

doi:10.3799/dqkx.2012.032

纳米铁对地下水中的As(III)的吸附动力学

黄园英¹, 刘丹丹², 李桂荣³

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037
2. 中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083
3. 郑州大学水利与环境学院, 河南郑州 450001

摘要: 实验室合成制得的纳米铁 BET 比表面积为 $49.16 \text{ m}^2/\text{g}$, 直径范围为 $20\sim40 \text{ nm}$. 通过批实验考察纳米铁对 As(III) 吸附动力学情况. 结果表明, 在 20°C 、pH 为 7 时, 纳米铁能够快速地去除 As(III), 在 60 min 内, 0.1 g 纳米铁对起始浓度为 $910 \mu\text{g/L}$ 溶液 As(III) 去除率大于 99%. 反应遵循准一级反应动力学方程, 标准化后的 As(III) 速率常数 k_{SA} 为 $2.6 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$. 纳米铁对 As(III) 的吸附等温曲线能够很好地满足 Langmuir 和 Freundlich 方程, 相关系数 $R^2 > 0.95$, 由 Langmuir 模型获得单层纳米铁的最大吸附量为 76.3 mg/g . 0.1 mol/L NaOH 对吸附在纳米零价铁(NZVI)的 As(III) 解吸率为 21%. 在竞争阴离子中, SiO_3^{2-} 和 H_2PO_4^- 对 As(III) 的去除有明显阻碍作用, 而其他离子基本上没有影响. 纳米铁对 As(III) 的去除机理主要是吸附和共沉淀.

关键词: 纳米铁; As(III); 吸附动力学; 解吸; 去除率; 地下水; 污染控制; 环境工程.

中图分类号: X523

文章编号: 1000-2383(2012)02-0294-07

收稿日期: 2010-09-20

Adsorption Kinetics of As (III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron

HUANG Yuan-ying¹, LIU Dan-dan², LI Gui-rong³

1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China
2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China
3. College of Water Conservancy & Environmental Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Artificial synthesized nanoscale zero-valent iron (NZVI) was used in the laboratory for the removal of As(III). The average BET surface area of particles was $49.16 \text{ m}^2/\text{g}$, with a diameter in the range of $20\sim40 \text{ nm}$. Batch experiments were carried out to study the efficiency of inorganic arsenic removal and adsorption kinetics by NZVI. The results show that As(III) can be removed efficiently by NZVI at pH 7, 20°C . The removal rate for As(III) is over 99% within 60 minutes by reacting $910 \mu\text{g/L}$ As(III) with 0.1 g NZVI. The As(III) adsorption process follows the pseudo-first-order kinetic expression. The surface-area-normalized rate coefficient k_{SA} is $2.6 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ for As(III). The equilibrium adsorption data fit Langmuir and Freundlich adsorption model well, with values of the constants at the regression coefficient ($R^2 > 0.95$) for both models. The monolayer adsorption capacity of the sorbent, as obtained from the Langmuir isotherm, 76.3 mg/g is of NZVI. 21% As(III) adsorbed on NZVI was found to desorption by sodium hydroxide solution (0.1 M). The effect of competing anions shows SiO_3^{2-} and H_2PO_4^- markedly decrease with the removal of As(III), while the effect of other anions is insignificant. The mechanism of As removal is adsorption and coprecipitation.

Key words: nanoscale zero-valent iron (NZVI); As(III); adsorption kinetics; desorption; removal rate; groundwater; pollution control; environmental engineering.

在地下水尤其是饮用水中, 含砷化合物的存在是一个严重的环境问题. 由于自然风化、生物活动、

地质作用、火山爆发及其他人类活动, 致使高砷地下水越来越多(Welch *et al.*, 1988; Wilkie and He-

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(No. 2009ZX07424-002); 污染土壤和水体的环境控制与地球化学修复技术(No. 1212011120286); 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目(No. 201012CSJ02).

