

## 巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附解吸性能研究

李媛媛, 董泳秀, 刘文华, 赵秋香  
(广东省地质实验测试中心, 广东 广州 510080)

**摘要:** 水体及土壤砷污染已引起社会的广泛关注。本研究从7种改性膨润土中筛选出1种对As<sup>3+</sup>吸附能力较强的材料, 即巯基化膨润土。其对As<sup>3+</sup>的吸附解吸研究显示, 吸附在120 min后达到平衡; 在材料投加量达到0.1 g后, As<sup>3+</sup>的吸附率基本不变; 巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附受pH、温度及离子强度影响较小, 其对As<sup>3+</sup>的解吸受pH及离子强度影响也较小, 且解吸率均小于1%。巯基化材料对As<sup>3+</sup>的饱和吸附量达到了1.18 mg/g, 比钙基膨润土提高了12倍以上; 其比表面积比钙基膨润土提高了6倍以上。因此, 巯基化膨润土是一种较理想的As<sup>3+</sup>吸附材料。

**关键词:** 巯基; 膨润土; 砷; 吸附; 解吸

**中图分类号:** X705

**文献标志码:** A

### Adsorption and Desorption Properties of Thiol-functionalized Bentonite towards As<sup>3+</sup>

Li Yuanyuan, Dong Yongxiu, Liu Wenhua, Zhao Qiuxiang  
(Guangdong Province Research Center for Geoanalysis, Guangzhou 510080, China)

**Abstract:** Arsenic pollution is of increasing concern due to its widespread occurrence in water and soil. In this study, thiol-functionalized bentonite was selected from seven kinds of modified bentonite for its better adsorption ability of trivalent arsenic. From the study of adsorption and desorption properties of thiol-functionalized bentonite for As<sup>3+</sup>, the results showed that the adsorption reached in equilibrium within 120 minutes. After material dosage reached to 0.1g, the adsorption rate of As<sup>3+</sup> kept almost unchanged. The influence of solution pH, temperature and ionic strength on As<sup>3+</sup> adsorption was not much and the influence of solution pH and ionic strength on As<sup>3+</sup> desorption was little, with the desorption rate below 1%. The maximum capacity of thiol-functionalized bentonite for As<sup>3+</sup> adsorption was 1.18 mg/g, which was more than 12 times as much as that of calcibentonite. The specific surface area of thiol-functionalized bentonite was more than 6 times as much as that of calcibentonite. Therefore, thiol-functionalized bentonite could be taken as one ideal adsorbent for trivalent arsenic.

**Keywords:** Thiol; Bentonite; Arsenic; Adsorption; Desorption

**CLC number:** X705

砷是一种以有毒而著名的类金属, 广泛分布于自然界中。砷及其化合物具有剧毒, 可致癌、致畸、致突变。近年来, 人们的生产、生活, 如工矿企业的生产、农业含砷杀虫剂和高砷磷肥的大量使用, 使水体和土壤的砷污染逐渐加剧, 砷中毒、地方病严重危害着人类健康。我国的砷污染比较严重, 新疆、内蒙、湖南、云南、广东、广西等10个省区、30多个县区均发现饮水高砷区。水体和土壤砷污染正引起人们越来越多的关注<sup>[1]</sup>。

砷具有生物积蓄作用, 土壤中的砷能够进入

陆生生态系统造成污染, 而大量吸附态砷也可由于环境的变化而重新解吸到土壤溶液中。As<sup>3+</sup>比As<sup>5+</sup>毒性大35~60倍, 而As<sup>3+</sup>在土壤中的吸附低于As<sup>5+</sup>, 易于迁移, 如何固定土壤中的As<sup>3+</sup>, 减少对环境的危害是目前研究的热点<sup>[2-4]</sup>。土壤中的矿物成分对砷有很强的吸附能力, 砷在粘土矿物上的吸附机理一般认为是在其结晶边缘所含有的类似铝氧化物的Al-OH官能团上发生的<sup>[5]</sup>。因此, 粘土矿物可作为一种砷的吸附材料。本研究以粘土矿物—钙基膨润土为基础, 制备了7种改性膨

