

# 铁镧复合氧化物纳米吸附剂的制备、表征及 As(III) 吸附性能研究

张伟<sup>1,2</sup>, 陈静<sup>1</sup>, 张高生<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境工程技术研究中心, 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 本研究采用共沉淀法制备了一种新型铁镧复合氧化物吸附剂(Fe-La), 并对其表面特性及 As(III) 吸附行为进行了系统研究. 扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)结果表明, 铁镧复合氧化物具有纳米结构, 初级粒子粒径范围为 20~200 nm. X-射线衍射仪(XRD)表征结果表明, 铁镧复合氧化物具有类似氢氧化镧的晶型结构. N<sub>2</sub> 吸附 BET 法结果表明, 铁镧复合氧化物的比表面积为 99.3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. 盐加入法测得吸附剂的等电点为 7.8. As(III) 吸附实验结果分析表明, 铁镧复合氧化物对 As(III) 具有良好的吸附效果, 最大吸附量(pH 7.0)为 58.2 mg·g<sup>-1</sup>. Langmuir 吸附等温线可较好地拟合铁镧复合氧化物对溶液中 As(III) 的吸附( $R^2 = 0.95$ ); 吸附速率较快, 240 min 内可完成吸附容量的 80%, Elovich 模型能较好地描述吸附过程( $R^2 = 0.97$ ); 溶液 pH 对铁镧复合氧化物吸附 As(III) 的影响较为明显; 共存阴离子对吸附影响的大小顺序为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> < SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> < PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

**关键词:** 铁镧复合氧化物; 纳米吸附剂; As(III); 吸附; 水污染

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)11-4198-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.11.022

## Preparation and Evaluation of Fe-La Composite Oxide Nanoadsorbent for As(III) Removal from Aqueous Solutions

ZHANG Wei<sup>1,2</sup>, CHEN Jing<sup>1</sup>, ZHANG Gao-sheng<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Research Center for Coastal Environment Engineering and Technology of Shandong Province, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** In this study, a Fe-La composite oxide nanoadsorbent was synthesized via a facile co-precipitation process. This adsorbent was well characterized with various techniques and its As(III) adsorption performance was investigated. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscope (TEM) analyses indicate that the Fe-La composite oxide is formed with nanoparticles (20~200 nm). X-ray powder diffraction (XRD) analysis shows that the Fe-La composite oxide is similar to the crystal structure of La(OH)<sub>3</sub>. The specific surface area of Fe-La composite oxide is 99.3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and the isoelectric point is 7.8. The prepared Fe-La composite oxide nanoadsorbent is effective for As(III) removal from water. The isotherm data is well fitted with the Langmuir model ( $R^2 = 0.95$ ) with a maximal As(III) adsorption capacity of 58.2 mg·g<sup>-1</sup> at pH 7.0. The adsorption of As(III) is very fast and over 80% of the equilibrium adsorption capacity is obtained within 240 min. Elovich model ( $R^2 = 0.97$ ) is more suitable to describe adsorption kinetic data. The As(III) adsorption is dependent on solution pH. The effect of coexisting anions on As(III) adsorption increases in the order of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> < SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> < PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

**Key words:** Fe-La composite oxide; nanoadsorbent; As(III); adsorption; water pollution

砷(As)是一种自然环境中普遍存在且毒性很大的类重金属元素. 水体的砷污染主要来源于岩石的自然风化、生物地球化学作用、矿山的开采、化石燃料的燃烧以及含砷农药的使用<sup>[1]</sup>. 长期饮用高砷水会使人体产生黑变病、角化症和癌症等一系列的健康问题, 其中As(III)比As(V)毒性更高, 更难以去除<sup>[2]</sup>. 世界卫生组织(WHO)1993年修订的饮用水水质标准, 将砷的允许量从 50 μg·L<sup>-1</sup>降低到 10 μg·L<sup>-1</sup>. 因此, 饮用水除砷是环境科学重要的研究课题之一.

目前, 处理含砷废水的方法主要分为四大类:

混凝沉淀/过滤、离子交换、膜分离和吸附. 与其它除砷法相比, 吸附法由于操作简单、经济高效、无污泥产生且可再生等优点被广泛关注<sup>[3~5]</sup>. 文献报道的砷吸附剂主要有天然矿物<sup>[6,7]</sup>、合成的铁氧化物及羟基氧化物<sup>[8,9]</sup>、铁氧化物负载材料<sup>[10,11]</sup>、零价铁<sup>[12,13]</sup>、钛氧化物及负载材料<sup>[14,15]</sup>等. 在众多的

收稿日期: 2014-03-05; 修订日期: 2014-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51178453)

作者简介: 张伟(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为区域水环境污染过程、水污染控制技术, E-mail: zhangwei@yic.ac.cn

