

# 环境因子对两种纳米金属氧化物在水体中稳定性的影响

吕雪艳, 孙媛媛\*, 施小清, 徐红霞, 吴吉春\*

(南京大学地球科学与工程学院水科学系 表生地球化学教育部重点实验室, 南京 210023)

**摘要:**以纳米二氧化铈(Nano-CeO<sub>2</sub>)及纳米二氧化钛(Nano-TiO<sub>2</sub>)为主要实验材料,研究腐植酸(HA)、离子强度(IS)与pH对其在水体中稳定性的影响。结果表明:HA浓度升高(0~5 mg·L<sup>-1</sup>),两种纳米颗粒在水体中的稳定性均增强,其原因是吸附在纳米颗粒表面的HA使颗粒间产生巨大的空间位阻斥力与静电斥力,从而减弱了颗粒的凝聚;IS增加(1~50 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl),两种纳米材料稳定性均降低,颗粒凝聚后粒径变大,且HA的存在(5 mg·L<sup>-1</sup>)能显著减弱IS对其稳定性的影响,其原因是吸附在纳米颗粒表面的HA使颗粒间产生空间位阻斥力及静电斥力且这两种斥力占主导作用。实验pH范围内(6.01~10.02),随着pH的增加,纳米颗粒的稳定性增强,但当本体溶液中存在HA(5 mg·L<sup>-1</sup>),pH变化对纳米颗粒稳定性几乎不产生影响。此外,计算并运用XDLVO(extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论进行预测分析的结果表明,XDLVO理论的预测与实验结果非常吻合。该研究结果有助于深入了解Nano-CeO<sub>2</sub>及Nano-TiO<sub>2</sub>在水体中的环境行为,并为进一步预测两者的生态环境风险提供理论依据。

**关键词:**纳米二氧化铈(Nano-CeO<sub>2</sub>);纳米二氧化钛(Nano-TiO<sub>2</sub>);稳定性;腐植酸;离子强度;pH;XDLVO

**中图分类号:**X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2015)01-0144-11 **doi:**10.11654/jaes.2015.01.021

## Effects of Environmental Factors on Stability of Two Metal Oxide Nanoparticles in Aqueous Medium

LÜ Xue-yan, SUN Yuan-yuan\*, SHI Xiao-qing, XU Hong-xia, WU Ji-chun\*

(Department of Hydrosociences, Key Laboratory of Surficial Geochemistry, Ministry of Education, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** The ecological and environmental effects of nanoparticles in the aqueous medium are dependent on their stability. However, the stability is greatly influenced by environmental factors. This work examined the effects of humic acid (HA) concentration, ionic strength (IS) and pH on the stability of Nano-CeO<sub>2</sub> and Nano-TiO<sub>2</sub> in aqueous suspension. The presence of HA significantly promoted the stability of nanoparticles (NPs) in the suspension (0~5 mg·L<sup>-1</sup>), due to increased steric effect and electrostatic repulsion between NPs by HA coated on the NPs. Although increasing IS (1~50 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl) could decrease NP stability in the suspension, HA (5 mg·L<sup>-1</sup>) could weaken this effect by introducing greater steric repulsion. Similarly, the presence of 5 mg·L<sup>-1</sup> HA decreased the effects of pH increasing from 6.01 to 10.02 on NP stability. In addition, all the experimental data matched well with the predictions based on extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (XDLVO) theory. Our findings could gain insights into the behavior of Nano-CeO<sub>2</sub> and Nano-TiO<sub>2</sub> in aqueous medium, and provide theoretical basis for environmental risk assessment of Nano-CeO<sub>2</sub> and Nano-TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Nano-CeO<sub>2</sub>; Nano-TiO<sub>2</sub>; stability; humic acid; ionic strength; pH; XDLVO

纳米材料因其独特的物理化学性质(小尺寸效应、大的比表面、极高的反应活性、量子效应),在工业、医学和生活中得到广泛应用。纳米二氧化铈(Nano-CeO<sub>2</sub>)被广泛应用于光催化剂<sup>[1]</sup>、机械抛光<sup>[2]</sup>、

燃料电池<sup>[3]</sup>与气体传感器<sup>[4]</sup>等领域,并被经济合作及发展组织(Organisation for Economic Cooperation and Development)列入应用在制造业最广泛的13种纳米材料的名单之上<sup>[5]</sup>。纳米二氧化钛(Nano-TiO<sub>2</sub>)作为在制造业最广泛使用的纳米材料之一,在催化剂、防晒霜、涂料、油漆<sup>[6-7]</sup>等领域也均有大量应用。但在生产、储存和使用过程中,纳米物质将不可避免地以各种途径进入环境中<sup>[8]</sup>,对人类及生态系统带来潜在的风险。目前已有大量研究报道了上述两种纳米材料的生物毒性效应<sup>[9-11]</sup>。López-Moreno等<sup>[9]</sup>发现纳米二氧化铈通

收稿日期:2014-07-18

基金项目:国家自然科学基金(41030746,41372234,41172207);教育部博士点基金(20110091110039)

作者简介:吕雪艳(1989—),女,硕士研究生,研究方向为水环境化学。  
E-mail:mg1229067@smail.nju.edu.cn

\*通信作者:孙媛媛 E-mail:sunny@nju.edu.cn  
吴吉春 E-mail:jcwu@nju.edu.cn

过产生自由基抑制大豆的生长; Auffan 等<sup>[10]</sup>报道了在较低浓度下, Nano-CeO<sub>2</sub> 便可通过氧化应激作用对 DNA 与染色体造成损伤; Oberdörster 等<sup>[11]</sup>发现 20 nm 的纳米二氧化钛颗粒可引起肺组织间质化, 并诱发炎症反应, 使上皮组织的渗透性增加。已有学者发现纳米材料的生物有效性与毒性受其在环境中的存在形态、移动能力及分布浓度的影响<sup>[12]</sup>, 而纳米颗粒进入水环境后的形态、性质及稳定性又受水环境中离子、有机质及生物体等多因素的影响<sup>[13-15]</sup>。因此, 研究纳米颗粒在水体中的稳定性, 对于准确预测纳米颗粒在水环境中的运移及其生态风险具有重要意义。

纳米颗粒在水体中的稳定性数据可通过室内试验或者理论预测两种方法获得。虽然通过室内试验方法可以获知特定条件下纳米颗粒的稳定性数据, 但通过室内实验方法得到的数据毕竟有限, 且成本高、需用时间长, 而自然界中水环境和介质的物理化学条件千变万化, 因此, 选取适合的理论方法来预测纳米颗粒在不同条件下的稳定性更为经济合理。目前, 已有大量文献运用传统的 DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)对实验数据进行了分析预测<sup>[13, 16]</sup>, 但是有研究表明在大分子(如有机质)存在的条件下, 传统的 DLVO 理论在定性的描述颗粒在水体中的稳定性时存在局限<sup>[17-18]</sup>, 而目前运用 XDLVO(extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论预测纳米颗粒在水溶液中的稳定性的研究还很少<sup>[18]</sup>。基于此, 本研究以 Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 为研究对象, 系统研究了腐植酸(HA)浓度、离子强度(IS)及 pH 对其在水体中稳定性的影响, 并通过对比 XDLVO 理论计算结果与实验数据, 验证了运用 XDLVO 理论预测纳米颗粒在水体中稳定性的可靠性。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

Nano-CeO<sub>2</sub> 购自加州大学纳米技术环境应用中心; Nano-TiO<sub>2</sub> 与腐植酸(HA, Suwannee River humic acid)均购自 Sigma-Aldrich 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 纳米颗粒的形态

用透射电子显微镜(JEM-200CX, 日本 JEOL 公司)观察两种纳米材料的形貌、尺寸及分散情况, 分别用去离子水和 5 mg·L<sup>-1</sup> HA 超声分散纳米颗粒, 将分散后的悬浮液滴在铜网上, 烘干后置于电镜中观测。

