刘龙飞,刘艳丽,李成亮,等.不同碳基材料对银纳米颗粒的去除效果[J].农业环境科学学报,2018,37(9):1986-1993. LIU Long-fei, LIU Yan-li, LI Cheng-liang, et al. Removal capacity of silver nanoparticles by different carbon-based materials[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(9): 1986-1993.

不同碳基材料对银纳米颗粒的去除效果

刘龙飞,刘艳丽,李成亮*,李德云,曲兆鸣

(山东农业大学资源与环境学院, 土肥资源高效利用国家工程实验室, 山东 泰安 271018)

摘 要:本研究合成了稳定分散的纳米银(Ag NPs)颗粒,并采用批量试验法研究了水稻壳生物炭(BC)、多壁碳纳米管(CNTs)和石 墨烯(GP)3种碳基材料对Ag NPs的吸附特性以及环境因素(离子强度、离子种类和电解质 pH)对Ag NPs吸附的影响。结果表明:Ag NPs在碳基材料上的吸附过程符合准二级动力学模型,吸附速率受内扩散和其他过程共同控制,并且在240 min内均能达到吸 附平衡;与Freundlich模型相比,Langmuir模型能够更好地拟合Ag NPs在碳基材料上的等温吸附过程,并且Ag NPs在BC、CNTs和 GP上的吸附量依次增大,分别达到了 69.15、87.78、121.21 mg·g⁻¹;在试验离子强度(20~100 mmol·L⁻¹)下,改变 Na⁺强度对碳基材料 吸附 Ag NPs的能力没有显著改变,但Ca²⁺强度的升高却抑制了 GP 对 Ag NPs的吸附,Ag NPs在碳基材料上的吸附量随着电解质 pH 的升高而降低;BC 通过络合作用、离子交换作用、沉淀作用和静电作用吸附 Ag NPs,CNTs和GP 主要利用静电作用和范德华力固定 溶液中的 Ag NPs。这些结果有助于了解 Ag NPs在碳基材料上的吸附行为,并可为更好地评价和管理 Ag NPs在环境中的风险提供依据。

关键词:碳基材料;纳米银颗粒;去除;吸附机理

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)09-1986-08 doi:10.11654/jaes.2017-1679

Removal capacity of silver nanoparticles by different carbon-based materials

LIU Long-fei, LIU Yan-li, LI Cheng-liang*, LI De-yun, QU Zhao-ming

(National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer, College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: In the present study, silver nanoparticles (Ag NPs) with good stability were synthesized, and we investigated their adsorption characteristics of biochar (BC), multi-walled carbon nanotubes (CNTs), and graphene (GP). The effects of environmental factors (ionic strength, ionic species, and solution pH) on the Ag NPs adsorption were also researched. The results showed that the pseudo-second order model better simulated the Ag NPs diffusion process. The Ag NPs adsorption rate was controlled by internal diffusion and other processes, and the adsorption equilibrium was reached within 240 min. The Langmuir model better reflected the isotherms of Ag NPs on carbon-based materials than the Freundlich model, and the Ag NPs adsorption capacities of BC, CNTs, and GP were 69.15, 87.78 mg·g⁻¹, and 121.21 mg·g⁻¹, respectively. The Ag NPs adsorption amount was not affected significantly by the increasing strength of Na⁺, while increasing Ca²⁺ strength had a completely opposite result. The pH value of the electrolyte solution had a strong influence on Ag NPs adsorption. Acidic conditions promoted the adsorption of Ag NPs, and alkaline conditions obviously inhibited the process. BC adsorbed Ag NPs by complexation, ion exchange, precipitation, and electrostatic interaction, while CNTs and GP fixed the Ag NPs mainly through electrostatic interaction and Van der Waals forces. These results would be beneficial for an environmental risk assessment of Ag NPs.

Keywords: carbon-based materials; silver nanoparticles; removal; sorption mechanisms

收稿日期:2017-12-05 录用日期:2018-04-09

作者简介:刘龙飞(1992—),男,山东聊城人,硕士研究生,主要研究纳米材料的应用。E-mail:Ifflyy@yeah.net

^{*}通信作者:李成亮 E-mail:chengliang_li11@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(21377074)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (21377074)

