

## 纳米银对水中三价砷的催化氧化研究

郭肖茹<sup>a,b</sup> 阴永光<sup>a</sup> 谭志强<sup>a</sup> 刘景富<sup>\*a,b</sup> 江桂斌<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室 北京 100085)

(<sup>b</sup>中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 纳米银由于具有优良的杀菌性能, 越来越多地用到饮用水消毒等领域. 其作为杀菌剂主要针对饮用水中细菌超标以及水处理膜组件中存在的膜污染(菌污染)等问题. 然而, 由于 AgNPs 具有良好的光催化活性, 可能会影响水处理系统中共存无机砷[As(III)和 As(V)]的形态转化. 本研究采用液相色谱-电感耦合等离子质谱联用技术(HPLC-ICP/MS)测定 As(III)和 As(V), 系统考察了水相中 AgNPs 对 As(III)和 As(V)的吸附性能, 体系 pH 值、NOM 及共存离子(以 Ca<sup>2+</sup>为例)等环境因素以及 AgNPs 的粒径和包覆剂等对 As(III)形态变化的影响. 结果表明, AgNPs 对 As(III)不存在物理吸附, 但对 As(III)的氧化具有明显的催化作用. 体系 pH 大于 7.0 时, AgNPs 开始呈现对 As(III)氧化的显著催化作用, NOM、Ca<sup>2+</sup>、光照等环境因素均在一定程度上促进 As(III)的形态转化. 此外, 该过程与 AgNPs 本身的性质密切相关, 粒径越小其催化性越好, PVP/CTS 包覆 AgNPs 对 As(III)的催化氧化反应速率常数( $k=15.82 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ )为柠檬酸包覆 AgNPs 的 2 倍. 最后, 在实际环境水样中验证了 AgNPs 对 As(III)的催化氧化. 以上研究结果表明, 水处理系统中的 AgNPs 在杀菌抑菌的同时, 还能够促使 As(III)向低毒 As(V)的转化, 为 As 污染的去除提供了新的思路.

**关键词** 砷; 纳米银; 催化氧化; 环境因素

## Catalytic Oxidation of Arsenic in Water by Silver Nanoparticles

Guo, Xiaoru<sup>a,b</sup> Yin, Yongguang<sup>a</sup> Tan, Zhiqiang<sup>a</sup> Liu, Jingfu<sup>\*a,b</sup> Jiang, Guibin<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environment Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

(<sup>b</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract** With the development of nanoscience and nanotechnology, nanomaterials have been applied in many areas including environments. Silver nanoparticles (AgNPs) are being widely used in drinking water disinfection due to their excellent bactericidal performance. As the bactericide, AgNPs could minimize or eliminate bacteria exceeding standards and water treatment membrane fouling. Arsenic contamination, especially in the underground water, has gained great attention from the environmental science community, demanding effective methods to eliminate or remove more acutely toxic inorganic species [*i.e.*, As(III) and As(V)]. Given the good photocatalytic activity, AgNPs could have an impact on the transformation of As(III) and As(V). In this study, high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with inductively coupled plasma mass spectrometer (HPLC-ICP/MS) were used to investigate the effects of some environmental relative factors like pH, natural organic matter, cation ions (*e.g.*, Ca<sup>2+</sup>), and the intrinsic properties of AgNPs like size and coatings, on the conversion of the two main inorganic arsenic [As(III) and As(V)] in the aqueous solution in the presence of AgNPs. It was found that AgNPs showed no physical adsorption for As(III), while resulted in significant catalytic oxidation of As(III) into As(V). Moreover, environmental factors including pH, sunlight, NOM, Ca<sup>2+</sup>, and properties of AgNPs (*e.g.*, size, coating) showed significant effects on the catalytic oxidation of As(III). The catalytic oxidation was also confirmed in the real environmental waters. Finally, the catalytic ability of AuNPs and AgNPs were compared to unveil the mechanism of catalytic oxidation of As(III) by AgNPs. In addition to oxidation of superoxo or peroxy species formed due to activation of molecular oxygen by the electron transfer from negatively charged AgNPs, the redox potential of silver ( $\varphi^{\ominus}\text{Ag}^+/\text{Ag}^0=0.80 \text{ V}$ ) mostly contributed to the transformation of As(III) into As(V). Therefore, given the coexisting of As(III) and AgNPs in the water treatment system, AgNPs could play dual function in both sterilization and detoxification of As(III), which paved the novel way to effectively treat As contamination.

**Keywords** arsenic; silver nanoparticles; catalysis; environmental factors

\* E-mail: jfliu@rcees.ac.cn; Tel.: 010-62849192; Fax: 010-62849192.

Received February 9, 2018; published March 26, 2018.

**Supporting information** for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key R&D Program of China (No. 2016YFA0203102), and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21337004, 21620102008).

