

全氟化合物在碳纳米管上的吸附研究^{*}

周艳萍¹ 温 蓓^{1**} 胡晓宇² 张淑贞¹

(1. 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;

2. 北京疾病预防控制中心, 北京, 100020)

摘 要 研究了3种全氟化合物:全氟辛烷磺酸盐(PFOS)、全氟己烷磺酸盐(PFHxS)、全氟辛酸(PFOA)在原碳纳米管(Pri-MWCNTs)和氧化型碳纳米管(O-MWCNTs)上的吸附行为. 研究结果显示,3种全氟化合物在两种碳管上的吸附均呈明显的非线性;全氟化合物的等温吸附曲线均符合 Freundlich 及 Langmuir 模型. 模型拟合参数表明全氟化合物在原碳纳米管上的吸附量大于在氧化型碳纳米管上的吸附量. 3种全氟化合物的吸附能力为 PFOS > PFOA > PFHxS, 这与它们分子含 CF₂ 个数一致, 说明亲脂性是全氟化合物在碳纳米管上吸附的重要机理之一. 3种全氟化合物的吸附量随 pH 的增加而降低, 表明吸附受静电作用的影响. 当溶液中同时存在 PFOS 与 PFOA 时, 二者的吸附都有所降低, 说明二者在碳纳米管上有共同的吸附位点, 吸附存在竞争关系.

关键词 全氟化合物, 多壁碳纳米管, 竞争吸附.

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是一类新型有机污染物,它具有极为特殊的疏水、疏油特性,在环境中可以长期稳定存在. 全氟化合物的持久稳定性、生物累积性和毒性已逐步为人们所认识. 有关环境中全氟化合物的来源、污染现状、迁移转化、毒理效应以及环境修复等方面的研究已成为环境化学的研究热点^[1].

大量研究显示,工业及城市生活污水处理厂是环境中全氟化合物的重要来源,人们几乎在所有的污水处理厂出水中都检测到多种全氟化合物的存在^[2]. 由于全氟化合物具有独特的热、化学和生物稳定性,污水处理厂的传统去除工艺无法有效地将其去除^[3]. 研究表明,吸附是去除废水中污染物经济而有效的方法. 目前研究较多的是活性炭、非离子交换聚合物、离子交换树脂、分子印迹聚合物等材料对全氟化合物的吸附^[4-6].

碳纳米管作为一种新型的吸附剂,特别适合于气体、水体中有机污染物的去除. 有关碳纳米管吸附二噁英、氯苯、多环芳烃等亲脂性有机污染物的报道较多^[7-9],同时研究表明碳纳米管对一些可电离的、水溶性较大的有机污染物也有很好的吸附能力^[10-11]. 此外,与常规活性炭等吸附材料相比,碳纳米管表面更易于修饰,人们可根据意愿对碳纳米管进行功能化修饰以提高目标化合物的吸附效率. 目前关于碳纳米管对不同性质的全氟化合物的吸附报导十分有限,关于多种全氟化合物同时存在时的吸附更是未见报导.

本文研究了全氟辛烷磺酸盐(PFOS)、全氟己烷磺酸盐(PFHxS)、全氟辛酸(PFOA)3种全氟化合物在原碳纳米管(Pri-MWCNTs)和氧化型碳纳米管(O-MWCNTs)上的吸附行为,以探讨全氟化合物以及碳纳米管的性质对吸附的影响. 同时研究了3种全氟化合物在不同溶液 pH 值下以及多种全氟化合物同时存在时的吸附行为.

1 材料与方法

1.1 供试药品、吸附剂与吸附质

全氟辛酸(PFOA, 纯度 >95%), 全氟辛烷磺酸钾(PFOS, 纯度 >98%), 全氟己烷磺酸钾(PFHxS, 纯

2011年5月13日收稿.