作者简介: 黄园英(1978—), 女, 副研究员, 博士, 主要从事水中污染物监测与治理技术研究. E-mail: yuanyinghuang304@163.com

ring, 1998). 美国疾病控制中心(CDC)和国际癌症研究机构(LARC)将砷确定为第一类致癌物质。大多数国家对饮用水含砷量都有严格的规定,美国环保局和世界卫生组织WHO饮用水中砷的标准由50 μg/L降为10 μg/L(US. EPA, 2001)。砷的存在形态与氧化还原电位(Eh)和pH紧密相关(图1)(Masschelein *et al.*, 1991)。当pH在6.5~8.5,氧化或还原条件下,砷很容易发生迁移转化。在氧化条件下,当pH<6.9时,则主要以 $H_2AsO_4^-$ 存在;在强酸或中性条件下,主要以 $HAsO_4^{2-}$ 存在。在还原条件下,当pH<9.2时,主要以 H_3AsO_4 存在(Mohan and Pittman, 2007)。地下水和地表水中砷主要以As(Ⅲ)和As(V)形态存在,而As(Ⅲ)的毒性比As(V)高60多倍。

目前,除砷措施主要有吸附法、离子交换法、石膏软化法、反渗透法、混凝法和沉淀法等(Korte and Fernando, 1991; Boddu *et al.*, 2008; Zhu *et al.*, 2009)。在这些技术中,吸附法因操作简单、价格低廉且除砷有效,而被广泛应用。用于水体中砷去除的吸附剂包括活性炭、石灰、零价铁、活性铝、红泥和沸石(Huang and Fu, 1984; Diamadopoulos *et al.*, 1993; Pokhrel and Viraraghavan, 2006; Sun *et al.*, 2006; Pratap *et al.*, 2009)。但大多数方法仅对As(V)去除有效,因此通常需要将As(Ⅲ)氧化成As(V)的预处理。零价铁及铁的氧化物由于价格低廉、无毒且具有高的吸附容量所以被作为除砷的常用吸附剂(Lumsdon and Evans, 1994; Farrell *et al.*, 2001; Su and Puls, 2001; Lien and Wilkin, 2005; Giménez *et al.*, 2007; Guo *et al.*, 2007; Sylvester *et al.*, 2007)。有研究者报道过利用X射线吸收光谱(XAS)和X射线光电子能谱(XPS)等测定手段对零价铁与砷之间反应的动力学性质和化学反应进行了研究(Farrell *et al.*, 2001; Melitas *et al.*, 2002; Bang *et al.*, 2005a, 2005b),结果表明,As(Ⅲ)去除机理主要是通过吸附和共沉淀作用(即As(Ⅲ)与Fe(Ⅱ)或Fe(Ⅲ)的氧化物/氢氧化物形成共沉淀)。但是,零价铁除砷的速率和效率还有待于进一步提高。

近几年来,纳米铁因具有高比表面积和高的反应活性,而倍受人们关注。黄园英等(2009a, 2009b)曾报道纳米铁能够同时去除As(Ⅲ)和As(V),并且对影响去除速率快慢的主要因素进行了研究。但关于纳米铁去除砷的动力学性质和机理方面的研究还比较少(Manning *et al.*, 2002; Kanel *et al.*,

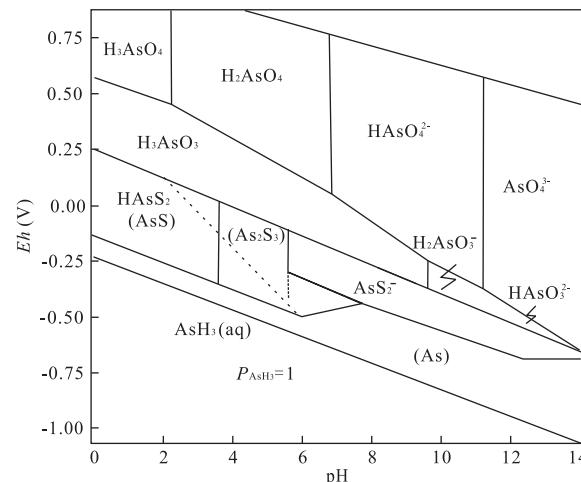


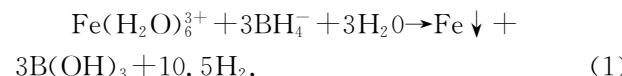
图1 在25℃和101.3 kPa时,砷的存在形式与Eh-pH关系
Fig. 1 The Eh-pH relations for arsenic at 25 °C and 101.3 kPa

2005; Lien and Wilkin, 2005);朱慧杰等(2009)报道过负载型纳米铁对As(V)有较好的去除效果,在平衡浓度为1 mg/L时,获得的最大吸附容量为15.4 mg/g,12 h去除率达91.2%,但对As(V)的去除机理只是简单介绍了前人的一些观点,而并未采取测试手段证明自己的观点。本研究主要是利用实验室合成的纳米铁,考察纳米铁对水中As(Ⅲ)吸附动力学、吸附等温曲线以及共存离子对As(Ⅲ)吸附情况的影响,并对去除机理进行探讨。

