

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.11.013

腐殖酸对水体纳米二氧化硅聚集动力学机制影响

辛鑫^{1,2}, 焦茹媛², 孙鸿燕³, 霍丽娟¹, 张伟军², 王东升⁴

(1. 太原科技大学 环境与资源学院, 山西 太原 030024; 2. 中国科学院生态环境研究中心 工业废水无害化与资源化国家工程研究中心, 北京 100085; 3. 佛山科学技术学院 环境与化学工程学院, 广东 佛山 528000; 4. 浙江大学 环境与资源学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 天然水体中存在多种纳米颗粒, 由于粒径效应, 其易与水中其他污染物相结合, 从而对水质产生影响。腐殖酸是水体中常见的天然有机物, 为了明确腐殖酸存在条件下纳米颗粒物在水环境中的迁移转化过程, 分析了腐殖酸存在时不同pH和离子强度下纳米颗粒物的聚集特征, 探讨了腐殖酸在纳米颗粒表面的吸附过程及对纳米颗粒物表面性质和聚集行为等产生的影响。结果表明, 在单独腐殖酸与纳米颗粒物混合体系中, 腐殖酸抑制了纳米颗粒的聚集, 增加了溶液中纳米二氧化硅的稳定性; 然而当阳离子存在时, 酸性条件下促进了腐殖酸分子氢键的产生从而诱导颗粒物聚集, 或在碱性条件下由于腐殖酸分子结构伸展为链状从而与阳离子结合发挥架桥作用, 因此提高了纳米颗粒物的聚集速率; 同时发现, 阳离子与腐殖酸及纳米二氧化硅结合具有选择性, 阳离子优先与纳米二氧化硅发生反应, 而当纳米二氧化硅与腐殖酸进行预先混合时, 由于纳米二氧化硅对腐殖酸的预吸附作用, 提高了纳米颗粒物与有机物的协同去除效率。因此, 在实际水体中, 当有机物与纳米颗粒物具有足够的反应时间时, 两者在阳离子存在条件下更容易发挥共团聚效应, 可提高两者的协同去除效果。

关键词: 纳米二氧化硅; 腐殖酸; 聚集动力学; 天然水体

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)11-0091-08

Impact of Humic Acid on Aggregation Kinetics of Silica Nanoparticles in Aquatic Environment

XIN Xin^{1,2}, JIAO Ru-yuan², SUN Hong-yan³, HUO Li-juan¹, ZHANG Wei-jun²,
WANG Dong-sheng⁴

(1. School of Environment and Resources, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2. National Engineering Research Center of Industrial Wastewater Detoxication and Resource Recovery, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, China; 4. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52300003); 国家自然科学基金资助面上项目(52170013); 山西省科技合作交流专项(202204041101018); 山西省科技创新人才团队专项(202304051001016)

通信作者: 霍丽娟 E-mail: hlj@tyust.edu.cn

Abstract: Various nanoparticles are present in natural water bodies. Owing to the particle size effect, these nanoparticles tend to interact with other pollutants in water, consequently impacting water quality. Humic acid is a prevalent form of natural organic matter in aquatic environment. To elucidate the migration and transformation processes of nanoparticles in water systems under the influence of humic acid, this study investigated the aggregation behavior of nanoparticles under varying pH and ionic strengths in the presence of humic acid. Additionally, the adsorption mechanism of humic acid onto the nanoparticle surface was examined, along with its effects on the surface properties and aggregation dynamics of nanoparticles. In the mixed system of humic acid and nanoparticles, humic acid played a critical role in inhibiting nanoparticle aggregation, thereby enhancing the stability of nano-silica in solution. However, in the presence of cations, acidic conditions facilitated the formation of hydrogen bond within humic acid molecules, which subsequently induced the aggregation of particulates. Conversely, under alkaline conditions, the extension of the humic acid molecular structure into a linear chain enabled it to combine with cations, thereby exerting a bridging effect and enhancing the aggregation rate of nanoparticles. It was also observed that cations exhibited selectivity in their association with humic acid and nano-silica. Specifically, cations tended to preferentially interact with nano-silica. When nano-silica was pre-mixed with humic acid, the pre-adsorption effect of nano-silica on humic acid enhanced the synergistic removal efficiency of nanoparticles and organic matters. Therefore, in natural aquatic environment, when organic matters and nanoparticles are given sufficient reaction time, they are more prone to exhibit a co-agglomeration effect in the presence of cations. This phenomenon can enhance the synergistic removal efficiency of these substances.