\* 通讯联系人, E-mail: gszhang@yic.ac.cn

吸附材料中, 铁氧化物/氢氧化物由于对砷具有很高的亲和力, 吸附容量高, 环境友好, 成本低廉, 是目前应用较多的一类除砷材料。此外, 过渡元素(如铈、镧)的氧化物对砷酸根类离子有特定的吸附性<sup>[16,17]</sup>。可以预见, 若把铁氧化物与镧氧化物结合, 形成复合吸附剂, 势必具有两者的优良性能, 同时能弥补镧氧化物价格高等缺点。杨永珠等<sup>[18]</sup>合成铁-镧系合金氧化物, 重点研究了其对水中磷的吸附去除, 显示了优良的吸附性能。然而, 到目前为止, 利用铁镧复合氧化物吸附去除水中砷污染物的研究未见报道。因此, 本研究采用共沉淀法制备具有纳米结构的铁镧复合氧化物吸附剂, 对其表面结构、等电点进行表征, 并分析了As(III)吸附容量、动力学及溶液 pH 和共存阴离子对As(III)的吸附影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂与仪器

试剂:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LaCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaAsO}_2$  均为分析纯, 实验用水均为去离子水。As(III)储备液用  $\text{NaAsO}_2$  配置, As(III)浓度为  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 使用时根据需要逐级稀释。

实验仪器: HZQ-C 型空气恒温振荡器, DH-201 型电热恒温干燥箱, OPTIMA7000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), PHS-2F pH 计(上海雷磁)。

### 1.2 铁镧复合氧化物吸附剂的制备

以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LaCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为原料, 使得  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  摩尔比为 1:1, 将其溶解于 400 mL 去离子水中。剧烈搅拌, 向其中缓慢逐滴加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠溶液, 直至混合液的 pH 为 8.3, 继续搅拌形成的悬浮液 1 h, 室温下陈化 4 h, 倾出上清液, 然后用去离子水将反应生成的沉淀物冲洗。过滤, 在  $55^\circ\text{C}$  下烘干, 研磨成粉末, 保存在干燥器中备用。该方法合成的吸附剂记为 Fe-La。

### 1.3 铁镧复合氧化物的表征

用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, Japan)和透射电子显微镜(TEM, 日立 H-800)测试观察吸附剂的形貌和粒径; 用 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2500VPC, Rigaku Co., Japan)分析吸附剂的晶体结构; 用  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线与 BET 方程结合(比表面和孔径分析仪, Quantachrome Asiq)计算吸附剂的比表面积、孔容和孔径等参数。用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS, VG ESCALAB-220i-XL)分析As(III)在吸附剂表面化学价态、结构等。等电点(pzc)测定采用盐加入法<sup>[19,20]</sup>。配制一系列一定浓

度的吸附剂溶液(50 mL), 其中含  $\text{NaNO}_3$   $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  调节溶液 pH 为 3~11。将溶液放入空气浴振荡器振荡, 平衡 12 h 后测溶液 pH, 记为  $\text{pH}_i$ 。向溶液中各加入 1 g  $\text{NaNO}_3$ , 继续恒温振荡 12 h 后, 测 pH, 记为  $\text{pH}_f$ 。以  $\text{pH}_f - \text{pH}_i$  对  $\text{pH}_i$  作图, 即可得到 pzc。

### 1.4 As(III)吸附实验

吸附实验均在 100 mL 规格的塑料瓶中进行(吸附动力学实验除外), 其中去离子水配制的含 As(III)溶液总体积 50 mL, 背景电解质为  $\text{NaNO}_3$   $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 吸附剂的投加量均为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 使用  $\text{NaOH}$  或  $\text{HNO}_3$  调节 pH 值; 将塑料瓶放入恒温振荡器振荡一定时间( $25^\circ\text{C}$ ,  $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 经  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤后, 用 ICP-OES 分析上清液中残余 As(III)浓度。

#### 1.4.1 铁镧复合氧化物对As(III)的吸附等温线

在一系列盛有 50 mL 不同As(III)浓度(2~60  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的溶液中进行吸附等温线测定实验, 吸附剂投加量为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 吸附完毕后取样, 过膜, 测定As(III)浓度。

#### 1.4.2 铁镧复合氧化物对As(III)的吸附动力学

在 1 L As(III)浓度为  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液中进行吸附动力学实验, 铁镧复合氧化物投加量为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。每隔一定时间取样, 过膜后分析溶液中的As(III)浓度。

#### 1.4.3 pH 及离子强度对铁镧复合氧化物吸附As(III)的影响

配制一系列  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的As(III)溶液, 吸附剂投加量为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 考察不同最终 pH 值(3.0~11.0)和  $\text{NaNO}_3$  3 种不同离子强度( $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时对吸附的影响。用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  调节酸碱度, 使最终 pH 稳定在不同预定值。