1 材料和方法

1.1 纳米铁制备

将1.6 mol/L NaBH₄水溶液缓慢加入到等体积1.0 mol/L FeCl₃水溶液中,便可制得纳米铁颗粒(Zhang *et al.*, 1998)。Fe³⁺被还原并生成沉淀,反应方程式如下:



分别用去氧水和无水乙醇洗至少3遍,通过上述反应制得的湿沉淀,于100~105 °C烘4 h,这样便可获得烘干后的金属颗粒;以上所有操作都在氮气流中进行。通过扫描电镜(SEM)观察,表明合成的纳米铁颗粒直径范围为20~40 nm,BET比表面积为49.16 m²/g(黄园英等,2009b)。

1.2 主要仪器及试剂

1.2.1 主要仪器 SHA-B型数显水浴恒温振荡器,DHG-9070A型干燥箱,C-MAG HS10型磁力搅拌器,TGL-16C型高速离心机和LXJ-II型低速大

容量多管离心机, MODEL 6010 便携式酸度计, SA-10 型砷形态分析仪.

1.2.2 试剂 1 000 mg/L As(Ⅲ) 标准储备溶液由国家地质实验测试中心提供, 除浓盐酸为优级纯和无水乙醇为色谱纯之外, $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaBH_4 和 NaOH 均为分析纯.

1.3 批实验研究

1.3.1 吸附动力学测定 批实验在 250 mL 反应瓶中进行. 反应瓶内装有一定质量新鲜合成的纳米铁, 加入起始浓度约为 1 mg/L, 200 mL 的 As(Ⅲ) 溶液, 拧紧瓶盖. 同时在另一反应瓶中不加入金属颗粒作平行实验(即为控制样), 将反应瓶置于 20 ± 1 °C 的水浴振荡器中, 振荡速率为 120 r/min, 每隔一定时间取样, 用 SA-10 形态仪测定 As(Ⅲ) 浓度.

1.3.2 吸附等温曲线测定 采用批实验方式, 对 As(Ⅲ) 进行平衡吸附等温实验研究. 以 0.01 mol/L NaCl 为基准液, 通过使用 1.0 mol/L NaOH 或 1.0 mol/L HCl 将溶液 pH 调为 7.0, 配制 40 mL 起始浓度分别为 1, 10, 20, 40, 80, 100 mg/L As(Ⅲ) 的反应液, 反应瓶为 50 mL 带活塞的磨口三角瓶, 然后向各反应瓶中加入 0.05 g 新鲜合成的纳米铁, 即固液比为 0.05 g/40 mL, 将反应瓶置于 20 ± 1 °C 的水浴振荡器中, 振荡速率为 120 r/min. 待纳米铁对砷吸附达到平衡后, 停止振荡, 将反应瓶静置数分钟, 取少量上层清液于离心管中, 于转速为 12 000 r/min 离心机进行离心, 取上层清液用 SA-10 形态仪测定 As(Ⅲ) 浓度. 每克纳米铁吸附砷的质量记为 q_e , 可通过下面的公式获得:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m}, \quad (2)$$

式中, C_i 和 C_e 分别为 As(Ⅲ) 的起始浓度和平衡浓度, m 为纳米铁的质量 (0.05 g), V 为反应液体积 (0.04 L).

1.3.3 解吸实验测定 解吸和吸附剂的再生被认为是必须考虑的关键问题, 通过解吸能够了解金属的吸附机理. 根据前人的研究经验, 通常选择 NaOH 溶液作为淋洗液用于 As(Ⅲ) 的解吸 (Cumabal *et al.*, 2003; Guo and Chen, 2005; Kundu and Gupta, 2006), 因此, 本实验选用 NaOH 作为淋洗液.

待纳米铁对不同起始浓度的 As(Ⅲ) 达到吸附平衡后, 将反应液和纳米铁一并转移体积为 100 mL 的离心管中, 于 3 000 r/min 离心, 弃去上层清液, 再将离心管中的纳米铁转移至 50 mL 三角瓶中, 分别

向各个反应瓶中加入 40 mL 0.1 mol/L 的 NaOH , 盖上瓶盖, 置于水浴温度为 20 ± 1 °C, 振荡速率为 120 r/min 的振荡器中, 解吸 18 h.

