

张 昱, 豆小敏, 杨 敏, 等. 2006. 砷在金属氧化物/水界面上的吸附机制 I. 金属表面羟基的表征和作用[J]. 环境科学学报, 26(10): 1586 - 1591

Zhang Y, Dou X M, Yang M, et al. 2006. Adsorption mechanism of arsenic on metal oxide adsorbent 1. Characterization and the role of metal surface hydroxyl groups[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(10): 1586 - 1591

[免审稿件]责任编辑提示: 本刊欢迎广大读者针对免审稿件提出各种意见

砷在金属氧化物/水界面上的吸附机制 I. 金属表面羟基的表征和作用

张 昱^{1,*}, 豆小敏¹, 杨 敏¹, 贺 泓², 余运波², 何士龙¹

1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2006-03-04 录用日期: 2006-08-02

摘要: 利用红外光谱对铁铈氧化物(Fe-Ce)吸附材料中的金属表面羟基(M—OH)进行了表征,并探讨了金属羟基在砷吸附中的作用. 透射和原位温度漫反射-傅立叶变换红外光谱(FTIR)表征结果表明,Fe-Ce 表面存在丰富的 M—OH,但 M—OH 含量随制备温度升高而逐渐减少; Fe-Ce 上的 M—OH 与一般金属氧化物的表面羟基特性存在显著不同,可能是一种特殊类型的结构性羟基. 对砷吸附前后的 Fe-Ce 材料进行透射 FTIR 表征,发现砷饱和和吸附后 M—OH 的摇摆振动消失,同时生成了新的 As—O 振动峰,表明 M—OH 在砷的去除中起着重要的作用;初始吸附 pH 由 9.0 降至 5.0 只引起了吸附剂上 As—O 键的伸缩振动向高频略微偏移;综合 FTIR 结果可以推测, M—OH 和砷阴离子发生了直接的表面络合,在不同的 pH 条件下均与砷形成了内层络合物.

关键词: 吸附机制; 砷; 表面羟基; 双金属氧化物; 红外光谱

文章编号: 0253-2468(2006)10-1586-06 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

Adsorption mechanism of arsenic on metal oxide adsorbent 1. Characterization and the role of metal surface hydroxyl groups

ZHANG Yu^{1,*}, DOU Xiaomin¹, YANG Min¹, HE Hong², YU Yunbo², HE Shilong¹

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 4 March 2006; accepted 2 August 2006

Abstract: Characterization and the role of metal surface hydroxyl groups (M—OH) on an Fe-Ce oxide adsorbent were studied with transmission and in situ diffuse reflectance - infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR). The Fe-Ce oxide contained rich M—OH, which was apparently different from the conventional M—OH groups. The disappearance of the novel M—OH bending vibration band in FTIR spectra with the adsorption of As(V) demonstrated that the M—OH played an important role in the adsorption of As by the Fe-Ce adsorbent. The FTIR analysis results also suggest that direct surface complexation between M—OH and As(V) occurred in a wide pH range.

Keywords: adsorption mechanism; arsenic; bimetal oxide; infrared spectroscopy

1 引言(Introduction)

近二十年来,水体中砷、氟等阴离子对健康的

危害在世界范围内引起了广泛关注,相关的废水排放及饮用水标准也日趋严格,砷氟的高效去除技术研究具有十分重要的社会和经济意义. 本课题组组长

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 20207013); 国家“863”青年基金项目(No. 2004AA649280)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20207013) and State High Tech Research and Development Project of China for Younger(No. 2004AA649280)

作者简介: 张 昱(1973—),女,副研究员, E-mail: zhangyu@rcees.ac.cn; * 通讯作者(责任作者)

Biography: ZHANG Yu (1973—), female, associate professor, E-mail: zhangyu@rcees.ac.cn; * Corresponding author

期以来一直致力于高效除砷、除氟吸附材料的研究,其中 Fe-Ce 双氧化物吸附剂对砷的吸附活性高于许多已报道的吸附剂,并在北京郊区现场成功地实施了含砷地下水去除中试研究(Zhang *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2005).

