

不同环境因子对纳米羟基磷灰石在饱和填充柱中迁移规律的影响

褚灵阳^{1,2}, 汪登俊^{2,3}, 王玉军², 司友斌^{1*}, 周东美^{2*}

(1. 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 选用石英砂填充柱模拟土壤体系, 通过测量纳米羟基磷灰石 (Nano-HAP) ζ 电位、出流比等来考察不同环境因素 (腐殖酸浓度、pH 和离子强度) 对其在饱和石英砂柱中迁移规律的影响。结果表明, 随着腐殖酸浓度的增加, Nano-HAP 胶体的 ζ 电位相应增加 (绝对值增加), 吸附效率 (α) 相应降低, 当溶液中腐殖酸浓度由 0 增加为 10 mg/L 时, Nano-HAP 胶体的 ζ 电位由 -15 mV 增加至 -55 mV, 吸附效率由 1.0 减小为 0.012, 迁移能力增加; 此外, 随着本体溶液 pH 增加, Nano-HAP 胶体的 ζ 电位亦随之增加, 吸附效率相应降低, 因此有利于其在饱和体系中的迁移。然而, 随着本体溶液离子强度增加, Nano-HAP 胶体的双电层被压缩, ζ 电位逐渐减小, 吸附效率相应增加, 且二价阳离子对 Nano-HAP 迁移能力的影响要远大于单价阳离子的影响。当本体溶液离子强度 (支持电解质为单价阳离子 Na^+) 由 1 mmol/L 增加至 100 mmol/L 时, 吸附效率由 0.030 增加至 0.13, 而当本体溶液离子强度 (支持电解质为二价阳离子 Ca^{2+}) 由 0.2 mmol/L 增加至 10 mmol/L 时, 吸附效率由 0.030 增加至 1.0, 更多的 Nano-HAP 胶体被滞留在多孔介质中, 阻碍其迁移。该研究结果将有助于从机制上深入地了解纳米羟基磷灰石在土壤-地下水环境中的迁移行为及其归趋。

关键词: 纳米羟基磷灰石 (Nano-HAP); 腐殖酸 (HA); pH; 离子强度 (IS); ζ 电位; 吸附效率 (α); DLVO 理论

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)08-2284-08

Transport of Hydroxyapatite Nanoparticles in Saturated Packed Column: Effects of Humic acid, pH and Ionic Strengths

CHU Ling-yang^{1,2}, WANG Deng-jun^{2,3}, WANG Yu-jun², SI You-bin¹, ZHOU Dong-mei²

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Quartz sand was selected as collector and saturated packed column was constructed to explore the effects of environmental factors (humic acid, pH and ionic strengths of the bulk solution) on the transport and fate of hydroxyapatite nanoparticles (Nano-HAP) through measuring ζ potentials and representative c_i/c_0 of Nano-HAP. It was suggested that ζ potentials of Nano-HAP colloids became more negative with increasing humic acid concentration and the change in solution composition from 0 to 10 mg/L humic acid yielded an increase in the ζ potentials of Nano-HAP colloids from -15 mV to -55 mV and a sharp decrease in α (attachment efficiency) from 1.0 to 0.012, meanwhile, the increase in bulk solution pH yielded a slight decrease in α which enhancing its transportation in saturated packed column. However, ζ potentials of Nano-HAP colloids became less negative as the ionic strength of bulk solution increased due to the compression of diffuse double layer and yielded an increase in α which greatly impeded its mobility during the pore-water solution, meanwhile, divalent cations have significantly stronger influence on the transport of Nano-HAP than monovalent cations of the bulk solution. The increase in the concentration of monovalent cation (Na^+) from 1 to 100 mmol/L yielded an increase in α from 0.030 to 0.13, and divalent cations (Ca^{2+}) from 0.2 to 10 mmol/L yielded a greatly increase in α from 0.030 to 1.0. It is important to note that the results could considerably contribute to gain insights in the transport and fate of Nano-HAP in nature and engineered porous media.

Key words: hydroxyapatite nanoparticles (Nano-HAP); humic acid (HA); pH; ionic strength (IS); ζ potential; attachment efficiency (α); DLVO theory

纳米羟基磷灰石 [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Nano-HAP] 是一种微溶于水的磷酸钙盐, 它是脊椎动物骨头和牙齿的重要组成成分。由于良好的生物相容性而被广泛用作硬组织修复材料^[1] 以及药物载体^[2] 等。此外, 由于其对氟离子有较强的吸附能力, 被广

收稿日期: 2010-09-06; 修订日期: 2010-11-22

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2007CB936604); 中国科学院知识创新工程项目 (KZCX2-YW-Q02-02)

作者简介: 褚灵阳 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料在地下水环境中迁移, E-mail: vivianchu7@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: ybsi2002@yahoo.com.cn; dmzhou@issas.ac.cn

泛用于去除水体中的氟离子^[3]. 因此,自 20 世纪 90 年代以后,对纳米羟基磷灰石制备方法的研究有了突飞猛进的发展,人工合成产量亦逐年增加.

