

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Zn(II)/ α -FeOOH 吸附体系的固体浓度效应

徐 丛 李 薇 潘 纲*

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

摘要: 采用宏观吸附-解吸实验系统地研究了 Zn(II)在针铁矿(α -FeOOH)表面吸附的固体浓度(C_p)效应, 并考察了温度对固体浓度效应的影响, 揭示了固体浓度效应产生的机理. 实验结果表明: Zn(II)/ α -FeOOH 的吸附等温线随固体浓度的增加明显下移, 表现出显著的固体浓度效应; 随着固体浓度的升高, 平衡浓度相近的实验点的解吸滞后角(θ)和热力学不可逆系数(TII)均明显升高, 说明体系的可逆性随固体浓度的增大而显著降低, 这一结果符合亚稳平衡吸附(MEA)理论对固体浓度效应产生机制的预测. 本研究还发现 Zn(II)/ α -FeOOH 体系在低温下的固体浓度效应比在高温下更为显著. 不同温度下的吸附-解吸实验表明, 该体系的吸附可逆性随温度的升高而明显增强(θ 和 TII 明显降低), 这再次证明了吸附可逆性对 C_p 效应的控制作用, 并从另一角度证实了 MEA 理论对固体浓度效应机制的解释. 实验测得 Zn(II)/ α -FeOOH 体系的吸附热力学参数 ΔH 、 ΔS 分别为 $34.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $195.71 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 表明 Zn(II)可在针铁矿表面发生吸热的化学吸附反应.

关键词: 温度; 固体浓度效应; 吸附可逆性; 吸附-解吸; Zn(II); 针铁矿
中图分类号: O642

Particle Concentration Effect on Zn(II) Adsorption at Water-Goethite Interfaces

XU Cong LI Wei PAN Gang*

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China)

Abstract: The adsorption and desorption behaviors of Zn(II) on water-goethite interfaces under various particle concentrations (C_p) and temperatures were studied using traditional batch experiments. The Zn(II)/ α -FeOOH adsorption system exhibited a significant particle concentration effect, in other words adsorption isotherms decreased as C_p increased. The adsorption also became less reversible because as the C_p increased which was demonstrated by the hysteresis angle (θ) and thermodynamic index of irreversibility (TII) as derived from adsorption and desorption isotherms. This agrees with the explanation of the particle concentration effect as postulated in metastable-equilibrium adsorption (MEA) theory. Furthermore, the particle concentration effect became more obvious at lower temperatures. Adsorption of Zn(II) on goethite surfaces was found to increase greatly with the increase of temperature and the adsorption became more reversible. These results further confirmed that the C_p effect is the result of changes in adsorption reversibility. The study also showed that the adsorption was a simultaneous (positive ΔS value of $195.71 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) and endothermic (positive ΔH value of $34.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) chemisorption process.

Key Words: Temperature; Particle concentration effect; Adsorption reversibility; Adsorption-desorption; Zn(II); Goethite

Received: April 13, 2009; Revised: May 31, 2009; Published on Web: June 19, 2009.

*Corresponding author. Email: gpan@rcees.ac.cn; Tel: +86-10-62849686.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20777090, 20621703).

国家自然科学基金(20777090, 20621703)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

吸附反应中的固体浓度效应,即吸附等温线或吸附平衡常数随固体浓度升高而降低的现象,是传统的吸附热力学所不能解释的,因此它成为环境与界面科学领域内的研究热点^[1-3].在排除了实验误差(如固液分离时胶体颗粒物的影响、竞争吸附等)后,固体浓度效应在有些体系中消失,在有些体系中依然存在,这就更增加了其疑难性^[4-6].Pan等^[7,8]提出的亚稳平衡吸附(MEA)理论揭示了固体浓度、吸附可逆性和吸附等温线三者的关系,较好地解释了这一现象的一般规律.MEA理论认为,反应终了时,吸附态分子一般不是以唯一的、能量最低的理想平衡态吸附于固体表面,而是以不同的微观结构和能量状态的亚稳平衡态结合在固体表面^[9,10],这样的亚稳平衡态(即实际可测的吸附“平衡态”)可受反应过程动力学(如吸附可逆性)的影响.当固体浓度影响吸附可逆性从而引起亚稳平衡终态的变化时,体系就会表现出固体浓度效应.为了证实MEA理论对固体浓度效应机理的预测,本文采用自然界广泛存在的Zn(II)/ α -FeOOH吸附体系,通过研究其在不同温度下的固体浓度效应,将温度对可逆性的影响和温度对固体浓度效应的影响结合,从一个新的角度论证固体浓度效应的产生机制,具有重要的理论价值.

