



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202002156

中图分类号 X703

文献标识码 A

郝梦婕, 郭一好, 马广玉, 等. 环境条件对尿素官能团化  $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  去除 TPhP 的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 95-103.

HAO Mengjie, GUO Yihao, MA Guangyu, et al. Effect of environmental conditions on TPhP removal by urea-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$ [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 95-103.

## 环境条件对尿素官能团化 $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$ 去除 TPhP 的影响

郝梦婕<sup>1,2</sup>, 郭一好<sup>1</sup>, 马广玉<sup>2,\*</sup>, 林芳向<sup>1</sup>, 肖峰<sup>1,3</sup>, 杨少霞<sup>1</sup>

1. 华北电力大学可再生能源学院, 北京 102206

2. 生态环境部环境发展中心, 北京 100029

3. 深圳信息职业技术学院交通与环境学院, 深圳 518172

第一作者: 郝梦婕(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水处理技术。E-mail: haomengjie2018@163.com

\*通信作者: 马广玉(1984—), 女, 硕士, 工程师。研究方向: 流域水环境治理等。E-mail: 453277964@qq.com

**摘要** 在实际水体中存在的颗粒物、有机物、无机阴离子等对吸附剂的稳定性和污染物的去除率均有重要的影响。所制备的尿素官能团化  $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  (urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$ ) 对磷酸三苯酯 (TPhP) 的去除表现出良好的性能, 但不同环境条件对 TPhP 去除率的影响仍未知。基于此, 利用高岭土作为模拟颗粒物, 用富里酸 (FA)、腐殖酸 (HA) 和牛血清白蛋白 (BSA) 模拟水体中存在的天然有机物, Br 作为无机污染物, 考察了环境因素对 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附 TPhP 的影响。结果表明: 随着高岭土浓度的升高, urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  对 TPhP 的去除率先升高后降低, 当高岭土浓度为 100~200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  对 TPhP 去除率最高; 在同一高岭土浓度下, 随颗粒粒径的减小, TPhP 去除率相应降低; 随着溶液中有机物浓度增大, TPhP 去除率有所降低, 且在 pH=6 时对 TPhP 的去除率高于在 pH=4 或 pH=8 时对应的去除率, 而溶液中所含有机物的分子质量对 TPhP 去除率的影响不大; Br 的存在对 TPhP 的去除率没有影响。urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  去除 TPhP 具有良好的环境适应性, 以上研究结果可为其在实际水体中的应用提供参考。

**关键词** 尿素官能团化  $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$ ; 磷酸三苯酯; 吸附; 环境条件; 去除率

阻燃剂广泛应用于塑料、橡胶和纤维中, 用来降低材料的可燃性<sup>[1]</sup>。2012 年, 中国有机磷阻燃剂产量超过  $17.9\times 10^4$  t, 在有机磷阻燃剂中, 磷酸三苯酯 (TPhP) 是一种高产量产品, 由于未与最终用途产品化学键合, 故在水中可被检测到<sup>[2]</sup>。澳大利亚地表水中的 TPhP 浓度高达  $150\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 在中国松花江, TPhP 的浓度也可以达到  $65\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 此外, 在河南省的污水处理厂中检测到了 TPhP<sup>[3-5]</sup>。在环境中出现的 TPhP 会通过饮食摄入和呼吸吸入, 进而引起人类健康问题, 有研究<sup>[6]</sup>表明, TPhP 对胚胎发育、神经系统和免疫系统具有毒理作用。对于模型生物斑马鱼, 当暴露于  $0.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  TPhP 时, 对心脏发育具有巨大的毒性作用; 通过对暴露于  $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  TPhP 的成年斑马鱼的生物蓄积和代谢研究, 发现其体内 TPhP 浓度可高达  $3.12\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[7-8]</sup>。因此, 开发一种有效的材料以去除水

收稿日期: 2020-02-27; 录用日期: 2020-05-02

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07101003-003); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (2019MS033)

