

活性鋁去除地下水中砷和硒之研究

Removing Selenium and Arsenic from Groundwater

袁如馨*

一 前言

硒 (Se) 和砷 (As) 為水中常見的污染物。美國政府因此立法 (Safe Drinking water Act) 將砷和硒包括在10種給水系統的無機污染物中，而訂立了最高污染容許量 (maximum contaminant level , MCL)。砷和硒的MCL分別為 0.05 和 0.1 ppm (1)。砷對人體健康的影響，在文獻中早有記載。硒對人體的影響却尚無定論。一般而言，它是一種必須的元素，然而，濃度高時却對人體有害，硒中毒的例子，最早是在草食動物身上發現。嚴重時會損傷器官或導致死亡。對人體可能發生毒害的濃度，由於各家研究結果差異很大，因而至今還無法訂下標準。雖然如此，由於硒有致癌的可能性，因此，仍有必要去探討如何從給水系統中除去此種無機污染物。

砷和硒的污染多半發生在小型給水系統中，此乃因大型的給水系統多半具有石灰軟化 (lime softening) 的步驟。經過這一個軟化的過程，大部分的硒和砷都隨著沉澱物被帶走了。砷和硒的污染濃度大多在 0.1 $\mu\text{g}/\ell$ 以下。因此當急之務乃在尋找一個經濟、有效、又容易操作的去除水中微量砷和硒的方法。本實驗的目的就是在研究以活性鋁去除這兩種微量元素的可行性。主要的內容包括活性鋁對砷和硒的吸附量 (adsorption capacity) 和吸附速率在不同的 pH 和其他不同情況下的變化。mass loading rate (MLR) 和 empty bed contact time (EBCT) 對吸附的影響，使用後的活性鋁床再生後的吸附力，活性鋁的損失。

硒和砷的化學性質

硒在自然界中，大多數以 + 4 和 + 6 價存在。但其他的價數也可能存在，圖 1 為 + 4 和 + 6 價離子隨 pH 值變化的情形。圖 2 為不同價數的硒在各種 pH 和氧化還原電位上的分布情形。根據圖 1 和 2，地下水中的硒應是 + 4 和 + 6 價的混合。因亞硒酸根 (+ 4 價的含氧酸根) 比硒酸根 (+ 6 價的含氧酸根) 較難溶於水，因此，硒酸根可能是水中硒最主要的種類。硒酸根在高的 pH 值下穩定性和高溶解度使它成為水中最具危險性的種類。實際採樣分析的結果亦顯示硒酸根的確是水中最主要的種類。

砷以 + 3 和 + 5 價最為普遍。一般而言，+ 3 比 + 5 價的砷更具毒性(2)，圖 3 和圖 4 為不同 pH 及氧化還原電位下，各種價數的離子分布的情形，最近的一個報告(3)指出水中砷的含量均在 18 PPb 到 8 ppm 之間。在這些樣品中，發現亞砷酸根/砷酸根的比例為 0.007 到 3.4 之間，沒有有機砷的存在。

*袁如馨：國立中興大學環工系副教授

活性鋁的吸附

在水的存在下，氧化鋁的表面覆蓋著一片氫氧根，形成一種兩性 (amphoteric) 化合物的特性。在某種程度內，這種氧化鋁的粒子可被視為一種含氧酸或含氧碱的聚合物。因此，氫離子，氫氧根離子和其他陽離子、陰離子對氧化鋁的吸附可被視為一種類似複合反應而不像單純的離子和離子的反應 (4 , 5)。吸附劑氧化鋁表面氫離子的交換造成氧化鋁隨著 pH 而改變表面的電荷。在某一 pH 值時，氧化鋁表面所帶的淨電荷為零，此時的 pH 值稱為 pH_{zpc} 。當 PH 高過 pH_{zpc} 時，只有當未解離的酸將一個質子與氧化鋁表面的氫氧根結合成 H_2O 時，這 H_2O 可和解離的酸根交換，才可產生特定吸附 (Specific adsorption) (7 , 8)。陰離子的特定吸附可降低粒子表面的淨電荷。

在帶電的表面，吸附作用亦可藉靜電吸力達成。電雙層 (Electric double layer , EDL)，決定經由靜電作用產生的吸附的程度 (9)。

二 實驗步驟 分析方法

硒和砷是以 Perkin-Elmer Model 360 原子吸收光譜儀分析。為了達到分析微量的準確性，採用 MHS - 10 hydride generation system。當樣品中同時含有 + 4 和 + 6 價的硒時，+ 4 價的硒可以螢光吸收光譜的技術來分析，所用的儀器為 Turner Designs Model 10，螢光吸收光譜儀 (10)，+ 6 價的硒可由總量減去 + 4 價的硒而求得。

當有 + 3 和 + 5 價砷同時存在時，總量可以原子吸收光譜儀測得。砷 (+ 3) 和 (+ 5) 可用陰離子交換樹脂，Amberlite IAR - 458 分離，再分別測其濃度。硒 (+ 6) 還原成 (+ 4) 的硒乃採用 Standard Methods (11) 所提供的方法加以改進而來。

活性鋁的性質

所有的吸附實驗皆採用 ALCOA 出產的 F - 1 活性鋁，此產品含有 92 % 的 $r - Al_2O_3$ 。 28×48 mesh，表面積為 $218 m^2/g$ 。活性鋁首先以 0.01 M NaOH 沖洗，再以去離子水洗至其懸浮液的 PH 達穩定為止。然後放置在 $105^\circ C$ 烤箱內烘過夜，然後封瓶內以備使用，活性鋁表面的兩性化合物特性 (amphoteric characteristics) 及 pH_{zpc} 由酸鹼滴定法可決定 (12)。為達到滴定時 pH 的穩定性，活性鋁須先懸浮於去離子水中兩星期，滴定分別以 4 種不同離子強度 (ionic strength) 進行，實驗結果顯示 pH_{zpc} 在 7.9 左右。

杯瓶實驗

定量的活性鋁加入 wheaton 玻璃瓶中，加入去離子水，以 NaCl 溶液調整離子強度，調整 pH 值後，放置 24 小時，記錄下每一瓶的 pH 值，然後加入被吸附物。玻璃瓶以滾動式的攪拌器攪拌，在預先選擇好的時間內取下瓶子，量 pH 值和溶液中的被吸附物的濃度。