高效吸附材料的开发有赖于对吸附机制的深刻理解.关于砷等阴离子在天然矿物、沉积物和土壤等界面上的吸附行为研究是国际上的一个研究热点(Farrell *et al.*, 2001; Goldberg *et al.*, 2001).在相关研究中表面敏感的光谱和能谱技术及显微技术能够提供表面反应的直接证据,其中各种红外(IR)技术是研究颗粒物表面羟基的存在与变化、配体交换过程和阴离子吸附机制等的有力手段,在界面反应机理的研究中发挥了不可替代的作用(汤鸿霄等, 2000).但是,在高效吸附剂吸附机制的研究方面长期以来进展比较缓慢.

目前比较流行的表面络合理论认为,以羟基化的氧化物为主的吸附材料,其表面羟基参与各种氧化物-水界面的配体交换和络合反应,是决定材料对阴离子吸附和离子交换能力的主要因素之一.因此,研究不同 M—OH 的特性及其对阴离子的作用对于无机吸附材料的研制和材料吸附特性提高具有重要的意义.前期工作(Zhang *et al.*, 2005)中作者已经利用 TEM、XRD、IR 和 XPS 等对 Fe-Ce 系列材料进行了表征,推测出最佳材料 Fe-Ce 是一种固溶体结构,同 Fe 和 Ce 的单独氧化物相比,其 M—OH 含量最高.本文拟利用透射和原位温度漫反射 2 种 IR 技术对 Fe-Ce 材料的 M—OH 从不同角度进行表征,比较其与常规金属氧化物 M—OH 的差异,同时利用吸附前后的 IR 谱图变化,对砷的吸附机制进行探讨.

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 材料与仪器

2.1.1 铁铈氧化物吸附剂 (Iron-cerium oxide, 简称 Fe-Ce) 前文对吸附剂的制备已进行了报道(Zhang *et al.*, 2003),简单描述如下:根据一定的化学计量比混合铈铁材料,控制一定反应条件进行水解和沉淀,将沉淀物洗涤、干燥后,在不同温度下焙烧、研磨,制成铁锈红色粉末状吸附剂,在干燥器中备用.同时在不加铈的条件下制备铁氧化物材料用于比较实验.

2.1.2 其它试剂与仪器 Na_2HAsO_4 、NaOH、HCl

等试剂均为分析纯.美国奥立龙 828 型 pH 计, HZQ-C 型空气恒温振荡器, CS101-2A 型电热鼓风干燥箱,北京瑞利分析仪器有限公司 AFS 610 型原子荧光光度计.

2.2 静态吸附试验

用蒸馏水配制一定浓度 As(V) 溶液,在各样品瓶中加入一定量的吸附剂,用盐酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值.各样品在恒温振荡器中振荡 ($20\text{ }^\circ\text{C}$, $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 所需的时间后,测定平衡后溶液的 pH 值,用中速滤纸过滤,进行水质分析.砷的测定采用原子荧光光度法.

2.3 FTIR 表征

2.3.1 原位(温度)红外光谱表征(漫反射 FTIR)

利用 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下制备的 Fe-Ce 氧化物,在美国 Nicolet 公司 NexuS 670 型仪器上测试.测试时按照 1:6 的比例将光谱纯 KBr 与 Fe-Ce 氧化物粉末混合,研磨混匀制成测试样品,使用程序升温的漫反射法进行测试.从室温 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 连续升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,升温间隔 $50\text{ }^\circ\text{C}$,在每个设定温度下,以 2 cm^{-1} 分辨率,连续扫描 100 次.共进行了 2 种气氛下的测试(1) N_2 : $110\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; (2) 模拟空气: $125\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (N_2 : $\text{O}_2 = 4:1$).

