



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202208071 中图分类号 X703 文献标识码 A

孙娜, 李杨, 黄阳, 等. 甲硫氨酸改性 MgFe 水滑石对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(11): 3538-3548. [SUN Na, LI Yang, HUANG Yang, et al. Adsorption performance of Sb(V) and As(V) by methionine modified MgFe layered double hydroxides[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(11): 3538-3548.]

## 甲硫氨酸改性 MgFe 水滑石对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附性能

孙娜<sup>1</sup>, 李杨<sup>1</sup>, 黄阳<sup>1,2,3,✉</sup>, 朱欣宇<sup>1</sup>, 王维清<sup>1,2,3</sup>

1. 西南科技大学环境与资源学院, 绵阳 621010; 2. 西南科技大学, 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010; 3. 四川省非金属矿粉体改性 with 高质化利用技术工程实验室, 绵阳 621010

**摘要** 采用共沉淀法制备了甲硫氨酸改性镁铁水滑石 (Met/LDHs) 的吸附材料。利用 X 射线衍射分析 (XRD)、傅里叶红外光谱分析 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 Met/LDHs 的形貌和结构进行了表征和基本特性分析, 采用静态批处理法考察了 Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附性能。经甲硫氨酸改性后的水滑石材料中羧酸根和甲硫基等功能基团增加, 对 Sb(V) 和 As(V) 的最大吸附量分别可达  $66.23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $67.20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 均高于未改性的水滑石。在 Sb(V) 和 As(V) 共存的二元体系中, Met/LDHs 会优先吸附 As(V), 这可能与 As(V) 的离子半径更小有关。第 1 次解吸实验后少量的 Sb(V) 和 As(V) 以牢固的化学吸附占据部分吸附位点, 导致后续循环使用中其去除率略有降低。Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 去除主要依靠层间阴离子交换、氢键作用以及内球表面络合反应等机制共同作用。

**关键词** 甲硫氨酸; 镁铁水滑石; 材料改性; 吸附; Sb(V) 和 As(V)

锑 (Sb) 和砷 (As) 及其化合物因其强生物毒性和潜在的致癌性而受到广泛关注和重视, 许多国家与组织已将他们列为优先控制污染物, 并对其在饮用水中的浓度进行了限定。世界卫生组织规定饮用水中锑、砷的最大质量浓度分别为  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[1]</sup>。此外, 由于锑和砷的地球化学行为和理化性质的相似性<sup>[2]</sup>, 加之目前许多地区对工业废水进行集中化处理<sup>[3]</sup>, 导致了废水水体中他们的共存。例如, 国内湖南锡矿山和广西大厂等矿山附近水体以及贵州省独山县某厂的冶炼废水中均同时检测到了较高浓度的 Sb(V) 和 As(V), 尤其是锡矿山周围水体中锑和砷的质量浓度可达  $10.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1.62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[4-6]</sup>。而当 Sb(V) 和 As(V) 共存时, 不仅会对生态环境造成更大的威胁, 对其处理也提出更高要求。由此, 选择一种合适的工艺处理复合重金属废水对实际废水治理具有重要实际意义。

在众多处理工艺中, 吸附法因操作简单、效率高、经济适用等优势被广泛采用。开发高性能吸附剂成为当前的研究热点。目前, 众多吸附剂被开发用于处理 Sb(V) 和 As(V) 废水, 包括铁氧 (氢氧) 化物、活性氧化铝、沸石、阴离子粘土矿物<sup>[7]</sup> 等。其中, 水滑石 (layered double hydroxides, LDHs) 作为一种新型环境功能材料, 因其比表面积大、阴离子交换容量大、热稳定性好等优点被

收稿日期: 2022-08-11; 录用日期: 2022-11-02

基金项目: 西南科技大学创新基金资助项目 (19ycx0043)

第一作者: 孙娜 (1997—), 女, 硕士研究生, sunna@mails.swust.edu.cn; ✉通信作者: 黄阳 (1986—), 男, 硕士, 副教授, swusthy@163.com

广泛应用于去除 Sb(V)、As(V) 等离子污染物<sup>[8]</sup>。李杨等<sup>[9]</sup>研究表明, MgAl LDHs 对 Sb(V) 的最大吸附量可达  $50.52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; ARDAU 等<sup>[10]</sup>研究表明, ZnAl LDHs 对 Sb(V) 的最大离子交换容量为  $30.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。郭亚祺等<sup>[11]</sup>研究表明, 煅烧水滑石在共存氟砷的水体中对砷的最大吸附量为  $51.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; VIOLANTE 等<sup>[12]</sup>通过共沉淀法制备的 LDHs 对  $\text{AsO}_4$  的吸附量为  $52.58 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。然而, LDHs 材料对 2 种污染物的去除效果仍然有限, 且鲜有关于二者共存体系的去除研究。

LDHs 具有高度可变的矿物结构, LDHs 板层结构类似水镁石  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的正八面体, 可以看作是  $\text{Mg}^{2+}$  离子通过类质同象作用部分地被  $\text{M}^{3+}$  离子取代。为了中和  $\text{M}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$  的正电荷, 需要更多的阴离子达到电荷平衡。因此, 其层间阴离子具有可交换性, 为含有功能基团的有机分子插入层间来改性 LDHs 增强其吸附性能提供了可行性<sup>[13-14]</sup>。氨基酸是蛋白质的基本组成单元, 通常以兼性离子的形式存在于水溶液中。在碱性环境中, 其可以电离成阴离子, 呈现出负电性, 通过与 LDHs 主层板间的静电吸引、氢键等作用插入 LDHs 层间<sup>[15]</sup>。使用氨基酸作为客体阴离子改性 LDHs 时, 其中所含的氮、氧等官能团均对 Sb(V)、As(V) 这类重金属离子有着较强的络合作用。此外, 氨基酸属于环境友好的生物大分子, 对环境没有任何危害。因此, 利用氨基酸改性来提升 LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 去除性能的潜力巨大<sup>[16]</sup>。在众多氨基酸中, 甲硫氨酸 (Methionine, Met) 作为功能基团丰富的代表已经被用于改性环境材料以提升污染物的去除性能。例如, 甲硫氨酸改性的蒙脱石和纤维素对  $\text{Pb}^{2+}$  和氨基黑 10B 的吸附量分别提高了 16.5% 和 400%<sup>[17-18]</sup>。基于此, 本研究选择甲硫氨酸作为模型分子, 采用共沉淀法合成了改性水滑石 (Met/LDHs), 通过 XRD、FTIR、XPS 等多种分析测试手段对合成产物的物相组成、表面官能团等进行了表征和分析; 采用静态批处理法考察了 Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附能力, 且探究了其对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附机制, 以期为废水去除含砷、砷治理技术提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂及仪器

