

黄青, 林丽娜, 李昉峻, 等. 不同纳米材料对 As(III) 的吸附机制[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11):2322-2331.

HUANG Qing, LIN Li-na, LI Fang-jun, et al. The mechanism for arsenic(III) adsorption from aqueous solutions via different nanomaterials[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11):2322-2331.

不同纳米材料对 As(III) 的吸附机制

黄青^{1,2}, 林丽娜², 李昉峻^{2,3}, 廉菲², 刘仲齐², 宋正国^{2*}

(1.沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866; 2.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3.吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要:为明确不同纳米材料对水中 As(III) 的吸附效果和机制, 筛选出经济有效的 As 污染吸附材料, 采用批处理振荡平衡法, 研究了多层氧化石墨烯(多层 GO)、20 nm 羟基磷灰石(P₂₀)、40 nm 羟基磷灰石(P₄₀)以及纳米零价铁(nFe)对 As(III) 的吸附差异性。结果表明, 不同纳米材料对 As(III) 的吸附能力存在显著差异($P < 0.05$), 吸附容量的大小顺序为多层 GO($17.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > P₂₀($2.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > P₄₀($2.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > nFe($0.976 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。其中, 多层 GO 对 As(III) 的吸附效果最好, 其饱和吸附量是 nFe 的 17.8 倍。通过能量弥散 X 射线谱(EDS)、X-射线光电子能谱(XPS)、傅里叶红外光谱(FTIR)等对不同纳米材料吸附 As(III) 前后进行分析, 证实了多层 GO 的吸附机制是以单层化学吸附为主; P₂₀、P₄₀、nFe 吸附机制为材料表面的聚沉吸附及含氧官能团与 As(III) 发生络合等反应的吸附。实验结果表明多层 GO 可作为吸附材料用于 As(III) 污染水体的修复。

关键词: 纳米材料; 砷; 吸附; 氧化石墨烯; 羟基磷灰石; 纳米零价铁

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2017)11-2322-10 **doi:** 10.11654/jaes.2017-0595

The mechanism for arsenic(III) adsorption from aqueous solutions via different nanomaterials

HUANG Qing^{1,2}, LIN Li-na², LI Fang-jun^{2,3}, LIAN Fei², LIU Zhong-qi², SONG Zheng-guo^{2*}

(1.School of Land and Environment, Shenyang Agriculture University, Shenyang 110866, China; 2.Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 3.School of Resource and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Batch sorption experiments were conducted to investigate the adsorption of arsenic(III) from aqueous solution via multilayer graphene oxide (multilayer GO), 20 nm hydroxylapatite (P₂₀), 40 nm hydroxylapatite (P₄₀), and nano zerovalent iron (nFe). The results showed significant differences ($P < 0.05$) in the adsorption capacity of the different nanomaterials for arsenic(III). The order of adsorptivity of these nanomaterials for arsenic(III) was multilayer GO ($17.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > P₂₀ ($2.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > P₄₀ ($2.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > nFe ($0.976 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). The adsorptivity of multilayer GO was 17.8 times that of nFe. Through characterization of the different nanomaterials using Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), it was confirmed that the adsorption mechanism of multilayer GO included chemical adsorption and physical adsorption, whereas the adsorption mechanisms of P₂₀, P₄₀, and nFe consisted of coagulation adsorption and complexation of oxygen-containing functional groups.

Keywords: nanomaterials; arsenic; adsorption; graphene oxide; hydroxylapatite; nano zerovalent iron

As(砷)是一种非金属元素,在化学元素周期表中位于第四周期,第VA族,原子序数33。As元素广泛存在于自然界,已有数百种As矿物被发现^[1]。自然水

体中As的主要形态有砷酸、亚砷酸及其阴离子,还有甲基砷及二甲基砷等有机砷^[2],地下水中的As浓度通常在 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,长期食用含As污染的水和食物

收稿日期:2017-04-24 录用日期:2017-07-25

作者简介:黄青(1992—),女,山东潍坊人,硕士研究生,主要从事重金属污染土壤的生物化学修复研究。E-mail:953185873@qq.com

*通信作者:宋正国 E-mail:forestman1218@163.com

基金项目:天津市应用基础与前沿技术研究计划项目(15JCZDJC33900);国家自然科学基金项目(41273136)

Project supported: Tianjin Research Program of Application Foundation and Advanced Technology(15JCZDJC33900); The National Natural Science Foundation of China(41273136)

会导致众多健康问题甚至引发癌症^[3]。世界卫生组织的饮用水As标准为 $10.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,自2007年7月1日起,我国实施新国标《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),将饮用水中的As标准限值定为 $10.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。为提高人民健康生活水平,保证饮用水安全,需要开展高效的除As技术。目前,常用的水环境中去除As的方法主要有膜分离法、离子交换法、混凝沉淀法、电化学法和吸附法。吸附法以其除As效果好、成本低、易于操作等优点而备受关注,吸附材料进而成为了国内外学者的关注热点。纳米材料作为一种新兴的吸附材料,因其较大的吸附容量及多样化的结构越来越受到国内外学者的关注。

目前,国内外已有将纳米材料作为吸附剂用于As的去除的报道^[4]。例如磁性氧化石墨烯^[5-6]、零价铁^[7-8]、磁性纳米铁氧化物^[9-11]、纳米羟基磷灰石^[12-14]、纳米钛氧化物^[11]、纳米氧化铈、纳米球状氧化锆、纳米氧化铜、纳米锰化合物^[15-16]。Chai等^[9]研究了 Fe_3O_4 纳米薄片对水中As的去除,证实了其对水溶液中As(V)有较好的去除效果,去除率可达90%。Hott等^[12]研究了 $\delta\text{-FeOOH}$ 对水中As(Ⅲ)的吸附,得出吸附量为 $40.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。吴少林等^[17]研究表明,磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 对溶液中总As的吸附量可达 $133 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。王灿等^[5]研究发现石墨烯负载零价纳米铁对As(Ⅲ)的最大吸附量为 $35.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。周爽等^[15]研究发现纳米级二氧化锰材料可以减少水稻中As的累积量,但不能影响As在水稻各时期各器官内的空间分布,即水稻中As的含量是根>茎>叶。Cantu等^[18]研究了不同pH条件下纳米 Fe_3S_8 对As(Ⅲ)的吸附效果,在pH=4时吸附效果最好,吸附量可达 $14.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。刘闯等^[6]发现氧化石墨烯具有良好的吸附性能,且随着pH的升高,其对As(V)的吸附性能下降。林丽娜等^[19]研究发现生物炭-铁锰氧化物在浓度为 $0.016 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时对As(Ⅲ)的去除率可达到82.6%,其吸附过程为内层专性吸附,材料表面的羟基官能团会与As(Ⅲ)发生配体交换和络合反应,从而达到较好的吸附效果。

本文旨在深入探究不同纳米材料对As(Ⅲ)的吸附差异,明确不同纳米材料的吸附效果与机制,筛选出经济有效、易于实施的纳米材料,为水体中As污染控制提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

