

羟基铁溶液-蒙脱石体系对砷的吸附*

廖立兵^{**} Donald G. Fraser

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083; Department of Earth Sciences, Oxford University, Parks Road, Oxford, OX1 3PR, England)

摘要 可溶的羟基铁离子和铁的沉淀物对砷有极强的亲和性, 而蒙脱石对Fe(III)的水解以及Fe(III)的沉淀物相的生长有重要影响. 为研究砷酸、羟基铁溶液和蒙脱石的混合顺序对羟基铁-蒙脱石体系砷吸附行为的影响, 进行了3个系列的实验: (1) 先混合羟基铁溶液和蒙脱石, 后加入砷; (2) 先混合羟基铁溶液和砷, 后加入蒙脱石; (3) 先混合蒙脱石和砷, 后加入羟基铁溶液. 对每个系列实验, 则研究了pH、离子强度、温度、初始铁质量浓度、初始砷质量浓度和吸附时间对砷吸附率的影响. 结果表明, 所有3个系列的砷吸附率均随pH、温度、初始铁质量浓度、吸附时间的增加而不同程度增加, 随离子强度和初始砷质量浓度的增加而不同程度降低. 在研究的pH范围内, 砷吸附率随pH的变化趋势与前人报道的羟基铁溶液体系不同, 与蒙脱石相似. 离子强度对砷吸附能力的显著影响表明外层络合可能是羟基铁-蒙脱石体系吸附砷的重要机制. 在所有实验条件下, 三种混合顺序的羟基铁-蒙脱石体系都表现出极强的砷吸附能力, 其中系列(2)的砷吸附量最大而系列(1)最小, 原因与3个系列实验的砷、羟基铁溶液和蒙脱石的混合顺序不同有关. 用X射线衍射和透射电镜研究了3个系列实验沉淀物的物相组成. 结果显示, 除吸附于蒙脱石表面形成羟基铁-蒙脱石复合体外, 羟基铁还以形成纳米级含水氧化铁颗粒及其聚合体的方式沉淀于复合体之间. 系列(2)样品的纳米级铁颗粒粒径相对更小, 分布更均匀.

关键词 羟基铁 蒙脱石 砷酸 吸附

砷是严重危害人类健康的元素, 在地壳中广泛分布. 地壳中的砷可来源于含砷矿物的风化和溶解、含砷杀虫剂和农药的施用、采矿废液排放、冶金工业污水排放及一些干旱地区的农业污水等. 溶于水的无机砷可在地表和地下水中运移, 其运移能力取决

于土壤的矿物组成及其在矿物表面的反应. 砷在矿物和各种沉积物颗粒表面的吸附可导致土壤和地下水中砷含量的升高, 破坏土壤和地下水的质量^[1~3].

因为含水氧化铁(土壤中的重要组分)对砷有强的吸附能力, 很多学者研究了它的砷吸附行为^[3~8].

2003-12-04 收稿, 2004-09-08 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 49973028)和英国牛津大学地球科学系资助项目

** E-mail: lbliao@cugb.edu.cn

少数学者研究了吸附能力相对较弱的水铝矿和一些粘土矿物(也是土壤的重要组分)对砷的吸附^[1,2]。以羟基形式存在的铁是地下水和土壤溶液中的最常见组分之一,它们可与土壤中的矿物反应形成各种羟基铁-矿物复合体。蒙脱石是土壤中的常见矿物,前人的研究显示,蒙脱石/蒙皂石对Fe(III)的水解有显著影响并可形成羟基铁-蒙脱石复合体沉淀^[9-11],因此羟基铁-蒙脱石复合体应广泛分布于土壤中。因为这种复合体具有与蒙脱石和羟基铁不同的性质^[9-11],它们对砷的吸附行为需要专门研究。此前作者曾研究过羟基铁-蒙脱石复合体对砷的吸附^[12,13]。本文将探讨羟基铁溶液-蒙脱石体系的砷吸附行为,研究内容包括蒙脱石、羟基铁和砷的混合顺序、pH、离子强度、温度、铁和砷的初始质量浓度以及吸附时间对羟基铁-蒙脱石复合体的形成及其砷吸附能力的影响。实际土壤中,蒙脱石、羟基铁和砷常常以不同的顺序混合,因此研究它们的混合顺序对羟基铁-蒙脱石复合体的形成及其砷吸附能力的影响具有重要的意义,而且尚未见有类似研究报道。

在氧化条件下,砷主要以 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 和 AsO_4^{3-} 等五价形式存在,本文研究的是As(V)的总吸附,对 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 和 AsO_4^{3-} 不加区别。所有实验条件(包括铁和砷的质量浓度、pH、温度、离子强度等)的选择均以实际土壤条件为参考。