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CB936001);国家自然科学基金项目(20737003)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel:010-62849329; E-mail:bwen@rcees.ac.cn

度 >98%) 均购自美国 Sigma-Aldrich 公司. 它们的基本物理化学性质见表 1. 本实验所采用的所有其它药品及试剂的纯度均在分析纯以上.

Pri-MWCNTs 及 O-MWCNTs 购自中国科学院成都有机化学研究所, 不经任何处理直接使用. 该多壁碳纳米管是采用化学气相沉积法 (CVD) 合成, 纯度大于 95%, 长度在 10—30 μm 之间, 外径在 10—20 nm 之间, 内径在 5—10 nm 之间.

表 1 三种全氟化合物的基本物理化学性质
Table 1 Properties of three perfluorinated compounds

全氟化合物 (PFCs)	分子式	分子量	密度 ^a /(g·cm ⁻³)	溶解度 ^b /(g·L ⁻¹)	pK _a
全氟辛酸 (PFOA)	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	414	1.84	3.4	-0.2 ^c , 2.5 ^d
全氟辛烷磺酸钾 (PFOS)	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ K	538	1.95	0.57	-3.27 ^d
全氟己烷磺酸钾 (PFHxS)	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ K	438	1.98	NA ^e	0.14 ^e

^a按照文献[10]方法,通过 SPARC 软件(<http://ibmlc2.chem.uga.edu/sparc>)计算得出;^b引自文献[12];^c引自文献[13];^d引自文献[14];^e尚无文献报道.

1.2 多壁碳纳米管的表征

碳纳米管在真空干燥器中干燥至质量不变后用于表面性质的分析. 比表面积及孔径分布采用美国 Quantachrome 仪器公司的 NOVA 4200e 比表面及孔隙度测定仪测定. 用氮气在 77 K 下的吸附解吸等温线及 BET、BJH 模型计算出碳纳米管的比表面积及中孔孔容. 采用二氧化碳在 273 K 下的吸附等温线及 DFT 模型计算微孔孔容. 碳纳米管在不同 pH 值条件下的 Zeta 电位用英国 Malvern 仪器有限公司的 ZetaSizer nano S90 仪在 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 电解质背景溶液中测定, 每个数据点做 3 个平行样品. 应用德国 Elementar 公司的 Vario EL III 元素分析仪对碳纳米管进行元素分析. 使用英国 VG Scientific 公司 ESCALab220i-XL 型光电子能谱仪测定碳纳米管的氧含量.

1.3 吸附平衡实验

实验以 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 及 100 mg·L⁻¹ NaN₃ 为支持电解质. 将 25 mL 含有不同浓度的 PFOA、PFOS 或 PFHxS 的溶液加入到含有 15 mg 碳纳米管的 50 mL 聚丙烯塑料离心管中, 在 (293 ± 0.5) K, 转数 110 r·min⁻¹ 的恒温振荡培养箱中吸附 48 h (预实验结果显示, PFCs 的吸附在 48 h 达到表观平衡). PFCs 的初始浓度跨 3 个数量级, 吸附率在 20%—85% 之间. 吸附过程中的 pH 值通过滴加 0.01 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 或 NaOH 保持在 7.0 ± 0.1. 吸附结束后样品在 5000 g 的转速下离心 20 min, 离心管竖直静置 24 h 以彻底分离固液两相后取上清测定 PFCs 的含量. 每个数据点做两个平行. 不添加碳纳米管的空白实验表明, PFCs 因为离心管壁吸附造成的损失少于 3%, 可以忽略不计. 不添加 PFCs 的控制实验表明, 碳纳米管中不含 PFCs.

在 pH 的影响实验中, 溶液中的初始 pH 值分别调至 4.5 ± 0.1、7.0 ± 0.1 及 9.0 ± 0.1, 每隔 12 h 通过滴加 0.01 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 或 NaOH 调节. PFCs 的初始浓度为 0.01 mmol·L⁻¹ 及 0.30 mmol·L⁻¹.