Key words: silica nanoparticle; humic acid; aggregation kinetics; natural water body

天然水体中存在多种纳米颗粒,由于其粒径小、比表面积大,因此容易吸附水体中的有机物和重金属等有害物质,可形成多种污染物的载体,危害动物与人体健康^[1-2]。水体中的纳米颗粒物容易受自身理化性质及pH、阳离子、天然有机物等^[3-4]影响,从而发生不同程度的聚集。例如,不同pH可以改变纳米颗粒表面荷电情况而影响纳米颗粒的聚集过程^[5];水体中 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子则可以通过电中和或压缩双电层效应影响颗粒聚集^[6]。

天然水体中存在大量天然有机物,其中以腐殖酸为主^[7]。腐殖酸(HA)是一类具有较大分子质量、带负电荷的聚电解质,成分和结构复杂,易与水中其他物质发生多种理化反应。当纳米颗粒进入环境水体后,由于其表面和天然有机物的活性都较高,两者极易发生吸附或疏水等作用^[8]。腐殖酸与纳米颗粒物的吸附程度不同,同样会改变纳米颗粒的表面电荷特征,从而改变颗粒表面之间静电作用的大小及形式,进而影响纳米颗粒物聚集过程^[9]。明确天然有机物在纳米颗粒物材料表面的吸附行

为及对纳米颗粒物聚集行为产生的影响,掌握纳米颗粒物在水环境中的迁移转化过程^[10],对水体中纳米颗粒物的控制具有重要意义。

笔者以纳米二氧化硅和腐殖酸为研究对象,考察水体中天然有机物对无机纳米颗粒物水体稳定性的影响,分析纳米二氧化硅与腐殖酸预混36 h($\text{SiO}_2 \cdot \text{HA}$ 体系)及不预混($\text{SiO}_2 @ \text{HA}$ 体系)条件下颗粒物自身理化性质的变化,明确有机物吸附程度对纳米颗粒物表面性质的影响;进一步,选择地表水中典型阳离子 Na^+ ,比较不同pH(5~9)和不同离子强度(0.5~2.5 mol/L)下两种体系Zeta电位和聚集速率系数等变化,并通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱等表征方法,阐述有机物与纳米颗粒的相互作用过程,以揭示不同混合方式下有机物对纳米颗粒聚集行为影响的机制。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验试剂主要包括纳米二氧化硅、腐殖酸(HA)、NaCl、NaOH和HCl。制备10 mg/L的纳米二

氧化硅、4 mol/L 的 NaCl、0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 作为储备液。所用试剂均为分析纯,溶液均使用去离子水配制。

试验仪器包括扫描电子显微镜、动态光散射仪、激光衍射仪、pH 计、紫外分光光度计、傅里叶红外光谱分析仪和荧光分光光度计。

1.2 纳米二氧化硅和腐殖酸的制备与表征

1.2.1 纳米二氧化硅和腐殖酸的制备

制备纳米二氧化硅悬浮液:取 10 g 纳米二氧化硅分散于 2 L 去离子水中,搅拌 12 h 后,静置 7 d。静置结束后,将液面下的静沉液取出,作为纳米二氧化硅储备液,采用重量法测得其浓度为 1.011 g/L。试验时将储备液稀释至 10 mg/L。

制备腐殖酸(HA):称取 0.4 g NaOH 溶于 800 mL 纯水中,再称取 1.0 g HA 粉末加入到配好的 NaOH 溶液中,在磁力搅拌器上持续搅拌 30 min 后用 1 L 容量瓶定容,配制成 1 g/L 的 HA 储备液,贴好标签备用。试验过程中将 1 g/L 的 HA 储备液稀释到 5 mg/L。

制备预混纳米二氧化硅与腐殖酸的储备液:取 500 mL 纳米二氧化硅溶液(10 mg/L),用 0.1 mol/L 的 HCl 或 0.1 mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 为 7 后,加入 pH=7、浓度为 5 mg/L 的等体积 HA 溶液,在转速为 200 r/min 的磁力搅拌器上搅拌 36 h,确保腐殖酸充分吸附到纳米二氧化硅表面,形成纳米 $\text{SiO}_2\text{-HA}$ 体系,其混合液简称为 $\text{SiO}_2\text{*HA}$ 。

将纳米二氧化硅与腐殖酸同时加入后的混合液简称为 $\text{SiO}_2\text{@HA}$ 。

1.2.2 不同混合条件下理化性质表征

在聚集动力学试验中,将电解质溶液和纳米 SiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{@HA}$ 及 $\text{SiO}_2\text{*HA}$ 三种悬浮液混合 2 min 后,取少量混合液进行粒径和 Zeta 电位测量。将不同条件下的液体冷冻干燥后进行傅里叶变换红外光谱检测,比较不同离子强度下悬浮液吸附腐殖酸后官能团发生的变化。采用扫描电子显微镜观察吸附与未吸附腐殖酸颗粒表面形貌的变化和在加入不同离子强度后颗粒表面的状态。通过紫外分光光度计测量过滤前后的腐殖酸浓度,以此确定纳米二氧化硅吸附腐殖酸的含量。

1.3 不同条件下纳米二氧化硅聚集动力学特征

$\text{SiO}_2\text{@HA}$ 体系:将纳米二氧化硅溶液与腐殖酸同时混合后,立即加入不同离子强度的阳离子,纳

米二氧化硅与 HA 的反应浓度分别为 5 和 2.5 mg/L,分析纳米二氧化硅在有机物存在条件下随 Na^+ 浓度变化的聚集速率,同时考察 pH 对该过程的影响,pH 范围为 5~9。