固定活性鋁吸附床

使用 0.9 cm 內徑的硼矽酸 (borosilicate) 玻璃管柱，附件和配管都是用 Teflon 材料。在作吸附實驗時管柱是採用向下流的方式。再生活性鋁時則採用向上流的方式。流速以 Masterflex pumps 來控制。

三 結果與討論

顆粒大小對吸附的影響

在所使用的 8×14 , 14×28 , 28×48 , 200 及 325 顆粒大小範圍內，以 325 mesh 的最初吸附速率為最高。然而，其餘的顆粒大小也都能在 24 小時之內達到 90% 的吸附。當達到平衡後，吸附量 (adsorption capacity) 通常與使用的活性鋁顆粒大小無關。在 4 種被吸附物中 [$\text{Se}(+4)$, $\text{Se}(+6)$, $\text{As}(+3)$, $\text{As}(+5)$]，只有 $\text{As}(+5)$ 會因顆粒較細而有比較明顯的較好的吸附。因此，在以下的實驗中，為了避免沖洗時的流失，皆採用較粗的 14×28 顆粒。

單一被吸附物的吸附 pH 的影響 (Single adsorbate system)

在本實驗中，活性鋁的濃度固定，而使用 4 到 5 種不同濃度的無機砷或硒。在將 pH 調至所需的程度後，將懸浮液放置 24 小時，然後加入被吸附物。圖 5 為典型的 As 吸附速率。兩種砷在最初的 24 小時內吸附得非常地迅速。接著是一段很長的較緩慢的時期，其他的學者也有類似的發現 (18)。pH 值對吸附速率的影響很大。pH 6.5 時， $\text{As}(+5)$ 在 4 小時內即可達 97% 的吸附，當 pH 上升到 9.5 時，要 4 天才能達到 65% 的吸附。圖 6 表示在達到平衡狀態後，pH 對不同濃度的 $\text{As}(+5)$ 吸附百分比的影響。在最高濃度 (29.3 mg/l) 的曲線上發現在 pH 5 左右有一最高點。當濃度降低時，這最高點就消失了，取代的是一個 pH-adsorption edge，這 pH-adsorption edge 在 pH 7 左右時，隨濃度的上升而逐漸向高 pH 值移動。砷 (+3, +5) 的平衡吸附量分別在圖 7 和 8。砷 (+3) 的吸附隨 pH 值上升而增加，pH 8 左右達到一最高點，然後逐漸減低。其他學者亦做過類似的實驗，其結果為 $\text{As}(+3)$ 的吸附在 pH 4 和 9 之間無明顯的變化，超過了 9 以後，就開始急速下降 (13)。另有 Frost 等人發現 (14) 發現由 pH 3 到 9 之間的吸附隨 pH 增加而增加，在 7 到 9 之間有一最高點，亞砷酸的 pK 值為 9.2。在中性至酸性的 pH 之間， H_2AsO_3^- 的比率很微小，但會隨著 pH 上升而增加。比率增加的程度正巧和吸附隨 pH 上升的程度平行。但當 pH 值超過活性鋁的 pH_{zpc} 時，由於表面已開始帶負電， $\text{As}(III)$ 的吸附大大地被抑制了。這個現象也提示了我們 $\text{As}(+3)$ 的吸附化學和物理的機制 (mechanism) 是同樣重要的， $\text{As}(+5)$ 的吸附量如圖 8 所示，在 pH 4 和 5 之間有一最高點，值得注意的是，較高濃度的吸附隨 pH 變化的情形和 H_2AsO_4^- 隨 pH 的變化有極大的關聯，這顯示 H_2AsO_4^- 可能是最主要的被吸附的種類。當被吸附物濃度降低時，由於活性鋁表面可吸附的位置超過被吸附物太多，因此看不出什麼明顯的變化，尤其是在 pH 小於 pH_{zpc} 時。

圖9為pH對硒酸和亞硒酸根吸附速率的影響，圖10為pH對平衡吸附的影響。Se(+4)和Se(+6)都是在低pH時吸附得較快，而高pH對Se(+6)吸附的抑制遠比對Se(+4)的來得大。pH 4.2時，Se(+6)的平衡可在2小時以內達到，但在pH 9.6時，却無明顯的吸附，圖11為pH對不同濃度的Se(+4)吸附量的影響。如果 HSeO_3^- 是被吸附的種類，則吸附的高峯應當是發生在2.75和8.5兩個pK值之間，然而當pH值小於7時，pH對吸附並無影響。這可能是因為活性鋁表面的正電荷彌補了 HSeO_3^- 濃度的減低。在 H_2SeO_3^- 為最主要的Se(+4)的種類時，仍有很高的吸附，由此可斷定靜電吸力絕不是Se(+4)吸附最主要的原因。以上結果顯示，被吸附物的濃度，pK值以及活性鋁的表面化學性質，都是決定吸附量非常重要的因素。在一個只有一種被吸附物的系統裏，pH-吸附邊緣受吸附劑/被吸附物的濃度比的影響，通常在一個很窄的pH範圍內，帶正電荷的金屬離子的吸附會隨pH的增高很快地由0增至100% (16-19)。含氧的陰離子也有相同的現象，只是隨著pH的上升而很急速地下降 (20,21)。如圖11所示，此系統內，成分的比例會影響吸附邊緣的位置。

等溫吸附 (Adsorption isotherm)

等溫吸附實驗是在71°C下進行。為了確保能達到平衡，砷的反應時間定為3天，而硒的反應時間為1天，使用的濃度由1到50mg/l。圖12為典型的等溫吸附結果。圖13為根據Langmuir方程式計算出來的最高吸附量。表1則為Langmuir常數的變化。這些結果都指出帶單一負電的離子為最主要的被吸附的種類。

競爭吸附 (Competitive adsorption)

由於活性氧化物的表面可能有不同吸附能量的吸附位置，當有兩種以上被吸附物存在時，即使是在很低的濃度時，仍有可能產生競爭的現象。當兩種離子競爭同一種吸附位置時，較易吸附的種類將會佔住高能量的位置而強迫較不易吸附的種類到低能量的位置，使其吸附邊緣移至較低pH值。另一方面，若是兩者分別結合在不同的位置，則一種陰離子的吸附不會影響另一種的吸附，頂多是對活性鋁表面帶電荷的影響。

為了有效地除去水中的砷和硒，水中其他離子的干擾必須盡量減小。硫酸根、碳酸根、矽酸根和鈣離子為水中存在很多的離子。因此本實驗即採用實際的濃度去探討這些離子可能的影響。