中 TPhP 势在必行。

有研究<sup>[9]</sup>发现, 尿素官能团化  $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  (urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$ ) 对 TPhP 表现出了良好的去除效果, 去除率可达 90% 以上, 吸附容量高达  $589 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 具有高效快速的吸附特性, 吸附速率达到  $49.9 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ , 且离子强度对吸附影响较小。而不同环境条件影响吸附过程中各物质的相互作用, 故考察 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  去除 TPhP 受环境条件的影响情况势在必行。

天然水体中存在着悬浮颗粒物, 地下水中悬浮固体的平均浓度约  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在某些极端情况下, 其可能接近  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在这些悬浮颗粒中, 大颗粒相对容易沉降, 颗粒携带有机磷污染物形成沉积物, 导致污染持续时间长; 小颗粒容易在实际运动的水体或实验搅拌的条件下悬浮, 从而与污染物更多接触, 易影响污染物的去除<sup>[10-12]</sup>。水体中普遍存在的天然有机物 (natural organic matter, NOM) 可能改变吸附剂的表面电荷、亲疏水性和极性性质, 影响吸附剂在水体环境中的稳定性和对污染物的去除<sup>[13-14]</sup>。实际废水中一般有机和无机污染物共存,  $\text{Br}^-$  作为一种无机污染物广泛存在, 主要来自海水、地表水、工业废水和油田废水等, 其存在极大地影响到人类的健康<sup>[15]</sup>。

实际水体中颗粒物的主要成分是黏土矿物, 而富里酸 (FA)、腐殖酸 (HA) 和可溶性微生物副产物 (SMPs) 是 NOM 的最重要组分。本研究利用高岭土模拟颗粒物, 用富里酸、腐殖酸和牛血清白蛋白 (BSA) 模拟水体中存在的有机物, 以及  $\text{Br}^-$  作为无机污染物, 考察了以上环境条件对 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附 TPhP 的影响。利用 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附剂的电荷特性和阴离子交换性, 深入了解吸附过程中有机磷污染物的去除机理, 以期 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  在实际水体环境中去除有机磷污染物提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 药品及试剂

磷酸三苯酯 (纯度 >98%)、对甲苯基异氰酸酯和四氢呋喃 (THF) 购自麦克林生化科技有限公司,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 购自阿拉丁生化科技股份有限公司,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  购自 Sigma-Aldrich,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、FA 和 HA 购自福晨化学试剂厂, BSA 购自上海金穗生物科技有限公司。

### 1.2 分析测试仪器

利用高效液相色谱 HPLC 测定溶液中的 TPhP 浓度, 吸收波长为 204 nm, 流动相为甲醇溶液, 体积分数为 70%, 流速为  $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。用 NOH 等<sup>[16-17]</sup>开发的方法测量材料的零点电荷 ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )。采用傅里叶变换红外分光光度计 (FT-IR, Nicolet iS10, 赛默飞世尔科技公司, 美国) 检测材料官能团。采用 Zeta 电位分析仪 (ZS90, 马尔文仪器有限公司, 英国) 测量材料电位。用紫外可见分光光度计测量有机物在 250 nm ( $E_2$ )、365 nm ( $E_3$ )、465 nm ( $E_4$ ) 和 665 nm ( $E_6$ ) 处的吸光度。

### 1.3 吸附剂的制备

将 0.35 g 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒超声分散在 30 mL 去离子水中, 与 15 mL 的 NaOH (0.76 g) 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.64 g) 混合均匀, 在搅拌下, 滴加 15 mL 的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.32 g) 和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1.13 g) 混合溶液 ( $\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+}=3:1$ ), 搅拌 20 min。然后静置, 取出上清液 20 mL, 并加入等量乙二醇, 搅拌 10 min, 将混合物移入 110 °C 反应釜中保持 12 h。将得到的固体洗涤至中性, 在 60 °C 下干燥, 研磨得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  粉末。将  $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  分散在 100 mL 乙醇中, 加入 APTES (0.1 g), 在 80 °C 下回流 10 h, 抽滤、洗涤、干燥后得到  $\text{NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4@LDH$ 。将得到的材料分散到 THF 中, 加入对甲苯基异氰酸酯 0.03 g, 室温下, 密闭搅拌 24 h, 用乙醇和水洗涤, 于 60 °C 下干燥, 得到 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$ 。

