

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018053101

卢媛, 罗沛, 孙红文. 纳米氧化铝对菲的吸附[J]. 环境化学, 2019, 38(4): 822-831.

LU Yuan, LUO Pei, SUN Hongwen. Sorption of phenanthrene on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(4): 822-831.

## 纳米氧化铝对菲的吸附\*

卢媛<sup>1</sup> 罗沛<sup>1,2</sup> 孙红文<sup>1\*\*</sup>

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津, 300071;

2. 中国科学院亚热带农业生态研究所亚热带农业生态过程重点实验室, 长沙, 410125)

**摘要** 为揭示菲在人工纳米氧化铝上的吸附行为及溶液化学条件对吸附的影响, 采用批量平衡实验研究了两种纳米氧化铝对菲的吸附, 并考察了 pH、盐度和重金属离子 ( $\text{Ni}^{2+}$ ) 对吸附行为的影响。结果表明, 两种纳米氧化铝对菲均具有一定的吸附能力, 吸附数据可用 Freundlich 模型较好地拟合,  $\lg K_F$  值分别为 1.15 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 和 1.07 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )。  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  对菲的吸附呈线性 ( $n=0.96\pm0.03$ ), 其主要机制是菲在材料表面临近水层中的分配作用, 而  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  对菲的吸附表现出明显的非线性 ( $n=1.19\pm0.01$ ), 其吸附过程除分配作用外, 还可能存在孔填充机制; 纳米氧化铝的团聚程度对两者的吸附行为也有影响。酸性和碱性条件下纳米氧化铝对菲的吸附均大于中性条件, 在低 pH 条件下, 纳米氧化铝与菲之间的静电吸引起主要作用, 而在高 pH 下, 纳米颗粒表面净电荷增加, 团聚体的粒径减小, 从而提供更多可利用的比表面积而促进吸附。盐度增加至 32‰ 使两种纳米氧化铝的  $\lg K_F$  由 1.15 和 1.07 提高到 1.60 和 2.12, 这主要归因于盐析作用。  $\text{Ni}^{2+}$  的存在对两种纳米氧化铝吸附菲也有促进作用, 主要是纳米氧化铝表面电势增加和阳离子- $\pi$  作用的结果。

**关键词** 纳米氧化铝, 菲, 吸附, pH, 盐度, 金属离子。

## Sorption of phenanthrene on $\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles

LU Yuan<sup>1</sup> LUO Pei<sup>1,2</sup> SUN Hongwen<sup>1\*\*</sup>

(1. Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, 300071, China; 2. Key Laboratory of Agro-ecological Processes in Subtropical Region, Institute of Subtropical Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Changsha, 410125, China)

**Abstract:** In order to explore the sorption behavior of phenanthrene (PHE) on engineered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles (NPs) and the influence of solution chemistry on PHE sorption, batch experiments were conducted using  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  NPs under different solution pH, salinity, and heavy metal ion ( $\text{Ni}^{2+}$ ) concentrations. The results indicated that these two types of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs possessed sorption capability for PHE. The sorption data fit the Freundlich model well, with  $\lg K_F$  of 1.15 and 1.07 for  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  NPs and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  NPs, respectively. Sorption isotherm on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  NPs was linear ( $n=0.96\pm0.03$ ), indicating PHE partitioning into the vicinal water layer of the sorbent; while PHE sorption on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  NPs was nonlinear ( $n=1.19\pm0.01$ ), possibly because of the involvement of pore filling besides partitioning mechanism. Sorption on the two NPs was also influenced by the extent NPs aggregation. Sorption under acid and basic conditions was higher than that under neutral condition. When pH was low, the electrostatic attraction dominated PHE sorption onto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs. When pH was high, the net charge of NPs increased, resulting in less aggregation and greater

2018 年 5 月 31 日收稿 (Received: May 31, 2018).

\* 973 项目 (2014CB441104) 资助。

Supported by Ministry of Science and Technology of China (2014CB441104).

\*\* 通讯联系人, Tel: 13512001619, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13512001619, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

available surface area of NPs. The  $\lg K_F$  increased from 1.15 to 1.60 (for  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs) and 1.07 to 2.12 (for  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs) as the salinity increased to 32‰. This can be attributed to the salt-out effect. The coexistence of  $\text{Ni}^{2+}$  facilitated PHE sorption, which could be due to the increase of surface potential of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs and the cation- $\pi$  interaction.

**Keywords:** nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , phenanthrene, sorption, pH, salinity, metal ion.

近二十年来,人工纳米材料(ENMs)被广泛应用于医药、制造、染料、光催化等领域,到2020年,ENMs的产量将达到 $58000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ [1].这些ENMs最终将排放至环境介质中,且很多纳米材料具有氧化还原活性或穿过细胞膜的运输能力,这可能带来潜在的环境风险[2],因此其对污染物环境行为的影响及其复合效应非常值得关注.目前针对纳米材料对疏水性有机物(HOCs)的吸附研究主要集中在碳质材料上[3-5];而无机纳米金属氧化物由于其亲水性表面,被认为对有机物的吸附能力相对较低,相关研究较少.

实际上,纳米金属氧化物由于其小粒径、大比表面积,及相对高的表面能量等特性[6-7]对HOCs有可观的吸附能力,其吸附系数可达 $10^2$ 以上[8].此外,纳米材料可随水进行长距离迁移[1],还可穿过生物膜,载带污染物进入生物体内,Tian等的研究发现,纳米金属氧化物的吸附作用可显著提高生物体内的HOCs含量,且由于纳米金属氧化物吸附的HOCs在生物体内更易解吸,从而带来更大的毒性[9],增加了共存污染物的风险.因此,无机纳米材料对HOCs的吸附行为不容忽视.Su等研究了非纳米硅铝矿物对菲的吸附,发现其吸附呈线性,并将此归因于吸附质在矿物表面临近水层上的分配,在研究中还发现离子强度和pH对非离子型化合物菲的吸附无影响[10].Wang等在纳米金属氧化物对芘的吸附研究中则发现吸附能力除与比表面积相关外,还受到颗粒物团聚性和表面含水层厚度影响[11];此外,水化学条件如pH,盐度,离子强度,有机物本身结构与性质等也会影响纳米金属氧化物的聚集程度[12],进而影响其环境行为.纳米金属氧化物对疏水性有机污染物的吸附机制,尤其是在改变水化学环境条件下的作用机理尚有待进行系统的研究.