2.3.2 红外光谱(透射 FTIR) 准备如下材料:

(1) 不同干燥和焙烧温度下制备的 Fe-Ce; (2) 饱和和吸附 As(V) 溶液前后的 Fe-Ce, 反复冲洗, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后备用.在 Perkin Elmer 公司的 Spectrum GX 型 FTIR 光度计上进行测试.按照 KBr 与 Fe-Ce 粉末 1:100 的比例混匀、研磨、压片,使用透射法测试.以 4 cm^{-1} 的分辨率扫描 16 次,扫描速度为 $2\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; 使用 DTGS 检测器,检测器在室温下使用(Dimirkou *et al.*, 2002).

3 结果 (Results)

3.1 Fe-Ce 材料表面羟基的表征

3.1.1 不同制备温度下材料的 FTIR (透射法)

作为一种基于水合金属氧化物的吸附材料, Fe-Ce 在水环境中表面带有羟基 (M—OH; M 代表表面金属离子 Ce 和 Fe).图 1 为湿凝胶在不同干燥或焙烧温度下制备 (100 、 150 、 500 、 $930\text{ }^\circ\text{C}$) 的 Fe-Ce 的 FTIR 谱图(透射法).根据 Russell (1979) 的研究,吸附材料中水的吸收谱表现为 $3550\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处的 OH 伸缩振动和 1630 cm^{-1} (HOH) 处的弯曲振动(图 1 中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的红外谱图). M—OH 的摇摆振动通常出

现在 1200cm^{-1} 以下, 这是 M—OH 与水羟基的不同之处 (Nakamoto, 1978). 随着制备温度的升高, 水羟基的振动峰 ($3400, 1630\text{cm}^{-1}$) 逐渐变弱, M—OH 的振动峰形和峰波数 ($100^\circ\text{C}: 1128\text{cm}^{-1}, 150^\circ\text{C}: 1127\text{cm}^{-1}, 500^\circ\text{C}: 1165\text{cm}^{-1}, 1127\text{cm}^{-1}, 930^\circ\text{C}: 1118\text{cm}^{-1}$) 发生了变化, 表明 M—OH 形态也发生了变化. 因此, 可以推测随着制备温度的升高, 材料 M—OH 数量明显降低, 其类型发生了改变, 对水体中有害阴离子的去除效率也随之下降, 这与前述的静态和动态吸附性能评价结果及文献报道一致 (Zhang *et al.*, 2003; Wasay *et al.*, 1996). 需要说明的是, 由于对样品不是进行的原位温度测定, 不能否定材料焙烧后重新产生弱 M—OH 峰的可能性. 但这种可能性不会影响整个趋势.

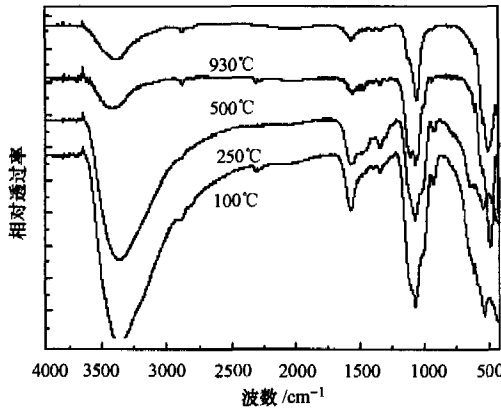


图1 不同焙烧温度条件下制备的 Fe-Ce 材料的 FTIR 谱图
Fig.1 The FTIR spectra of Fe-Ce under different preparation temperature

为了探讨三价和五价砷在针铁矿上的键合结构, 文献 (Fendorf *et al.*, 1997; Sun *et al.*, 1996) 利用 T-FTIR 和 ATR-FTIR 2 种技术研究了针铁矿上 3 种羟基 (OD) 的类型 (单 (A)、双 (C) 和三 (B) 配位羟基); 结果显示, 五价砷主要与 A 类型的羟基作用形成双核桥键络合物, 同时与 B 类有氢键或/和化学键的作用, 可见不同 M—OH 的类型对砷的活性是不同的. 本研究中不同温度下制备的材料其 M—OH 不仅在数量上随温度升高而降低, 而且 M—OH 类型也发生了改变, 从图 1 中 M—OH 峰波数的变化也可以说明这一点. 因此, M—OH 的定量化和不同类型的分析至关重要.