另一方面,污染物的不可逆吸附问题(如解吸滞后、锁定效应等)近年来受到国际环境科学界的很多关注^[11,12],它直接影响着污染物的迁移转化、沉积物标准、环境评价、土壤修复评估等重大的环境问题.环境因素如pH^[13]、温度^[14]、固体浓度^[15-17]及表面特征^[15]、反应时间^[18]等都会影响金属离子在颗粒物表面的吸附可逆性.其中,温度是一个重要的环境变量,季节变化可以导致高达40℃的波动,湖泊、海洋等天然水体的水深变化同样会引起温度的很大差异;固体浓度的改变在自然悬浊液体系中也十分常见(如河口区).这些因素可以通过影响重金属在颗粒物表面的吸附-解吸过程而影响其在水体中的浓度、迁移和转化.Zn是土壤和水体环境中普遍存在的重金属^[19],由矿业、有机合成和造纸等工业排放的废水中含有大量锌化合物.在酸性条件下Zn对植物的生物毒性非常普遍^[20];同样地,针铁矿是天然沉积物和土壤中分布很广的表生矿物,其稳定的化学性质和高比表面积使得其表面的吸附-解吸作用对污染物的迁移有着重要的影响^[13,21].因此研究Zn(II)/ α -FeOOH吸附体系的固体浓度效应和温度效应对于解释和预测重金属污染物的环境行为有着重要的

实际意义.

1 实验部分

1.1 α -FeOOH的制备和表征

实验采用的试剂均为分析纯.按照文献方法^[22]通过碱性条件下Fe³⁺的水解得到针铁矿,将用去离子水洗涤后的针铁矿制成5.0 g·L⁻¹的悬浊液,放入冰箱中保存.对合成的 α -FeOOH进行XRD(日本理学D/MAX-RC)测试,将XRD特征峰的出峰位置(图1)以及峰强与标准谱图对照,可以确定所制备矿物为纯 α -FeOOH;采用扫描电子显微镜(SEM)检测了所制备的 α -FeOOH形貌(图2),可见 α -FeOOH为针状晶体;BET比表面法测定 α -FeOOH颗粒物的比表面积为68.17 m²·g⁻¹,激光粒度法测定其体积平均粒径为19.34 μ m.

1.2 吸附动力学和pH对吸附的影响

吸附动力学实验在500 mL锥形瓶中进行,配制一定量的固体悬浊液,待pH稳定后,在持续振荡下加入待吸附的金属离子溶液.在不同时刻吸取颗粒物悬浊液,快速过0.22 μ m滤膜后取滤液,用伏安极谱仪(Metrohm 797 VA Computrace)测定Zn(II)平衡浓度C_e,由Zn(II)初始浓度C₀与平衡浓度C_e之差计算吸附量q_t并对时间t作图得到吸附动力学曲线.

为在后续的吸附-解吸实验中选取合适的pH和离子强度,在不同的离子强度(0.01、0.1和1.0 mol·L⁻¹ NaNO₃介质)下,分别考察pH对Zn(II)在 α -FeOOH表面吸附的影响.