$\text{SiO}_2\text{*HA}$ 体系:将纳米二氧化硅与腐殖酸预混后再投加不同离子强度的阳离子。取一定量预混纳米二氧化硅与腐殖酸的储备液,其中纳米二氧化硅和 HA 浓度分别为 5 和 2.5 mg/L,分析纳米二氧化硅混合液随 Na^+ 浓度变化的聚集速率,同时考察 pH 对该过程的影响,pH 范围为 5~9。

采用激光衍射仪检测水体中纳米颗粒物的聚集速率,设定散射角为 0.0144° ,然后测定纳米颗粒的散射光强度随时间的变化,具体操作方法参考 Sun 等^[11-12]的研究。通过蠕动泵将混合液泵入激光衍射仪的光学装置中,并最终循环回到烧杯。当混合溶液第一次回流到烧杯时,开始监测散射光强度的变化。每 7 s 测量一次混合液的散射光强度,共监测 35 min。

2 结果与讨论

2.1 纳米二氧化硅与有机物的理化性质

图 1 为不同条件下纳米颗粒物的 SEM 照片。由图 1(a)可以看出,纳米二氧化硅颗粒呈微球形状。虽然纳米二氧化硅和腐殖酸表面都带有负电荷,但是两者可以通过疏水作用、氢键或配体交换等作用发生吸附^[13]。

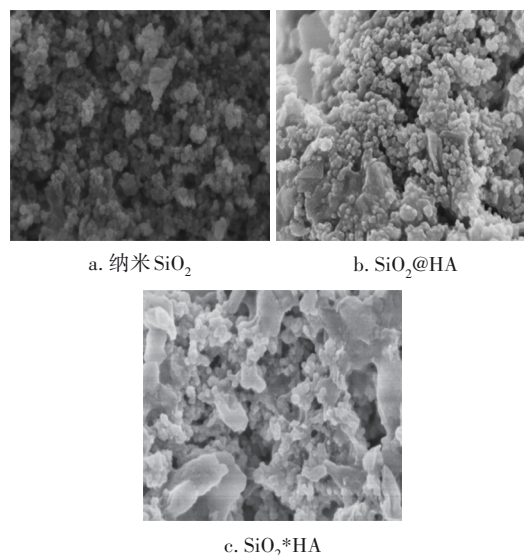


图 1 不同条件下纳米颗粒物的 SEM 照片

Fig.1 SEM photos of nanoparticles under different conditions

从图 1(b)可以看出, $\text{SiO}_2\text{@HA}$ 条件下,大部分

纳米二氧化硅颗粒吸附到腐殖酸表面。而 SiO_2^*HA 中纳米二氧化硅颗粒被包裹在腐殖酸中,如图1(c)所示。试验中 SiO_2^*HA 比 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 的团聚现象更加明显,推断 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 比 SiO_2^*HA 中的纳米颗粒具有更多结合位点。

纳米二氧化硅的主要元素为Si,腐殖酸中含有C、H、O和S等元素,由于样品装载材料中含有一定量的C元素,干扰C元素测量的准确性,因此选取S元素代表腐殖酸含量。通过观察Si和S元素的质量占比可以判断纳米颗粒物吸附腐殖酸的量。 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 和 SiO_2^*HA 颗粒表面分析结果表明, $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 中Si和S归一化质量占比分别为81.28%和18.72%, SiO_2^*HA 中Si和S归一化质量占比分别为59.72%和40.28%,进一步证明 SiO_2^*HA 比 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 吸附腐殖酸的数量多。

使用动态光散射仪测量三种体系溶液(纳米 SiO_2 、 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 、 SiO_2^*HA)的粒径分布,结果表明,纳米 SiO_2 的粒径主要分布在200~1700 nm,平均粒径为567.97 nm; $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 的粒径为140~1100 nm,平均粒径为416.50 nm; SiO_2^*HA 的粒径为250~600 nm,平均粒径为397.16 nm。纳米二氧化硅颗粒在水中并不是以单体形式存在,几乎均是以聚集体的形式存在。随着腐殖酸的添加,平均粒径均有所减小,表明腐殖酸的存在抑制了纳米二氧化硅颗粒之间的聚集,提高了纳米颗粒物的稳定性。

2.2 离子强度对纳米二氧化硅聚集动力学的影响

向纳米 SiO_2 、 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 和 SiO_2^*HA 体系中加入不同浓度的电解质 Na^+ ,并调节pH为7,分析离子强度对纳米二氧化硅聚集的影响,结果如图2所示。纳米颗粒在水环境中的聚集分为快速聚集和慢速聚集,又称为扩散控制聚集(DLCA)和反应控制聚集(RLCA)^[11]。由于阳离子的加入改变了腐殖酸分子周围的离子分布,阳离子受腐殖酸静电吸引,进入紧密层而中和腐殖酸分子的部分电荷,腐殖酸分子内部和纳米颗粒物之间的斥力减小,使腐殖酸的聚集性增大,加速聚集过程,因此 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 和 SiO_2^*HA 的聚集速率基本呈增加趋势,如图2(a)所示。在低电解质浓度阶段,阳离子浓度增大可通过压缩双电层效应使得颗粒间的斥力变弱、势垒下降,促使颗粒间相互碰撞而聚集,因此聚集速率系数(K)随电解质浓度增加而上升,达到RLCA聚集阶段。