主要试剂有六水合硝酸镁 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、焦锑酸钾 ( $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ )、砷酸钠 ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ )、氢氧化钠 (NaOH)、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) 和甲硫氨酸 ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ ), 以上试剂均为分析纯级别; 实验用水为去离子水, 电阻率为  $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 。主要仪器有 pH 计 (SevenMulti S40, 美国梅特勒-托利公司)、蠕动泵 (BT100L, 保定雷弗流体科技有限公司)、恒温摇床 (TS-2102C, 常州恩培仪器制造有限公司)。

### 1.2 吸附剂制备

首先将  $0.02 \text{ mol Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $0.01 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶解于 150 mL 去离子水中, 再与  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液同时通过蠕动泵滴入已含有 150 mL 去离子水的圆底烧瓶中, 并于室温下保持匀速地搅拌, 控制溶液 pH 在 9.5~10, 整个反应过程在  $\text{N}_2$  保护下进行, 再将所得悬浮液置于  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  晶化 12 h, 最后用去离子水和无水乙醇离心洗涤 5 次, 干燥后研磨得到 LDHs 样品。称取  $0.02 \text{ mol}$  甲硫氨酸搅拌溶解于 150 mL 的去离子水中, 用 NaOH 调节 pH 至 10 置于圆底烧瓶中, 其余步骤同上, 制得甲硫氨酸改性的 LDHs, 记为 Met/LDHs。

### 1.3 实验方法

采用静态批处理法开展吸附实验。典型步骤是称取  $0.01 \text{ g}$  吸附剂加入到 20 mL 装有一定浓度的 Sb(V) 或 As(V) 溶液的锥形瓶中, 再将其置入转速为  $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  的恒温摇床中进行反应, 待到指定时间后取出锥形瓶, 并用  $0.45 \text{ }\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤悬浮液, 所得清液用 ICP-AES 进行浓度测试。分别考察吸附时间、吸附质的初始浓度、初始 pH、共存体系以及解吸循环对吸附性能的影响。

1) 接触时间。在 Sb(V) 和 As(V) 初始质量浓度分别为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始  $\text{pH}=5.0\pm 0.1$  的条件下, 研究了 LDHs 和 Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附过程与接触时间的关系。

2) 吸附质的初始浓度。在溶液初始  $\text{pH}=5.0\pm 0.1$ , 接触时间为 12 h 的条件下, 研究 LDHs 和 Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附等温线。

3) 初始 pH。设定初始 pH 在 3~10, 初始质量浓度为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 接触时间为 12 h, 考察了 pH 对 Met/LDHs 吸附 Sb(V) 和 As(V) 效果的影响。

4) 共存体系。设定一种重金属离子的初始质量浓度为  $0\sim 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在其中投加  $0\sim 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  另一种重金属离子, 并在初始 pH 为  $5.0\pm 0.1$ , 接触时间为 12 h 的条件下考察了在 Sb(V) 和 As(V) 共存体系中 Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附性能。

5) 解析循环。在 Met/LDHs 分别对 Sb(V) 和 As(V) 吸附饱和后, 选用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 为解吸剂, 考察了 Met/LDHs 在吸附-解吸循环过程中对 Sb(V) 和 As(V) 的去除性能。

#### 1.4 表征方法

采用 X-射线衍射仪 (Ultima IV, 日本理学公司) 分析产物的物相组成及晶体结构; 使用傅里叶变换红外光谱仪 (Spectrum One, 美国铂金埃尔默公司) 测定吸附剂的官能团; 使用 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Escalab 250Xi, 美国赛默飞世尔公司) 测定样品表面的元素组成; 使用 Zeta 电位分析仪 (Zetasize Nano 250Xi, 英国马尔文公司) 测定样品表面电位; 使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (iCAP 6500, 美国赛默飞世尔公司) 测定吸附后 Sb(V) 和 As(V) 的质量浓度。

#### 1.5 数据处理方法

1) 实验中 Met/LDHs 分别对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附量和去除率分别根据式 (1) 和式 (2) 计算。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $q_e$  为平衡吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $C_0$  和  $C_e$  分别为 Sb(V) 和 As(V) 溶液的起始浓度和平衡浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  为溶液体积, mL;  $m$  为吸附剂质量, mg;  $R$  为表示去除率, %。

2) 为评估吸附系统的质量传递过程, 采用拟一级动力学 (式 (3)) 和拟二级动力学模型 (式 (4)) 拟合实验结果。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_t} \quad (4)$$

式中:  $q_e$  为平衡吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_t$  为  $t$  时刻吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  为拟一级动力学吸附速率常数,  $\text{h}^{-1}$ ;  $k_2$  为拟二级动力学吸附速率常数,  $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$ ;  $t$  为吸附时间, h。

3) 并对吸附数据应用 Langmuir 等温线模型 (式 (5)) 和 Freundlich 等温线模型 (式 (6)) 进行拟合。

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

式中:  $C_e$  为平衡浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $q_m$  为饱和吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  为 Langmuir 常数;  $n$ ,  $K_F$  为 Freundlich 常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

1) XRD 分析。样品 LDHs 和 Met/LDHs 的 XRD 图谱如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可知, 2 种材料的

全部衍射峰均能与水滑石相对应, 未见杂峰, 并且基线平稳, 说明实验制备得到了结晶度较好的纯相水滑石。与 LDHs 相比较而言, Met/LDHs 的 (003) 晶面的向低衍射角度的方向偏移 (图 1(b)), 表明其层间距发生变化。根据布拉格方程可以进一步地计算出甲硫氨酸分子改性后的水滑石 (003) 晶面对应的基底间距值 ( $d_{003}$ ) 由 0.776 nm 增大到 0.801 nm, 表明甲硫氨酸分子成功插入到 LDHs 层间, 并与 LDHs 主层板平行排列<sup>[16, 19]</sup>。