#### 1.2.2 纳米颗粒悬浮液的制备

参照文献方法<sup>[19]</sup>, 配置适量的 HA 储备液, 避光于 4 °C 存储备用。将备用 HA 储备液稀释到所需浓度(0.3、5 mg·L<sup>-1</sup>), 分别称取 20 mg 纳米材料置于稀释后的 500 mL 溶液中, 并称取适量的 NaCl 加入溶液中达到所需 IS(1、20、50 mmol·L<sup>-1</sup>), 用 1 mmol·L<sup>-1</sup> NaOH 和 1 mmol·L<sup>-1</sup> HCl 调其 pH 分别为 6.01、7.16、8.72 与 10.02, 随后超声分散 1 h 待测。所有实验均设 3 个平行, 具体实验条件如表 1 所示。

#### 1.2.3 纳米颗粒 Zeta 电位及粒径测定

用 ZetaPALS 电位及粒径分析仪(Brookhaven Instruments Corporation, NY)测定 1.2.2 中超声后的纳米悬浮液在不同条件下的 Zeta 电位与粒径。

#### 1.2.4 纳米颗粒的稳定性测定

纳米颗粒的稳定性采用纳米悬浮液吸光度随时间的变化速率来表征, 用紫外分光光度计(尤尼柯仪器有限公司, 上海)分别在 330 nm 及 286 nm 波长处定时(5 min)测定 1.2.2 中的 Nano-CeO<sub>2</sub> 及 Nano-TiO<sub>2</sub> 悬浮液的吸光度。

#### 1.2.5 XDLVO

采用 XDLVO 理论来计算相互作用的纳米颗粒之间的总势能( $V_{total}$ ), 计算公式如(1)所示:

$$V_{total} = V_{vdw} + V_{el} + V_{osm} + V_{elas} \quad (1)$$

式中  $V_{vdw}$  为范德华引力,  $V_{el}$  为静电斥力,  $V_{osm}$  为空间斥力,  $V_{elas}$  为弹性空间位阻斥力。后两者属于空间位阻斥力。

范德华引力的表达式如下<sup>[18, 20]</sup>:

$$V_{vdw} = -\frac{A_{131}\alpha_{p1}\alpha_{p2}}{6h^2(\alpha_{p1} + \alpha_{p2})} \left[ 1 - \frac{5.32h}{\lambda} \ln\left(1 + \frac{\lambda}{5.32h}\right) \right]^{-1} \quad (2)$$

式中:  $\alpha_p$  为纳米颗粒的粒径;  $h$  为相互作用的纳米颗粒表面之间的距离;  $\lambda$  为特征波长, 100 nm<sup>[18]</sup>;  $A_{131}$  为物质“1”在介质“3”存在条件下的哈梅克常数, 该常数可由两种物质的哈梅克常数求得<sup>[21-22]</sup>:

$$A_{131} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \quad (3)$$

式中:  $A_{11}$  是纳米颗粒的哈梅克常数, 在 HA 存在的条件下, HA 会吸附在纳米颗粒表面, 因此用 HA 的哈梅克常数(4.85×10<sup>-20</sup> J)代表纳米颗粒的哈梅克常数<sup>[23]</sup>, 而无 HA 时, Nano-CeO<sub>2</sub> 的哈梅克常数为 5.57×10<sup>-20</sup> J<sup>[24]</sup>, Nano-TiO<sub>2</sub> 的哈梅克常数为 9.1×10<sup>-20</sup> J<sup>[25]</sup>;  $A_{33}$  是水的哈梅克常数, 3.7×10<sup>-20</sup> J<sup>[26]</sup>。

静电斥力的表达式如下<sup>[18, 20]</sup>:

$$V_{el} = \pi\epsilon_r\epsilon_0 \frac{\alpha_{p1}\alpha_{p2}}{(\alpha_{p1} + \alpha_{p2})} \left\{ 2\zeta_{p1}\zeta_{p2} \ln \left[ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right] + (\zeta_{p1}^2 + \zeta_{p2}^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa h)] \right\} \quad (4)$$

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2N_A I e^2}} \quad (5)$$

式中:  $\varepsilon_r$  为相对介电常数, 水的值为 78.4;  $\varepsilon_0$  为真空介电常数,  $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\zeta_{p1}$  与  $\zeta_{p2}$  分别为纳米颗粒的 Zeta 电位;  $\kappa$  为德拜-休克尔参数;  $N_A$  为阿伏伽德罗常数,  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $I$  为离子强度;  $k_B$  为波尔兹曼常数,  $1.381 \times 10^{-23} \text{ C}^2 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  为温度, 298.15 K;  $e$  电子电荷,  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。

空间斥力表达式如下<sup>[27-28]</sup>:

$$2d \leq h: \frac{V_{\text{osm}}}{k_B T} = 0$$

$$d \leq h < 2d: \frac{V_{\text{osm}}}{k_B T} = \frac{\alpha_p 4\pi}{v_1} \phi_p^2 \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \left( d - \frac{h}{2} \right)^2$$

$$h < d: \frac{V_{\text{osm}}}{k_B T} = \frac{\alpha_p 4\pi}{v_1} \phi_p^2 \left( \frac{1}{2} - \chi \right) d^2 \left[ \frac{h}{2d} - \frac{1}{4} - \ln \left( \frac{h}{d} \right) \right]^2 \quad (6)$$

式中:  $\chi$  为 Flory-Huggins 溶解参数, 在 HA/水相互作用下, 其值为 0.45<sup>[19]</sup>;  $v_1$  为溶质分子的体积,  $0.03 \text{ nm}^3$ <sup>[19]</sup>;  $\phi_p$  为 HA 表面的覆盖分数, 本文取值 0.3<sup>[27]</sup>;  $d$  为吸附 HA 层的厚度, 本文 Nano-CeO<sub>2</sub> 取值 4.23 nm<sup>[29]</sup>, Nano-TiO<sub>2</sub> 取值 5.70 nm<sup>[30]</sup>。

弹性空间位阻斥力表达式如下<sup>[27]</sup>:

$$d \leq h: \frac{V_{\text{elas}}}{k_B T} = 0$$

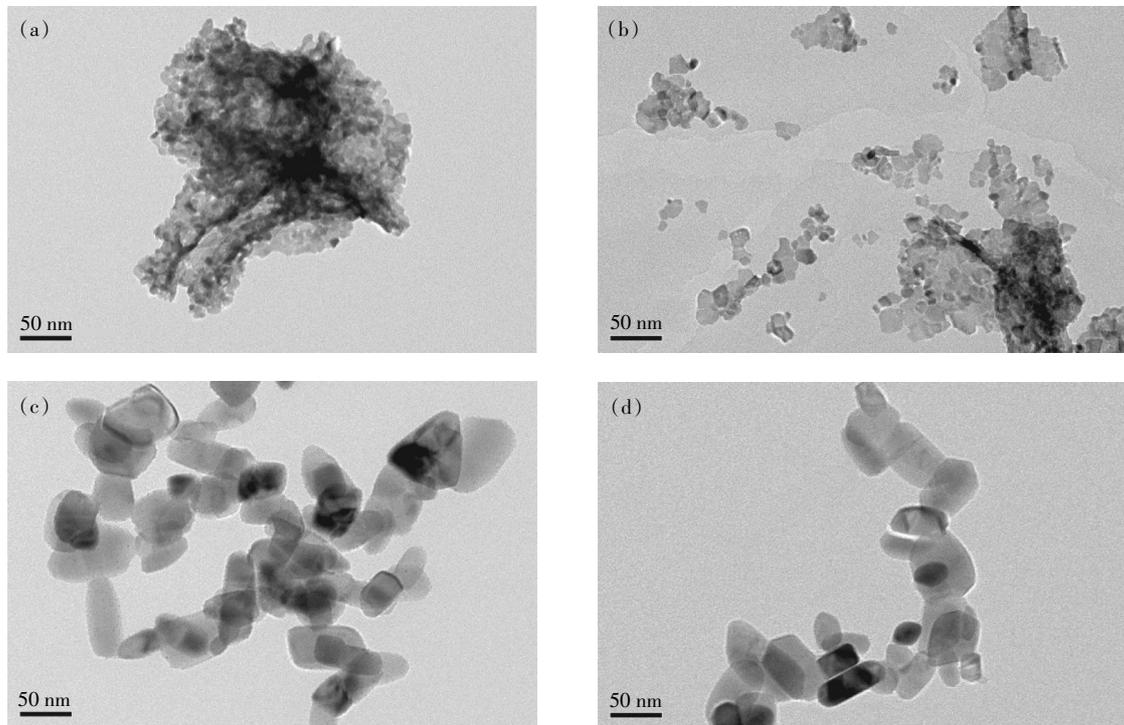
$$d > h: \frac{V_{\text{elas}}}{k_B T} = \frac{2\pi\alpha_p}{M_W} \phi_p^3 d^2 \rho_p \left[ \frac{h}{d} \ln \left[ \frac{h}{d} \left( \frac{3 - \frac{h}{d}}{2} \right)^2 \right] - 6 \ln \left( \frac{3 - \frac{h}{d}}{2} \right) + 3 \left( 1 + \frac{h}{d} \right)^2 \right] \quad (7)$$