PFOS 与 PFOA 在 Pri-MWCNTs 上竞争吸附实验的过程与单吸附质体系相同. 在 PFOS 的吸附实验中添加 0.08 mmol·L⁻¹ 的 PFOA 作为竞争吸附质. 在 PFOA 的吸附实验中添加 0.08 mmol·L⁻¹ 的 PFOS 作为竞争吸附质.

1.4 PFCs 的测定

用 LC-MS (Waters Alliance 2695, Waters Micromass ZQ4000) 负离子扫描模式, 采集质荷比 (m/z) 为 369 (PFOA)、499 (PFOS)、399 (PFHxS) 的负电性分子离子, 利用外标法测定溶液中的 PFCs. 色谱柱为 Waters XTerra C18 反相柱 (150 mm × 2.1 mm, 5 μm, Waters, USA). 测定条件: 流动相为: 0.2 mL·min⁻¹ 的 10 mmol·L⁻¹ 醋酸铵/乙腈 (V:V, 55:45) 溶液, 进样量 10 μL, 柱温 313 K, 离子源温度为 423 K, 毛细管电压为 0.8 kV, 锥孔气流 50 L·h⁻¹, PFOS、PFOA 及 PFHxS 的检测锥孔电压分别为 60 V、27 V、55 V. 仪器检出限为 1.0 μg·L⁻¹ (PFOA)、0.1 μg·L⁻¹ (PFOS) 和 0.1 μg·L⁻¹ (PFHxS) (S/N = 3).

1.5 等温吸附模型

Langmuir 方程:

$$q_e = bQ_m C_e / (1 + bC_e)$$

Freundlich 方程:

$$q_e = K_F C_e^N$$

固液分配系数 $K_d(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$ 的计算式如下: $K_d = q_e/C_e = K_F C_e^{(N-1)}$

其中, C_e 和 q_e 分别是吸附平衡时 PFCs 在溶液中 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 及吸附剂上的浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Q_m 是最大吸附容量 ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), b 是吸附平衡常数 ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$). N 是吸附非线性指数. K_F 是吸附容量系数 [$(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-N}$].

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管的表征

碳纳米管的基本结构性质见表 2. O-MWCNTs 的比表面积及孔容大于 Pri-MWCNTs, 原因是氧化除去了碳纳米管中的无定形碳等杂质, 并且有可能打开碳纳米管的两端. O-MWCNTs 含有更多的含氧官能团, 更低的等电荷点 pH 值(pH_{zpc}).

表 2 碳纳米管的基本性质

Table 2 Properties of two multiwalled carbon nanotubes

碳纳米管 MWCNTs	C 含量 /(wt%)	O 含量 /(wt%)	pH_{zpc}	比表面积 ^a /($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	
					中孔 ^b	微孔 ^c
Pri-MWCNTs	97.7	1.52	4.0	149.3	0.305	0.024
O-MWCNTs	92.4	7.58	1.4	185.2	0.756	0.031

a. 从氮气 77 K 下吸附解吸曲线用 BET 法计算得出; b. 从氮气 77 K 下吸附解吸曲线用 BJH 法计算得出; c. 从二氧化碳 273 K 下吸附曲线用 DFT 法计算得出.