#### 1.4.4 共存阴离子对铁镧复合氧化物吸附As(III)的影响

As(III)初始浓度为  $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 分别考察  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  这 4 种阴离子在不同浓度( $0.1$ 、 $1.0$ 、 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )时对As(III)吸附的影响。

## 1.5 分析方法

### 1.5.1 吸附等温线模型拟合

吸附等温线用于描述不同平衡浓度下的吸附容量, 且通过对吸附过程的拟合可以得到吸附剂对吸附质的最大吸附容量。铁镧复合氧化物对As(III)

的吸附过程用 Langmuir 方程 [公式 (1)]<sup>[21]</sup> 和 Freundlich 方程 [公式 (2)]<sup>[22]</sup> 进行拟合.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (1)$$

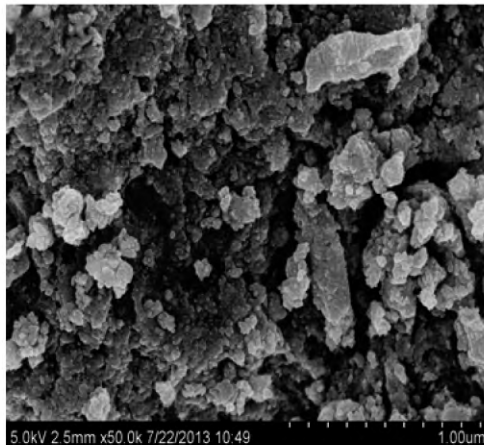
$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg k_F \quad (2)$$

式中,  $c_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 是吸附达到平衡时的溶液中 As(III) 浓度,  $q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 是吸附达到平衡时的吸附容量,  $q_m$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 是最大吸附量,  $k_L$  ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) 是与吸附能相关的吸附常数,  $k_F$  和  $n$  是 Freundlich 常数.

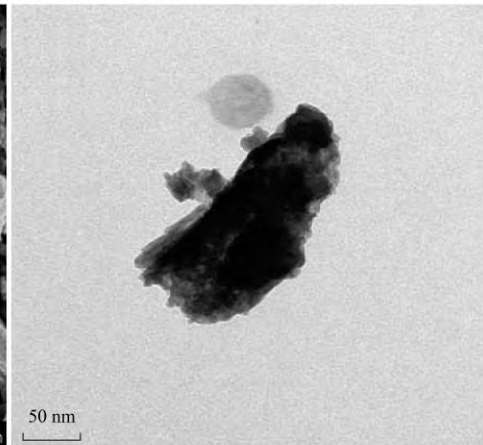
### 1.5.2 吸附动力学模型拟合

吸附剂对重金属的吸附速率通过吸附动力学实验进行考察. 本研究选择准一级动力学模型 [公式 (3)]<sup>[23]</sup>、准二级动力学模型 [公式 (4)]<sup>[24]</sup>、Elovich 模型 [公式 (5)]<sup>[25]</sup> 来描述此过程的吸附动力学.

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$



(a) SEM



(b) TEM

图 1 铁镧复合氧化物吸附剂扫描电镜和透射电镜照片

Fig. 1 SEM micrograph and TEM image of the Fe-La composite oxide nanoadsorbent

图 2 为材料铁镧复合氧化物的 X 射线衍射图. 曲线中出现的几个特征峰 (100)、(101)、(200)、(201)、(300)、(112)、(311)、(302)、(410) 与  $\text{La}(\text{OH})_3$  的标准谱图一致<sup>[26]</sup>, 表明本研究中合成的铁镧复合氧化物与纯  $\text{La}(\text{OH})_3$  有相似的晶型结构. 此外, 曲线中没有出现铁氧化物的特征峰, 说明吸附剂中铁氧化物成分是无定形的.

$\text{N}_2$  吸附 BET 法结果表明, 铁镧复合氧化物吸附剂有较大的比表面积 ( $99.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和较大的孔隙 ( $0.184 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). 从图 3(a) 中可以看出, 铁镧复合氧化物的  $\text{N}_2$  吸脱附等温线属于 IUPAC 分类中的 IV 型. 铁镧复合氧化物吸附剂可能是介孔材料, 因为  $\text{N}_2$  吸脱附等温线中有一个 H4 型滞后环<sup>[27]</sup>. 铁

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = A + K_i \ln t \quad (5)$$

式中  $q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和  $q_t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 分别是平衡态时和时间  $t$  时的吸附量,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 是准一级吸附速率常数,  $k_2$  [ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ ] 是准二级吸附速率常数,  $A$  [ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ ],  $K_i$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 为速率常数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁镧复合氧化物的表征

铁镧复合氧化物的扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 照片如图 1 所示. 从中可知, 铁镧复合氧化物吸附剂是由纳米级的球状颗粒和片状颗粒团聚而成的, 粒径范围为 20 ~ 200 nm. 其颗粒堆积紧密而无序, 吸附剂表面凹凸不均匀, 为多孔状结构, 这可能使得铁镧复合氧化物具有较大比表面、孔隙.