1.4 As 的测定

As 的浓度通过 SA-10 砷形态分析仪器进行测定, 每隔一段时间取样, 校准曲线每天通过同样的方法进行操作. 该仪器 As(Ⅲ) 和 As(V) 的方法检出限分别为 2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 8 $\mu\text{g}/\text{L}$, 低于世界卫生组织建议的饮用水标准 (10 $\mu\text{g}/\text{L}$), 因此该仪器完全能够满足实验对灵敏度的要求.

2 结果与讨论

2.1 As(Ⅲ) 吸附动力学

利用 0.10 g 新鲜合成制得的纳米铁, 对起始浓度为 910.7 $\mu\text{g}/\text{L}$, 体积为 200 mL As(Ⅲ) 进行吸附实验, 即固液比为 0.10 g/200 mL, 实验结果见图 2. 图 2 表明, 反应刚开始, 水溶液中 As(Ⅲ) 浓度迅速降低, 在 5 min 之内, As(Ⅲ) 去除率高达 79.2%; 20 min 时 As(Ⅲ) 去除率为 93%, 而在 60 min 后测得水溶液中 As(Ⅲ) 低于 9 $\mu\text{g}/\text{L}$, 即去除率达到 99%, 完全符合世界卫生组织建议的饮用水标准 (<10 $\mu\text{g}/\text{L}$). 作 $\ln(\rho/\rho_0) - t$ 曲线 (图 2), 得出该反应条件下纳米铁对 As(Ⅲ) 吸附动力学方程:

$$\ln(\rho/\rho_0) = -0.064t - 0.942, \quad (3)$$

式中, ρ 表示在 t 时刻反应液中 As(Ⅲ) 质量浓度; ρ_0 为 As(Ⅲ) 起始质量浓度; 反应速率常数 $k_{\text{obs}} = 0.064 \text{ min}^{-1}$; 相关系数 $R^2 = 0.877$ ($n = 6$, $R = -0.9364$), 即符合准一级反应动力学方程. 把 k_{obs} 标

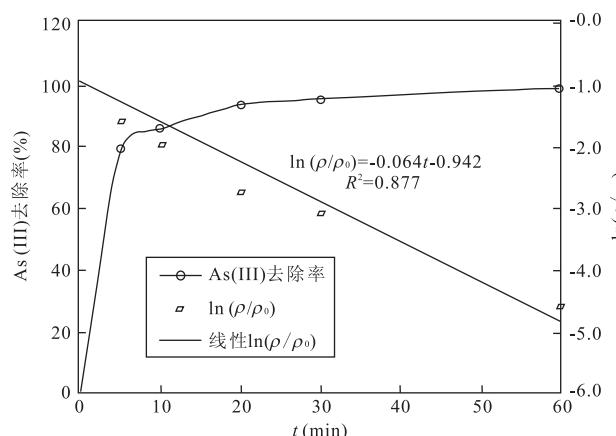


图 2 纳米铁对 As(Ⅲ) 的去除效果随时间变化关系(固液比为 0.10 g/200 mL)

Fig. 2 As (Ⅲ) removal versus time

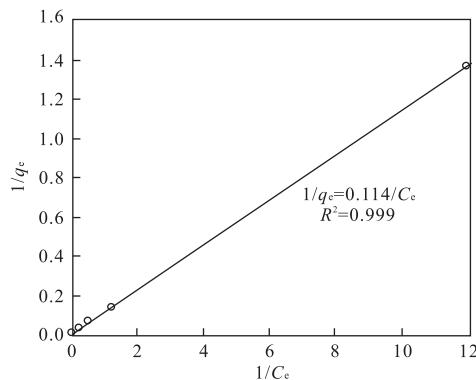


图3 纳米铁对As(III) Langmuir吸附等温曲线

Fig. 3 Langmuir isotherms for adsorption of As (III) on NZVI

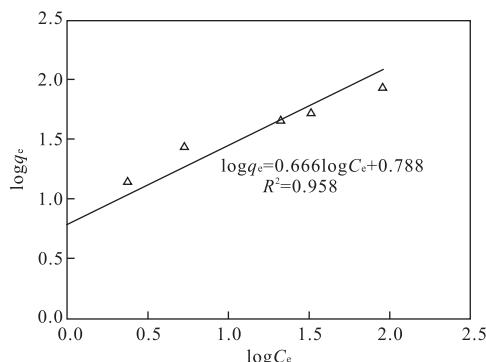


图4 纳米铁对As(III) Freundlich吸附等温曲线

Fig. 4 Freundlich isotherms for adsorption of As (III) on NZVI

准化到铁表面积浓度 $1\text{ m}^2/\text{mL}$ 的状态下,得出As(III)标准化比表面积速率 k_{SA} 为 $2.6\text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$.