2018年9月 刘龙飞,等:不同碳基材料对银纳米颗粒的去除效果

银纳米(Ag NPs)颗粒由于其特殊的粒子尺寸(< 100 nm),而呈现出与宏观物体和单个原子不同的特 异性^[1-2]。得益于其独特的光学、催化和抗菌性能,Ag NPs已经广泛应用在日常生活和工业生产等多个领 域[3-5]。据报道,目前市场上常见的1000多种纳米技 术产品中,使用或添加纳米银的产品大约占五分之 一⁶⁶。然而 Ag NPs 的广泛应用在给人类带来利益和 便利的同时,大量的Ag NPs颗粒和Ag+通过多种途径 被排放到环境中四,随之带来的生物和环境效应也引 起人们的高度重视。Impellitteri等^{I8]}发现Ag NPs 排放 到水中后会使其中的有益菌失衡,危害湖泊和河流等 淡水系统中水生生物的生存。在水环境中,金属纳米 颗粒可以进入鱼类体内,并直接进入到食物链中¹⁹¹。 另外,环境因素的易变性会影响Ag NPs 形态的变化。 有研究发现,溶液中的离子强度和pH值会影响Ag NPs 在溶液中的稳定性:高离子强度(100 mmol·L⁻¹) 或者酸性(pH值为3)条件下,Ag NPs颗粒会发生团 聚[10-12]。

考虑到在水环境中对污染物的去除能力、对外界 能量的需求以及环境友好等诸多因素,吸附技术被认 为是最适合除去污染物的方法之一[13]。杜欢等[14]研究 了Ag NPs在4种不同土壤上的吸附行为,发现Ca²⁺能够 促进土壤对Ag NPs的吸附,但是试验土壤对Ag NPs的 吸附容量非常低,仅有0.08~0.16 mg·g⁻¹,不能实现大量 吸附Ag NPs的目的。生物炭(BC)、多壁碳纳米管 (CNTs)和石墨烯(GP)作为几种比较常见的碳基材料, 因为其具有巨大的比表面积、疏水性和优异的可负载性, 被广泛用来吸附环境中的污染物[15-16],而且吸附能力远 高于其他传统吸附剂^[17]。随着技术的进步和设备的改 善,BC、CNTs和GP的生产和应用越来越广泛。本研究 使用这3种碳基材料作为吸附剂,探究Ag NPs在BC、 CNTs和GP上的吸附行为和吸附容量,同时考察了不同 环境因素(离子强度、离子种类、电解质pH)对吸附行 为的影响,为今后去除不同理化性质的水环境中的Ag NPs颗粒提供理论支撑,同时也为评价Ag NPs在水环 境中的毒害行为以及去除手段提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试生物炭以水稻壳为原材料,采用山东农业大学研制的大型炭化炉进行烧制,在缺氧状态下缓慢升 温至400℃,并保持3.0h。烧制好的生物炭研磨后过 60目筛网后保存。多壁碳纳米管和石墨烯分别购买 自深圳市纳米港有限公司和中国科学院成都有机化 学有限公司。公司提供的测试报告显示,CNTs的外 径为20~40 nm,长度为5~15 μm;GP的厚度在1~3 nm,长度大于50 μm,GP片层少于3层。其他试验所 用试剂纯度均为分析纯。

Ag NPs溶液是参考已有文献并加以优化进行合成的^[18]。将 0.787 4 g AgNO₃溶解到 200 mL去离子水中,然后加入 0.501 2 g 羧甲基纤维素钠(CMC)后冰浴 1.0 h,随后将混合溶液加热到 90℃。将 20 mL含有 0.500 6 g 的 NaBH₄溶液逐滴加入到上述混合溶液中,90℃下保持 4.0 h,然后冷却至室温即可得到 Ag NPs 的储备溶胶。整个合成过程在氩气保护和遮光条件下进行。使用原子吸收分光光度计测定合成的Ag NPs浓度,吸附试验时使用去离子水将 Ag NPs稀释到设定浓度即可。

1.2 试验仪器

Quantachrome NOVA 4000e高速比表面积测试仪 BET 法测定 3 种碳基材料的比表面积(SSA)。Malvern Zetasizer Nano ZS90 纳米粒径电位分析仪测定 Ag NPs 的水动力学直径和碳基材料的Zeta电位。Elementar Vario EL cube 元素分析仪用于测定碳基材料 的元素含量。Nabertherm L15/12马弗炉用于碳基材 料灰分的测定。HITACHI SU8010场发射扫描电子显 微镜测定合成的 Ag NPs 的形貌。岛津AA-7000型原 子吸收分光光度计测定平衡体系中的 Ag浓度。