3.1.2 Fe-Ce 和铁氧化物的原位温度 FTIR 测试 (漫反射) 将已制备好的材料进行不同温度的原位红外测试有助于探讨其羟基的变化. 原因有二,

一是通过不同羟基的热稳定性 (其中 1600cm^{-1} 吸附水羟基在 200°C 消失, $3200 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 结晶水羟基在 400°C 消失, 1100cm^{-1} 左右 M—OH 在 600°C 消失, $1000 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 的 M—OH 在 800°C 以上消失) 确定羟基的种类; 二是通过升温可以观察是否有被 $3200 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 水羟基伸缩振动所掩盖的 M—OH 的伸缩振动峰出现, 从而初步确定其类型. 本文对 Fe-Ce 和同样条件下制备的铁氧化物的原位温度 IR 进行了对比研究.

将 100°C 制备好的铁氧化物材料 (XRD 表明为 Fe_3O_4) 在 N_2 气氛下于 $20 \sim 800^\circ\text{C}$ 进行原位红外测试, 结果如图 2a 所示. 在室温 20°C 时, 铁氧化物在 $3200 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 处表现出结晶水和吸附水羟基伸缩振动, 1600cm^{-1} 附近有吸附水羟基弯曲振动以及 1187cm^{-1} M—OH 的摇摆振动. 随着温度的升高, 材料结合水逐渐消失, 因而 3400 和 1600cm^{-1} 的振动

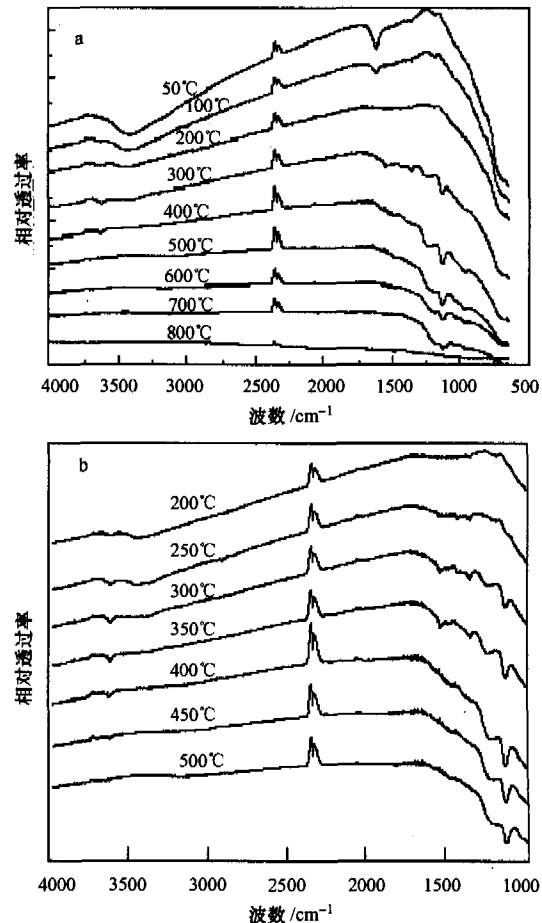


图2 铁氧化物的原位 FTIR 谱图 (N_2) (a. $20^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$; b. $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$)
Fig.2 The in situ diffuse reflectance-FTIR spectra of Fe oxide (N_2) (a. $20^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$; b. $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$)