近年来,纳米材料在地下水环境中的迁移行为正在受到广泛关注.如人造纳米材料(纳米零价铁)用于受污染的地下水修复是一项全新的工艺^[4,5],主要优点包括:高比表面积、高反应活性、成本低廉以及污染场地的原位修复等,然而,在修复过程中纳米材料释放进入地下水环境又对公众健康造成潜在的危害^[6,7].由于纳米羟基磷灰石对重金属离子有很强的吸附能力,因此被广泛用于去除污染土壤、污水中的重金属污染物^[8-10],但是有关其在土壤、水体中迁移行为的研究报道甚少.因此,关于纳米羟基磷灰石在饱和多孔介质中迁移行为的研究亟待解决.本实验选用石英砂作为填充介质模拟土壤体系,通过研究不同的环境要素(腐殖酸浓度、pH 以及离子强度)对纳米羟基磷灰石迁移行为的影响,以期对纳米材料以及纳米材料携带污染物在地下环境中的迁移及其风险提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验装置

透射电子显微镜(JEM-2100 型);X 射线衍射仪(D/max2500VB2 +/PC 型);比表面积仪(Micromeritics Accusorb 2100E);微电泳仪(JS94G);紫外可见分光光度计(UV721-100);玻璃层析柱;蠕动泵(BT00-50M);自动部分收集器(BS-100A);超声波清洗器(KQ-3000VDE).

1.2 实验试剂

纳米羟基磷灰石购自南京埃普瑞纳米材料有限公司;腐殖酸购自 Sigma-Aldrich 公司;分析纯氢氧化钠、硝酸钠、氯化钠、氯化钙试剂购自国药集团化学试剂有限公司;超纯水由 Milli-Q 超纯水仪制备.

1.3 实验方法

1.3.1 石英砂预处理

选用石英砂(购自国药集团化学试剂有限公司,纯度>98%)作为填充介质.石英砂平均粒径为 500 μm ,均匀度指数为 1.25.石英砂预处理方法如下:先用 0.01 mol/L NaOH 浸泡 24 h 后用去离子水洗净,再用 0.01 mol/L HCl 浸泡 24 h 后用去离子水洗净,酸碱清洗是为了去除石英砂表面的金属氧化物,105℃烘干,备用.

1.3.2 Nano-HAP 表征

TEM:采用日本 JEM-2100 型高分辨率电子显微

镜观察颗粒形貌、粒径大小.测试条件:加速电压 200 kV.

XRD:晶相结构用日本 Rigaku 公司 D/max2500VB2 +/PC 型 X 射线衍射仪测定.测试条件:CuK α 射线,电压 40 kV,电流 200 mA.

BET:比表面积(BET)采用美国 Micromeritics 公司 Accusorb 2100E 型物理吸附仪测定.

1.3.3 Nano-HAP 胶体悬液 ζ 电位的测量

准确称取 0.20 g 纳米羟基磷灰石粉末和适量超纯水中加入 1L 容量瓶中,振荡,加入适量的腐殖酸使悬液中腐殖酸(HA)的浓度分别为 0、5、10 mg/L,混合摇匀,超声分散 30 min 后用超纯水定容,用微电泳仪测量悬液的电泳淌度,通过 Helmholtz-Smoluchowski 公式转化为 ζ 电位.不同 pH (6.00、7.50 和 9.00)以及离子强度(NaCl 浓度梯度分别为 1、10、50、100 mmol/L;CaCl₂ 浓度梯度分别为 0.1、1、2、5 mmol/L)条件下悬液 ζ 电位测量同上,其中悬液 pH 用 0.01 mol/L HCl 和 0.01 mol/L NaOH 进行调节.

1.3.4 石英砂 ζ 电位的测量

用玛瑙研钵将石英砂磨碎(粒径约 2 μm)后称取适量磨碎的石英砂配制不同 pH 和离子强度条件的(pH 和离子强度条件同上)石英砂悬液,超声分散 1 h 后吸取上层石英砂胶体悬液测量其 ζ 电位,详细步骤参考文献[11].

1.3.5 玻璃层析柱装填

玻璃层析柱内径 2.6 cm,长 20.0 cm,两端分别装有一个孔径为 20 μm 的尼龙膜.每次称取 35.0g 处理后的石英砂缓慢倒入层析柱中,夯实,使装填高度为 5.0 cm,重复上述操作至装满层析柱.用重力法测量填充柱的孔隙体积(PV),用示踪剂(NO_3^-)通过 CXTFIT 2.1 软件计算填充柱的基本参数(见表 1).

1.3.6 实验步骤

溶液/悬液通过蠕动泵自下而上泵入填充柱,在相同的时间间隔内用自动部分收集器收集流出液.收集液中 Nano-HAP 胶体浓度用紫外分光光度计在波长为 300 nm 处通过比色法测量.标准曲线通过配制一系列浓度梯度的 Nano-HAP 悬液比色测量吸光度,线性范围在 0 ~ 200 mg/L,相关系数达到 0.999.

具体操作如下:先通过重力法测量填充柱的孔隙体积(PV),再用 NaNO_3 溶液作为示踪剂模拟填充柱的基本参数[U :平均孔隙水流流速; D :弥散系数],然后用超纯水饱和填充柱 24 h.接下来实验分

为 2 步:①用蠕动泵准确注入 3 ~ 5 PV 浓度为 200 mg/L 的 Nano-HAP 悬液[不同腐殖酸浓度、pH 和离子强度 (IS) 条件,见表 1];②用不含 Nano-HAP 的

其它理化性质相同的超纯水溶液洗脱填充柱至收集液中检测不到 Nano-HAP 为止. 整个实验过程中蠕动泵的流速为 1 mL/min.