1.3 批处理试验

Ag NPs溶液在碳基材料上的吸附动力学试验和 等温吸附试验都是通过批处理手段进行的,并且每个 处理设置了3个重复试验。

吸附动力学试验:准确称取 0.10 g吸附剂,分别 放入 50 mL聚丙烯离心管中,加入 25 mL 500 mg·L⁻¹ 的 Ag NPs 溶液(电解质为 10 mmol·L⁻¹的 NaNO₃, pH 值为 6.5±0.1)后,立刻放入恒温振荡机(25 °C, 150 r· min⁻¹)中振荡进行吸附动力学试验,整个过程在遮光 条件下进行。分别在 30、60、120、240、480、720、 1440、2880、4320 min取出一组处理,然后 10 000 g 离 心 10 min,取上清液至 10 mL试管中,加入 30% 的硝 酸溶液硝化处理 24 h,补充体积至 10 mL后使用原子 吸收分光光度计测定 Ag离子浓度。

等温吸附试验:准确称取 0.10 g吸附剂,分别放 入 50 mL聚丙烯离心管中,加入 25 mL浓度为 10~500 mg·L⁻¹的 Ag NPs溶液(电解质为 10 mmol·L⁻¹的 NaNO₃, pH 值为 6.5±0.1)后,立刻放入恒温振荡机(25 ℃, 150 r·min⁻¹) 中振荡 48 h, 然后 10 000 g 离心 10 min, 取上清液至 10 mL试管中, 加入 30% 的硝酸溶液硝化 处理 24 h, 补充体积至 10 mL后使用原子吸收分光光 度计测定 Ag离子浓度。空白对照处理组只加 Ag NPs 溶液, 其他操作同上。

1.4 环境因素对Ag NPs 吸附的影响

利用单点吸附试验考察了离子强度、离子种类和 电解质 pH 对 Ag NPs 的吸附影响。选取 50 mg·L⁻¹的 Ag NPs 溶液作为初始浓度,离子强度和离子种类的 试验中,NaNO₃溶液和Ca(NO₃)₂溶液的离子强度设置 为 20、40、60、80、100 mmol·L⁻¹,电解质 pH 试验中 pH 设置为 4、5、6、7、8、9、10。每个处理均设置 3 个重复 试验。

1.5 数据分析

准

试验所得数据经过 Office 2007 处理后使用 SAS 8.0 软件进行差异显著性检验(P<0.05),并使用 Origin 8.6 软件整理并对结果进行经典模型拟合。

Ag NPs 在碳基材料上的动力学试验结果使用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行拟合:

准一级动力学模型:
$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$
 (1)

二级动力学模型:
$$q_i = \frac{t}{\frac{t}{k_2 q_i^2} + \frac{t}{q_i}}$$
 (2)

内扩散模型:
$$q_t = K_i t^{1/2} + L$$
 (3)

式中: q_e 和 q_i 分别是吸附平衡时和在时间t时碳基材料的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; k_i 是准一级动力学模型的吸附速率

农业环境科学学报 第37卷第9期 常数,g·mg⁻¹·min⁻¹;k₂是准二级动力学模型的吸附速

率常数,g·mg⁻¹·min⁻¹;K是总扩散常数,mg·g⁻¹·min^{-1/2};L是内扩散模型拟合线与纵轴的截距,mg·g⁻¹。

Ag NPs 在碳基材料上的吸附等温曲线分别用 Langmuir 模型和 Freundlich模型进行拟合:

Langmuir模型:
$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$
 (4)

Freundlich 模型:
$$q_e = k_F C_e^{\overline{n}}$$
 (5)

式中: q_m 是Ag NPs 在吸附上的饱和吸附量, mg·g⁻¹; q_e 是吸附剂吸附Ag NPs 的平衡吸附量, mg·g⁻¹; C_e 是Ag NPs 的平衡浓度, mg·L⁻¹; k_L 是 Langmuir 模型的吸附平 衡常数, L·mg⁻¹; k_F 是 Freundlich 模型的吸附平衡常 数, mg^(1-1/n)·L^{1/n}·g⁻¹; n 值反映吸附作用强度。

2 结果与讨论

2.1 碳基材料和 Ag NPs 的基本理化性质

3种碳基材料的部分理化性质如表1所示。GP 的SSA最大,是CNTs的3倍多,BC的SSA次之,表明 了在一定程度上GP的吸附潜力最大。BC的灰分含 量要远高于CNTs和GP,这主要是水稻在生长发育时 期吸收并积累了大量的矿质营养元素(K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 等)造成的。通过分析3种碳基材料的元素含量,我 们发现GP、CNTs和BC的(O+N)/C原子比依次升高, 说明GP的极性最弱,疏水性最强,CNTs次之,BC的 极性最强,疏水性最弱¹⁹。