### 1.4 吸附剂的性能测试

取浓度为  $1.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 TPhP 溶液 500 mL, 加入  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  吸附剂, 以  $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  搅拌 6 h。配

置 TPhP 和不同浓度的颗粒、FA、HA、BSA 的混合溶液，采用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 和 NaOH 调节溶液 pH。TPhP 和  $\text{Br}^-$  的混合体系中，保持 TPhP 浓度不变， $\text{Br}^-$  的初始浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，吸附剂投加量为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。去除率和吸附量根据式 (1) 和式 (2) 进行计算。

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

式中： $\eta$  为去除率； $C_0$  为初始溶液中 TPhP 的浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_t$  为时间  $t$  时 TPhP 的浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $t$  为反应时间，h； $V$  为溶液的总容积，L； $q_t$  为时间  $t$  内单位质量吸附剂的吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； $m$  为吸附剂质量，g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 颗粒物的影响

图 1 为不同浓度和粒径的高岭土对 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附 TPhP 的影响结果。由图 1 可知，在相同颗粒粒径的条件下，高岭土浓度对 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  去除 TPhP 显示出一定规律性，呈现先轻微提高后降低的变化趋势。当颗粒粒径为  $200\sim 450 \mu\text{m}$  时，高岭土浓度为  $0\sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，随着浓度的增大，urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  对 TPhP 的去除率从 88% 提高到 98%；当高岭土浓度  $> 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，TPhP 去除率略有下降，由 98% 降低到 78%。这是由于高岭土对 TPhP 有一定的吸附作用(图 2)。当高岭土浓度增大至  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，TPhP 去除率增加到 37%，随着高岭土浓度提高，高岭土和吸附剂共同作用去除 TPhP，因此，导致 TPhP 的去除率有所提高。随高岭土浓度的继续增加，TPhP 的去除率降低，这是因为高岭土减少了吸附剂与 TPhP 的接触概率。高岭土浓度  $> 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，TPhP 去除率明显降低。

当在同一高岭土浓度下，高岭土颗粒的粒径对 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附 TPhP 有一定的影响。将高岭土颗粒粒径筛分成  $< 30$ 、 $30\sim 74$ 、 $74\sim 200$  和  $200\sim 450 \mu\text{m}$ ，随着高岭土颗粒粒径的减小，吸附剂对 TPhP 的去除率有所降低。这是因为 TPhP 分子体积较大，由于空间效应，大颗粒的高岭土更容易吸附 TPhP，故导致 TPhP 去除率有所升高；随着高岭土颗粒粒径的减小，其对 TPhP 的吸附减少，另一方面，高岭土减少了 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  和 TPhP 的碰撞概率，TPhP 的吸附量降低，此时吸附剂和

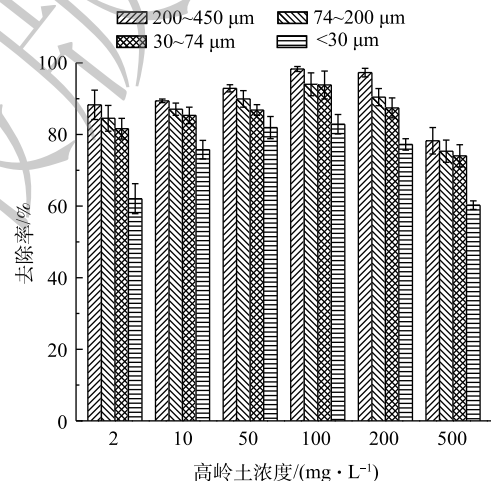


图 1 不同浓度和粒径高岭土对 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附 TPhP 的影响

Fig. 1 Effect of kaolin with different concentrations and particle sizes on TPhP adsorption by the urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$