本研究采用目前广泛应用的两种商品化纳米氧化铝作为吸附剂,典型疏水性有机污染物菲作为目标污染物,研究了纳米氧化铝对菲的吸附行为,并考察了pH、盐度、重金属离子( $\text{Ni}^{2+}$ )等溶液化学条件对吸附行为的影响,应用Freundlich模型分析菲的吸附行为,以期全面评价纳米材料的环境影响提供科学依据.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 实验试剂与材料

菲为色谱纯标准品(Acros公司,美国).甲醇为色谱纯(天津市康科德科技有限公司).其他试剂均为分析纯. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒(NPs)和 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs均购买于厦门迈凯伦科技有限公司.

### 1.2 纳米氧化铝的结构性质表征

由比表面积测定仪(Quantachrome NOVAe 2200,美国)在77 K下,用 $\text{N}_2$ 吸附-脱附法测定比表面积和孔体积.其中比表面积( $S_{\text{BET}}$ )根据吸附等温线使用Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算,总孔体积( $V_{\text{total}}$ )和介孔体积( $V_{\text{meso}}$ )采用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方程计算,微孔体积( $V_{\text{micro}}$ )根据Horvath-Kawazoe(HK)方程计算.样品分析前在105℃下真空脱气15 h以去除杂质.

分别用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液调节浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的纳米氧化铝悬浊液pH值至3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0和11.0,使用Zeta电位测定仪(Malvern, Zetasizer Nano ZS,英国)测定不同pH条件下的Zeta电位获得等电点.

将氧化铝粉末按质量比1:99与溴化钾混合后压片,使用傅里叶变换红外光谱仪(Bruker Tensor 27,德国)于透射模式下获得红外光谱图谱.

将纳米氧化铝悬浊液超声分散30 min后附着于微栅上,挥发去水分后使用日本电子JEM-2800(日本)观测得到透射电镜(TEM)图像.

X 射线衍射(XRD)图谱由 Rigaku Ulitma IV(日本)获得.扫描电镜(SEM)图像由 SEM LEO 1530VP(德国)观测.

1.3 吸附等温线

称取一系列 200 mg  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs、100 mg  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs 置于 40 mL 的 EPA 样品瓶(CNW,德国)中,加入 40 mL 背景溶液( $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ ,  $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaN}_3$  水溶液),预平衡 24 h,测得 pH 值分别为 6.8( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs)和 7.3( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs).然后加入一定量的菲储备液,使得菲在水中平衡浓度为 20—800  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .保持体系中甲醇含量少于 0.1%,以避免共溶剂效应.加入溶液后,迅速用带聚四氟乙烯隔垫的盖子旋紧,且样品瓶顶部空气相体积小于 1 mL,以避免菲挥发造成的损失.在  $20\pm 1^\circ\text{C}$  下避光恒温振荡 4 d(前期动力学实验表明,菲在 3 d 内可达到表观吸附平衡).平衡后在  $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  转速下离心 30 min,分离上清液,测定上清液中菲的浓度.每个菲浓度设 2 个平行.

1.4 pH 对纳米氧化铝吸附菲的影响

用  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液和  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液调节已经预平衡 24 h 的纳米氧化铝悬浊液的 pH,使 pH 达到设定的值,每隔 5 h 调节 1 次,直至 pH 稳定为所设定的值.然后再加入一定量的菲溶液,进行吸附实验,步骤同 1.3.

1.5 盐度对纳米氧化铝吸附菲的影响

1.3 节中的背景溶液调整为含不同浓度 NaCl 溶液( $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  对应海水盐度 32‰,  $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  对应于海水盐度 16‰),其它步骤同 1.3.

1.6 重金属离子  $\text{Ni}^{2+}$  对纳米氧化铝吸附菲的影响

在 1.3 节中加入菲的同时加入一定量的  $\text{NiCl}_2$  溶液,使体系中  $\text{Ni}^{2+}$  的初始浓度为  $5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其余步骤同 1.3 节,测定  $\text{Ni}^{2+}$  存在下菲的吸附等温线.

1.7 分析方法

上清液中菲的浓度使用高效液相色谱(Agilent 1200,美国)测定,使用 C18 反相色谱柱(Venusil XBP C18(L),  $4.6\text{ mm}\times 150\text{ mm}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ , Agela).进样量 10  $\mu\text{L}$ ,流动相为甲醇和水,体积比 90 : 10,流速  $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .检测器为荧光检测器,激发波长 250 nm,发射波长 364 nm.空白实验表明,由于瓶壁吸附和挥发造成菲的损失小于 0.5%,故可以忽略不计.根据质量平衡原理,吸附剂吸附菲的量由菲的初始加入浓度与平衡时水相浓度之差求得.

1.8 数据分析

采用 Freundlich 模型对吸附数据进行拟合:

$$Q_e = K_F \times C_e^n$$

式中,  $Q_e$  和  $C_e$  分别表示平衡时吸附剂对吸附质的吸附量和溶液中吸附质的浓度.  $K_F$  值为 Freundlich 系数,表征吸附剂吸附容量的大小,  $n$  值为 Freundlich 指数,表征吸附的非线性程度.为了更直观的比较,根据 Freundlich 模型计算了特定初始浓度下的分配吸附系数( $K_d$ )值:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e}$$

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 纳米氧化铝的结构性质表征

纳米氧化铝等电点、比表面积和孔径分布见表 1.两种纳米氧化铝等电点分别为 8.01 和 8.31,在低 pH 下表面带正电,而在相对高的 pH 条件下,表面带负电. $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs 的 BET 比表面积约为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs 的 6 倍,且具有更丰富的孔结构,总孔体积为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs 的 7 倍.两种纳米氧化铝的孔均以介孔为主,介孔体积占总孔体积分别为 93% ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs)和 95% ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs).