3种碳基材料的扫描电镜测试图像见图1。通过

Table 1 Some physic-chemical properties of three kinds of carbon-based materials							
吸附剂	$\mathrm{SSA}_{BET}/m^2\boldsymbol{\cdot} \mathbf{g}^{-1}$	$\mathrm{SSA}_{BJH}/\mathrm{m}^2\boldsymbol{\cdot}\mathrm{g}^{-1}$	灰分/% —	元素分析/%			
				С	Н	0	Ν
生物炭	188.35±4.92	62.38±2.24	28.54±1.77	53.71	1.34	44.52	0.43
碳纳米管	114.10±2.61	44.79±3.95	1.86±0.08	93.27	0.35	6.18	0.19
石墨烯	345.27±3.16	142.33±6.43	1.37±0.03	93.75	0.35	5.40	0.39

表13种碳基材料的部分理化性质

6.1

注:	碳基材料的SSA	利用BET方法(微f	1.和中孔分析)和	IBJH方法(大孔	和中孔分析)测得	导,分别记作SSA _{BET}	和SSA _{BJH} ;灰分含	量是将碳基材料在
950 ℃加	热5.0h后测得;	C、H、N元素含量使	用元素分析仪测	得,0元素的含量	畫通过(1-C-H-N) 计算得到。		



图 1 碳基材料的扫描电镜图 Figure 1 The SEM of carbon based materials

图像可以看出水稻壳已经碳质化,转化成了BC,CNTs 呈现出相互缠绕的形态,管身较直,而GP是单层的片 状结构,并且有一定的褶皱,这些特征均有利于Ag NPs的吸附。通过对Ag NPs颗粒的扫描电镜测试(图 2A),发现Ag NPs的粒径符合正态分布(图2B),超过 90%的Ag NPs颗粒的粒径在13.5~28.5 nm之间,有少 数的Ag NPs颗粒比较大,是因为部分Ag NPs颗粒发 生了团聚。动态光散射结果显示Ag NPs颗粒的水动 力学直径为145.4 nm(图2C),显著大于扫描电子显 微镜(SEM)的测试结果,这是由于动态光散射测定的 结果不仅包含Ag NPs颗粒的直径,还有CMC包被层 和结合水分子的厚度^[12]。合成的Ag NPs的零电位点 在 pH 7~8之间(图3),因此在进行等温吸附过程中, Ag NPs颗粒表面带正电荷。



图 2 合成的 Ag NPs 扫描电镜图(×100 000 倍) 及粒径分布 Figure 2 The SEM of synthetic Ag NPs(×100 000 times) and size distribution





图 3 碳基材料和 Ag NPs 在不同 pH 介质中的 Zeta 电位 Figure 3 The zeta potentials of carbon-based materials and Ag NPs at different pH mediums

2.2 吸附动力学特征

吸附动力学试验对于吸附研究具有重要意义,因 为它可以预测 Ag NPs 在水环境中吸附到碳基材料表 面上的速率和达到吸附平衡的反应时间,为理解吸附 反应机理提供有价值的依据。图4展示了Ag NPs在 BC、CNTs和GP上的吸附动力学结果,尽管Ag NPs的 吸附过程均经历一个快速吸附、吸附减缓和吸附平衡 的过程,但是GP达到吸附平衡需要的时间最少,其次 是CNTs, BC达到吸附平衡所需时间最多。此外,利 用准一级动力学模型、准二级动力学模型和内扩散模 型对动力学结果进行拟合,相关参数如表2所示。通 过比较准一级和准二级动力学模型的调整后的相 关系数(r_{adi}),发现准二级动力学模型能够更好地拟合 Ag NPs在BC、CNTs和GP上的吸附过程。如图4A所 示,在0~60 min内是一个非常快速的吸附行为,这个 阶段已经完成了4/5的吸附过程,主要归因于反应刚 开始进行时,碳基材料表面具有大量"空闲"的吸附 位点,可以快速吸附溶液中的Ag NPs。随后Ag NPs 的吸附速率减缓,最终在240 min达到吸附平衡。出 现这种现象是由于经过前期的吸附,多数碳基材料表 面的吸附位点被 Ag NPs 占据,碳基材料剩余的吸附 位点减少,导致单位时间内吸附到碳基材料表面的 Ag NPs 数量减少,即吸附速率降低^[20]。

