

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021091405

唐林茜, 张春华, 葛滢. 铁改性酵母粉对锑酸盐的吸附机理[J]. 环境化学, 2023, 42(1): 241-252.

TANG Linxi, ZHANG Chunhua, GE Ying. Adsorption mechanism of antimonate by iron modified yeast powder [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (1): 241-252.

## 铁改性酵母粉对锑酸盐的吸附机理\*

唐林茜<sup>1</sup> 张春华<sup>2</sup> 葛滢<sup>1\*\*</sup>

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京, 210095; 2. 南京农业大学生命科学实验中心, 南京, 210095)

**摘要** 采用氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )制备了铁改性酵母粉, 测试其对溶液中锑酸盐( $\text{Sb(V)}$ )的吸附性能, 考察了 $\text{FeCl}_3$ 浓度、溶液pH以及酵母粉投加量对 $\text{Sb(V)}$ 去除的影响, 研究了 $\text{Sb(V)}$ 在铁改性酵母粉表面的吸附动力学、吸附等温线特征, 并用SEM-EDS、ATR-FTIR、XRD、XPS等方法对改性酵母粉进行表征以探究其吸附机理. 结果表明, 改性酵母粉吸附 $\text{Sb(V)}$ 的最佳条件为:  $\text{FeCl}_3$ 浓度 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、酵母粉投加量 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 3.  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeCl}_3$ 改性酵母粉(0.5 Fe-Y)对溶液中 $\text{Sb(V)}$ 的最大去除率为91.2%, 吸附容量达 $68.15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 0.5 Fe-Y对 $\text{Sb(V)}$ 的吸附符合伪二级动力学和Langmuir等温线模型, 该吸附过程属于化学吸附, 涉及络合反应和静电吸附.  $\text{FeCl}_3$ 改性能显著增强酵母粉对 $\text{Sb(V)}$ 的吸附能力, 酵母粉表面羟基等官能团增多、电位增加、晶形结构更加无序以及表面羟基铁与 $\text{Sb(V)}$ 形成内层络合物是其 $\text{Sb(V)}$ 吸附能力增强的原因.

**关键词** 铁改性, 酵母,  $\text{Sb(V)}$ , 吸附.

## Adsorption mechanism of antimonate by iron modified yeast powder

TANG Linxi<sup>1</sup> ZHANG Chunhua<sup>2</sup> GE Ying<sup>1\*\*</sup>

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing, 210095, China; 2. Laboratory Centre of Life Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing, 210095, China)

**Abstract** Iron modified yeast powder was synthesized and tested for its ability to adsorb antimonate ( $\text{Sb(V)}$ ) from aqueous solution. Batch experiments were performed to investigate the effects of various parameters, including  $\text{FeCl}_3$  concentration, pH, and dosage of yeast powder on the  $\text{Sb(V)}$  removal. Antimonate adsorption kinetics and isotherm characteristics were investigated and the  $\text{Sb(V)}$  adsorption mechanism was explored by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The optimal conditions for  $\text{Sb(V)}$  adsorption by the modified yeast powder were as follows:  $\text{FeCl}_3$  concentration  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , dosage  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , and pH 3. The maximum  $\text{Sb(V)}$  removal rate and adsorption capacity of  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeCl}_3$  modified yeast powder (0.5 Fe-Y) were 91.2% and  $68.15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. The adsorption data well fitted the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model. The  $\text{Sb(V)}$  adsorption process showed chemical nature, involving complexation and electrostatic adsorption. The  $\text{FeCl}_3$  modification significantly enhanced the  $\text{Sb(V)}$  adsorption capacity of yeast powder. This could be attributed to increase of hydroxyl and other functional groups, zeta potential,

2021年9月14日收稿(Received: September 14, 2021).

\* 国家自然科学基金(31770548, 32171623)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (31770548, 32171623).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: yingge711@njau.edu.cn

more disordered crystal structure on the surface of iron modified yeast powder and formation of inner-sphere complexes between surface hydroxyl iron and Sb(V).

**Keywords** iron modified, yeast, Sb(V), adsorption.

锑(Sb)是一种天然微量元素,位于元素周期表第VA族,有以下4种价态: Sb(-III), Sb(0), Sb(III)和 Sb(V),在自然环境中主要以 Sb(III)和 Sb(V)存在<sup>[1]</sup>. Sb及其化合物常在聚酯纤维、阻燃剂、电池合成过程中作为催化剂,此外 Sb在医疗行业还被用于治疗利什曼病、血吸虫病、蛔虫病等<sup>[2-4]</sup>. Sb的环境背景值低,未受污染水体中的 Sb含量小于  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[5-6]</sup>,然而锑矿开采和含锑产品的生产使用使得环境中的 Sb含量远远高于其背景值,在人类活动区域的地表水中 Sb含量甚至高达  $7 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[7]</sup>. Sb作为一种有毒类金属元素,已被美国环境保护协会(USEPA)和欧盟(EU)列为优先污染物,我国规定饮用水中的 Sb浓度不得超过  $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,工业废水排放限值为  $1 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[8]</sup>. 因此,探索水中 Sb的净化处理技术具有重大意义.

常见的含 Sb废水处理技术包括絮凝沉淀、吸附、电化学、膜过滤等方法,其中吸附法由于操作简单、污泥产生量少、价格低廉等优点而受到广泛关注<sup>[9]</sup>. 生物吸附剂(细菌、真菌、藻类、植物等)来源广、成本低,逐渐受到研究者的青睐<sup>[10-11]</sup>. 酵母是最常见的微生物之一,易大规模培养且生物产量高,作为发酵或制药工业过程中的副产物,供应稳定<sup>[12]</sup>. 目前已有许多研究利用酵母作为吸附剂去除水中的重金属离子(如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 等)<sup>[12-14]</sup>,然而多数研究集中于阳离子重金属的吸附,对含氧阴离子重金属的关注较少,且酵母对 Sb(V)的吸附去除鲜有报道,故本文选择酵母粉作为吸附材料来探究其对废水中 Sb(V)净化处理的应用潜力.

一般来说,生物吸附剂含有大量带负电荷的官能团,其阳离子吸附能力较强而阴离子吸附能力较弱<sup>[15]</sup>,因此,人们通过一系列的表面改性操作来提高它们对阴离子的吸附能力. 研究表明,铁改性能提高吸附剂对水中含氧阴离子(如磷酸根、砷酸根、锑酸根等)的去除能力<sup>[16-18]</sup>,例如刘爱平<sup>[19-20]</sup>通过  $\text{FeCl}_3$  改性使天然凹凸棒石和斜发沸石对 Sb(V)的吸附能力提升了8倍以上. 因此本文采用  $\text{FeCl}_3$  对酵母粉进行改性,旨在提高酵母粉对 Sb(V)的吸附性能,研究  $\text{FeCl}_3$  浓度、吸附剂投加量以及 pH 对 Sb(V)去除率的影响,在最佳吸附条件下进行铁改性酵母粉对 Sb(V)的吸附动力学、吸附等温线实验,采用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、衰减全反射傅里叶变换红外光谱分析(ATR-FTIR)等手段对样品进行表征,探究改性酵母粉对 Sb(V)的吸附机理,为 Sb(V)的吸附去除提供新的思路与方法.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 实验材料

实验所使用酵母粉(yeast)为灭活型干酵母. 三氯化铁( $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、六羟基锑酸钾( $\text{KSbH}_6\text{O}_6$ )、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)等试剂纯度均为分析纯,购于 Sigma-Aldrich 公司;  $1000 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  锑标准溶液(GB04-1748-2004)购自国家有色金属及电子材料分析测试中心.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 $\text{FeCl}_3$ 改性酵母粉的制备

称取 10 g 干酵母粉,分别加入 100 mL 0.01、0.02、0.05、0.1、0.5、1.0、1.5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeCl}_3$  溶液中,在  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下振荡 24 h,离心洗涤数次至上清液澄清,冷冻干燥后得到不同浓度  $\text{FeCl}_3$  改性酵母粉(分别记为 0.01 Fe-Y、0.02 Fe-Y、0.05 Fe-Y、0.1 Fe-Y、0.5 Fe-Y、1.0 Fe-Y、1.5 Fe-Y).