国家重点研发计划(No. 2016YFA0203102)和国家自然科学基金(Nos. 21337004, 21620102008)资助项目.

## 1 引言

纳米银(AgNPs)作为商品化程度最高的纳米材料之一,在工业生产和日常生活中广泛应用.据统计,超过2300多种消费品中含有纳米材料,其中约24%的产品含纳米银,其主要应用到医疗卫生、饮用水消毒、个人防护品、纺织品等领域<sup>[1]</sup>.近年来,针对饮用水中细菌超标以及传统的水处理膜组件无法避免的微生物污染问题,纳米银被越来越多地推广到饮用水消毒领域<sup>[2]</sup>.

众所周知,水体砷污染已成为全球范围所面临的环境问题.2010年Fendorf等<sup>[3]</sup>发表在*Science*上的文章称,全球多个国家和地区面临着严重的地下水砷污染问题.据报道,目前全球有超过1亿人口在饮用砷污染地下水<sup>[4,5]</sup>.在我国山西、新疆、宁夏等地大约有2百万人遭受砷污染暴露,其中约50万人日常饮用水中砷浓度超过 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,局部地区高达 $1200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[6]</sup>.砷是氧化还原敏感元素,在环境中主要有一3,0,+3和+5四种价态.饮用水中的砷主要以无机砷(砷酸根[As(V)]和亚砷酸根[As(III)])的形式存在,且无机砷的毒性与其价态密切相关,一般认为As(III)的毒性是As(V)的25~60倍<sup>[7,8]</sup>.有关中国、巴基斯坦、印度等砷污染区地下水中的砷形态的研究指出,As(III)和As(V)的浓度比与氧化还原电位和pH密切相关<sup>[9,10]</sup>,而在无氧或低氧和pH<9.2的地下水中,无机砷主要以毒性更大、迁移能力更强的As(III)形态存在<sup>[11]</sup>.

吸附法是目前应用最广泛的一类除砷技术.该方法是利用不溶性固体材料的高比表面积通过物理吸附来实现水中砷的去除,避免了其他去除方法(如化学法)带来的二次污染问题.此外,利用吸附法去除砷往往需要将As(III)预氧化成毒性更低、更容易被吸附的As(V).纳米材料由于具有较大的比表面积、高表面自由能和较强的吸附能力<sup>[12,13]</sup>,在饮用水中砷的高效去除方面具有优良的应用潜力.近年来,负载纳米二氧化钛<sup>[14,15]</sup>和纳米零价铁<sup>[16~19]</sup>的水处理组件已被成功用于饮用水中砷污染的去除,而且部分组件已经实现商品化.虽然纳米材料改性组件可极大提高砷去除效率,但其较弱的抗污染性能(如抗菌性能)往往会影响这些处理组件的使用寿命,增加处理成本<sup>[20]</sup>.因此,在有效去除砷的同时引入安全、高效的除菌技术是延长水处理组件使用寿命、提高净水质量并降低处理成本的关键.

常用的饮用水杀菌方法主要包括氯气<sup>[21,22]</sup>、臭氧氧化方法<sup>[23]</sup>和紫外光消毒法<sup>[24]</sup>.前两种除菌方法经常伴有有毒有害消毒副产物的产生,如氯化消毒副产物已被证实与膀胱癌的发病率存在正相关性<sup>[25]</sup>.虽然紫外消毒不产生消毒副产物,但一些病毒(如腺病毒)很难被紫外光杀死<sup>[26]</sup>.提高紫外光能量虽可以提高杀菌效果,但会增加能耗和处理成本.纳米银(AgNPs)具有优良的杀菌抗毒性能和低毒性,近年来已被尝试用于改善水处理膜组件的抗菌性能<sup>[27,28]</sup>.AgNPs颗粒表面吸附和释放的

银离子( $\text{Ag}^+$ )可有效杀死细菌,阻止细菌进入造成水处理组件的污染<sup>[2]</sup>.另外,AgNPs颗粒还具有较高的表面活性,可在常温条件下表现出较强的催化活性<sup>[29]</sup>.有研究表明,AgNPs对硝基芳香化合物<sup>[30]</sup>、染料<sup>[31]</sup>、苯乙烯<sup>[32]</sup>氧化或降解反应等表现出较强的催化活性.在地下水酸碱度范围内(pH 5~9),As(III)-As(V)系统具有较低的氧化还原电位<sup>[33]</sup>,AgNPs有可能会促进水体中无机砷形态间的转化,但目前这方面的研究尚未见报道.

本研究首先在AgNPs和As(III)的共存体系中考察了AgNPs对As(III)的吸附和转化性能,发现AgNPs能够促进体系中As(III)的形态转化.在此基础上,进一步研究不同pH条件、AgNPs粒径以及包覆剂对As(III)催化氧化的影响.最后,在实际环境水中证实AgNPs对As(III)的形态转化的影响.