多层氧化石墨烯(多层GO, $\geq 96.0\%$, 济宁利特

纳米技术有限责任公司)、20 nm 羟基磷灰石(P_{20} , 99.9%, 北京德科岛金)、40 nm 羟基磷灰石(P_{40} , 99.9%, 北京德科岛金)、纳米零价铁(nFe, 99.9%, 北京德科岛金),采用 NaAsO_2 配置As(Ⅲ)储备液。

1.2 实验仪器

主要仪器有双道原子荧光光度计(AFS-9760型, 北京海光仪器有限公司);红外光谱仪(Magna-IR750 FTIR);能谱仪(Genesis Apollo X/XL);比表面积分析仪(Quantachrome, 美国);元素分析仪(Elementar Vario Macro EL, 德国);双层恒温摇床(SKY-2102C)等。

1.3 试验方法

1.3.1 纳米材料的理化性质

通过比表面积分析仪测定不同纳米材料的比表面积及孔径^[10],通过电位滴定法^[20]测定其零电荷点,用元素分析仪测定纳米材料中的主要组成元素。对材料微区元素种类与含量进行扫描-电镜能谱分析(EDS),获得了纳米材料吸附As(Ⅲ)前后的晶体结构信息^[21]。

1.3.2 吸附动力学

配制500 mL As(Ⅲ)溶液,浓度为 $50.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别加入1.00 g 纳米材料,冰浴超声分散30 min,置于恒温摇床上, $(25\pm 0.5)^\circ\text{C}$, $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡,每隔一段时间取样1.00 mL,所取样品一律用 $0.45 \mu\text{m}$ (Mili-pore)过滤器过滤,重复3次。用双道原子荧光光度计测定四种纳米材料对As(Ⅲ)的吸附量。

1.3.3 不同用量对纳米材料吸附As(Ⅲ)的影响

配制20.0 mL 浓度为 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的As(Ⅲ)溶液,加入不同用量纳米材料(冰浴超声分散30 min), $(25\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下振荡24 h, 3次重复。过滤后用双道原子荧光光度计测定纳米材料对As(Ⅲ)的吸附量。

1.3.4 等温吸附

配制20.0 mL 一定浓度As(Ⅲ)溶液($5.00\sim 50.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),加入0.100 g 纳米材料(冰浴超声分散30 min),在 $(25\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下振荡24 h, 3次重复。过滤后用双道原子荧光光度计测定纳米材料对As(Ⅲ)的吸附量。

1.3.5 不同pH对纳米材料吸附砷的影响

配制20.0 mL 浓度为 $10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的As(Ⅲ)溶液,加入0.100 g 纳米材料(冰浴超声分散30 min),用HCl和NaOH调节pH至3~9, $(25\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下振荡24 h,重复3次。过滤后用双道原子荧光光度计测定纳米材料对As(Ⅲ)的吸附量。

1.3.6 X射线光电子能谱(XPS)分析

采用X射线光源,高压14.0 kV,功率450 W,表

征不同纳米材料表面的元素及各元素之间的化学键组成类型。

1.3.7 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

将干燥的样品与 KBr 充分混合并研磨,然后倒入压片器中制成透明薄片,对不同纳米材料在 400~4000 cm^{-1} 范围内进行傅里叶红外光谱分析。

1.4 数据处理

1.4.1 吸附动力学方程

$$\text{准一级动力学方程: } y=Q_e[1-\exp(-k_1t)] \quad (1)$$

$$\text{准二级动力学方程: } t/Q_t=1/(k_2Q_e^2)+t/Q_e \quad (2)$$

式中: t 为吸附时间, min; Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1, k_2 分别为两方程的系数。

1.4.2 粒子分散模型方程

$$Q_t=K_{im}\times t^{1/2}+C_i \quad (3)$$

式中: K_{im} 表示粒子分散速率常数, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$; C_i 表示界面层厚度。

1.4.3 去除率

$$\text{去除率}=(C_0-C)/C_0\times 100\% \quad (4)$$

式中: C_0 为溶液的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C 为吸附后溶液的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.4.4 等温吸附方程

$$\text{Langmuir 方程: } Q_e=Q_m b C_e/(1+b C_e) \quad (5)$$

$$\text{Freundlich 方程: } Q_e=k_f C_e^n \quad (6)$$

式中: Q_e 表示平衡时吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 表示平衡后溶液中吸附质的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Q_m 表示 Langmuir 吸附等温线的最大吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_f, b, n 分别为相应模型中的常数。

数据采用 Excel、SPSS 16.0、Origin 8.5、XPSPEAK 41 等软件进行处理。

2 结果与讨论

2.1 不同纳米材料的理化性质

由表 1 可以看出多层 GO 的比表面积远大于其他纳米材料,分别是 P_{20} 的 6.92 倍, P_{40} 的 13.2 倍, nFe 的

67.5 倍。本研究与张美华^[22]、陈曦^[23]等采用 BET 法测得的结果一致,即不同纳米材料比表面积存在较大差异。虽然本研究测得多层 GO 的比表面积较大,但远低于 GO 的理论值($2630 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[24],说明多层 GO 层积现象较为明显,导致其比表面积下降。羟基磷灰石的零电荷点未检测出是因为其表面始终带负电,朱婷婷^[25]也得出了相似结论。

多层 GO 含有 C、O、Na、S 等元素(图 1a),其中主要成分是 C、O。多层 GO 有较大的比表面积,为金属离子提供了较多的附着位点,吸附 As(III)后出现了 As 吸收峰,其质量百分比为 1.97%。此外,C、O 的质量浓度均有小幅度下降。 P_{20} 含有 C、O、P、Ca 等元素(图 1b),其中以 O、P、Ca 居多。吸收 As(III)后 O 含量减少,Ca、P 含量增多,且图像变清晰,说明导电性增加,As(III)的质量百分比为 0.470%,相比多层 GO 少得多。 P_{40} 所含元素与 P_{20} 相一致,所吸附 As(III)的质量百分比为 0.410%(图 1c),其粒径较 P_{20} 大,比表面积小于 P_{20} ,吸附效果略低于 P_{20} ,说明粒径大小也是影响材料吸附 As(III)的因素之一。吸附 As(III)后其导电性也有明显提高。nFe 所含元素以 C、O、Fe 为主,此外还有少量的 Mn(图 1d)。吸附 As(III)后颗粒变饱满,一方面是表面附着了 As(III),另一方面是因为 nFe 极易聚沉形成团聚体,As(III)的质量百分比为 0.320%,是四种纳米材料中吸附效果最差的。通过表 2 可以看出在所选扫描范围内,不同纳米材料中 As 所占比例大小顺序为多层 GO> P_{20} > P_{40} >nFe。

2.2 不同纳米材料的吸附动力学试验

吸附动力学是表明吸附平衡前,吸附质在固、液两相之间的分配规律。不同纳米材料吸附 As(III)的动力学存在明显差异(图 2)。随着时间的延长,纳米材料对 As(III)的吸附量增加,且不同纳米材料达到吸附平衡的时间基本一致。不同纳米材料对 As(III)的吸附量在前 200 min 内均有迅速增加的趋势,此后增幅减小,大约在 300 min 达到平衡。各纳米材料吸

表 1 不同纳米材料的基本理化性质

Table 1 The physic-chemical characteristics of different nanomaterials

材料	分子式	分子量	晶体形态	PZC	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔径/nm	粒径/nm	C/%	N/%	O/%	Si/%
多层 GO	$\text{C}_x\text{O}_y(\text{H}_2\text{O})_z$	—	蜂窝状六角平面结构	3.71	830	1.26	1.67	54.3	1.57	41.7	—
P_{20}	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1004	六方晶系	—	120	18.4	21.2	5.88	0.960	39.6	0.160
P_{40}	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1004	六方晶系	—	62.7	20.6	39.6	10.6	0.890	44.8	0.150
nFe	Fe^0	55.9	金属铁体心立方晶体	7.42	12.3	43.8	50.3	5.32	—	5.47	0.210

注:“—”未检测出。

Note:“—” not detected.