1.3 吸附-解吸等温线实验

参照Pan和Liss的方法^[8],根据pH曲线,选取

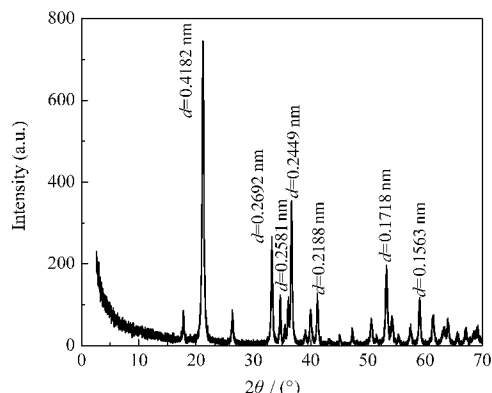
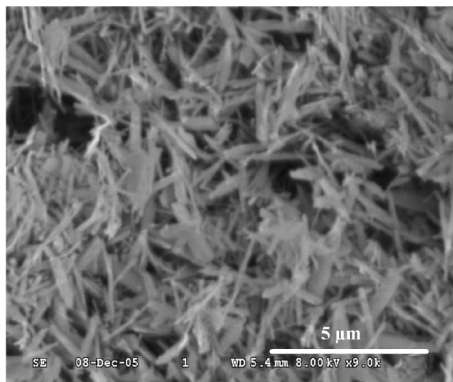


图1 合成的 α -FeOOH X射线衍射图谱
Fig.1 XRD pattern of the synthesized α -FeOOH
d: crystal plane distance

图2 合成的 α -FeOOH SEM 形貌Fig.2 SEM image of the synthesized α -FeOOH

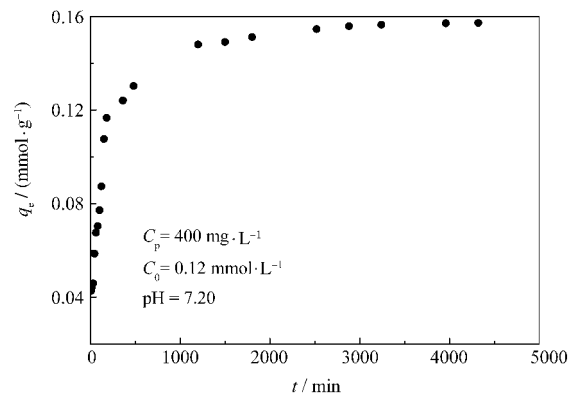
pH 7.20, 浓度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 为支持电解质, 测定不同温度和固体浓度条件下 Zn(II) 在 α -FeOOH 上的吸附和解吸等温线. 在 50 mL 聚丙烯塑料离心管中, 依次加入一定浓度 C_p 的固体颗粒物(α -FeOOH) 悬浊液、支持电解质 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液和待吸附的 Zn(II) 溶液, 反应体系总体积为 30 mL. 将离心管置于振荡箱中, 于设定温度下振荡 48 h, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 多次调节 pH 至 7.20 ± 0.02 . 然后离心 20 min ($5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 上清液用 $0.22 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤, 用伏安极谱仪测定滤液中 Zn(II) 的平衡浓度 C_e , 由初始浓度 C_0 与平衡浓度 C_e 之差计算吸附量 q_e 得到吸附等温线. 吸附等温线上的实验点有 3 个平行样, 从而作出数据的误差棒.

解吸实验操作如下: 将离心之后的吸附样品, 取出 20 mL 上清液用于平衡浓度 C_e 的测定, 向离心管中剩余的 10 mL 悬浊液中重新加入 20 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液定容至 30 mL, 充分振荡均匀, 用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液或 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液调节体系的 pH 值到 7.20 ± 0.02 (与吸附实验中一致), 在设定温度下恒温振荡 48 h. 每一点的解吸实验如上述操作重复 3 次, 从而得到解吸等温线.

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学和 pH 对吸附的影响

图 3 为 Zn(II) 在 α -FeOOH 表面吸附的动力学曲线, Zn(II) 在 α -FeOOH 表面吸附的变化趋势表现出: 吸附量随时间首先呈指数快速增长, 1800 min 后随表面覆盖度的增加和表面活性位的迅速减少而逐渐趋于平缓. 为确保体系的吸附反应充分以达平衡, 本实验所选取的平衡反应时间为 2880 min. 图 4 为三个离子强度条件下的 pH 吸附曲线, 呈典型的

图3 Zn(II)在 α -FeOOH 表面吸附的动力学曲线Fig.3 Adsorption kinetic curve of Zn(II)/ α -FeOOH

C_p : particle concentration of goethite, C_0 : adsorbate (Zn(II)) concentration

“S”型, pH 7.20 时吸附率约为 50%. 离子强度对 pH 曲线没有明显影响, 说明该吸附反应属于特定吸附, 形成的产物为内层络合物^[23,24]. 后续的吸附-解吸实验就在 pH 7.20、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 介质中进行.