2.2 As(III)吸附等温线

单位质量的纳米铁对砷的吸附量记为 q_e (mg/g), q_e 与达到吸附平衡时溶液中砷的浓度 C_e (mg/L)相关关系分别作Langmuir、Freundlich吸附等温曲线. Langmuir方程为:

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{(1 + b C_e)}, \quad (4)$$

此处 Q^0 (mg/g)和 b (L/mg)为Langmuir常数. Q^0 为单层表面对砷离子的吸附量. 以 $1/C_e$ 为横坐标, $1/q_e$ 为纵坐标作图,其线性关系见图3. Freundlich吸附等温方程为:

$$q_e = k C_e^{1/n}. \quad (5)$$

对于某个吸附—解吸系统来说 k 和 n 应为常数,并可通过 $\log q_e - \log C_e$ 曲线回归方程获得(图4). $\log q_e - \log C_e$ 线性回归方程为: $\log q_e = 0.666 \times \log C_e + 0.788$ ($R^2 = 0.958$),由此方程可知, $k = 6.138$, $n = 1.5$. 由Langmuir的等温曲线方程为

$1/q_e = 0.113/C_e + 0.013$ ($R^2 = 0.999$), Q^0 为 76.9 mg/g ,因此本实验数据能够很好地与Langmuir和Freundlich模型吻合,且Langmuir方程比Freundlich更具有代表性. 该最大吸附容量 76.9 mg/g 比Kanel et al. (2005)报道的纳米铁对As(III)吸附容量 3.5 mg/L 高22倍,比朱慧杰等(2009)报道的负载型纳米铁对As(V)的吸附容量 15.6 mg/g 高5倍,这也表明本实验合成制得的纳米铁具有更高的反应活性.

2.3 As(III)解吸实验

以 0.01 mol/L NaCl 作为基准液,配制起始浓度分别为 $10, 20, 40, 80, 100\text{ mg/L}$ 的As(III)溶液,固液比为 $0.05\text{ g}/200\text{ mL}$,吸附反应时间为 21 h ,待吸附平衡后,取适量上层清液测得总砷浓度分别为 $0.0715, 0.0191, 0.3918, 0.7756, 1.0010\text{ mg/L}$. 本实验以 0.1 mol/L NaOH 溶液作为洗脱剂,考察吸附纳米铁表面后的As(III)解吸情况,解吸时间为 18 h . 解吸后上层清液总砷浓度分别为 $0.4707, 1.572, 4.176, 12.530, 14.590\text{ mg/L}$. As(III)起始浓度与解吸率之间的关系见图5. 由图5知,在起始浓度范围为 $1\sim 100\text{ mg/L}$ 时, 0.1 mol/L NaOH 对As(III)解吸率随As(III)起始浓度增加而逐渐升高. 当As(III)起始浓度为 10 mg/L 时,解吸率仅为 5% ,而当起始浓度升至 100 mg/L 时,砷的解吸率为 21% .

2.4 共存阴离子影响

为了考察共存离子对As(III)吸附效率的影响,分别配制浓度为 20 mmol/L 和 200 mmol/L 的 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2SiO_3 、 NaBr 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 和 KH_2PO_4 共7种物质,As(III)起始浓度为 1 mg/L ,称取自制NZVI质量为 0.05 g 于 50 mL

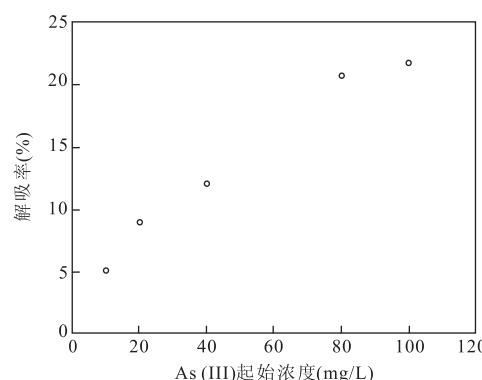


图5 0.1 mol/L NaOH对吸附在纳米铁上的As(III)解吸过程

Fig. 5 Desorption by of As (III) after 21 h sorption step on NZVI by 0.1 mol/L NaOH