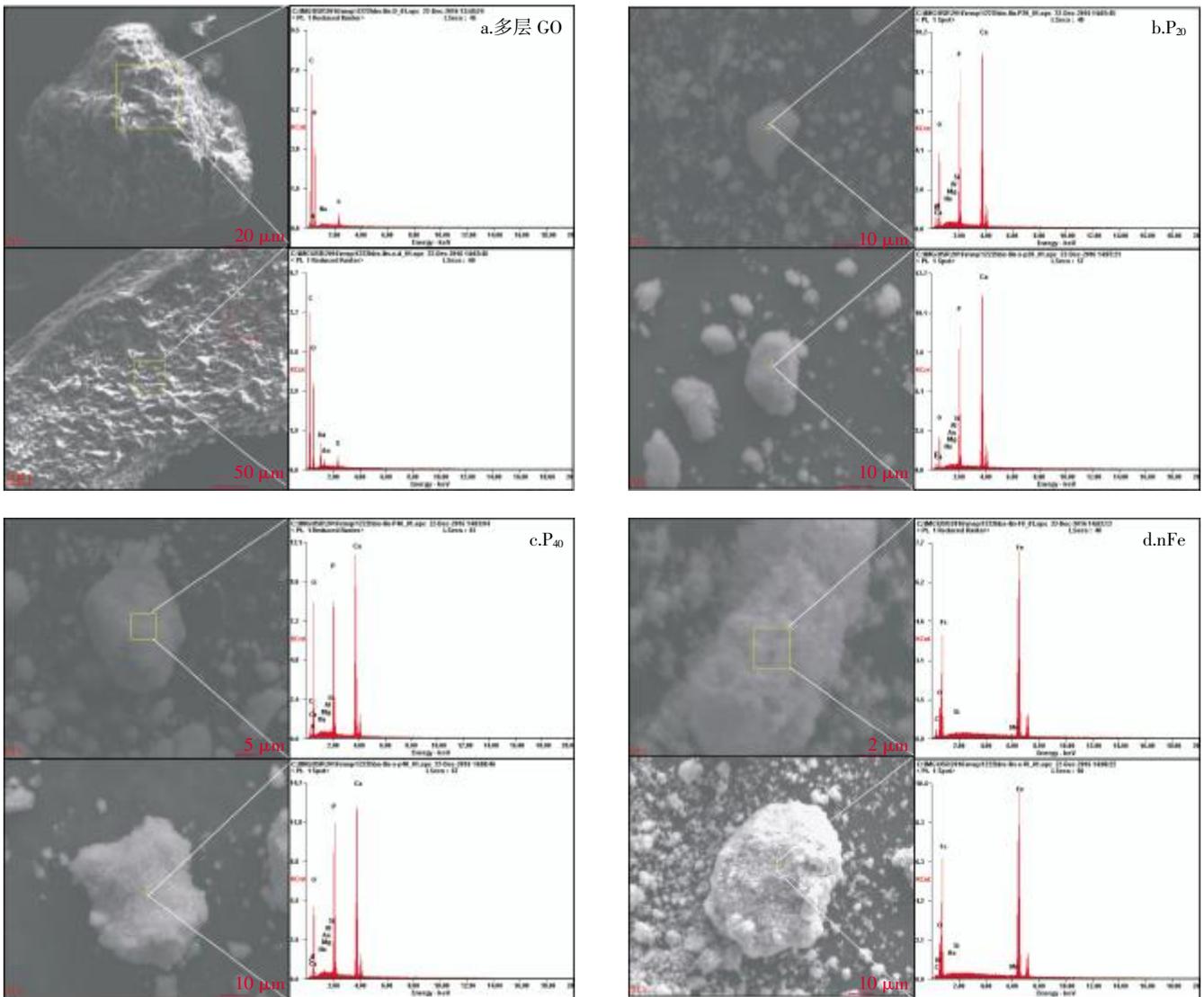


图1 不同纳米材料吸附As(III)前后的EDS图
Figure 1 The photo of EDS for As(III) by different nanomaterials

表2 不同纳米材料吸附As(III)后的EDS能谱表
Table 2 The element content for As(III) adsorbed by different nanomaterials

纳米材料	项目	C	O	As
多层 GO	质量比/%	54.0	38.9	1.97
	原子比/%	62.8	34.0	0.370
P20	质量比/%	4.61	27.4	0.470
	原子比/%	9.71	43.3	0.160
P40	质量比/%	4.79	39.4	0.410
	原子比/%	9.00	55.6	0.120
nFe	质量比/%	1.51	6.38	0.320
	原子比/%	4.60	18.2	0.380

附平衡后的吸附量有明显差异,其中多层GO达到吸附平衡时的吸附量稳定在 $17.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,其余三

种纳米材料均在 $3.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。有研究^[26]证实材料在吸附As(III)后的动力学曲线与本研究有相同趋势,但达到吸附平衡的时间略有差异,可能的原因是材料的种类及粒径对吸附平衡时间产生了一定影响。

用准一级、二级动力学模型及粒子分散模型对不同纳米材料的动力学吸附过程进行拟合(表3),可以看出准二级动力学模型对不同纳米材料的吸附过程的拟合度较高($R^2 > 0.91$),表明该过程限定吸附速率的条件主要是化学吸附过程。且吸附能力大小顺序为多层GO>P₂₀>P₄₀>nFe。

而通过分析粒子分散模型参数发现界面层厚度对重金属吸附也有显著影响。可以看出,纳米材料吸附As(III)的过程为多过程吸附,第一阶段其吸附量

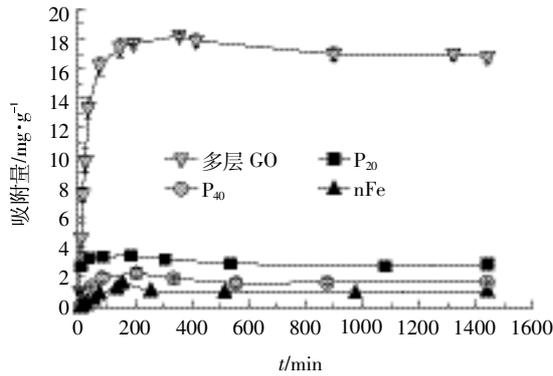


图 2 不同纳米材料吸附 As(III) 的动力学曲线

Figure 2 The kinetics curve for As(III) by different nanomaterials

表 3 不同纳米材料吸附 As(III) 的动力学方程及粒子分散模型拟合参数

Table 3 The kinetics equation and particle dispersion model parameters for As(III)