2) FTIR 和 XPS 分析。样品 LDHs 和 Met/LDHs 的 FTIR 光谱如图 2(a) 所示。可见, 未改性镁铁水滑石在  $3\,438\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,632\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰对应于—OH 的伸缩振动和弯曲振动;  $1\,384\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于  $\text{NO}_3^-$  的伸缩振动, 而在  $500\sim 1\,010\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰则来源于 LDHs 层板中 M—O、O—M—O 和 M—O—M 的晶格振动 (M 指的是 Mg 或者 Fe<sup>[20]</sup>)。合成过程中加入甲硫氨酸分子后, 样品在  $2\,920\text{ cm}^{-1}$  附近新增了对应—CH<sub>2</sub> 的伸缩振动, 在  $1\,500\text{ cm}^{-1}$  处新增了对应于—COO<sup>-</sup> 的伸缩振动峰。而且, —OH 对应吸收峰偏移至  $3\,432\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,624\text{ cm}^{-1}$ , 表明插入分子可能与水滑石发生氢键作用<sup>[21]</sup>。利用 XPS 技术对 Met/LDHs 进行了进一步分析如图 2(b) 所示。结果表明, Met/LDHs 光谱中位于  $163.29\text{ eV}$  峰与 C—S 相对应, 进一步表明材料中具有甲硫氨酸分子<sup>[22]</sup>。上述结果表明, 在合成中引入甲硫氨酸分子可以丰富镁铁水滑石的功能基团。

## 2.2 吸附动力学分析

接触时间对 LDHs 和 Met/LDHs 吸附 Sb(V) 和 As(V) 性能影响见图 3(a)~(b)。由图 3(a)~(b) 可见, 2 种材料对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附量随时间呈相同变化趋势, 即在前 2 h 的吸附速率较快, 之

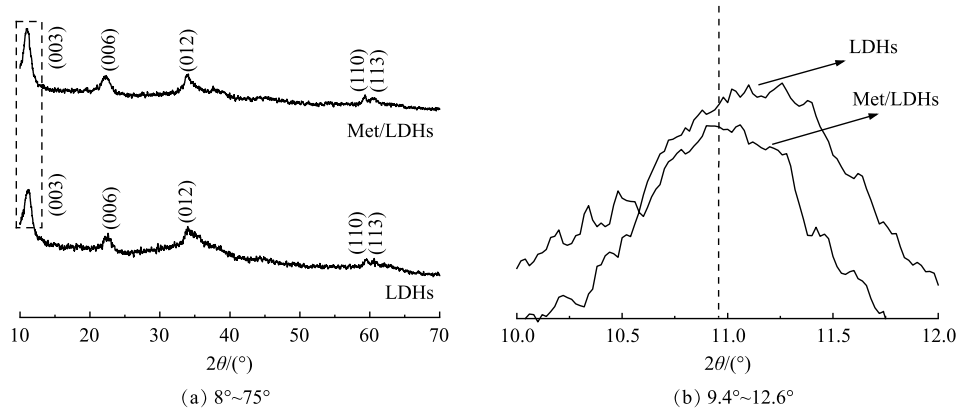


图 1 样品 LDHs 和 Met/LDHs 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of LDHs and Met/LDHs