## 2 结果与讨论

## 2.1 AgNPs对As(III)的物理吸附

AgNPs的表面带电性质和砷离子的存在形态与溶液pH密切相关.在一定pH下,砷离子可能通过静电作用吸附在与其电荷相反的AgNPs表面.本研究通过测定酸消解总砷的含量与超滤穿流液中游离态总砷的含量,考察了在酸性pH 6.0和碱性pH 8.4条件下,12 h内PVP和壳聚糖复合包覆的AgNPs(20 nm, PVP/CTS-AgNP20)对As(III)的物理吸附.如图1所示,在pH 6.0体系中,消解后测得总砷的浓度与超滤后测得总砷浓度无明显差异,表明在偏酸性条件下AgNPs对As(III)无明显吸附作用.类似地,在pH 8.4体系中,超滤后的游离态总砷浓度也与消解后总砷的浓度接近(图1).由以上结果可知,在一般水环境pH(5~9)下,AgNPs对As(III)不存在明显的物理吸附.

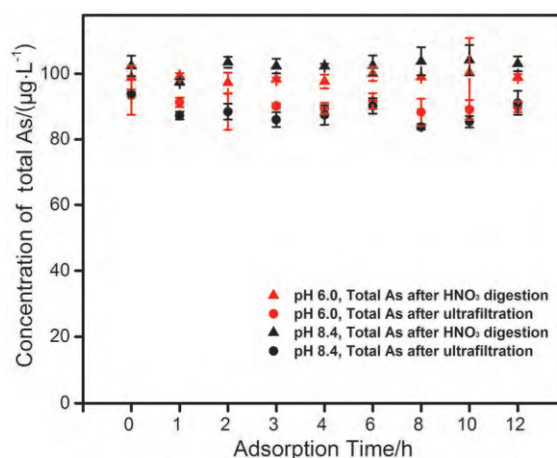


图1 pH 6.0和pH 8.4条件下PVP/CTS-AgNP20对As(III)的吸附动力学

Figure 1 Adsorption kinetics of As(III) on the PVP/CTS-AgNP20 under pH 6.0 and pH 8.4

The mixed suspension of  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  PVP/CTS-AgNP20 and  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As(III) were adjusted to pH 6.0 and pH 8.4 by 5 mmol/L borate buffer

## 2.2 AgNPs 对 As(III)形态的化学转化

AgNPs 自身性质较活泼<sup>[34]</sup>, 且具有较高的催化活性<sup>[32]</sup>, 非常有可能影响共存体系中 As(III)的化学稳定性. 采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用系统 (HPLC-ICP/MS), 研究不同反应时间内超滤后 PVP/CTS-AgNP20 和 As(III)混合体系中 As 的形态及含量的变化. 结果表明, As(III)色谱峰的峰面积随着反应时间增加而逐渐降低, 同时伴随 As(V)色谱峰的出现(图 S1), 并且 As(III)和 As(V)的浓度变化存在明显的相关性(图 2). 由 As(III)峰面积的变化可知, 8 h 后 As(III)的转化率大于 90%. 因此, AgNPs 可能对 As(III)氧化成 As(V)的过程具有催化作用. 为排除 As(III)自氧化过程对结果造成的影响, 实验对比了有无曝氧时, 无 AgNPs 体系中 As(III)和 As(V)的浓度变化情况. 测定结果表明, 12 h 后 As(III)色谱峰强度无明显降低, 且未出现明显的 As(V)色谱峰(图 S2), 这表明 12 h 内 As(III)不存在显著的自身氧化现象, 其浓度的显著降低主要归因于 AgNPs 的催化氧化作用.

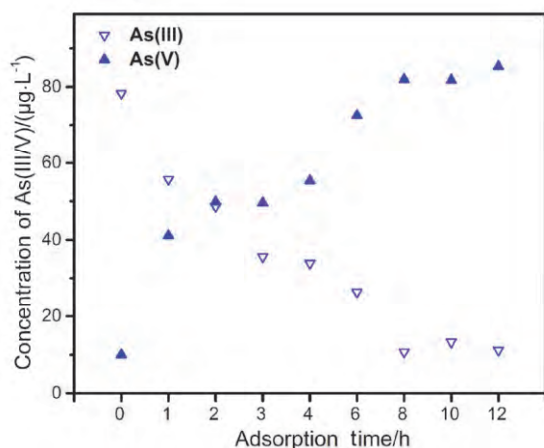


图 2 pH 8.4 条件下 PVP/CTS-AgNP20 共存体系中 As(III)/As(V)的定量分析

**Figure 2** The quantification of As(III)/As(V) under pH 8.4. The mixed suspension contains  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  PVP/CTS-AgNP20 and  $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As(III), which pH was adjusted to pH 8.4 by 5 mmol/L borate buffer