两种纳米氧化物的 XRD 图谱如图 1 所示.从图 1 可以看到,两种氧化铝衍射峰对应的晶面距离与标准 PDF 卡片中(图 1 中棒状图为标准 PDF 卡片给出的晶面间距)吻合较好, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  结晶程度更高,而  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表现出明显的峰展宽,依据谢乐公式计算发现两种纳米氧化铝的晶体学粒径有显著差异,

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒径为 43.3 nm,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒径为 3.6 nm.

表 1 两种纳米氧化铝的结构特征

| 纳米氧化铝<br>Nano-aluminum<br>oxides       | 等电点<br>Isoelectric<br>point | 表面积<br>Surface area/<br>( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 孔结构 pore structure |                    |                   |                                                        |                    |                  |
|----------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------------------------|--------------------|------------------|
|                                        |                             |                                                            | 孔径<br>Pore size/nm |                    |                   | 孔体积<br>Pore volume/( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ) |                    |                  |
|                                        |                             |                                                            | $d_{\text{total}}$ | $d_{\text{micro}}$ | $d_{\text{meso}}$ | $V_{\text{total}}$                                     | $V_{\text{micro}}$ | $V_{\text{mes}}$ |
| $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ NPs | 8.01                        | 30.7                                                       | 9.2                | 0.37               | 3.7               | 0.070                                                  | 0.012              | 0.065            |
| $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ NPs | 8.31                        | 180                                                        | 11.3               | 0.37               | 12                | 0.509                                                  | 0.074              | 0.481            |

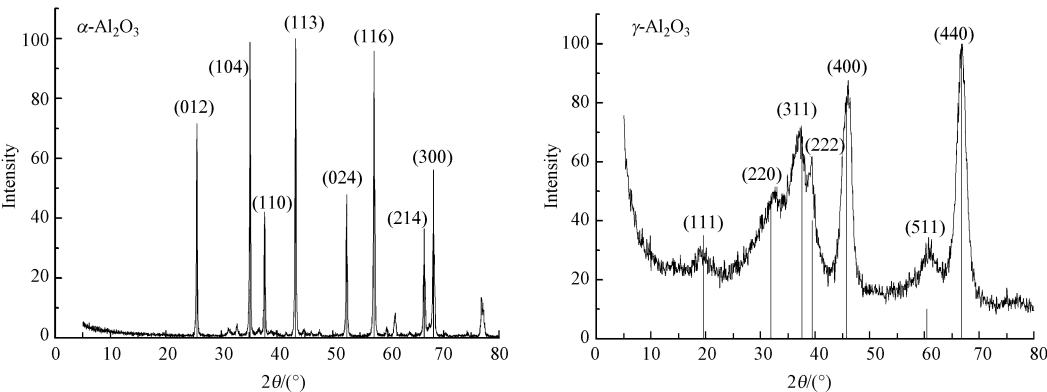


图 1 纳米氧化铝 XRD 谱图  
Fig.1 XRD patterns of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs

图 2 为两种纳米氧化铝 TEM 图像.从图 2 可以看到,两种氧化铝均为纳米级颗粒,粒径和形态有明显差异, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  呈球形,粒径约为 50 nm,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒径更小,约为 10 nm,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中孔结构较少,而  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  有明显的介孔结构存在.

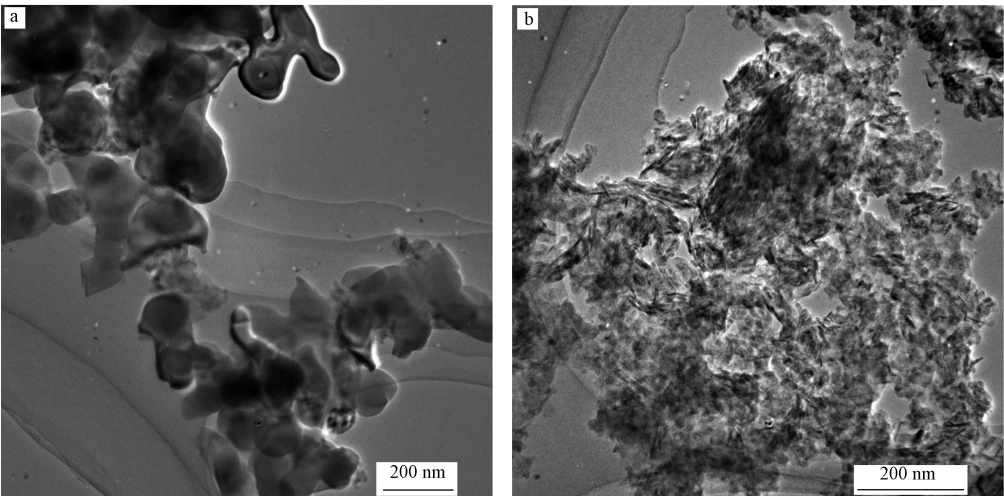


图 2 (a)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs 透射电镜图, (b)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs 透射电镜图  
Fig.2 TEM images of samples: (a)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs, (b)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs

2.2 纳米氧化铝对菲的吸附

两种纳米氧化铝对菲的吸附等温线如图 3 所示.从图 3 可以看出,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs 对菲的吸附量明显大于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  NPs, 使用 Freundlich 模型拟合两种纳米氧化铝对菲的吸附等温线, 并计算了不同初始浓度下的  $K_d$  值, 吸附模型参数列于表 2, 拟合度较好, 相关系数  $R^2$  均在 0.98 以上. 在菲初始浓度为  $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 吸附菲的  $K_d$ 值依次为 38.4 L·kg<sup>-1</sup>、10.1 L·kg<sup>-1</sup>.