#### 1.2.2 $\text{FeCl}_3$ 改性对酵母粉的 Sb(V)吸附性能的影响

准确称取 0.2 g 改性/未改性酵母粉(未改性酵母粉记为 CK)于 50 mL 浓度为  $10 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Sb(V)溶液中,用 HCl 调节溶液 pH=3,在  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下振荡 24 h 后离心收集上清液,用  $0.22 \mu\text{m}$  水系滤头过滤,待测.

### 1.2.3 吸附剂添加量对酵母粉的 Sb(V) 吸附性能的影响

准确称取一定质量 0.5 Fe-Y 于 50 mL 浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Sb(V) 溶液中, 使固液比 ( $S/L$ ) 分别为 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、4、8、10  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在  $\text{pH}=3$ 、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下振荡 24 h 后离心收集上清液, 用  $0.22 \mu\text{m}$  水系滤头过滤, 待测.

### 1.2.4 pH 对酵母粉的 Sb(V) 吸附性能的影响

准确称取 0.1 g 0.5 Fe-Y 于 50 mL 浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Sb(V) 溶液中, 用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 值至 2.0—10.0, 在  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下振荡吸附 24 h 后离心收集上清液, 用  $0.22 \mu\text{m}$  水系滤头过滤, 待测.

### 1.2.5 吸附动力学实验

准确称取 0.3 g 0.5 Fe-Y 于 150 mL 浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Sb(V) 溶液中, 在  $\text{pH}=3$ 、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下振荡吸附, 分别于 0、1、2、4、8、12、24、48、72、96 h 取 2 mL 上清液, 用  $0.22 \mu\text{m}$  水系滤头过滤, 待测.

### 1.2.6 吸附等温线实验

分别称取 0.1g 0.5 Fe-Y 于 50 mL 浓度为 0.01、0.2、1、10、20、50、100、500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Sb(V) 溶液中, 在  $\text{pH}=3$ 、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下振荡吸附 24 h 后离心收集上清液, 用  $0.22 \mu\text{m}$  水系滤头过滤, 待测.

## 1.3 分析及表征方法

溶液 pH 值用 pH 计 (Sartorius PB-21, Germany) 测定, 溶液 Sb 含量采用电感耦合等离子体质谱仪 (NexION 2000, PerkinElmer, USA) 测定, 测定前用  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  铈标准溶液梯度稀释配制标准曲线 ( $R^2>0.999$ ). 采用扫描电子显微镜 (Carl Zeiss Supra 55 system, Germany) 能谱分析和 Zeta 电位分析仪 (Zetasizer Nano ZS90, England Malvern) 分别确定酵母粉表面形貌/元素分布和表面电位; 衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪 (Thermo Fisher Scientific Inc., Madison, USA) 记录母粉的红外光谱图, 以确定样品表面官能团类型; X 射线衍射仪 (XRD, SmartLab (3KW), Japan Rigaku) 测定酵母粉的 X 射线衍射谱图, 以确定样品的晶体结构; X 射线光电子能谱仪 (Thermo ESCALAB 250XI, USA) 分析 Sb(V) 吸附前后样品的元素组成、化学键等信息.

## 1.4 数据处理

酵母粉吸附量按公式(1)计算:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

其中,  $q_t$  表示  $t$  时刻酵母粉对铈吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $c_0$  和  $c_t$  表示初始溶液和  $t$  时刻溶液中的铈浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $V$  为溶液体积(L);  $m$  为酵母粉添加量(g).

实验均进行 3 组重复, 数据采用 Origin 2021、XPSPeak41 软件进行拟合分析.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 批量吸附实验

#### 2.1.1 $\text{FeCl}_3$ 改性浓度的确定

由图 1 可知,  $\text{FeCl}_3$  改性能够提高酵母粉的 Sb(V) 去除能力, 且提高效果与  $\text{FeCl}_3$  浓度有关, 与 CK 相比, 经  $\text{FeCl}_3$  改性的酵母粉对 Sb(V) 的吸附量最高可提高 8 倍. 随着  $\text{FeCl}_3$  浓度的提高, 改性酵母粉对 Sb(V) 的去除率越高, 最高达 95.9%. 原因可能是可溶性铈酸盐与沉积在酵母粉表面的铁形成难溶性络合物, 从而将 Sb(V) 从水溶液中去除<sup>[21-22]</sup>, 因此  $\text{FeCl}_3$  改性能够显著提高酵母粉对 Sb(V) 的去除能力. 当  $\text{Fe}^{3+}$  浓度大于  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 改性酵母粉对的 Sb(V) 吸附能力趋于稳定, 基于  $\text{FeCl}_3$  投加量和 Sb(V) 去除能力综合考量, 采用经  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeCl}_3$  改性的酵母粉 (0.5 Fe-Y) 进行后续实验.

#### 2.1.2 酵母粉投加量对 0.5 Fe-Y 的 Sb(V) 吸附性能的影响

由图 2 可知, 加大吸附剂投加量有利于增加 Sb(V) 去除率, 当  $S/L$  从  $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  增加至  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, Sb(V) 去除率显著提高, 在  $S/L$  为  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时达 93%, 继续增加投加量, 则变化不明显, 而随着 0.5 Fe-

Y 投加量的增加,平衡时的  $\text{Sb(V)}$  吸附量逐渐降低.这是由于当溶液中  $\text{Sb(V)}$  一定时,0.5 Fe-Y 越多, $\text{Sb(V)}$  的吸附位点越多,吸附剂总表面积越大,因此提高了  $\text{Sb(V)}$  去除率<sup>[17]</sup>.但随着 0.5 Fe-Y 剂量的增加, $\text{Sb(V)}$  浓度与 0.5 Fe-Y 质量的比例下降,所以单位质量 0.5 Fe-Y 对  $\text{Sb(V)}$  的吸附量降低<sup>[23]</sup>.当 0.5 Fe-Y 投加量大于  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, $\text{Sb(V)}$  去除率趋于稳定,因此,选择  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  作为后续实验的 0.5 Fe-Y 投加量.

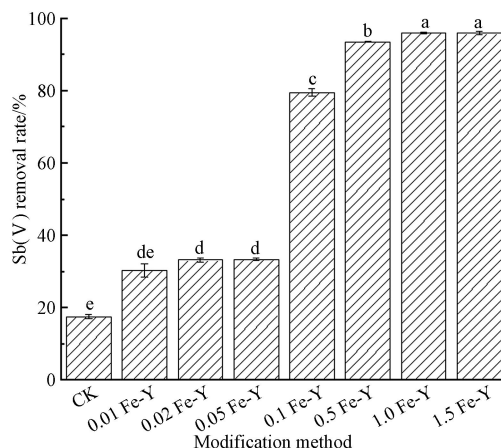


图 1  $\text{FeCl}_3$  浓度对酵母粉  $\text{Sb(V)}$  去除率的影响

注:不同小写字母表示各处理之间差异显著( $P < 0.05$ ).