**收稿日期:** 2014-07-04

**基金项目:** 国土资源部公益性行业科研专项(201111016)基金资助

**作者简介:** 李媛媛(1984-), 女, 硕士。研究方向: 环境修复治理。E-mail: liyy84@163.com。

润土材料, 并从这些材料中筛选出1种对As<sup>3+</sup>吸附能力极强的改性材料, 对该材料吸附解吸As<sup>3+</sup>的特性进行了研究。本研究为土壤及水体中砷污染的治理提供了新的技术方法, 对环境保护及人类健康具有重要意义。

## 1 实验部分

实验材料: 利用钙基膨润土(M1)通过不同改性方法制备了7种改性膨润土, 即钠化膨润土(M2)、钠化胡敏酸膨润土(M3)、钠化热活化膨润土(M4)、酸(硫酸)活化膨润土(M5)、酸化单宁酸膨润土(M6)、酸化胡敏酸膨润土(M7)及巯基化膨润土(M8)。钙基膨润土经X射线衍射及X射线荧光光谱分析, 蒙脱石含量大于90%, 主成分SiO<sub>2</sub>质量分数56.54%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数16.48%; 初始底面间距(d<sub>001</sub>)为1.54 nm。本次所用试剂均为分析纯, 溶液均用蒸馏水配制。

实验仪器: AUW220电子天平, PHS-3C型精密酸度计, SHA-CA水浴恒温振荡器, DHG-9070A电热恒温鼓风干燥器, DL-5200离心机, D/max-III型X射线衍射分析仪, S4 Pioneer型X射线荧光光谱仪, AFS-830型原子荧光光谱仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 几种改性材料对As<sup>3+</sup>的吸附能力对比

在8种材料投加量0.1 g、As<sup>3+</sup>溶液浓度为1 mg/L条件下, 开展材料单独吸附As<sup>3+</sup>实验, 吸附体系pH值用稀酸(HCl)或稀碱(NaOH)溶液调节到6.0, 结果见图1。

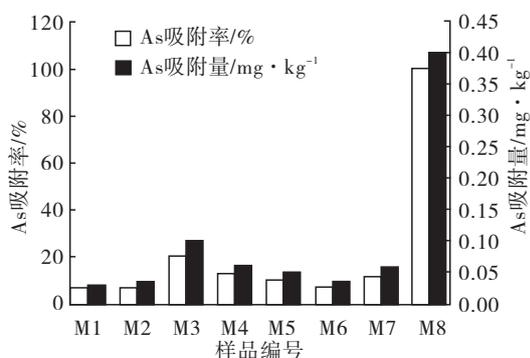


图1 8种材料单独吸附As<sup>3+</sup>能力对比

由图1可见, 巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附能

力显著优于其他7种材料, 其对As<sup>3+</sup>的吸附率接近100%, 而其他材料对As<sup>3+</sup>的吸附率不到20%。相比钙基膨润土, 改性后材料对As<sup>3+</sup>的吸附能力均有不同程度的提高。巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附量较钙基膨润土提高了12倍以上, 钠化胡敏酸膨润土提高了2倍以上, 钠化热活化膨润土提高了1倍。因此, 在7种改性材料中, 巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附性能最优越, 这可能与砷是亲硫元素, 与巯基化膨润土中的-SH产生了结合<sup>[6]</sup>。下面对巯基化膨润土吸附解吸As<sup>3+</sup>的规律进行进一步探讨。

### 2.2 巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附解吸研究

2.2.1 吸附解吸实验方法 取50 mL一定浓度的As<sup>3+</sup>溶液于锥形瓶中, 加入一定量的巯基材料, 用稀HCl或稀NaOH溶液调节pH, 然后在恒温振荡器上振荡吸附2 h, 而后离心5 min(4 000 r/min), 上清液用AFS-830型原子荧光光谱仪测定剩余As<sup>3+</sup>浓度。