圖14指出當亞矽酸根濃度很大時，競爭非常強烈。以0.1 mg/l As(+5)的最初濃度來說，若無 SiO_3^{2-} 存在，pH 9時有90%的As(+5)被吸附，若有80mg/l的 SiO_3^{2-} 存在，則僅有40%的As(+5)被吸附。矽酸根對As(+3)的吸附也有相同的現象。圖15則顯示硫酸根對As(+5)的吸附，無太大影響。硫酸根對Se(+6)的抑制在圖16中可以很明顯地看出，特別是在高pH時，當有硫酸根存在時，Se(+6)的吸附邊緣很明顯地移至較低的pH，表示兩者同時競爭相同的吸附位置。

鈣離子對硒和砷的典型影響在圖17裏，吸附邊緣的上升表示鈣離子有提高吸附的現象。這

三種離子對硒和砷吸附的影響結論在圖 18 到 20。在這三種共同離子中，最嚴重的影響來自硫酸根對硒酸根的抑制，鈣離子的影響最小。

固定活性鋁床的吸附

本實驗最主要的目的是決定 Empty Bed Contact Time (EBCT) 和 Mass Loading Rate (MLR) 對活性鋁床所能使用的時間的影響。EBCT 和 MLR 的影響是互相有關聯的。圖 21 為各種 MLR 對 $\text{Se}(+4)$ 吸附的影響。pH 固定在 7 左右，EBCT 則介於 1.09 到 1.27 分鐘之間。進流水 (influent) 為 $10 \text{ mg}/\ell$ 時管柱立即就 breakthrough 了，然而若使用 $0.1 \text{ mg}/\ell$ $\text{Se}(+4)$ ，則要處理了 20,000 bed volume 的水才發生 Break through，事實上，在此一濃度下，根本達不到完全消耗 (exhaustion)。圖 22 為 EBCT 對 $\text{Se}(+4)$ 吸附的影響。結果顯示 3 分鐘的 EBCT 可以達到很好的效果。表 4 的結論裏，由管柱實驗所得的吸附量比由等溫實驗得到的要來得高，這可能是由於等溫實驗時，平衡的達成是假設在 24 小時。而管柱實驗中被吸附物可能是在長時間內逐漸進入顆粒內部的吸附位置所致，改變 MLR 從 1.12 到 $1.7 \text{ mg}/\ell \cdot \text{day}$ 似乎對吸附量或能處理的水的總量沒什麼影響。因此，在設計處理低濃度硒的地下水時，MLR 可能不是一個很重要的因子，與等溫吸附實驗一樣， $\text{Se}(+6)$ 的管柱實驗亦發現 pH 是一個最重要的因素，為了達到可接受的程度，pH 必須維持在 4 以下。圖 23 明顯地看出 pH 對 breakthrough 的影響至鉅。表 5 為 $\text{Se}(+6)$ 管柱實驗的結果。大體而言，只需 pH 和硫酸根控制得宜，EBCT 2 min 應可達到很好的效果。

典型的 $\text{As}(+3)$ 和 $\text{As}(+5)$ 管柱實驗顯示 EBCT 5 min 及被吸物初濃度 $0.1 \text{ mg}/\ell$ 可達到很好的結果。

由於等溫實驗結果顯示 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 對 $\text{Se}(+4)$ 分別有顯著的抑制作用，因此特則選取這兩種離子作管柱實驗。結果顯示若進流水中含有 $100 \text{ mg}/\ell$ 的 HCO_3^- ，當出流水達到 MCL 時，活性鋁的吸附量僅為 $0.269 \text{ mg}/\ell$ ，與無 HCO_3^- 存在時的 $2.5 \text{ mg}/\ell$ 相較差別很大。若以無 HCO_3^- 的進流水處理了 15,000 bed volume 後，再加入 $100 \text{ mg}/\ell$ 的 HCO_3^- ，出流水中的 $\text{Se}(+4)$ 的濃度馬上由 $0.08 \text{ mg}/\ell$ 上升到 $0.4 \text{ mg}/\ell$ 。此結果顯示已被吸附的 $\text{Se}(+4)$ 被 HCO_3^- 取代了。硫酸根的影響和等溫實驗的結果相似。

活性鋁的再生

使用過的活性鋁可以 NaOH 的稀溶液再生。當使用 1% NaOH 時，有大量的活性鋁流失了 (約 10%)。以 0.25% NaOH 時損失可減至 3~5%，而沒有明顯的吸附密度的損失，如表 6 所示，在第 2 次和第 3 次再生後，每單位重量的活性鋁所能卸除的 $\text{Se}(+4)$ ，還遠比前兩次為多。這是因為第 2 和第 3 次再生後除用水沖洗外又以稀酸液沖洗一遍。以稀酸液沖洗不僅不會造成活性鋁的損失，反而使得使用的時間加長了 5 倍。

四 結論

硒和砷的吸附受 pH 的影響很大，若系統中僅有被吸附物，在 $\text{pH} < \text{pH}_{zpc}$ 時， $\text{Se}(+6)$ 的吸附隨 pH 的降低而上升。 $\text{pH} > \text{pH}_{zpc}$ 時， $\text{Se}(+6)$ 的吸附幾乎為零，很明顯地是由於活性鋁表面帶的電荷的關係。在實驗所使用的 6×10^{-6} 到 1.3×10^{-4} M 濃度範圍內，當 $\text{pH} < \text{pH}_{zpc}$ 時， $\text{Se}(+4)$ 幾乎完全被吸附了。在 $\text{pH} > \text{pH}_{zpc}$ ， $\text{Se}(+6)$ 和 $\text{Se}(+4)$ 都至少有一些吸附。 $\text{As}(+5)$ 和 $\text{Se}(+6)$ 的吸附很相似，只有 pH-吸附邊緣的位置不同。 $\text{As}(+3)$ 的吸附最高點在 pH 9 左右。所有的離子吸附的百分比都和濃度成反比而吸附量和濃度成正比。值得注意的是，PH-吸附邊緣可由調整吸附劑/被吸附劑的比例來控制。

競爭吸附實驗的結果指出活性氧化物的表面可能含有不同種類的吸附位置，其吸附能量也不同，硫酸根和硒酸根之間有明顯的競爭。僅 1×10^{-4} M 的硫酸根就可產生很大的抑制作用。碳酸根對亞硒酸根有較明顯的抑制， 1.6×10^{-3} M 的碳酸根可抑制 $\text{Se}(+4)$ 達 90%。