表 1 Nano-HAP 胶体悬液以及饱和填充柱基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of Nano-HAP colloidal suspensions and saturated packed columns						
实验编号	腐殖酸浓度/mg·L ⁻¹	pH	离子强度/mmol·L ⁻¹	孔隙水流流速/cm·min ⁻¹	弥散系数/cm ² ·min ⁻¹	PV ₀ ¹⁾
1	0	7.0	0 ²⁾	0.52	0.04	5.0
2	5	7.0	0	0.53	0.04	5.0
3	10	7.0	0	0.51	0.04	5.0
4	10	6.0	0	0.52	0.04	5.0
5	10	7.5	0	0.52	0.04	5.0
6	10	9.0	0	0.53	0.04	5.0
7 ³⁾	10	7.0	1	0.52	0.04	3.0
8	10	7.0	10	0.51	0.04	3.0
9	10	7.0	50	0.51	0.04	3.0
10	10	7.0	100	0.52	0.04	3.0
11	10	7.0	0.2	0.52	0.04	3.0
12	10	7.0	2	0.52	0.04	3.0
13	10	7.0	4	0.51	0.04	3.0
14	10	7.0	10	0.51	0.04	3.0

1) 注入的纳米羟基磷灰石悬液的体积与孔隙体积比值; 2) 不同腐殖酸和 pH 实验条件下悬液的离子强度近似为 0; 3) 实验 7 ~ 10 用 NaCl 作为支持电解质, 实验 11 ~ 14 用 CaCl₂ 作为支持电解质

1.4 数据分析

Nano-HAP 胶体吸附效率 (α) 由式 (1) 确定^[12,13]:

α = η / η₀ (1)

式中, η 为 Nano-HAP 胶体的去除率, 而 η₀ 则是通过对流-弥散方程模拟得到的 Nano-HAP 胶体与填充介质 (石英砂) 之间的接触率.

Nano-HAP 胶体的去除率 (η) 由式 (2) 确定:

η = - 2 / 3 * (d_e / (1 - ε) * L) * ln(c_i / c₀) (2)

式中, d_e 为石英砂直径 (500 μm), ε 为孔隙率 (cm³·cm⁻³), L 为层析柱长度 (20 cm), c_i/c₀ 为羟基磷灰石出流比, 无量纲.

Nano-HAP 胶体与石英砂之间的接触率 (η₀) 由式 (3) 确定^[13]:

η₀ = 2.4A_s^{1/3}N_R^{-0.081}N_{Pe}^{-0.715}N_{vdw}^{0.052} + 0.55N_R^{1.675}N_A^{0.125} + 0.22N_R^{-0.24}N_G^{1.11} + N_{vdw}^{0.053} (3)

式中, A_s 为孔隙度常数 (46), N_R 为纵横比 (2.00 × 10⁻⁴), N_{Pe} 为皮克常数 (0.65), N_{vdw} 为范德华常数 (2.47), N_A 为吸引力常数 (1.22), N_G 为重力常数 (1.41 × 10⁻⁴), 上述参数均无量纲, 参数获取参见文献 [13].

Nano-HAP 胶体与石英砂之间的作用力势能

DLVO 理论计算:

Φ_{Total}(h) = Φ_{EDL}(h) + Φ_{vdw}(h) (4)

式中, Φ_{Total}(k_BT_k)、Φ_{EDL}(k_BT_k)、Φ_{vdw}(k_BT_k) 分别为总势能, 静电势能, 范德华势能. h 为两者之间的距离 (nm), k_B 为波尔兹曼常数 (1.38 × 10⁻²³ J/K), T_k 为热力学温度 (293 K).

Φ_{EDL}(h) = π · ε₀ · ε_r · a_p

{ 2ψ₁ · ψ₂ · ln [(1 + exp(-κ · h)) / (1 - exp(-κ · h))] + (ψ₁² + ψ₂²) ln [1 - exp(-2κh)] } (5)

式中, ε₀ 为真空介电常数 [8.85 × 10⁻¹² C·(V·m)⁻¹], ε_r 为相对介电常数, a_p 为 Nano-HAP 的半径 (m), ψ₁ 和 ψ₂ 分别为 Nano-HAP 和石英砂胶体的 ζ 电位 (V), κ 为德拜-休克尔参数 (m⁻¹).

κ² = (1 000e² · N_A / (ε₀ · ε_r · k_B · T_k)) ∑_i M_i · z_i² (6)

式中, e 为电子的电荷量 [1.60 × 10⁻¹⁹ C], N_A 为阿佛加德罗常数 [6.02 × 10²³ mol⁻¹], M_i 为电解质的浓度 [mol/L], z_i 为电解质离子的价态, 无量纲.

Φ_{vdw}(h) = - (A · a_p / (6h)) [1 + (14h / λ)] (7)

式中, A 为 Hamaker 常数 (J), λ 为特征波长 (通常为 100 nm).

由式 (4) ~ (7) 可知, Nano-HAP 胶体与石英砂

之间的总势能 $[\Phi_{\text{Total}}]$ 随两者之间距离 $[h]$ 变化而变化.当 h 无限小时($< \text{几 nm}$),两者之间的范德华引力占主导作用,Nano-HAP 胶体吸附在石英砂表面,此区域称为第一极小势能区;当 h 继续增加(几 nm ~ 十几 nm),由于 Φ_{EDL} 与 h 呈指数递减关系而 Φ_{vdw} 随着 h 增加缓慢增加,因此在此区间内会出现一个最大势能(Φ_{max})和第二最小势能($\Phi_{2^{\circ}\text{min}}$). Φ_{Total} 是单变量函数,对 h 一阶求导来确定 Φ_{max} 和 $\Phi_{2^{\circ}\text{min}}$.随着本体溶液离子强度增加,胶体的双电层被压缩, ζ 电位降低, Φ_{max} 相应减小, $\Phi_{2^{\circ}\text{min}}$ 相应增加,更多的 Nano-HAP 胶体通过活性碰撞进入第一极小势能区和第二最小势能区而被石英砂所吸附,因此滞留在体系中.