1 实验材料和方法

1.1 蒙脱石及其悬浮液的制备

蒙脱石样品采自江苏省南京市甲山,经沉降分离提纯,得 $< 2 \mu\text{m}$ 的提纯蒙脱石。用XRD, SEM和EDX对提纯蒙脱石的种类和纯度进行检测,结果表明样品为钙基蒙脱石^[12],含极少量细粒石英、长石、磷灰石、方解石、金红石和铁的氧化物。将40 mg提纯蒙脱石分散于一定量双去离子水中,根据需要,用0.25 mol/L的HCl调pH至4, 5, 6或7,然后加双去离子水至体积等于12 mL,制得蒙脱石悬浮液。

1.2 各种溶液的制备

将一定量分析纯 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于双去离子水中,制得浓度分别为0.002和0.001 mol/L的羟基铁溶

液。用0.1和1 mol/L的NaOH将0.002 mol/L羟基铁溶液的pH调至4, 5,将0.001 mol/L羟基铁溶液的pH调至6, 7备用。羟基铁溶液在使用前均陈放10天以上,以使其中亚稳定的胶体颗粒充分溶解^[14-16]。浓度为5 $\mu\text{g/g}$ 的As溶液是通过稀释浓度为1000 $\mu\text{g/g}$ 的砷标准溶液(Alfa Aesar等离子体标准溶液,含5% HNO_3)制得,用0.1和1 mol/L的NaOH溶液调整其pH至4, 5, 6和7备用。NaOH和HCl溶液均由标准溶液(Analar)稀释而得。NaCl溶液则由NaCl粉末配制。所有溶液的制备均使用分析纯试剂和双去离子水。

1.3 表征方法及测试条件

溶液中As, Fe和Al的浓度用ELAN6100 ICP-AESDRC分析。ICP-AES样品的制备:用1% HNO_3 溶液将1 mL待测溶液稀释至10 mL,其中加入0.2 mL浓度为500 ng/g的In标准溶液作为内标(In的灵敏度 $\geq 300000 \text{ counts/s}$)。XRD分析在PW1729型粉晶X射线衍射仪上完成,35 kV, 50 mA,铜靶,定向样品。形貌观察在JEOLJEM-200CX型透射电子显微镜(工作电压200 kV)和JEOLJSM-840A型扫描电子显微镜(配有OxfordInstrumentIsis300EDX系统,Ge探头)上进行(20 kV, 6 nA,工作距离=15 mm)。透射电镜(TEM)样品制备:将样品悬浮液滴在S160碳膜上,空气中干燥数分钟。扫描电子显微镜(SEM)样品的制备:直接将蒙脱石粉末撒在石墨胶带上。pH值用CD-760型酸度计测量。吸附实验温度用Grant水浴锅控制(可控温范围0~150)。

1.4 砷吸附实验方法

为研究蒙脱石、羟基铁和砷的混合顺序对砷吸附的影响,进行了3个系列的实验:(1)先混合蒙脱石和羟基铁溶液,后加入砷;(2)先混合羟基铁溶液和砷,后加入蒙脱石;(3)先混合蒙脱石和砷,后加入羟基铁溶液。对每个系列,吸附实验按如下步骤进行:第一步,将具有所需浓度的前两种溶液或悬浮液混合于50 mL的试管中,根据实验需要,加入0, 1, 2或4 mL浓度为0.1或1 mol/L的NaCl溶液调整其离子强度,然后加入双去离子水至所需体积。试管加盖并在振荡器上振荡5 min后置于水浴锅中恒温24 h,

温度根据需要设为 25, 35, 45 或 55 ; 第二步, 加入第 3 种溶液或悬浮液, 混合液最后体积为 20 mL, 在与第一步相同的条件下振荡相同时间后, 置水浴锅中恒温(温度同第一步)反应 24, 48 或 72 h 之后, 将混合液离心半小时(5000 r/min), 取上清液, 用 ICP-AES 分析其中 As, Fe 和 Al 的剩余浓度. 总的 As 吸附率由下式求出:

$$\text{As}\% = 100 \times (C_{i\text{As}} - C_{e\text{As}}) / C_{i\text{As}},$$

$C_{i\text{As}}$ 是 As 的初始质量浓度, $C_{e\text{As}}$ 是吸附后上清液中砷的质量浓度. 吸附率分析误差 < 1%.

2 结果与讨论

2.1 pH 的影响

在 pH 影响砷吸附率的实验中, As 和 Fe 的初始质量浓度分别固定为 500 ng/g 和 5.6 $\mu\text{g/g}$, 吸附时间: 第一步 24 h, 第二步 24 h. 吸附温度为 25 , pH 分别取 4, 5, 6 和 7. 吸附结果如图 1. 所有 3 个系列, 砷的总吸附率均随 pH 的增加而增加, 增加幅度为 2%~4%, 其中系列(3)增加幅度最大.