2.2 pH 值对全氟化合物吸附的影响

全氟化合物的吸附系数 (K_d) 与溶液的 pH 值及全氟化合物的初始浓度有关(图 1). K_d 值均随 pH 值的升高而减小. 当 pH 值从 4.5 升高到 9.0 时, 低浓度 PFOS 在 Pri-MWCNTs 上的吸附 K_d 从 $78154 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低到 $2563 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. 低浓度的 K_d 值大于高浓度的 K_d 值, 说明全氟化合物的吸附在各 pH 值条件下均为非线性, 这与文献报道的 pH 值对全氟化合物在沉积物上吸附的影响一致^[15]. 关于 pH 值影响离子型有机污染物吸附的报道较多, 尤其是对于 pK_a 介于实验 pH 范围内的有机污染物. 离子型有机污染物在不同 pH 值条件下电离程度不一样, 质子化的中性分子比电离态的离子具有更强的吸附能力^[16]. 但本实验所采用的 3 种全氟化合物的 pK_a 均远低于实验 pH 范围(表 1), 在所有实验 pH 值条件下全氟化合物主要以阴离子形态存在. 由此可以推断, pH 值对 PFCs 吸附的影响主要来源于对碳纳米管表面电荷性质的影响. Pri-MWCNTs 和 O-MWCNTs 的 pH_{zpc} 值分别为 4.0、1.4(表 2). 在 pH 4.5 的条件下, 二者的表面均为负电性, 与 PFCs 的阴离子产生静电排斥作用. 随着 pH 值的升高, 碳纳米管表面的负电荷增多, 与 PFCs 阴离子的静电排斥作用增强, 导致 PFCs 吸附量的降低. 可见, 静电作用是 PFCs 在 MWCNTs 上吸附的重要影响因素.

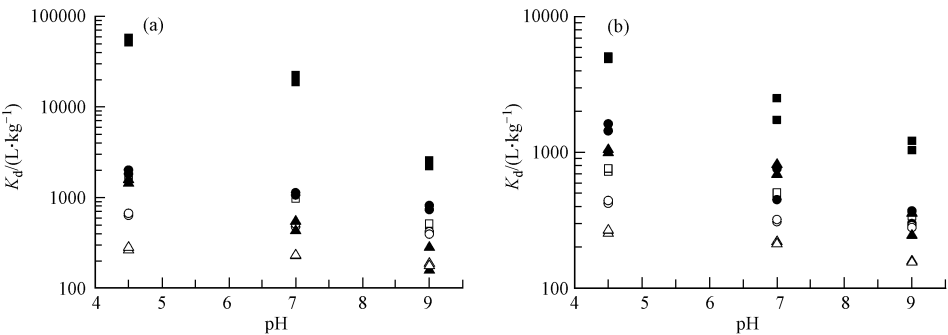


图 1 pH 值对全氟化合物在 Pri-MWCNTs (a) 和 O-MWCNTs (b) 上吸附 K_d 的影响

PFOS: (■) $C_0 = 0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (□) $C_0 = 0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; PFOA: (●) $C_0 = 0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (○) $C_0 = 0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; PFHxS: (▲) $C_0 = 0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (△) $C_0 = 0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig. 1 K_d as a function of pH for PFCs on Pri-MWCNTs (a), O-MWCNTs (b) at given initial concentrations (C_0)

2.3 全氟化合物在碳纳米管上的等温吸附曲线

全氟化合物在碳纳米管上的等温吸附曲线如图 2 所示. 所有曲线均可以用 Langmuir 及 Freundlich 模型很好地拟合(表 3). Freundlich 拟合参数 N 值在 0.459 到 0.717 之间,说明吸附是非线性的. 吸附非线性与吸附位点异质性及吸附质分子之间的相互作用有关^[15].

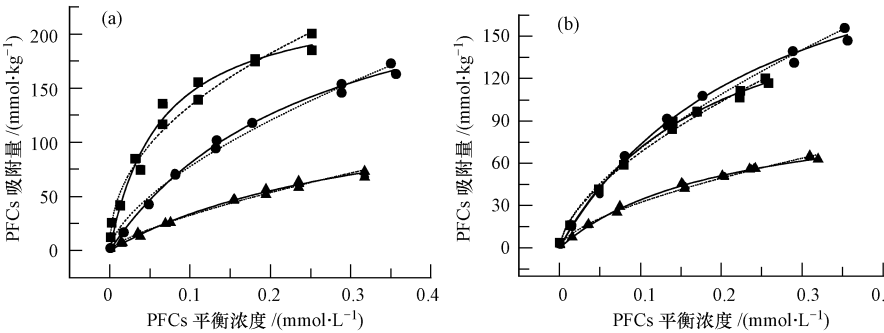


图 2 PFOS (■)、PFOA (●)和 PFHxS(▲)在 Pri-MWCNTs (a)和 O-MWCNTs (b)上的等温吸附曲线
实线:Langmuir 方程拟合;点线:Freundlich 方程拟合