### 2.2.1 不同 pH 条件下 AgNPs 对 As(III)形态转化的影响

水溶液中, As(III)与 As(V)之间的形态转化与 pH 密切相关<sup>[33]</sup>. 本研究首先考察了 pH 6.0~10.6 范围内 AgNPs 对 As(III)催化氧化为 As(V)过程的影响. 如图 3 所示, AgNPs 对 As(III)的催化活性同样与体系 pH 密切相关. 偏酸性条件(pH < 6.6)下, AgNPs 对 As(III)的形态转化没有显著影响; 当体系 pH 大于 7.0 时, As(III)的含量急剧下降, 且随着 pH 的增加 AgNPs 对 As(III)的催化氧化能力增强; 当体系 pH 大于 9 时, AgNPs 催化性能趋于稳定, 体系中的 As(III)的转化率接近 100%. 说明高 pH 环境下 AgNPs 表现出更高的催化效率.

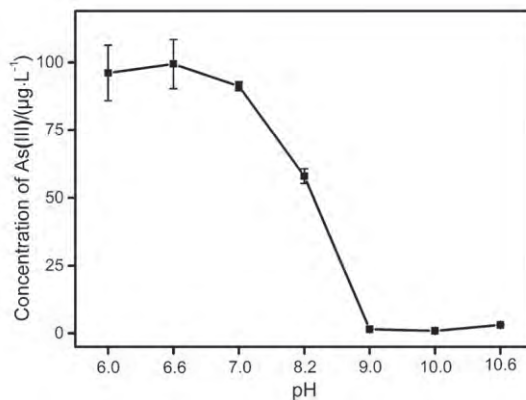


图 3 pH 对 PVP/CTS-AgNP20 催化 As(III)氧化的影响

**Figure 3** Effect of pH on As(III) oxidation catalyzed by PVP/CTS-AgNP20. The mixed suspension contains  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  PVP/CTS-AgNP20 and  $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As(III) for 12 h, which pH was adjusted by 5 mmol/L borate buffer

### 2.2.2 其他环境相关因素对 AgNPs 催化 As(III)形态转化的影响

天然有机质(NOM)、共存离子(如  $\text{Ca}^{2+}$ )、光照等是影响水环境中 AgNPs 稳定性的重要环境因素<sup>[35]</sup>. 因此, 在复合环境影响下, 研究 AgNPs 对 As(III)的催化氧化更具代表性. 将 pH 为 8.4 的体系 [ $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  AgNPs 和  $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As(III)] 进行模拟太阳光照, 考察了 AgNPs、NOM、 $\text{Ca}^{2+}$  存在与缺失条件下, 48 h 后体系中 As(III)和 As(V)的存在形态. 图 S3 所示, AgNPs 加入后 As(III)的氧化率略有提高, 但当 NOM 存在时, AgNPs 对 As(III)的催化效果则大大提高, 这可能是由于 NOM 富含的酚羟基在光照下产生更多的活性氧自由基<sup>[36]</sup>, 它对 AgNPs 催化氧化 As(III)具有协同效应. 另外,  $\text{Ca}^{2+}$  存在可进一步加快 As(III)的氧化反应, 可能由于  $\text{Ca}^{2+}$  和 NOM 分子之间的桥联作用, 降低了 NOM 在 AgNPs 表面的吸附<sup>[37]</sup>, 有助于维持 AgNPs 的催化活性.

### 2.2.3 不同粒径和包覆剂 AgNPs 对 As(III)形态转化的影响

纳米材料的粒径是影响其物理化学性质的重要因素之一, 因此, 有必要考察 AgNPs 的粒径对 As(III)形态转化的影响. 分别对 12 h 内 10 nm (Cit-AgNP10)、20、40、60 和 100 nm 柠檬酸包覆的 AgNPs 对 As(III)催化氧化反应的影响进行考察, 结果如图 4 所示. AgNPs 催化性能随着粒径增加而显著下降. Cit-AgNP10 表现出最高的催化活性, 可能由于 AgNPs 的比表面积和表面能随着粒径减小而增加, 从而显著提高其催化活性<sup>[38,39]</sup>. 然而, 当 AgNPs 粒径大于 60 nm 时, 其对 As(III)的催化氧化作用则显著降低.