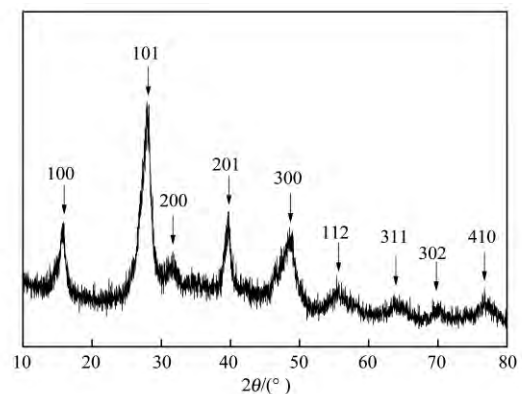


图 2 铁镧复合氧化物的 XRD 图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the Fe-La composite oxide nanoadsorbent

镧复合氧化物的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线在高 P/P<sub>0</sub> 阶段没有达到平衡态,表明铁镧复合氧化物吸附剂的孔结构是由片状结构颗粒堆积形成了. 这与扫描电镜

(SEM) 照片的结果是一致的. 由图 3 (b) 可得,铁镧复合氧化物吸附剂的孔径分布比较广,孔径在 0.5 ~ 30 nm 区间内.

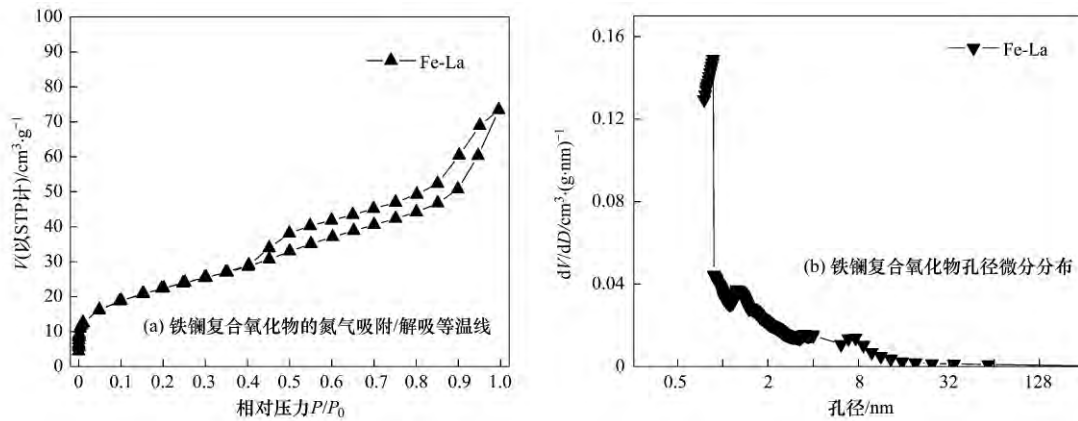


图3 BET 比表面积

Fig. 3 Changes in the BET surface area of Fe-La composite oxide

如图 4 所示,经盐加入法测量,铁镧复合氧化物的等电点为 7.8. 当 pH 在 7.8 以下时,吸附剂表面带正电; pH 高于 7.8 时,吸附剂表面带负电.

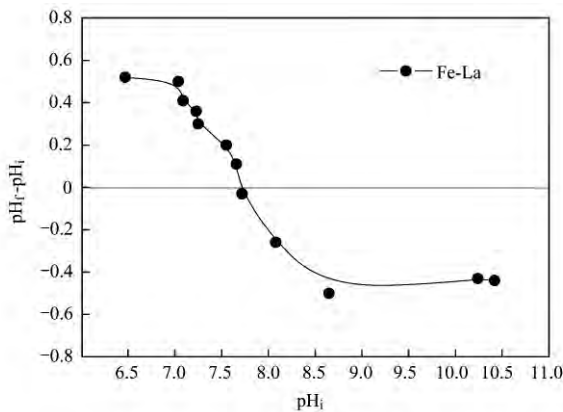


图4 铁镧复合氧化物的等电点

Fig. 4 Point of zero charge of Fe-La composite oxide

### 2.2 铁镧复合氧化物对 As(III) 的吸附等温线

图 5 为铁镧复合氧化物对 As(III) 的吸附等温线. 由图可得铁镧复合氧化物吸附剂对 As(III) 有较高的吸附量,特别是在较低平衡浓度下. 铁镧复合氧化物对 As(III) 的吸附等温线数据采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合,拟合结果见表 1. 相比较而言,Langmuir 方程能较好地拟合

铁镧复合氧化物 ( $R^2 = 0.95$ ) 吸附 As(III) 的等温线数据. 通过 Langmuir 方程拟合得到的 As(III) 最大吸附容量 (pH 7.0) 为  $58.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 铁镧复合氧化物吸附剂对 As(III) 有较高吸附量,这可归结于其表面丰富的羟基以及其较大的比表面积<sup>[5]</sup>.