式中:  $M_W$  为 HA 的分子量, Suwannee River HA 的分子量为 1000~5000 Da<sup>[31]</sup>, 本文取值为 5000;  $\rho_p$  为 HA 的密度, 本文取值为  $1.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[32]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米颗粒的基本性质

两种纳米颗粒的 TEM 如图 1 所示。用去离子水分散的 Nano-CeO<sub>2</sub> 发生团聚现象, 不易观察出形貌, 而用  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  HA 分散的 Nano-CeO<sub>2</sub> 分散相对均匀, 颗粒大多为多面体结构, 但其颗粒大小不一, 无法确定其颗粒粒径。用去离子水分散的 Nano-TiO<sub>2</sub> 与  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  HA 分散的 Nano-TiO<sub>2</sub> 分散都较均匀, 无明显差异, 颗粒大多为椭圆形结构, 平均粒径为 75 nm。



(a) 去离子水分散的 Nano-CeO<sub>2</sub> 颗粒; (b)  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  HA 分散的 Nano-CeO<sub>2</sub> 颗粒;  
(c) 去离子水分散的 Nano-TiO<sub>2</sub> 颗粒; (d)  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  HA 分散的 Nano-TiO<sub>2</sub> 颗粒

图 1 Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 的 TEM 图

Figure 1 TEM images of Nano-CeO<sub>2</sub> and Nano-TiO<sub>2</sub> particles

Nano-CeO<sub>2</sub> 及 Nano-TiO<sub>2</sub> 在不同 HA 浓度、IS 及 pH 条件下的 Zeta 电位及水合粒径如表 1 所示。在所有实验条件下, Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 均带负电荷。在两种 IS 条件下(1、20 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl), HA 浓度增加, Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位(绝对值)均逐渐增大, 颗粒平均粒径均逐渐减小。当 IS 为 1 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 时, 随着 HA 由 0 mg·L<sup>-1</sup> 增加至 5 mg·L<sup>-1</sup>, Nano-CeO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -10.82 mV 增至 -42.38 mV, 颗粒平均粒径由 254.2 nm 降至 116.7 nm, Nano-TiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -40.21 mV 增至 -46.88 mV, 颗粒平均粒径由 84.3 nm 降至 83.7 nm; 当 IS 为 20 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 时, 随着 HA 由 0 mg·L<sup>-1</sup> 增加至 5 mg·L<sup>-1</sup>, Nano-CeO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -7.64 mV 增至 -33.51 mV, 颗粒平均粒径由 296.5 nm 降至 128.6 nm, Nano-TiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -29.98 mV 增至 -43.54 mV, 颗粒平均粒径由 102.4 nm 降至 91 nm。HA 表面覆有大量带负电的官能团(-COOH 和 -OH), 其通过专性吸附及静电作用与纳米颗粒表面的官能团结合, 使纳米颗粒表面负电荷量增加, 颗粒间静电斥力增加, 颗粒不易发生凝聚, 纳米颗粒的 Zeta 电位升高, 颗粒粒径减小<sup>[33-34]</sup>。

随着 IS 的增加, Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位(绝对值)均逐渐减小, 颗粒粒径均逐渐增大。本体溶液存在 HA 时(5 mg·L<sup>-1</sup>), 当 IS 由 1 mmol·L<sup>-1</sup> 增至 50 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 时, Nano-CeO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -42.38 mV 降至 -24.39 mV, 颗粒平均粒径由 116.7 nm

增至 158.6 nm, Nano-TiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -46.88 mV 降至 -39.81 mV, 颗粒平均粒径由 83.7 nm 增至 100.7 nm; 溶液中无 HA 时, 当 IS 由 1 mmol·L<sup>-1</sup> 增至 20 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 时, Nano-CeO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -10.82 mV 降至 -7.64 mV, 颗粒平均粒径由 254.2 nm 增至 296.5 nm, Nano-TiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -40.21 mV 降至 -29.98 mV, 颗粒平均粒径由 84.3 nm 增至 102.4 nm。其原因是本体溶液 IS 增加, 纳米颗粒的双电层被压缩而变薄, 颗粒间静电斥力减小, 颗粒易于发生凝聚, 纳米颗粒的 Zeta 电位降低, 颗粒粒径增大<sup>[35]</sup>。

随着 pH 的升高, Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位(绝对值)均逐渐增大, 颗粒平均粒径逐渐减小。本体溶液中存在 HA 时(5 mg·L<sup>-1</sup>), 当 pH 由 6.01 升至 10.02 时, Nano-CeO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -26.83 mV 升至 -45.61 mV, 颗粒平均粒径由 137.4 nm 降至 118.8 nm, Nano-TiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -40.33 mV 升至 -49.46 mV, 颗粒平均粒径由 95.7 nm 降至 80.6 nm。溶液无 HA 时, 当 pH 由 6.01 升至 10.02 时, Nano-CeO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -4.12 mV 升至 -17.83 mV, 颗粒平均粒径由 311.5 nm 降至 261.9 nm, Nano-TiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位由 -23.75 mV 升至 -39.87 mV, 颗粒平均粒径由 106.7 nm 降至 94.8 nm。其原因可能是本体溶液 pH 升高, 纳米颗粒表面可电离官能团去质子化, 导致颗粒的 Zeta 电位(绝对值)增大; 也可能是随着 pH 升高, 溶液中负离子浓度升高, 纳米颗粒吸附溶液中的负离子, 其表面所带负电荷量增加, 从而使纳米颗粒的

表 1 实验条件总结及 XDLVO 参数与结果

Table 1 Summary of experimental conditions and XDLVO parameters and results

pH	IS/mmole·L <sup>-1</sup>	HA 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	Zeta 电位/mV		粒径/nm		$\psi_{\text{min}}^a/KT$	$\psi_{\text{min}}^b/KT$
			Nano-CeO <sub>2</sub>	Nano-TiO <sub>2</sub>	Nano-CeO <sub>2</sub>	Nano-TiO <sub>2</sub>		
7.16	1	0	-10.82	-40.21	254.2	84.3	-0.000 64	-0.001 14
7.16	1	3	-39.66	-42.35	122.7	84.1	-0.000 07	-0.000 04
7.16	1	5	-42.38	-46.88	116.7	83.7	-0.000 06	-0.000 04
7.16	20	0	-7.64	-29.98	296.5	102.4	-0.045 98	-0.067 94
7.16	20	3	-31.82	-41.72	133.3	92.4	-0.002 71	-0.001 69
7.16	20	5	-33.51	-43.54	128.6	91.0	-0.002 56	-0.001 63
7.16	50	5	-24.39	-39.81	158.6	100.7	-0.011 22	-0.005 66
6.01	20	5	-26.83	-40.33	137.4	95.7	-0.003 00	-0.000 05
8.72	20	5	-43.88	-48.11	120.1	82.8	-0.002 15	-0.000 04
10.02	20	5	-45.61	-49.46	118.8	80.6	-0.002 10	-0.000 04
6.01	20	0	-4.12	-23.75	311.5	106.7	—	-0.087 91
8.72	20	0	-13.51	-35.93	277.3	97.8	-0.027 13	-0.062 15
10.02	20	0	-17.83	-39.87	261.9	94.8	-0.021 57	-0.051 98