从图 4B 中可以明显看出 Ag NPs 的吸附拟合过 程可以分成两个区域:0~15.49 min^{1/2}的弯曲部分(表 面吸附过程)和21.91~65.73 min^{1/2}的直线部分(内扩 散过程),并且在3种材料上的直线部分都没有经过 原点。这表明了 Ag NPs 在碳基材料上的吸附速率受



图4 Ag NPs 在不同碳基材料上的准一级与准二级动力学模型和内扩散模型拟合结果

Figure 4 The sorption kinetics of Ag NPs on different carbon-based materials

表2 准一级动力学、准二级动力学模型和内扩散模型的参数

Table 2 Simulated parameters of pseudo-first-order model and pseudo-second-order model

吸附剂	准一级动力学模型		准二级动力学模型		内扩散模型		
	$k_1/{ m min}^{-1}$	r_{adj}^2	$k_2/g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	r_{adj}^2	$K_i/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1} \cdot \mathrm{min}^{-1/2}$	$L/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	r_{adj}^2
生物炭	0.023	0.990 3	7.32×10 ⁻⁴	0.995 4	0.048	50.24	0.725 0
碳纳米管	0.030	0.990 7	6.43×10 ⁻⁴	0.993 6	0.032	89.28	0.740 8
石墨烯	0.037	0.995 6	6.68×10 ⁻⁴	0.997 1	0.041	110.71	0.904 9

内扩散和其他过程共同控制。

2.3 等温吸附特征

Ag NPs 在 BC、CNTs 和 GP上的等温吸附特性如 图 5A 所示, Ag NPs 在碳基材料上的吸附量均随着溶 液中 Ag NPs 浓度的增大而升高。虽然 Ag NPs 在碳基 材料上的吸附趋势相似,但是 BC、CNTs 和 GP的最大 吸附量有显著性差异。在试验范围内, Ag NPs 在 BC、 CNTs 和 GP上的最大吸附量分别为 69.15、87.78、 121.21 mg·g⁻¹, GP 对 Ag NPs 的吸附量接近 BC 的两 倍。等温吸附试验的结果利用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合,相关参数列于表 3。从两 个模型的 $r_{\rm ed}$ 来看, Langmuir 模型的拟合结果更符合 Ag NPs 在碳基材料上的吸附特性,因此接下来的讨论均是基于 Langmuir 模型的分析。

Langmuir模型假设一旦吸附质分子占据了吸附 剂的一个吸附位点,就不会在这个位置发生进一步的 吸附,这表明AgNPs粒子是单层形式吸附于3种碳基 材料的表面,因此材料的SSA是影响其吸附能力的一 个重要因素,而且本试验使用的3种碳基材料的SSA 相差很大(表1),因此我们对吸附剂进行了SSA归一 化处理,结果如图5B所示。经过SSA归一化处理后, BC和GP达到吸附饱和后的吸附量基本相同,这说明 SSA是影响BC和GP吸附AgNPs的唯一因素。反观 CNTs对AgNPs的吸附量,与BC和GP的吸附量出现



图 5 Ag NPs在BC、CNTs和GP上的吸附特征 Figure 5 Adsorption isotherms of Ag NPs on BC, CNTS and GP

了明显的差异,说明对于CNTs来说,SSA不是影响 Ag NPs吸附的唯一因素,这可能与CNTs特殊的结构 有关。CNTs在生产过程中管壁会出现一些缺陷,导 致CNTs的内管壁暴露在外,为Ag NPs提供了大量的 吸附位点^[21],而BC尽管保留了原材料的蜂窝状结构, 使得大孔(孔径>50 nm)成为BC孔的主要存在形式, 但是微孔(孔径<2 nm)贡献了BC的大部分SSA^[22],导 致 BC 的"有效SSA"比CNTs的小,因此CNTs对Ag NPs的吸附量比BC和GP的高。