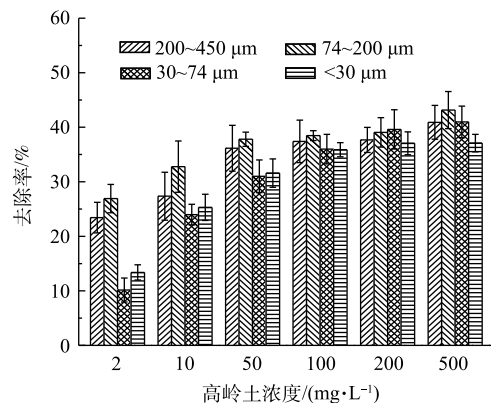


图 2 高岭土对 TPhP 的去除率

Fig. 2 Adsorption efficiency of TPhP by kaolin

岭土对 TPhP 的去除率降低。

## 2.2 有机物的影响

由于 NOM 的化学分子结构和性质不同, 其与材料间的吸附和络合的相互作用均有所不同<sup>[18]</sup>, 因此, NOM 的存在和不同分子质量有机物对 urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH 吸附 TPhP 具有一定的影响。图 3 为 NOM 中的 FA、HA 和 BSA 对 urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH 吸附 TPhP 的影响结果。如图 3(a) 所示, 在相同 pH 条件下, 当溶液中 FA 浓度由 0 mg·L<sup>-1</sup> 增大到 200 mg·L<sup>-1</sup> 时, urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH 对 TPhP 的去除率降低。urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH 吸附 TPhP 依靠静电相互作用, 吸附剂的等电点为 10.5, 在 pH 为 4~8 时, 其表面带有正电荷 (pH<sub>pzc</sub>>pH), 而 FA 中包含羧基、芳环、脂肪族链、和酚基等, 这些酸性官能团的解离使 FA 带负电荷, 故其可吸附到 urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH 表面, 导致吸附剂表面电荷量减少, 从而使得 TPhP 的去除率有所降低。在 FA 浓度相同的情况下, 在 pH=6 时, urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH 对 TPhP 的去除率高于 pH=4 和 8 时对应的去除率。由图 4 可知, pH 在 4~8 时, urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH 的 Zeta 电位为正, 吸附剂表面带正电荷, 且变化不大, 因此, TPhP 去除率变化主要是其基团所带电荷随 pH 变化所导致的。TPhP 的磷酸基团中氧原子具有高的电子云密度, 使得 TPhP 发生质子化<sup>[19]</sup>, 吸附剂与带正电荷的 TPhP 相互排斥; 随着溶液 pH 的升高, 质子化作用减弱, 吸附剂表面与 TPhP 之间的排斥力减弱, 带负电荷的氧和带正电荷的吸附剂表面之间的静电作用增强, 故导致 TPhP 的去除率提高; 继续增加溶液 pH, TPhP 中 O=P 基团带正电荷, 吸附剂与 TPhP 中的磷酸基团发生排斥作用<sup>[20]</sup>, 最终导致 TPhP 的去除率有所降低。

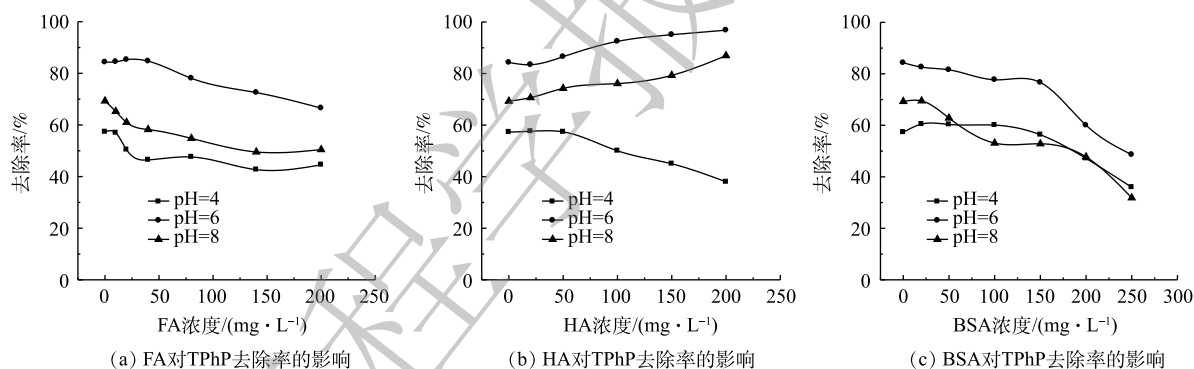


图 3 FA、HA 和 BSA 对 urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH 吸附 TPhP 的影响

Fig. 3 Effect of FA, HA and BSA on TPhP adsorption by the urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH

图 3(b) 是 HA 对 urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH 吸附 TPhP 的影响结果。当 pH=6 和 8 时, 随着 HA 浓度的增大, TPhP 去除率亦随之提高。通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用, HA 吸附在 urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH 材料表面, 使吸附剂的疏水性增大, 故使得疏水性较强的 TPhP 更易吸附在材料表面, 从而有利于提高 TPhP 的去除率<sup>[21]</sup>, 此外, HA 表面的芳环结构与 TPhP 间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用促进了 TPhP 吸附在 HA 上, 同样可使 TPhP 去除率有所升高, 此时 HA 和吸附剂均能够去除 TPhP。WANG 等<sup>[22]</sup> 利用 2 种不同树脂在 HA 的存在下吸附有机磷阻燃剂, 去除率随着 HA 浓度的增加基本保持

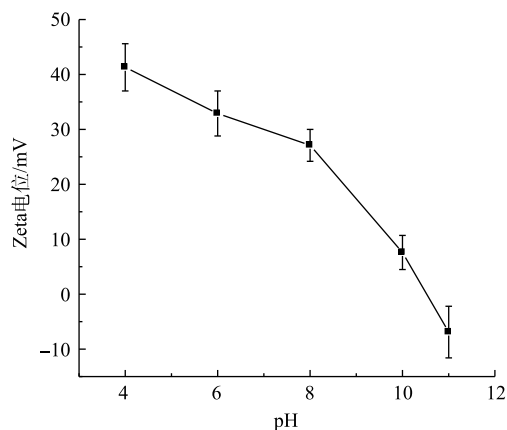


图 4 Urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH 的 Zeta 电位

Fig. 4 Zeta potential of the urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH



恒定，其中 TPhP 去除率随 HA 浓度的增大而升高。PANG 等<sup>[23]</sup>的研究发现，磁性 MOF 微球提取有机磷阻燃剂不受到 HA 的影响。然而，HA 可以占据材料吸附位点，从而影响污染物的去除效果<sup>[24]</sup>，因此，在 pH=4 时，随 HA 浓度升高，TPhP 的去除率降低。此时质子化的 TPhP 带正电荷，不易吸附在带正电的 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  表面上，而 HA 中包含大量酸性位点，容易吸附在吸附材料上，占据了有效的吸附位点，随 HA 浓度升高，urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  对 TPhP 的去除率减少。HA 对 TPhP 的去除率随其浓度升高趋于稳定，远低于 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$ <sup>[9]</sup>，故导致 TPhP 去除率降低。

图 3(c) 为使用 BSA 模拟 SMPs 的情况下，其对 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附 TPhP 影响结果。在相同 pH 条件下，随着 BSA 浓度的增大，urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  对 TPhP 的去除率降低。这是由于 BSA 中含有大量氨基酸残基，可占据 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  表面的吸附位点；BSA 带有负电荷时 ( $pK_a=4.7$ )，容易被吸附在带正电的吸附剂表面，并且其浓度远高于 TPhP，占据 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  的活性位点越多，TPhP 的去除率越低。此外，BSA 还有一定的絮凝作用，其能够促使吸附剂的沉淀，因而 BSA 对 TPhP 的去除率影响较大。TPhP 的去除率在 pH 为 6 的条件下高于 pH=4 和 8 的情况下，此结果与 FA、HA 对 TPhP 去除率的影响结果一致。当溶液的 pH=6 和 8 时，BSA 带负电荷，能吸附到材料表面，占据 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附位点，导致 TPhP 去除率快速下降；当溶液的 pH=4 时，BSA 表面带正电荷，占据吸附剂活性位点较少，从而使 TPhP 去除率下降相对较慢。