解吸实验是在上述吸附实验结束后, 在剩余材料中加入50 mL pH5.0的水溶液作为解吸液, 恒温振荡解吸2 h, 结束后离心5 min, 上清液测定As<sup>3+</sup>浓度。所有吸附实验均做两个平行。

#### 2.2.2 巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附实验研究

①材料投加量的影响。分别称取巯基化膨润土及钙基膨润土两种材料各0.1、0.2、0.3、0.4及0.5 g进行吸附1 mg/L As<sup>3+</sup>实验, 结果见图2。

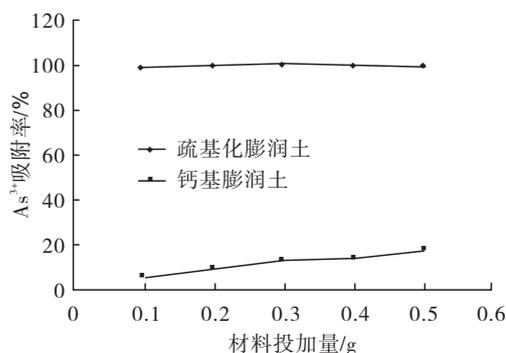


图2 投加量对材料吸附As<sup>3+</sup>的影响

由图2可见, 在材料投加量0.1~0.5 g变化范围内, 巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附在投加量达到0.1 g时, 已达到平衡, 吸附率在98%以上。而钙基膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附率随着投加量的增加而逐

渐增大。在投加量达到0.5 g时,其对 $As^{3+}$ 的吸附率仍未达到20%。说明钙基膨润土经巯基化改性后,其对 $As^{3+}$ 的吸附能力大幅提高。在尽量节约材料又能使改性材料对 $As^{3+}$ 保持较高吸附率的条件下,之后的吸附实验将材料的投加量设定为0.1 g。

②吸附时间的影响。分别称取两种材料各0.1 g多份进行吸附1 mg/L  $As^{3+}$ 实验,并分别在吸附进行5、10、15、20、25、30、60、90、120、240及360 min时将相应样品取出,悬浮液离心5 min,上清液测 $As^{3+}$ 浓度。材料吸附 $As^{3+}$ 随吸附时间的变化见图3。

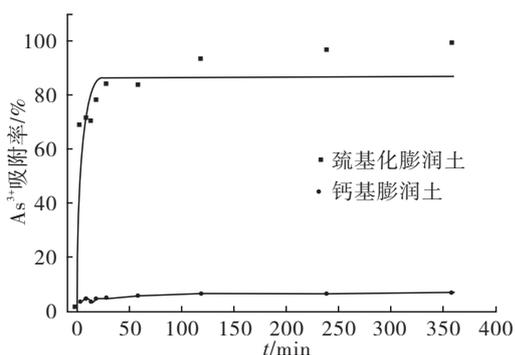


图3 材料对 $As^{3+}$ 吸附率随时间的变化

由图3可见,两种材料对 $As^{3+}$ 的吸附均有一个先随着时间的延长逐渐增加而后趋于平衡的过程,两种材料对 $As^{3+}$ 的吸附平衡时间较长,约在120 min后达到吸附平衡。因此,吸附实验设定吸附时间为2 h能够保证吸附反应达到平衡。

③反应pH的影响。分别称取两种材料各0.1 g多份进行吸附1 mg/L  $As^{3+}$ 实验,同种材料依次分别调节溶液的pH为3.0、4.0、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0。材料吸附 $As^{3+}$ 随反应pH的变化见图4。