2.4 环境因素对Ag NPs吸附的影响

2.4.1 离子强度和离子种类对 Ag NPs 吸附的影响

本试验选取了环境中非常具有代表性的 Na⁺和 Ca²⁺,探究了不同离子强度和离子种类对碳基材料吸 附 Ag NPs 的影响,结果如图 6 所示。对于不同 Na⁺强 度(图 6A),随着 Na⁺强度的增加,BC、CNTs 和 GP 对 Ag NPs 的吸附量分别升高了 13.81%、22.21% 和 9.98%。但是 Na⁺强度的变化对 BC、CNTs 和 GP 吸附 Ag NPs 没有显著性影响。然而 Ca²⁺的试验中出现了 完全相反的现象(图 6B),即随着 Ca²⁺强度的增加, BC、CNTs 和 GP 对 Ag NPs 的吸附量降低,分别降低了 3.20%、1.95% 和 12.23%,而且 Ca²⁺强度在 40 mmol·L⁻¹ 和 100 mmol·L⁻¹时 GP 对 Ag NPs 的吸附量出现了显著 性降低(P<0.05),但是Ca²⁺强度的变化对BC和CNTs 没有显著性影响。

离子强度可以从两方面来影响 Ag NPs 在吸附剂 上的吸附。一方面,增加离子强度可以促进BC、CNTs 和GP形成紧凑致密的结构(挤压效应)^[23],因此减少 吸附剂对Ag NPs的吸附量。另一方面,Fontecha-Cámara等^[24]发现由于静电屏蔽效应或者盐析效应,离 子强度的增加会促进吸附剂的吸附。因此离子强度 对吸附的净影响依赖上述两个相反效应的相对贡献。 随着 Na⁺强度的增加,碳基材料对 Ag NPs 的吸附量增 加,但是没有显著性的变化,因此在本试验中Na⁺强度 变化(20~100 mmol·L⁻¹)不会显著性影响碳基材料对 Ag NPs 的吸附。而增加 Ca²⁺强度时, Ca²⁺被表面带负 电荷的碳基材料吸附,致使碳基材料因静电斥力降低 而产生挤压效应,同时GP在较低离子强度(10 mmol· L⁻¹)下已经达到了自身的临界凝聚浓度^[25],非常容易 发生团聚,导致GP对Ag NPs的吸附量出现了显著性 降低。

2.4.2 电解质pH对Ag NPs吸附的影响

电解质 pH 变化对碳基材料吸附 Ag NPs 的影响 如图 7。随着电解质 pH 值的升高,碳基材料对 Ag NPs 的吸附量逐渐减少,在 pH 10表现出了非常低的吸附

表3 Langmuir模型和Freundlich模型的	部分参数
-----------------------------	------

Table 3 Simulated parameters of Ag NPs adsorption on carbon-based materials by Langmuir and Freundlich models

吸附剂		Langmuir模型			Freundlich模型	
	$q_m/{ m mg} \cdot { m g}^{-1}$	$k_{\rm L}/{ m L} \cdot { m mg}^{-1}$	r_{adj}^2	$k_{\mathrm{F}}/\mathrm{mg}^{(1-1/n)} \cdot \mathrm{L}^{1/n} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	1/n	r_{adj}^2
生物炭	78.62	0.008 4	0.998 7	4.58	0.59	0.948 9
碳纳米管	116.68	0.039	0.994 7	10.06	0.51	0.901 0
石墨烯	121.95	0.018	0.992 5	17.31	0.49	0.956 2



柱上不同的小写字母表示差异显著(P<0.05)。下同

Figure 6 Effect of ionic strength and ionic species on Ag NPs adsorption

图6 不同离子强度和离子种类对 Ag NPs 在吸附剂上的吸附特征

农业环境科学学报 第37卷第9期



水平,与pH4时相比,BC、CNTs和GP的吸附量分别 降低了10.15%、24.90%和22.65%。由于AgNPs的零 电位点在pH7~8之间,因此电解质pH高于8时,Ag NPs颗粒表面发生去质子化反应,使其呈现电负性, 因此表面均携带负电荷的碳基材料产生静电排斥,致 使AgNPs的吸附量降低。随着pH的降低,AgNPs颗 粒的表面由于质子化反应而带有大量的正电荷,与呈 现电负性的碳基材料之间形成较强的静电引力,使得 AgNPs颗粒相对容易地被吸附在碳基材料上,从而 增加了吸附量。不同pH值条件下,CNTs和GP对Ag NPs的吸附量变化比BC的大,是由于前二者表面的 官能团含量较后者的少(表1),对于H*浓度变化起到 的"缓冲作用"较弱。