Fig.1 Effect of  $\text{FeCl}_3$  concentration on the  $\text{Sb(V)}$  removal rate by the yeast powder

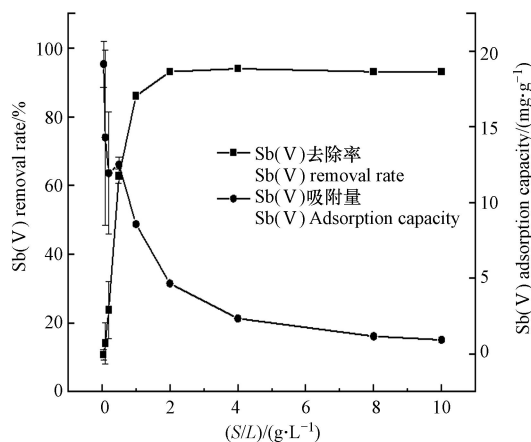


图 2 0.5 Fe-Y 投加量对  $\text{Sb(V)}$  去除率和吸附量的影响

Fig.2 Effect of 0.5 Fe-Y dosage on the  $\text{Sb(V)}$  removal rate and adsorption capacity

### 2.1.3 pH 对 0.5 Fe-Y 的 $\text{Sb(V)}$ 吸附性能的影响

0.5 Fe-Y 对  $\text{Sb(V)}$  的吸附去除率随溶液 pH 的变化如图 3 所示.当  $\text{pH}=3$  时,0.5 Fe-Y 对  $\text{Sb(V)}$  的去除率达到最大值(91.2%),此后随着 pH 值升高,去除率逐渐降低,这与前人的研究一致<sup>[24-25]</sup>.pH 会影响  $\text{Sb(V)}$  在溶液中的存在形式,当溶液  $\text{pH}=2-2.7$  时, $\text{Sb(V)}$  以中性的  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  存在, $\text{pH}>2.7$  时, $\text{Sb(V)}$  主要以带负电荷的  $\text{Sb(OH)}_6^-$  存在,而在  $\text{pH}$  为 3 左右时,0.5 Fe-Y 质子化程度较高,带负电荷的  $\text{Sb(OH)}_6^-$  由于静电引力更容易被吸附,此时的  $\text{Sb(V)}$  去除率大于  $\text{pH}=2$  的  $\text{Sb(V)}$  去除率.当  $\text{pH}>3$  时, $\text{Sb(V)}$  去除率随 pH 升高而逐渐降低则可归因于溶液中的  $\text{OH}^-$  与同样带负电荷的  $\text{Sb(OH)}_6^-$  竞争吸附位点<sup>[24]</sup>.由于在  $\text{pH}=3$  时,0.5 Fe-Y 有着最好的  $\text{Sb(V)}$  去除能力,因此选择  $\text{pH}=3$  作为后续实验条件.

### 2.1.4 0.5 Fe-Y 对 $\text{Sb(V)}$ 的吸附动力学

在吸附动力学实验中,常采用数学模型来描述重金属离子与吸附剂之间的相互作用,本研究选择伪一级动力学方程和伪二级动力学方程来拟合  $\text{Sb(V)}$  在 0.5 Fe-Y 表面的吸附动力学.伪一级动力学方程常被用于描述物理吸附,伪二级动力学方程则与化学吸附有关,它们的方程表示如式(2)和(3):

$$\text{伪一级: } q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$\text{伪二级: } q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

其中,  $q_t$  表示  $t$  时 Sb(V) 吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_e$  表示吸附平衡时 Sb(V) 吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  表示伪一级速率常数,  $\text{h}^{-1}$ ;  $k_2$  表示伪二级速率常数,  $\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$

图 4 展示了两种动力学模型对不同时间吸附数据的拟合情况, 拟合参数列于表 1。0.5 Fe-Y 对 Sb(V) 的吸附可分为两个过程, 包括 0—4 h 的快速吸附过程, 以及 4—24 h 的慢速吸附过程, 24 h 后吸附达到平衡, 最终的平衡吸附量为  $2.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。模型拟合结果(表 1)表明, 伪二级动力学模型能更好地拟合 0.5 Fe-Y 对 Sb(V) 的吸附过程, 其相关系数  $R^2=0.998$ , 模型预测的吸附平衡量  $q_e=2.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与实验数据  $2.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  相符合。动力学分析表明 Sb(V) 在 0.5 Fe-Y 上的吸附过程受化学吸附过程控制, 符合伪二级动力学反应机理, 限速过程可能涉及 Sb(V) 与 0.5 Fe-Y 之间的电子交换与共享<sup>[26]</sup>。

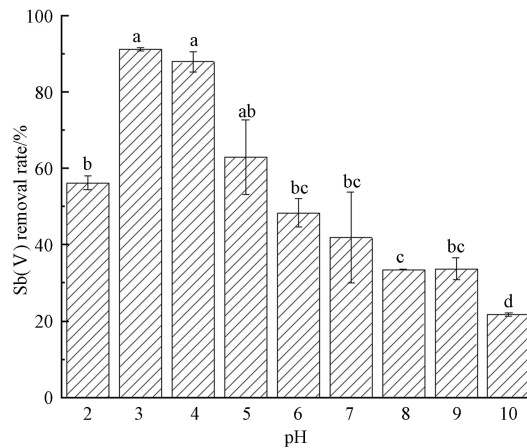


图 3 不同 pH 下 0.5 Fe-Y 对 Sb(V) 的去除率  
注: 不同小写字母表示各处理之间差异显著 ( $p < 0.05$ )。

Fig.3 Removal rate of Sb(V) by 0.5 Fe-Y under various pH

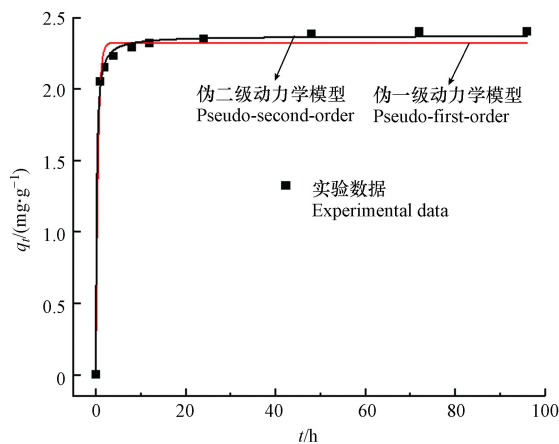


图 4 0.5 Fe-Y 吸附 Sb(V) 的吸附动力学模型拟合

Fig.4 Sb(V) adsorption kinetics of Sb(V) by 0.5 Fe-Y simulated with pseudo-first order and pseudo-second order models

表 1 0.5 Fe-Y 吸附 Sb(V) 的动力学模型拟合参数

Table 1 Kinetic model parameters for the Sb(V) adsorption by 0.5 Fe-Y

伪一级动力学模型 pseudo-first-order kinetics model			伪二级动力学模型 pseudo-second-order kinetics model		
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/\text{h}^{-1}$	$R^2$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{h}^{-1})$	$R^2$
2.32	2.02	0.91	2.37	2.39	0.998

### 2.1.5 0.5 Fe-Y 对 Sb(V) 的吸附等温线

吸附等温线模型常用于描述吸附平衡,并预测吸附剂对污染物的吸附能力,本研究采用 Langmuir 和 Freundlich 两种模型来拟合实验数据. Langmuir 模型是基于这样的假设:吸附剂上的吸附能是均匀的,吸附质之间没有相互作用,属于单分子层吸附,而 Freundlich 则假设吸附剂表面的活性位点具有不同的能量<sup>[26]</sup>. 两种模型的表达式如式(4)(5):

$$\text{Langmuir模型: } q_e = \frac{q_m k_l c_e}{1 + k_l c_e} \quad (4)$$

$$\text{Freundlich模型: } q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

其中,  $c_e$  表示平衡时 Sb(V) 浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $q_e$  表示吸附平衡时 Sb(V) 吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_m$  表示 Sb(V) 最大吸附量(常数),  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_l$  表示 Langmuir 常数,  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;  $k_f$  表示与吸附容量有关的 Freundlich 常数,  $\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $1/n$  表示吸附强度的常数.