固定活性鋁床的實驗指出，藉著適當地控制 EBCT 和 MLR，可以有效地去除水中的硒和砷。為了成功地去除 $\text{Se}(+6)$ ，pH 必須調整到 4 以下。很明顯地 HSeO_3^- 比 SeO_4^{2-} 更易被吸附。砷(+5) 在 pH 4 到 7 之間都可達到很好的吸附。砷(+5) 比砷(+3) 易被吸附。因此，在處理上，可能需先將 $\text{As}(+3)$ 氧化成 $\text{As}(+5)$ 。氯可達到此目的 (28)。在適當的情況下，以 EBCT 3 min 可以處理含砷或硒的水達很長一段時間。天然水 P 某些共同離子的存在，如硫酸根、碳酸根和矽酸根，可能會減損此方法的成功率。

使用 0.25 % NaOH 稀溶液可以有效地再生使用過的活性鋁，再以 0.25 N HCl 的稀溶液簡短地沖洗可以促進再生過的活性鋁床的吸附效果。以此種方法，即使連續地使用也不會減損其吸附量，每次再生，活性鋁的總量僅損失 4 %。

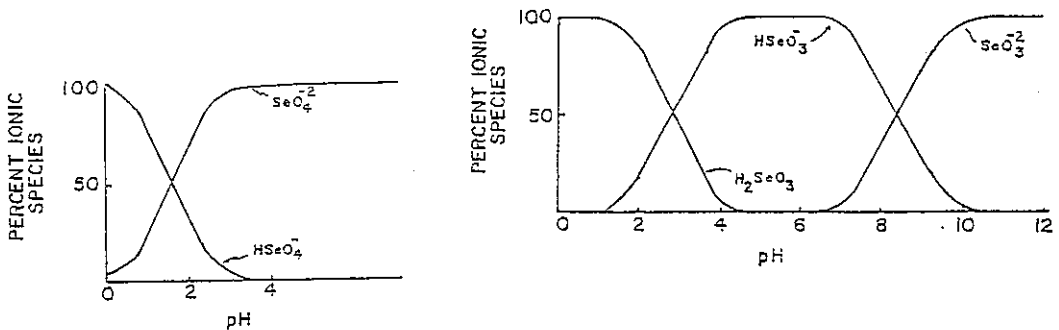


Figure 1. Chemical Speciation of Selenium

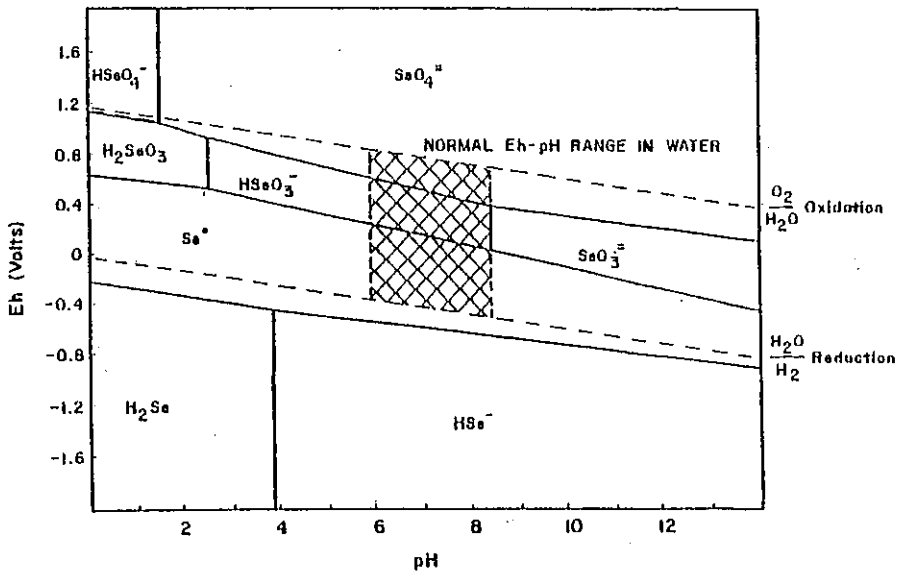


Figure 2. Eh-pH Relationship for Selenium

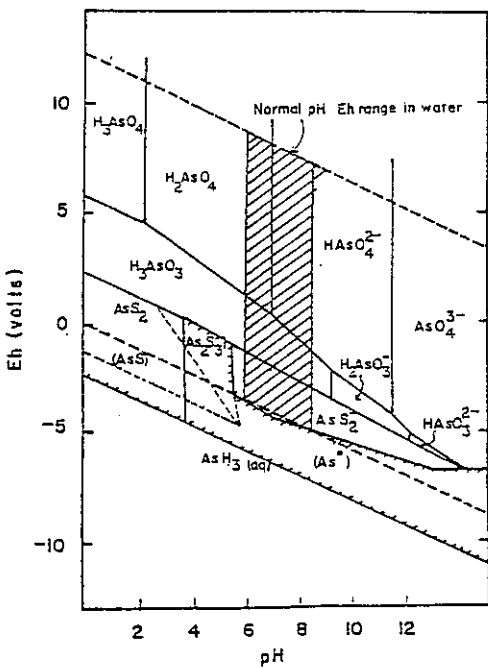


Figure 4. Eh-pH Diagram for Arsenic

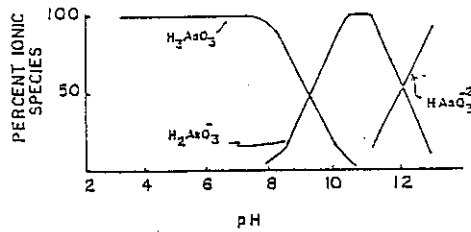
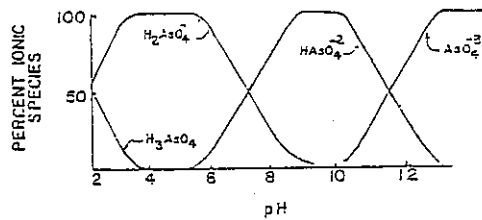


