实验在配备1000 W氙灯(发射波长250—600 nm)的光化学反应器(南京胥江机电厂)中进行.用紫外辐射计(北京师范大学光电公司)测定光强,模拟光源在365 nm处光强为0.79—0.83 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,南京夏日正午该波长处光强测得0.90 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.反应样品放到50 mL Pyrex玻璃管中,滤光片滤掉290 nm以下的紫外光,黑暗对照样用铝箔包裹、等距离放置在灯周围环形支架上.电机带动旋转,隔时取样1 mL,经0.45 μm 聚四氟乙烯滤头过滤后进行高效液相色谱(HPLC,Agilent 1200)分析.

分别采用呋喃醇(FFA,纯度 > 99%,购自Sigma-Aldrich公司)和对氯苯甲酸(PCBA,纯度 > 99%,购自日本TCI公司)作为 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的探针^[9-10].

2013年2月5日收稿.

^{*} 国家自然科学基金(20977045,21177056)和中央高校基本科研业务费专项资金(1112021101)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel:025-89680357; E-mail: yangxi@nju.edu.cn

FMWNTs 浓度以总有机碳 (TOC, $\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$) 计, 由 TOC 测定仪 (Shimadzu 5000A) 测定. 紫外可见分光光度计 (UV2450, Shimadzu) 测定碳纳米管吸光度. 高效液相色谱检测 FFA 和 PCBA 浓度, 色谱柱为 Zobrax SB-C18 柱, 柱温为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 流动相为水和甲醇且体积比分别为 35/65 和 40/60 (测 PCBA 的水相为体积比 0.5% 乙酸), 流速 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样体积 $20\text{ }\mu\text{L}$, 检测波长分别为 216 nm 和 240 nm.

2 结果与讨论

2.1 官能化多壁碳纳米管悬浮液

超声波细胞粉碎仪间歇超声所得 FMWNTs 悬浮液分散均匀且稳定性好, 放置两周吸光度变化低于 5%, 静置 100 d 无沉淀和漂浮现象. FMWNTs 悬浮液浓度在 $0\text{--}40\text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与吸光度存在良好的线性相关, 相关系数达到 0.997, 可以通过吸光度来确定碳纳米管的浓度. 非官能化碳纳米管由于比表面积、长径比极大, 存在强范德华力, 出现纳米微粒的强团聚效应和纤维材料的纠缠粘结现象而不易分散; 碳纳米管经过表面氧化处理后, 因其含氧官能团荷负电而容易分散, 且分散后不易聚集, 稳定性较好^[11].

2.2 单重态氧检测

如图 1 所示, 实验设置在 30 h 的模拟自然光照下, 检测 FFA 的浓度变化来确定 $^1\text{O}_2$ 的产生; 其中 FFA 的初始浓度为 $0.023\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 碳纳米管浓度为 $8\text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$. 只加入 FFA 的样品中, 其浓度变化小于 5%, 说明直接光解、水解和碳纳米管吸附的影响均不明显. 当 FFA 与 MWNT-OH 和 MWNT-COOH 同时存在时, 暗对照和光照两组样品的 FFA 浓度变化区别明显; 暗对照样浓度没有变化, MWNT-OH 和 MWNT-COOH 体系中光照样的降解率分别达到 27%、24%. 进一步加入 $^1\text{O}_2$ 淬灭剂 NaN_3 或曝气改变体系 $^1\text{O}_2$ 前体溶解氧 (DO) 浓度以探讨实验影响因素. 对于加入 $10\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ NaN}_3$ 和曝氮气 1 h 组, FFA 降解率低于 15%, 而曝氧气组的降解率达到 37% 和 33%. 结果表明, MWNT-OH 与 MWNT-COOH 悬浮液模拟自然光照下均可生成 $^1\text{O}_2$.