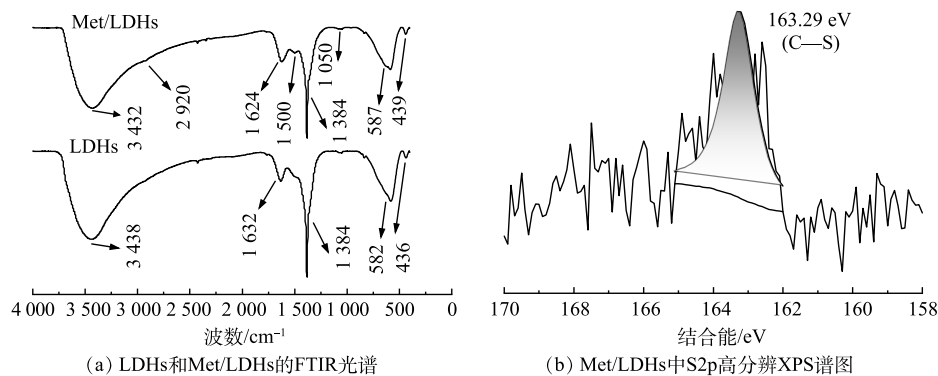


图 2 样品的 FTIR 和 XPS 光谱图

Fig. 2 FTIR and XPS spectra of samples

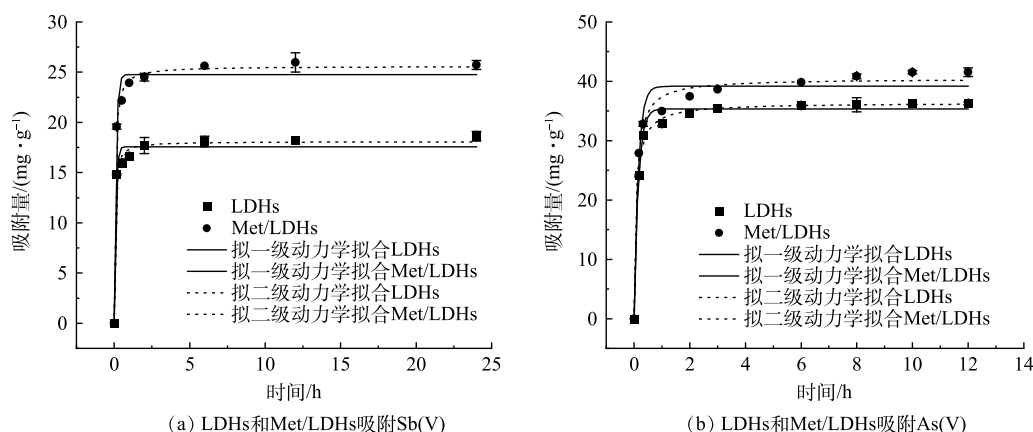


图3 接触时间对样品 LDHs 和 Met/LDHs 的影响及吸附动力学

Fig. 3 Effect of contact time on LDHs and Met/LDHs and adsorption kinetics

后则以较慢的速度进行, 约在 12 h 时达到吸附平衡。在吸附初始阶段, 快速的吸附速率可能是由于吸附剂表面存在大量的活性位点; 而随着 Sb(V) 和 As(V) 不断占据这些活性位点, 吸附质需进入吸附剂内部反应, 需要克服更大的空间位阻, 从而导致吸附速率的降低<sup>[1]</sup>。为了分析吸附机制, 进一步对实验结果进行了吸附动力学模拟, 结果见图 3 和表 1。结果表明, LDHs 和 Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附数据使用拟二级动力学模型模拟的相关系数更高, 这表明限制反应速率的主要步骤为化学吸附<sup>[23]</sup>。

### 2.3 吸附等温线分析

在不同起始浓度条件下的实验研究了 LDHs 和 Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附等温式, 并用 Langmuir 及 Freundlich 模型对实验数据进行了拟合, 结果如图 4 和表 2 所示。结果表明, LDHs 和 Met/LDHs 对 Sb(V) 的吸附数据用 Langmuir 等温线模型拟合相关系数更高, 表明改性前后的吸附剂对 Sb(V) 的吸附均为单分子层吸附; 而对 As(V) 的吸附行为更为适用 Freundlich 等温线模型描述, 表明他们对 As(V) 的去除可能是物理和化学吸附综合作用的结果。根据 Langmuir 等温线模型

表 1 吸附动力学参数

Table 1 Adsorption kinetic parameters

吸附剂	吸附质	拟一级动力学参数			拟二级动力学参数		
		$q_e$	$k_1$	$R^2$	$q_e$	$k_2$	$R^2$
LDHs	Sb(V)	17.58	10.65	0.978 5	18.09	1.26	0.993 6
Met/LDHs	Sb(V)	24.75	8.79	0.979 8	25.59	0.68	0.997 0
LDHs	As(V)	35.36	6.58	0.991 0	36.37	0.35	0.995 9
Met/LDHs	As(V)	39.17	6.63	0.967 9	40.46	0.30	0.989 5

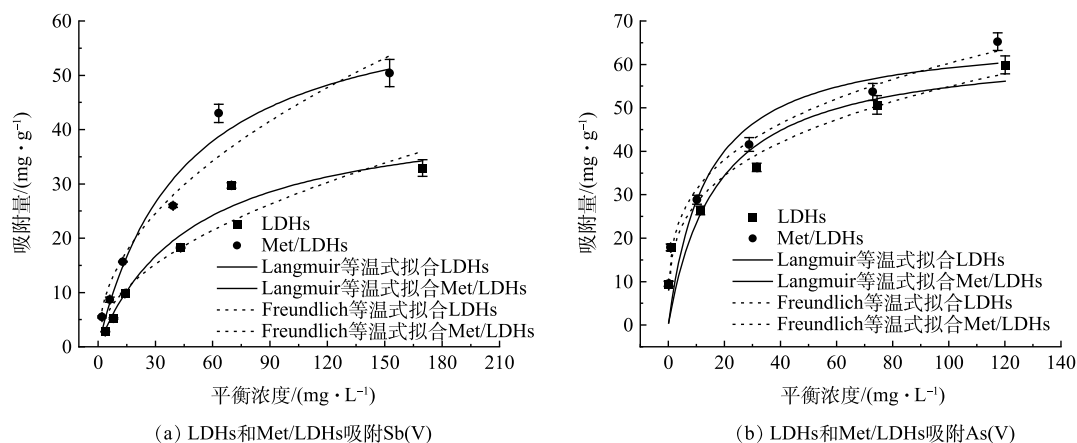


图4 吸附质的初始浓度对样品 LDHs 和 Met/LDHs 的影响吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of LDHs and Met/LDHs to adsorbent

的拟合结果, 甲硫氨酸改性后水滑石对 Sb(V) 和 As(V) 的最大吸附量分别由改性前的 44.32  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和 64.23  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  提升至 66.23  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和 67.20  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 说明 Met/LDHs 具有更强的对污染物的去除能力。对比其他类型材料的吸附量可以发现, Met/LDHs 对 Sb(V) 的最大吸附量高于针铁矿 (0.186  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和高岭石 (59  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 对 As(V) 的最大吸附量高于纳米磁铁矿 (13.2  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和人造沸石 (35.8  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[24-25]</sup>。

#### 2.4 初始 pH 对吸附行为的影响

污染体系初始 pH 与 Sb(V) 和 As(V) 形态及吸附剂表面电性密切相关, 因此重点研究了 pH 对 Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 吸附行为的影响。由图 5(a) 可知, 在初始 pH 为 3 时, Met/LDHs 对 Sb(V) 的吸附量最大, 这可能是由于吸附剂表面发生质子化, 产生大量正电荷, 对  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  有较强的静电吸引作用; 在 pH 为 4~10 范围内, 其吸附量略有降低, 可归因于溶液中  $\text{OH}^-$  与吸附质之间的竞争作用, 此外, 由于 Met/LDHs 具有良好的 pH 缓冲作用且 Sb(V) 的存在形态稳定<sup>[26]</sup>, 使得其吸附量在此区间保持稳定; 在 pH 为 3~7 时, 其对 As(V) 的吸附量变化与 Sb(V) 相似, 而当 pH>7 时, As(V) 主要以  $\text{HAsO}_4^{2-}$  的形式存在<sup>[27]</sup>, 与去质子化表面存在较强的静电排斥作用, 导致其吸附量显著降低。吸附剂表面的电性对污染物的去除有重要影响。Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 吸附前后的 Zeta 电位变化如图 5(b) 所示, 分析发现, 在 Met/LDHs 吸附 Sb(V) 和 As(V) 后, 等电点 ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) 从 9.4 分别降低至 4.38 和 4.05。有研究表明<sup>[27]</sup>, 当吸附质以内球表面络合的形式被吸附时, 与吸附剂表面的羟基结合成键, 才会导致  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  发生变化。据此推测 Met/LDHs 可能与 Sb(V)、As(V) 之间形成络合物。