峰逐渐减小,分别在 400 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 消失. 室温下 1187 cm^{-1} 的金属表面摇摆振动很弱,在 300 $^{\circ}\text{C}$ 消失,并在 1130 cm^{-1} 形成了一个新的振动峰,表明了羟基类型发生了变化. 当温度大于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,由于 $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 水羟基峰的逐渐消失, 3630 cm^{-1} 处 M—OH 的伸缩振动显示出来,这与一般金属氧化物的表面配位羟基的表征相同. 为了更清楚地表征表面羟基伸缩振动的变化,将 200 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 的 FTIR 谱图列于图 2b. 很显然, M—OH 的伸缩振动在 300 ~ 350 $^{\circ}\text{C}$ 最强, 500 $^{\circ}\text{C}$ 消失. 在模拟空气气氛下的测试结果与图 2a、图 2b 所示 N_2 气氛测试结果一致.

值得注意的是,与铁氧化物的 FTIR 谱图不同,从室温到 800 $^{\circ}\text{C}$, Fe-Ce 在 3550 cm^{-1} 处始终没有出现 M—OH 的伸缩振动峰(图 3a), 这表明 Fe-Ce 表面的 M—OH 与一般金属氧化物明显不同,可将 1132 cm^{-1} 的振动归属为一种特殊类型的结构性羟基(譬如桥式,是指和结晶水一样成为晶体结构的

组成部分)的伸缩振动. 这样可以解释其高温稳定性(1123 cm^{-1} , 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上才消失)和 $3000\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 区间表面羟基的伸缩振动的缺失,但这需要更多的证据进一步支持.

图 3b 清楚地表明了 M—OH 的摇摆振动从 600 ~ 825 $^{\circ}\text{C}$ 逐渐变弱并消失的情况,但是再冷却至 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, 1200 cm^{-1} 以下又出现了新的 M—OH 振动峰,与图 1 的结论一致. 在模拟空气气氛下的测试结果与图 3a、图 3b 所示 N_2 气氛测试结果一致. 无论在 N_2 还是模拟空气的条件下,不同温度下 Fe-Ce 的 FTIR 谱图均表明其 M—OH (1132 cm^{-1}) 峰明显强于铁氧化物的 M—OH, 这也可以从 M—OH 数目多的角度解释为什么 Fe-Ce 的除砷效果优于铁氧化物材料(Zhang *et al.*, 2005).

3.2 M—OH 在砷吸附中的作用

金属水合氧化物的 M—OH 在阴离子的吸附机制中起着重要的作用(汤鸿霄等, 2000). 2.1 节中表征的 M—OH 的红外振动模式对被吸附阴离子的存在非常敏感,利用红外光谱,本文对 M—OH 在砷阴离子吸附中的作用进行了研究.

分别在 pH 5.0 和 9.0 条件下进行 Fe-Ce 吸附砷的静态实验,实验前后吸附剂的 FTIR 谱图如图 4 所示. 吸附前 Fe-Ce 的 FTIR 谱图表明,在 1126 cm^{-1} 处出现了结构性 M—OH 的弯曲振动模式的强峰(并出现了 1074 cm^{-1} 的伴峰). pH 5.0 的条件下,当 Fe-Ce 吸附砷后,水的特征峰没有变化, 1122 cm^{-1} 的峰明显减弱,而在 823 cm^{-1} 处出现 As—O 的伸缩振动,在 470 cm^{-1} O—As—O 出现弯曲振动(Nakamoto, 1978). 其中 O—As—O 弯曲振动和基底的表面振动在 470 cm^{-1} 处有一个叠加,吸附后这