动力学方程参数	纳米材料	准一级动力学			准二级动力学		
		$Q/mg \cdot g^{-1}$	k_1	R^2	$Q/mg \cdot g^{-1}$	k_2	R^2
动力学方程参数	多层 GO	17.2	0.038 0	0.971	17.2	0.004 08	0.996
	P ₂₀	2.99	0.139	0.773	2.75	-0.060 5	0.999
	P ₄₀	1.61	0.029 6	0.898	1.58	0.007 47	0.916
	nFe	1.00	0.011 9	0.916	1.09	0.007 98	0.956
粒子分散模型参数	纳米材料	第一阶段			第二阶段		
		K_{int}	C_1	R^2	K_{int}	C_2	R^2
	多层 GO	2.21	1.72	0.860	-0.067 2	19.1	0.646
	P ₂₀	0.269	1.14	0.621	-0.015 7	3.32	0.929
	P ₄₀	0.228	0.419	0.923	-0.014 7	1.91	0.744
nFe	0.149	0.608	0.439	-0.005 90	2.85	0.452	

随着时间的增加而迅速增加，而后产生轻微负增长，最后趋于平衡，说明该吸附过程中包含颗粒内部的分散过程。 $C_2 > C_1$ ，可知第二阶段的界面层厚度对 As(III) 的吸附影响减弱，说明扩散吸附并不是该吸附过程的唯一控制步骤。

综上所述，不同纳米材料对 As(III) 的吸附过程是相当复杂的过程，包括材料表面的吸附和扩散、材料内部的吸附以及在水溶液中的聚沉平衡等，这与 Huang 等^[26]研究结果一致。

2.3 不同用量条件下的砷吸附试验

不同纳米材料的不同用量对 As(III) 的去除效果存在明显差异 ($P < 0.05$) (图 3)。四种材料在选取的用量范围内有明显的吸附平衡趋势，在用量为 0.800 g 左右去除率均不再增大，分别为多层 GO 50.2%、P₂₀ 41.5%、P₄₀ 23.3%、nFe 21.6%。有研究^[8]表明不同材料对 As(III) 的去除率有明显差异，随着吸附时间的增

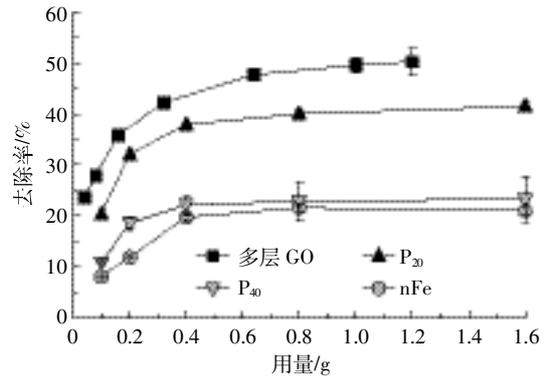


图 3 不同纳米材料不同用量的吸附试验

Figure 3 Removal rate of As(III) adsorbed by different nanomaterials under the influence of different quantity

加，去除率均有不同程度的上升。本研究主要分析不同用量纳米材料在吸附时间为 24 h 时对 As(III) 的去除差异，在相同用量相同吸附时间的条件下，各纳米材料对 As(III) 的去除率大小顺序为多层 GO > P₂₀ > P₄₀ > nFe。

2.4 等温吸附试验

不同纳米材料对 As(III) 的吸附能力不同 (图 4)，在 As(III) 的平衡浓度接近 30.0 mg · L⁻¹ 时，P₂₀、P₄₀、nFe 对砷的吸附量接近饱和，其对 As(III) 的吸附量稳定在 1.00 mg · g⁻¹ 左右。而多层 GO 在 As(III) 的平衡浓度为 40.0 mg · L⁻¹ 以上时仍呈现上升趋势，在所选浓度范围内其对 As(III) 的吸附尚未达到吸附平衡。分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合，决定系数 R² 均在 0.920 以上，拟合效果较好 (表 4)。有研究^[3]表明 Langmuir 方程拟合效果普遍优于 Freundlich 方程，这与表 3 结果一致，说明各纳米材料对 As(III) 的吸附机制主要是均匀介质表面的单层吸附。不同纳米材料对 As(III) 的饱和吸附量大小顺序为多

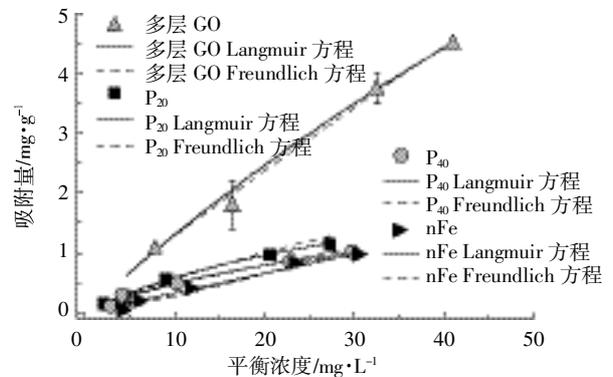


图 4 不同纳米材料对 As(III) 的等温吸附曲线

Figure 4 Adsorption isotherms of As(III) adsorbed by different nanomaterials

表4 Langmuir方程和Freundlich方程拟合参数

Table 4 Langmuir equation and Freundlich equation

纳米材料	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$Q_m/mg \cdot g^{-1}$	b	R^2	k_f	n	R^2
多层 GO	17.4	0.006 20	0.990	0.160	0.899	0.989
P ₂₀	2.74	0.026 9	0.998	0.086 8	0.809	0.983
P ₄₀	2.17	0.028 6	0.933	0.082 2	0.756	0.920
nFe	0.976	0.000 01	0.932	0.019 0	1.18	0.953

层 GO>P₂₀>P₄₀>nFe。

2.5 不同 pH 条件下的砷吸附试验

pH 是影响 As(III) 在环境中迁移转化的一个非常重要的因素。通过对不同 pH 条件下的水环境中 As(III) 的吸附,发现不同纳米材料间是有显著差异的 ($P<0.05$)(图 5)。多层 GO 对 As(III) 吸附量随着 pH 值的增大呈先增大后减小的趋势,在 pH=6 时吸附量达到最大,在 pH=9 时最小,这与 Zhou 等^[21]研究结果一致;P₂₀、P₄₀ 对 As(III) 的吸附量呈先下降后上升的趋势;nFe 对 As(III) 的吸附量随 pH 值的变化趋势与多层 GO 相同,与 P₂₀、P₄₀ 相反。这可能与 pH 值改变了纳米材料的形态有关,说明各材料的不同形态对 As(III) 的吸附效果不同。P₂₀、P₄₀、nFe 的吸附量均保持