2 结果与讨论

2.1 Nano-HAP 特征分析

由图 1 可知,Nano-HAP 形状为杆状,平均粒径长约 100 nm,直径约 20 nm. XRD 分析结果与羟基磷灰石标准卡片(JCPDS 9-432)比对结果一致. $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 为 1.65,符合羟基磷灰石的特征化学计量比^[14].比表面积较普通的羟基磷灰石高^[15],为 154 m²/g.

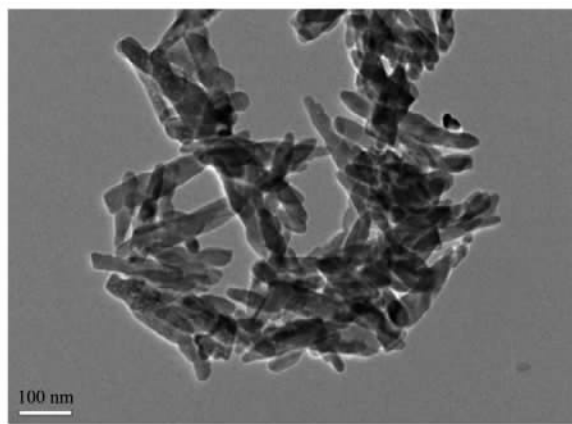


图 1 纳米羟基磷灰石的 TEM 照片(100 000 倍)

Fig. 1 TEM imaging of Nano-HAP

2.2 不同腐殖酸浓度、pH 以及离子强度对纳米羟基磷灰石胶体和石英砂 ζ 电位的影响

图 2 揭示了 Nano-HAP 和石英砂胶体 ζ 电位随着溶液 HA 浓度、pH 以及离子强度变化而发生相应的改变.随着 HA 浓度的增加[图 2(a)],Nano-HAP 胶体的 ζ 电位逐渐增加(越来越负).当溶液中 HA 的浓度由 0 增加至 10 mg/L 时,其 ζ 电位由 -15 mV 激增至 -60 mV.这主要是由于 HA 通过静电作用和专性吸附与 Nano-HAP 胶体粒子结合使其表面净负

电荷总量增加,胶粒之间的静电排斥力增加使其 ζ 电位增加^[16].因此,Nano-HAP 悬液的弥散稳定性随之增加.此外,由于 HA 相对分子量较大,支链较多,吸附在 Nano-HAP 表面的 HA 由于存在空间位阻效应^[17],因此相应地增加了 Nano-HAP 悬液的稳定性.

随着本体溶液 pH 降低[图 2(b)],Nano-HAP 和石英砂胶体的 ζ 电位相应减小(绝对值减小).当溶液 pH 由 9.00 降低至 6.00, Nano-HAP 胶体的 ζ 电位由 -66 mV 降低至 -40 mV,石英砂的 ζ 电位由 -84 mV 降低至 -70 mV,这主要是由于在此 pH 范围内,Nano-HAP 和石英砂胶体表面带负电荷(即等电点的 pH < 6),随着本体溶液 pH 降低(即本体溶液中 H⁺ 浓度增加),H⁺ 中和胶体表面负电荷使其所带的净负电荷总量减少,从而表现为 ζ 电位减小.上述结果与 Kolakowski^[18] 以及 Kretzschmar^[19] 等的研究结果一致.

随着本体溶液离子强度增加,Nano-HAP 胶体的 ζ 电位相应减小[图 2(c)].主要原因有以下 2 点:①随着本体溶液离子强度的增加,Nano-HAP 胶体的双电层被压缩导致其 ζ 电位降低^[20];②由于溶液中二价阳离子与 Nano-HAP 表面的 HA 分子通过桥连作用形成聚合物使其表面净负电荷量较少, ζ 电位降低^[21].当本体溶液中 NaCl 浓度从 1 mmol/L 增加至 100 mmol/L, Nano-HAP 胶体的 ζ 电位从 -50 mV 降低至 -13 mV,而当本体溶液中 CaCl₂ 浓度从 0.1 mmol/L 增加至 5 mmol/L, Nano-HAP 胶体的 ζ 电位从 -51 mV 降低至 -22 mV,可见,二价离子(Ca²⁺)对胶体 ζ 电位的影响明显大于单价离子(Na⁺)的影响.而随着本体溶液离子强度增加,石英砂胶体 ζ 电位相应减小主要是由于其双电层被压缩所致.

2.3 不同腐殖酸浓度对纳米羟基磷灰石迁移规律的影响

不同条件下 Nano-HAP 胶体悬液的迁移规律通过其穿透曲线来表示,即悬液的出流比(c_i/c_0 , 出流液与注入的胶体悬液浓度的比值)随着孔隙体积(PV)发生相应变化的关系.从图 3 和 2(a)可以看出,随着 HA 浓度的增加,Nano-HAP 的 ζ 电位随之增加,出流比相应增加.从表 2 可以看出,当溶液中 HA 浓度从 0 增加至 10 mg/L 时,Nano-HAP 的吸附效率(α)由 1.0 减小为 0.012,迁移能力大大增加.值得注意的是,当溶液中 HA 的浓度为 0 时,由于 Nano-HAP 胶体的 ζ 电位较低(-15 mV),弥散稳定