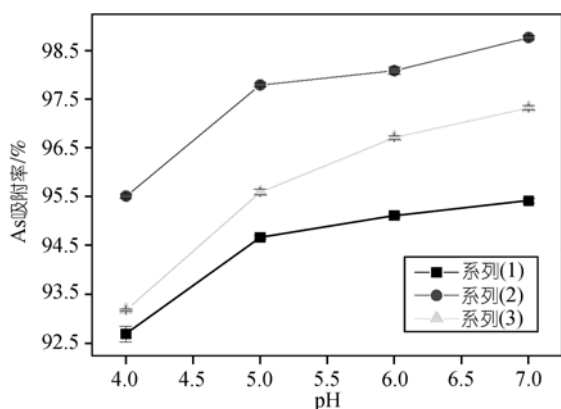


图 1 砷吸附率随 pH 的变化

系列(1)先混合羟基铁溶液和蒙脱石, 后加入砷, 系列(2)先混合羟基铁溶液和砷, 后加入蒙脱石, 系列(3)先混合蒙脱石和砷, 后加入羟基铁溶液

羟基铁沉积物吸附砷的实验显示^[6], 砷的吸附存在最佳pH值, 而且这一最佳pH值随溶液中Fe/As的增加而增加(Fe/As从 2 增加到 6 时, 最佳pH值由 3 移至 6). As在蒙脱石表面的吸附与在羟基铁表面的吸附相

似, 但最佳pH为 5^[4]. 我们在pH = 4~7 范围内没有观察到最大吸附现象, 可能与本研究的Fe/As较高(约为 11)有关, 致使最佳pH移至大于 7 的范围. Gao等^[3]关于针铁矿吸附砷的实验结果相反, 砷的吸附量在整个pH范围内随pH的增加而减小. 根据他们的针铁矿用量换算的Fe/As约为 100.

据有关研究, 增加 pH 值可以通过如下途径影响羟基铁-蒙脱石体系的砷吸附能力:

- (1) 促进羟基铁离子聚合. 前人研究表明, $\text{OH}^-/\text{Fe} = 0.5 \sim 2$ 时, 铁聚核离子粒径相对稳定, $\text{OH}^-/\text{Fe} = 2.5$ 时, 铁聚核离子粒径迅速增大^[14,17], 铁胶体颗粒长径比增大, 粒径减小^[17,18], 使砷吸附位增加;
- (2) 增加铁颗粒表面 FeOH_2^+ 官能团的数量^[15];
- (3) 当接近 $\text{P}K_a$ 时, 以阴离子形式存在的共轭酸浓度增加, 从而增大其在反号电性表面的吸附^[15];
- (4) 增加铁在蒙脱石表面的吸附. 但低离子强度条件下这一影响很小^[19];
- (5) 减小铁胶体颗粒的正电荷量, 因而降低铁胶体颗粒与蒙脱石的反应能力^[10].

pH对羟基铁-蒙脱石体系砷吸附能力的影响是以上诸因素竞争的结果. 本实验结果与Papassiopi等人^[6]的结果均表明, 含羟基铁的体系在低离子强度条件下因素 1 起主要作用, 所以砷吸附量随pH的增加而增加. 对于针铁矿和其他含水氧化铁, 因素 2 和 3 产生影响, 并且因素 2 起主要作用, 此时砷吸附量随pH的增加而减小, 这与Gao^[3]等人的结果一致.

2.2 离子强度的影响

在离子强度为 0.004, 0.25, 0.5 和 1 mol/L, 砷和铁初始质量浓度分别为 250 ng/g和 2.8 $\mu\text{g/g}$, 温度 = 25 , pH = 5, 吸附时间为 48 h 的条件下, 进行了离子强度影响砷吸附的实验. 结果如图 2. 三个系列的砷吸附率均随离子强度的增加而降低. 在研究的离子强度范围内, 三个系列的砷吸附率变化达 40%. 吸附行为受离子强度的影响被认为是非专性吸附(外层络合)的重要判据.

Waychunas等^[4]、Manceau^[5]以及Ding等^[8]认为, 砷在含水氧化铁表面的吸附属专性吸附(内层络合), 而且表面磷酸基团的形成延缓了含水氧化铁晶体生

长过程中铁聚核离子链的联结, 从而减慢了含水氧化铁的溶解和相变。

砷在水铝矿^[2]和蒙脱石^[1]表面的吸附研究也表明, 砷是通过与水铝矿表面和蒙脱石颗粒边缘的 $\equiv \text{Al} - \text{OH}$ 官能团形成单核或双核双配位基络合离子团专性吸附于水铝矿和蒙脱石表面。在 pH 等于 5.5 的溶液中更是如此, 此时 H_2AsO_4^- 是砷酸根的主要形态。

本研究的吸附剂是羟基铁-蒙脱石复合体与少量含水氧化铁的混合物, 专性吸附应是吸附机制之一。但离子强度变化引起砷吸附率变化达 40% 的现象难以仅用专性吸附解释。图 2 或许表明砷在羟基铁-蒙脱石复合体表面的吸附主要是非专性吸附机制, 与砷在含水氧化铁和蒙脱石表面的吸附机制有所不同。如果此推测正确, 离子强度的增加将不仅减少砷在羟基铁-蒙脱石复合体表面的吸附, 同时也减少铁在蒙脱石表面的吸附, 而后者在一定程度上抵消了前者的作用。此推测需进一步证实。