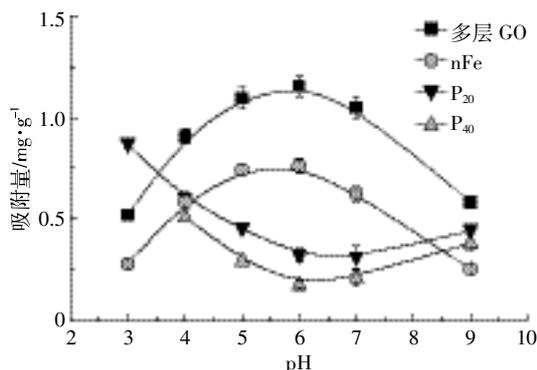


图 5 不同 pH 条件下纳米材料对 As(III) 的吸附量

Figure 5 Adsorbing As(III) by different nanomaterials under the influence of pH

在 0~1.00 mg·g⁻¹, 说明与多层 GO 相比其受 pH 值影响相对不大,可能的原因是三者对 As(III) 的吸附受静电作用影响较小^[27]。

2.6 XPS 分析

多层 GO 吸附 As(III) 后峰强降低,其余三种纳米材料峰强均有不同程度的升高,其中 nFe 峰强升高最为明显,P₂₀、P₄₀ 峰强变化相对不大(图 6)。由 O1s 的分峰图(图 7)可以看出,多层 GO 吸附前官能团由左右依次对应为 COO⁻、C=O、C-O、OH,吸附后 OH 消失,

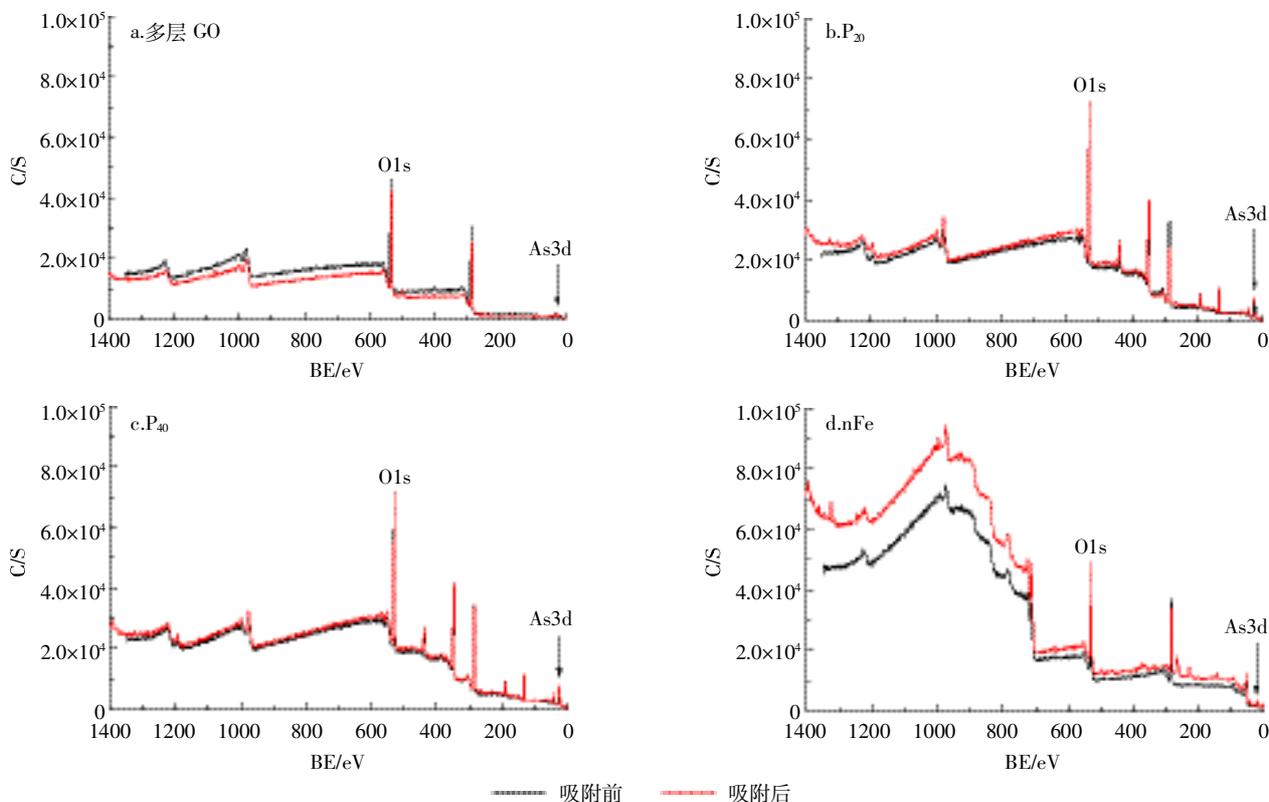


图 6 不同纳米材料吸附 As(III) 前后的 XPS 图

Figure 6 The XPS spectra of different nanomaterials on adsorbing As(III)