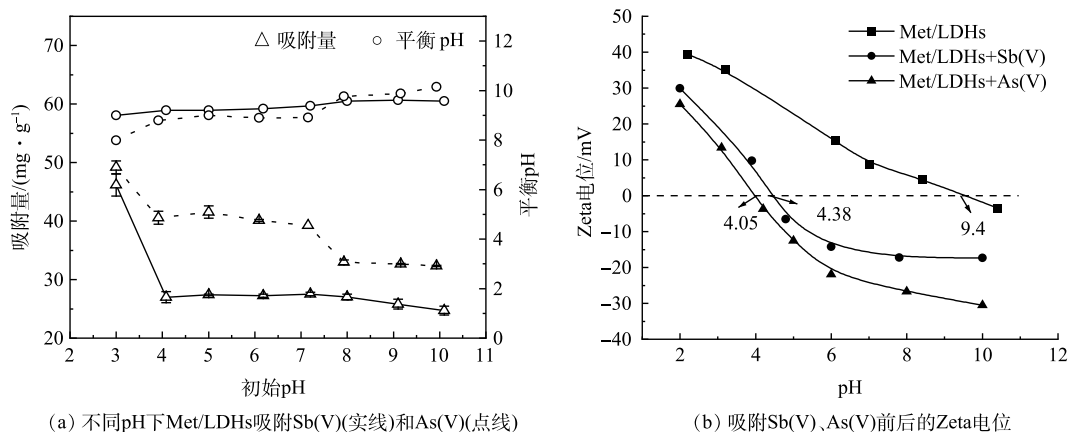


图 5 初始 pH 对 Met/LDHs 吸附 Sb(V)、As(V) 的影响及样品的 Zeta 电位

Fig. 5 Effect of initial pH on the adsorption of Sb(V) and As(V) by Met/LDHs and zeta potential of samples

#### 2.5 共存体系的吸附性能分析

鉴于在实际废水中已经发现 Sb(V) 和 As(V) 有共存情况, 故设计二者共存的模拟体系进行 Met/LDHs 吸附性能的研究, 结果如图 6(a)~(b) 和表 3 所示。由图 6(a)~(b) 可知, 在分别含有 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 As(V) 体系中, Met/LDHs 对 Sb(V) 的最大吸附量将分别降低至 46.11  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和 42.09  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 然而, 当溶液中共存一定浓度 Sb(V) 时, Met/LDHs 对 As(V) 的吸附效果保持稳定。说明 Met/LDHs 倾向于优先吸附 As(V)。这可能是由于 As(V) 的离子半径更小, 易与 Met/LDHs 发

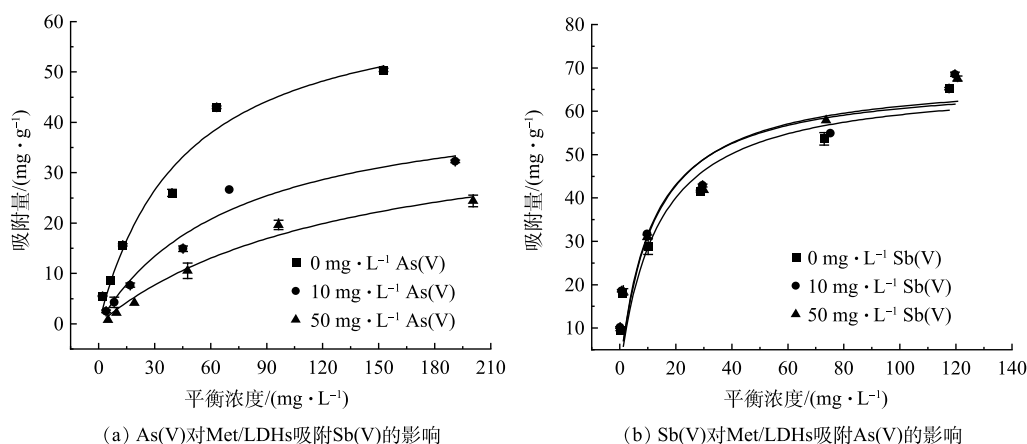


图6 共存体系中样品Met/LDHs对Sb(V)和As(V)的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of Sb(V) and As(V) by Met/LDHs in the coexisting system

生层间阴离子交换,这与吸附动力学中所得结论一致<sup>[28]</sup>。

## 2.6 解吸循环分析

为了进一步探究Met/LDHs吸附Sb(V)和As(V)的重复利用的性能,进行了5次解吸循环实验结果如图7所示。结果表明,在经过第2次循环后, Met/LDHs对Sb(V)、As(V)的去除率分别降低了41.4%、37.5%,并在后几次的吸附-解吸循环中,去除率保持稳定。这可能是由于经过Met/LDHs吸附后,部分Sb(V)和As(V)能够牢固地附着在吸附剂上,难以被解吸释放,随着吸附位点的减少,导致后续循环过程中去除率的降低。若Sb(V)和As(V)仅通过物理吸附或表面静电作用被Met/LDHs去除,则吸附质的选择性较小,容易被释放到溶液中<sup>[29]</sup>。由此,可以推断Met/LDHs与Sb(V)和As(V)之间存在一些化学作用<sup>[30]</sup>。