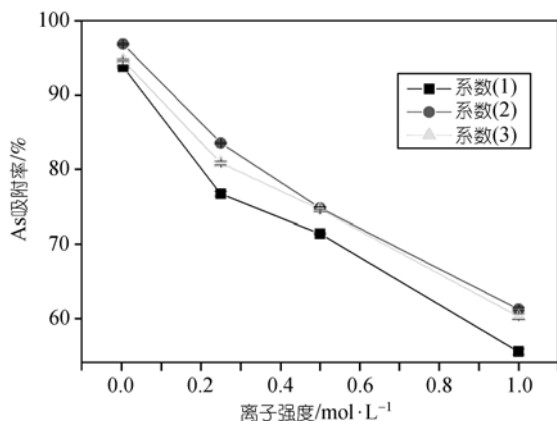


图2 砷吸附率随离子强度的变化
说明同图1

2.3 Fe/As 的影响

为研究 Fe/As(wt/wt) 比值对砷吸附的影响, 设计了两组实验。一组实验条件为: 砷初始质量浓度 = 500 ng/g, pH = 5, 温度 = 25, 铁初始质量浓度 = 2.8, 5.6, 11.2, 16.8, 22.4 和 28 μg/g。另一组实验条件为: 铁初始质量浓度 = 2.8 和 5.6 μg/g, pH = 5, 温度 = 25, 砷初始质量浓度 = 250, 500, 750 和 1000 ng/g。所有实验的吸附时间均为 48 h(每步 24 h)。图 3 是 3

个系列的砷吸附率随 Fe/As 比值的变化曲线。图 3 表明, 在实验的 Fe/As 范围内, 3 个系列的砷吸附率均随 Fe/As 比值的增加而增加, 但当 Fe/As 比值大于 25 时, 砷吸附率的增加速度减缓。当 Fe/As 比值保持不变时, 砷吸附率随砷和铁初始质量浓度的增加而减小, 如表 1 所示。

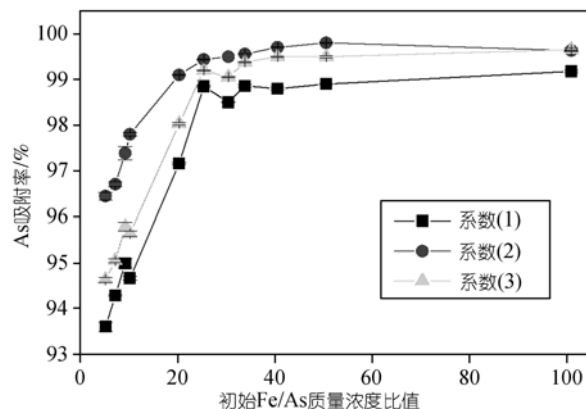


图3 砷吸附率随 Fe/As 比值的变化
说明同图1

表1 Fe/As 比值不变时砷和铁的初始浓度对砷吸附率的影响

Fe/As = 22.4	砷吸附率/%		
	系列(1)	系列(2)	系列(3)
砷初始质量浓度=250 ng/g 铁初始质量浓度=5.6 μg/g	93.75	96.88	94.65
砷初始质量浓度=500 ng/g 铁初始质量浓度=11.2 μg/g	94.67	97.8	95.64

这一现象与 Papassiopi 等^[6]关于羟基铁-砷酸体系的实验结果一致。Daus 等人^[7]在他们的研究中则发现铁的沉淀量与砷浓度无关, 但仔细比较以上学者的实验发现, Daus 等采用的 Fe/As(wt/wt) 比值为 100~1000, 大大高于完全吸附砷的需要量。Daus 等自己也发现吸附后仍有约 94%(w/w) 加入的铁滞留在溶液中, 因此当他们将砷加入量从 0.5 增至 5 mg 时, 溶液中铁质量浓度的变化很小以至于无法探测到。

2.4 吸附时间的影响

在砷初始质量浓度 = 500 ng/g, 铁初始质量浓度 = 2.8 μg/g, 离子强度 = 0.004 mol/L, pH = 5, 温度 = 25, 所有实验的吸附时间均为 48 h(每步 24 h)。图 3 是 3

吸附时间 = 48, 72 和 96 h 的条件下, 进行了吸附时间影响羟基铁-蒙脱石体系砷吸附行为的实验. 为进行对比, 在相同条件下对羟基铁-砷体系也进行了研究. 图 4 是系列(1)~(3)的砷吸附率随吸附时间的变化. 当吸附时间由 48 h 延长至 96 h, 系列(1)~(3)的砷吸附率仅略有增加. 我们认为, 羟基铁-蒙脱石体系对砷的吸附过程可能与含水氧化铁吸附砷的过程^[15]相似, 即吸附分两步完成, 几乎所有的砷均在数分钟或数小时内快速吸附于易达到的吸附位, 然后缓慢扩散致颗粒间或晶体微孔中, 或发生表面络合基团的结构重组. 图 4 显示的是羟基铁-蒙脱石体系吸附砷 48 h 以后的情况, 属第二步吸附, 因此吸附量随时间变化不明显.