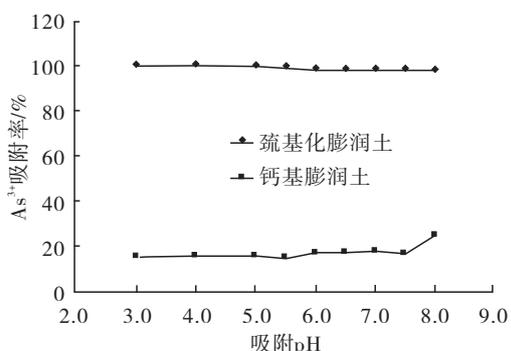


图4 材料吸附 $As^{3+}$ 随反应pH的变化

由图4可见,巯基化膨润土对 $As^{3+}$ 的吸附率

在pH3.0至pH8.0之间几乎不变,且吸附率维持在98%左右;钙基膨润土对 $As^{3+}$ 的吸附受pH影响也较小,只有当pH达到8.0时,其对 $As^{3+}$ 的吸附率略有升高,这与溶液碱性较强,重金属发生部分沉淀有关。实验结果说明,巯基化膨润土及钙基膨润土对 $As^{3+}$ 的吸附几乎不受pH影响。

④反应温度的影响。分别称取两种材料各0.1 g多份,同种材料分别在恒温20、25、30、35、40及45 °C条件下开展吸附1 mg/L  $As^{3+}$ 实验。材料吸附 $As^{3+}$ 随反应温度的变化见图5。

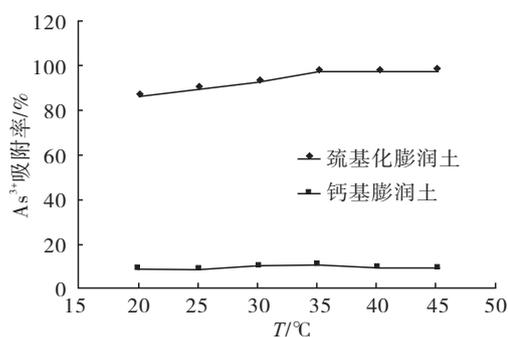


图5 材料吸附 $As^{3+}$ 随反应温度的变化

由图5可见,在考察温度20~45 °C范围内,巯基化膨润土对 $As^{3+}$ 的吸附率随温度的升高而略有升高,而钙基膨润土对 $As^{3+}$ 的吸附随温度变化不大,整体来看,两种材料对 $As^{3+}$ 的吸附受温度变化影响较小。

⑤溶液离子强度的影响。分别称取两种材料各0.1 g多份,同种材料依次分别加入50 mL离子强度分别为0.00、0.01、0.02、0.05、0.08、0.10 mol/L ( $NaNO_3$ 溶液调节)的1 mg/L  $As^{3+}$ 溶液,在此条件下进行吸附实验,材料吸附 $As^{3+}$ 随溶液离子强度的变化见图6。

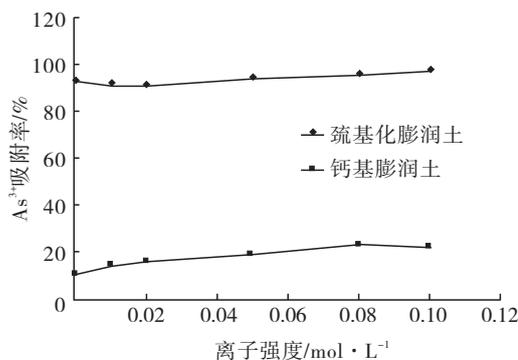
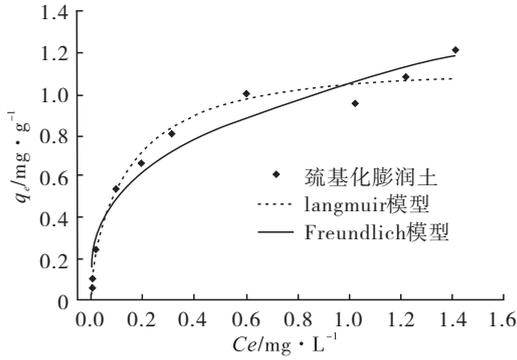