此外,比较了铁镧复合氧化物吸附剂与其他吸附剂对 As(III) 的吸附效果. 由表 2 可知,铁镧复合氧化物对 As(III) 的吸附量明显高于文献中报道的一些吸附材料,表明铁镧复合氧化物是一种具有应用潜力的 As(III) 吸附材料.

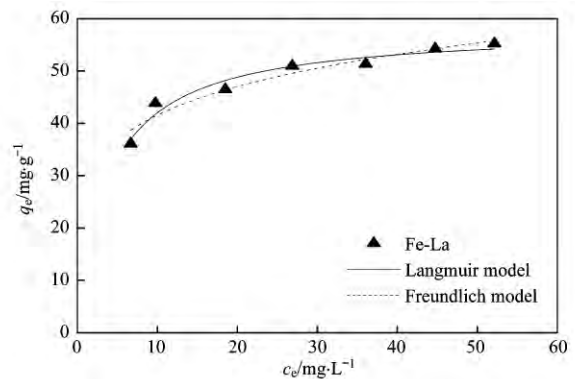


图5 铁镧复合氧化物对 As(III) 的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of As(III) on Fe-La composite oxide

表 1 吸附等温线拟合结果

Table 1 Isotherm constants for As(III) adsorption

pH	Langmuir 吸附等温线			Freundlich 吸附等温线		
	$q_{\max} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_L / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$R^2$	$k_F / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$1/n$	$R^2$
7.0	58.2	0.26	0.95	27.6	0.18	0.93

表2 其他吸附剂对As(III)的吸附效果

吸附剂	吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	溶液 pH	文献
铁镧复合氧化物	58.2	7.0	本研究
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}(\text{OH})_3$	9.0	6.6	[28]
CuO	26.9	8.0	[29]
铁锰矿物	12.0	5.5	[6]
二氧化锰	52.4	7.0	[30]
负载 Fe(III) 的海绵	18.0	9.0	[31]
Crystalline hydrous ferric oxide	33.3	7.0	[32]

### 2.3 铁镧复合氧化物对As(III)的吸附动力学

As(III)在铁镧复合氧化物上的吸附动力学结果见图6。从中可知,As(III)在铁镧复合氧化物上的吸附动力学过程可分为两个阶段。在第一阶段,吸附速率很快,吸附量迅速增加,在240 min内可完成平衡吸附量的80%以上;在接下来的阶段,随着吸附时间的延长,吸附速率逐渐减小,1440 min时吸附基本达到平衡。对铁镧复合氧化物As(III)的吸附动力学数据分别采用准一级动力学模型、准二级

表3 铁镧复合氧化物对As(III)的吸附动力学拟合参数

准一级动力学方程			准二级动力学方程			Elovich 方程		
$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$	$A$	$K_I$	$R^2$
$/\text{min}^{-1}$	$/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		$/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		$/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	
0.96	33.8	0.80	0.03	37.0	0.88	7.17	5.14	0.97

### 2.4 pH及离子强度对As(III)吸附能力的影响

图7为pH和离子强度对铁镧复合氧化物吸附去除As(III)的影响。从中可知,As(III)在铁镧复合氧化物上的吸附效果受pH影响较大,较低pH条件下,As(III)的吸附量随着pH的增加而增大,当pH在9.0附近时,吸附量达到最大;在较高pH条件下( $\text{pH} > 9.0$ ),As(III)的吸附量随着pH的增加而减小。相关研究表明,当金属氧化物吸附弱酸时,最大吸附量往往出现在酸离解常数附近<sup>[33]</sup>,亚硝酸为弱酸,其离解常数为9.2。在pH大于9.0时,吸附剂表面带负电(等电点为7.8),而亚硝酸根也带负电,且随着pH的增加二者表面的库仑斥力增加,不利于吸附,故吸附量逐步降低。当离子强度由 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,铁镧复合氧化物对As(III)的吸附量没有显著改变。离子强度的变化对阴离子的内层机制吸附过程影响不大,甚至会促进阴离子的吸附,而外层机制吸附会受到其他弱吸附阴离子如 $\text{NO}_3^-$ 的竞争影响<sup>[34]</sup>。因此推断,铁镧复合氧化物对As(III)的吸附为特征吸附,可能形成了