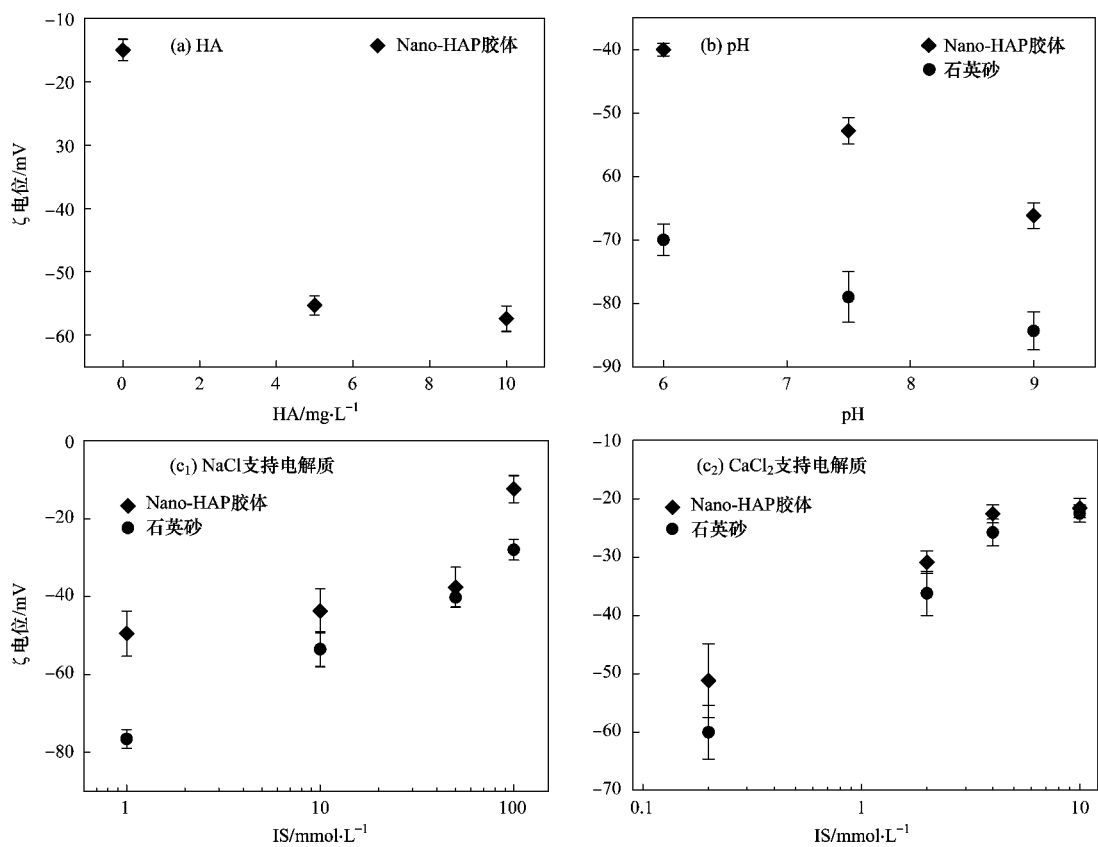


图 2 不同 HA 浓度、pH、IS 条件下 Nano-HAP 胶体和石英砂的 ζ 电位

Fig. 2 ζ -potentials of Nano-HAP colloids and quartz sand under different concentration of humic acid, and pH, and ionic strengths(NaCl and CaCl₂ as the electrolyte) of bulk solution

性较差,在迁移过程中易通过活性碰撞形成聚合物堵塞在介质孔隙中. 因此,在出流液中几乎检测不到 Nano-HAP. Salerno 等^[22] 研究杆状胶体(长宽比不同)在饱和多孔介质中的迁移规律时发现随着胶体粒子长宽比的增加,其在饱和体系中的滞留量急剧增加, α 相应增加. 而本研究选用的 Nano-HAP 胶体长宽比高达 1:5,比表面积高达 154 m²/g,因此在迁移过程中极易通过活性碰撞形成聚合物滞留在饱和体系中.

当溶液中 HA 浓度为 5 mg/L 时, Nano-HAP 的出流比高达 80%, 迁移能力大大提高. 可见, HA 对 Nano-HAP 的迁移能力影响很大,即随着 HA 浓度的增加, Nano-HAP 的 ζ 电位相应增加,其弥散稳定性相应增加,迁移能力增强. 当溶液中 HA 浓度为 10 mg/L 时, Nano-HAP 的出流比增至 89%. 因此,在接下来不同 pH 和离子强度对 Nano-HAP 迁移影响的实验中用 10 mg/L 的 HA 作为稳定剂来保证 Nano-HAP 悬液的高稳定性.

2.4 不同 pH 条件对纳米羟基磷灰石迁移规律的

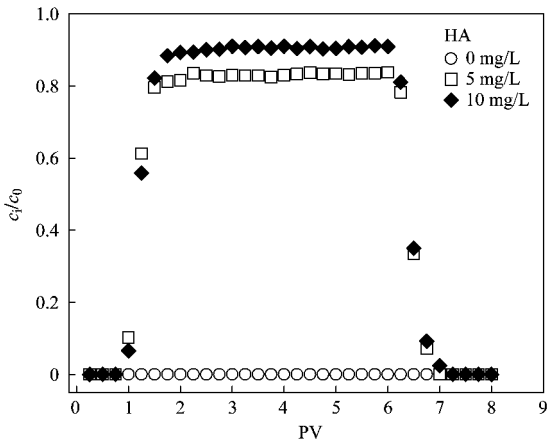


图 3 不同 HA 浓度条件下 Nano-HAP 胶体悬液的穿透曲线

Fig. 3 Representative breakthrough curves of Nano-HAP colloidal suspensions under different HA concentration