表 1 共存离子对 As(III)去除率的影响

Table 1 Effect of coexisting ions on arsenic removal by NZVI

共存离子浓度 (mM)	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Br^-	CO_3^{2-}	NO_3^-	H_2PO_4^-	SiO_3^{2-}
20	99.8	99.8	99.8	99.8	97.5	66.5	28.8
200	99.8	99.8	99.8	95.5	98.9	18.5	0.0

三角瓶中, 反应液体积为 40 mL, 即固液比为 1.25 g/L。由实验结果(表 1)可知, 在 7 种竞争离子中, 离子浓度为 20 mmol/L 和 200 mol/L 时, HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Br^- 对 NZVI 吸附 As(III) 的效果几乎没有任何负面影响, As(III) 的吸附率为 99.8%; NO_3^- 和 CO_3^{2-} 存在时, 对 As(III) 的去除影响较小, 在离子浓度从 20 mmol/L 升至 200 mmol/L 时, NO_3^- 体系 As(III) 去除率由 97.5% 升 98.9%; CO_3^{2-} 体系 As(III) 去除率则由 99.8% 降至 95.5%。而 H_2PO_4^- 和 SiO_3^{2-} 对 As(III) 的去除效果影响较大, As(III) 的吸附率分别从 20 mmol/L 时 66.5% 减小至 200 mmol/L 时 18.5%, 由 20 mmol/L 时 28.8% 降为 200 mmol/L 时的 0。在这 7 种竞争离子中, 对 As(III) 吸附影响最大的为 SiO_3^{2-} , 其次为 H_2PO_4^- , 其他 5 种离子影响较小或无影响。

3 As 的去除机理探讨

吸附等温曲线实验结果表明, 纳米铁对 As(III) 数据能够很好的符合 Langmuir 和 Freundlich 模型, 且 Langmuir 比 Freundlich 更具代表性, 线性相关系数 R^2 为 0.999, 表明纳米铁对 As(III) 去除主要是通过吸附作用。另外通过解吸实验结果表明仅有少部分 As(III) 被解吸(5%~21%), 由此也可推断, 纳米铁对 As(III) 的吸附过程不只是简单的物理

表 2 NZVI 表面各元素含量

Table 2 Element amount of NZVI

元素	特征能谱(eV)	反应前含量(At. %)	反应后含量(At. %)
C1s	284.8	29.81	17.94
O1s	530.7	55.93	56.04
Fe2p3	711.2	11.51	10.65
As3d	44.9	0	3.25
Na1s	1 071.6	0	12.11

吸附, 而且还存在化学吸附或生成共沉淀的复杂过程。处理水溶液中 As 前后的 NZVI 通过 XPS 光电子能谱仪(型号 VG Scientific ESCALab220i-XL)进行了能谱分析。图 6a 和 6b 分别为 NZVI 吸附 As(III) 前后的全谱, 结果表明处理后的 NZVI 表面上有 As(III) 存在, 含量为 3.25%(表 2), 认为 As 被吸附在铁表面, 可能形成 FeAsO_4 沉淀被去除。通过以上分析可认为纳米铁对 As(III) 的去除是吸附和沉淀共同作用, 这与大多数学者的观点是一致的(Farrell *et al.*, 2001; Melitas *et al.*, 2002; Bang *et al.*, 2005a, 2005b)。As(III) 在几分钟之内被吸附在纳米铁表面, 且在很宽的 pH 范围内, 纳米铁都能强烈地吸附砷。纳米铁表面的反应位特性可能为稳定或者亚稳定 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 混合物, 或 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物、氢氧化物等腐蚀产物(Farquhar *et al.*, 2002)。

4 结语

纳米铁对水中 As(III) 能够快速吸附, 且吸附作用主要发生在前几分钟, 在 60 min 内, As(III) 去除率大于 99%, 完全符合美国 EPA 饮用水标准($<10 \mu\text{g}/\text{L}$), 反应遵循准一级反应动力学方程。纳米铁对 As(III) 的吸附等温曲线能够很好地满足