鉴于包覆剂对 AgNPs 的表面电荷及稳定性的影响较大. 本研究进一步考察柠檬酸和 PVP-壳聚糖 (PVP/CTS) 两种常见包覆剂的 AgNPs 对 As(III)催化氧化的影响. 根据以上考察粒径对 AgNPs 催化活性影响的



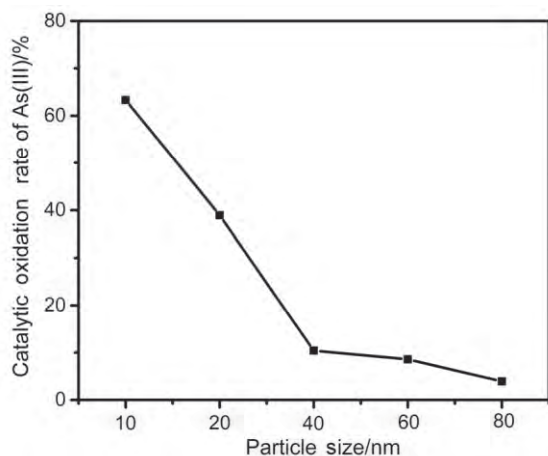


图4 不同粒径柠檬酸包覆的AgNPs对As(III)催化氧化的影响

Figure 4 Effect of particle size of citrate coated AgNPs on catalytic oxidation of As(III)

The mixed suspension of  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Cit-AgNPs from 10~100 nm and  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As(III), which adjusted pH to 8.4 by 5 mmol/L borate buffer

结果, 粒径为10 nm的柠檬酸包覆的AgNPs催化活性最高. 因此, 选择Cit-AgNP10和PVP-壳聚糖复合包覆剂的AgNPs(PVP/CTS-AgNP20)考察包覆剂对As(III)催化性能的影响. 结果如图5所示, 两种不同包覆剂包覆的AgNPs对As(III)催化氧化作用存在较大差异. 在相同时间和AgNPs浓度条件下, PVP/CTS-AgNP20对As(III)的催化氧化反应速率常数 $k$ 值为 $15.82 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ , 接近Cit-AgNP10反应速率常数的2倍. 具体原因有待进一步研究.

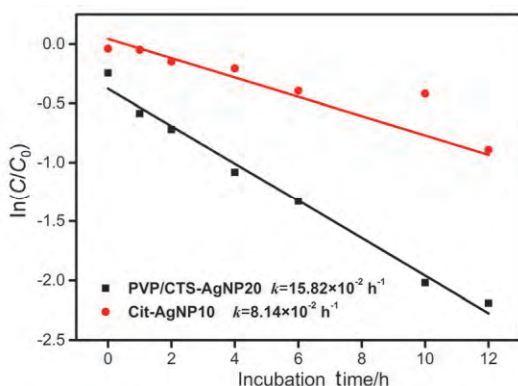


图5 不同包覆剂包覆的AgNPs对As(III)的催化氧化速率

Figure 5 Oxidation rate of As(III) catalyzed by AgNPs with different coatings

The mixed suspension of  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Cit-AgNP10 or PVP/CTS-AgNP20 and  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  As(III), were adjusted to pH 8.4 by 5 mmol/L borate buffer

#### 2.2.4 天然水体中AgNPs对As(III)的形态转化的影响

为证明AgNPs对As(III)的催化作用在实际环境水体中存在, 本工作在实际户外光照条件下, 研究了潮白河水体中AgNPs对As(III)的催化氧化. 如图S4所示. 随着室外光照时间的延长, 实际水体中As(III)的含量

显著降低, 并伴随As(V)含量的相应增加, 48 h后As(III)催化速率高达72%.