影响

如图 4 所示,随着本体溶液 pH 的增加胶体悬液的出流比随之增加,这与不同 pH 条件下胶体的 ζ 电位值相吻合[图 2(b)]. 随着本体溶液 pH 的增

加, Nano-HAP 胶体表面净负电荷量增加, 由 DLVO 理论可知, 胶体粒子之间的静电排斥力增加使其势能增加, 因此有利于其迁移. 当本体溶液 pH 为 6.00、7.50 和 9.00 时, Nano-HAP 的出流比分别为 80%、84% 和 90%. 可见, 在此 pH 范围内, pH 对 Nano-HAP 的迁移能力影响不大. 这一点可以从 η 和 α 来判断(见表 2), 因为当本体溶液 pH 从 6.00 增至 9.00, η 从 4.6×10^{-4} 略减为 2.8×10^{-4} , α 值从 0.018 略减为 0.011. Grolimund 等^[23]的研究结果表明, 溶液 pH 从 4.0 增至 5.5 对胶体迁移影响不大, 与本研究结果类似. 如果本体溶液 pH 变化范围在胶体等电点附近, 那么胶体迁移能力与其等电点密切相关.

表 2 Nano-HAP 胶体的出流比 (c_i/c_0), 填充柱的去除率 (η)、接触率 (η_0) 和吸附效率 (α) 及由 DLVO 理论计算得到的参数[最大势能 ($\Phi_{\max}$) 和第二最小势能 ($\Phi_{2^{\circ}\min}$)]

Table 2 Representative c_i/c_0 of Nano-HAP colloids, and single-collector removal efficiency (η), and single-collector contact efficiency (η_0), and attachment efficiency (α) of the saturated packed column, and calculated DLVO interaction parameters ($\Phi_{\max}$ and $\Phi_{2^{\circ}\min}$)

实验编号 ¹⁾	出流比	去除率	接触率	吸附效率	最大势能 ($k_B T_k$)	第二最小势能 ($k_B T_k$)
1	0	ND ²⁾	0.025	1.0	ND	ND
2	0.81	5.6×10^{-4}	0.025	0.022	ND	ND
3	0.89	3.1×10^{-4}	0.025	0.012	ND	ND
4	0.84	4.6×10^{-4}	0.025	0.018	ND	ND
5	0.85	4.3×10^{-4}	0.025	0.017	ND	ND
6	0.90	2.8×10^{-4}	0.025	0.011	ND	ND
7	0.75	7.6×10^{-4}	0.025	0.030	222	-1.0
8	0.72	8.7×10^{-4}	0.025	0.035	153	-3.2
9	0.51	1.8×10^{-3}	0.025	0.069	99.7	-6.1
10	0.28	3.4×10^{-3}	0.025	0.13	1.5	-8.4
11	0.75	7.6×10^{-4}	0.025	0.030	215	ND
12	0.37	2.6×10^{-3}	0.025	0.11	66.9	-2.4
13	0.03	9.3×10^{-3}	0.025	0.37	13.6	-3.7
14	0	ND	0.025	1.0	7.1	-5.7

1) 实验基本条件同上表 1; 2) 表示不存在, 即物理学上无定义

2.5 不同离子强度条件对纳米羟基磷灰石迁移规律的影响

从图 5 可以看出: 随着本体溶液 IS 增加, Nano-HAP 的出流比相应减小. 当本体溶液用 NaCl 作为支持电解质时[图 5(a)], 随着本体溶液 IS 增加, Nano-HAP 的出流比随之降低. 当 IS 由 1 mmol/L 增加至 100 mmol/L 时, 悬液的出流比由 75% 下降至 28%, 相应地, α 由 0.030 增加至 0.13, 更多的 Nano-

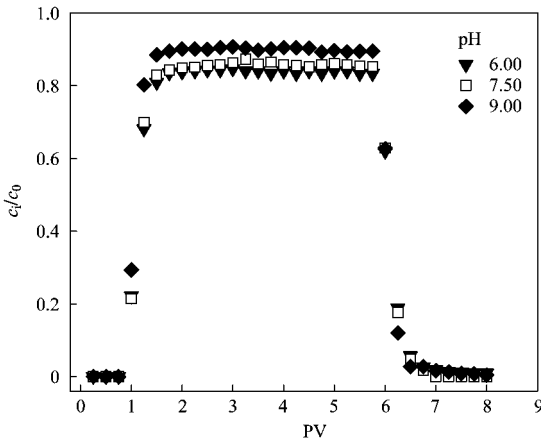


图 4 不同 pH 条件下 Nano-HAP 胶体悬液的穿透曲线

Fig. 4 Representative breakthrough curves of Nano-HAP colloidal suspensions under different pH of bulk solution

HAP 被体系所滞留. 由 DLVO 理论可知[图 6(a)], 当溶液的 IS 为 1 mmol/L 时, 体系的最大势能 ($\Phi_{\max}$) 高达 $222k_B T_k$, Nano-HAP 胶体与石英砂之间的静电排斥力占据主导地位, 有利于其在饱和体系中的迁移, 因此出流比相对较大. 随着 IS 的增加, $\Phi_{\max}$ 逐渐降低, 第二最小势能 ($\Phi_{2^{\circ}\min}$) 逐渐增加 (越来越负). 当 IS 增加至 100 mmol/L 时, $\Phi_{\max}$ 降低为 $1.5k_B T_k$, 大量的 Nano-HAP 胶体聚沉在第一最小势能处 (见[图 6(a₁)]]) 而被体系所滞留, 同时, $\Phi_{2^{\circ}\min}$ 增加为 $-8.4k_B T_k$, 少量的 Nano-HAP 胶体诱捕进入第二最小势能处 (见[图 6(a₁)]]) 而被体系所滞留^[24], 因此, 出流比仅达到 28%.