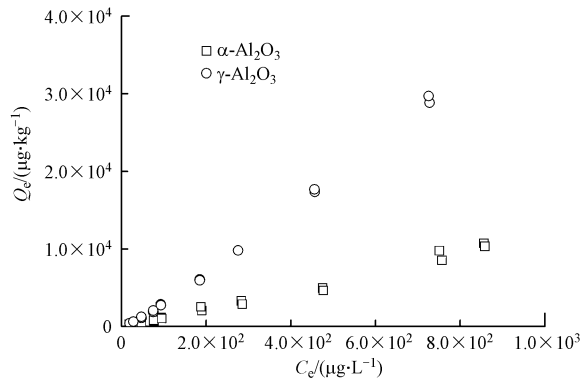


图3 纳米氧化铝对菲的吸附等温线  
Fig.3 Sorption isotherms of PHE on two aluminum oxide NPs

表 2 纳米氧化铝对菲的吸附等温线拟合参数

| 纳米氧化铝<br>Nano-aluminum<br>oxides             | Freundlich 模型                                              |           |       | $K_d/(L \cdot kg^{-1})$       |                                |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------|-------|-------------------------------|--------------------------------|
|                                              | $lgK_F/$<br>$(\mu g \cdot kg^{-1}/(\mu g \cdot L^{-1})^n)$ | $n$       | $R^2$ | $C_i = 50 \mu g \cdot L^{-1}$ | $C_i = 500 \mu g \cdot L^{-1}$ |
|                                              |                                                            |           |       |                               |                                |
| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs | 1.15±0.06                                                  | 0.96±0.03 | 0.988 | 12.1±1.3                      | 10.1±0.3                       |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs | 1.07±0.02                                                  | 1.19±0.01 | 0.999 | 24.8±1.8                      | 38.4±0.4                       |

无机纳米氧化物会与偶极分子水相互作用,而在其表面周围形成水化层<sup>[13]</sup>;疏水性有机物不能与无机表面直接进行很有效的相互作用,吸附在矿物表面的邻近水层会对其产生阻碍作用.因此,疏水性有机污染物在无机矿物表面的吸附被认为是疏水性有机污染物在矿物表面的邻近水层和主体溶液之间的分配,其吸附呈线性<sup>[10]</sup>,且吸附分配系数取决于吸附质的疏水性和吸附剂的比表面积.

本研究中, $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 对菲的吸附用 Freundlich 模型拟合的  $n$  值近似于 1,吸附呈线性,说明分配作用是其吸附过程的主要机制.但 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 对菲的吸附用 Freundlich 模型拟合的  $n$  值大于 1,这意味着随着吸附菲分子的增多,对菲的吸附能力增强,这说明分配作用并不能完全解释 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 对菲的吸附过程.

与 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>紧密堆积的六方形结构相比, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的氧以近似立方体形状面心堆积,而 Al<sup>3+</sup>则不规则的分布在 O<sup>2-</sup> 周围,这种结构使 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有更大的比表面积和更多活性点位.TEM 图像也表明 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中存在更明显的介孔结构.在吸附过程中,菲分子可能填充在 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的介孔表面.图 4 是吸附菲前后两种 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 的红外光谱图.从图 4 可以看出, $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附前后的红外图谱无显著变化,说明菲分子没有与 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面官能团结合,而 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>吸附菲后在芳香环特征吸收带 1530 cm<sup>-1</sup>,1390 cm<sup>-1</sup>处<sup>[14]</sup>吸收峰明显增强,证明菲分子穿透了 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的邻近水层而与氧化铝纳米颗粒表面发生了相互作用.Yang 等<sup>[13]</sup>在纳米氧化石墨烯与金属阳离子相互作用的研究中也观察到金属阳离子可以穿透临水层与疏水性的苯环发生相互作用,并进一步影响吸附行为.随着吸附的进行,纳米氧化铝中介孔被不断填充,尺寸变小,随着孔径越来越接近菲分子的直径(0.7 nm),吸附能量逐渐增加,将更有利于吸附的进行<sup>[15]</sup>.此外,菲的吸附可有效改变颗粒表面的疏水性,并可能通过  $\pi$ - $\pi$  电子供体受体作用增强后续菲的吸附<sup>[16]</sup>,即吸附越多的菲分子将越利于菲分子的进一步吸附,这也可以由非线性指数  $n>1$  来证明.

此外,纳米颗粒物在水中的团聚形态也影响其吸附能力,Yan 等在研究 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 对肌醇磷酸盐和无机磷酸盐的吸附中发现,吸附亲和力随 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 团聚体颗粒的增大而降低<sup>[17]</sup>.本研究中,使用比表面积对  $K_d$ 值进行标化后, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 单位比表面积对菲的吸附能力小于 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs.这说明 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 内部孔的可及性较低,不是所有孔在吸附菲时都能发挥作用.这可能是由于纳米氧化铝在水环境中会形成较大团聚体,从而降低了比表面积和孔体积,SEM 的观察结果(图 5)也显示出水环境下两种纳米氧化铝样品均呈不均匀的飞絮状,颗粒发生团聚,且 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 的团聚程度明显大于 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs,这与我们

的推测相一致.