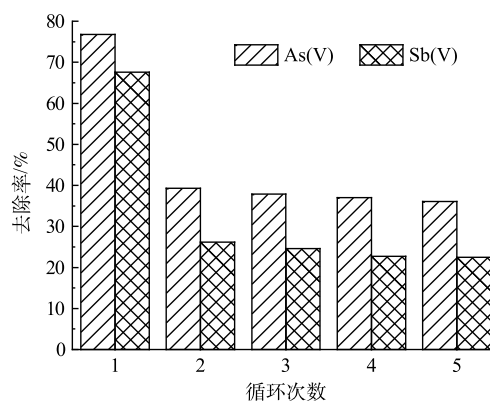
## 2.7 吸附机理

为了更深入分析Met/LDHs去除污染物的作用机理,本文首先对比了其吸附Sb(V)和As(V)前后的XRD图谱。如图8(a)所示, Met/LDHs吸附Sb(V)和As(V)后仍具备典型类水滑石特征峰,表明其结构并未受到破坏。然而,吸附Sb(V)和As(V)后Met/LDHs基底间距值 $d_{003}$ 由0.801 nm分别减小到0.777 nm和0.786 nm,表明这2种污染物可能与层间阴离子发生交换而被去除<sup>[31-32]</sup>。此外,由图8(b)可见, Met/LDHs吸附Sb(V)和As(V)后其中羟基对应伸缩振动峰由 $3432\text{ cm}^{-1}$ 减小到 $3417\text{ cm}^{-1}$ 和 $3406\text{ cm}^{-1}$ ,弯曲振动峰从 $1624\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $1632\text{ cm}^{-1}$ 和 $1632\text{ cm}^{-1}$ 。说明吸附剂中的羟基可能与

表3 共存体系中的Langmuir吸附等温线参数

Table 3 Langmuir adsorption isotherm parameters in the coexisting system

处理离子浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	掺入离子浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	Langmuir等温线参数		
		$q_m$	$K_L$	$R^2$
Sb(V)/(0~200)	As(V)/0	66.23	0.022	0.962 4
	As(V)/10	46.11	0.014	0.956 5
	As(V)/50	42.09	0.007	0.980 9
As(V)/(0~200)	Sb(V)/0	67.20	0.074	0.820 1
	Sb(V)/10	68.47	0.083	0.853 2
	Sb(V)/50	67.50	0.088	0.799 0

图7 样品Met/LDHs对Sb(V)和As(V)的吸附-解吸循环  
Fig. 7 Adsorption-desorption cycles of Sb(V) and As(V) by Met/LDHs

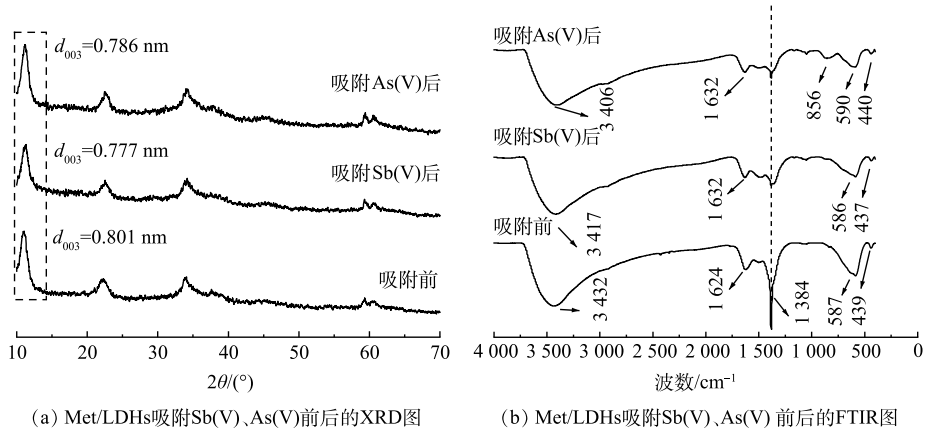


图 8 样品 Met/LDHs 吸附 Sb(V)、As(V) 前后 XRD 和 FTIR 表征的变化

Fig. 8 Changes of XRD and FTIR characteristics before and after Sb(V) and As(V) adsorption by Met/LDHs

Sb(V) 和 As(V) 之间存在氢键作用<sup>[33]</sup>。而且, 位于  $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$  处硝酸根的伸缩振动峰强度明显减弱<sup>[34-35]</sup>, 表明 Sb(V) 和 As(V) 与 Met/LDHs 层间的硝酸根之间发生了离子交换, 这与 XRD 分析结果相对应。另外, 在 Met/LDHs 吸附 As(V) 后,  $856\ \text{cm}^{-1}$  附近出现新的吸收峰, 其对应于 As—O<sup>[36]</sup>, 说明 As(V) 与 Met/LDHs 之间可能发生内球表面络合反应<sup>[37]</sup>。而在吸附 Sb(V) 后, FTIR 谱图中无法区分特定的 Sb—O 吸收峰, 这可能是由于 Met/LDHs 层板中的 M—O 晶格振动与 Sb—O 的振动峰重合而不易区别<sup>[38]</sup>。处于  $437\sim 587\ \text{cm}^{-1}$  内的振动峰未发生明显变化, 表明在 Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附过程中, 其主体层板没有改变。