此外, 以下两个因素有可能进一步减小羟基铁-蒙脱石体系第二步的砷吸附量:

(1) 实验体系相对高的 Fe/As 比值(=22)使易于获得的砷吸附位很多, 大部分砷在第一步即被吸附;

(2) 实验体系沉积物微孔很少, 致使第二步吸附的砷很少.

因研究已表明^[11,17], 铁-蒙脱石复合体的比表面积较蒙脱石和含水氧化铁高, 因此第一种因素影响更大.

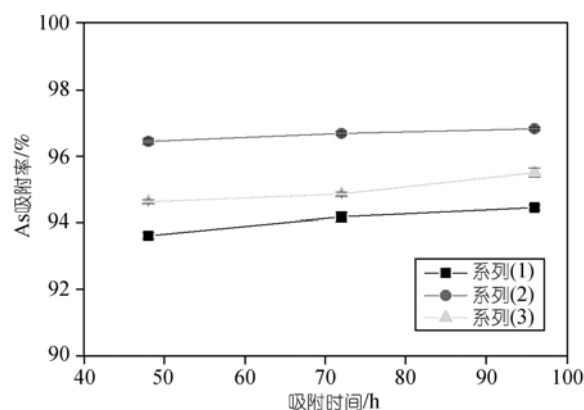


图 4 砷吸附率随吸附时间的变化

说明同图 1

图 5 是羟基铁-蒙脱石体系(曲线 S2)和羟基铁体系(曲线 S4)的砷吸附率与吸附时间的关系. 曲线 S2' 和曲线 S4' 分别为羟基铁-蒙脱石体系和羟基铁体系吸附砷后的溶液离心处理前测得的吸附率. 图 5 表明,

纯羟基铁体系的砷吸附率略高于羟基铁-蒙脱石体系, 说明蒙脱石的加入降低了对砷的吸附. 这与实验体系的吸附过程有关, 蒙脱石可吸附羟基铁和加速铁胶体沉淀^[10,11], 因此加入蒙脱石降低了溶液中主要吸附砷的羟基铁含量.

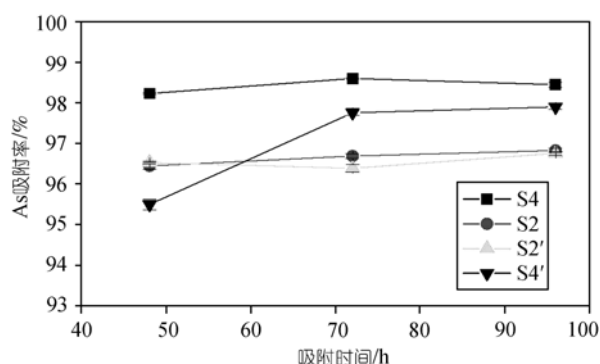


图 5 砷吸附率随吸附时间的变化

S2: 先混合羟基铁溶液和砷, 后加入蒙脱石(离心后), S2': 先混合羟基铁溶液和砷, 后加入蒙脱石(离心前), S4: 羟基铁溶液 + 砷体系(离心后), S4': 羟基铁溶液 + 砷体系(离心前)

对比曲线 S2', S4' 与曲线 S2, S4 清楚表明, 加入蒙脱石的体系, 溶液中剩余的砷几乎不随吸附时间的延长而变化, 未加入蒙脱石的体系, 溶液中剩余的砷随吸附时间的延长而不同, 这也是蒙脱石加速铁胶体沉淀所致. 蒙脱石的这种作用在图 6 中表现得更为明显. 图 6 中曲线 S2, S2', S4 和 S4' 是吸附砷后溶液中的剩余铁浓度与吸附时间的关系. 加入蒙脱石的体系(曲线 S2, S2')吸附砷后, 溶液中的剩余铁浓度

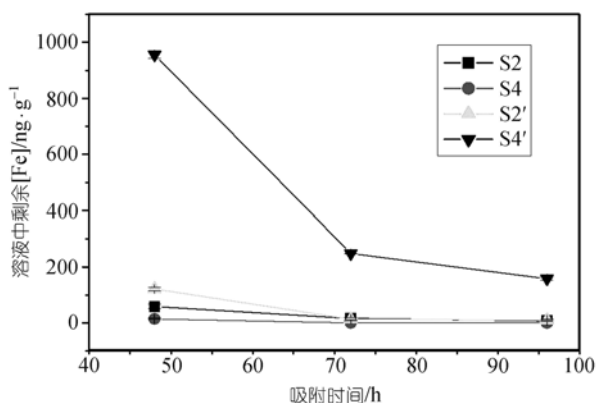


图 6 溶液中剩余铁含量随吸附时间的变化

说明同图 5

离心前后几乎不变, 而未加入蒙脱石的体系(曲线 S4, S4')吸附砷不同时间后, 离心前溶液中的剩余铁浓度较离心后高。

2.5 温度的影响

温度对砷吸附行为的影响实验条件为: 温度 = 25, 35, 45 和 55 °C, pH = 5, 离子强度 = 0.004 mol/L, 砷初始质量浓度 = 250 ng/g, 铁初始质量浓度 = 2.8 μg/g。实验结果如图 7。当温度从 25 °C 升至 55 °C 时, 3 个系列的砷吸附率都略有增加(约 1%)。这种吸附率随温度升高而升高的现象与其他阴离子在含水氧化铁表面的吸附现象一致^[17], 可能与加热促进了 Fe(III) 的水解和沉淀有关^[14,15], 但温度对羟基铁-蒙脱石体系砷吸附行为的影响很小。