Figure 3. Chemical Speciation of Arsenic

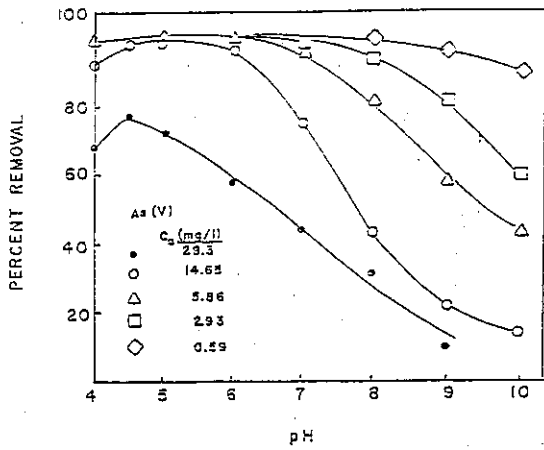


Figure 6. Fractional Adsorption of Arsenate as a Function of pH

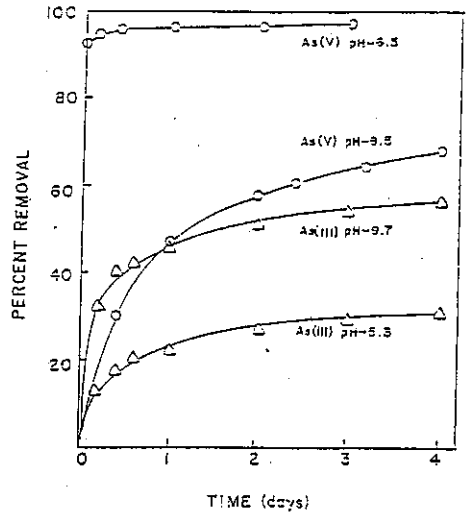


Figure 5. Effect of pH on Kinetics of Arsenic Adsorption.

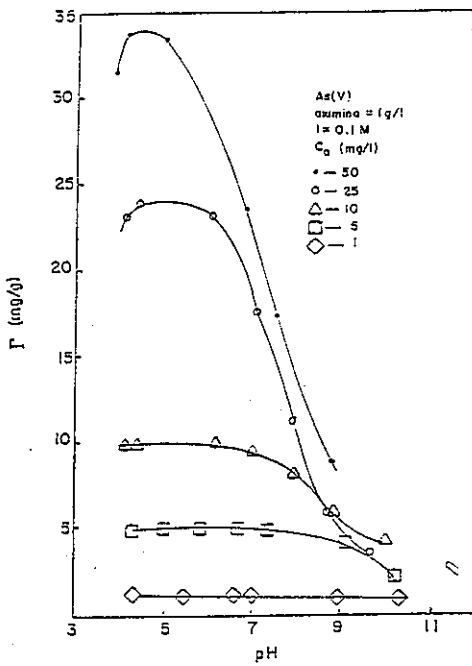


Figure 8. Effect of pH on Adsorption Density of Arsenate

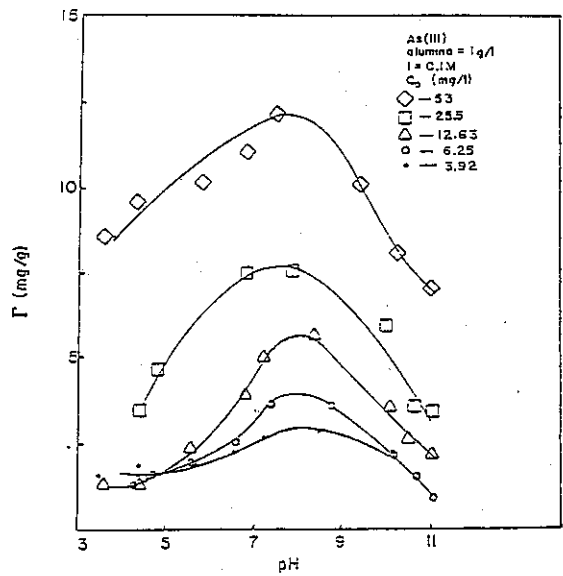


Figure 7. Effect of pH on Adsorption Density of Arsenite

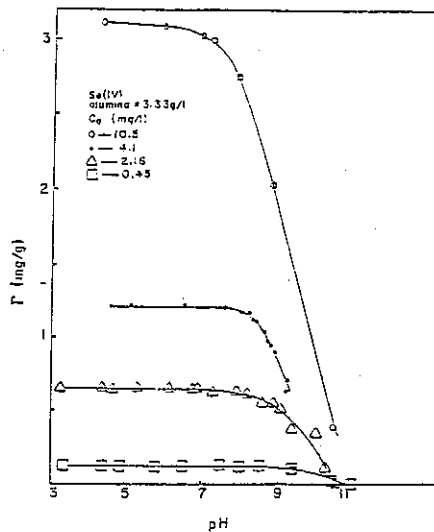
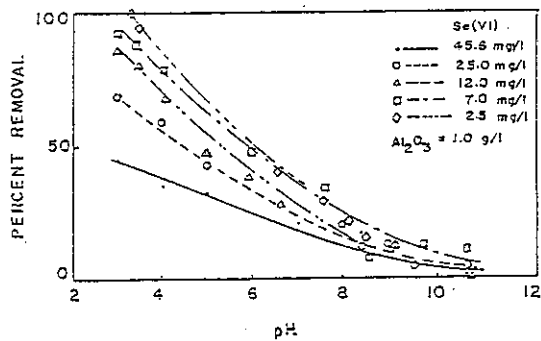
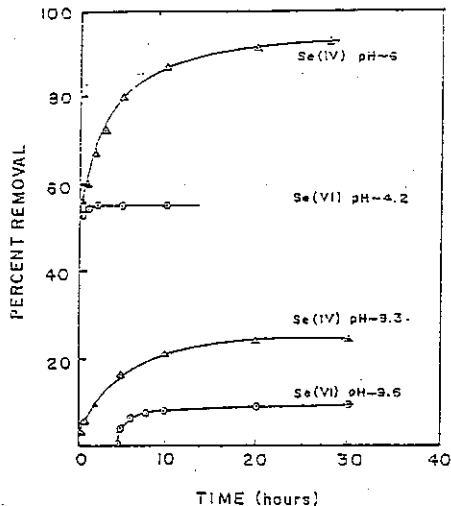
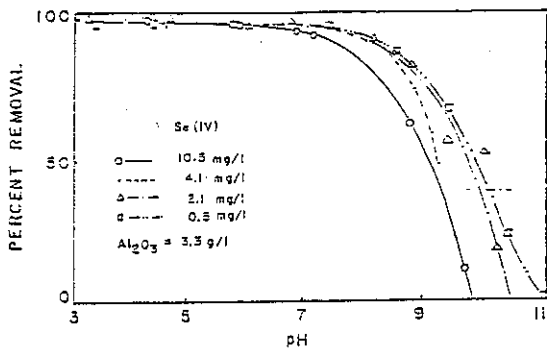