Fig.2 Single-solute sorption isotherms of PFOS(■), PFOA(●) and PFHxS (▲) on Pri-MWCNTs (a) and O-MWCNTs (b)

表 3 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合

Table 3 Freundlich and Langmuir isotherm parameters for PFCs sorption in single-component system						
吸附剂	吸附质	Freundlich 模型拟合				
		K_F	N	R^2	$K_d/(L \cdot kg^{-1})$	
		$/[(mmol \cdot kg^{-1}) \cdot (mmol \cdot L^{-1})^{-N}]$			$^c C_e = 0.01$	$^c C_e = 0.30$
Pri-MWCNTs	PFOS	378 (1) ^a	0.459 (0.018)	0.991	4566	725
	PFOA	338 (16)	0.628 (0.029)	0.988	1875	529
	PFHxS	170 (9)	0.717 (0.032)	0.991	626	239
O-MWCNTs	PFOS	280 (11)	0.617 (0.022)	0.994	1634	444
	PFOA	213 (11)	0.680 (0.035)	0.987	930	313
	PFHxS	106 (5)	0.634 (0.032)	0.993	572	165
吸附剂	吸附质	Langmuir 模型拟合				
		Q_m	b	R^2	$^b Q_{cal}$	Q_m/Q_{cal}
		$/ (mmol \cdot kg^{-1})$	$/ (L \cdot mmol^{-1})$		$/ (mmol \cdot kg^{-1})$	
Pri-MWCNTs	PFOS	237 (11)	15.8 (2.2)	0.985	361	0.656
	PFOA	292 (12)	3.95 (0.30)	0.996	393	0.743
	PFHxS	151 (9)	2.87(0.28)	0.997	419	0.360
O-MWCNTs	PFOS	201 (7)	5.44 (0.39)	0.997	448	0.449
	PFOA	202 (11)	3.00 (0.29)	0.996	487	0.415
	PFHxS	103 (4)	4.92(0.35)	0.997	519	0.198

^a标准偏差 (σ); ^b Q_{cal} 按照文献[10]的方法计算的单层吸附容量($mmol \cdot kg^{-1}$); ^c C_e 单位 $mmol \cdot L^{-1}$.

用 Langmuir 模型参数最大吸附量 Q_m 值以及 Freundlich 模型的分配系数 K_d 值比较 3 种全氟化合物的吸附能力. 结果显示,3 种 PFCs 的 K_d 值 $PFHxS < PFOA < PFOS$,这与它们所含 CF_2 的个数一致,即含 CF_2 的个数越多, K_d 值越大,这说明疏水性在 PFCs 吸附过程中的重要作用. PFOA 的 Q_m 值与 PFOS 的相当,这与 K_d 值的大小顺序不一致,原因可能与高浓度下胶束或半胶束的形成有关. 表面活性剂在溶液中的临界胶束浓度(CMC)与碳链长度及配对阳离子种类有关. 当钠离子是主要的配对阳离子时,PFOS 及 PFOA 的临界胶束浓度分别为 $8.7\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $36.1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[17],因此 PFOS 较 PFOA 更容易在碳纳米管表面或团聚体中孔浓度较高的区域形成胶束或半胶束,所以比 PFOA 更容易堵塞碳纳米管的孔,抑制 PFOS 的孔内吸附. 较高浓度的 PFOS 及 PFOA 在活性炭及阴离子交换树脂上的吸附行为也表现出 PFOA 的吸附容量大于 PFOS 的规律^[5]. 虽然 O-MWCNTs 较 Pri-MWCNTs 有更大的比表面积,但