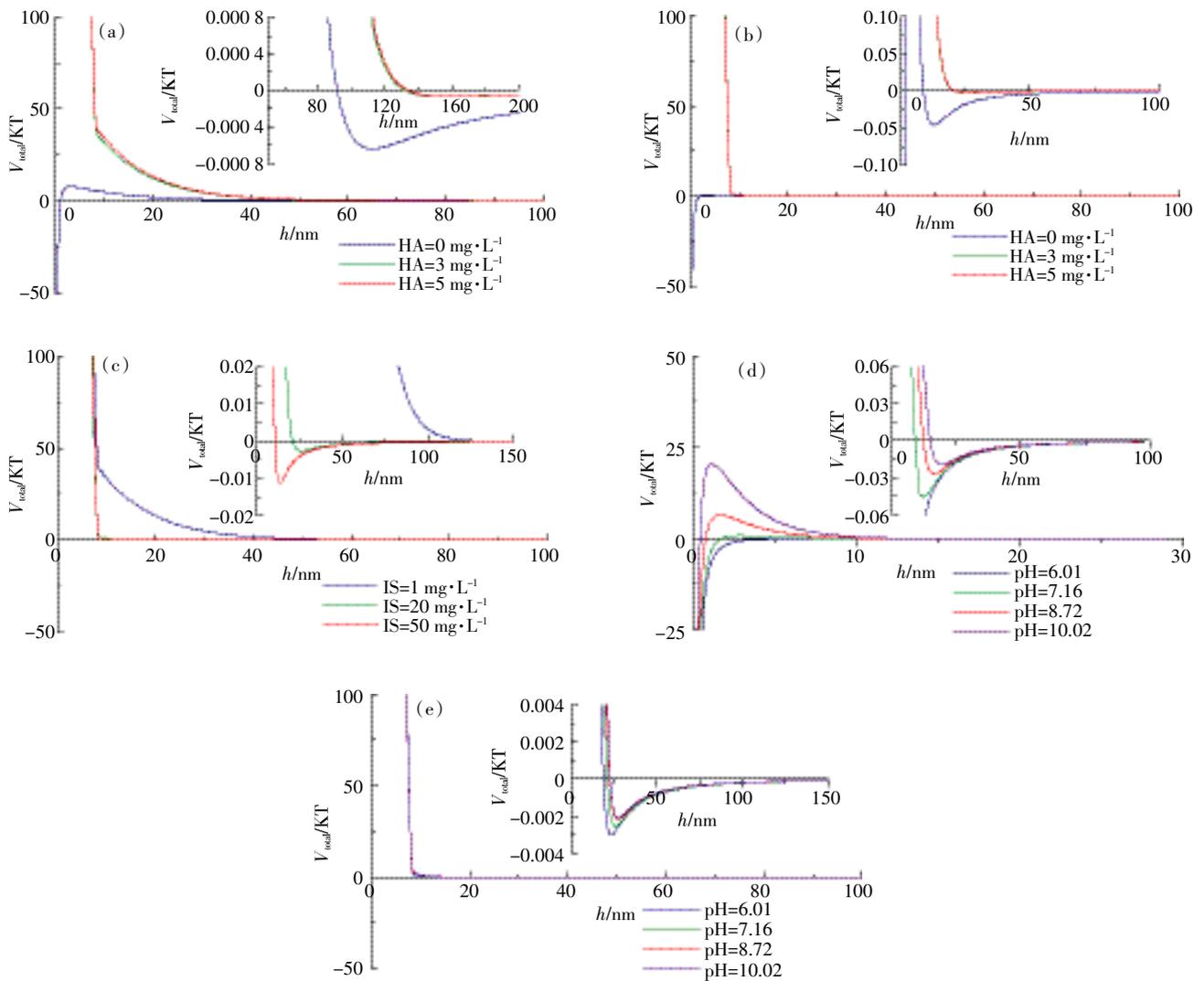
注: a 为 XDLVO 理论计算所得第二极小势能值(Nano-CeO<sub>2</sub>); b 为 XDLVO 理论计算所得第二极小势能值(Nano-TiO<sub>2</sub>)。

Zeta 电位(绝对值)增大,颗粒间静电斥力增大,颗粒粒径减小<sup>[14]</sup>。

## 2.2 XDLVO 势能曲线

纳米颗粒之间的势能曲线如图 2 和图 3 所示。纳米颗粒间的总势能( $V_{total}$ )随颗粒间的距离( $h$ )而变化。当溶液中无 HA 且  $h$  很小时,颗粒间的范德华引力起主导作用,纳米颗粒易于发生凝聚,在此区间内存在一个极小值,即第一极小势能值;随着  $h$  的增大,颗粒间的静电斥力与  $h$  呈指数递减关系,而范德华引力随着  $h$  的增大逐渐增大,在此区间内存在一个极大值与极小值,分别为势垒及第二极小势能值( $\psi_{min2}$ )。只有颗粒的热动能大于势垒,颗粒才有可能跃过此势

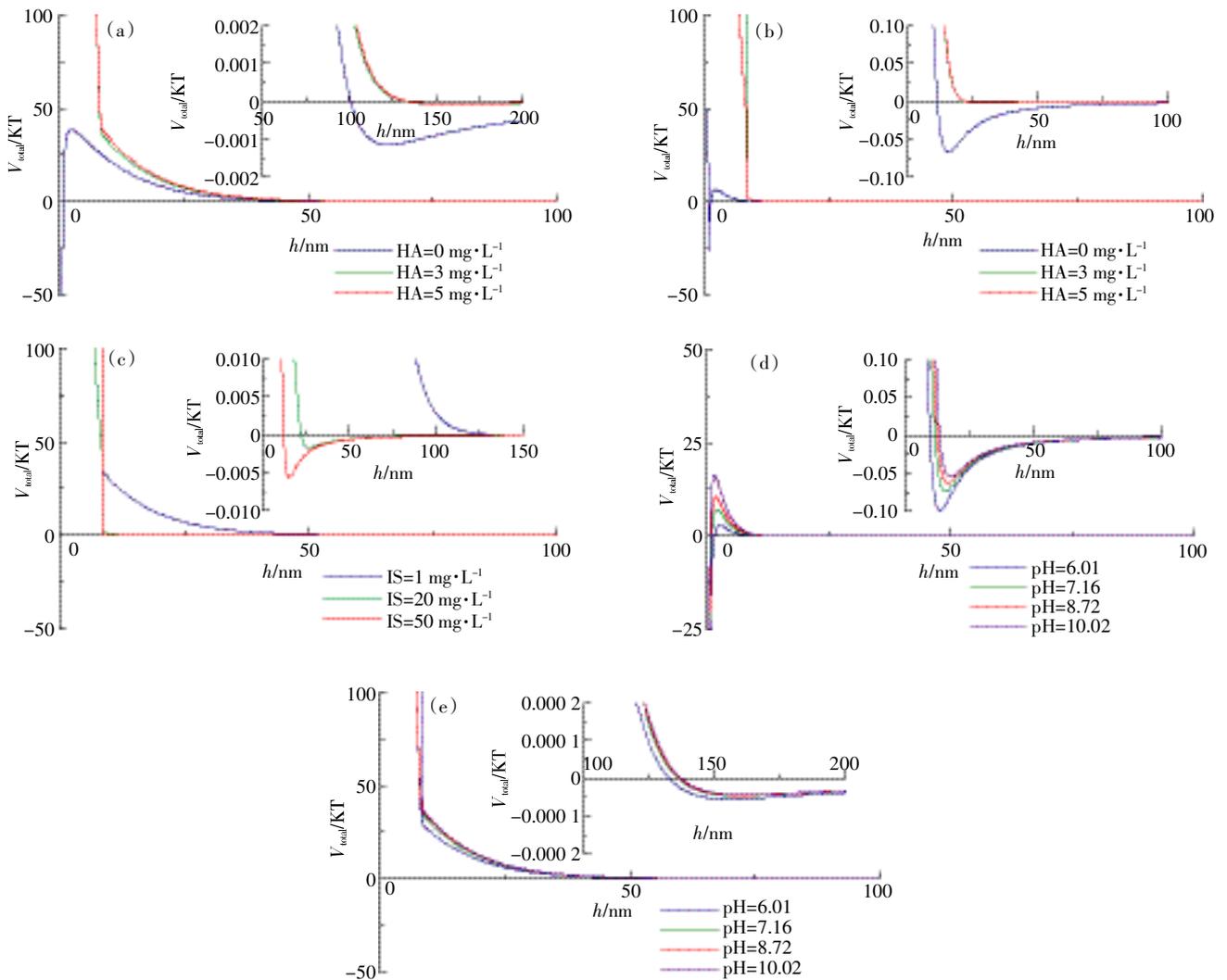
垒,颗粒间距离才能进一步缩小从而发生凝聚。在第二极小势能处,颗粒也有可能在此处凝聚,且体系的  $\psi_{min2}$  值越大,颗粒越易于发生凝聚。当溶液无 HA 时, Nano-CeO<sub>2</sub> 在两种 IS 下(图 2a 和图 2b),体系的势垒均较小,而  $\psi_{min2}$  值(绝对值)均较大。因此,纳米颗粒在第一极小势能和第二极小势能处均可发生凝聚,理论预测纳米颗粒稳定性相对较差。对于 Nano-TiO<sub>2</sub>, IS 为 1 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 时(图 3a),体系的势垒较大,不利于颗粒在第一极小势能处凝聚,且值较小,颗粒不易在第二极小势能处发生凝聚,理论预测纳米颗粒较稳定。而 IS 为 20 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 时(图 3b),体系的势垒较小,且  $\psi_{min2}$  值较大,颗粒易于发生凝聚,纳米颗粒