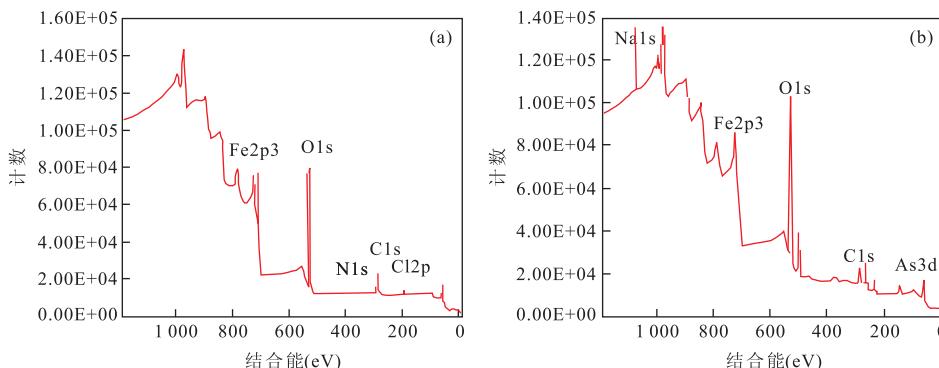


图 6 XPS 的分析谱图 NZVI(a), 吸附 As(III) 后的 NZVI(b)

Fig. 6 XPS analysis of pristine NZVI (a), As (III) sorbed on NZVI (b)

Langmuir 和 Freundlich 模型,由 Langmuir 模型获得单层纳米铁的最大吸附量为 76.9 mg/g。纳米铁对 As(Ⅲ)的去除是吸附和共沉淀同时存在的复杂过程。在 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SiO_3^{2-} 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 H_2PO_4^- 这 7 种阴离子中,对 As(Ⅲ)吸附影响最大的为 SiO_3^{2-} ,其次为 H_2PO_4^- ,其他 5 种离子影响较小或无影响。总之,具有高反应活性的纳米铁将成为现场和野外水体中 As 去除非常有效的吸附材料之一。

References

- Bang, S. , Johnson, M. D. , Korfiatis, G. P. , et al. , 2005a. Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Water Res.* , 39(5): 763—770. doi: 10. 1016/j.watres. 2004. 12. 022
- Bang, S. , Korfiatis, G. P. , Meng, X. G. , 2005b. Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* , 121(1—3): 61—67. doi: 10. 1016/j.jhazmat. 2005. 01. 030
- Boddu, V. M. , Abburi, K. , Talbott, J. L. , et al. , 2008. Removal of arsenic (Ⅲ) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Res.* , 42(3): 633—642. doi: 10. 1016/j.watres. 2007. 08. 014
- Cumbal, L. , Greenleaf, J. , Leun, D. , et al. , 2003. Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications. *React. Funct. Polym.* , 54 (1—3): 167—180. doi: 10. 1016/S1381—5148(02) 00192-X
- Diamadopoulos, E. , Ioanidis, S. , Sakellaropoulos, G. P. , 1993. As (V) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Res.* , 27(12): 1773—1777. doi: 10. 1016/0043-1354(93)90116-Y
- Farquhar, M. L. , Charnock, J. M. , Livens, F. R. , et al. , 2002. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lpidocrocite, mackinawite, and pyrite: an X-ray absorption spectroscopy study. *Environ. Sci. Technol.* , 36(8): 1757—1762. doi: 10. 1021/es010216g
- Farrell, J. , Wang, J. P. , O' Day, P. , et al. , 2001. Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zero-valent iron media. *Environ. Sci. Technol.* , 35(10): 2026—2032. doi: 10. 1021/es0016710
- Giménez, J. , Martinez, M. , de Pablo, J. , et al. , 2007. Arsenic sorption on to natural hematite, magnetite and goethite. *J. Hazard. Mater.* , 141(3): 575—580. doi: 10. 1016/j.jhazmat. 2006. 07. 020
- Guo, H. M. , Stüben, D. , Berner, Z. , 2007. Adsorption of arsenic (Ⅲ) and arsenic (V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science* , 315(1): 47—53. doi: 10. 1016/j.jcis. 2007. 06. 035
- Guo, X. , Chen, F. , 2005. Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater. *Environ. Sci. Technol.* , 39(17): 6808—6818. doi: 10. 1021/es048080k
- Huang, Y. Y. , Liu, D. D. , Liu, F. , 2009a. Arsenic (Ⅲ) removal from drinking water by nanoscale zero-valent iron. *Ecology and Environmental Sciences* , 18(1): 83—87 (in Chinese with English abstract).
- Huang, Y. Y. , Qin, Z. , Liu, F. , 2009b. Removal of As (Ⅲ) and As (V) from drinking water by nanoscale zero valent iron. *Rock and Mineral Analysis* , 28(6): 529—534 (in Chinese with English abstract).
- Huang, C. P. , Fu, P. L. , 1984. Treatment of arsenic (V)-containing water by activated carbon process. *Journal Water Pollution Control Federation* , 56(3): 233—242.
- Kanel, S. R. , Manning, B. , Charlet, L. , et al. , 2005. Removal of arsenic (Ⅲ) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* , 39 (5): 1291—1298. doi: 10. 1021/es048991u
- Korte, N. E. , Fernando, Q. , 1991. A review of arsenic (Ⅲ) in groundwater. *Critical Reviews in Environmental Control* , 21 (1): 1—39. doi: 10. 1080/10643389109388408
- Kundu, S. , Gupta, A. K. , 2006. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chem. Eng. J.* , 122 (1—2): 93—106. doi: 10. 1016/j.cej. 2006. 06. 002
- Lien, H. L. , Wilkin, R. , 2005. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere* , 59(3): 377—386. doi: 10. 1016/j.chemosphere. 2004. 10. 055
- Lumsdon, D. O. , Evans, L. J. , 1994. Surface complexation model parameters for goethite (α -FeOOH). *J. Colloid Interface Sci.* , 164 (1): 119—125. doi: 10. 1006/jcis. 1994. 1150
- Manning, B. A. , Hunt, M. L. , Amrhein, C. , et al. , 2002. Arsenic (Ⅲ) and arsenic (V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environ. Sci. Technol.* , 36 (24): 5455—5461. doi: 10. 1021/es0206846
- Masscheleyen, P. H. , DeLaune, R. D. , Patrick, W. H. , 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* , 25 (8): 1414—1419. doi: 10. 1021/es00020a008