O-MWCNTs的 Q_m 值明显小于 Pri-MWCNTs (表 3), 二者都比单层吸附的计算值 (Q_{cal}) 低, 即二者的 Q_m/Q_{cal} 值都小于 1, 说明碳纳米管上的一些位点不能被全氟化合物所占据. O-MWCNTs 的 Q_m/Q_{cal} 值小于 Pri-MWCNTs 的, 意味着 O-MWCNTs 上更多的位点未被占据, 其原因除了 O-MWCNTs 比 Pri-MWCNTs 表面带有更多负电荷从而增加了与全氟化合物间的排斥外, O-MWCNTs 上更多的含氧官能团增加了碳纳米管的亲水性, 水有可能与含氧官能团结合, 从而减少了 PFCs 的吸附位点, 降低了它们的吸附.

2.4 PFOS 与 PFOA 的竞争吸附

双吸附质体系中, PFOA 与 PFOS 在碳纳米管上的吸附等温线及 Freundlich 模型拟合参数分别见图 3 和表 4. 与单吸附质体系相比, 当有竞争吸附质存在时, Freundlich 模型参数 N 值显著增加, 说明全氟化合物的吸附位点更具匀质性. 与单吸附质体系中 K_d 值相比, 双吸附质体系中的 K_d 均有所减小, 说明 PFOS 与 PFOA 的吸附存在明显的竞争. 竞争的强度与全氟化合物浓度有关. 低浓度时, PFOA 的 K_d 因 PFOS 的存在降低了 79.1%, 高浓度时 PFOA 的 K_d 降低了 57.8%. PFOA 的 K_d 值减小的程度比 PFOS 的大, 这与 PFOS 较强的吸附能力有关.

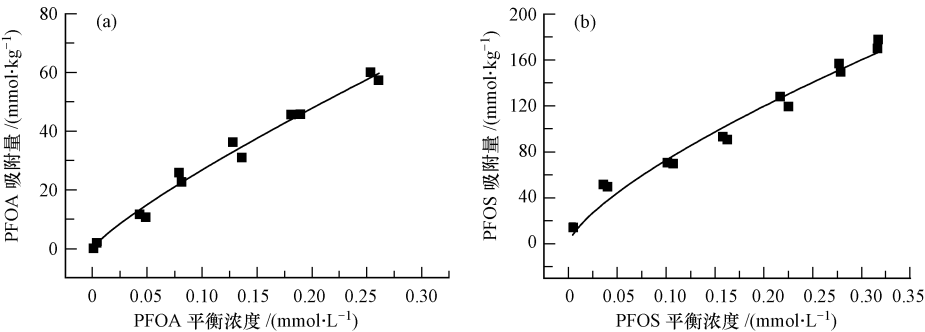


图 3 pH 7.0 的双溶质体系中 PFOA (a) 和 PFOS (b) 在 Pri-MWCNTs 上的等温吸附曲线
Fig.3 Bi-solute sorption isotherms of PFOA (a) and PFOS (b) on Pri-MWCNTs at pH 7.0

表 4 双溶质时 Freundlich 模型参数拟合
Table 4 Freundlich isotherm parameters for PFCs sorption in bi-solute system

吸附质	K_F $/[(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-N}]$	N	R^2	$K_d/(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$	
				$C_e = 0.01$	$C_e = 0.30$
				$/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$
PFOS	380 (33)	0.718 (0.037)	0.973	1392	534
PFOA	183 (11)	0.835 (0.029)	0.990	391	223

3 结论

- (1)碳纳米管对全氟化合物的吸附可以用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温模型很好地拟合;3 种全氟化合物的吸附能力与它们的所含 CF_2 个数呈正相关关系,说明亲脂作用是全氟化合物在碳纳米管上吸附的重要机制. 高浓度下全氟化合物的吸附受其形成的胶束或半胶束的影响.
- (2)全氟化合物的吸附受碳纳米管表面性质的影响, 氧化型碳纳米管的吸附能力小于原碳纳米管型.
- (3)全氟化合物的吸附受 pH 的影响, pH 值越高, 吸附量越小; 说明静电作用是全氟化合物吸附的重要影响因素.
- (4)PFOS 与 PFOA 的吸附存在竞争关系, 表明二者有共同的吸附位点.