(a) HA=0, 3, 5 mg·L<sup>-1</sup>, IS=1 mmol·L<sup>-1</sup>, pH=7.16; (b) HA=0, 3, 5 mg·L<sup>-1</sup>, IS=20 mmol·L<sup>-1</sup>, pH=7.16; (c) HA=5 mg·L<sup>-1</sup>, IS=1, 20, 50 mmol·L<sup>-1</sup>, pH=7.16; (d) HA=0 mg·L<sup>-1</sup>, IS=20 mmol·L<sup>-1</sup>, pH=6.01, 7.16, 8.72, 10.02; (e) HA=5 mg·L<sup>-1</sup>, IS=20 mmol·L<sup>-1</sup>, pH=6.01, 7.16, 8.72, 10.02

图 2 不同 HA、IS 及 pH 条件下 Nano-CeO<sub>2</sub> 颗粒之间的 XDLVO 势能曲线

Figure 2 XDLVO interaction energy profiles for NP-NP of Nano-CeO<sub>2</sub> under different HA concentration, IS and pH



(a)HA=0、3、5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , IS=1  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=7.16; (b)HA=0、3、5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , IS=20  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=7.16; (c)HA=5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , IS=1、20、50  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=7.16; (d)HA=0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , IS=20  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=6.01、7.16、8.72、10.02; (e)HA=5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , IS=20  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=6.01、7.16、8.72、10.02

图3 不同 HA、IS 及 pH 条件下 Nano-TiO<sub>2</sub> 颗粒之间的 XDLVO 势能曲线

Figure 3 XDLVO interaction energy profiles for NP-NP of Nano-TiO<sub>2</sub> under different HA concentration, IS and pH

的稳定性降低。

当溶液中存在 HA 时,两种纳米颗粒体系的势垒均非常大,说明吸附在颗粒表面的 HA 分子使颗粒之间产生巨大的空间位阻斥力及静电斥力<sup>[29]</sup>,因而不利于颗粒在第一极小势能处发生凝聚。但随着溶液 IS 的增加(图 2c 与图 3c),两种纳米颗粒体系的  $\psi_{\min 2}$  值均逐渐增大,因而凝聚在第二极小势能处的颗粒增多,理论预测纳米颗粒的稳定性逐渐减弱。当溶液中无 HA 时,随着 pH 的升高,两种纳米颗粒体系的势垒均逐渐增大, $\psi_{\min 2}$  值均逐渐减小(图 2d 与图 3d),因而凝聚在第一极小势能和第二极小势能处的颗粒减小,颗粒的稳定性增强。当溶液中存在 HA 时,pH

对体系的 XDLVO 势能曲线几乎不产生影响,其势垒与  $\psi_{\min 2}$  值几乎相同(图 2e 与图 3e),因而 HA 存在时,理论预测 pH 对两种纳米颗粒的稳定性几乎不产生影响。相同水化学条件下,由于 Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 表面所带电荷(Zeta 电位)、粒径等不同,颗粒间的相互作用势能亦不同,由图 2 与图 3 的势能曲线可知,体系的势垒及  $\psi_{\min 2}$  值均有所差异。因此,理论预测相同条件下两种纳米颗粒的稳定性存在差异。

## 2.3 纳米颗粒的稳定性

### 2.3.1 HA 对纳米颗粒稳定性的影响

HA 对 Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 吸光度随时间变化的影响如图 4 所示。对 Nano-CeO<sub>2</sub>, 在两种 IS(1、

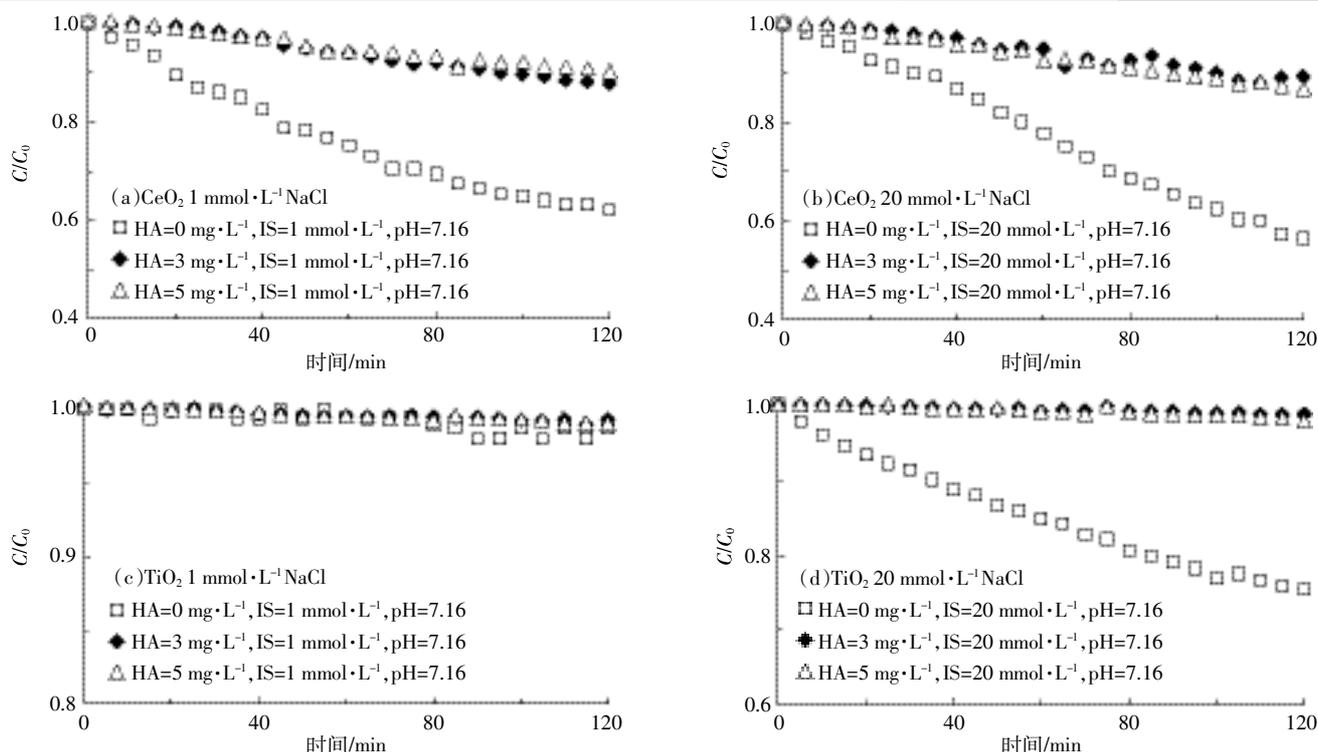


图4 HA对Nano-CeO<sub>2</sub>与Nano-TiO<sub>2</sub>悬浮液吸光度随时间变化的影响

Figure 4 Impact of HA on absorbance of Nano-CeO<sub>2</sub> and Nano-TiO<sub>2</sub> suspensions over time