Figure 10. Fractional Adsorption of Selenium as a Function of pH

Figure 11. Effect of pH on Adsorption Density of Selenite

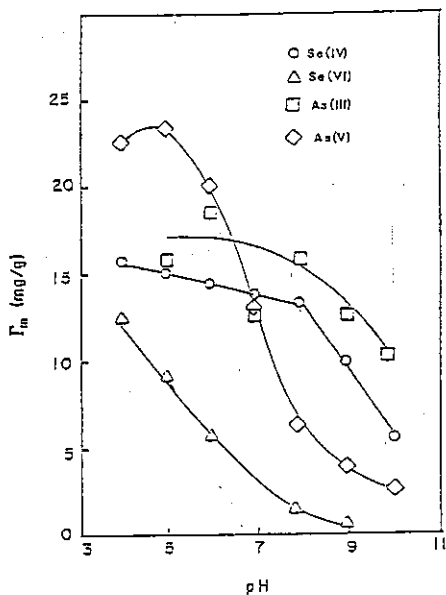


Figure 13. Maximum Adsorption Densities for Arsenic and Selenium

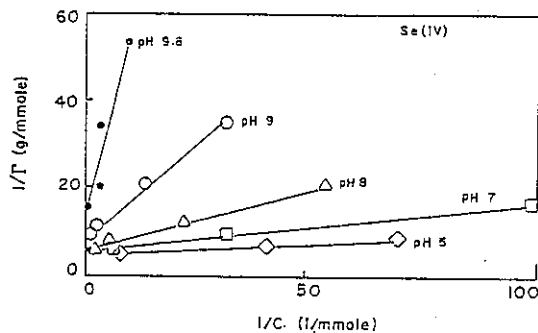


Figure 12. Langmuir Isotherms for Selenite Adsorption

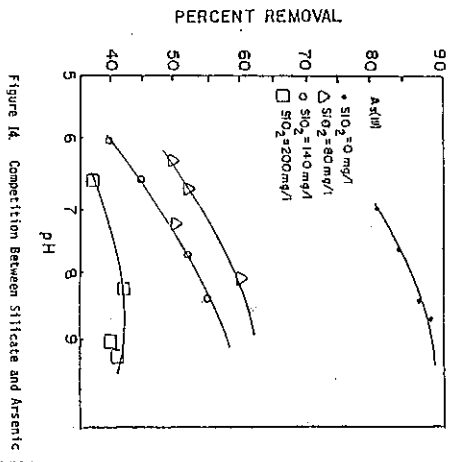


Figure 14. Competition Between Silicate and Arsenic

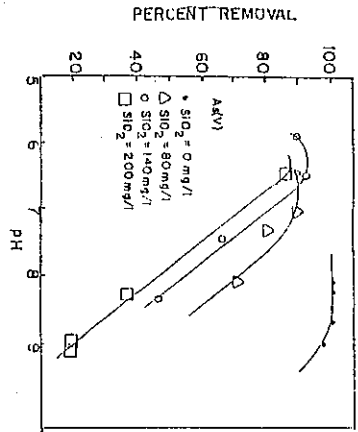


Figure 15. Competition Between Sulfate and Arsenate

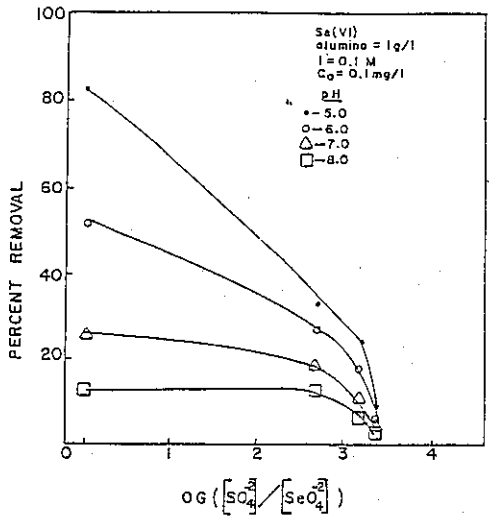


Figure 16. Fractional Adsorption of Selenite at Different Sulfate Concentrations

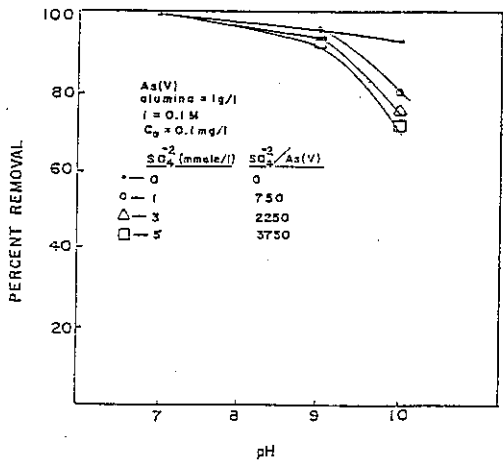


Figure 17. Effect of Calcium on Arsenic Adsorption

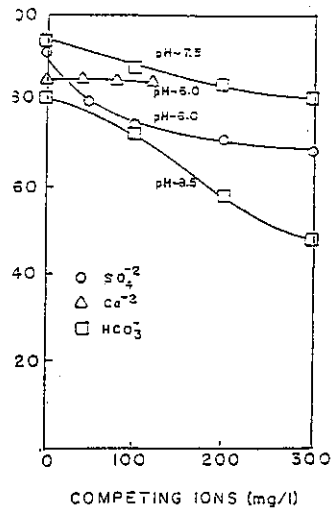
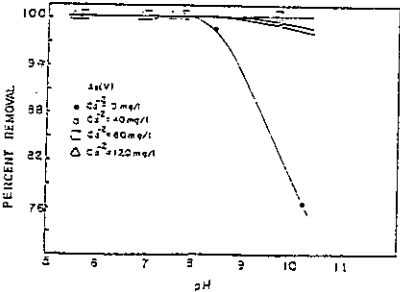
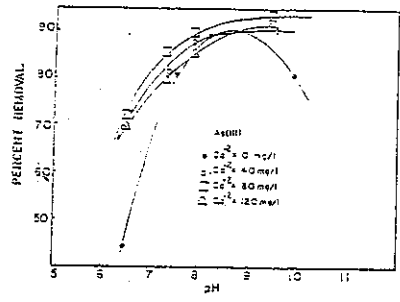