### 2.3 AgNP催化活性机理探讨

一般认为单质金和银是化学性质相对稳定的元素, 但纳米金(AuNPs)和AgNPs由于量子尺寸效应表现出独特的催化活性<sup>[40,41]</sup>. 研究表明, 水溶液中的带负电的AuNPs颗粒对吸附在其表面的氧气分子具有活化作用<sup>[42]</sup>. AuNPs可将表面吸附的多余电子转移到O<sub>2</sub>分子的最低非占据轨道, 生成具有强氧化性的超氧化物或过氧化物<sup>[43]</sup>, 而且这些新生成的活性氧物质非常有可能氧化相对活泼的As(III) [ $\varphi^{\ominus}\text{As(V)}/\text{As(III)}=0.56 \text{ V}$ ]. 同时, AuNPs对氧气的活化作用与其表面电荷密切相关, 通常高pH下这种活化作用更显著<sup>[42]</sup>. 我们早期的研究发现, 在碱性条件下(如pH大于10.5)AuNPs对As(III)向As(V)的转化反应具有明显催化作用<sup>[44]</sup>. 本研究中, AgNPs对As(III)的催化氧化作用同样表现出与pH的密切相关性. 研究对比了pH 8.4条件下, AuNPs和AgNPs对As(III)氧化反应的影响. 如图6所示, AgNPs呈现出比AuNPs更强的氧化性, 可能由于银的氧化还原电位( $\varphi^{\ominus}\text{Ag}^+/\text{Ag}^0=0.80 \text{ V}$ )<sup>[44]</sup>大于金( $\varphi^{\ominus}\text{Au}^+/\text{Au}^0=-0.033 \text{ V}$ )<sup>[45]</sup>. 与AuNPs相比, AgNPs更容易被氧化释放Ag<sup>+</sup>, 并伴随着超氧自由基及活性氧自由基的生成<sup>[46,47]</sup>, 同时溶液中的Ag<sup>+</sup>可能进一步被超氧自由基或者共存的有机大分子(如PVP)再次还原为AgNPs<sup>[36,48]</sup>. 因此, 在AgNPs体系中AgNPs和Ag<sup>+</sup>之间的氧化和还原反应同时存在, 反应过程中发生的电子转移, 可能对砷的形态变化产生影响. 此外, Masscheleyn等<sup>[49]</sup>报道在高氧化还原电位环境中(如Eh大约500 mV), 无机砷离子主要以As(V)形态存在. 因此, 本研究中AgNPs对As(III)的催化氧化作用, 除了活化表面氧分子产生强氧化性的超氧化物或过氧化物外, 主要和其本身较高的氧化还原电位有关. 另外, 参与AgNPs还原的含氧自由基的鉴别以及AgNPs和Ag<sup>+</sup>动态反应过程的追踪, 有待进一步深入研究.

### 3 结论

本研究表明, AgNPs对As(III)氧化为As(V)的过程存在明显的催化作用. AgNPs的催化性能与其粒径和包覆剂等自身理化性质密切相关. 其中, As(III)的催化性能随AgNPs粒径减小而显著增加; PVP和壳聚糖复合包覆的AgNPs比柠檬酸包覆的AgNPs对As(III)的催化氧化速率更快. 另外, 环境因素(如pH、光照、NOM、Ca<sup>2+</sup>等)也是影响AgNPs催化活性的重要因素. 如偏碱性pH体系中AgNPs催化As(III)氧化为As(V)的效率更高; 光照、NOM和Ca<sup>2+</sup>均在一定程度上促进AgNPs对As(III)的催化转化. 最后, 在实际水环境中AgNPs对As(III)的催化氧化作用也得以证实. 本研究为As(III)向低毒价态的转化及As污染的去除提供了新的研究思路, 尤其在以AgNPs作为杀菌剂的净水处理组件中, AgNPs

不仅具有优良的杀菌性能,同时能够显著的促进饮用水中 As(III)的催化氧化,有效降低砷污染问题和砷的毒性效应。

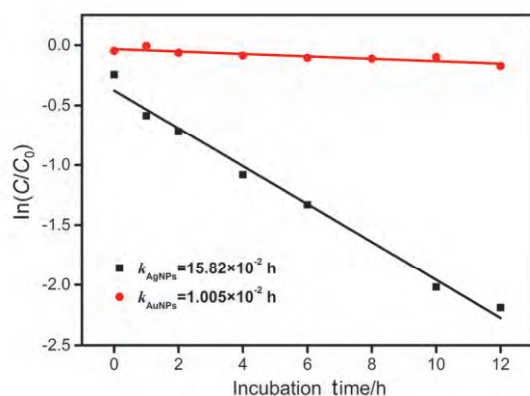


图 6 PVP 和壳聚糖复合包覆的 AgNPs 和柠檬酸包覆的 AuNPs 对 As(III)催化效果的比较

Figure 6 Comparison of the catalytic effect of AgNPs and AuNPs on As(III)

The mixed suspension of 1 mg·L<sup>-1</sup> PVP/CTS-AgNP20 or citrat coated AuNPs and 100 μg·L<sup>-1</sup> As(III), were adjusted to pH 8.4 by 5 mmol/L borate buffer

## 4 实验部分

### 4.1 试剂与材料

PVP 和壳聚糖复合包覆剂 AgNPs (PVP/CTS-AgNP20)购于上海沪正纳米技术有限公司. 不同粒径柠檬酸包覆的 AgNPs (Cit-AgNP10, Cit-AgNP20, Cit-AgNP40, Cit-AgNP60, Cit-AgNP100)购于 Sigma 公司. As(III) (GBW08666)和 As(V) (GBW08667)的标准贮备液购于中国计量科学研究院. 萨旺尼河的天然有机质(Suwannee river natural organic matter, SRNOM)购于腐殖酸协会. 其它化学试剂购自北京化学试剂厂, 试剂纯度至少为分析纯. 实验用超纯水(18.3 MΩ)由 Mili-Q Gradient system 纯水器(Millipore, Bedford, 美国)制备. 所用石英容器均在 10%的 HNO<sub>3</sub> 溶液中浸泡过夜, 使用前, 分别用超纯水清洗 3 次以上.