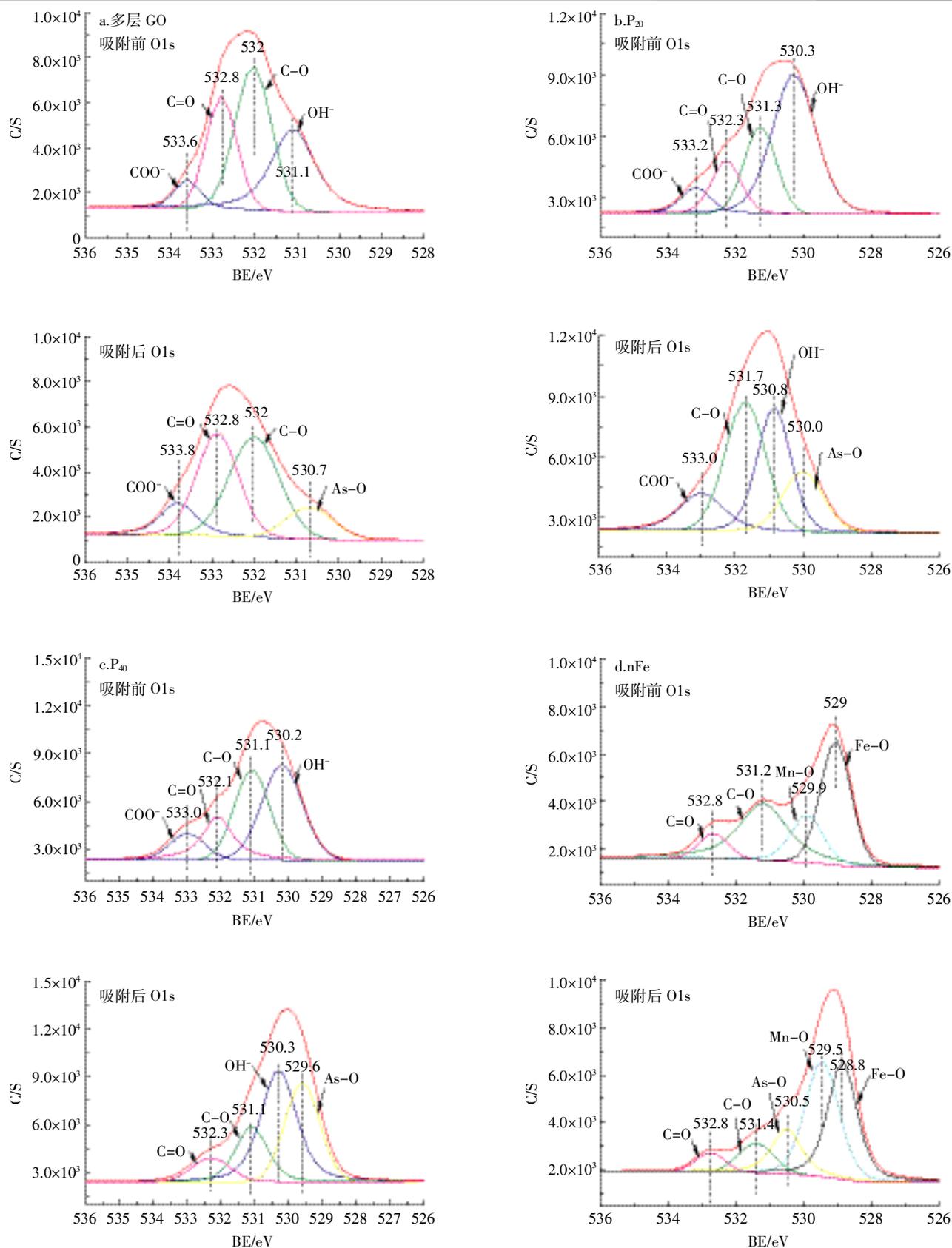


图 7 不同纳米材料吸附 As(Ⅲ)前后的 O1s 分峰图

Figure 7 The peak figure of oxygen element for As(Ⅲ) by different nanomaterials

并出现 As-O^[28],说明 As 可通过氧化反应与 OH⁻的氧结合,从而附存于多层 GO 中。P₂₀ 吸附 As(III)后 C=O 消失,As-O 增加,而 P₄₀ 吸附 As(III)后则表现为 COO⁻消失,As-O 增加,说明 As 可以与碳氧双键中的氧结合,达到去除 As 的效果。nFe 吸附 As(III)后表现为 C-O、Fe-O 减少,Mn-O 增加,出现 As-O 官能团,有研究^[19]表明 Fe-O 为活性官能团,可以通过络合作用包裹夹带 As 离子形成单齿配位体或双齿配位体,从而提高纳米零价铁对砷的吸附能力。对不同纳米材料吸附 As(III)后的 As3d 谱图进行分峰(图 8)发现,多层 GO 的 As(V)、As(III)所占比例分别是 26.4%和 73.6%,与 Fantauzzi 等^[29]的研究结果一致,说明多层 GO 对 As 的氧化作用较小。P₂₀ 与 P₄₀ 中 As(V)、As(III)所占比例分别是 41.4%、58.6%与 45.1%、54.9%,说明羟基磷灰石促进了 As(III)的氧化。nFe 中 As(V)和 As(III)所占比例分别是 45.3%和 54.7%,与其他三种材料相比,nFe 对 As(III)的氧化作用最为明显。

2.7 FTIR 分析

对不同纳米材料吸附 As(III)前后的傅里叶红外光谱图进行对比分析。其中,O-H 的伸缩振动区在 3400~3700 cm⁻¹处,1832 cm⁻¹处为 C=O,1523 cm⁻¹处为 C=C 键^[30]。多层 GO(图 9a)吸附 As(III)后,官能团

数量普遍增加,但增幅略小,O-H 键无明显变化,C=O 键数量有一定程度的增加,该现象说明吸附 As(III)后该材料发生了相应的化学变化,有研究^[31]表明引起 C=O 峰变化的主要原因是羧基之间形成了氢键。P₂₀(图 9b)和 P₄₀(图 9c)在吸附 As(III)后,3442 cm⁻¹处有明显变化,且波动方向相反,P₂₀ 羟基数量增加,P₄₀ 则减小,说明材料的粒径可能会影响吸附 As(III)后官能团的数量,也说明了表面羟基在吸附过程中起了重要的作用,这与 Saha 等^[31]研究结果相似,但二者的 C=O 键均无明显变化。nFe(图 9d)在吸附 As(III)后的光谱波动范围较大,不同的官能团有不同的变化趋势,表现为 O-H 增多,C=O 减少,有研究^[23]表明零价铁极易发生氧化生成 OH⁻,与本研究结果一致。

3 结论

(1)不同纳米材料所含元素有明显差异,且吸附 As(III)后 As 所占比例大小顺序为多层 GO>P₂₀>P₄₀>nFe。其中多层 GO 吸附量(17.4 mg·g⁻¹)远大于其他三种材料,P₂₀ 对 As(III)的吸附量是 P₄₀ 的 1.26 倍,说明纳米材料种类和粒径是影响纳米材料吸附效果的因素。