Figure 18. Effect of Competing Ions on Selenite Adsorption



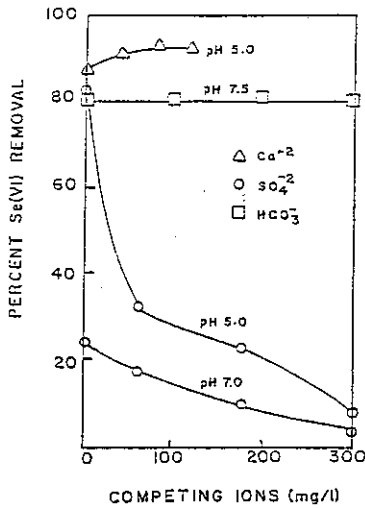


Figure 19. Effect of Competing Ions on Selenate Adsorption

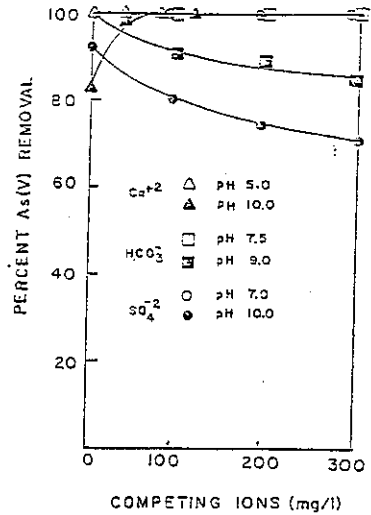


Figure 20. Effect of Competing Ions on Arsenate Adsorption

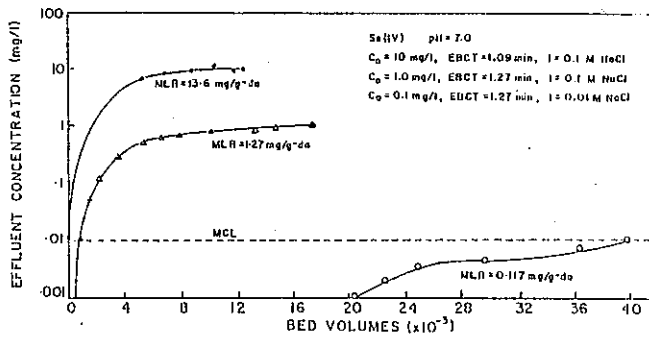


Figure 21. Effect of Mass Loading Rate on Selenite Adsorption

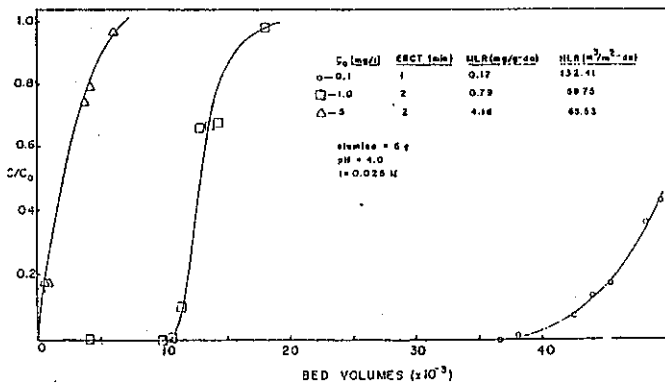


Figure 22. Effect of Mass Loading Rate on Selenate Adsorption

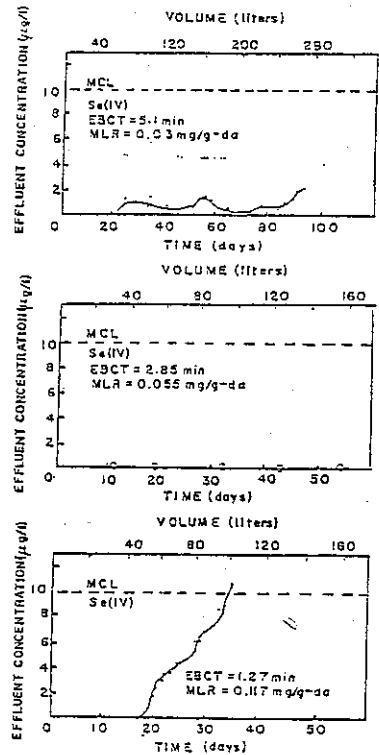


Figure 23. Effect of EBCT on Adsorption of Selenite

Table 1. Langmuir Constants for Adsorbates

pH	log K_L (1/mole)		
	As(V)	Se(IV)	Se(VI)
4	4.92	5.05	4.90
5	5.06	4.95	4.90
6	5	4.85	4.60
7	5.37	4.90	4.30
8	5.03	4.30	4.50
9	5.24	4	4.70
10		3.55	4.60

Table 2. Effect of MLR and EBCT on Adsorption of Se(IV)

MLR (mg/g-day)	0.03	0.055	0.117	1.12	1.27	1.68
EBCT (min)	5.1	2.85	1.27	1.54	1.27	0.81
Flow Rate (m/day)	45.3	45.3	45.3	79.2	79.2	79.2
Wt of Alumina (g)	10.0	5.22	2.46	4.5	3.96	3.0
Initial Conc (mg/l)	0.1	0.1	0.1	1.0	1.0	1.0
Vol Processed at MCL Violation (cu m/sq m)	4207*	2447*	1552*	88.5	45	14.7
Vol Processed at Exhaustion (cu m/sq m)	na	na	na	1361	1245	1121
Se Removed at Exhaustion (mg/g)	na	na	na	7.8	7.7	8.9

* Had not reached MCL when run was stopped

m/day = 0.0171 gpm/sq ft

pH = 6.5

I = 0.1 M (NaCl)

Table 3. Effect of EBCT and MLR on Se(VI) Adsorption

MLR (mg/g-day)	0.168	0.792	4.18
EBCT (min)	1	2	2
Flow Rate (m/day)	132	60	66
Initial Conc (mg/l)	0.1	1	5
Wt of Alumina (g)	5	5	5
Vol Processed at MCL Violation (cu m/sq m)	3961 (252 l)	880 (56 l)	0
Vol Processed at Exhaustion (cu m/sq m)	na	1390 (88.4 l)	519 (33 l)
Se(VI) Removed at Exhaustion (mg/g)	na	13.67	15.54

pH = 4.0

I = 0.025 M (NaCl)