- Melitas, N. , Wang, J. , Conklin, M. , et al. , 2002. Understanding soluble arsenate removal kinetics by zerovalent iron media. *Environ. Sci. Technol.* ,36(9), 2074—2081. doi: 10.1021/es011250y
- Mohan, D. , Pittman, C. U. Jr. , 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *J. Hazard. Mater.* ,142(1—2): 1—53. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006
- Pokhrel, D. , Viraraghavan, T. , 2006. Arsenic removal from aqueous solutions by a modified fungal biomass. *Water Res.* ,40(3): 549—552. doi:10.1016/j.watres.2005.11.040
- Pratap, C. , Shigeru, K. , Toshinori, K. , et al. , 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *J. Hazard. Mater.* ,162: 440—447. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.061
- Su, C. M. , Puls, R. W. , 2001. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation. *Environ. Sci. Technol.* ,35(7): 1487—1492. doi:10.1021/es001607i
- Sun, H. , Wang, L. , Zhang, R. , et al. , 2006. Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron. *J. Hazard. Mater.* ,B129: 297—303. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.08.026
- Sylvester, P. , Westerhoff, P. , Moller, T. , et al. , 2007. A hybrid sorbent utilizing nanoparticles of hydrous iron oxide for arsenic removal from drinking water. *Environ. Eng. Sci.* ,24(1): 104—112 doi: 10.1089/ees.2007.24.104
- U. S. EPA. , 2001. National primary drinking water regulations: arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring: final rule. *Federal Register* ,66(14):69—76.
- Welch, A. H. , Lico, M. S. , Hughes, J. L. , 1988. Arsenic in ground water of the western United States. *Ground Water* ,26(3): 333—347. doi:10.1111/j.1745-6584
- Wilkie, J. A. , Hering, J. G. , 1998. Rapid oxidation of geo-thermal arsenic (III) in stream waters of the eastern Sierra Nevada. *Environ. Sci. Technol.* ,32(5): 657—662. doi: 10.1021/es970637r
- Zhang, W. X. , Wang, C. B. , Lien, H. L. , 1998. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today* ,40(4): 387—395. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00067-4
- Zhu, H. J. , Jia, Y. F. , Wu, X. , et al. , 2009. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* , 172: 1591—1596. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.031
- Zhu, H. J. , Jia, Y. F. , Yao, S. H. , et al. , 2009. Removal of arsenate from drinking water by activated carbon supported nano zero-valent iron. *Environmental Science* ,30(12): 3562—3567 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 黄园英,刘丹丹,刘菲,2009a. 纳米铁用于饮用水中As(III)去除效果. 生态环境学报,18(1):83—87.
- 黄园英,秦臻,刘菲,2009b. 纳米铁去除饮用水中As(III)和As(V). 岩矿测试,28(6):529—534.
- 朱慧杰,贾永锋,姚淑华,等,2009. 负载型纳米铁吸附剂去除饮用水中As(V)的研究. 环境科学, 30 (12): 3562—3567.