20 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl) 且无 HA 时, Nano-CeO<sub>2</sub> 的稳定性均较差, 在凝聚反应 2 h 后,  $C/C_0$  值随时间不断下降, 最终分别降为 0.7 与 0.57, 且颗粒凝聚后粒径较大。随着 HA 的加入 (3、5 mg·L<sup>-1</sup>), Nano-CeO<sub>2</sub> 吸光度随时间的下降速率变缓, 在凝聚反应 2 h 后, 吸光度均在初始吸光度值的 86% 以上, 颗粒凝聚后粒径相对无 HA 时明显减小, Nano-CeO<sub>2</sub> 的稳定性明显提高。实验结果与 XDLVO 理论的预测结果一致。当溶液中无 HA 时, Nano-CeO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位较小, 颗粒间静电斥力较弱, 大量的 Nano-CeO<sub>2</sub> 易于相互碰撞而凝聚在第一极小势能与第二极小势能处, 使纳米颗粒凝聚后粒径变大, 悬液稳定性降低; 当溶液中存在 HA 时, 吸附在 Nano-CeO<sub>2</sub> 表面的 HA 分子使 Nano-CeO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位 (绝对值) 增大, 纳米颗粒之间产生巨大的空间位阻斥力及静电斥力, 此时这两种斥力占据主导作用, 不利于纳米颗粒碰撞发生凝聚, 颗粒易于分散, 因而颗粒凝聚后粒径减小, 纳米颗粒稳定性随之增加。与本研究结果类似, Quik 等<sup>[36]</sup>发现有机质浓度增大, 吸附到纳米颗粒表面的 HA 产生空间位阻效应使纳米二氧化铈颗粒在藻类培养基中的稳定性提高。此外, Jiang 等<sup>[18]</sup>发现有机质能显著提高氧化锌纳米颗粒 (ZnO NPs) 在水体中的稳定性。

与 Nano-CeO<sub>2</sub> 不同, 当 IS 为 1 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 时, HA 浓度的增加对 Nano-TiO<sub>2</sub> 稳定性影响较小, 2 h 后 3 种 HA 浓度下吸光度均仅下降了 2% 左右, 颗粒凝聚后粒径均为 84 nm 左右; 而 IS 为 20 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 时, 当本体溶液中无 HA 时, 2 h 后悬浮液的吸光度为初始吸光度值的 75% 左右, 颗粒凝聚后粒径为 142 nm, 表明此时 Nano-TiO<sub>2</sub> 的稳定性较差。但随着 HA 的加入 (3、5 mg·L<sup>-1</sup>), Nano-TiO<sub>2</sub> 的吸光度在 2 h 内基本保持稳定 (仅降低了 3% 左右), 颗粒凝聚后粒径为 91 nm 左右, 相对无 HA 条件下的值明显减小, 表明 HA 的加入使 Nano-TiO<sub>2</sub> 稳定性显著增强。实验结果与 XDLVO 理论预测结果非常吻合。当 IS 为 1 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 时, 不论溶液中是否存在 HA, Nano-TiO<sub>2</sub> 颗粒的 Zeta 电位均较大, 颗粒间的静电斥力均较强且占主导作用, 纳米颗粒均不易发生凝聚, Nano-TiO<sub>2</sub> 悬浮液均很稳定; 而当 IS 为 20 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl 时, Nano-TiO<sub>2</sub> 稳定性增强的机制与上述 HA 对 Nano-CeO<sub>2</sub> 影响的机制一致。与本研究结果类似, Chen 等<sup>[30]</sup>发现当 pH=5.7 时, 随 HA 浓度升高, 纳米二氧化钛的稳定性提高。

以 HA 为主要组分的有机物广泛存在于天然水体中, 其浓度范围为 0~20 mg·L<sup>-1</sup><sup>[31-32]</sup>。从实验结果可

知,HA对纳米颗粒在水体中的稳定性影响较大,进而影响其在水体中迁移行为与生态效应。因此,深入探讨HA对纳米颗粒在水环境中稳定性的影响具有重要的环境学意义。

### 2.3.2 IS对纳米颗粒稳定性的影响

IS对Nano-CeO<sub>2</sub>与Nano-TiO<sub>2</sub>吸光度随时间变化的影响如图5所示。在本体溶液中无HA的条件下,当IS从1 mmol·L<sup>-1</sup>增至20 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl,凝聚反应2 h后,Nano-CeO<sub>2</sub>的C/C<sub>0</sub>值分别为0.62与0.56,Nano-TiO<sub>2</sub>分别为0.98与0.75,且纳米颗粒的凝聚粒径也随之增大,表明随着IS的增加,纳米颗粒的稳定性降低。实验结果与XDLVO理论预测结果一致。随着IS的增加,纳米颗粒的双电子层被压缩,Zeta电位降低,颗粒间静电斥力减弱,体系的势垒降低,Nano-CeO<sub>2</sub>的势垒由7.60 KT降为0.76 KT,Nano-TiO<sub>2</sub>由38.55 KT降为7.11 KT,颗粒更易相互碰撞而凝聚在第一极小势能处,因而颗粒凝聚粒径增大,稳定性降低。与此结果类似,Keller等<sup>[39]</sup>发现自然水体中IS由10 mmol·L<sup>-1</sup>增至200 mmol·L<sup>-1</sup>时,Nano-CeO<sub>2</sub>的稳定性降低。Wang等<sup>[40]</sup>在研究Nano-TiO<sub>2</sub>在饱和介质中运移时发现,当IS由1 mmol·L<sup>-1</sup>增至100 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl时,Nano-TiO<sub>2</sub>的稳定性逐渐下降。溶

液无HA时,与XDLVO理论预测一致,相对Nano-CeO<sub>2</sub>而言,Nano-TiO<sub>2</sub>更为稳定。造成这种差异的主要原因是两种纳米颗粒的性质不同,纳米颗粒的表面所带电荷(Zeta电位)及粒径均有所不同,颗粒间的相互作用力不同,因而体系的势垒及第二极小势能值均有所差异,颗粒发生凝聚的程度不同,导致稳定性也有所差异。

在本体溶液存在HA的条件下(5 mg·L<sup>-1</sup>),IS由1、20 mmol·L<sup>-1</sup>增至50 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl时,凝聚反应2 h后,Nano-CeO<sub>2</sub>的C/C<sub>0</sub>值分别为0.90、0.88与0.84,Nano-TiO<sub>2</sub>的C/C<sub>0</sub>值分别为0.99、0.98与0.93,稳定性虽逐渐降低但变幅较小,纳米颗粒凝聚后粒径也随IS的增大而小幅增加,可见HA的存在可减弱IS对纳米颗粒稳定性的影响。这主要是因为吸附在纳米颗粒表面的HA使颗粒间产生巨大的空间位阻斥力及静电斥力,从而提高了其稳定性<sup>[33]</sup>。与此类似,Li等<sup>[29]</sup>发现HA浓度为10 mg·L<sup>-1</sup>时,在高IS条件下(500 mmol·L<sup>-1</sup> KCl),Nano-CeO<sub>2</sub>未发生凝聚现象。Illés等<sup>[41]</sup>在研究HA对Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒在水体中的凝聚的影响时,同样发现溶液中存在HA时,在100 mmol·L<sup>-1</sup> NaCl条件下,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒未发生凝聚现象。