动力学模型和Elovich模型拟合,所得数据列于表3。由数据可以看出,Elovich模型能更好地拟合铁镧复合氧化物对As(III)的吸附过程( $R^2 = 0.97$ ),说明As(III)的吸附是一个包括多个反应机制的过程,如As(III)在溶液体相或界面处的扩散、表面的活化与去活化作用等<sup>[25]</sup>。

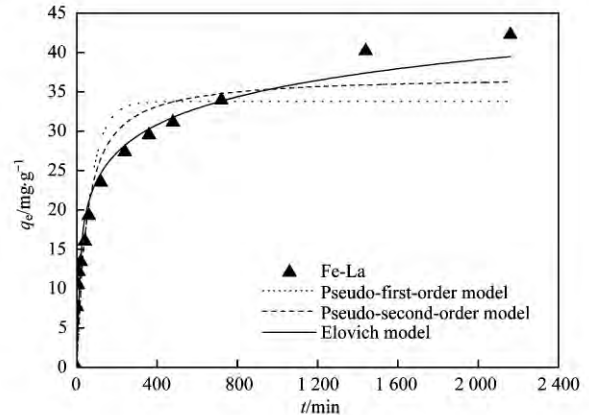


图6 铁镧复合氧化物对As(III)的吸附动力学

Fig. 6 Kinetics of As(III) removal by Fe-La composite oxide

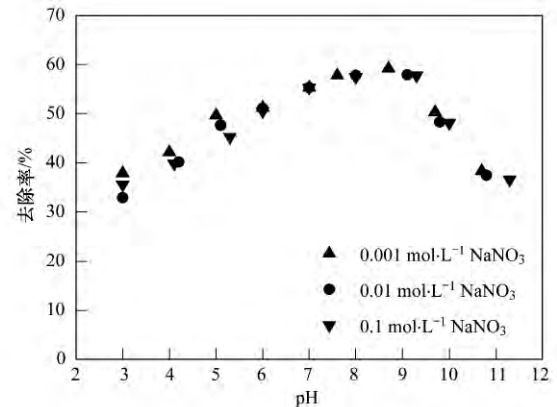


图7 pH和离子强度对铁镧复合氧化物吸附As(III)的影响

Fig. 7 Effects of pH and ionic strength on As(III) absorption by Fe-La composite oxide

内层络合物。

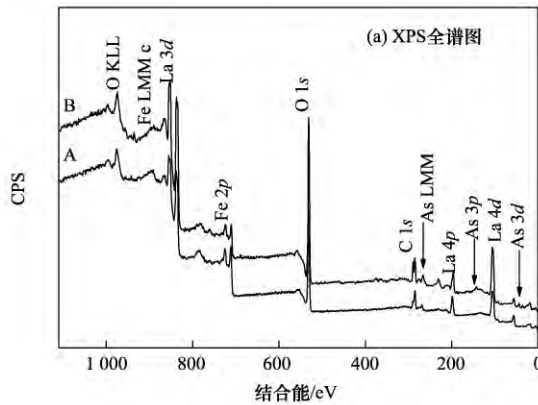
### 2.5 共存阴离子对铁镧复合氧化物吸附As(III)的影响

4种水中常见阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ )对铁镧复合氧化物吸附As(III)的影响见图8。从中可以看出4种阴离子对铁镧复合氧化物吸

附As(III)的影响大小顺序为： $SO_4^{2-} < CO_3^{2-} < SiO_3^{2-} < PO_4^{3-}$ 。 $SO_4^{2-}$ 和 $CO_3^{2-}$ 的存在对As(III)的吸附影响较小,当 $SO_4^{2-}$ 和 $CO_3^{2-}$ 的浓度从 $0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,As(III)的去除率分别减少了大约10%和15%。相比之下, $SiO_3^{2-}$ 和 $PO_4^{3-}$ 对As(III)去除的影响较大,特别是后者,当 $SiO_3^{2-}$ 和 $PO_4^{3-}$ 的浓度从 $0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,As(III)去除率分别减少了大约50%和60%。磷与砷在元素周期表中位于同一主族的相邻位置,硅与砷位于对角线位置,硅和磷的阴离子形态与亚砷酸根的分子结构、化学性质有相似性,故对于铁镧复合氧化物吸附剂表面上的活性吸附位,共存的 $PO_4^{3-}$ 或 $SiO_3^{2-}$ 与As(III)之间可能发生较强烈的竞争,从而抑制了As(III)的吸附,导致As(III)去除率显著降低。