在  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=3$  条件下, 0.5 Fe-Y 对 Sb(V) 的吸附等温线如图 5 所示, 拟合参数列于表 2. 结果显示, 0.5 Fe-Y 的 Sb(V) 吸附量在低浓度范围内迅速增加, 之后随着浓度的增大而逐渐增加.  $1/n$  可作为表面异质性和活性位点的指标, 用于表示交换强度或表面不均匀性, 有研究表明当  $1/n < 0.5$  时很容易发生吸附反应<sup>[26]</sup>. 本研究拟合得到较低的  $1/n$  值(0.28, 表 2), 说明 Sb(V) 很容易被 0.5 Fe-Y 吸附. 与 Freundlich 模型相比, Langmuir 模型能更好的拟合 0.5 Fe-Y 对 Sb(V) 的吸附过程, 这表明该吸附过程是均匀介质表面的单层吸附, 说明 Sb(V) 在 0.5 Fe-Y 表面的吸附是可能是一个化学过程而非物理过程. 计算得到 0.5 Fe-Y 对 Sb(V) 的最大吸附量为  $68.15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 吸附能力高于文献报道的多数吸附材料(表 3), 证明 0.5 Fe-Y 是一种极具潜力的 Sb(V) 吸附剂.

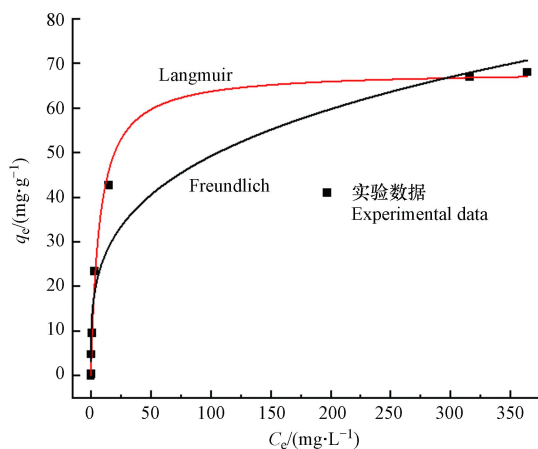


图 5 0.5 Fe-Y 吸附 Sb(V) 的吸附等温线模型拟合

Fig.5 Adsorption isotherm models of Sb(V) by 0.5 Fe-Y simulated with nonlinear form of the Langmuir and Freundlich models

表 2 0.5 Fe-Y 对 Sb(V) 的吸附等温线模型拟合参数

Table 2 Isotherm model parameters of Sb(V) adsorption by 0.5 Fe-Y

Langmuir			Freundlich		
$q_m / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_l / (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$k_f / (\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$
68.15	0.14	0.995	13.52	0.28	0.911

## 2.2 Sb(V) 吸附前后酵母粉的表征

### 2.2.1 SEM-EDS

通过 SEM-EDS 观察 Sb(V) 吸附前后酵母粉的微观形貌(图 6)和 Sb(V) 吸附后酵母粉表面元素分布(图 7). 由图 6 可知, 改性前酵母粉表面光滑, 经  $\text{FeCl}_3$  改性后酵母粉表面细孔明显增加, 这可以为 Sb(V) 的吸附提供更大的接触面积和更多的吸附点位. Sb(V) 的吸附(0.5 Fe-Y-Sb) 导致改性酵母粉

表面粗糙度进一步扩大,且出现明显的孔状结构,元素映射图(图 7)也表明 Fe 和 Sb 均匀覆盖在改性酵母粉表面,证实改性操作效果良好,并且 0.5 Fe-Y 能够吸附溶液中的 Sb(V)。

表 3 0.5 Fe-Y 与其他吸附剂的 Sb(V) 吸附容量对比

Table 3 Comparisons of Sb(V) adsorption capacity between 0.5 Fe-Y and other adsorbents

吸附剂 Adsorbent	Sb(V)浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) Sb(V) concentration	pH	S/L/(g·L <sup>-1</sup> )	吸附容量/(mg·g <sup>-1</sup> ) Adsorption capacity	文献 Reference
膨润土	0.05—4	6.0	25	0.556	[27]
纳米零价铁	0—20	4—10	2	1.65	[28]
大型绿藻	25	2.0	0.25	3.1	[29]
微囊藻	0.2—10	2.8	50	7.34	[11]
高岭石	1	6.0	25	12	[30]
铈掺杂磁性生物炭	10—100	7.5	1	25	[31]
松树皮提取物	20	2	0.5	27	[32]
太湖蓝藻	10—600	2.5	50	38.2	[33]
TiO <sub>2</sub>	0.5—150	7.0	1	43	[34]
铁钴双氧化物	0—25	7.0	0.2	51	[35]
ZrO <sub>2</sub> -碳纳米纤维	10—500	7.0	1	57.17	[36]
合成锰矿	0.5—98	3.0	0.6	95	[37]
0.5 Fe-Y	10	3.0	2	68.15	本研究