天然水体中普遍存在着各种电解质,其中Na<sup>+</sup>的

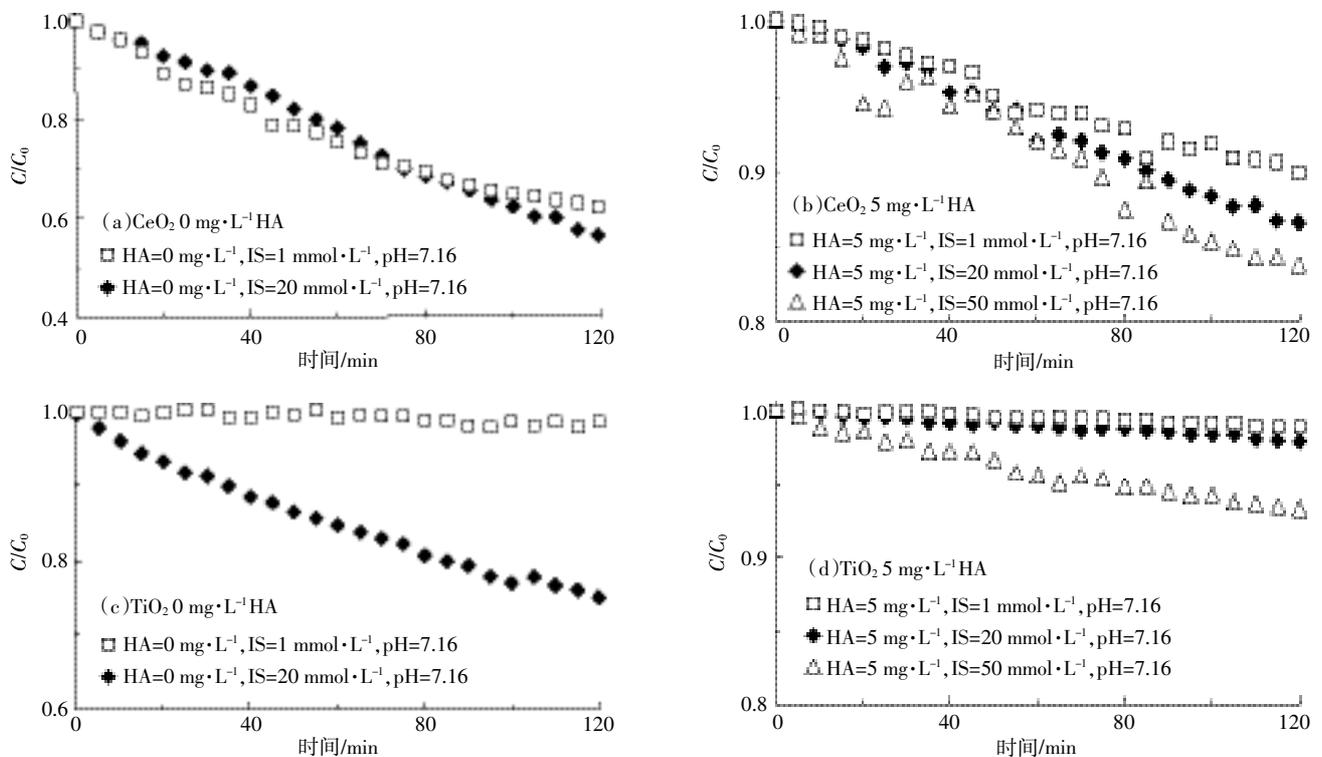


图5 IS对Nano-CeO<sub>2</sub>与Nano-TiO<sub>2</sub>悬浮液吸光度随时间变化的影响

Figure 5 Impact of IS on absorbance of Nano-CeO<sub>2</sub> and Nano-TiO<sub>2</sub> suspensions over time

含量为  $0.7\sim 25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [44], 由实验结果可知, 随着 IS 增大, 纳米颗粒稳定性降低, 但 HA 的存在减弱了 IS 的影响。因此, 探讨纳米材料在天然水体中的稳定性, 需综合考虑多种因素的协同作用。

### 2.3.3 pH 对纳米颗粒稳定性的影响

pH 对 Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 吸光度随时间变化的影响如图 6 所示。当本体溶液无 HA 时, 随着 pH 的升高, 两种纳米颗粒的稳定性均逐渐增强。当 pH 从 6.01 增至 10.02 时, 凝聚反应 2 h 后, Nano-CeO<sub>2</sub> 的  $C/C_0$  值由 0.56 增至 0.66, Nano-TiO<sub>2</sub> 由 0.66 增至 0.78, 且纳米颗粒的凝聚粒径也随之减小。实验结果与 XDLVO 理论的预测结果一致。随着 pH 的增加, 纳米颗粒的 Zeta 电位逐渐增大, 颗粒之间的静电斥力增加, 体系的势垒增大, 凝聚在第一极小势能处的颗粒减少, 且值随着 pH 的增加而逐渐减小, 凝聚在第二极小势能处的颗粒减少, 因而颗粒凝聚后粒径减小, 稳定性增强。Godinez 等 [42] 在研究 pH、流速与表面活性剂对 Nano-TiO<sub>2</sub> 在饱和多孔介质中运移的影响时, 同样发现 pH 升高 (由 7 增至 9), Nano-TiO<sub>2</sub> 的稳定性下降。当本体溶液存在 HA 时, 在 4 种 pH 条件下, Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 均很稳定, 且 pH 变化对两种纳米颗粒的稳定性几乎不产生影响。在凝聚反应

2 h 后, 不同 pH 条件下 Nano-CeO<sub>2</sub> 的  $C/C_0$  值均在 0.89 左右, Nano-TiO<sub>2</sub> 的  $C/C_0$  值均在 0.98 左右, 且两种纳米颗粒的粒径变幅较小。随着 pH 的增加, Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 的 Zeta 电位均较大且小幅增加, 吸附 HA 的纳米颗粒之间巨大的空间位阻斥力及静电斥力占据主导作用, 纳米颗粒不易发生凝聚。在实验 pH 范围内, 两种纳米颗粒均较稳定, 且 pH 对其稳定性几乎不产生影响, 与 XDLVO 理论的结果非常吻合。

天然水体的 pH 值一般在 6~9 之间 [43], 实验结果表明, 随着水体 pH 增大 (6.01~10.02), 纳米颗粒的稳定性增强, 但有 HA 存在时, pH 变化对纳米颗粒的稳定性影响不大。因此, 当天然水体中存在一定量 HA 时, 水体 pH 的扰动对纳米颗粒的稳定性影响可能不大。

## 3 结论

(1) HA 能显著增强 Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 在水体中的稳定性。随着 HA 浓度的增加, 两种纳米颗粒的 Zeta 电位 (绝对值) 均逐渐增大, 吸光度下降速率变缓, 凝聚后颗粒粒径逐渐减小。

(2) 随着 IS 的增加, Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 在

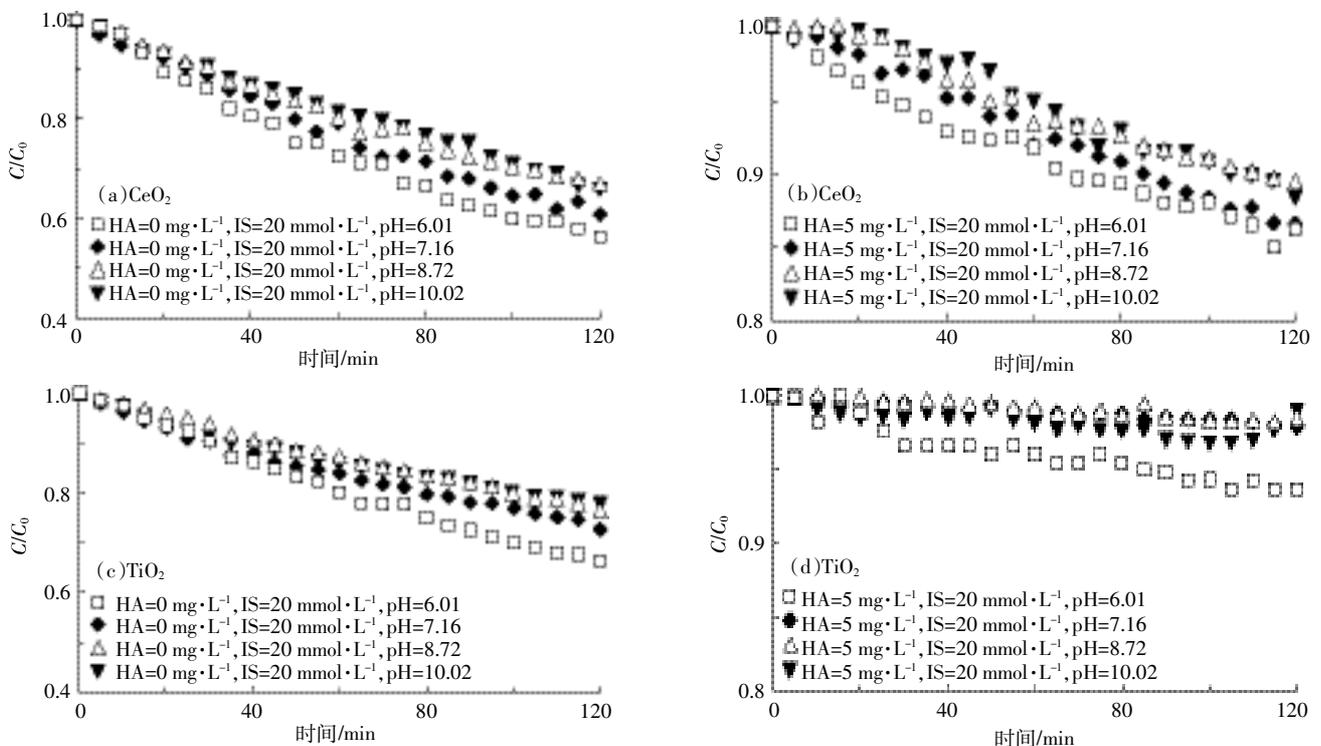


图 6 pH 对 Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 悬浮液吸光度随时间变化的影响

Figure 6 Impact of pH on absorbance of Nano-CeO<sub>2</sub> and Nano-TiO<sub>2</sub> suspensions over time