不同有机物的表面化学性质对去除率的影响不同，为研究其对吸附剂和有机磷污染物的作用，使用紫外线吸收率  $E_2/E_3$  和  $E_4/E_6$  作为有机物芳香性和极性的指标<sup>[25]</sup>。如表 1 所示，NOM 的芳香性和极性对比为 FA>HA>BSA，FA 和 HA 表面含有更多的苯环等芳香基团和羧基、羟基等极性基团，因此，其能够通过  $\pi-\pi$  相互作用和静电相互作用吸附到 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  上。在有机物浓度低于  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，FA、HA 能够吸附到材料表面，进而通过苯环、羧基等官能团来吸附 TPhP，使得 TPhP 去除率较为稳定，甚至略有增大，而组成 BSA 的氨基酸能占据部分吸附位点，但其对 TPhP 吸附能力弱，造成 TPhP 去除率略微降低。当溶液中有有机物浓度较高时，urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  表面吸附更多有机物，吸附剂与 TPhP 接触率降低，尿素官能团对 TPhP 吸附能力减少，TPhP 去除率降低。

通常，FA 的分子质量较小，小于 0.3 kDa；

HA 的分子质量一般为几百到几万，将其划分为 3.5、0.8~1.4 和 20 kDa；BSA 分子质量约为 66 kDa，不同分子质量的有机物在 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  孔道内扩散和吸附效果有所不同。图 5 为有机物分子质量对 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附 TPhP 的影响结果。有机物浓度为  $0\sim 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，有机物分子质量对 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附 TPhP 的去除率影响不大，这是由于吸附主要依靠官能团而不是吸附剂的孔道。其中，不同分子质量 HA 对 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附 TPhP 的效率有一定影响。当 HA 浓度为  $0\sim 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  对 TPhP 去除率略有降低，当 HA 浓度继续增加时，对 TPhP 的去除率增加。HA 可占据 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  材料表面吸附位点和填充孔隙，抑制了污染物的去除，TPhP 去除率降低；同时 HA 能够吸附有机磷化合物，污染物疏水性越强，与 HA 之间的吸附系数越大，结合能力随之越强，TPhP 去除率上升。

表 1 有机物的性质

Table 1 Property of organic matters

有机物	分子质量/kDa	$E_2/E_3$	$E_4/E_6$
FA	<0.3	4.42	15.8
HA	0.35	3.45	7.3
HA	0.8~1.4	3.36	6.9
HA	20	3.23	6.6
BSA	66	1.10	1.2



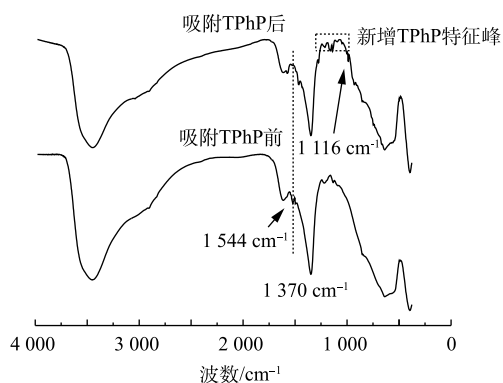
图 7 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附前后的 FT-IR 图谱

Fig. 7 FT-IR spectra of the urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  before and after adsorption

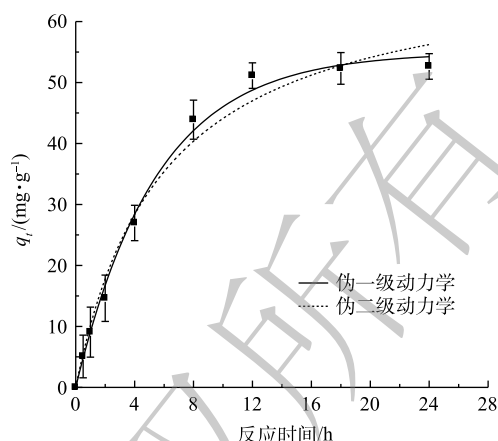
图 8 urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  对  $\text{Br}^-$  的吸附动力学

Fig. 8 Adsorption kinetics of  $\text{Br}^-$  by the urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$

### 3 结论

1) 利用高岭土作为模拟颗粒物，当高岭土浓度为  $0\sim 100\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  时，随着其浓度的升高，吸附剂对 TPhP 的去除率随之增加；当高岭土浓度  $>100\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  时，TPhP 去除率略有下降；在同一浓度下，随着高岭土颗粒粒径的减小，TPhP 去除率随之降低；高岭土对 TPhP 具有吸附作用，去除率最大能达到 40%，且当颗粒大小为  $74\sim 200\ \mu\text{m}$  时，其对 TPhP 的吸附效果最好。