(2)不同纳米材料对 As(III)的吸附过程相当复

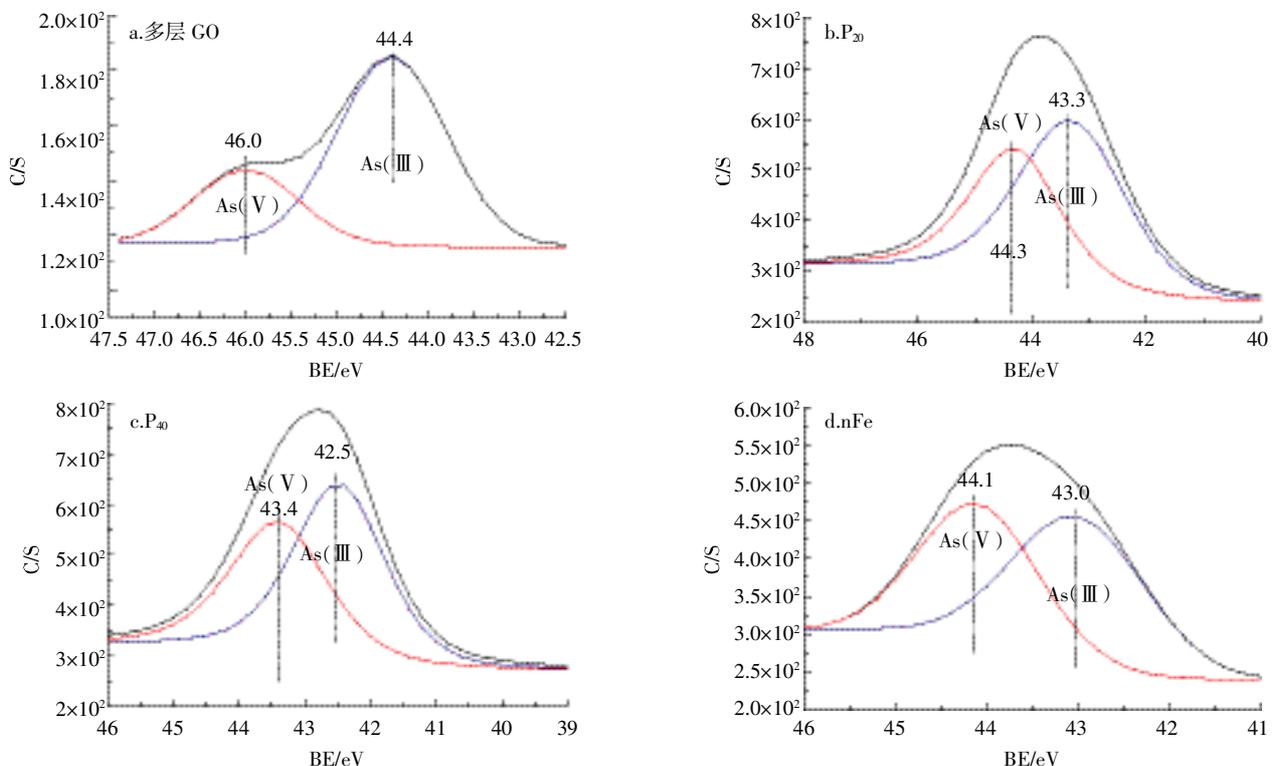


图 8 不同纳米材料吸附 As(III)后的 As3d 分峰图

Figure 8 The peak figure of As after adsorbing As(III) by different nanomaterials

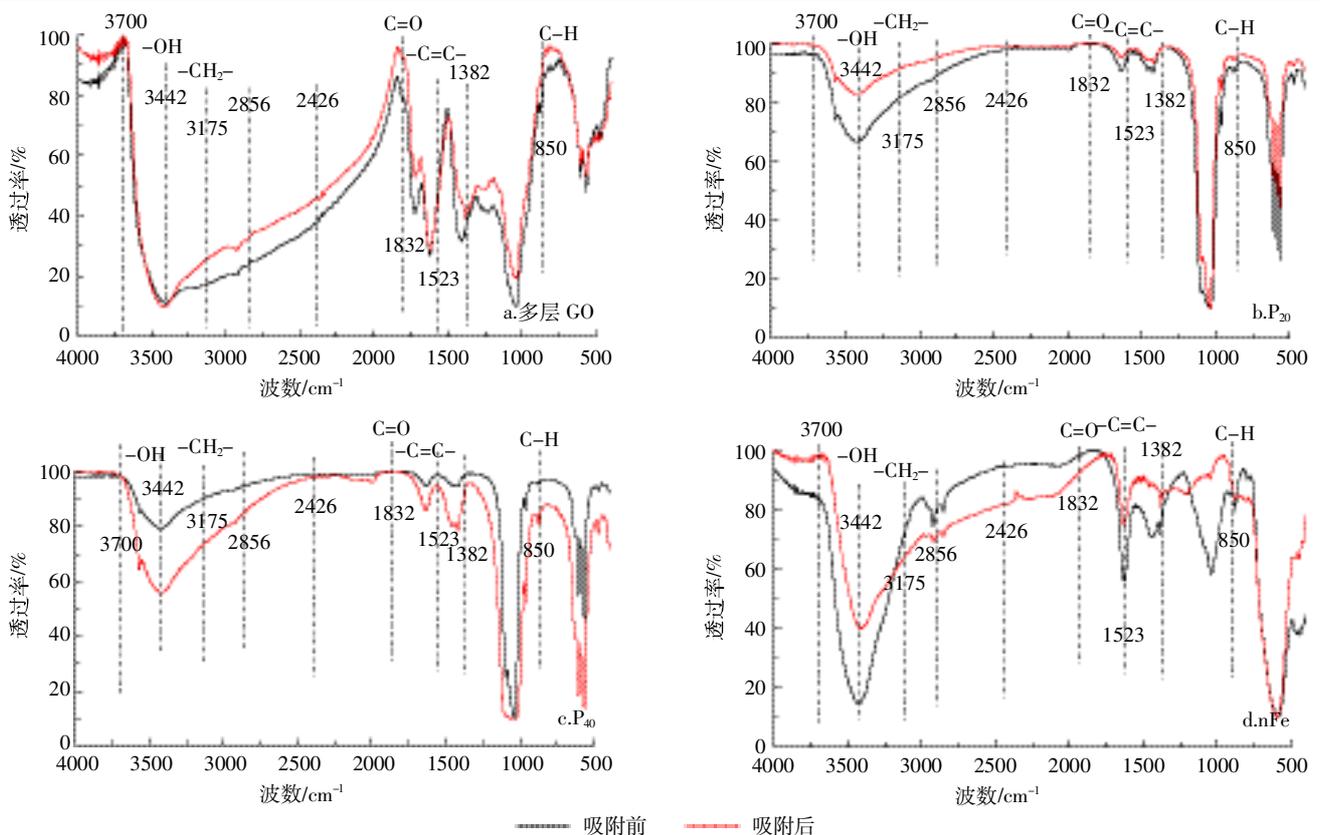


图9 不同纳米材料吸附As(III)的FTIR图

Figure 9 The FTIR spectra of adsorption of As(III)

杂, 多层GO的吸附机制是以单层化学吸附为主、多层物化共吸附为辅的吸附反应, P₂₀、P₄₀、nFe吸附机制为材料表面的吸附及含氧官能团与As(III)发生络合等反应的吸附。

(3) 纳米材料吸附As后, As(V)含量小于As(III), 不同纳米材料表面官能团数量和组成均发生明显变化, 表面官能团在吸附过程中起了重要作用。

参考文献:

- [1] Islam A, Maity J, Bundschuh J, et al. Arsenic mineral dissolution and possible mobilization in mineral-microbe-groundwater environment[J]. *J Hazard Mater*, 2013, 262: 989-996.
- [2] Hott R, Andrade T, Santos M, et al. Adsorption of arsenic from water and its recovery as a highly active photocatalyst[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2016, 23(21): 21969-21979.
- [3] 林丽娜, 黄青, 廉菲, 等. 腐植酸及pH对生物炭-铁锰氧化物复合材料吸附As(III)的影响机理[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(2): 387-393.
LIN Li-na, HUANG Qing, LIAN Fei, et al. Effect of humic acid and pH on the adsorption of arsenic(III) on biochar-ferro manganese oxide composite material[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(2): 387-393.
- [4] Onnby L, Svensson C, Mbundi L, et al. Gamma-Al₂O₃-based nanocom-

- posite adsorbents for arsenic(V) removal: Assessing performance, toxicity and particle leakage[J]. *Sci Total Environ*, 2014, 473/474: 207-214.
- [5] 王灿. 石墨烯负载零价纳米铁去除水中砷的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
WANG Can. Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [6] 刘闯, 黄力群, 谢毅, 等. 磁性氧化石墨烯同时吸附砷(V)和镉的性能研究[J]. *环境工程*, 2015, 33(S1): 165-169.
LIU Chuang, HUANG Li-qun, XIE Yi, et al. Adsorptive behaviors of magnetic graphene oxide nanocomposite towards arsenic(V) and cadmium[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(S1): 165-169.
- [7] 何菁, 尹光彩, 李莲芳, 等. 骨炭/纳米铁对污染红壤中砷形态和有效性的影响研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(8): 1511-1518.
HE Jing, YIN Guang-cai, LI Lian-fang, et al. Effects of bone char and nano-iron on fractions and availability of arsenic in contaminated red soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(8): 1511-1518.
- [8] 周娟娟, 李战军. 活性炭/纳米零价铁复合吸附剂的制备及对砷的去除应用[J]. *环境科学与管理*, 2012, 37(10): 106-108.
ZHOU Juan-juan, LI Zhan-jun. Preparation of activated carbon/nano zero-valent iron hybrid adsorbents and its application in as removal[J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(10): 106-108.
- [9] Chai D L, Chu Z B, Yang B J, et al. Adsorption of arsenic from aqueous