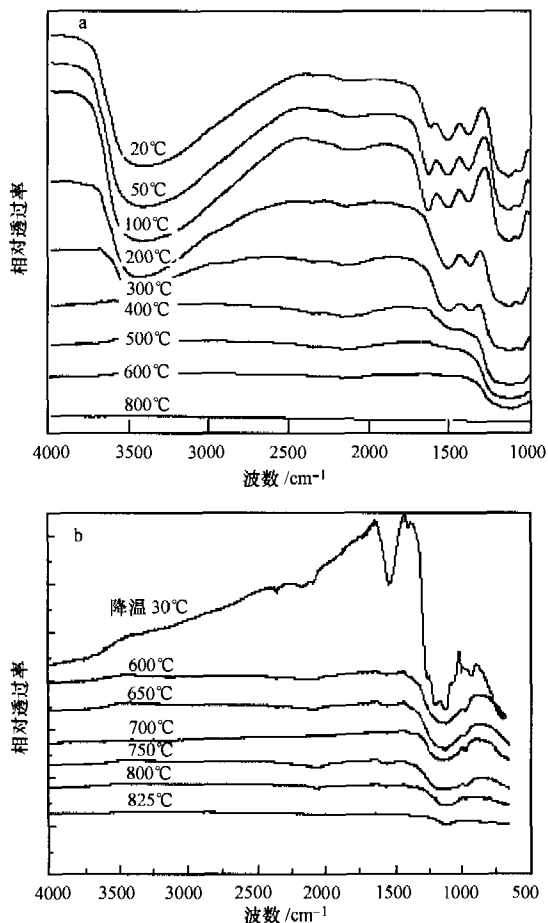


图 3 Fe-Ce 的原位 FTIR 谱图 (N_2) (a. 20 $^{\circ}\text{C}$ ~ 800 $^{\circ}\text{C}$; b. 600 $^{\circ}\text{C}$ ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 再降温至 30 $^{\circ}\text{C}$)

Fig. 3 The FTIR spectra of Fe-Ce (N_2) (a. 20 $^{\circ}\text{C}$ ~ 800 $^{\circ}\text{C}$; b. 600 $^{\circ}\text{C}$ ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ and decreasing to 30 $^{\circ}\text{C}$)

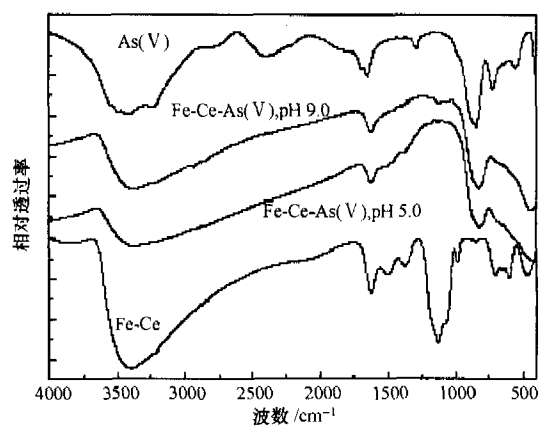


图 4 Fe-Ce 对 AS 吸附前后的 FTIR 谱图

Fig. 4 The FTIR spectra of Fe-Ce before and after As adsorption

个峰强度的增加支持了我们的结论. 从砷吸附后原有的 M—OH 峰消失这一事实可以看出, 在吸附过程中出现了阴离子与 M—OH 基团的交换. 在前文的静态评价实验中(张昱等, 2001), 对各种阴离子进行 24 h 的吸附之后, 溶液 pH 比原水 pH (5.0) 增加 1~2 个 pH 单位, 这一结果也佐证了材料上 M—OH 基团被 As(V) 等有害阴离子的取代在 Fe-Ce 对有害阴离子的吸附机制中起着很大的作用 (Tokunaga *et al.*, 1995).