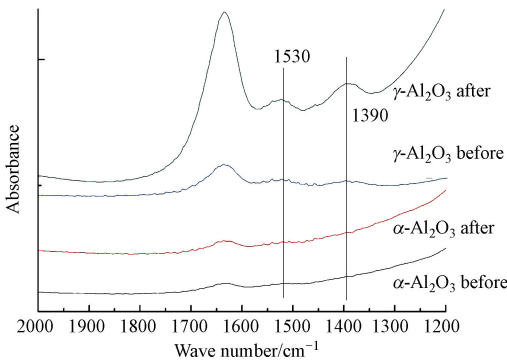


图 4 纳米氧化铝吸附菲前后的傅里叶变换红外光谱图  
Fig.4 FTIR spectra of aluminum oxides before and after the PHE sorption

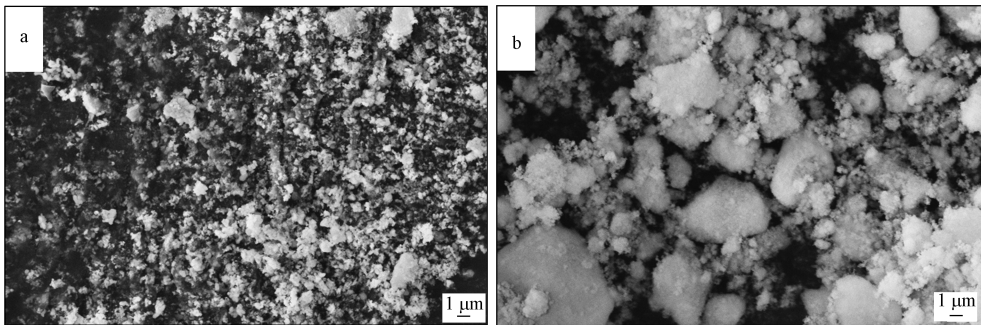


图 5 (a)α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 扫描电镜图, (b)γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 扫描电镜图  
Fig.5 SEM images of samples: (a)α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs, (b)γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs

2.3 pH 对纳米氧化铝吸附菲的影响

不同 pH 条件下, 纳米氧化铝对菲的吸附等温线如图 6 所示, 吸附等温线参数列于表 3 中. α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 在中性条件下, 吸附最弱, 而在酸性和碱性条件下, 吸附能力都分别加强.

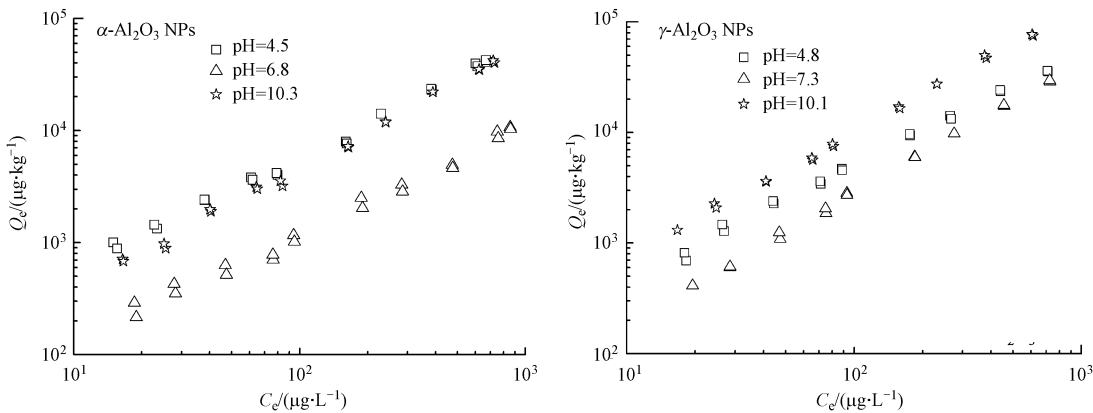


图 6 不同 pH 条件下菲在纳米氧化铝上的吸附等温线  
Fig.6 Sorption isotherms of PHE on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs under different pH

Huang 等<sup>[18]</sup>发现菲在无定型氧化硅和石英上的吸附随溶液 pH 发生显著变化, 认为溶液 pH 对吸附的影响可能与吸附剂表面的电荷密度和等电点有关, 但没有作进一步研究. 对比不同 pH 和纳米颗粒的 Zeta 电位情况, 当 pH 低于等电点时, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 表面带一定量的正电荷, 与富含 π 电子的菲发生静电吸引而更有利于吸附的进行, 随着 pH 的降低 (pH 值从 7.0 下降到 4.5), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 表面的正电荷增加, 对

菲的吸附也增加.Wang 等<sup>[19]</sup>也在研究中发现低 pH 下氧化铝对腐殖酸的吸附增强,并认为是氧化铝正电荷与腐殖酸负电荷之间静电作用的结果.

表 3 不同 pH 条件下菲在纳米氧化铝上的吸附等温线拟合参数

| Table 3                                      |      | Freundlich fitting parameters of sorption isotherms of PHE on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs under different pH |           |       |                              |                               |
|----------------------------------------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------|------------------------------|-------------------------------|
| 纳米氧化铝<br>Nano-aluminum<br>oxides             | pH   | Freundlich 模型                                                                                                       |           |       | $K_d/(L\cdot kg^{-1})$       |                               |
|                                              |      | $lgK_F/$<br>$(\mu g\cdot kg^{-1})/(\mu g\cdot L^{-1})^n$                                                            | $n$       | $R^2$ | $C_i = 50 \mu g\cdot L^{-1}$ | $C_i = 500 \mu g\cdot L^{-1}$ |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs | 4.8  | 1.64±0.04                                                                                                           | 1.03±0.02 | 0.996 | 53.0±1.6                     | 54.4±0.9                      |
|                                              | 7.3  | 1.07±0.02                                                                                                           | 1.19±0.01 | 0.999 | 24.8±1.8                     | 38.4±0.4                      |
|                                              | 10.1 | 1.73±0.03                                                                                                           | 1.14±0.01 | 0.998 | 88.1±0.9                     | 128±5                         |
| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs | 4.5  | 1.77±0.04                                                                                                           | 1.00±0.02 | 0.995 | 63.4±0.5                     | 60.6±0.8                      |
|                                              | 6.8  | 1.15±0.06                                                                                                           | 0.97±0.02 | 0.988 | 12.1±1.3                     | 10.1±0.3                      |
|                                              | 10.3 | 1.48±0.04                                                                                                           | 1.09±0.02 | 0.996 | 48.1±1.6                     | 56.7±0.0                      |