2.2 Zn(II)/ α -FeOOH 体系的固体浓度效应

不同固体浓度下的吸附和解吸等温线均可以采用 Freundlich 吸附模型进行较好地拟合, 结果见表 1. 图 5a 所示的是反应温度 $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、不同的固体浓度 ($C_p=100, 400, 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 下 Zn(II) 在 α -FeOOH 上的吸附等温线和具有相近的平衡浓度实验点的解吸实验结果. 可以看出, 在反应温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 5a), 吸附等温线随着固体浓度的升高而明显下移, 即 Zn(II) 在 α -FeOOH 上的吸附存在着明显的固体浓度效应. 另一方面, 按照文献方法计算出两种表征吸附滞后的参数: 吸附等温线和解吸等温线之间的夹角“吸附滞后角”(θ)^[25]; 以及由 Sander 等^[26]提出的“热力学不可逆系数”(TII), 后者是根据实际解吸

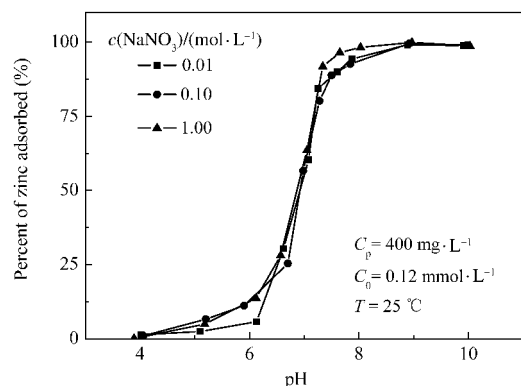
图4 不同离子强度下 pH 对 Zn(II)/ α -FeOOH 吸附的影响Fig.4 Effect of pH on Zn(II) adsorption on α -FeOOH under different ionic strength

表 1 Zn(II)/ α -FeOOH 的吸附-解吸等温线 Freundlich 型拟合参数及吸附滞后
Table 1 Results of Zn(II)/ α -FeOOH isotherms and indices of reversibility

$T/^\circ\text{C}$	$C_p/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Adsorption			Desorption			$\theta/^\circ$	TII	K_{F100}/K_{F800}^a
		$K_F/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	β	R^2	$K_F/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	β	R^2			
5	100	0.72	0.51	0.99						
5	400	0.54	0.59	0.98	0.12	0.06	0.93	40.8	0.93	2.67 ^b
5	800	0.27	0.49	0.96						
25	100	1.19	0.44	0.99	0.57	0.18	0.99	11.5	0.54	
25	400	0.95	0.50	0.96	0.41	0.18	0.93	23.5	0.61	1.53 ^c
25	800	0.78	0.50	0.98	0.24	0.08	0.88	42.1	0.82	
45	400	2.05	0.62	0.98	0.96	0.32	0.98	6.0	0.30	

a) K_{F100} and K_{F800} are the Freundlich constants fitted from adsorption isotherms under different solid concentrations of 100 and 800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. b) K_{F100}/K_{F800} at 5 $^\circ\text{C}$. c) K_{F100}/K_{F800} at 25 $^\circ\text{C}$

间的自由能差异建立的. 计算结果见表 1. 25 $^\circ\text{C}$ 时, 随着固体浓度从 $C_p=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐增加至 $C_p=800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, θ 由 11.5 $^\circ$ 逐渐增大至 42.1 $^\circ$, 而 TII 也相应地由 0.54 逐渐增大至 0.82. 这说明, 随着固体浓度的增加, 体系的吸附滞后逐渐增强. 以上两个结果表明, 吸附等温线随吸附不可逆性增强而降低, 说明产生固体浓度效应的确是由于固体浓度改变了吸附反应不可逆性, 证实了亚稳平衡吸附理论对固体浓度效应产生机理的预测.