图6 材料吸附 $As^{3+}$ 随离子强度的变化

由图6可见,两种材料对 $As^{3+}$ 的吸附均有随

溶液离子强度的增加而略微增大的趋势，但变化幅度较小，说明在此离子强度范围内，材料对As<sup>3+</sup>的吸附受离子强度影响较小。

⑥初始浓度的影响。分别称取两种材料各0.1 g多份，同种材料依次加入0.1~4.0 mg/L一系列



浓度的As<sup>3+</sup>溶液50 mL进行吸附实验。计算不同平衡浓度时，As<sup>3+</sup>在材料上的吸附量，以吸附量qe对平衡时溶液中As<sup>3+</sup>的浓度Ce作图，得到等温吸附曲线，各种材料在30 °C时对As<sup>3+</sup>的吸附等温线见图7。

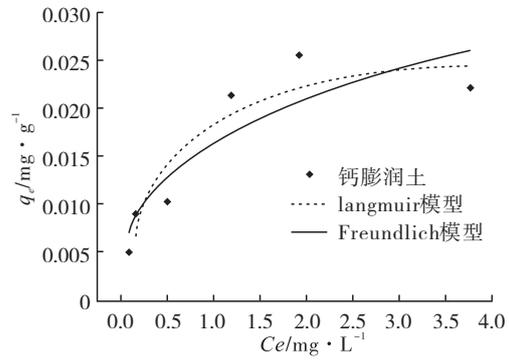


图7 材料在30 °C对As<sup>3+</sup>的吸附等温线

由图7可见，随着溶液初始浓度的增加，材料对As<sup>3+</sup>的吸附量先增加后趋于稳定，逐渐达到饱和吸附量。

分别用Langmuir和Freundlich等温方程对所测等温曲线进行回归处理，回归出的Langmuir和Freundlich等温方程参数见表1。

表1 As<sup>3+</sup>在两种材料上的吸附模型

材料名称	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$R^2$	$K$	$n$	$R^2$
巯基化膨润土	1.18	9.14	0.9812	1.05	3.00	0.9578
钙基膨润土	0.09	0.68	0.8752	0.03	1.21	0.8998

由表1可见，两种材料在30 °C对As<sup>3+</sup>的等温吸附线均能用Langmuir方程及Freundlich方程进行很好的拟合，拟合相关系数R<sup>2</sup>>87%。根据Langmuir模型的拟合效果可知，巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的饱和和吸附量远远大于钙基膨润土，改性后的材料对As<sup>3+</sup>的吸附量提高了12倍以上。

①解吸液pH的影响。按照2.2.1方法，在解吸实验过程中，将同种材料的不同样品分别加入pH为3.0、4.0、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0水溶液作为解吸液。解吸结束后，测定不同pH解吸液条件下材料对As<sup>3+</sup>的解吸率。两种材料解吸As<sup>3+</sup>随解吸液pH的变化见表2。

2.2.3 巯基化膨润土解吸As<sup>3+</sup>实验研究

表2 材料解吸As<sup>3+</sup>随解吸液pH的变化

材料名称	解吸液 pH									
	3.0	4.0	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	
巯基化膨润土	0.03	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	
钙基膨润土	45.58	39.31	43.99	52.13	61.09	62.84	63.56	58.27	49.78	

由表2可见，在解吸液pH由3.0至8.0变化过程中，巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的解吸率维持在同一水平且小于0.1%，说明巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的解吸受pH较小。而钙基膨润土对As<sup>3+</sup>的解吸随着

pH变化有先升高后降低的趋势，且解吸率较高，维持在39.31%~63.56%之间。说明巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附非常稳定，几乎不解吸。

②离子强度的影响。按照2.2.1方法，在解吸实

验过程中,将同种材料的不同样品中分别加入离子强度为0.00、0.0003、0.0005、0.001、0.01、0.02及0.05 mol/L的NaNO<sub>3</sub>溶液作为解吸液,进行解吸实验。两种材料解吸As<sup>3+</sup>随解吸液离子强度的变化见图8。