2.5 碳基材料去除水环境中Ag NPs 的过程

CNTs和GP由于其合成方式和固有的结构,不会 含有 CO²₃、PO³₄等阴离子和 K⁺、Mg²⁺等阳离子,因此 CNTs 和 GP 吸附 Ag NPs 时不会发生沉淀作用和离子 交换作用。通过表1的元素分析,CNTs和GP表面的 含氧官能团数量要比BC的少,所以官能团与Ag NPs 之间发生络合作用而固定的 Ag NPs 比较少。以前的 科学研究发现,吸附过程,特别是纳米颗粒和吸附剂 表面之间的吸附过程中,静电相互作用被认为是最重 要的吸附作用^[26]。本试验中的 CNTs 和 GP 的表面与 Ag NPs 颗粒表面带有相反的电荷,可以通过静电引 力将Ag NPs 固定到CNTs 和GP上。另外, Zhang 等^[27] 发现金纳米颗粒可以通过范德华力和碳纳米管相互 作用,而银和金是同族元素,外层电子排布相似,因此 Ag NPs 颗粒可能通过范德华力和 CNTs 与 GP 相互作 用。由于CNTs管壁缺陷导致孔道的开放,形成了 CNTs的分子筛效应,使CNTs的内外管壁均可以吸附 Ag NPs 颗粒,同时使粒径较小的 Ag NPs 能够进入

CNTs内,并短暂存留,因此,整体上提高了CNTs的吸附性能;而占BC主要形式的大孔的比例比较低,使BC的"有效SSA"降低;GP由于是单原子层的准二维材料,主要依靠裸露的吸附位点吸附AgNPs粒子。因此在SSA归一化后CNTs对AgNPs的吸附量最高,而不是BC和GP。

水稻在生长过程中会从外界吸收大量的K*、 Ca²⁺、Mg²⁺等营养元素满足自身所需,造成水稻壳中积 聚了大量的矿质元素,经过高温热解处理,BC不仅表 面会出现羟基、羧基等官能团,而且还会有大量的矿 质元素残留在其中。在pH 7.0左右时,BC的表面呈 现电负性,而Ag NPs颗粒表面被正电荷包覆,因此BC 上的含氧官能团能和Ag NPs颗粒通过络合作用、BC 裸露表面和Ag NPs颗粒通过静电作用结合在一起^[28]。 由于Ag NPs颗粒能够向环境中释放更小的纳米颗粒 和Ag^{+[29]},因此Ag⁺可以和BC中含有的Na⁺、K⁺、Mg²⁺等 矿质元素发生离子交换,使Ag⁺被固定到BC上^[28],进 而使溶液中的Ag NPs颗粒不断地向溶液释放Ag⁺。 同时,BC所含有的一些阴离子(CO²₃、PO³₄等)能够与 Ag⁺和Ag NPs颗粒发生沉淀作用而被固定到BC上。

3 结论

(1) Ag NPs 颗粒在碳基材料上更加符合准二级 动力学模型,整个吸附过程包括快速吸附和缓慢吸附 两个阶段,并且吸附 240 min 后能够达到吸附平衡; Ag NPs 在碳基材料上的吸附速率主要受内扩散和其 他过程控制。

(2) Langmuir模型较 Freundlich模型能够更好地 拟合等温吸附试验结果,表明 Ag NPs 在碳基材料上 是单层吸附,而且 Ag NPs 在 BC、CNTs 和 GP上的吸附 容量依次升高; BC 是利用络合作用、离子交换作用、 沉淀作用以及静电作用吸附溶液中的 Ag NPs,而 CNTs 和 GP 主要是通过静电作用和范德华力固定 Ag NPs颗粒。

(3)离子强度和离子种类主要通过静电屏蔽效 应影响AgNPs在碳基材料上的吸附,而介质的pH主 要是通过改变AgNPs的表面电荷来改变其与碳基材 料的静电相互作用力影响吸附。

参考文献:

^[1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社, 2001:1-3.

ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Nanomaterials and nanostructures[M].

2018年9月 刘

Beijing: The Science Publishing Company, 2001: 1-3.