为了进一步说明产生固体浓度效应与固体浓度对吸附可逆性的影响紧密相关, 本文还研究了在低温(5 $^\circ\text{C}$)下 Zn(II)/ α -FeOOH 吸附体系的固体浓度效应(见图 5b). 在 5 $^\circ\text{C}$ 时, 三个固体浓度下的吸附等温线经过拟合得到 Freundlich 常数 K_F 见表 1. K_F 是与平衡常数 K 成正比的特征参数, K 值愈大, 表示吸附进行的程度愈大, 即吸附量越大. 因此, 虽然 K_F 值本身并非最大吸附量, 但其大小可以作为吸附容量的指标. 本研究采用由吸附等温线拟合出的不同固体浓度下的 Freundlich 常数 K_F 之比(K_{F100}/K_{F800})比较

5 $^\circ\text{C}$ 和 25 $^\circ\text{C}$ 两个温度下的固体浓度效应, 可以看出, 5 $^\circ\text{C}$ 时的固体浓度效应要比 25 $^\circ\text{C}$ 时更为显著.

Pan 等^[7]推导出 Freundlich 型固体浓度效应等温式如下:

$$q_e = K_{sp} \times C_p^n \times C_e^b \quad (1)$$

其中, n 为 C_p 效应指数, K_{sp} 是比吸附系数, 在一定温度、pH、离子强度条件下是不受溶液浓度(C_e)和颗粒物浓度(C_p)影响的常数. 参照文献的计算方法^[7,8]对固体浓度效应进行了 MEA-Freundlich 型固体浓度效应吸附等温方程式的求算. 最终求得 5、25 $^\circ\text{C}$ 下的 MEA-Freundlich 型 C_p 效应吸附等温方程式分别为: $q_e = 0.30 \times C_p^{-0.57} \times C_e^{0.58}$ 和 $q_e = 0.70 \times C_p^{-0.28} \times C_e^{0.46}$ ($R^2=1.00$). 从 C_p 效应指数 n 同样可以判断 5 $^\circ\text{C}$ 时的固体浓度效应要比 25 $^\circ\text{C}$ 时更为显著(分别为 0.57 和 0.28). 温度对固体浓度效应显著程度的影响与固体浓度效应的产生机制是密切相关的, 因此本文还研究了 Zn(II)/ α -FeOOH 体系在不同温度下的吸附-解吸行为.

2.3 Zn(II)/ α -FeOOH 体系的温度效应和吸附热力学

过程在某一定态与相应的理想完全可逆解吸浓度

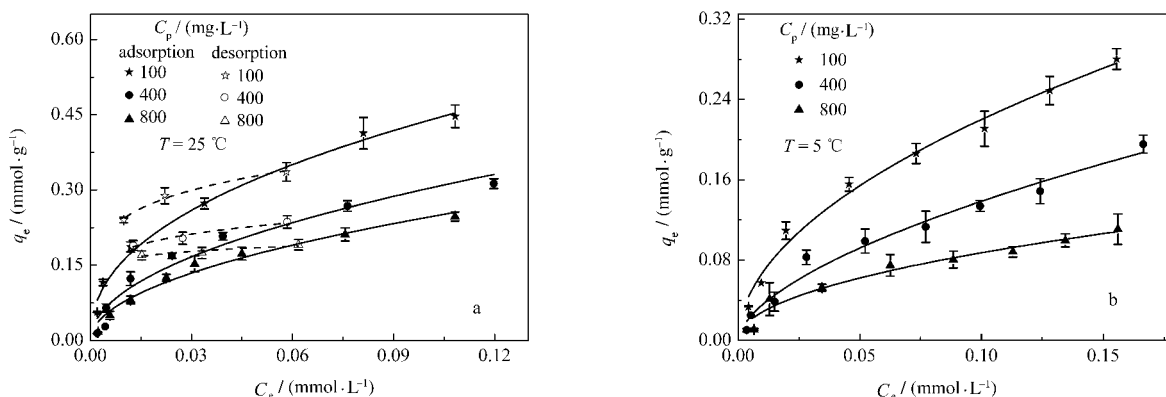


图 5 不同固体浓度下 Zn(II)在 α -FeOOH 上的吸附-解吸等温线

Fig.5 Zn(II)/ α -FeOOH adsorption and desorption isotherms under different solid concentrations