然而,当 pH 高于等电点时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 表面的 Al—OH 解离出质子,形成 Al—O<sup>-</sup>,其表面带负电荷,但是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 对菲的吸附并没有减少,反而增加,说明仅仅静电吸附并不能解释这种差异.Huang<sup>[20]</sup>、Wang 等<sup>[6]</sup>研究了 pH 对纳米颗粒团聚行为的影响,结果表明,pH 通过影响纳米颗粒的表面电荷性质和大小来改变纳米颗粒之间的作用,当 pH 高于等电点时,随 pH 的升高,纳米颗粒表面势能增加,从而使其稳定性增加,接近纳米颗粒的等电点时团聚体最大.Yang 等在 pH 对纳米氧化石墨烯形态影响的研究中也发现 H<sup>+</sup>浓度显著改变团聚体粒径<sup>[13]</sup>;如前所述,纳米颗粒团聚体的大小是吸附过程的一个重要控制因素<sup>[21]</sup>,纳米团聚体的尺寸越小,纳米颗粒将有越多可利用的比表面积,所以将更有利于菲的吸附.随着 pH 接近等电点,纳米颗粒之间的排斥力减弱,易聚集成粒径更大的团聚体.说明纳米颗粒的粒径大小和比表面积与表面电荷分布情况都对疏水性菲的吸附起着决定性作用.

2.4 盐度对纳米氧化铝吸附菲的影响

有研究表明<sup>[17]</sup>,在高盐度条件下,扩散双电层的厚度受到压缩,纳米颗粒间的排斥作用受到削弱,导致粒子团聚.因此增加离子强度会造成吸附剂的收缩和吸附剂孔隙的减小,从而减少了吸附的总有效点位数,抑制吸附.不同盐度下,纳米氧化铝对菲的吸附等温线如图 7,吸附等温线参数见表 4.

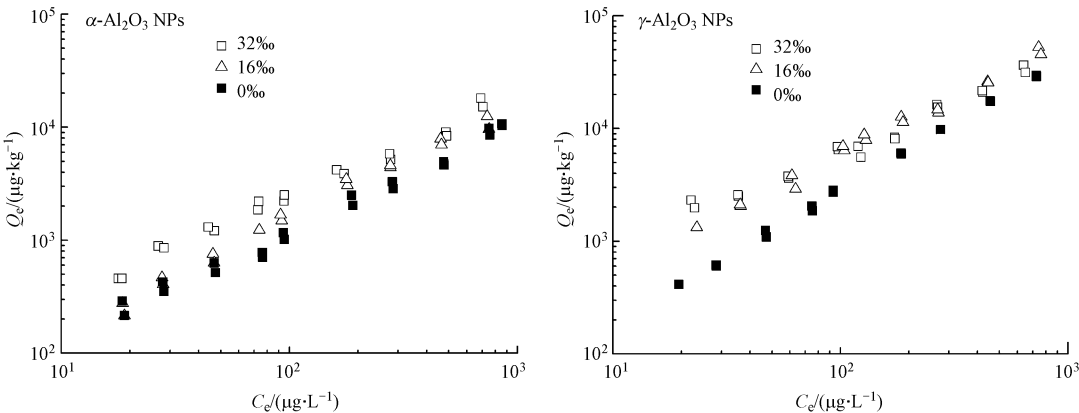


图 7 不同盐度条件下纳米氧化铝对菲的吸附等温线

Fig.7 Sorption isotherms of PHE on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs under different salinity

但本研究中,增加盐度(16‰和32‰),反而促进了 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NPs 和 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 对菲的吸附,使两种纳米氧化铝的 lgK<sub>F</sub>分别由 1.15 提高到 1.60( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NPs)和由 1.07 提高到 2.12( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NPs).Turner 和 Rawling<sup>[22]</sup>认为河口颗粒对有机物的吸附随着盐度的增加而增加,其主要的机制是盐析作用.所谓盐析作用是指中性有机物在溶解盐的水溶液中溶解度会降低,亦即随着盐度增加,有机污染物逃离水相的趋势增加,提高有机物到固相中的吸附<sup>[16]</sup>.

表 4 不同盐度条件下菲在纳米氧化铝上的吸附等温线拟合参数

Table 4 Freundlich fitting parameters of sorption isotherms of PHE on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs under different salinity

| 纳米氧化铝<br>Nano-aluminum<br>oxides     | 盐度<br>salinity | Freundlich 模型                                                                   |           |                | K <sub>d</sub> /(L·kg <sup>-1</sup> )  |                                         |
|--------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                      |                | lgK <sub>F</sub> /<br>(μg·kg <sup>-1</sup> )/(μg·L <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup> | n         | R <sup>2</sup> | C <sub>i</sub> = 50 μg·L <sup>-1</sup> | C <sub>i</sub> = 500 μg·L <sup>-1</sup> |
| α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs | 0              | 1.15±0.06                                                                       | 0.96±0.03 | 0.988          | 12.1±1.3                               | 10.1±0.3                                |
|                                      | 16‰            | 1.14±0.06                                                                       | 1.03±0.03 | 0.990          | 14.9±1.4                               | 16.1±1.1                                |
|                                      | 32‰            | 1.60±0.06                                                                       | 0.90±0.03 | 0.986          | 27.7±1.9                               | 17.8±0.8                                |
| γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs | 0              | 1.07±0.02                                                                       | 1.19±0.01 | 0.999          | 24.8±1.8                               | 38.4±0.4                                |
|                                      | 16‰            | 1.72±0.05                                                                       | 1.02±0.02 | 0.991          | 54.2±8.4                               | 58.0±0.8                                |
|                                      | 32‰            | 2.12±0.07                                                                       | 0.84±0.03 | 0.976          | 62.7±1.3                               | 50.7±0.8                                |