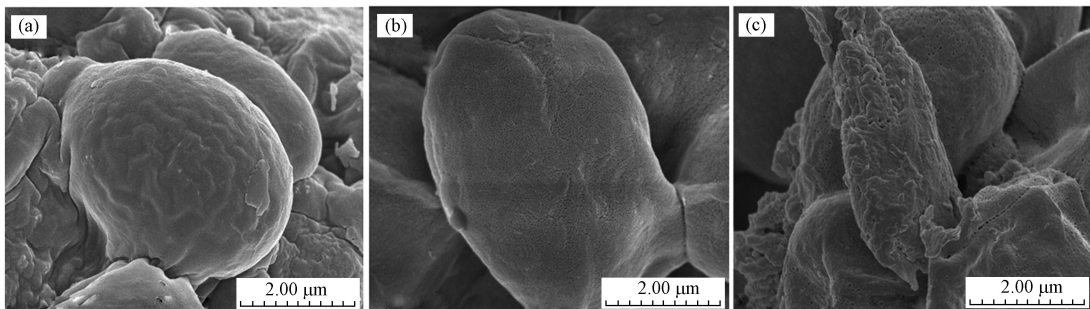


图 6 对照(a)、0.5 Fe-Y(b)和 0.5 Fe-Y-Sb(c)酵母粉的 SEM 图像

Fig.6 SEM images of (a) control yeast, (b) 0.5 Fe-Y and (c) 0.5 Fe-Y-Sb

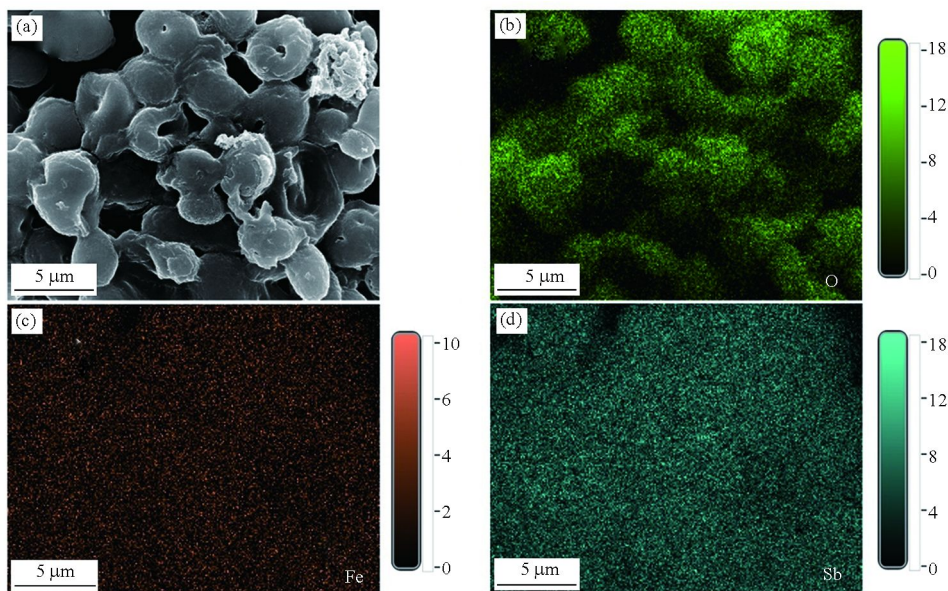


图 7 0.5 Fe-Y-Sb 的 SEM(a)和 O、Fe、Sb 元素映射图(b、c、d)

Fig.7 SEM(a) and elemental mappings of O, Fe, Sb (b, c, d) of 0.5 Fe-Y-Sb

### 2.2.2 Zeta 电位

图 8 为酵母粉在不同 pH 条件下的 Zeta 电位图, CK、0.5 Fe-Y 和 0.5 Fe-Y-Sb 的 Zeta 电位随 pH 的增大而不断减小.  $\text{FeCl}_3$  改性增加了 0.5 Fe-Y 表面电位, 零电位点从改性前的 6.06 变为 7.29, 这主要是由于在酵母粉表面沉积的  $\text{Fe}^{3+}$  带有较多的正电荷<sup>[38]</sup>, 较高的电位利于  $\text{Sb(V)}$  (主要是  $\text{Sb(OH)}_6^-$ ) 的吸附, 这导致 0.5 Fe-Y 比 CK 有着更好的  $\text{Sb(V)}$  吸附能力. 随着 pH 增加, 0.5 Fe-Y 的 Zeta 电位减小, 表面带更多的负电荷, 与  $\text{Sb(OH)}_6^-$  之间产生静电斥力, 这可以导致 0.5 Fe-Y 对  $\text{Sb(V)}$  的吸附随 pH 增大而减小(图 3), 而带负电荷的  $\text{Sb(OH)}_6^-$  的吸附使得 0.5 Fe-Y-Sb 表面电位降低(图 8).

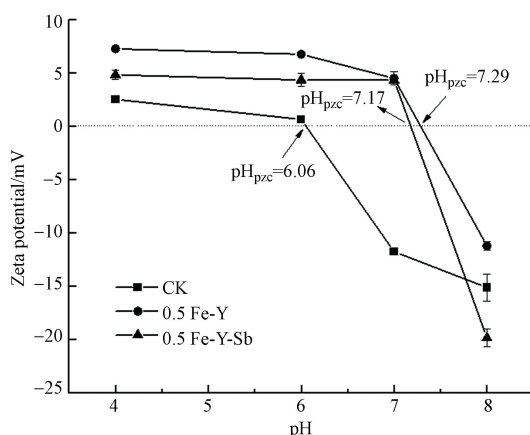


图 8 对照、0.5 Fe-Y 和 0.5 Fe-Y-Sb 酵母粉的 Zeta 电位

Fig.8 Zeta potential of control yeast, 0.5 Fe-Y and 0.5 Fe-Y-Sb

### 2.2.3 ATR-FTIR

图 9 为 CK、0.5 Fe-Y 和 0.5 Fe-Y-Sb 的红外光谱图. CK 的 ATR-FTIR 谱图中,  $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  的宽谱带归属于  $\text{—OH/N—H}$  的拉伸振动,  $2855\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$  归属于  $\text{C—H}$  伸缩振动,  $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  归属于  $\text{C=O}$  拉伸振动,  $1514\text{ cm}^{-1}$  附近的谱峰归属于  $\text{N—H}$  弯曲振动,  $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  谱带归属于  $\text{C—O}$  拉伸振动<sup>[39-40]</sup>. 与 CK 相比, 0.5 Fe-Y 的 ATR-FTIR 谱图在  $700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  (细胞壁中葡聚糖和甘露聚糖吸收谱带) 和  $1300\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$  (脂质、蛋白质中  $\text{CH}_2$  拉伸振动和形变) 波数范围内的谱峰明显减弱甚至消失, 说明  $\text{FeCl}_3$  改性破坏了酵母细胞的细胞壁结构<sup>[39]</sup>.  $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  的峰振动增强、变得尖锐, 可能是由于  $\text{FeCl}_3$  处理能够增加菌粉表面的羟基, 参与  $\text{Sb(V)}$  吸附过程<sup>[41]</sup>.  $\text{Sb(V)}$  吸附前后的 ATR-FTIR 谱图变化不大, 说明  $\text{Sb(V)}$  吸附过程中改性酵母粉表面官能团种类没有发生改变.  $\text{Sb(V)}$  吸附后,  $3277\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{—OH/N—H}$  的拉伸振动峰偏移至  $3274\text{ cm}^{-1}$ , 说明  $\text{—OH/N—H}$  参与了  $\text{Sb(V)}$  的吸附, 0.5 Fe-Y 表面的羟基官能团可能与  $\text{Sb(V)}$  发生络合作用<sup>[41]</sup>.

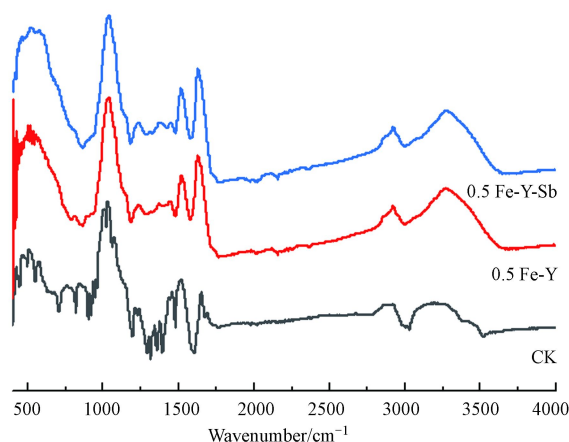


图 9 对照、0.5 Fe-Y 和 0.5 Fe-Y-Sb 酵母粉 ATR-FTIR 谱图

Fig.9 ATR-FTIR spectra of control yeast, 0.5 Fe-Y and 0.5 Fe-Y-Sb



### 2.2.4 XRD

为了解吸附剂表面晶型结构,对改性前后的酵母粉 XRD 谱图(图 10)进行分析,改性前后的酵母粉均在 19.3°处出现强而宽的峰,这归属于酵母的无定形相<sup>[42]</sup>.CK 在 19.3°、32.2°、37.4°、40.2°能观察到明显的谱峰,这与 De Rossi 等<sup>[43]</sup>观察到的结果类似.然而 0.5 Fe-Y 只存在 19.3°处的一个峰,且与 CK 相比,0.5 Fe-Y 在 19.3°处的谱峰更宽,其无定形性质更加突出<sup>[44]</sup>,这表明 FeCl<sub>3</sub> 改性会破坏酵母粉表面的结晶度,使酵母粉的晶型更加无序<sup>[45]</sup>.在 0.5 Fe-Y 表面没有观察到明显的铁氧化物衍射峰,这与 Wang 等<sup>[46]</sup>的研究结果相似,推测 Fe 以无定形形式沉积到菌粉表面.