2) 用 FA、HA 和 BSA 模拟水体中存在的有机物，在相同 pH 条件下，随着溶液中有机物浓度的增大，TPhP 的去除率有所降低；在  $\text{pH}=6$  时，TPhP 的去除率高于  $\text{pH}=4$  或  $8$  时对应的去除率；分子质量对 TPhP 去除率的影响不大。

3) urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  对 TPhP 的去除效率和速率没有受到  $\text{Br}^-$  存在的影响，且能够同时吸附  $\text{Br}^-$ ，效率达到 53% 左右，吸附量达到  $55\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ；吸附剂去除  $\text{Br}^-$  符合伪一级动力学方程，故为单层吸附。

4) urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  吸附主要依靠尿素官能团与 TPhP 间的静电作用和  $\pi-\pi$  作用；在一定浓度范围内，urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@LDH$  去除 TPhP 受水体中颗粒物、有机物和无机阴离子影响较小，是一种去除废水中有机磷污染物尤其是 TPhP 的良好吸附剂。

### 参考文献

- [1] 彭绍洪, 江李旺, 刘伟涛, 等. 反溶剂沉淀废旧电子塑料溶液过程中溴系阻燃剂的转移行为及分离[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(10): 5937-5942.
- [2] GU J P, SU F, HONG P P, et al.  $^1\text{H}$  NMR-based metabolomic analysis of nine organophosphate flame retardants metabolic disturbance in Hep G2 cell line[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 665: 162-170.
- [3] TEO T L L, MCDONALD J A, COLEMAN H M, et al. Analysis of organophosphate flame retardants and plasticisers in water by isotope dilution gas chromatography-electron ionisation tandem mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2015, 143: 114-120.
- [4] WANG X W, LIU J F, YIN Y G. Development of an ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for high throughput determination of organophosphorus flame retardants in environmental water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(38): 6705-6711.
- [5] PANG L, YUAN Y T, HE H, et al. Occurrence, distribution, and potential affecting factors of organophosphate flame retardants in sewage sludge of wastewater treatment plants in Henan Province, Central China[J]. *Chemosphere*, 2016, 152:

245-251.

- [6] 杨扬. 有机磷酸酯(OPEs)对赤子爱胜蚓的毒性效应及机制研究[D]. 南京: 南京大学, 2018.
- [7] DU Z, WANG G, GAO S, et al. Aryl organophosphate flame retardants induced cardiotoxicity during zebrafish embryogenesis: By disturbing expression of the transcriptional regulators[J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 161: 25-32.
- [8] WANG G W, DU Z K, CHEN H Y, et al. Tissue-specific accumulation, depuration, and transformation of triphenyl phosphate (TPHP) in adult zebrafish (*Danio rerio*)[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 50(24): 13555-13564.
- [9] HAO M J, GAO P, YANG D, et al. Highly efficient adsorption behavior and mechanism of urea-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDH for triphenyl phosphate[J/OL]. [2020-02-14]. *Environmental Pollution*. <https://www.sciencedirect.com.proxy.lib.utk.edu/science/article/pii/S0269749119339211>.
- [10] CHAI C C, LEE Z H, TOH P Y, et al. Effects of dissolved organic matter and suspended solids on the magnetophoretic separation of microalgal cells from an aqueous environment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 523-530.
- [11] 孙士权, 梁焱, 赵刚, 等. 粒径和底床地形对沉积物中有机磷释放的影响[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1605-1614.
- [12] PRASERTKULSAK S, CHIEMCHAISRI C, CHIEMCHAISRI W, et al. Removals of pharmaceutical compounds at different sludge particle size fractions in membrane bioreactors operated under different solid retention times[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 124-132.
- [13] 刘乐, 丁一, 冯艳丽, 等. 纳米双氢氧化物对有机磷农药的吸附与降解[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(11): 93-99.
- [14] 钱飞跃, 史梦婷, 王建芳, 等. 有机物性质对混凝-微滤-纳滤去除水中重金属的影响[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(7): 3634-3640.
- [15] VÄÄRTNÖU M, LUST E. Adsorption of bromide ions at the Bi vertical bar gamma-valerolactone and Bi vertical bar propylene carbonate interfaces[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 851: 113438.
- [16] NOH J S, SCHWARZ J A. Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface acidity of activated carbons[J]. *Carbon*, 1990, 28: 675-682.
- [17] GAO P, SONG Y, HAO M J, et al. An effective and magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for phenol degradation under neutral pH in the heterogeneous Fenton-like reaction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 201: 238-243.
- [18] SHEN M, HAI X, SHANG Y, et al. Insights into aggregation and transport of graphene oxide in aqueous and saturated porous media: Complex effects of cations with different molecular weight fractionated natural organic matter[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656: 843-851.
- [19] WANG W, DENG S, LI D, et al. Sorption behavior and mechanism of organophosphate flame retardants on activated carbons[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 286-292.
- [20] LAZAREVIC-PASTI T, ANICIJEVIC V, BALJOZOVIC M, et al. The impact of the structure of graphene-based materials on the removal of organophosphorus pesticides from water[J]. *Environmental Science-Nano*, 2018, 5(6): 1482-1494.
- [21] 李孟, 吴思, 张斌. 溶液环境对纳米Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/水界面NOM吸附过程中疏水效应的影响[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(6): 1817-1822.
- [22] WANG W, DENG S, LI D, et al. Adsorptive removal of organophosphate flame retardants from water by non-ionic resins[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 105-112.