SRNOM 储备液: 100 mg SRNOM 粉末溶于 100 mL 超纯水, 震荡 12 h 后经 0.22 μm 滤膜(混合纤维素酯膜, 美国 millipore)过滤, 密封, 4 °C 保存.

### 4.2 AgNPs 与 As(III)实验体系

AgNPs 对 As(III)的物理吸附: 配制体系含 1 mg·L<sup>-1</sup> PVP/CTS-AgNP20 和 100 μg·L<sup>-1</sup> As(III)分散液, 采用 5 mmol/L 硼酸-硼砂缓冲液调节 pH 至 6.0 或 8.4; 将上述混合液分装于 100 mL 石英瓶中, 并置于摇床上, 以 150 r/min 的速度震荡. 测得 12 h 内不同时间样品中消解后总砷和游离态总砷的含量.

AgNPs 对 As(III)化学形态转变的影响: 分别取适量体积的 As(III)标准储备液与 AgNPs 分散液, 配制成一定浓度的 As(III)和 AgNPs 的混合体系, 并用 5 mmol/L 硼酸-硼砂缓冲液调节体系 pH. 将上述溶液分装于 100

mL 的石英瓶中, 放置于实验室内及模拟光照反应器 (SN-500, 北京北方利辉试验仪器设备有限公司)中进行反应. 不同时间间隔取样, 测定反应体系中总砷及 As(III)和 As(V)的含量.

### 4.3 As 离子形态分析方法

采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱 (HPLC-ICP/MS)联用系统对 As(III)和 As(V)进行形态分析.

样品处理: 65% HNO<sub>3</sub> 消解 10 min 后, 用 ICP/MS 测定总砷含量; 取样后, 用 30 kD 超滤管 5000 r/min 超滤离心 10 min, 除去分散液中的 AgNPs, 取其穿流液用于游离态总砷测定(测定前用 5% HNO<sub>3</sub> 稀释)及 As(III)/As(V)形态分析.

液相色谱条件: 色谱柱选择 PRP-X100 阴离子色谱柱, 流动相为 15 mmol·L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 流速为 1 mL·min<sup>-1</sup>, 进样体积为 100 μL. ICP/MS 仪器调节如表 1 所示.

表 1 ICP/MS 仪器设置参数

Table 1 Operation parameters of ICP/MS

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
载气流量	15 mL·min <sup>-1</sup>	雾化器温度	2 °C
RF 功率	1500 W	采样深度	9 mm
蠕动泵流速	1.2 mL·min <sup>-1</sup>	数据采集模式	时间分辨模式

## References

- http://www.nanotechproject.org/cpi (accessed Feb 20, 2017).
- Cao, X. L.; Tang, M.; Liu, F.; Nie, Y. Y.; Zhao, C. S. *Colloid Surface B* **2010**, *8*, 555.
- Fendorf, S.; Michael, H. A.; Van Geen, A. *Science* **2010**, *328*, 1123.
- Yu, G. Q.; Sun, D. J.; Zheng, Y. *Environ. Health Persp.* **2007**, *115*, 636.
- Berg, M.; Tran, H. C.; Nguyen, T. C.; Pham, H. V.; Schertenleib, R.; Giger, W. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2621.
- Karn, S. K. *Environ. Pollut.* **2015**, *207*, 434.
- He, J.; Charlet, L. *J. Hydrol.* **2013**, *492*, 79.
- Clancy, T. M.; Hayes, K. F.; Raskin, L. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 10799.
- Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G. *Appl. Geochem.* **2002**, *17*, 517.
- Sadee, B.; Foulkes, M. E.; Hill, S. J. *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, *30*, 102.
- Kumar, A. R.; Riyazuddin, P. *Trends Anal. Chem.* **2010**, *29*, 1212.
- Yang, K.; Xing, B. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5989.
- Tan, K. B.; Vakili, M.; Hord, B. A.; Poh, P. E.; Abdullah, A. Z.; Salamatinia, B. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *150*, 229.
- Pena, M. E.; Korfiatis, G. P.; Patel, M.; Lippincott, L.; Meng, X. G. *Water Res.* **2005**, *39*, 2327.
- Hu, S.; Shi, Q. T.; Jing, C. Y. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 9707.
- Kanel, S. R.; Greneche, J. M.; Choi, H. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 2045.
- Gibert, O.; de Pablo, J.; Cortina, J. L.; Ayora, C. *Environ. Geochem. Hlth.* **2010**, *32*, 373.
- Xia, X. F.; Hua, Y. L.; Huang, X. Y.; Ling, L.; Zhang, W. X. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 594. (夏雪芬, 滑熠龙, 黄潇月, 凌岚, 张伟贤, 化学学报, **2017**, *75*, 594.)
- Huang, X. Y.; Wang, W.; Ling, L.; Zhang, W. X. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 529. (黄潇月, 王伟, 凌岚, 张伟贤, 化学学报, **2017**, *75*, 529.)
- Xi, B. D.; Wang, X. W.; Liu, W. J.; Xia, X. F.; Li, D. S.; He, L. S.; Wang, H. M.; Sun, W. J.; Yang, T. X.; Tao, W. *Sep. Sci. Technol.* **2014**, *49*, 2642.
- Holt, B. D.; Heraty, L. J.; Sturchio, N. C. *Environ. Pollut.* **2001**, *113*,