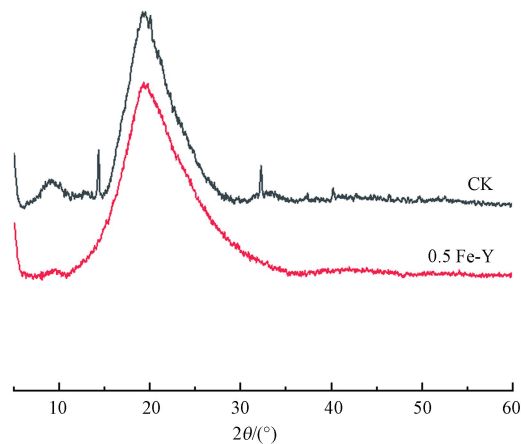


图 10 对照和 0.5 Fe-Y 酵母粉的 XRD 谱图

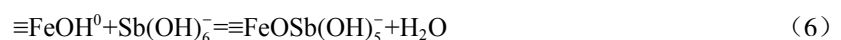
Fig.10 XRD spectra of control yeast and 0.5 Fe-Y

### 2.2.5 XPS

由 0.5 Fe-Y 吸附 Sb(V)前后的 XPS 谱图(图 11)可知,0.5 Fe-Y-Sb 在 540.15 eV 处出现了明显的 Sb 3d<sub>3/2</sub> 峰(图 11(a)),图 11(b)中 0.5 Fe-Y-Sb 也有明显的 Sb 3d<sub>3/2</sub> 和 Sb 3d<sub>5/2</sub> 峰,Sb 3d<sub>3/2</sub> 和 Sb 3d<sub>5/2</sub> 是 Sb 物种的代表峰,两峰之间的距离大约 9.3 eV,未出现与 K<sub>2</sub>Sb(OH)<sub>6</sub> 沉淀相关的谱峰<sup>[47-49]</sup>.研究表明,Sb(III)负载物的 Sb 3d<sub>3/2</sub> 结合能为 539.7 eV,低于 Sb(V)的 Sb 3d<sub>3/2</sub> 结合能,说明 Sb(V)在 0.5 Fe-Y 上没有发生还原反应<sup>[50]</sup>.由图 11(c)可见,C 1s 峰可分成三部分,结合能在 284.8 eV 处与 C、H 结合的 C,在 286.2 eV 处与 N、O 结合的 C 以及在 287.7 eV 与 O 结合形成 C=O 或 O—C=O 的 C,287.7 eV 处的 C=O 或 O—C=O 主要来自羰基、羧基和醛基<sup>[51]</sup>.吸附前后 C 1s 和 O 1s 峰强和位置变化不大,说明吸附前后酵母粉结构没有明显变化<sup>[52]</sup>.0.5 Fe-Y-Sb 的 Fe 2p 峰位向低结合能方向偏移(图 11(b)),且峰强明显减弱,说明 Fe 与 Sb 之间形成络合物,且与酵母粉的结合属于化学结合<sup>[25,53-54]</sup>.通过测定发现,吸附平衡后上清液中 Fe 含量极低(<1 mg·L<sup>-1</sup>),因此吸附过程中改性酵母粉性能较为稳定,不易向溶液中释放 Fe 离子,因此 Fe 2p 峰强的减弱可能是部分 Fe 离子被形成的络合物覆盖,不易被仪器检测<sup>[55]</sup>.

### 2.3 吸附机制分析

前人用 FeCl<sub>3</sub> 改性好氧污泥颗粒时,Fe<sup>3+</sup>以羟基铁(≡Fe-OH)的形式存在于颗粒表面<sup>[56]</sup>.有研究认为 ≡Fe-OH 与 Sb(V)之间可以通过以下模型(式(6))形成内层表面络合物<sup>[7]</sup>:



本研究通过 SEM-EDS 和 XRD 分析证实 Fe 以无定形性质沉积于改性酵母粉表面,此外在 pH=3,25 °C 实验条件下,0.5 Fe-Y 与 10 mg·L<sup>-1</sup> Sb(V) 溶液混合 24 h 后,体系 pH 略有下降,降低至 2.8 左右.结合实验结果和前人研究<sup>[56-59]</sup>可以推断,利用 FeCl<sub>3</sub> 对酵母粉进行改性时,Fe<sup>3+</sup>在溶液中水解形成 Fe(OH)<sub>3</sub>,然后稳定地附着在酵母粉表面,使得改性后的酵母粉带有大量 ≡Fe-OH.在 pH=3 的酸性实验条件下,0.5 Fe-Y 表面的 ≡Fe-OH 质子化为 ≡Fe-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>(式(7)),此时带负电荷的由于静电作用被吸引至颗粒表面,两者通过电子交换形成外层络合物 ≡Fe-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>·Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup>(式(8)),然后释放 H<sup>+</sup>形成稳定的化学键(Fe-O-Sb),最终形成内层络合物(式(9)).

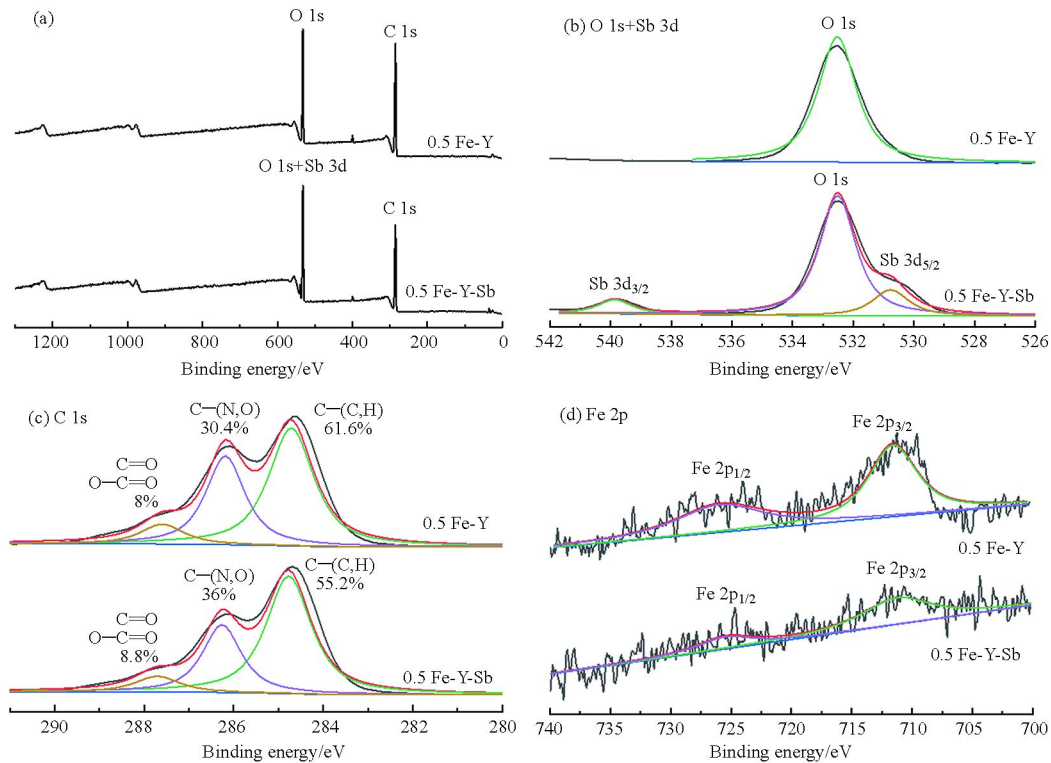
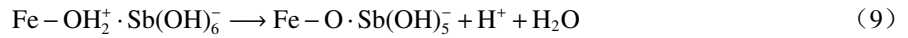
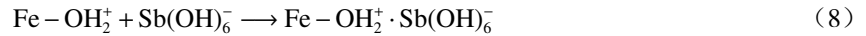