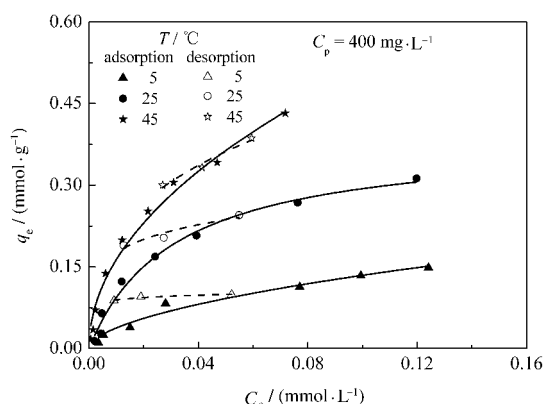


图6 不同温度下 Zn(II)/ α -FeOOH 吸附-解吸等温线
Fig.6 Adsorption-desorption isotherms of Zn(II) onto α -FeOOH at different temperatures

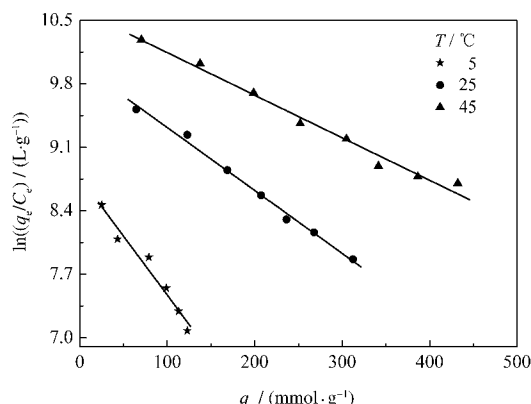


图7 不同温度下 Zn(II)/ α -FeOOH 的 $\ln(q_e/C_e)$ 对 q_e 图
Fig.7 Plots of $\ln(q_e/C_e)$ vs q_e for the Zn(II) adsorption onto α -FeOOH at different temperatures

$C_p=400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度分别为 5、25、45 $^{\circ}\text{C}$ 时的吸附-解吸等温线见图 6. 不同温度下的吸附等温线可用 Freundlich 型等温式进行较好地拟合(表 1). 由图 6 可以看出, Zn(II)在 α -FeOOH 表面的吸附具有明显的温度效应和吸附-解吸滞后现象. 随温度升高, 吸附等温线明显升高, K_F 由 $0.54 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐增大至 $2.05 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; 吸附-解吸滞后角 θ 由 40.8° 减小至 6.0° ; 热力学不可逆系数 TII 由 0.93 减小至 0.30. 这说明该体系的吸附反应为吸热过程, 温度升高有利于吸附反应的进行; 同时, 体系的吸附-解吸不可逆性随温度升高明显减弱. 这些结果与前人报道的温度对重金属在氧化物上吸附的影响^[27,29]是相似的.

针对不同温度下的吸附等温线, 参照 Khan 和 Singh 的方法^[29], 将 $\ln(q_e/C_e)$ 对 q_e 作图(见图 7), 线性拟合后的截距即为不同温度下的吸附热力学平衡常数 K ; 然后, 由 van't Hoff 方程(2)和(3)可以求得吸附反应的吉布斯自由能(ΔG)、熵变(ΔS)和焓变(ΔH)(结果见表 2).