图 4 还显示了不同 pH 条件下吸附砷后的 FTIR 谱图变化. 七水砷酸二氢钠的 As—O 峰位于 845 cm^{-1} , Fe-Ce 在 pH 5.0 的溶液中吸附砷后, 出现了 824 cm^{-1} 的新峰, 而在 pH 9.0 的条件下, 这个峰的位置移至 815 cm^{-1} . 根据 Goldberg 等 (2001) 的报道, 在 pH 5.0 的条件下, $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 砷(V) 溶液中砷以 $\text{AsO}_2(\text{OH})_2^-$ 的形态存在, As—O 键位于 878 和 907 cm^{-1} , 而在 pH 9.0 的条件下, $\text{AsO}_3(\text{OH})^{2-}$ 为主要形态, As—O 峰移至 858 cm^{-1} . 随着 pH 由 9.0 降低到 5.0, As—O 键的伸缩振动移向高频. 磷酸根在无定型铁氧化物上键合结果的分析, 同上述 As—O 键伸缩振动峰由于 pH 变化而引起的移动是一致的 (Persson *et al.*, 1996), 移动的原因在于 pH 的降低导致 As—O 或 P—O 键作用的增强.

Goldberg 等 (2001) 在 pH 5.0 的条件下利用无定型铁氧化物对砷(V) 进行吸附, 在 824 和 861 cm^{-1} 2 个新位置发现了 As—O 键. 824 cm^{-1} 的峰很可能归属于 Fe—O—As 基团, 他们根据以上结果推测 As—O 基团可能发生了表面络合. 因此, 作者推测, 本研究中 823 cm^{-1} (pH 5.0) 和 815 cm^{-1} (pH 9.0) 的峰也是金属 M—O—As 基团的振动峰, 其中 M 可能代表 Fe 或 Ce. pH 从 9.0 降低到 5.0 时, As—O 键所对应的红外光谱的波数增大了 9 cm^{-1} , pH 的降低使 As—O 键作用增强. 图 4 中, pH 5.0 和 9.0 时吸附在 Fe-Ce 上的砷酸根 ($824, 815\text{ cm}^{-1}$) 和砷酸盐 (845 cm^{-1}) 表现出很大不同, 表明 As(V) 发生了表面络合而不是表面沉淀 (Myneni *et al.*, 1998). 如上所述, 吸附在金属氧化物表面的 (824 cm^{-1}) 和文献报道溶液中的砷酸根 (878 cm^{-1}) 的 FTIR 差别较大, 这种不同和 As—O 键受 pH 影响较小有关, 表明 pH 变化时这些振动模式受到“保护”, 因此, 这些基团可能发生了直接的表面络合. 这些结果推测出在 pH 5.0 或 9.0 时形成内层络合物的假设, 但是, 本文的内容还不能确定表面络合物类

型, 以及得到表面络合物是一个还是所有的 As—O 基团都涉及了表面络合反应. 因此, 在对吸附机制的进一步研究中, 对 As—O 键的分子对称性和红外振动模式进行了深入分析, 推测出 Fe-Ce 的 M—OH 与砷在 pH 5.0 的条件下形成的表面络合物属于 C_{2v} 或低对称性的 C_1 点群 (Zhang *et al.*, 2005). 在该结论的基础上, 用 C_{2v} 或 C_1 点群的络合物形态构建了表面络合反应, 使用界面吸附最新发展的电荷分布多位络合模型进行了吸附过程的定量模拟、络合物形态的进一步确认、吸附常数求解、吸附行为的预测, 深入的揭示了该材料除砷的吸附机理, 结果将在系列文章中发表.

4 结论 (Conclusions)

1) Fe-Ce 吸附剂含有大量的 M—OH, 随着制备温度的升高, M—OH 逐渐减少; 铁氧化物和 Fe-Ce 氧化物的原位温度漫反射红外的表征表明, Fe-Ce 的 M—OH 与金属氧化物的常规羟基不同, 可能是一种特殊的结构性羟基.

2) 砷吸附后 FTIR 谱图中 M—OH 消失, 同时生成了新的 As—O 振动峰, 表明 M—OH 在砷的去除中起着重要的作用; 随着吸附时的 pH 由 9.0 降为 5.0, As—O 键作用有一定的增强, 伸缩振动移向高频.

3) M—OH 和砷阴离子可能发生了直接的表面络合, 在不同的 pH 条件下均与砷形成了内层络合物.