盐析作用对吸附增加的贡献与颗粒物紧实作用对吸附的抑制作用同时存在.Sofla 等系统研究了包含范德华力、双电层作用、架桥作用、疏水作用、水合-溶解作用等多种作用力对纳米颗粒稳定性的影响,结果表明,对一价阳离子 NaCl 而言,由于存在较高的“排斥能量壁垒”,在一定范围内,盐度提高导致的双电层压缩效应引起的范德华力增大并不能导致纳米材料发生明显的聚集,临界 Na<sup>+</sup> 浓度约为 6%wt,才会显著改变纳米颗粒的稳定性<sup>[23]</sup>.在本研究的盐度范围内,不能发生显著的聚集而降低纳米氧化铝的吸附能力,而盐析作用成为主要的控制机制.

2.5 Ni<sup>2+</sup>对纳米氧化铝吸附菲的影响

图 8 为 5 mmol·L<sup>-1</sup> Ni<sup>2+</sup>存在下,2 种纳米氧化铝对菲的吸附等温线,将等温线用 Freundlich 模型拟合,结果见表 5.可以看出 5 mmol·L<sup>-1</sup> Ni<sup>2+</sup>存在下,增加了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 对菲的吸附.

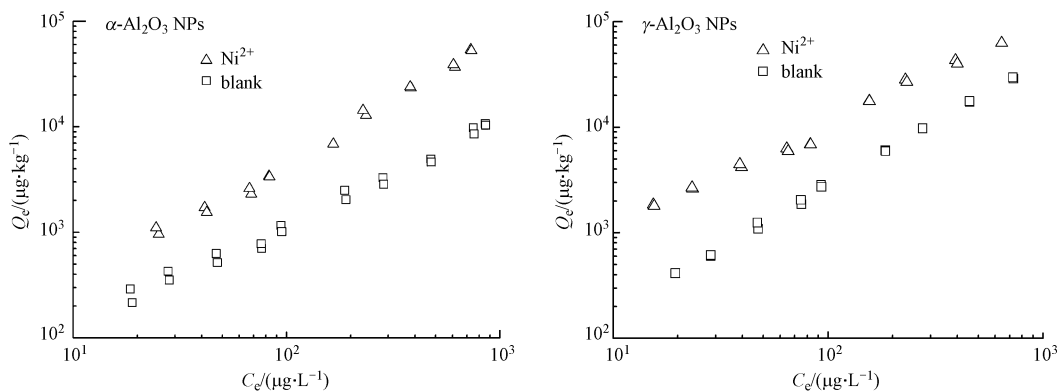


图 8 Ni<sup>2+</sup>存在条件下纳米氧化铝对菲的吸附等温线  
Fig.8 Sorption isotherms of PHE on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs in the presence of Ni<sup>2+</sup>

比较 2 个初始浓度的 K<sub>d</sub>值,在 Ni<sup>2+</sup>共存下,γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 的 K<sub>d</sub>值增加了 2—4 倍,α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 增加了 3—6 倍.二价阳离子的存在可能造成纳米颗粒双电层压缩,从而引发聚集,是不利于吸附的<sup>[24]</sup>.但在本研究的 pH 下,纳米氧化铝表面结合质子而带正电,根据 Coulomb 定律,二价离子比一价的氢离子具备与纳米颗粒更强的结合能力<sup>[6]</sup>,因此在一定的离子强度下,反而因结合 Ni<sup>2+</sup>增加了纳米氧化铝的表面电势,从而使颗粒更加分散,而有利于菲吸附的进行;此外,前期的工作发现,多环芳烃的存在可以促进碳材料对金属阳离子的吸附,证明金属离子的 d 轨道电子可以与芳香环发生阳离子-π 键作用<sup>[25]</sup>,Ni<sup>2+</sup>可通过与菲分子 π 电子作用而促进菲在纳米氧化铝上的吸附.

表 5 Ni<sup>2+</sup>存在下纳米氧化铝对菲的吸附等温线拟合参数

Table 5 Freundlich fitting parameters of sorption isotherms of PHE on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs in the presence of Ni<sup>2+</sup>

| 纳米氧化铝<br>Nano-aluminum<br>oxides             |                  | Freundlich 模型                                            |           |       | $K_d/(L\cdot kg^{-1})$      |                              |
|----------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------|-----------|-------|-----------------------------|------------------------------|
|                                              |                  | $lgK_F/$<br>$(\mu g\cdot kg^{-1})/(\mu g\cdot L^{-1})^n$ | $n$       | $R^2$ | $C_i=50\ \mu g\cdot L^{-1}$ | $C_i=500\ \mu g\cdot L^{-1}$ |
|                                              |                  |                                                          |           |       |                             |                              |
| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs | 空白               | 1.15±0.06                                                | 0.96±0.03 | 0.999 | 24.8±1.8                    | 38.4±0.4                     |
|                                              | Ni <sup>2+</sup> | 1.28±0.06                                                | 1.19±0.03 | 0.989 | 110±4                       | 105±5                        |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs | 空白               | 1.07±0.02                                                | 1.19±0.01 | 0.988 | 12.1±1.3                    | 10.1±0.3                     |
|                                              | Ni <sup>2+</sup> | 2.06±0.02                                                | 0.98±0.03 | 0.993 | 39.1±2.4                    | 32.1±1.0                     |

3 结论 ( Conclusion )

(1) 两种纳米氧化铝对菲具有一定的吸附能力,其中 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 对菲的吸附呈线性,主要机制是在菲在氧化铝表面临近水层中的分配, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs 对菲的吸附除分配作用外还可能存在孔填充机制的共同控制,此外,两种氧化铝对菲吸附行为还受到纳米材料团聚程度的影响。