当本体溶液中的支持电解质为 CaCl_2 时[图 5(b)], 同样地, Nano-HAP 的出流比随着溶液 IS 增加而降低. 当 IS 为 0.2 mmol/L 时, Nano-HAP 的出流比为 75%, 而当 IS 增加至 4 mmol/L 时, 出流比仅为 0.3%, 当 IS 继续增加至 10 mmol/L 时, 没有 Nano-HAP 出流. 从表 2 可以看出, 当本体溶液 IS 由 0.2 mmol/L 增加至 10 mmol/L, α 由 0.030 急剧增加至 1.0, 可见, 二价离子 (Ca^{2+}) 对胶体迁移能力的影响要远远大于单价离子 (Na^+) 的影响, 因为当 NaCl 为支持电解质且 IS 为 10 mmol/L 时, α 仅为 0.035. 由 DLVO 理论可知[图 6(b₁)], 当 IS 为 10 mmol/L 时, 体系的 $\Phi_{\max}$ 为 $7.1k_B T_k$, $\Phi_{2^{\circ}\min}$ 为 $-5.7k_B T_k$, 但是此时没有 Nano-HAP 出流, 这主要是吸附在 Nano-HAP 胶体上的 HA (羧基、酚羧基等) 与 Ca^{2+} 通过络合桥连作用形成较大粒径的聚合物堵塞在介质孔隙中所致^[25].

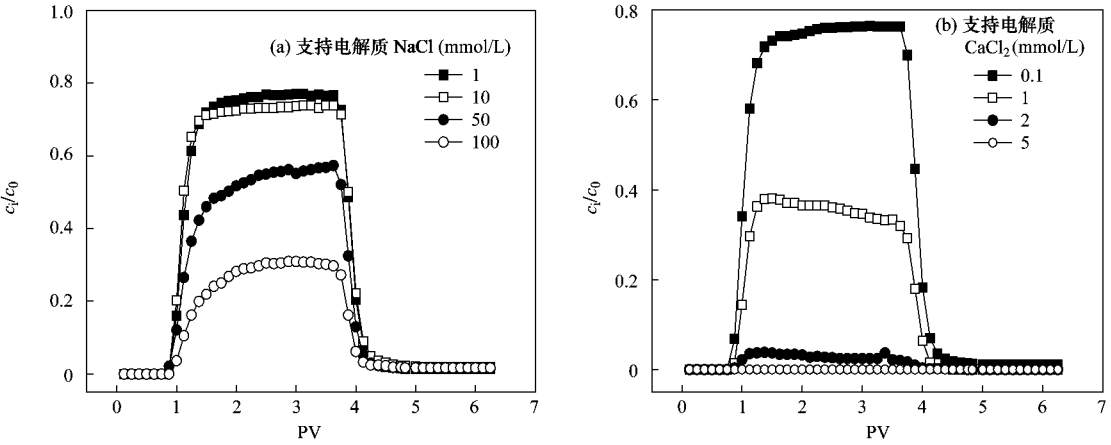
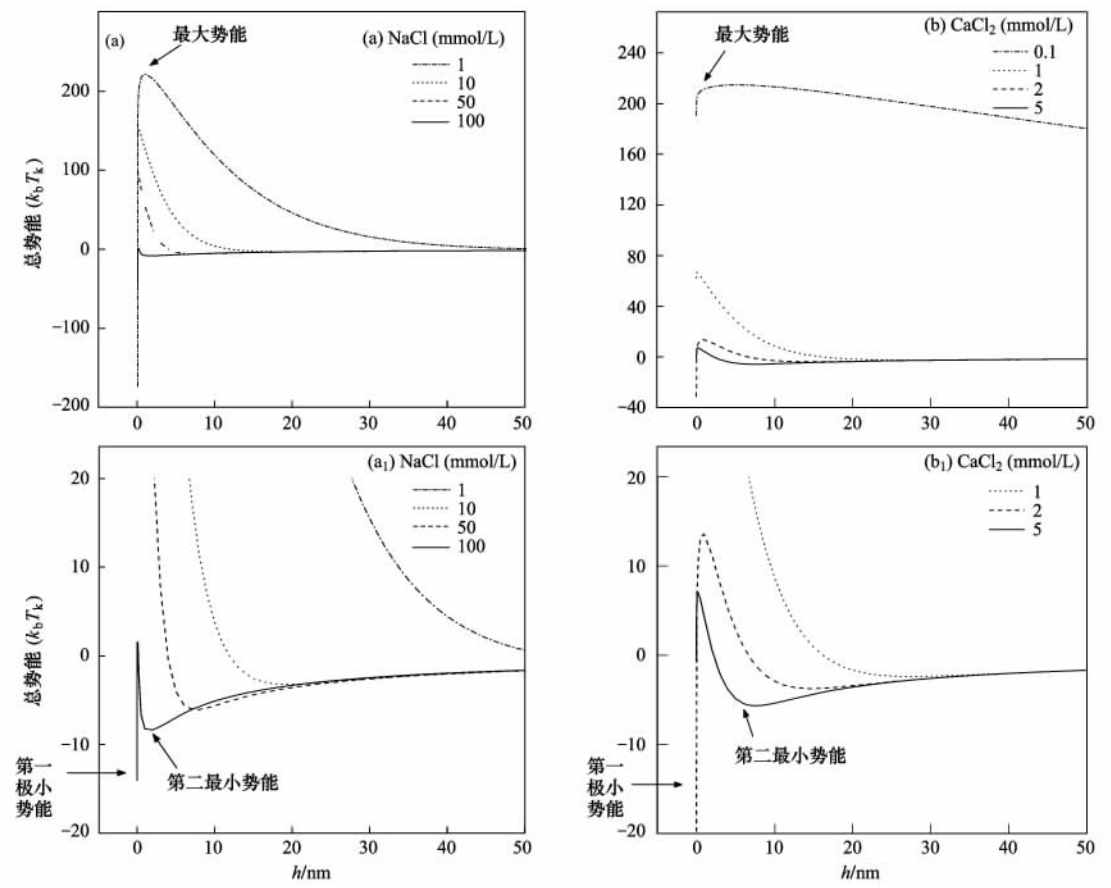