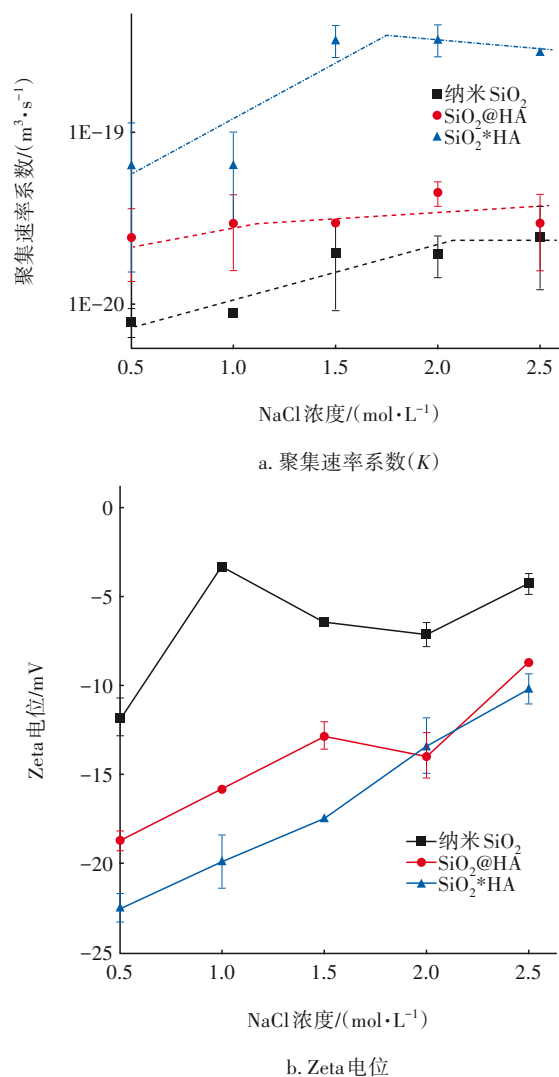


图2 NaCl浓度对纳米 SiO_2 、 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 和 SiO_2^*HA 聚集变化的影响

Fig.2 Effect of NaCl concentration on aggregation of nano SiO_2 , $\text{SiO}_2@\text{HA}$, and SiO_2^*HA

在高电解质浓度阶段,颗粒表面自由反离子全部被投加的阳离子所置换,颗粒间势垒消失,每一次碰撞都会导致相互聚集,因此 K 值不再随电解质浓度变化,基本保持不变,聚集过程会从RLCA转变为DLCA^[14]。聚集反应后,立即取样测其粒径,结果发现三种体系加入金属阳离子后,其粒径均高于原始粒径,说明阳离子促进了纳米二氧化硅的聚集;随着阳离子浓度的增加,聚集反应后纳米颗粒粒径总体呈现增大的趋势。金属阳离子可通过压缩双电层作用,使得纳米颗粒双电层因变薄更易相互碰撞而发生聚集,导致粒径增大。总体来说,添加阳离子后,有机物在一定条件下提高了纳米颗粒物的

聚集速率,且预混体系中有有机物促进纳米颗粒物聚集速率的提升更加明显,这与单独腐殖酸和纳米颗粒物体系存在差异。

纳米二氧化硅表面和腐殖酸在中性条件下均具有负电荷^[10,15]。当阳离子浓度为0时,纳米SiO₂、SiO₂@HA和SiO₂*HA的Zeta电位分别为-33.8、-22.7和-29.8 mV。从图2(b)可以看出,随着阳离子强度增加,三种体系Zeta电位逐渐增加,这是由于电解质的加入会改变腐殖酸分子周围的离子分布,阳离子受腐殖酸的静电吸引,中和腐殖酸的电荷和纳米二氧化硅电荷。腐殖酸的加入在一定程度上降低了Zeta电位,说明腐殖酸提高纳米颗粒物的聚集速率不是由于静电效应,同时,有机物添加顺序的不同对体系Zeta电位的影响也存在差异。

2.3 pH对纳米二氧化硅聚集动力学的影响

纳米颗粒在电解质溶液中的临界聚集浓度是衡量纳米颗粒稳定性的重要指标^[7], SiO₂@HA和SiO₂*HA的临界聚集浓度随pH的增加呈先降低后升高的趋势。SiO₂@HA在pH=7时,临界聚集浓度最低,达到1.14 mol/L; SiO₂*HA的临界聚集浓度在pH=6时达到最低,为1.02 mol/L。