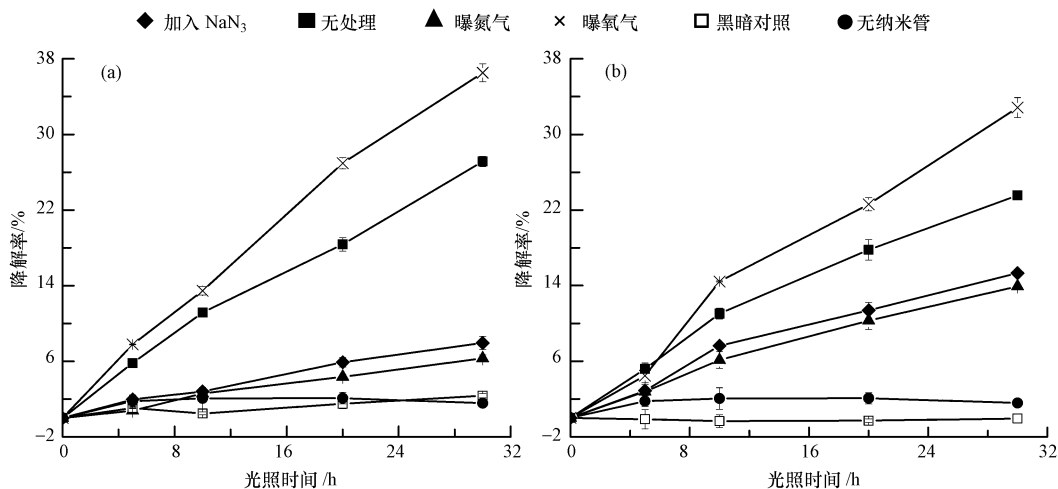


图 1 FFA 在 MWNT-OH(a) 和 MWNT-COOH(b) 悬浮液中的光解

Fig. 1 Photodegradation of FFA in MWNT-OH(a) and MWNT-COOH(b) suspensions

增加 MWNT-OH 和 MWNT-COOH 浓度 (0.8、1.6、4、8 $\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$), FFA 降解加快, 且符合准一级动力学方程. 上述浓度下, MWNT-OH 悬浮液中 FFA 降解速率常数分别为 0.0019、0.0029、0.0067、0.0106 h^{-1} , MWNT-COOH 悬浮液中 FFA 降解速率常数为 0.021、0.0036、0.0061、0.0094 h^{-1} .

2.3 羟基自由基检测

探针化合物 PCBA 的初始浓度为 $2\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 碳纳米管的浓度为 $8\text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$, 羟基自由基淬灭剂异丙醇的浓度为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 黑暗对照组浓度变化小于 5%, 排除直接光解和吸附的影响. 如图 2 所示, PCBA 在光照 30 h 后降解率为 5%, 但加入碳纳米管后, 降解率达到 51%; 考虑光屏蔽作用, PCBA 加入 FMWNTs 悬浮液中发生显著降解. 但当加入异丙醇后, 其降解率减少至 7%, 证明了 $\cdot\text{OH}$ 的存在.

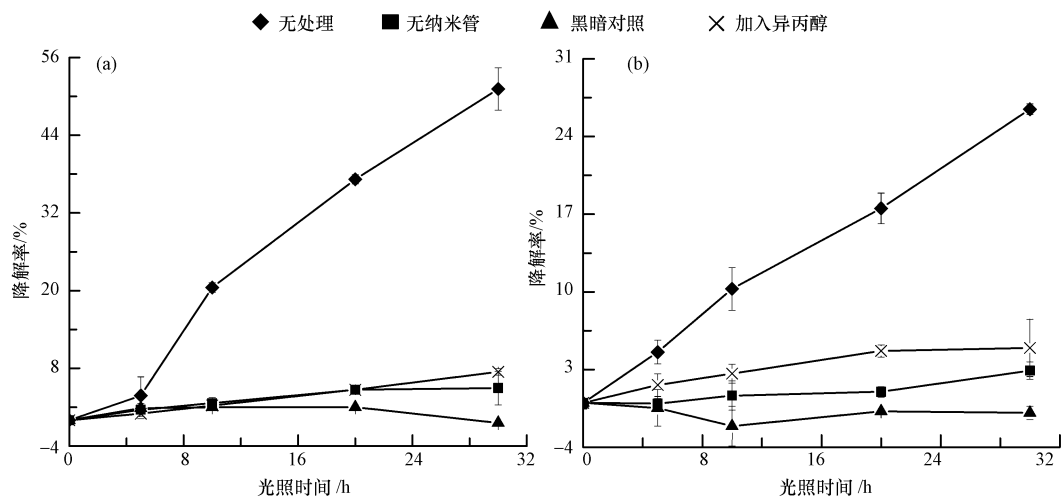


图2 PCBA 在 MWNT-OH(a) 和 MWNT-COOH(b) 悬浮液中的光解
Fig. 2 Photodegradation of PCBA in MWNT-OH (a) and MWNT-COOH (b) suspensions