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

结果表明, Zn(II)/ α -FeOOH 体系吸附反应的 ΔH 为 $34.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明发生的反应为化学吸附, 且是吸热反应, 与吸附等温线得出的结论一致. 三个温度下的 ΔG 均小于 0, 表明体系的吸附反应是自发的, 且

温度越高, 自发程度越大. $\Delta S > 0$, 表明吸附过程是熵驱动过程. 在固液吸附体系中, 同时存在溶质的吸附和溶剂的解吸. 溶质分子吸附在吸附剂上, 自由度减小, 是一个熵减小过程, 而溶剂分子的解吸是一个熵增大的过程. 吸附过程的熵变是两者的总和. 对于 Zn(II)在 α -FeOOH 表面的吸附, Zn(II)是以四配位的六面体形式结合在 α -FeOOH 表面^[30], 每个 Zn(II)的吸附会对应着多个 H^+ 或 OH^- 的释放^[31]. 由于 H^+ 或 OH^- 的释放引起的熵增加的速率大于熵减小的速率, 致使总和 $\Delta S > 0$. 因此, Zn(II)在 α -FeOOH 表面的吸附是一个熵增过程.

2.4 固体浓度效应的产生机理: 吸附可逆性的影响

结合 2.2 和 2.3 得到的结论, 我们可以从一个新角度理解固体浓度效应的产生机理. 首先, Zn(II)/ α -FeOOH 的吸附等温线随固体浓度 C_p 的增加而降低, 同时吸附可逆性随 C_p 的增加而减弱, 表明吸附等温线随着吸附可逆性的减弱而下降; C_p 效应的确是由于固体浓度改变了吸附可逆性而产生的.

另一方面, 随着温度的升高, 体系可逆性不断增强. C_p 效应则随温度升高而减弱, 这正是由于当吸附反应随温度的升高而变得更加可逆时, C_p 的变化便难以引起可逆性的改变. 这从反面说明只有当固体浓度变化影响吸附可逆性时, 才会产生固体浓度效应; 固体浓度对可逆性的影响越显著, 固体浓度效应也随之变得显著. 有研究表明, 高度可逆的吸附

表 2 不同反应温度下 Zn(II)/ α -FeOOH 的吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of Zn(II)/ α -FeOOH adsorption at different temperatures						
$T/^{\circ}\text{C}$	R^2	$\ln(K/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1}))$	$K/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
5	0.98	8.77 ± 0.11	6.42×10^3	-20.06 ± 0.25		
25	0.98	9.85 ± 0.05	1.89×10^4	-24.40 ± 0.12	34.07 ± 0.35	195.71 ± 1.27
45	0.99	10.62 ± 0.07	4.08×10^4	-28.07 ± 0.18		

体系中不存在固体浓度效应^[15],本研究采用的 Zn(II)/ α -FeOOH 体系虽然是典型的不可逆吸附体系,但升温时其固体浓度效应减弱的机理与高度可逆体系中不产生固体浓度效应的原因是相同的,即固体浓度难以(或不能)改变吸附可逆性.

3 结 论

Zn(II)在 α -FeOOH 上的吸附存在固体浓度效应,即吸附等温线随固体浓度的升高而降低,吸附可逆性随固体浓度的升高而减弱,这符合 MEA 理论对固体浓度效应产生机理的解释.

Zn(II)/ α -FeOOH 体系在低温下的固体浓度效应比在高温下更为显著. Zn(II)在 α -FeOOH 表面上的吸附可逆性随温度的升高而增强. 这从反面证明固体浓度效应的产生是由于固体浓度改变了吸附的可逆性.

实验还测得了 Zn(II)/ α -FeOOH 体系的吸附热力学数据, Zn(II)在针铁矿表面发生的是自发、吸热、熵增的化学吸附反应.