- [2] Brust M, Kiely C J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: A short topical review[J]. *Colloids and Surfaces A*: *Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 202(2/3): 175–186.
- [3] Konował E, Sybis M, Modrzejewskasikorska A, et al. Synthesis of dextrin-stabilized colloidal silver nanoparticles and their application as modifiers of cement mortar[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104:165–172.
- [4] Bhoir S A, Chawla S P. Silver nanoparticles synthesized using mint extract and their application in chitosan/gelatin composite packaging film [J]. International Journal of Nanoscience, 2017, 16:1650022.
- [5] Solomon M M, Gerengi H, Umoren S A. Carboxymethyl cellulose/silver nanoparticles composite: Synthesis, characterization and application as a benign corrosion inhibitor for St37 steel in 15% H₂SO₄ medium[J]. Applied Materials and Interfaces, 2017, 9(7):6376–6389.
- [6] Sheng Z, Liu Y. Effects of silver nanoparticles on wastewater biofilms[J]. Water Research, 2011, 45(18):6039–6050.
- [7] Li Y, Qin T C, Ingle T, et al. Differential genotoxicity mechanisms of silver nanoparticles and silver ions[J]. Archives of Toxicology, 2017, 91 (1):1–11.
- [8] Impellitteri C A, Tolaymat T M, Scheckel K G. The speciation of silver nanoparticles in antimicrobial fabric before and after exposure to a hypochlorite / detergent solution[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(4):1528-1530.
- [9] Jiang H S, Yin L, Ren N N, et al. The effect of chronic silver nanoparticles on aquatic system in microcosms[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223:395-402.
- [10] Peretyazhko T S, Zhang Q, Colvin VL. Size-controlled dissolution of silver nanoparticles at neutral and acidic pH conditions: Kinetics and size changes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48 (20):11954-11961.
- [11] Li X, Lenhart J J. Aggregation and dissolution of silver nanoparticles in natural surface water[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(10):5378-5386.
- [12] Badawy A M E, Luxton T P, Silva R G, et al. Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(4):1260–1266.
- [13] Li C L, Schäffer A, Séquaris J M, et al. Surface-associated metal catalyst enhances the sorption of perfluorooctanoic acid to multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 377(1):342-346.
- [14] 杜 欢, 王玉军, 李程程, 等. 纳米 Ag在四种不同性质土壤上的吸附行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(6):1069-1075.
 DU Huan, WANG Yu-jun, LI Cheng-cheng, et al. Sorption of silver nanoparticles on four soils with different characteristics[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(6):1069-1075.
- [15] Yakout A A, Elsokkary R H, Shreadah M A, et al. Cross-linked graphene oxide sheets via modified extracted cellulose with high metal adsorption[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 172:20–27.

- [16] Abdi J, Vossoughi M, Mahmoodi N M, et al. Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326:1145-1158.
- [17] Zare K, Gupta V K, Moradi O, et al. A comparative study on the basis of adsorption capacity between CNTs and activated carbon as adsorbents for removal of noxious synthetic dyes: A review[J]. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2015, 5(2):227-236.
- [18] Conde-González J E, Peña-Méndez E M, Rybáková S, et al. Adsorption of silver nanoparticles from aqueous solution on copper-based metal organic frameworks (HKUST-1) [J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 659-666.
- [19] 王定美, 王跃强, 余 震, 等. 污泥与稻秆共热解对生物炭中碳氮 固定的协同作用[J]. 环境科学学报, 2015, 35(7):2202-2209.
 WANG Ding-mei, WANG Yue-qiang, YU Zhen, et al. Synergistic effect on carbon and nitrogen fixation of biochar during co-pyrolysis of sewage sludge and rice straw[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(7):2202-2209.
- [20] Apul O G, Shao T, Zhang S, et al. Impact of carbon nanotube morphology on phenanthrene adsorption[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(1):73-78.
- [21] Ji L, Chen W, Duan L, et al. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(7):2322-2327.
- [22] Lehmann J. Bio-energy in the black[J]. Frontiers in Ecology and the Environment, 2007, 5(7):381-387.
- [23] Cho H H, Huang H, Schwab K. Effects of solution chemistry on the adsorption of ibuprofen and triclosan onto carbon nanotubes[J]. Langmuir, 2011, 27(21):12960–12967.
- [24] Fontecha-Cámara M A, López-Ramón M V, Alvarez-Merino M A, et al. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber[J]. *Langmuir*, 2007, 23(3):1242-1247.
- [25] Su Y, Yang G, Lu K, et al. Colloidal properties and stability of aqueous suspensions of few-layer graphene: Importance of graphene concentration[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220(Part A):469-477.
- [26] Brenner T, Paulus M, Schroer M A, et al. Adsorption of nanoparticles at the solid-liquid interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 374(1):287-290.
- [27] Zhang Y, Franklin N W, Chen R J, et al. Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 331(1):35-41.
- [28] Xu X Y, Zhao Y H, Sima J, et al. Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: A review[J]. *Bioresour Technol*, 2017, 241:887–899.
- [29] Gicheva G, Yordanov G. Removal of citrate-coated silver nanoparticles from aqueous dispersions by using activated carbon[J]. *Colloids* and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 431 (33):51-59.