- [23] PANG L, YANG P, YANG H, et al. Application of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}$  (Fe) core-shell magnetic microspheres for evaluating the sorption of organophosphate esters to dissolved organic matter (DOM)[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 626: 42-47.
- [24] WANG X L, SHU L, WANG Y Q, et al. Sorption of peat humic acids to multi-walled carbon nanotubes[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 45(21): 9276-9283.
- [25] WANG L, LI Y T, WENG L P, et al. Using chromatographic and spectroscopic parameters to characterize preference and kinetics in the adsorption of humic and fulvic acid to goethite[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 666: 766-777.

(本文编辑：曲娜，郑晓梅，张利田)

## Effect of environmental conditions on TPhP removal by urea-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDH}$

HAO Mengjie<sup>1,2</sup>, GUO Yihao<sup>1</sup>, MA Guangyu<sup>2\*</sup>, LIN Fangxiang<sup>1</sup>, XIAO Feng<sup>1,3</sup>, YANG Shaoxia<sup>1</sup>

1. School of Renewable Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

2. Environmental Development Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China

3. School of Traffic and Environment, Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518172, China

\*Corresponding author, E-mail: 453277964@qq.com

**Abstract** The particles, organic matters and inorganic anions in the actual water have important influences on the adsorbent stability and the removal efficiency of pollutants. The prepared urea-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDH}$  (urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDH}$ ) showed a good performance for the triphenyl phosphate (TPhP) removal, but the effects of different environmental conditions on TPhP removal are still unknown. Based on this, the kaolin was taken to simulate the typical particles, fulvic acid (FA), humic acid (HA) and bovine serum albumin (BSA) were selected to simulate the natural organic matters in the water,  $\text{Br}^-$  was taken as an inorganic pollutant. Then the effects of the environmental factors on TPhP removal by the urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDH}$  were thoroughly investigated. The results showed that the TPhP removal efficiency by the urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDH}$  increased first and then decreased with the increase of kaolin concentration. When the kaolin concentration was about 100~200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the TPhP removal efficiency was the highest. At the same kaolin concentration, the TPhP removal efficiency decreased with the decrease of the particle size. With the increase of the concentration of organic matters in the solution, the TPhP removal efficiency decreased, and the TPhP removal efficiency at  $\text{pH}=6$  was higher than that at  $\text{pH}=4$  or 8. The molecular weight of organic matters had little effect on the TPhP removal efficiency. The presence of  $\text{Br}^-$  had no effect on the TPhP removal efficiency. Thus, the urea- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDH}$  showed a good environmental adaptability toward TPhP removal. The above work provides a reference for the application of the adsorbent in the actual water.

**Keywords** urea-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDH}$ ; triphenyl phosphate; adsorption; environmental conditions; removal efficiency