图 5 不同离子强度条件下 Nano-HAP 胶体悬液的穿透曲线

Fig.5 Representative breakthrough curves of Nano-HAP colloidal suspensions under different ionic strengths of bulk solution



(a₁)、(b₁) 分别是由(a)、(b)的 y 轴放大所得

图 6 不同离子强度条件下 Nano-HAP 胶体与石英砂之间的总势能随两者之间距离 (h) 的变化

Fig.6 Calculated DLVO interaction energy plotted as a function of separation distance at different bulk solution ionic strengths for Nano-HAP particles

3 结论

(1)随着溶液中腐殖酸浓度增加,Nano-HAP 胶体的 ζ 电位相应增加,吸附效率降低,出流比增加.

(2)随着本体溶液 pH 降低,Nano-HAP 胶体 ζ 电位相应减小,吸附效率增加,出流比下降.

(3)随着本体溶液离子强度增加,Nano-HAP 胶体双电层被压缩, ζ 电位相应降低,吸附效率增加,出流比降低,且二价离子(Ca^{2+})对胶体迁移能力的影响要远远大于单价离子(Na^{+})的影响。

致谢:感谢中国科学院南京土壤研究所徐仁扣研究员和姜军助理研究员对 Nano-HAP 悬液 ζ 电位测量的帮助。

参考文献:

- [1] Ge Z G, Baguenard S, Lim L Y, *et al.* Hydroxyapatite-chitin materials as potential tissue engineered bone substitutes [J]. *Biomaterials*, 2004, **25** (6) : 1049-1058.
- [2] Jntema K, Heuvelsland W J M, Dirix C A M C, *et al.* Hydroxyapatite microcarriers for biocontrolled release of protein drugs [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1994, **112** (3) : 215-224.
- [3] 李玲,朱志良,仇雁翎,等. 缺钙型羟基磷灰石对溶液中氟离子的吸附作用研究 [J]. *环境科学*, 2010, **31** (6) : 1554-1559.
- [4] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, **5** (3-4) : 323-332.
- [5] Elliott D W, Zhang W X. Field assessment of nanoscale biometallic particles for groundwater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35** (24) : 4922-4926.
- [6] Li X Q, Elliott D W, Zhang W X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2006, **31** (4) : 111-122.
- [7] Savage N, Diallo M S. Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, **7** (4-5) : 331-342.
- [8] Seaman J C, Arey J S, Bertsch P M. Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, **30** (2) : 460-469.
- [9] Chen X B, Wright J V, Conca J L, *et al.* Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1997, **98** (1-2) : 57-78.
- [10] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J. Lead immobilization from aqueous-solutions and contaminated soils using phosphate rocks [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29** (4) : 1118-1126.
- [11] Liu Y, Janjaroen D, Kuhlenschmidt M S, *et al.* Deposition of cryptosporidium parvum oocysts on natural organic matter surfaces: microscopic evidence for secondary minimum deposition in a radial stagnation point flow cell [J]. *Langmuir*, 2009, **25** (3) : 1594-1605.
- [12] Elimelech M, O'melia C R. Kinetics of deposition of colloidal particles in porous-media [J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, **24** (10) : 1528-1536.
- [13] Tufenkji N, Elimelech M. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (2) : 529-536.
- [14] Smiciklas I, Dimovic S, Plecas I, *et al.* Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite [J]. *Water Research*, 2006, **40** (12) : 2267-2274.
- [15] Rodriguez-Lorenzo L M, Vallet-Regi M. Controlled crystallization of calcium phosphate apatites [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, **12** (8) : 2460-2465.
- [16] Franchi A, O'Melia C R. Effects of natural organic matter and solution chemistry on the deposition and reentrainment of colloids in porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37** (6) : 1122-1129.
- [17] Li C, Li G C, Liu S G, *et al.* Spherical hydroxyapatite with colloidal stability prepared in aqueous solutions containing polymer/surfactant pair [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, **366** (1-3) : 27-33.
- [18] Kolakowski J E, Matijevic E. Particle adhesion and removal in model systems. I. Monodispersed chromium hydroxide on glass [J]. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 1979, **75** : 65-78.
- [19] Kretzschmar R, Holthoff H, Sticher H. Influence of pH and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite: A dynamic light scattering study [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **202** (1) : 95-103.
- [20] Hunter R J. Foundations of colloid science [M]. New York: Oxford University Press, 1987.
- [21] Amirbahman A, Olson T M. Deposition kinetics of humic matter-coated hematite in porous-media in the presence of Ca^{2+} [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, **99** (1) : 1-10.
- [22] Salerno M B, Flamm M, Logan B E, *et al.* Transport of rodlike colloids through packed beds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (20) : 6336-6340.
- [23] Grolimund D, Elimelech M, Borkovec M, *et al.* Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32** (22) : 3562-3569.
- [24] Tufenkji N, Elimelech M. Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities [J]. *Langmuir*, 2005, **21** (3) : 841-852.
- [25] Chen K L, Elimelech M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C_{60}) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **309** (1) : 126-134.