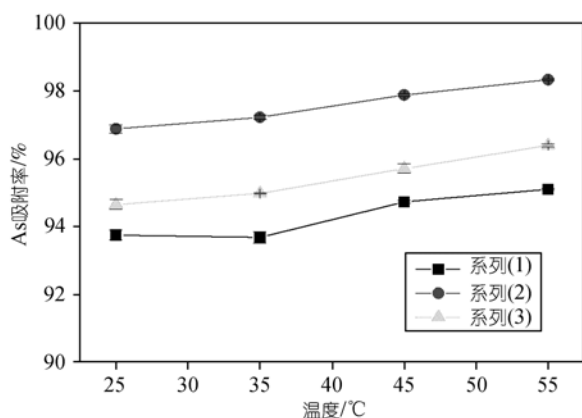


图 7 砷吸附率随温度的变化
说明同图 1

2.6 蒙脱石、砷和羟基铁的混合顺序的影响

蒙脱石、砷和羟基铁的混合顺序对砷吸附行为的影响通过 3 个系列的平行实验进行: (1) 先混合蒙脱石和羟基铁溶液后加入砷; (2) 先混合羟基铁溶液和砷后加入蒙脱石; (3) 先混合蒙脱石和砷后加入羟基铁溶液。对每一系列, 则分别研究 pH、离子强度、温度、砷和铁初始质量浓度、Fe/As 比值以及吸附时间对砷吸附率的影响。结果(图 1~7)表明, 3 个系列具有相似的砷吸附行为和略有差别的砷吸附能力。系列(2)的砷吸附率总是最高, 而系列(1)则总是最低。这显然与 3 个系列的吸附过程有关。对于系列(1), 蒙脱石先

与羟基铁溶液混合, 正如前面所讨论, 这将导致在加入砷之前一部分羟基铁已被吸附于蒙脱石表面^[11], 另一部分羟基铁则因为蒙脱石的桥联作用而沉淀^[10], 这不可避免地减少了砷的吸附位使砷吸附率最低。对于系列(2), 加入蒙脱石前大部分砷已被羟基铁所吸附, 加入蒙脱石主要是加快了吸附或尚未吸附砷的含水氧化铁的沉淀, 因此与系列(1)、(3)相比, 系列(2)有更多的羟基铁参加了对砷的吸附, 因而砷吸附率最高。系列(3)是先混合蒙脱石和砷, 尽管蒙脱石只能将少量砷吸附于其颗粒边缘(作者进行的纯蒙脱石吸附砷的实验显示, 纯蒙脱石的砷吸附率低于 15%), 但仍可一定程度降低加入羟基铁时溶液中的砷浓度, 这相当于一定程度提高了溶液中的 Fe/As 比值, 因此有利于砷的吸附。当加入羟基铁时, 因溶液中已有蒙脱石, 因此一部分羟基铁在与砷反应前就被吸附于蒙脱石表面、边缘或以独立相形式沉淀, 不利于砷的吸附。两种相反作用的结果使系列(3)的砷吸附率介于系列(1)和(2)之间。

用 XRD 和 TEM 对羟基铁-蒙脱石体系吸附砷后的沉淀物进行了分析。图 8 是系列(1)~(3)的沉淀物的 XRD 图。与吸附前蒙脱石原样的 XRD^[12]比较, 3 个系列沉淀物中的钙蒙脱石的衍射谱除在 1.5 nm 主峰的高角度一侧 1.3 nm 处出现肩峰外, 基本保持不变。这表明羟基铁与蒙脱石的反应及其对砷的吸附都未改变钙蒙脱石的层间距离。1.3 nm 肩峰的出现是因为钙蒙脱石层间的部分 Ca 离子被溶液中的 Na 离子取代,