水体中的稳定性降低,其 Zeta 电位(绝对值)均逐渐减小,吸光度下降速率增大,颗粒凝聚后粒径逐渐增大。但 HA 的存在会明显减弱 IS 对纳米颗粒稳定性的影响。

(3)随着 pH 的增加,Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 在水体中的稳定性增强,Zeta 电位(绝对值)逐渐增大,吸光度下降速率变缓,凝聚后颗粒粒径逐渐减小,但在 HA 存在的条件下,pH 对 Nano-CeO<sub>2</sub> 与 Nano-TiO<sub>2</sub> 在水体中的稳定性几乎不产生影响。

(4)实验数据与 XDLVO 理论的预测结果非常吻合,表明运用 XDLVO 理论预测纳米颗粒在水体中的稳定性是可靠的。

#### 参考文献:

- [1] Imagawa H, Suda A, Yamamura K, et al. Monodisperse CeO<sub>2</sub> nanoparticles and their oxygen storage and release properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 1740-1745.
- [2] Feng X D, Her Y S, Linda W, et al. CeO<sub>2</sub> particles for chemical mechanical planarization[J]. *Materials Research Society*, 2003, 767: 173-183.
- [3] Pati R K, Lee I C, Chu D, et al. Nanosized ceria based water-gas shift (WGS) catalyst for fuel cell applications[J]. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 2004, 49(2): 953-954.
- [4] Izu N, Shin W, Murayama N, et al. Resistive oxygen gas sensors based on CeO<sub>2</sub> fine powder prepared using mist pyrolysis[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, 87(1): 95-98.
- [5] List of manufactured nanomaterials and list of endpoints for phase one of the OECD testing programme[R]. *Org Econ Coop Dev*. 2008: 1-13.
- [6] Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(7): 2891-2959.
- [7] Guzman K A D, Finnegan M P, Banfield J F. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24): 7688-7693.
- [8] Möller P, Morteani G, Dulski P. Anomalous gadolinium, cerium, and yttrium contents in the adige and isarco river waters and in the water of their tributaries(Provinces Trento and Bolzano/Bozen, NE Italy)[J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2003, 31(3): 225-239.
- [9] López-Moreno M L, Rosa G D L, Hernandez-Viezcas J A, et al. Evidence of the differential biotransformation and genotoxicity of ZnO and CeO<sub>2</sub> nanoparticles on soybean (*Glycine max*) plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7315-7320.
- [10] Auffan M, Rose J, Orsiere T, et al. CeO<sub>2</sub> nanoparticles induce DNA damage towards human dermal fibroblasts in vitro[J]. *Nanotoxicology*, 2009, 3(2): 161-171.
- [11] Oberdörster G, Ferin J, Gelein R, et al. Role of the alveolar macrophage in lung injury: Studies with ultrafine particles[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1992, 97: 193-199.
- [12] Nowack B, Bucheli T D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(1): 5-22.
- [13] Hu J D, Zevi Y, Kou X M, et al. Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 366(1-3): 74-79.
- [14] 方华,沈冰冰,荆洁,等.水中 C<sub>60</sub> 纳米颗粒的稳定性研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(4): 1337-1342.  
FANG Hua, SHEN Bing-bing, JING Jie, et al. Stability of C<sub>60</sub> nanoparticles in aquatic systems[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(4): 1337-1342.
- [15] Solovitch N, Labille J, Rose J, et al. Concurrent aggregation and deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a sandy porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(13): 4897-4902.
- [16] Petosa A R, Jaisi D P, Quevedo I R, et al. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physico-chemical interactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17): 6532-6549.
- [17] Behrens S H, Christl D I, Emmerzael R, et al. Charging and aggregation properties of carboxyl latex particles: Experiments versus DLVO theory[J]. *Langmuir*, 2000, 16(6): 2566-2575.
- [18] Jiang X J, Tong M P, Kim H. Influence of natural organic matter on the transport and deposition of zinc oxide nanoparticles in saturated porous media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 386(1): 34-43.
- [19] Wang D J, Bradford S A, Harvey R W, et al. Humic acid facilitates the transport of ARS-labeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxide-coated sand[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2738-2745.
- [20] Hogg R, Healy T W, Ferstenau D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1966, 62: 1638-1651.
- [21] Chen K L, Elimelech M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene(C<sub>60</sub>) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309(1): 126-134.
- [22] Bergendahl J, Grasso D. Prediction of colloid detachment in a model porous media: Thermodynamics[J]. *Aiche Journal*, 1999, 45(3): 475-484.
- [23] Hu J D, Zevi Y, Kou X M, et al. Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3477-3489.
- [24] Karimian H, Babaluo A A. Halos mechanism in stabilizing of colloidal suspensions: Nanoparticle weight fraction and pH effects[J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2007, 27(1): 19-25.
- [25] Zhang Y, Chen Y S, Westerhoff P, et al. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles[J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4249-4257.
- [26] Israelachvili J N. *Intermolecular and surface forces*[M]. San Diego: Academic Press, 1991.
- [27] Fritz G, Schadler V, Willenbacher N, et al. Electrosteric stabilization of

- colloidal dispersions[J]. *Langmuir*, 2002, 18(16):6381–6390.
- [28] Phenrat T, Saleh N, Sirk K, et al. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10(5):795–814.
- [29] Li K, Chen Y. Effect of natural organic matter on the aggregation kinetics of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in KCl and CaCl<sub>2</sub> solutions: Measurements and modeling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209–210:264–270.
- [30] Chen G X, Liu X Y, Su C M. Distinct effects of humic acid on transport and retention of TiO<sub>2</sub> rutile nanoparticles in saturated sand columns[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13):7142–7150.
- [31] Hong S, Elimelech M. Chemical and physical aspects of natural organic matter(NOM) fouling of nanofiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 132(2):159–181.
- [32] Bwenedetti M F, Van Riemsdijk W H, Koopal L K. Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(6):1805–1813.
- [33] Jones E H, Su C. Fate and transport of elemental copper(Cu<sup>0</sup>) nanoparticles through saturated porous media in the presence of organic materials[J]. *Water Research*, 2012, 46(7):2445–2456.
- [34] Franchi A, O'Melia C R. Effects of natural organic matter and solution chemistry on deposition and reentrainment of colloids in porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(6):1122–1129.
- [35] Hunter R J. Foundations of colloid science[M]. New York: Oxford University Press, 1987.
- [36] Quik J T K, Lynch I, Hoecke K V, et al. Effect of natural organic matter on cerium dioxide nanoparticles settling in model fresh water[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(6):711–715.
- [37] Tipping E. Cation binding by humic substances[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [38] Saleh N, Kim H J, Phenrat T, et al. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe<sup>0</sup> nanoparticles in water saturated sand columns[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9):3349–3355.
- [39] Keller A A, Wang H T, Zhou D X, et al. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(6):1962–1967.
- [40] Wang Y, Gao B, Morales V L. Transport of titanium dioxide nanoparticles in saturated porous media under various solution chemistry conditions[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14:1095.
- [41] Illés E, Tombácz E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295(1):115–123.
- [42] Godínez I G, Darnault C J G. Aggregation and transport of nano-TiO<sub>2</sub> in saturated porous media: Effects of pH, surfactants and flow velocity[J]. *Water Research*, 2011, 45(2):839–851.
- [43] 刘 琦. 环境化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.  
LIU Qi. Environmental chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.