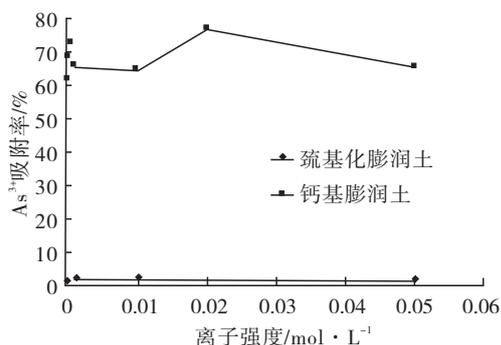


图8 材料解吸As<sup>3+</sup>随解吸液离子强度的变化

由图8可见,在0.0003~0.05 mol/L离子强度变化范围内,两种材料对As<sup>3+</sup>的解吸影响较小,解吸率基本维持在同一水平。由此可见,材料对As<sup>3+</sup>的吸附解吸均受离子强度影响较小。因此,在雨水离子强度条件下,材料对As<sup>3+</sup>的吸附很稳定,解吸率较低。

### 2.3 改性材料比表面积分析

粘土矿物的表面积大小也是影响砷吸附的重要因素,一般认为具有较大表面积的粘土矿物,具有较大的吸附砷能力。钙基膨润土及巯基化膨润土的比表面积分析结果见表3。

表3 材料的比表面积分析

样品名称	比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>		
	比表面积	微孔比表面积	外比表面积
钙基膨润土	21.16	9.27	11.89
巯基化膨润土	157.85	51.43	106.42

由表3可见,钙基膨润土经巯基化改性后比

表面积由21.16 m<sup>2</sup>/g提高到157.85 m<sup>2</sup>/g,提高了6倍以上,因此,其对砷的吸附能力大幅提高。

## 3 结论

本研究从7种改性膨润土材料中,筛选出巯基化膨润土,其对As<sup>3+</sup>的吸附能力最强。研究了巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附特性,结果显示,巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附在120 min后达到平衡;在投加量达到0.1 g后,吸附率基本不变;巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的吸附受pH、温度及离子强度影响较小,其对As<sup>3+</sup>的解吸受pH及离子强度影响也较小,且解吸率均小于1%。巯基化膨润土对As<sup>3+</sup>的饱和吸附量达到了1.18 mg/g,比钙基膨润土提高了12倍以上;其比表面积比钙基膨润土提高了6倍以上。因此,巯基化膨润土是一种较理想的吸附As<sup>3+</sup>材料。

## 参考文献

- [1]蔡保松,陈同斌,廖晓勇,等.土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响[J].生态学报,2004,24(4):711-717.
- [2]Geng C N, Zhu Y G, Tong Y P, et al. Arsenate(As) uptake by and distribution in two cultivars of winter wheat (*Triticum aestivum* L.)[J]. Chemosphere, 2006, 62(4):608-615.
- [3]Chen Zheng, Kim Kyoung-Woong, Zhu Yong-Guan, et al. Adsorption(As<sup>III, V</sup>) and oxidation (As<sup>III</sup>) of arsenic by pedogenic Fe-Mn nodules[J]. Geoderma, 2006, 136(3-4):566-572.
- [4]段桂兰,王利红.植物超富集砷机制研究的最新进展[J].环境科学学报,2007,27(5):714-720.
- [5]石荣,贾永锋,王承智.土壤矿物质吸附砷的研究进展[J].土壤通报,2007,38(3):584-589.
- [6]Yamauchi H, Fowler B A. Toxicity and Metabolism of Inorganic and Methylated Arsenicals[A]//In: Nriagu J. O. (Eds.). Arsenic in the Environment, Part II: Human Health and Ecosystem Effects[C]. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994:35-53.