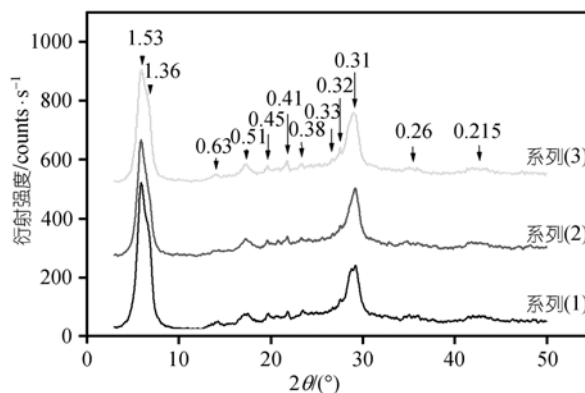


图 8 砷吸附实验沉淀物的 XRD 谱
箭头上方为相应衍射峰的面网间距, 单位: nm。说明同图 1

形成了钠蒙脱石。未发现可明确归属于铁物相的衍射峰, 这是铁含量过低(沉积物中的铁含量低于 0.3%)和结晶程度差的原因。3 个系列的沉淀物物相组成基本相同。

图 9~11 分别是系列(1)~(3)实验沉淀物的 TEM 形貌图(砷吸附实验条件: 蒙脱石=40 mg, As 初始质量浓度=500 ng/g, Fe 初始质量浓度=2.8 $\mu\text{g/g}$, pH=5, 温度=25 $^{\circ}\text{C}$, 吸附时间=48 h, 离子强度=0.08 mol/L)。可观察到两类形态的颗粒, 第一类为矩形或针状, 多为微米级粒径, 第二类近于球形, 粒径约数十纳米。第二类颗粒常聚集成数百纳米至微米级大颗粒, 分布于第一类颗粒之间。由于第二类颗粒太小且结晶程度差, 未能获得其明锐的电子衍射图, 无法进行更进一步的研究。

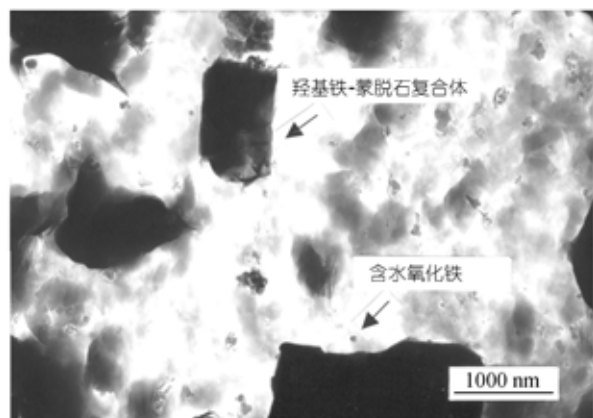


图 9 系列(1)实验沉淀物的 TEM 形貌图

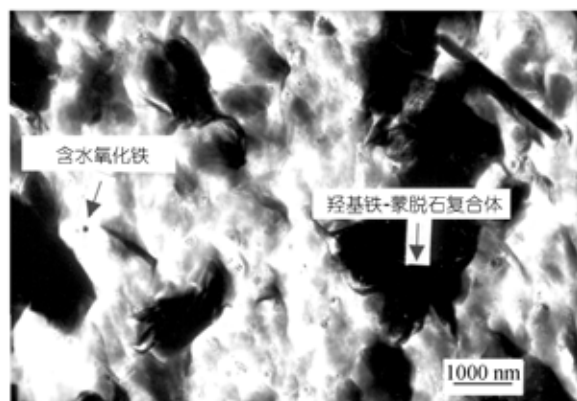


图 10 系列(2)实验沉淀物的 TEM 形貌图

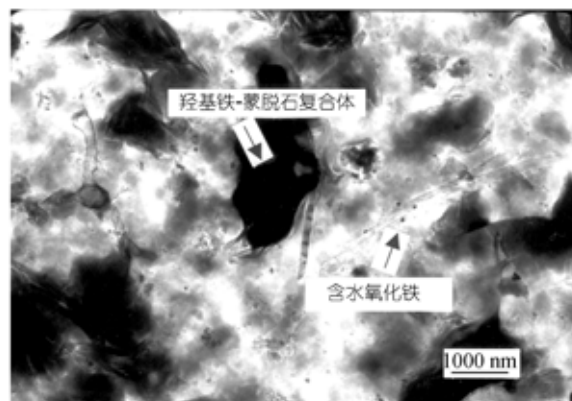


图 11 系列(3)实验沉淀物的 TEM 形貌图

基于形貌特征和粒径尺寸, 推测第一类颗粒为羟基铁-蒙脱石复合体, 第二类颗粒为含水氧化铁, 而且极可能是akaganéite^[14,15]。与系列(1), (3)相比, 系列(2)的第二类颗粒及其聚合体的粒径相对较小, 分布更均匀, 可能与 3 个系列羟基铁、蒙脱石和砷的混合顺序差别有关。系列(2)的第二类颗粒的这一形貌特征可部分解释该系列相对高的砷吸附率。

3 结论

本文研究了蒙脱石、羟基铁和砷的混合顺序以及 pH、离子强度、温度、砷和铁初始质量浓度、吸附时间对羟基铁-蒙脱石体系砷吸附行为的影响。结果表明, 蒙脱石、羟基铁和砷混合顺序不同的三种体系的砷吸附率随 pH、温度、铁初始质量浓度和吸附时间的增加而不同程度增加, 随离子强度和砷初始质量浓度的增加而不同程度降低。在研究的 pH 范围内, 羟基铁-蒙脱石体系的砷吸附率随 pH 的变化情况与前人关于羟基铁溶液体系的报道相反, 而与蒙脱石体系相似。认为这与增加 pH 值促进了羟基铁的聚合, 增大了聚核铁粒径, 减小了铁胶体颗粒粒径但增加了其长径比, 从而使在高 pH 下砷的吸附点位增加有关。