选取Na⁺浓度为1 mol/L观察腐殖酸存在下不同pH对纳米SiO₂聚集动力学的影响,结果如图3所示。从图3(a)可以看出,在不同pH的条件下, SiO₂@HA和SiO₂*HA聚集速率系数均高于纳米SiO₂的,进一步说明加入阳离子时,腐殖酸的存在可促进纳米二氧化硅的聚集。

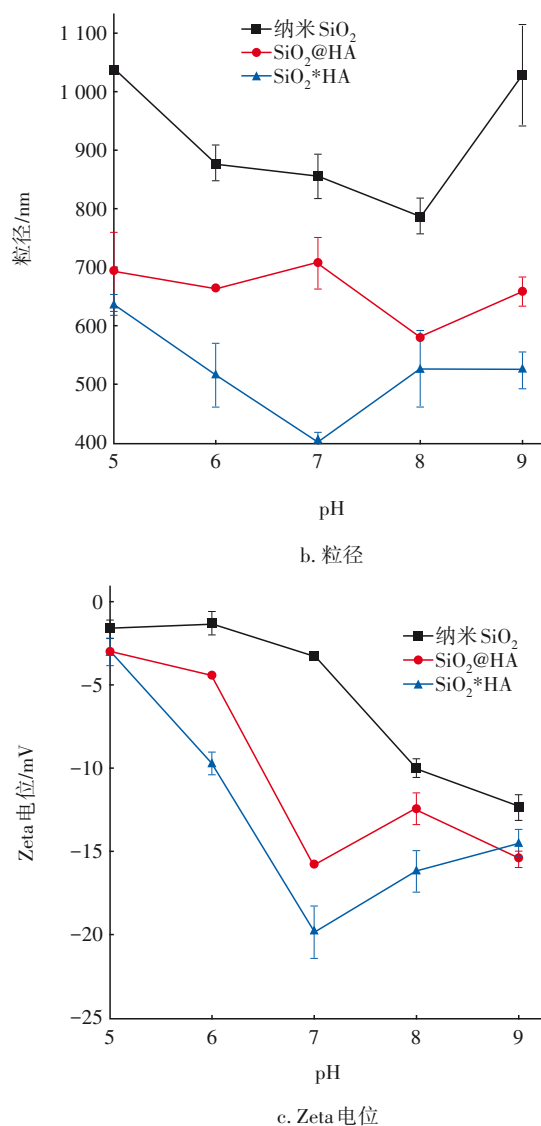
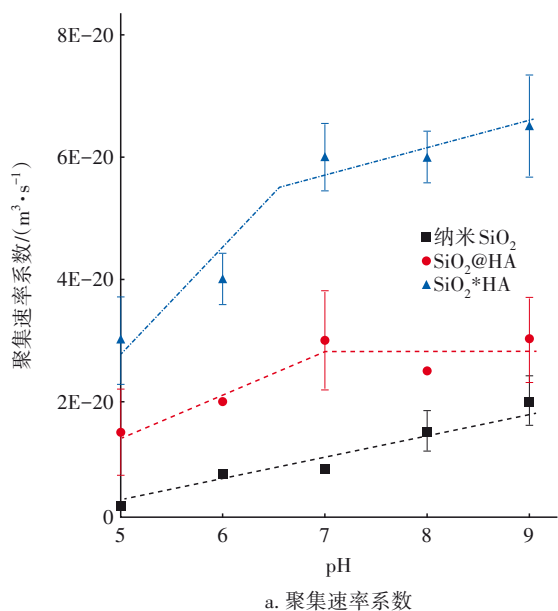


图3 pH对纳米SiO₂、SiO₂@HA和SiO₂*HA聚集变化的影响
Fig.3 Effect of pH on aggregation of nano SiO₂, SiO₂@HA and SiO₂*HA

纳米SiO₂、SiO₂@HA和SiO₂*HA的聚集速率系数均在中性条件下达到拐点,超过拐点则聚集速率变化减缓。总体来说,腐殖酸对纳米二氧化硅的聚集速率系数的提升受pH影响显著,偏酸及偏碱性条件均促进了纳米颗粒物聚集。

从图3(b)可知,当pH为5~9时,能观察到SiO₂*HA的粒径小于纳米SiO₂和SiO₂@HA的,这是由于在纳米二氧化硅悬浮液中先投加腐殖酸时,腐殖酸会优先与纳米颗粒表面活性基团相结合。图3(c)反映了在相同阳离子浓度条件下,Zeta电位随pH的变化。可以看出,在pH为5~8时, SiO₂@HA的Zeta电位高于SiO₂*HA的,由于腐殖酸带负电,