References

- Dimirkou A, Ioannou A, Doula M. 2002. Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite, and bentonite-hematite system [J]. *Adv Colloid Interfac*, 97:37—61
- Farrell J, Wang J P. 2001. Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zero-valent iron media [J]. *Environ Sci Technol*, 35:2026—2032
- Fendorf S, Eick M J, Grossl P, *et al.* 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure [J]. *Environ Sci Technol*, 31:315—319
- Goldberg S, Johnston C T. 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling [J]. *J Colloid Interf Sci*, 234:204—216
- Myneni S C B, Traina S J, Waychunas G A, *et al.* 1998. Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 62:3285—3300

- Nakamoto K. 1978. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (3rd ed) [M]. New York, London: John Wiley
- Persson P, Nisson N, Sjöberg S. 1996. Structure and Bonding of Orthophosphate Ions at the Iron Oxide Aqueous Interface [J]. *J Colloid Interf Sci*, 177:263—275
- Russell J D. 1979. Infrared spectroscopy of ferrihydrite; evidence for the presence of structural hydroxyl groups [J]. *Clay Miner*, 14: 109—114
- Sun X H, Doner H E. 1996. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR [J]. *Soil Sci*, 161: 865—872
- Tang H X, Qian Y, Wen X H. 2000. *Characteristic and control theory of natural particle and nondegradable organic mater* [M]. Beijing: China Environmental Science Press (in Chinese)
- Tokunaga S, Hardon M J, Wasay S A. 1995. Removal of fluoride ions from aqueous solution by multivalent metal compounds [J]. *Intern J Environ Studies*, 48:17—28
- Wasay S A, Hardon M J, Tokunaga S. 1996. Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on lanthanum-impregnated silica gel [J]. *Water Environ Res*, 68:295—300
- Zhang Y, Yang M, Huang X. 2001. Arsenic removal from drinking water using Cerium-doped iron oxide [J]. *Environmental Chemistry*, 20(1):70—75 (in Chinese)
- Zhang Y, Yang M, Huang X. 2003. Arsenic (V) removal with a Ce-doped iron oxide adsorbent [J]. *Chemosphere*, 51:945—952
- Zhang Y, Yang M, Dou X M, *et al.* 2005. Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent; role of surface properties [J]. *Environ Sci Technol*, 39(18):7246—7253

中文参考文献:

- 汤鸿霄,钱 易,文湘华. 2000. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理[M]. 北京: 中国环境科学出版社
- 张 昱,杨 敏,黄 霞. 2001. 利用稀土铈基无机合成材料去除饮用水中砷的研究[J]. *环境化学*, 20(1):70—75

《科技导报》(半月刊)

欢迎订阅、欢迎投稿、欢迎刊登广告

科技导报:是中国科学技术协会学术会刊、中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊),主要发表国内外科学、技术和工程各学科专业领域原创性学术论文。2007 年为半月刊,全彩印刷,每册定价 7:00 元。

栏目设置:卷首寄语、本刊专稿、专题稿件、研究论文、综述文章、研究报告、学术争鸣、实验技术、科技评论、科学家之声、科技动态、信息发布等 15 个栏目。

办刊特色:处理来稿周期短,报道成果时效强;探究问题起点高,研讨思路视野宽;提出对策着眼远,争鸣学术气氛浓;刊载信息密度大,排版印刷质量好。**读者对象:**科学、技术和工程各学科专业领域国内外一线科技工作者。

邮发代号:2-872(国内) M3092(国外)

通讯地址:北京市海淀区学院南路 86 号科技导报社(邮编 100081)

联系电话:010-62103282(编辑部) 010-62175871(办公室)

投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn

征订信箱:kjdb@cast.org.cn

单位主页:<http://www.kjdb.org.cn>

户 名:科技导报社

账 号:0200001409089017271

开户银行:工商银行百万庄支行