图 11 Sb(V) 吸附前(0.5 Fe-Y)与吸附后(0.5 Fe-Y-Sb)铁改性酵母粉的 XPS 全扫描图(a), O 1s + Sb 3d 谱图(b)、C 1s 谱图(c)、Fe 2p 谱图(d)

Fig.11 XPS characterization of 0.5 Fe-Y and 0.5 Fe-Y-Sb. (a) XPS survey spectrum along with the spectra of (b) O 1s + Sb 3d spectrum, (c) C 1s 3d spectrum and (d) Fe 2p spectrum

### 3 结论(Conclusions)

(1)  $\text{FeCl}_3$  改性能显著提高酵母粉对 Sb(V) 的吸附性能, 在初始 Sb(V) 浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=3$ 、 $\text{S/L} = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 0.5 Fe-Y 对 Sb(V) 的吸附效果最佳, 吸附容量最大值达  $68.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 0.5 Fe-Y 对 Sb(V) 的吸附符合伪二级动力学模型和 Langmuir 模型, 该吸附属于化学吸附, 主要表现为络合反应和静电吸附。

(3)  $\text{FeCl}_3$  改性会改变酵母粉表面性质, 酵母粉表面羟基等官能团增多、电位增加、晶形结构更加无序以及表面羟基铁与 Sb(V) 形成内层络合物是酵母粉 Sb(V) 吸附能力增强的原因。

#### 参考文献 (References)

- [1] SANTOS S, UNGUREANU G, BOAVENTURA R, et al. Biosorption of antimony by brown algae *S. muticum* and *A. nodosum* [J]. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2015, 14(2): 455-463.
- [2] WANG L L, LI H, YU D Y, et al. Hyperbranched polyamide-functionalized sodium alginate microsphere as a novel adsorbent for the removal of antimony(III) in wastewater [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(26): 27372-27384.
- [3] WANG L L, LUO Y P, LI H, et al. Preparation and selective adsorption of surface-imprinted microspheres based on hyperbranched polyamide-functionalized sodium alginate for the removal of Sb(III) [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 585: 124106.
- [4] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters: I. Occurrence [J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 57(1/2): 125-176.
- [5] FILELLA M, BELZILE N, LETT M C. Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant

- interactions [J]. *Earth-Science Reviews*, 2007, 80(3/4): 195-217.
- [6] 任杰, 刘晓文, 李杰, 等. 我国锑的暴露现状及其环境化学行为分析 [J]. *环境化学*, 2020, 39(12): 3436-3449.  
REN J, LIU X W, LI J, et al. Analysis of exposure status quo and environmental chemical behaviors of antimony in China [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(12): 3436-3449 (in Chinese).
- [7] GUO X J, WU Z J, HE M C. Removal of antimony(V) and antimony(III) from drinking water by coagulation-flocculation-sedimentation (CFS) [J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4327-4335.
- [8] 蒋丹丹, 王丹, 金鑫, 等. 锑在印染废水高比例循环利用过程中的富集 [J]. *环境化学*, 2018, 37(3): 591-599.  
JIANG D D, WANG D, JIN X, et al. Accumulation of antimony in a high rate printing and dyeing wastewater recycling process [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(3): 591-599 (in Chinese).
- [9] UNGUREANU G, SANTOS S, BOAVENTURA R, et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151: 326-342.
- [10] 孙福红, 扈学文, 郭飞, 等. 微囊藻吸附剂对Sb(III)的生物吸附特征 [J]. *环境科学研究*, 2016, 29(12): 1857-1864.  
SUN F H, HU X W, GUO F, et al. Biosorption characteristics of Sb(III) by *Microcystis* biosorbent [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(12): 1857-1864 (in Chinese).
- [11] SUN F H, YAN Y B, LIAO H Q, et al. Biosorption of antimony(V) by freshwater cyanobacteria *Microcystis* from Lake Taihu, China: Effects of pH and competitive ions [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(9): 5836-5848.
- [12] ZHANG Y S, LIU W G, ZHANG L, et al. Application of bifunctional *Saccharomyces cerevisiae* to remove lead(II) and cadmium(II) in aqueous solution [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(23): 9809-9816.
- [13] BANIAMERIAN M J, MORADI S E, NOORI A, et al. The effect of surface modification on heavy metal ion removal from water by carbon nanoporous adsorbent [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(5): 1347-1354.
- [14] YAVUZ H, DENIZLI A, GÜNGÜNEŞ H, et al. Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 52(2): 253-260.
- [15] WANG B, LI F Y, WANG L. Enhanced hexavalent chromium (Cr(VI)) removal from aqueous solution by Fe-Mn oxide-modified cattail biochar: Adsorption characteristics and mechanism [J]. *Chemistry and Ecology*, 2020, 36(2): 138-154.
- [16] YANG Q, WANG X L, LUO W, et al. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 537-544.
- [17] WANG Y L, WANG S F, WANG X, et al. Adsorption behavior and removal mechanism of arsenic from water by Fe(III)-modified 13X molecular sieves [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, 227(8): 1-10.
- [18] 许光眉, 施周, 邓军. 石英砂负载氧化铁吸附除锑的研究 [J]. *环境化学*, 2006, 25(4): 481-484.  
XU G M, SHI Z, DENG J. Removal of antimony from water by iron-oxide coated sand [J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(4): 481-484 (in Chinese).
- [19] 刘爱平, 黄阳, 王维清, 等. 铁改性凹凸棒土对Sb(V)的吸附研究 [J]. *非金属矿*, 2018, 41(6): 26-29.  
LIU A P, HUANG Y, WANG W Q, et al. Study on the adsorption of Sb(V) by iron modified attapulgite [J]. *Non-Metallic Mines*, 2018, 41(6): 26-29 (in Chinese).
- [20] 刘爱平, 黄阳, 王维清, 等. 铁改性斜发沸石的制备及吸附Sb(V)效果研究 [J]. *矿物岩石*, 2018, 38(2): 7-12.  
LIU A P, HUANG Y, WANG W Q, et al. Preparation of iron modified clinoptilolite and its adsorption results on Sb(V) [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2018, 38(2): 7-12 (in Chinese).
- [21] 秦培瑞, 郗敏, 李纪华, 等. 经三氯化铁改性的沸石除磷效果 [J]. *湿地科学*, 2017, 15(3): 464-469.  
QIN P R, XI M, LI J H, et al. Effect of phosphorus removal by zeolite modified by ferric trichloride [J]. *Wetland Science*, 2017, 15(3): 464-469 (in Chinese).
- [22] 黄永炳, 李晓娟, 王丽丽, 等. 铁改性锰矿对砷的吸附性能研究 [J]. *武汉理工大学学报*, 2011, 33(9): 115-119.  
HUANG Y B, LI X J, WANG L L, et al. Study of the arsenic adsorption properties on modified manganese ore of iron ore [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2011, 33(9): 115-119 (in Chinese).
- [23] 刘喜, 敖鸿毅, 刘剑彤. 铁改性竹炭去除水中的As(III)和As(V) [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(9): 2958-2962.  
LIU X, AO H Y, LIU J T. Removal of As(III) and As(V) from water by iron-modified bamboo charcoal [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(9): 2958-2962 (in Chinese).
- [24] GUO W J, FU Z Y, ZHANG Z Y, et al. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles coated with cationic surfactants and their applications in Sb(V) removal from water [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 710: 136302.
- [25] ZHANG C, JIANG H Y, DENG Y M, et al. Adsorption performance of antimony by modified iron powder [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(54): 31645-31653.
- [26] TU Y H, REN L F, LIN Y X, et al. Adsorption of antimonite and antimonate from aqueous solution using modified polyacrylonitrile with an ultrahigh percentage of amidoxime groups [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121997.
- [27] XI J H, HE M C, LIN C Y. Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition [J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(1): 85-91.
- [28] ZHAO X Q, DOU X M, MOHAN D, et al. Antimonate and antimonite adsorption by a polyvinyl alcohol-stabilized granular adsorbent containing nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 247: 250-257.
- [29] UNGUREANU G, FILOTE C, SANTOS S C R, et al. Antimony oxyanions uptake by green marine macroalgae [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(3): 3441-3450.
- [30] XI J H, HE M C, LIN C Y. Adsorption of antimony(V) on kaolinite as a function of pH, ionic strength and humic acid [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2010, 60(4): 715-722.
- [31] WANG L, WANG J Y, WANG Z X, et al. Synthesis of Ce-doped magnetic biochar for effective Sb(V) removal: Performance and mechanism [J]. *Powder Technology*, 2019, 345: 501-508.
- [32] BACELO H, VIEIRA B R C, SANTOS S C R, et al. Recovery and valorization of tannins from a forest waste as an adsorbent for