References

- 1 Wu, X. F.; Hu, Y. L.; Zhao, F.; Huang, Z. Z.; Lei, D. *J. Environ. Sci.*, **2006**, **18**(6): 1167
- 2 Meszaros, R.; Nagy, M.; Varga, I.; Laszlo, K. *Langmuir*, **1999**, **15**: 1307
- 3 Di Toro, D. M.; Mahony, J. D.; Kirchgraber, P. R.; O'Byrne, A. L.; Pasquale, L. R.; Piccirilli, D. C. *Environ. Sci. Technol.*, **1986**, **20**(1): 55
- 4 MacKinley, J. P.; Jenne, E. A. *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, **25**(12): 2082
- 5 Bowman, B. T.; Sans, W. W. *J. Environ. Qual.*, **1985**, **14**(2): 265
- 6 Turner, A.; Rawling, M. C. *Water Res.*, **2002**, **36**(8): 2011
- 7 Pan, G.; Liss, P. S. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, **201**: 71
- 8 Pan, G.; Liss, P. S. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, **201**: 77
- 9 Pan, G.; Qin, Y. W.; Li, X. L.; Hu, T. D.; Xie, Y. N. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **271**: 28
- 10 Li, X. L.; Pan, G.; Qin, Y. W.; Hu, T. D.; Wu, Z. Y.; Xie, Y. N. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **271**: 35
- 11 Shirvani, M.; Kalbasi, M.; Shariatmadari, H.; Nourbakhsh, F.; Najafi, B. *Chemosphere*, **2006**, **65**(11): 2178
- 12 Wang, G. H.; Kleinedam, S.; Grathwohl, P. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, **41**(4): 1186
- 13 Mustafa, G.; Kookana, R. S.; Singh, B. *Chemosphere*, **2004**, **57**: 1325
- 14 Michael, J. A.; Bruce, B. J.; John, D. W. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, **204**: 93
- 15 Pan, G.; Liss, P. S.; Krom, M. D. *Colloids Surf. A- Physicochem. Eng. Aspects*, **1999**, **151**: 127
- 16 Yang, Y. H.; Chen, H.; Pan, G. *Journal of Environmental Sciences-China*, **2007**, **19**(12): 1442
- 17 Chen, X.; Wu, W.; Shi, J.; Xu, X.; Wang, H.; Chen, Y. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2007**, **54**(1): 46
- 18 Glover II, L. J.; Eick, M. J.; Brady, P. V. *J. Soil Sci. Soc. Am.*, **2002**, **66**: 797
- 19 Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M. *Nature*, **1988**, **333**: 134
- 20 Nachtegaal, M.; Sparks, D. L. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **276**: 1323
- 21 Nowack, B.; Kari F. G.; Kruger H. G. *J. Water Air Soil Pollut.*, **2001**, **125**: 243
- 22 Schwertmann, U.; Cornell, R. M. *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. New York: VCH Publishers Inc.; Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft MBH. 1991: XIV, 137
- 23 Sposito G.. *The surface Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1984: 234
- 24 Parks, G. A. *Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: An introduction*. In: Hochella Jr., M. F.; White, A. F. Eds. *Mineral-water interface geochemistry: reviews in mineralogy*. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1990: 133–175
- 25 Di Toro, D. M.; Horzempa, L. *Environ. Sci. Technol.*, **1982**, **16**: 594
- 26 Sander, M.; Lu, Y. F.; Pignatello, J. J. *J. Environ. Quality*, **2005**, **34**(3): 1063
- 27 Li, W.; Pan, G.; Chen, H.; Zhang, M. Y.; He, G. Z.; Li, J.; Yang, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(6): 807 [李 薇, 潘 纲, 陈 灏, 张美一, 何广智, 李 晋, 杨玉环. *物理化学学报*, **2007**, **23**(6): 807]
- 28 Agrawal, A.; Sahu, K. K. *Journal of Hazardous Materials B*, **2006**, **137**: 915
- 29 Khan, A. A.; Singh, R. P. *Colloids Surf. A- Physicochem. Eng. Aspects*, **1987**, **24**: 33
- 30 Trivedi, P.; Axe, L.; Tyson, T. A. *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, **244**: 230
- 31 Zhu, M. Q.; Pan, G.; Liu, T.; Li, X. L.; Yang, Y. H.; Li, W.; Li, J.; Hu, T. D.; Wu, Z. Y.; Xie, Y. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(12): 1378 [朱孟强, 潘 纲, 刘 涛, 李贤良, 杨玉环, 李 薇, 李 晋, 胡天斗, 吴自玉, 谢亚宁. *物理化学学报*, **2005**, **21**(12): 1378]