参 考 文 献

[1] 史亚利,潘媛媛,王杰明,等. 全氟化合物的环境问题[J]. 化学进展,2009,21(2/3):369-376
[2] Sinclair E, Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (5): 1408-1414

- [3] Becker A M, Gerstmann S, Frank H. Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution[J]. *Chemosphere*, 2008, 72 (1): 115-121
- [4] Senevirathna S, Tanaka S, Fujii S, et al. A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers[J]. *Chemosphere*, 2010, 80 (6): 647-651
- [5] Yu Q, Zhang R, Deng S, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study[J]. *Water Research*, 2009, 43 (4): 1150-1158
- [6] Yu Q, Deng S, Yu G. Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents[J]. *Water Research*, 2008, 42 (12): 3089-3097
- [7] Fagan S B, Santos E, Souza Filho A, et al. Ab initio study of 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin adsorption on single wall carbon nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 437 (1/3): 79-82
- [8] Chen W, Duan L, Zhu D Q. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (24): 8295-8300
- [9] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (6): 1855-1861
- [10] Lin D H, Xing B S. Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: Role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (19): 7254-7259
- [11] Hyung H, Kim J H. Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: Effect of NOM characteristics and water quality parameters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (12): 4416-4421
- [12] Fujii S, Polprasert C, Tanaka S, et al. New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds-a review paper[J]. *Journal of Water Supply Research & Technology-Aqua*, 2007, 56(5): 313-326
- [13] Steinle-Darling E, Reinhard M. Nanofiltration for trace organic contaminant removal: structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5292-5297
- [14] Qu B C, Zhao H X, Zhou J T. Toxic effects of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on wheat (*Triticum aestivum* L.) plant [J]. *Chemosphere*, 2010, 79(5): 555-560
- [15] Higgins C P, Luthy R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (23): 7251-7256
- [16] Chen G C, Shan X Q, Wang Y S, et al. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu(II) [J]. *Water Research*, 2009, 43 (9): 2409-2418
- [17] Kissa E. Fluorinated Surfactants and Repellents (second edition) [M]. New York: Marcel Dekker, 2001:1-615

ADSORPTION OF PERFLUORINATED COMPOUNDS ON MULTIWALLED CARBON NANOTUBES

ZHOU Yanping¹ WEN Bei¹ HU Xiaoyu² ZHANG Shuzhen¹

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;

2. Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing, 100020, China)

ABSTRACT

In this study, sorption isotherms of three kinds of perfluorinated compounds (PFCs), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctanesulfonic potassium (PFOS), and perfluorohexanesulfonic potassium (PFHxS) on multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were studied. The sorption isotherms were nonlinear and fitted with Freundlich and Langmuir models well. Sorption of PFCs on pristine MWCNTs was higher than those on oxidized MWCNTs. Sorption coefficients (K_d) of three PFCs followed the order: PFHxS < PFOA < PFOS, which was consistent with the increases of perfluorocarbon chain length, and suggested that the hydrophobic interaction plays an important role in the sorption of PFCs. Sorption of PFCs decreased with increasing solution pH, indicating the importance of electrostatic interaction between PFCs and MWCNTs. Results of competitive sorption between PFOA and PFOS showed that K_d values of PFOA and PFOS in the bi-solute system were lower than those in the single-solute system. PFOA had a higher reduction than PFOS.

Keywords: perfluorinated compounds, multiwalled carbon nanotubes, competitive adsorption.