- 263.
- [22] Palau, J.; Jamin, P.; Badin, A.; Vanhecke, N.; Haerens, B.; Brouyere, S.; Hunkeler, D. *Water Res.* **2016**, *92*, 235.
- [23] Rittmann, B. E.; Stilwell, D.; Garside, J. C.; Amy, G. L.; Spangenberg, C.; Kalinsky, A.; Akiyoshi, E. *Water Res.* **2002**, *36*, 3387.
- [24] Mascolo, G.; Ciannarella, R.; Balest, L.; Lopez, A. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 1138.
- [25] Jeong, C. H.; Postigo, C.; Richardson, S. D.; Simmons, J. E.; Kimura, S. Y.; Marinas, B. J.; Barcelo, D.; Liang, P.; Wagner, E. D.; Plewa, M. J. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 13749.
- [26] Yates, M. V.; Malley, J.; Rochelle, P.; Hoffman, R. *J. Am. Water Works Ass.* **2006**, *98*, 93.
- [27] Mecha, C. A.; Pillay, V. L. *J. Membrane Sci.* **2014**, *458*, 149.
- [28] Liga, M. V.; Bryant, E. L.; Colvin, V. L.; Li, Q. L. *Water Res.* **2011**, *45*, 535.
- [29] Muthu, K.; Priya, S. *Spectrochim. Acta A* **2017**, *179*, 66.
- [30] Baruah, B.; Gabriel, G. J.; Akbashev, M. J.; Booher, M. E. *Langmuir* **2013**, *29*, 4225.
- [31] Joseph, S.; Mathew, B. *J. Mol. Liq.* **2015**, *204*, 184.
- [32] Xu, R.; Wang, D. S.; Zhang, J. T.; Li, Y. D. *Chem.-Asian. J.* **2006**, *1*, 888.
- [33] Morallon, E.; Arias-Pardilla, J.; Calo, J. M.; Cazorla-Amoros, D. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3996.
- [34] Yu, S. J.; Yin, Y. G.; Liu, J. F. *Environ. Sci. Proc. Impacts.* **2013**, *15*, 78.
- [35] Levard, C.; Hotze, E. M.; Lowry, G. V.; Brown, G. E. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6900.
- [36] Yin, Y. G.; Liu, J. F.; Jiang, G. B. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7910.
- [37] Kloster, N.; Brigante, M.; Zanini, G.; Avena, M. *Colloid. Surface. A* **2013**, *427*, 76.
- [38] Wang, J.; Liu, J. J.; Guo, X. H.; Yan, L.; Lincoln, S. F. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2016**, *10*, 432.
- [39] Priya, D. B.; Asharani, I. V. *J. Clust. Sci.* **2017**, *28*, 1837.
- [40] Chakraborty, I.; Pradeep, T. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8208.
- [41] Majdalawieh, A.; Kanan, M. C.; El-Kadri, O.; Kanan, S. M. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 4757.
- [42] Okumura, M.; Haruta, M.; Kitagawa, Y.; Yamaguchia, K. *Gold Bull.* **2007**, *40*, 40.
- [43] Ishida, T.; Nagaoka, M.; Akita, T.; Haruta, M. *Chemistry* **2008**, *14*, 8456.
- [44] Tan, Z. Q.; Liu, J. F.; Yin, Y. G.; Shi, Q. T.; Jing, C. Y.; Jiang, G. B. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2014**, *6*, 19833.
- [45] Xiu, Z. M.; Ma, J.; Alvarez, P. J. J. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 9003.
- [46] Xu, H. Y.; Qu, F.; Xu, H.; Lai, W. H.; Wang, Y. A.; Aguilar, Z. P.; Wei, H. *Biometals* **2012**, *25*, 45.
- [47] He, D.; Dorantes-Aranda, J. J.; Waite, T. D. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 8731.
- [48] Bryaskova, R.; Pencheva, D.; Nikolov, S.; Kantardjiev, T. *J. Chem. Biol.* **2011**, *4*, 185.
- [49] Masscheleyn, P. H.; Delaune, R. D.; Patrick, W. H. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1414.

(Zhao, X.)