Met/LDHs 吸附 Sb(V)、As(V) 前后的高分辨 C1s XPS 图谱如图 9(a)~(c) 所示。由图 9(a)~(c) 可

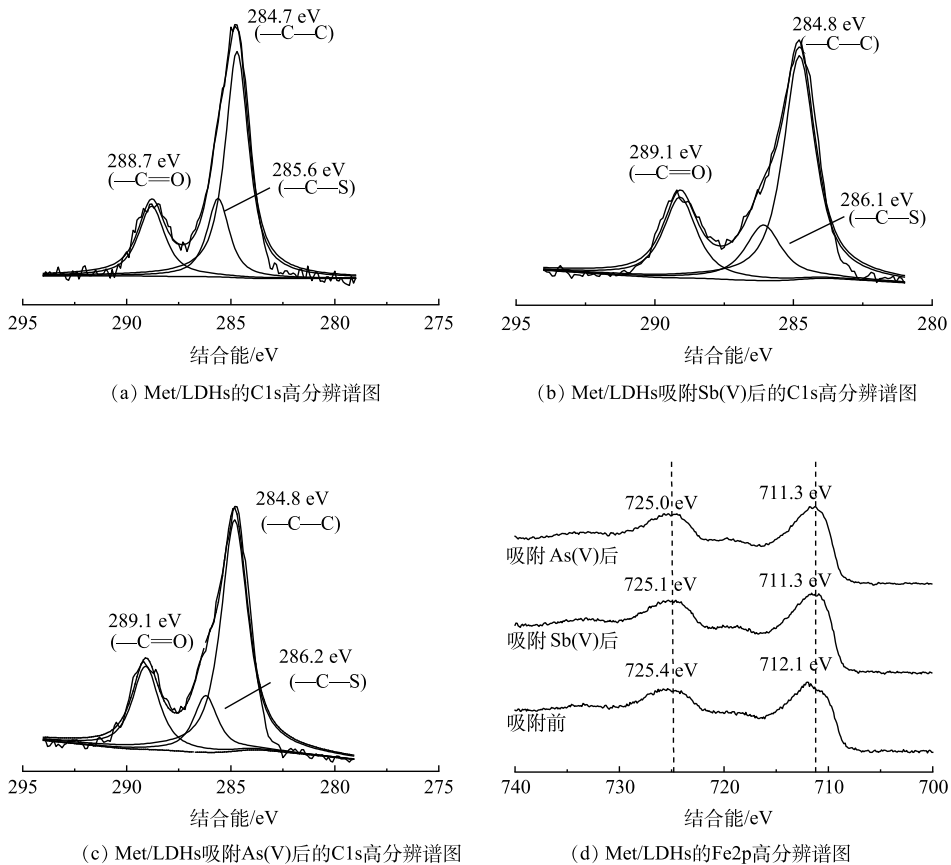


图 9 样品 Met/LDHs 吸附 Sb(V)、As(V) 前后的 XPS 图谱

Fig. 9 XPS spectra of Met/LDHs before and after adsorption of Sb(V) and As(V)



知, 位于 284.7 eV 处的—C—C 特征峰在吸附前后未发生位移。这说明吸附过程没有改变甲硫氨酸的主碳链的碳原子的化学状态; 在吸附 Sb(V)、As(V) 后, 结合能为 285.6 eV 对应的—C—S 特征峰偏移了 0.5 eV 和 0.6 eV, 说明—C—S 中碳原子周围电子密度改变。这可归因于 Sb(V) 和 As(V) 与—C—S 之间的氢键作用<sup>[22]</sup>。与此同时, —C=O 的结合能均增加了 0.4 eV, 表明其化学环境发生变化。这可能是由于—C=O 中氧原子上的电子转移到了 Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup> 或 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的羟基中形成氢键<sup>[39-40]</sup>。图 9(d) 为 Met/LDHs 吸附 Sb(V)、As(V) 前后 Fe2p 高分辨 XPS 图谱。如图 9(d) 所示, 在吸附 Sb(V)、As(V) 后, Fe2p 的特征峰均向更低电子结合能方向移动。结合 FTIR 分析结果推测, 这可能是因为 Sb(V) 或 As(V) 与 Met/LDHs 中的 Fe 原子发生了内球表面络合反应<sup>[26, 41]</sup>。综上所述, 推测 Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附主要包括层间阴离子交换、氢键作用以及内球表面络合反应。

### 3 结论

1) 本研究通过共沉淀法成功将甲硫氨酸插入水滑石层间, 得到具有羧基和甲巯基等基团的 Met/LDHs 吸附剂。

2) Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 的吸附动力学符合拟二级动力学模型, 对 Sb(V) 的吸附数据更加符合 Langmuir 模型, 对于 As(V) 的吸附数据更适合用 Freundlich 等温线模型。在 Sb(V) 和 As(V) 的二元体系中, Sb(V) 和 As(V) 之间存在竞争吸附去除, Met/LDHs 会优先吸附离子半径更小的 As(V)。

3) 第 1 次经 NaOH 解吸后的 Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 的去除率分别降低了 41.4% 和 37.5%, 但后续循环利用去除率稳定, 说明在第 1 次吸附后有一部分 Sb(V) 和 As(V) 通过化学作用牢固附着在 Met/LDHs 上。

4) Met/LDHs 对 Sb(V) 和 As(V) 去除主要依靠层间阴离子交换、氢键作用以及内球表面络合反应。由此可见, 甲硫氨酸改性镁铁水滑石可以提升对 Sb(V) 和 As(V) 去除率, 具有良好的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] LU H, ZHU Z, ZHANG H, et al. Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 276: 365-375.
- [2] JOHNSTON S G, BENNETT W W, DORIEAN N, et al. Antimony and arsenic speciation, redox-cycling and contrasting mobility in a mining-impacted river system[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 710: 136354.
- [3] CHEN Y Y, YU S H, JIANG H F, et al. Performance and mechanism of simultaneous removal of Cd(II) and Congo red from aqueous solution by hierarchical vaterite spherulites[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 444: 224-234.
- [4] 湖南锡矿山周边水体的环境特征[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(3): 655-661.
- [5] 李玲, 张国平, 刘虹, 等. 广西大厂多金属矿区河流中Sb和As的迁移及环境影响[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(6): 682-687.
- [6] 孔德冠. 锡矿区水土环境中锡污染及修复[D]. 广州: 广州大学, 2021.
- [7] 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.
- [8] 单然然. 功能化磁性LDH对水中重金属及染料去除作用研究[D]. 济南: 济南大学, 2016.
- [9] 李杨, 黄阳, 王维清. 镁铝水滑石对水中Sb(V)的吸附性能研究[J]. *非金属矿*, 2019, 42(3): 87-91.
- [10] ARDAU C, FRAU F, LATTANZI P. Antimony removal from aqueous solutions by the use of Zn-Al sulphate layered double hydroxide[J]. *Water, Air, Soil Pollution*, 2016, 227(9): 1-15.
- [11] 郭亚祺, 杨洋, 伍新花, 等. 煅烧的水滑石同时去除水体中砷和氟[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(6): 2485-2491.
- [12] VIOLANTE A, PUCCI M, COZZOLINO V, et al. Sorption/desorption of arsenate on/from Mg-Al layered double hydroxides: Influence of phosphate[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2009, 333(1): 63-70.
- [13] LAIPAN M, YU J, ZHU R, et al. Functionalized layered double hydroxides for innovative applications[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(3): 715-745.