(2) 两种纳米氧化铝在酸性和碱性条件下对菲的吸附均大于中性条件,在低 pH 条件下,纳米氧化铝表面带正电,与菲之间的静电吸引起主要作用;而在高 pH 下,则通过增加纳米颗粒表面净电荷而降低团聚体粒径来影响吸附行为。

(3) 盐度增加促进了菲在纳米氧化铝上的吸附,盐析作用是影响吸附行为的主要机制,而在我们研究的盐浓度下,Na<sup>+</sup>对纳米氧化铝团聚状态影响不大。

(4) 重金属离子 Ni<sup>2+</sup>可以通过降低纳米氧化铝团聚程度和阳离子- $\pi$  作用增加两种纳米氧化铝对菲的吸附。

参考文献 (References)

[ 1 ] JOO S H, ZHAO D Y. Environmental dynamics of metal oxide nanoparticles in heterogeneous systems; A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 322( 15 ):29-47.

[ 2 ] HE Y, ZENG F F, LIAN Z H, et al. Natural soil mineral nanoparticles are novel sorbents for pentachlorophenol and phenanthrene removal [J]. Environmental Pollution, 2015, 205:43-51.

[ 3 ] LIAN F, XING B S. Black carbon (biochar) in water/soil environments; Molecular structure, sorption, stability, and potential risk[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23):13517-13532.

[ 4 ] REN X H, SUN H W,WANG F, et al. The changes in biochar properties and sorption capacities after being cultured with wheat for 3 months[J].Chemosphere, 2016, 144:2257-2263.

[ 5 ] WANG J, CHEN B L, XING B S. Wrinkles and folds of activated graphene nanosheets as fast efficient adsorptive sites for hydrophobic organic contaminants[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(7):3798-3808.

[ 6 ] WANG H, ZHAO X L, HAN X J, et al. Effects of monovalent and divalent metal cations on the aggregation and suspension of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles in aqueous solution[J]. Science of the Total Environment, 2017, 586( 15 ):817-826.

[ 7 ] PARK C M, CHU K H, HEO J, et al. Environmental behavior of engineered nanomaterials in porous media; A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 309( 15 ):133-150.

[ 8 ] FANG J, SHAN X Q, WEN B. et al, Sorption and desorption of phenanthrene onto iron, copper, and silicon dioxide nanoparticles[J]. Langmuir,2008, 24( 19 ):10929-10935.

[ 9 ] TIAN S Y, ZHANG Y D, SONG C Z, et al. Titanium dioxide nanoparticles as carrier facilitate bioaccumulation of phenanthrene in marine bivalve, ark shell ( *Scapharca ubcrenata* ) [J]. Environmental Pollution, 2014,192: 59-64.

[ 10 ] SU Y H, ZHU Y G, SHENG G Y, et al. Linear adsorption of nonionic organic compounds from water onto hydrophilic minerals; Silica and alinmina[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40( 20 ):6949-6954.

[ 11 ] WANG X L, LU J L, XU M G, et al. Sorption of pyrene by regular and nanoscaled metal oxide particles; Influence of adsorbed organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42( 19 ):7267-7272.

[ 12 ] SU C M. Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites; A review of recent literature[J]. Journal of Hazardous Materials,2017, 332:48-84.

[ 13 ] YANG K J, CHEN B L, ZHU X Y, et al. Aggregation, adsorption, and morphological transformation of graphene oxide in aqueous

- solutions containing different metal cations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 50(20):11066-11075.
- [14] 翁诗甫. 傅里叶变化红外光谱分析[M]. 第二版. 北京:化学工业出版社, 2010.
- WENG S F. Fourier transform infrared spectral analysis[M]. Edition II. Beijing: Chemical Industry Press, 2007 (in Chinese).
- [15] LI Z Y, LIU Y S, YANG X, et al. Performance of mesoporous silicas and carbon in adsorptive removal of phenanthrene as a typical gaseous polycyclic aromatic hydrocarbon[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 239:9-18.
- [16] SCHWARZENBACH R P, GSCHWEND P M, IMBODEN D M. *Environmental Organic Chemistry*, 2nd ed[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- [17] YAN Y P, KOOPAL L K, LI W, et al. Size-dependent sorption of myo-inositol hexakisphosphate and orthophosphate on nano- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 451:85-92.
- [18] HUANG W L, SCHLAUTMAN M A, WALTER J, et al. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(10):2993-3000.
- [19] WANG X X, CHEN Z S, TAN X L, et al. Effect of pH, humic acid and addition sequences on Eu (III) sorption onto  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  study by batch and time resolved laser fluorescence spectroscopy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287:313-320.
- [20] HUANG T D, SUI M H, YAN X, et al. Anti-algae efficacy of silver nanoparticles to *microcystis aeruginosa*: Influence of NOM, divalent cations, and pH[J]. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 509:492-530.
- [21] ZHANG S J, SHAO T, BEKAROGLU S S, et al. Adsorption of synthetic organic chemicals by carbon nanotubes: Effects of background solution chemistry[J]. *Water Research*, 2010, 44(6): 2067-2074.
- [22] TURNER A, RAWLING M C. The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries[J]. *Water Research*, 2001, 35(18):4379-4389.
- [23] SOFLA S J, JAMES L A, ZHANG Y H, Insight into the stability of hydrophilic silica nanoparticles in seawater for enhanced oil recovery implications[J]. *Fuel*, 2018, 216:559-571.
- [24] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. *环境化学*, 2010, 29(6):997-1003.
- WU Z J, LIU H N, ZHANG H F. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6):997-1003 (in Chinese).
- [25] WANG F, SUN H W, REN X H, et al. Effects of humic acid and heavy metals on the sorption of polar and apolar organic pollutants onto biochars[J]. *Environmental Pollution*. 2017, 231(1):229-236.