- solution with nano-particles of magnetite black[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(3):419-423.
- [10] Pardo T, Martinez-Fernandez D, Fuente C, et al. Maghemite nanoparticles and ferrous sulfate for the stimulation of iron plaque formation and arsenic immobilization in *Phragmites australis*[J]. *Environ Pollut*, 2016, 219:296-304.
- [11] Beduk F. Superparamagnetic nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ for the removal of As(V) and As(Ⅲ) from aqueous solutions[J]. *Environ Technol*, 2016, 37(14):1790-1801.
- [12] 侯惠娟, 吴兰. 羟基磷灰石磁性复合材料用于水中砷(V)的吸附[J]. *化学研究与应用*, 2011, 23(11):1514-1519.
HOU Hui-juan, WU Lan. Iron oxide/hydroxyapatite composite for adsorption of arsenic(V) in aqueous system[J]. *Chemical Research and Application*, 2011, 23(11):1514-1519.
- [13] 翟倩倩, 赵士贵, 王孝海, 等. 仿生纳米含硅羟基磷灰石的合成与表征[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(1):58-62.
ZHAI Qian-qian, ZHAO Shi-gui, WANG Xiao-hai, et al. Synthesis and characterization of bionic nano-silicon-substituted hydroxyapatite[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(1):58-62.
- [14] 宋正国, 唐世荣, 丁永祯, 等. 羟基磷灰石对棕壤和红壤铜吸附的影响[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(1):164-168.
SONG Zheng-guo, TANG Shi-rong, DING Yong-zhen, et al. Effect of hydroxyapatite on copper sorption in brown earth and red soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(1):164-168.
- [15] 周爽, 彭亮, 雷鸣, 等. 纳米级二氧化锰材料阻控土壤砷向水稻迁移的研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(3):855-861.
ZHOU Shuang, PENG Liang, LEI Ming, et al. Control of as soil-to-rice transfer (*Oryza sativa* L.) with nano-manganese dioxide[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(3):855-861.
- [16] 于志红, 黄一帆, 廉菲, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料吸附砷(Ⅲ)的性能研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(1):155-161.
YU Zhi-hong, HUANG Yi-fan, LIAN Fei, et al. Adsorption of arsenic(Ⅲ) on biochar-manganese oxide composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(1):155-161.
- [17] 吴少林, 马明, 胡文涛. 磁性纳米吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 的合成及对水中氟和砷的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(1):201-206.
WU Shao-lin, MA Ming, HU Wen-tao. Fluoride ions and As(Ⅲ/V) removal from aqueous solutions using zirconium oxyhydrate embedded Fe_3O_4 nanoparticle[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(1):201-206.
- [18] Cantu J, Gonzalez L, Goodship J, et al. Removal of arsenic from water using synthetic Fe_7S_8 nanoparticles[J]. *Chem Eng J*, 2016, 290:428-437.
- [19] 林丽娜, 黄青, 刘仲齐, 等. 生物炭-铁锰氧化物复合材料制备及去除水体砷(Ⅲ)的性能研究[J]. *农业资源与环境学报*, 2017, 34(2):182-188.
LIN Li-na, HUANG Qing, LIU Zhong-qi, et al. Preparation of biochar-ferro manganese oxide composite material and properties of removal of arsenic(Ⅲ) from aqueous solution[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(2):182-188.
- [20] 刘振中, 邓慧萍. 负载铁锰氧化物的活性炭除砷酸盐的性能研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2010, 42(8):1317-1322.
LIU Zhen-zhong, DENG Hui-ping. Arsenate removal performance on GAC impregnated with Fe-Mn oxide[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2010, 42(8):1317-1322.
- [21] Zhou Q X, Zheng Z W, Xiao J P, et al. Sensitive determination of As(Ⅲ) and As(V) by magnetic solid phase extraction with Fe@polyethyleneimine in combination with hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. *Talanta*, 2016, 156/157:196-203.
- [22] 张美华. 羟基磷灰石的制备及其对有机物吸附行为的研究[D]. 济南: 济南大学, 2012.
ZHANG Mei-hua. Study on synthesis of hydroxyapatite and their adsorption of organic matter[D]. Jinan: University of Jinan, 2012.
- [23] 陈曦. 纳米零价铁及其与微生物联合修复多氯联苯污染土壤[D]. 浙江: 浙江大学, 2014.
CHEN Xi. Remediation of polychlorinated biphenyls contaminated soil by nanoscale zerovalent iron or nZVI-microorganism integrated treatment[D]. Zhejiang: University of Zhejiang, 2014.
- [24] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(35):3906-3924.
- [25] 朱婷婷. 不同类型羟基磷灰石的制备及其对重金属离子吸附行为的研究[D]. 济南: 济南大学, 2011.
ZHU Ting-ting. Study on synthesis, characterization of different types of hydroxyapatite and their adsorption of heavy metal ions[D]. Jinan: University of Jinan, 2011.
- [26] Huang L H, Kong J J, Wang W L, et al. Study on Fe(Ⅲ) and Mn(Ⅱ) modified activated carbons derived from *Zizania latifolia* to removal basic fuchsin[J]. *Desalination*, 2012, 286:268-276.
- [27] 王静. 锆基复合纳米材料的设计、制备及其对饮用水中氟、砷吸附性能的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
WANG Jing. Preparation and evaluation of zirconium-based materials for fluoride and arsenic removal from water[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.
- [28] Ma Y Q, Qin Y W, Zheng B H, et al. Arsenic release from the abiotic oxidation of arsenopyrite under the impact of waterborne H_2O_2 : A SEM and XPS study[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23(2):1381-1390.
- [29] Fantauzzi M, Licheri C, Atzei D, et al. Arsenopyrite and pyrite bioleaching: Evidence from XPS, XRD and ICP techniques[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2011, 401(7):2237-2248.
- [30] 范春辉, 马宏瑞, 花莉, 等. FTIR 和 XPS 对沸石合成特性及 Cr(Ⅲ)去除机制的谱学表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(2):324-329.
FAN Chun-hui, MA Hong-rui, HUA Li, et al. FTIR and XPS analysis of characteristics of synthesized zeolite and removal mechanisms for Cr(Ⅲ)[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(2):324-329.
- [31] Saha S, Sarkar P. Differential pulse anodic stripping voltammetry for detection of As(Ⅲ) by Chitosan- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ modified glassy carbon electrode: A new approach towards speciation of arsenic[J]. *Talanta*, 2016, 158:235-245.