$\text{SiO}_2@\text{HA}$ 中吸附的腐殖酸更稳定,导致携带的腐殖酸更多。值得注意的是,不同于单独纳米二氧化硅体系 Zeta 电位随 pH 增大而降低,在有机物存在的条件下,当 $\text{pH} \geq 7$ 时,体系的 Zeta 电位发生明显转折。已有研究表明^[16],腐殖酸分子间的酸性官能团(羧基和酚羟基)在酸性环境中易发生解离,从而形成分子内氢键促进聚集;碱性条件下,腐殖酸结构变成伸展的链状结构,因此推断其与钠离子结合并发挥架桥作用,从而促进了粒子的聚集。

2.4 有机物作用机制分析

根据上述分析,有机物的存在可以显著改变纳米二氧化硅在水中的聚集动力学过程,因此,对有机物影响纳米二氧化硅聚集动力学的作用机制展开研究。首先,考察同时和预混体系下纳米二氧化硅对有机物吸附量的差异性。在中性条件下,测量 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤前后的混合液紫外吸光度,通过测量波长为 254 nm 处过滤前后吸光度的差值,可以计算吸附在纳米二氧化硅上腐殖酸的量,结果如图 4 所示。可知,在不同离子强度下, SiO_2^*HA 体系中纳米二氧化硅吸附腐殖酸的量大于 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 体系的,这与预测相符。当阳离子浓度从 0 增加至 1.0 mol/L 时,可以观察到纳米二氧化硅吸附的腐殖酸逐渐减少,其原因是加入的阳离子与腐殖酸发生竞争吸附。随着阳离子浓度进一步增加至 2.5 mol/L ,由于压缩双电层效应,使得纳米二氧化硅和腐殖酸之间的排斥力降低,两者之间的相互作用增强,腐殖酸在纳米颗粒表面的吸附量增加。

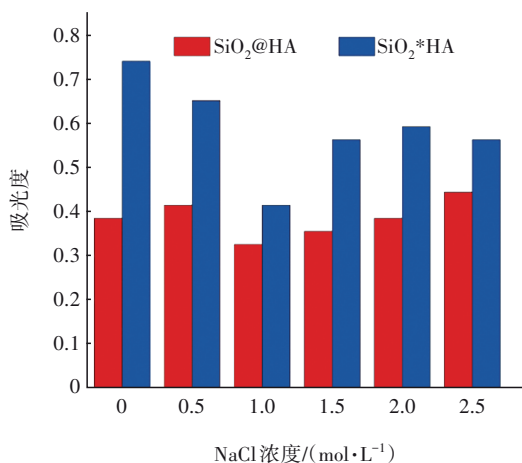


图4 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 和 SiO_2^*HA 的吸光度随 NaCl 浓度的变化

Fig.4 Change in absorbance of $\text{SiO}_2@\text{HA}$ and SiO_2^*HA with NaCl concentration

通过有机物荧光响应,对比纳米 SiO_2 、 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 和 SiO_2^*HA 体系在不同阳离子条件下有机物的变化情况。由于检测的是样品过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后的有机物特征,因此,主要反映未被吸附及发生聚集的有机物含量。分析结果表明,两种体系均含有一个典型的腐殖酸特征峰,随着阳离子浓度的增加, SiO_2^*HA 体系腐殖酸特征峰强度变化不大,而 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 体系特征峰强度呈逐渐上升的趋势,由此推断在 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 体系中,阳离子优先与纳米二氧化硅相结合,因此,总体上阳离子的加入均提升了纳米二氧化硅的聚集。此外,相比于 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 体系, SiO_2^*HA 体系由于腐殖酸预先吸附在纳米 SiO_2 表面,因此加入阳离子后可协同去除 SiO_2 及 HA 。为了进一步验证有机物与 SiO_2 和 Na^+ 的结合顺序,对不同条件下的红外相关光谱进行分析,结果如图 5 所示。

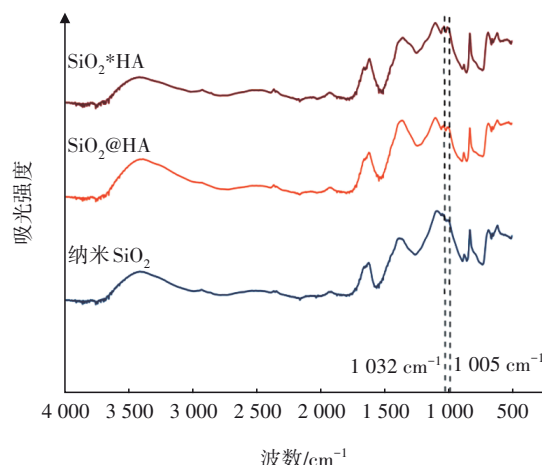


图5 腐殖酸不同添加顺序下纳米二氧化硅的红外光谱

Fig.5 Infrared spectra of nano-silica with different order of humic acid addition