- antimony uptake [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 198: 1324-1335.
- [33] 吴珊, 孙福红, 鄢元波, 等. 太湖蓝藻对Sb(V)的生物吸附作用 [J]. *环境科学研究*, 2012, 25(7): 764-769.  
WU S, SUN F H, YAN Y B, et al. Biosorption of Sb(V) by cyanobacteria from Taihu lake [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(7): 764-769(in Chinese).
- [34] JIANG Y X, YAN L, NIE X, et al. Remediation of antimony-contaminated tap water using granular TiO<sub>2</sub> column [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 17(4): 323.
- [35] LI X H, DOU X M, LI J Q. Antimony(V) removal from water by iron-zirconium bimetal oxide: Performance and mechanism [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(7): 1197-1203.
- [36] LUO J M, LUO X B, CRITTENDEN J, et al. Removal of antimonite (Sb(III)) and antimonate (Sb(V)) from aqueous solution using carbon nanofibers that are decorated with zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 11115-11124.
- [37] WANG X Q, HE M C, LIN C Y, et al. Antimony(III) oxidation and antimony(V) adsorption reactions on synthetic manganite [J]. *Geochemistry*, 2012, 72: 41-47.
- [38] 李敏, 朱润良, 葛飞, 等. 磷酸根和镉离子在羟基铁改性膨润土表面的协同吸附机制研究 [J]. *环境科学学报*, 2013, 33(12): 3205-3210.  
LI M, ZHU R L, GE F, et al. Synergistic adsorption of cadmium and phosphate on hydroxyl-Fe- bentonite complex [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(12): 3205-3210(in Chinese).
- [39] BURATTINI E, CAVAGNA M, DELL'ANNA R, et al. A FTIR microspectroscopy study of autolysis in cells of the wine yeast *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2008, 47(2): 139-147.
- [40] ROSSI A, RIGON M R, ZAPAROLI M, et al. Chromium (VI) biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* subjected to chemical and thermal treatments [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(19): 19179-19186.
- [41] 莫贞林, 曾鸿鹄, 林华, 等. 高锰酸钾改性桉木生物炭对Pb(II)的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2021, 42(11): 5440-5449  
MO Z L, ZENG H H, LIN H, et al. Adsorption Characteristics of Pb(II) on Eucalyptus Biochar Modified by Potassium Permanganate [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(11): 5440-5449(in Chinese).
- [42] ZHANG W, WANG F H, WANG P L, et al. Facile synthesis of hydroxyapatite/yeast biomass composites and their adsorption behaviors for lead (II) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 477: 181-190.
- [43] de ROSSI A, RIGUETO C V T, DETTMER A, et al. Synthesis, characterization, and application of *Saccharomyces cerevisiae*/alginate composites beads for adsorption of heavy metals [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 104009.
- [44] B A, TALASILA S, RAJESH V, et al. Removal of Europium from aqueous solution using *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in glutaraldehyde cross-linked chitosan [J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 54(10): 1620-1631.
- [45] LI Y C, XU Z, WU J X, et al. Efficiency and mechanisms of antimony removal from wastewater using mixed cultures of iron-oxidizing bacteria and sulfate-reducing bacteria based on scrap iron [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 246: 116756.
- [46] WANG L, WAN C L, LEE D J, et al. Biosorption of antimony(V) onto Fe(III)-treated aerobic granules [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 158: 351-354.
- [47] BIRCHALL T, CONNOR J A, HILLIER L H. High-energy photoelectron spectroscopy of some antimony compounds [J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1975(20): 2003.
- [48] AVILEZ GARCIA R G, MEZA AVENDAÑO C A, PAL M, et al. Antimony sulfide (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) thin films by pulse electrodeposition: Effect of thermal treatment on structural, optical and electrical properties [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 44: 91-100.
- [49] DOU X M, MOHAN D, ZHAO X Q, et al. Antimonate removal from water using hierarchical macro-/mesoporous amorphous alumina [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 617-624.
- [50] HE X Y, MIN X B, PENG T, et al. Enhanced adsorption of antimonate by ball-milled microscale zero valent iron/pyrite composite: Adsorption properties and mechanism insight [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(14): 16484-16495.
- [51] LEI M, TAO J, YANG R J, et al. Binding of Sb(III) by Sb-tolerant *Bacillus cereus* cell and cell-goethite composite: Implications for Sb mobility and fate in soils and sediments [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(6): 2850-2858.
- [52] LIU C, LI Y, WANG X L, et al. Efficient extraction of antimony(III) by titanate nanosheets: Study on adsorption behavior and mechanism [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207: 111271.
- [53] HUDCOVÁ B, ERBEN M L, VÍTKOVÁ M, et al. Antimonate adsorption onto Mg-Fe layered double hydroxides in aqueous solutions at different pH values: Coupling surface complexation modeling with solid-state analyses [J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 236-246.
- [54] ZHAO T H, TANG Z, ZHAO X L, et al. Efficient removal of both antimonite (Sb(III)) and antimonate (Sb(V)) from environmental water using titanate nanotubes and nanoparticles [J]. *Environmental Science:Nano*, 2019, 6(3): 834-850.
- [55] HE X Y, MIN X B, PENG T, et al. Highly efficient antimonate removal from water by pyrite/hematite Bi-mineral: Performance and mechanism studies [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(12): 5910-5919.
- [56] WANG L, WAN C L, ZHANG Y, et al. Mechanism of enhanced Sb(V) removal from aqueous solution using chemically modified aerobic granules [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 284: 43-49.
- [57] LEUZ A K, MÓNCH H, JOHNSON C A. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7277-7282.
- [58] ARYAL M, ZIAGOVA M, LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES M. Comparison of Cr(VI) and As(V) removal in single and binary mixtures with Fe(III)-treated *Staphylococcus xylosus* biomass: Thermodynamic studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 169(1/2/3): 100-106.
- [59] ARYAL M, ZIAGOVA M, LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES M. Study on arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of *Staphylococcus xylosus* [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(1): 178-185.