由于·OH在光照过程中浓度处于动态平衡,对PCBA的降解进行准一级动力学模拟.在0.8、1.6、4、8 mgC·L⁻¹的FMWNTs中加入PCBA,其浓度变化拟合结果发现,随着FMWNTs浓度增加,PCBA降解速率加快.对应浓度下,MWNT-OH悬浮液中PCBA降解速率为0.0101、0.0159、0.0216、0.0234 h⁻¹,MWNT-COOH悬浮液中的PCBA降解速率为0.0049、0.0081、0.0097、0.0101 h⁻¹.

2.4 不同官能化多壁碳纳米管光致活性氧对比

对¹O₂和·OH作稳态近似,以[¹O₂]_s和[·OH]_s表示其稳态浓度.探针的降解动力学方程为:

$$-\frac{d[\text{FFA}]}{dt} = k_{t2} [\text{}^1\text{O}_2]_s [\text{FFA}] = k_{t1} [\text{FFA}] \tag{1}$$

$$-\frac{d[\text{PCBA}]}{dt} = k_{p2} [\text{}^1\text{O}_2]_s [\text{PCBA}] = k_{p1} [\text{PCBA}] \tag{2}$$

k_{t2}、k_{p2}分别是¹O₂和·OH与其对应探针化合物的二级反应速率常数,经查k_{t2} = 1.2 × 10⁸ L·mol⁻¹·s⁻¹、k_{p2} = 5.2 × 10⁹ L·mol⁻¹·s⁻¹^[8-9];k_{t1}、k_{p1}为实验中FFA和PCBA降解的准一级反应速率常数,由实验数据线性拟合获得.由式(1)、(2)得到计算¹O₂和·OH的稳态浓度方法:

$$[\text{}^1\text{O}_2]_s = k_{t1} / k_{t2} \tag{3}$$

$$[\text{}^1\text{O}_2]_s = k_{p1} / k_{p2} \tag{4}$$

如表1所示,羟基化和羧基化多壁碳纳米管模拟自然光照下¹O₂和·OH的稳态浓度在10⁻¹⁴ mol·L⁻¹和10⁻¹⁵ mol·L⁻¹级别.对二者生成¹O₂能力进行t检验发现,二者无显著性差异;但MWNT-OH生成·OH的能力要明显高于MWNT-COOH.

表1 不同浓度MWNT-OH和MWNT-COOH光致¹O₂和·OH的稳态浓度

Table 1 The steady-state concentrations of ¹ O ₂ and ·OH in MWNT-OH and MWNT-COOH suspensions				
[FMWNTs]/ (mgC·L ⁻¹)	[¹ O ₂] _s (× 10 ⁻¹⁴) / (mol·L ⁻¹)		[·OH] _s (× 10 ⁻¹⁵) / (mol·L ⁻¹)	
	MWNT-OH	MWNT-COOH	MWNT-OH	MWNT-COOH
0.8	0.440	0.486	0.540	0.262
1.6	0.671	0.833	0.849	0.433
4	1.551	1.412	1.154	0.518
8	2.454	2.176	1.250	0.540

天然地表水中,¹O₂稳态浓度在10⁻¹²—10⁻¹⁵ mol·L⁻¹之间,·OH的浓度在10⁻¹⁴—10⁻¹⁷ mol·L⁻¹之间^[12].当进入环境水体的官能化多壁碳纳米管量达到mgC·L⁻¹时,阳光辐射下可成为水体中¹O₂和·OH的重要来源,从而改变水体的氧化能力,进而影响水体污染物的环境归趋.