测量样品红外光谱是为了研究分子的结构化学键,由于分子内和分子间相互作用,有机官能团的特征频率会由于官能团所处的化学环境不同而发生细微变化。图 5 显示,纳米二氧化硅体系的吸收峰包括羟基反对称伸缩振动 (3400 cm^{-1})^[17]、芳香烃 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动 ($1625\sim 1614 \text{ cm}^{-1}$)^[5]、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动 ($1103\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$)、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 对称伸缩振动 (831 cm^{-1})^[18] 和 $\text{Si}-\text{C}$ 伸缩振动 (684 cm^{-1})。加入腐殖酸后,该体系增加了两个新的吸收峰, 1032 cm^{-1} 处为酚类的 $\text{C}-\text{O}$ 不对称伸缩振动^[5]、 1005 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 键的拉伸振动。

将不同 Na^+ 浓度下 $\text{SiO}_2@\text{HA}$ 和 SiO_2^*HA 体系的红外光谱进行二维红外相关光谱分析,分析范围为

1 000~4 000 cm^{-1} ,判断阳离子是优先与纳米二氧化硅反应还是与腐殖酸反应,结果如图 6 所示。可知, $\text{SiO}_2\text{@HA}$ 和 $\text{SiO}_2\text{*HA}$ 加入阳离子后均有 3 400 cm^{-1} 处的羟基振动峰和 1 585 cm^{-1} 处的 COO^- 反对称伸缩(羧酸盐)振动峰,这是由于腐殖酸中羧基与钠离子结合后形成了羧酸盐。

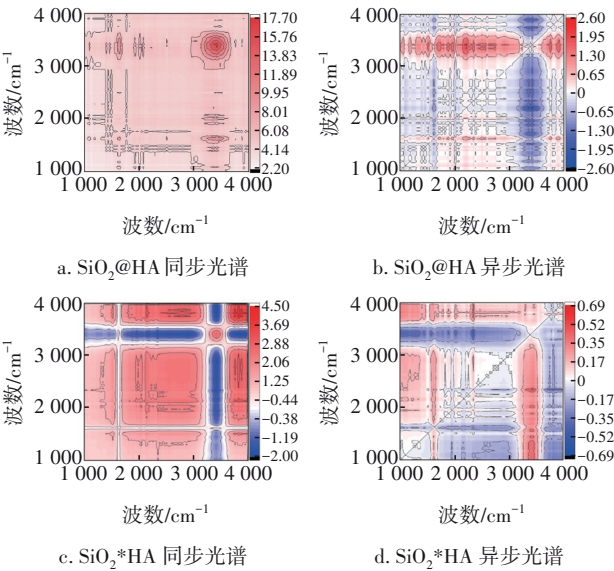


图 6 $\text{SiO}_2\text{@HA}$ 和 $\text{SiO}_2\text{*HA}$ 的二维红外相关光谱

Fig.6 Two-dimensional infrared correlation spectra of $\text{SiO}_2\text{@HA}$ and $\text{SiO}_2\text{*HA}$

表 1 为二维红外相关光谱在同步和异步光谱图中交叉峰的符号。可以看出, $\text{SiO}_2\text{@HA}$ 中峰的顺序为 3 400 cm^{-1} >1 585 cm^{-1} ,说明钠离子优先与纳米二氧化硅发生反应; $\text{SiO}_2\text{*HA}$ 中峰顺序为 1 585 cm^{-1} >3 400 cm^{-1} ,说明钠离子优先与腐殖酸发生反应。

表 1 二维红外相关光谱在同步和异步光谱图中交叉峰的符号

Tab.1 Symbols of cross peaks of two-dimensional infrared correlation spectra in synchronous and asynchronous spectrograms

项 目	位置/ cm^{-1}	信号	
		1 585 cm^{-1}	3 400 cm^{-1}
$\text{SiO}_2\text{@HA}$	1 585	+	+(+)
	3 400		+
$\text{SiO}_2\text{*HA}$	1 585	+	-(+)
	3 400		+

3 结论

① 由于纳米二氧化硅与腐殖酸均带有负电荷,当腐殖酸存在于纳米颗粒溶液中时,纳米颗粒的电负性增强,进而抑制纳米颗粒的聚集,增加溶

液中纳米二氧化硅的稳定性。

② 当体系中存在阳离子时,腐殖酸的加入促进了纳米颗粒物的聚集。这主要是由于在酸性条件下,腐殖酸含有的酸性官能团容易发生解离形成氢键,从而促进所吸附纳米颗粒物的聚集;碱性条件下,腐殖酸伸展为链状结构,发挥架桥作用,促进了纳米颗粒物的聚集。

③ 当腐殖酸与纳米二氧化硅同时存在时,阳离子优先与纳米二氧化硅发生反应,而在 $\text{SiO}_2\text{*HA}$ 体系中,由于纳米二氧化硅与腐殖酸发生了预吸附,因此提高了纳米颗粒物与有机物的协同去除效率。在实际水体环境中,当有机物与纳米颗粒物具有足够的反应时间时,两者在阳离子存在的条件下更容易发挥共团聚效应,从而可以改善对两者的去除效果。

参考文献:

[1] ADELEYE A S, POKHREL S, MÄDLER L, *et al.* Influence of nanoparticle doping on the colloidal stability and toxicity of copper oxide nanoparticles in synthetic and natural waters [J]. Water Research, 2018, 132: 12–22.