- [14] WANG S, ZHU J, LI T, et al. Oxygen vacancy-mediated CuCoFe/tartrate-LDH catalyst directly activates oxygen to produce superoxide radicals: Transformation of active species and implication for nitrobenzene degradation[J]. *Environmental Science Technology*, 2022, 56(12): 7924-7934.
- [15] 张倩. 层状双金属氢氧化物除磷材料及氨基酸插层改性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [16] YAN D, WANG Y, LIU J, et al. Self-healing system adapted to different pH environments for active corrosion protection of magnesium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 824: 153918.
- [17] CHU Y, ZHU S, XIA M, et al. Methionine-montmorillonite composite: A novel material for efficient adsorption of lead ions[J]. 2020, 31(2): 708-717.
- [18] AHMAD R, ANSARI K. Novel in-situ fabrication of L-methionine functionalized bionanocomposite for adsorption of Amido Black 10B dye[J]. *Process Biochemistry*, 2022, 119: 48-57.
- [19] 闫大帅. 镁合金表面氨基酸插层水滑石环氧涂层自修复性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.
- [20] 袁琦. L型氨基酸插层水滑石的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- [21] 黄柱坚. 层状双氢氧化物(LDHs)复合材料的构建及光催化性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [22] SHEN L, JIANG X, CHEN Z, et al. Chemical reactive features of novel amino acids intercalated layered double hydroxides in As (III) and As (V) adsorption[J]. *Chemosphere*, 2017, 176: 57-66.
- [23] LAZARIDIS N K, ASOUHIDOU D D. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite[J]. *Water Research*, 2003, 37(12): 2875-2882.
- [24] XI J, HE M, LIN C. 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.
- [25] CHUTIA P, KATO S, KOJIMA T, et al. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(1): 440-447.
- [26] CAO Y, GUO Q, LIANG M, et al. Sb(III) and Sb(V) removal from water by a hydroxyl-intercalated, mechanochemically synthesized Mg-Fe-LDH[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 196: 105766.
- [27] 聂晓, 阎莉, 张建锋. 高指数晶面二氧化钛对砷、锑的共吸附去除[J]. *环境化学*, 2018, 37(2): 318-326.
- [28] OTTEN D E, SHAFFER P R, GEISSLER P L, et al. Elucidating the mechanism of selective ion adsorption to the liquid water surface[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(3): 701-705.
- [29] YAN L, GONCA S, ZHU G, et al. Layered double hydroxide nanostructures and nanocomposites for biomedical applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(37): 5583-5601.
- [30] BESSAIES H, IFTEKHAR S, DOSHI B, et al. Synthesis of novel adsorbent by intercalation of biopolymer in LDH for the removal of arsenic from synthetic and natural water[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 91: 246-261.
- [31] LV L, SUN P, GU Z, et al. Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides as anion-exchanger[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 1444-1449.
- [32] OLFS H-W, TORRES-DORANTE L, ECKELT R, et al. Comparison of different synthesis routes for Mg-Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties[J]. *Applied clay science*, 2009, 43(3/4): 459-464.
- [33] BASHIR S, ZHU J, FU Q, et al. Comparing the adsorption mechanism of Cd by rice straw pristine and KOH-modified biochar[J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2018, 25(12): 11875-83.
- [34] CAO D, ZENG H, YANG B, et al. Mn assisted electrochemical generation of two-dimensional Fe-Mn layered double hydroxides for efficient Sb (V) removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 336: 33-40.
- [35] GUO Y, ZHU Z, QIU Y, et al. Adsorption of arsenate on Cu/Mg/Fe/La layered double hydroxide from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239: 279-288.
- [36] KANG D, YU X, TONG S, et al. Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 731-740.
- [37] HUDCOVA B, VESELSKA V, FILIP J, et al. Sorption mechanisms of arsenate on Mg-Fe layered double hydroxides: A combination of adsorption modeling and solid state analysis[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 539-548.
- [38] LAN B, WANG Y, WANG X, et al. Aqueous arsenic (As) and antimony (Sb) removal by potassium ferrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 389-397.
- [39] WEN T, WU X, TAN X, et al. One-pot synthesis of water-swallowable Mg-Al layered double hydroxides and graphene oxide nanocomposites for efficient removal of As (V) from aqueous solutions[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(8): 3304-3311.
- [40] BESSAIES H, IFTEKHAR S, ASIF M B, et al. Characterization and physicochemical aspects of novel cellulose-based layered double hydroxide nanocomposite for removal of antimony and fluoride from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 102: 301-315.
- [41] WU X L, WANG L, CHEN C L, et al. Water-dispersible magnetite-graphene-LDH composites for efficient arsenate removal[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(43): 17353-17359.

(责任编辑: 曲娜)

## Adsorption performance of Sb(V) and As(V) by methionine modified MgFe layered double hydroxides

SUN Na<sup>1</sup>, LI Yang<sup>1</sup>, HUANG Yang<sup>1,2,3,\*</sup>, ZHU Xinyu<sup>1</sup>, WANG Weiqing<sup>1,2,3</sup>

1. School of Environment and Resource of Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Recycling, Ministry of Education, Mianyang 621010, China; 3. Sichuan Engineering Lab of Non-metallic Mineral Powder Modification and High-value Utilization, Mianyang 621010, China

\*Corresponding author, E-mail: swusthy@163.com

**Abstract** The adsorption materials of methionine modified MgFe layered double hydroxides (Met/LDHs) were prepared by the co-precipitation method. X-ray diffraction (XRD), Fourier infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the morphology and structure of Met/LDHs and analyze the basic characteristics. The adsorption properties of Met/LDHs on Sb(V) and As(V) were investigated by the static batch tests. The LDHs modified with methionine increased carboxylate, methylthiol, and other function groups, they had the maximum adsorption capacities of 66.23 mg·g<sup>-1</sup> and 67.20 mg·g<sup>-1</sup> to Sb(V) and As(V), respectively, which were higher than that of the unmodified LDHs. Met/LDHs could preferentially adsorb As(V) in the binary system with coexistence of arsenic and antimony, which may be related to the smaller ionic radius of As(V). After the first desorption experiment, the small amount of Sb(V) and As(V) occupied a part of the adsorption sites with firm chemisorption, resulting in a slight decrease of the removal rate in the subsequent cycle use. The removal of Sb(V) and As(V) by Met/LDHs mainly depended on the mechanism of anion exchange between layers, hydrogen bond interaction and complexation reaction on the surface of inner sphere.

**Keywords** methionine; MgFe-LDHs; material modification; adsorption; Sb(V) and As(V)