离子强度对羟基铁-蒙脱石体系砷吸附能力的显著影响表明, 外层络合的非专性吸附机制起重要作用, 与砷通过内层络合专性吸附于蒙脱石或含水氧化铁表面的情况不同。作者因此提出羟基铁-蒙脱石复合体对砷的吸附以外层络合的非专性吸附为主。

在所有实验条件下, 羟基铁-蒙脱石体系均显示出极强的砷吸附能力, 而且三种混合顺序的羟基铁-蒙脱石体系的砷吸附能力有明显差别, 其中系列(2)的砷吸附能力最强, 系列(1)最低, 因为系列(1)中更多的羟基铁(砷的主要吸附剂)在参与吸附砷之前即被蒙脱石所吸附。

用 XRD 和 TEM 分析了三种系列实验沉淀物的物相组成及其空间分布。XRD 结果表明, 钙蒙脱石在与羟基铁反应及吸附砷后层间距未发生变化。TEM 则在三个系列的沉淀物中均观察到羟基铁-蒙脱石复合体之间分布着纳米级的含水氧化铁颗粒及其聚集体。与系列(1), (3)比较, 系列(2)中含水氧化铁颗粒相对更小, 分布更均匀。这一特征可能是其具有相对高的砷吸附能力的原因之一。

本研究的实验条件与实际的氧化、酸性土壤条件相近, 因此本文报道的结果有助于理解和控制自然环境下砷的迁移。

致谢 对 J. W. Arden 博士在 ICP 分析方面提供的帮助和有益的讨论表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Manning B A, Goldberg S. Adsorption and stability of Arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 2005~2011[DOI]
- 2 Ladeira A C Q, Ciminelli V S T, Duarte H A, et al. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 1211~1217[DOI]
- 3 Gao Y, Mucci A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 2361~2378 [DOI]
- 4 Waychunas G A, Davis J A, Fuller C C. Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite and crystalline FeOOH: Re evaluation of EXAFS results and topological factors in predicting sorbate geometry, and evidence for monodentate complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 3655~3661[DOI]
- 5 Manceau A. The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedral on free Fe(O,OH)₆ edges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 3647~3653[DOI]
- 6 Papassiopi N, KováE V, Nenov V, et al. Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates. Three parallel experimental studies. *Hydrometallurgy*, 1996, 41: 867~873
- 7 Daus B, weiß H, Wennrich R. Arsenic speciation in iron hydroxide precipitates. *Talanta*, 1998, 46: 867~873[DOI]
- 8 Ding M, Jong B H W S de, Roosendaal S J, et al. XPS studies on the electronic structure of bonding between solid and solutes: Adsorption of arsenate, chromate, phosphate, Pb²⁺, and Zn²⁺ ions on amorphous black ferric oxyhydroxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64, 1209~1219[DOI]
- 9 Thompson D W, Tahir N M. The influence of a smectite clay on the hydrolysis of iron (III). *Colloids and Surfaces*, 1991, 60: 369~398[DOI]
- 10 Ferreiro E A, Helmy A K, Bussetti S G de. Interaction of Fe-oxyhydroxide colloidal particles with montmorillonite. *Clay Minerals*, 1995, 30: 195~200
- 11 Green-Pedersen H, Pind N. Preparation, characterization, and sorption properties for Ni(II) of iron oxyhydroxy-Fe-montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 168: 133~145
- 12 姜 浩, 廖立兵, 王素萍. 低聚合羟基铁离子-蒙脱石复合体吸附砷的实验研究. *地球化学*, 2002, 31(6): 593~601
- 13 王雪莲, 廖立兵, 姜 浩, 等. 砷酸根及铬酸根在低聚合羟基铁-蒙脱石复合体表面的竞争吸附. *北京科技大学学报*, 2003, 25(6): 495~500
- 14 Sylva R N. The hydrolysis of iron (III). *Rev Pure and Appl Chem*, 1972, 22: 115~132
- 15 Cornell R M, Giovanoli R, Schneider W. Review of the hydrolysis of iron (III) and the crystallization of amorphous iron(III) hydroxide hydrate. *Chem Tech Biotechnol*, 1989, 46: 115~134
- 16 Schneider W, Schwyn W. The hydrolysis of iron in synthetic, biological and aquatic media. *Collection in Aquatic Surface Chemistry*, New York: Interscience publication, 1987, 167~196
- 17 Byrne R H, Luo Y R, Young R W. Iron hydrolysis and solubility revisited: observations and comments on iron hydrolysis characterizations. *Marine Chemistry*, 2000, 70: 23~35[DOI]
- 18 Meyer W R, Pulcinelli S H, Santilli C V, et al. Formation of colloidal particles of hydrous iron oxide by forced hydrolysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 273: 41~47[DOI]
- 19 Kraepiel A M L, Keller K, Morel F M M. A model for metal adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 210: 43~54[DOI]