2.6 X射线光电子能谱分析

将吸附As(III)前后的铁镧复合氧化物样品进行XPS分析,结果见图9。由图9(a)可以看到,吸附As(III)的铁镧复合氧化物除含有铁、镧的结合能



A. 铁镧复合氧化物; B. 吸附As(III)的铁镧复合氧化物

图9 XPS全谱图和As 3d光电子能谱

Fig. 9 XPS spectra of the Fe-La composite oxide and As 3d core level of the Fe-La composite oxide after reaction with As(III)

2.7 As(III)吸附机制分析

基于上述研究,推测As(III)在铁镧复合氧化物表面上的吸附过程如下:在中性及偏酸性环境中,首先,铁镧复合氧化物表面质子化[式(6)],之后As(III)与质子化的表面发生化学反应,生成单齿单核[式(7)]或双齿双核[式(8)]内层配合物,从而吸附到铁镧复合氧化物的表面。

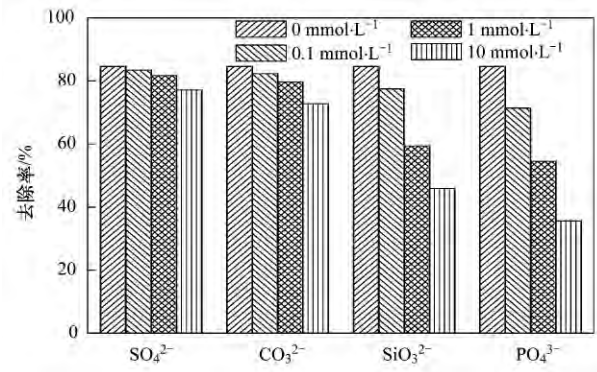
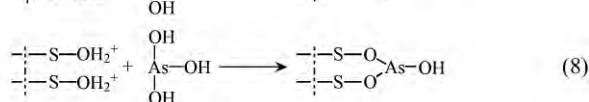
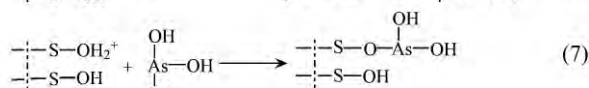
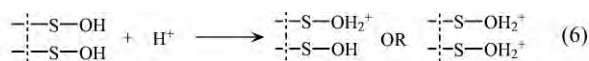
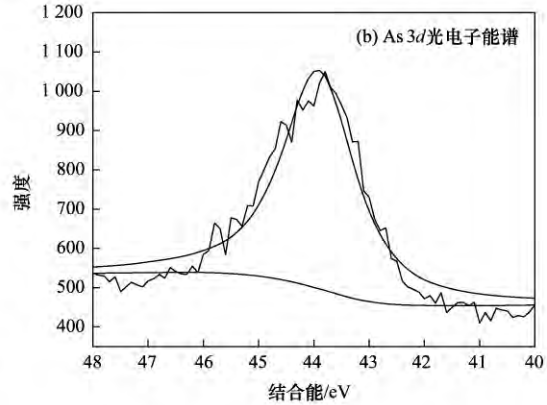


图8 共存离子对铁镧复合氧化物吸附As(III)的影响

Fig. 8 Effect of coexisting anions on As(III) adsorption

by Fe-La composite oxide

特征峰外,新出现了As 3d、AsLMM和As 3p结合能特征峰,表明As(III)已吸附在铁镧复合氧化物的表面。此外,图9(b)是As的As 3d图,As 3d的结合能为44 eV。有研究表明,As氧化物中As(III)的As 3d结合能是44.0~44.3 eV<sup>[35]</sup>。这表明吸附到铁镧复合氧化物上的As是以As(III)的形态存在,即As(III)吸附过程中,没有发生氧化还原反应。



3 结论

(1) 本研究制备的铁镧复合氧化物材料具有纳米结构,初级粒子粒径20~200 nm,且具有较大的比表面积( $99.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )和较大的孔容( $0.184\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ),吸附剂等电点为7.8。

(2) 铁镧复合氧化物吸附剂对As(III)有较高的吸附量,在pH 7.0时最大吸附量为 $58.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,Langmuir方程能较好地拟合铁镧复合氧化物( $R^2 = 0.95$ )吸附As(III)的等温线数据;铁镧复合氧化物对As(III)有较高的吸附速率,吸附符合Elovich模型。

(3) 溶液pH对铁镧复合氧化物吸附As(III)影响较为明显,在pH=9.0附近时有最大吸附量。水

中常见阴离子对铁镧复合氧化物吸附As(Ⅲ)影响大小顺序为:  $\text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{SiO}_3^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$ 。

参考文献:

- [1] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: a review [J]. *Talanta*, 2002, **58**(1): 201-235.
- [2] Ng J C, Wang J P, Shraim A. A global health problem caused by arsenic from natural sources [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(9): 1353-1359.
- [3] Choong T S Y, Chuah T G, Robiah Y, *et al.* Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview [J]. *Desalination*, 2007, **217**(1-3): 139-166.
- [4] Jiang J. Removing arsenic from groundwater for the developing world—a review [J]. *Water Science & Technology*, 2001, **44**(6): 89-98.
- [5] 武荣成, 曲久辉, 吴成强. 磁性吸附材料  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  吸附砷的性能 [J]. *环境科学*, 2003, **24**(5): 60-64.
- [6] Deschamps E, Ciminelli V S T, Höll W H. Removal of As(Ⅲ) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample [J]. *Water Research*, 2005, **39**(20): 5212-5220.
- [7] 赵凯, 郭华明, 李媛, 等. 天然菱铁矿改性及强化除砷研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 459-468.
- [8] Driehaus W, Jekel M, Hildebrandt U. Granular ferric hydroxide—a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water [J]. *Aqua*, 1998, **47**: 30-35.
- [9] Pierce M L, Moore C B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide [J]. *Water Research*, 1982, **16**(7): 1247-1253.
- [10] Jang M, Min S H, Kim T H, *et al.* Removal of arsenite and arsenate using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous diatomite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(5): 1636-1643.
- [11] Zhang F S, Itoh H. Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(3): 319-325.
- [12] Bang S, Korfiatis G P, Meng X G. Removal of arsenic from water by zero-valent iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **121**(1-3): 61-67.
- [13] Köber R, Welter E, Ebert M, *et al.* Removal of arsenic from groundwater by zerovalent iron and the role of sulfide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(20): 8038-8044.
- [14] Dutta P K, Ray A K, Sharma V K, *et al.* Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **278**(2): 270-275.
- [15] Pena M, Meng X G, Korfiatis G P, *et al.* Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(4): 1257-1262.
- [16] Jang M, Park J K, Shin E W. Lanthanum functionalized highly ordered mesoporous media: implications of arsenate removal [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **75**(1-2): 159-168.
- [17] 欧阳通. 稀土材料氢氧化铈吸附水中亚砷酸与砷酸阴离子的特性效果 [J]. *环境科学*, 2004, **25**(增刊): 43-47.
- [18] 杨永珠, 江映翔, 赵李丽, 等. 铁-镧系合金氧化物污水除磷及再生 [J]. *环境工程学报*, 2014, **8**(1): 236-241.
- [19] Tan W F, Lu S J, Liu F, *et al.* Determination of the point-of-zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method [J]. *Soil Science*, 2008, **173**(4): 277-286.
- [20] Uehara G, Gillman G P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, **44**(2): 250-252.
- [21] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, **38**(11): 2221-2295.
- [22] Freundlich H. Über die adsorption in lösungen [J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie A*, 1906, **57**: 385-470.
- [23] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, **24**(4): 1-39.
- [24] Ho Y S, McKay G. Kinetic model for lead (Ⅱ) sorption on to peat [J]. *Adsorption Science & Technology*, 1998, **16**(4): 243-255.
- [25] Low M J D. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids [J]. *Chemical Reviews*, 1960, **60**(3): 267-312.
- [26] Diffraet P. File, JCPDS Internat [S]. Centre Diffraet. Data, PA, 2004, 19073-3273, USA.
- [27] Wu G D, Wang X L, Chen B, *et al.* Fluorine-modified mesoporous Mg-Al mixed oxides: Mild and stable base catalysts for *O*-methylation of phenol with dimethyl carbonate [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **329**(1): 106-111.
- [28] Hlavay J, Polyák K. Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **284**(1): 71-77.
- [29] Martinson C A, Reddy K. Adsorption of arsenic (Ⅲ) and arsenic (V) by cupric oxide nanoparticles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **336**(2): 406-411.
- [30] Lenoble V, Laclautre C, Serpaud B, *et al.* As(V) retention and As(Ⅲ) simultaneous oxidation and removal on a  $\text{MnO}_2$ -loaded polystyrene resin [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **326**(1-3): 197-207.
- [31] Muñoz J A, Gonzalo A, Valiente M. Arsenic adsorption by Fe(Ⅲ)-loaded open-celled cellulose sponge. Thermodynamic and selectivity aspects [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(15): 3405-3411.
- [32] Manna B R, Dey S, Debnath S, *et al.* Removal of arsenic from groundwater using crystalline hydrous ferric oxide (CHFO) [J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 2003, **38**(1): 193-210.
- [33] Stumm W, Morgan J. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters [M]. (3rd ed.). New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [34] McBride M B. A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1997, **45**(4): 598-608.
- [35] Nesbitt H, Canning G, Bancroft G. XPS study of reductive dissolution of  $7\text{Å}$ -birnessite by  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , with constraints on reaction mechanism [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, **62**(12): 2097-2110.