3 结论

以间歇超声粉碎的方法可以制备稳定的 MWNT-COOH 和 MWNT-OH 悬浮液. 此两种悬浮液在模拟自然光照下可生成¹O₂ 和 ·OH, 其稳态浓度分别可达 10⁻¹⁴ mol·L⁻¹ 和 10⁻¹⁵ mol·L⁻¹. MWNT-OH 和 MWNT-COOH 生成¹O₂能力接近, 但 MWNT-OH 光致产生 ·OH能力高于 MWNT-COOH. 增加碳纳米管浓度(0.8—8 mgC·L⁻¹)可以提高光致活性氧的稳态浓度.

参 考 文 献

- [1] Wiesner M R, Lowry G V, et al. Decreasing uncertainties in assessing environmental exposure, risk, and ecological implications of nanomaterials [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 6458-6462
- [2] Lam C W, James J T, McCluskey R, et al. A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks [J]. *Crit Rev Toxicol*, 2006, 36(3):189-217
- [3] 周艳萍, 温蓓, 胡晓宇, 等. 全氟化合物在阳离子表面活性剂改性碳纳米管上的吸附[J]. *环境化学*, 2012, 31(1): 43-49
- [4] Markovic Z, Trajkovic V. Biomedical potential of the reactive oxygen species generation and quenching by fullerenes (C60) [J]. *Biomaterials*, 2008, 29: 3561-3573
- [5] Sayes C M, Fortner J D, Guo W, et al. The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes [J]. *Nano Lett*, 2004, 4: 1881-1887
- [6] Chen C Y, Jafvert C T. The role of surface functionalization in the solar light-induced production of reactive oxygen species by single-walled carbon nanotubes in water [J]. *Carbon*, 2011, 49(15):5099-5106
- [7] Chen C Y, Jafvert C T. Photoreactivity of carboxylated single-walled carbon nanotubes in sunlight: Reactive oxygen species production in water [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(17):6674-6679
- [8] Chae S R, Watanabe Y, Wiesner M R. Comparative photochemical reactivity of spherical and tubular fullerene nanoparticles in water under ultraviolet (UV) irradiation [J]. *Water Research*, 2012, 45(1):308-314
- [9] Haag W R, Hoigne J, Gassman E, et al. Singlet oxygen in surface waters-Part I: Furfuryl alcohol as a trapping agent [J]. *Chemosphere*, 1984, 13(5/6):631-640
- [10] Elovitz M S, Gunten U V, Kaiser H P. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties [J]. *Ozone Sci Eng*, 2002, 22(2):123-150
- [11] 江琳沁, 高濂. 化学处理对碳纳米管分散性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(5): 1135-1138
- [12] 王连生 译. 环境有机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 439-449

Light-induced production of reactive oxygen species by functionalized multi-walled carbon nanotubes in water

ZHANG Ya ZHOU Lei ZENG Chao WANG Qi GAO Shixiang
WANG Zunyao YANG Xi*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

ABSTRACT

Stable aqueous suspensions of hydroxylated multi-walled carbon nanotubes (MWNT-OH) and carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWNT-COOH) were prepared in deionized water via intermittent sonication. Light-induced production of reactive oxygen species (ROS) by MWNT-OH and MWNT-COOH were examined under simulated solar irradiation using a 1000 W Xenon lamp. During 30 h light exposure, steady-state concentrations of ¹O₂ and ·OH were determined at the level of 10⁻¹⁴ mol·L⁻¹ and 10⁻¹⁵ mol·L⁻¹ in the mgC·L⁻¹ suspensions of these two functionalized multi-walled carbon nanotubes (FMWNTs). Furfuryl alcohol and *p*-chlorobenzoic acid were used as molecular probes of ¹O₂ and ·OH, respectively. The results showed that MWNT-OH and MWNT-COOH had similar capacity of producing ¹O₂ while MWNT-OH generated more ·OH than MWNT-COOH. Increasing concentrations of FMWNTs promoted the production of ROS.

Keywords: Functionalized multi-walled carbon nanotubes, reactive oxygen species, photochemistry.