Table 4. Capacity of Regenerated Beds

Alumina	Virgin	1x Regen	2x Regen	3x Regen
Wt of Alumina (g)	4.5	4.29	4.15	4.05
EBCT (min)	1.54	1.54	1.54	1.54
Initial Conc of Se(IV) (mg/l)	1.0	1.0	1.0	1.0
MLR (mg/g-day)	1.12	1.1	1.1	1.1
Flow Rate (m/day)	79.2	72.4	70.1	67.9
Vol Processed at Exhaustion (cu m/sq m)	1361	1376	1200	1215
Se(IV) Removed at Exhaustion (mg/g)	7.8	8.1	10.69	14.1

参考文献

1. "National Interim Primary Water Regulations," EPA, office of Drinking Water Supply; June 1977.

2. National Academy of Sciences, Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants. Arsenic. Washington, D.C. (1977).
3. Irgolic, K.J., Speciation of Arsenic Compounds in Water Supplies EPA 600/1-82-010 (1982).
4. Morgan, J.J. and Stumm, W., "The Role of Multivalent Oxides in Limnological Transformation as Exemplified by Iron and Manganese." Proc. Second Internatl. Water Poll. Research Con., Pergamon Press, NY (1965).
5. Gebhardt, H. and Coleman, N.T., "Anion Adsorption by Allophanic Soils. II. Sulfate Adsorption," Proc. Soil Sci. Amer., 38, 259-263 (1974).
6. Hohl, H. Sigg, L. and Stumm, W., "Characterization of Surface Chemical Properties of Oxides in Natural Waters : The Role of Specific Adsorption in Determining Surface Charge," in Particulates in Water, Ed. M. Kavanaugh and Leckie, J., Advances in Chemistry Series No. 189, Amer. Chem. Soc. (1980).
7. Cabrera, F., Madrid, L. and DeArambarri, P., "Adsorption of Phosphate by Various Oxides : Theoretical Treatment of the Adsorption Envelope," Jour. Soil. Sci. 28, 305-313 (1977).
8. Rajan, S.S.S., "Adsorption of Selenite, Phosphate and Sulfate on Hydrous Alumina," Jour. Soil. Sci., 30, 709-718 (1979).
9. Westall, J., "Chemical Equilibrium including Adsorption on Charged Surfaces," Advances in Chemistry Series No. 189, Amer. Chem. Soc. (1980).
10. Railhle, J.A., "Fluorometric Determination of Selenium in Effluent Streams with 2,3-Diaminonaphthaline," Env. Sci. Technol., 67, 621-622 (1972).
11. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water 15th Ed., Amer. Water Wks. Asscn, Amer. Public Health Asscn, Water Poll. Control Fed. (1980).
12. Huang, C.P. and Stumm, W., "Specific Adsorption of Cations on Hydrous γ - Al_2O_3 ," Jour. Colloid Interact Sci., 43 409 (1973).
13. Gupta, S.K. and Chen, K.Y., "Arsenic Removal by Adsorption," Water Poll. Control Fed., 50, 493-506 (1978).
14. Frost, R.R. and Griffin, R.A., "Effect of pH on Adsorption of Arsenic and Selenium from Landfill Leachate by Clay Minerals," Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 41 : 53-57 (1977).
15. Blakey, N.C., "Behavior of Arsenical Wastes Codisposed with Domestic Solid Wastes," Jour. Water Poll. Control Fed., 56, 69-75, (1984).
16. Benjamin, M.M., "Adsorption and Surface Precipitation of Metals on Amorphous Iron Oxyhydroxide," Env. Sci. Technol., 17, 686-692 (1983).

17. Benjamin, M.M. and Leckie, J.O., "Adsorption of Metals at Oxide Interfaces : Effects of the Concentrations of the Adsorbate and Competing Metals," in *Contaminants and Sediments*, V 1 Ed. R.A. Baker, Ed., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI (1980).
18. Kinniburgh, D.G. and Jackson, M.L., "Cation Adsorption by Hydrous Metal Oxides and Clay," in *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*, M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI (1981).
19. Dempsey, B.A. and Singer, P.C., "The Effect of Calcium on the Adsorption of Zinc by MnO_x (s) and $Fe(OH)_3$ (am)," in *Contaminants and Sediments*, vol 1, Ed. R.A. Baker, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI (1980).
20. Hingston, F.J., Posner, A.M. and Quirk, J.P., "Adsorption of Selenite by Goethite," in *Adv. in Chem. Series No. 79*, Weber, W. and Matijevic, E., Eds., Amer. Chem. Soc. (1968).
21. Davis, J.A. and Leckie, J.O., "Speciation of Adsorbed Ions at the Oxide / Water Interface," in *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, Ed. Jenne, E.A., ACS Symp. Ser. 93 (1979).
22. Trussell, R.R., Trussell, A., and Kraft, P., "Selenium Removal from Ground Water Using Activated Alumina," EPA-600/2-80-153, Aug. (1980).
23. O'Connor, T. and Kester, D., "Adsorption of Copper and Cobalt from Fresh Marine Systems," *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1531-1543 (1975).
24. Benjamin, M.M., "Effects of Competing Metals and Complexing Ligands on Trace Metal Adsorption at the Oxide/ Water Interface," Ph.D. Thesis, Stanford University, Stanford, CA (1978).
25. Anderson, M.A., Ferguson, J.A. and Gavis, J., "Arsenate Adsorption on Amorphous Aluminum Hydroxide," *Jour. Colloid Interface Sci.*, 54, 391 (1976).
26. Davis, J.A., " Adsorption of Trace Metals and Complexing Ligands at the Oxide/ Water Interface, " Ph.D. Thesis, Stanford University, Stanford, Ca (1977).
27. Hingston, F.J., Posner, A.M. and Quirk, J.P., "Competitive Adsorption of Negatively Charged Ligands on Oxide Surface," *Disc. farady Socl.*, 52, 334 (1972).
28. Shen, Y.S., "Study of Arsenic Removal for Drinking Water," *Jour. Amer. Water Wks. Asscn.*, 65, 543 (1973).

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by a research grant number R 809425010 from the U.S. EPA.