[2] LIU Y L, YANG T, WANG L, *et al.* Interpreting the effects of natural organic matter on antimicrobial activity of Ag_2S nanoparticles with soft particle theory [J]. Water Research, 2018, 145: 12–20.

[3] 武亚宁, 李亚男, 张国凯. 环境中纳米颗粒物的凝聚现象及其机理解释 [J]. 生态毒理学报, 2023, 18(3): 238–247.

WU Yaning, LI Yanan, ZHANG Guokai. Aggregation phenomenon and mechanism of nanoparticles in the environment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2023, 18(3): 238–247 (in Chinese).

[4] 赵晓丽, 王珺瑜, 方蕾, 等. 人工合成纳米材料在水环境中的聚沉行为研究进展 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2019, 38(3): 522–533.

ZHAO Xiaoli, WANG Junyu, FANG Lei, *et al.* Research advances on the aggregation and sedimentation of synthetic nanomaterials in the aquatic environment [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2019, 38(3): 522–533 (in Chinese).

[5] 邢海文. 微塑料的老化及其对水环境中菲和阿特拉津吸附行为的影响 [D]. 天津: 天津大学, 2021.

XING Haiwen. Microplastic Aging and Their Effects on

- the Sorption of Phenanthrene and Atrazine in the Water Environment [D]. Tianjin: Tianjin University, 2021 (in Chinese).
- [6] 韩泽蓉, 缪爱军. 金属纳米颗粒的环境行为及其与藻类的相互作用概述[J]. 环境化学, 2023, 42(5): 1466-1483.
- HAN Zerong, MIAO Aijun. Environment behavior of metal nanoparticles and their interactions with planktonic algae: a review [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(5): 1466-1483 (in Chinese).
- [7] YANG W, LI B G, SHANG J Y. Aggregation kinetics of biochar nanoparticles in aqueous environment: interplays of anion type and bovine serum albumin [J]. Science of the Total Environment, 2022, 833: 155148.
- [8] SINGH N, TIWARI E, KHANDELWAL N, *et al.* Understanding the stability of nanoplastics in aqueous environments: effect of ionic strength, temperature, dissolved organic matter, clay, and heavy metals [J]. Environmental Science, 2019, 6(10): 2968-2976.
- [9] BARBERO F, MAYALL C, DROBNE D, *et al.* Formation and evolution of the nanoparticle environmental corona: the case of Au and humic acid [J]. Science of the Total Environment, 2021, 768: 144792.
- [10] 张华. 不同来源腐殖酸及常见阳离子对二氧化钛纳米颗粒聚沉行为影响的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- ZHANG Hua. Effect of Humic Acid and Cation on Suspension Behavior of Titanate Nano-particles [D]. Nanchang: Nanchang University, 2019 (in Chinese).
- [11] SUN H Y, JIAO R Y, AN G Y, *et al.* Influence of particle size on the aggregation behavior of nanoparticles: role of structural hydration layer [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 103: 33-42.
- [12] SUN H Y, JIAO R Y, WANG D S. The difference of aggregation mechanism between microplastics and nanoplastics: role of Brownian motion and structural layer force [J]. Environmental Pollution, 2021, 268: 115942.
- [13] TAN Z Q, YIN Y G, GUO X R, *et al.* Natural organic matter inhibits aggregation of few-layered black phosphorus in mono- and divalent electrolyte solutions [J]. Environmental Science, 2019, 6(2): 599-609.
- [14] ONCSIK T, DESERT A, TREFALT G, *et al.* Charging and aggregation of latex particles in aqueous solutions of ionic liquids: towards an extended Hofmeister series [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(10): 7511-7520.
- [15] 王子阳. 天然有机质对纳米银颗粒在混凝、吸附处理工艺中去除的影响[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- WANG Ziyang. Impact of Natural Organic Matter on Removal of Silver Nanoparticles in Coagulation and Adsorption Processes [D]. Jinan: Shandong University, 2019 (in Chinese).
- [16] 李燕捷. 腐殖酸对纳米二氧化钛的吸附性能和光解行为的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- LI Yanjie. Effects of Humic Acids on the Sorption and Photodegradation of Nano-TiO₂ [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [17] 夏立建. 单分散纳米二氧化硅的合成及其补强橡胶复合材料的性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- XIA Lijian. Synthesis of the Monodisperse Nanosilica and Study on the Properties of Reinforced Rubber Composites [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2019 (in Chinese).
- [18] POTA G, VENEZIA V, VITIELLO G, *et al.* Tuning functional behavior of humic acids through interactions with stober silica nanoparticles [J]. Polymers, 2020, 12(4): 982.

作者简介: 辛鑫(1998-), 女, 内蒙古乌海人, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水处理。

E-mail: 804358594@qq.com

收稿日期: 2024-01-13

修回日期: 2024-04-04

(编辑: 任莹莹)