

# 铁盐除砷中水化作用的微观研究

蒋欣欣, 李会吉\*, 刘一涵, 张东晓, 刘真真, 马世博, 孙海杰\*

郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2024年9月23日; 录用日期: 2024年11月15日; 发布日期: 2024年11月26日

## 摘要

水溶液中砷的除去与水化作用密切相关。本文借助量子化学方法分析了铁盐除砷时砷酸盐周围水化特征的情况。对于 $[H_mAsO_4(H_2O)_n]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ )水合团簇, 随着氢质子化,  $[H_mAsO_4(H_2O)_n]^{3-m}$ 的水化减弱,  $O_N-H_W$ 距离小于 $O_P-H_W$ , 而 $O_N-H_W$ 配位数大于 $O_P-H_W$ 。Fe<sup>3+</sup>与 $H_mAsO_4^{m-3}$ 缔合改变了 $H_mAsO_4^{m-3}$ 水化情况。相对于 $[H_mAsO_4]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ )物种,  $[FeH_mAsO_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ )缔合团簇中 $[H_mAsO_4]^{3-m}$ 的水化能力降低, 从而达到沉淀除砷。 $[FeH_mAsO_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ )缔合团簇的水化则随着质子化,  $[FeH_mAsO_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ )的水化增强。

## 关键词

铁盐除砷, 量子化学, 缔合结构, 水化作用

# Microscopic Study on Hydration in Arsenic Removal by Iron Salt

Xinxin Jiang, Huiji Li\*, Yihan Liu, Dongxiao Zhang, Zhenzhen Liu, Shibo Ma, Haijie Sun\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

Received: Sep. 23<sup>rd</sup>, 2024; accepted: Nov. 15<sup>th</sup>, 2024; published: Nov. 26<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

The removal of arsenic from aqueous solution is closely related to hydration. In this paper, the hydration characteristics around arsenate during arsenic removal from iron salt were analyzed by means of quantum chemistry. For the hydrating cluster of  $[H_mAsO_4(H_2O)_n]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ ), the hydration of  $[H_mAsO_4(H_2O)_n]^{3-m}$  decreases with hydrogen protonation, and the  $O_N-H_W$  distance is less than the  $O_P-H_W$ , while the  $O_N-H_W$  coordination number is greater than the  $O_P-H_W$ . The association of Fe<sup>3+</sup> with  $H_mAsO_4^{m-3}$  changed the hydration of  $H_mAsO_4^{m-3}$ . Compared with  $[H_mAsO_4]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ )

\*通讯作者。

文章引用: 蒋欣欣, 李会吉, 刘一涵, 张东晓, 刘真真, 马世博, 孙海杰. 铁盐除砷中水化作用的微观研究[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(6): 482-490. DOI: 10.12677/hjct.2024.146052

species, the hydration capacity of  $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{3-m}$  in  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) association cluster was reduced, so as to achieve precipitation and arsenic removal. The hydration of  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) association clusters was enhanced with the protonation of  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ).

## Keywords

Arsenic Removal by Iron Salt, Quantum Chemistry, Association Structure, Hydration

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

砷是一种非人体必需的元素，在自然界中以四种氧化形式广泛存在。砷具有很强的毒性和生物利用度，被世界卫生组织(WHO)和国际癌症研究机构列为第一类致癌物。砷的服用量达到 0.01~0.052 g 就会引起中毒，达到 0.06~0.2 g 甚至会导致死亡。因此，各国都将出台相关法律，严格限制土壤和水体中砷的浓度。各国地表水砷的最大允许浓度一般为 50  $\mu\text{g/L}$  [1] [2]。研究发现，砷可以作用于神经系统，刺激造血器官，入侵人体后影响红细胞的产生。长期接触高砷污染的水会损害皮肤、肺和消化系统，甚至可能诱发恶性肿瘤[3]。由于砷的自然释放和采矿、冶金、煤矿、化工等人类活动的影响，砷污染越来越严重。目前，砷污染在世界范围内受到越来越多的关注，砷的去除已经成为一个亟待解决的问题。

国内外铁盐除砷技术，主要有化学沉淀法、电化学法、吸附法、离子交换法、膜分离法、生物法等 [4] [5]。化学沉淀可细分为两种类型：一种是中间产物沉淀砷，然后转化为砷产品销售[6]，另一种是稳定的化合物沉淀砷。许多常规化学药剂(石灰、氯化铁、聚合硫酸铁、硫酸亚铁、明矾、硫化钠等)在合适的 pH 值下，可与 As(V)反应生成砷沉淀物，其中有些药剂也可与 As(III)反应形成沉淀物[7]。但是，由于 As(III)的毒性远高于 As(V)，铁盐，尤其是三价铁与五价砷形成的砷酸铁( $\text{FeAsO}_4$ )的溶度积非常小，其除砷效率也较高[8]。因此，目前世界上应用最广泛的从废水中沉淀砷的方法主要是基于三价铁与五价砷的反应。比如研究表明，用三氯化铁除砷去除废水中的 As(III)和 As(V)，对于 As(III)废水，最佳工艺条件为：pH = 9,  $n_{\text{Fe}/\text{As}} = 2$ , 反应时间 1 h；对于 As(V)废水，最佳工艺条件为：pH = 8,  $n_{\text{Fe}/\text{As}} = 2$ , 反应时间 1 h。在上述条件下，砷的去除率都可达 99.2% 以上[9]。可见，研究铁盐除砷中水化作用的微观特征具有重要的意义。Bhattacharjee 曾对  $\text{HAsO}_4^{2-}$  水合作用进行了从头算分子动力学模拟研究[10]，得到的结果显示  $\text{HAsO}_4^{2-}$  中未质子化的氧原子较好地与附近的 2~3 个水分子形成相对稳定的氢键，而质子化的氧原子形成 1~2 个氢键，弱于水-水氢键，由模拟得到的两种 As-O 距离(未质子氧和质子氧分别为 1.68 Å 和 1.78 Å)，水化数为 10，而 Tanaka 的研究[11]却显示  $\text{HAsO}_4^{2-}$  周围有 15 个水分子，与 Bhattacharjee 研究结果不一致。因此，本文采用量子化学理论计算先研究了  $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ )周围的水化特征，进一步对铁盐除砷中水化作用的微观机制进行讨论，为日后更好地除去饮用水中的砷提供参考。

## 2. 计算方法

本文使用密度泛函理论计算方法研究了  $\text{Fe}^{3+}$ 与砷物种  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$  缔合对  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$  水化作用的情况。首先，通过利用 B3LYP/6-311G(d,p)方法优化了一系列  $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ )稳定的水化团簇。进一步优化了考虑 30 个水分子时  $\text{Fe}^{3+}$ 与  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$  ( $m = 0\sim 2$ )缔合结构，其中，对 Fe 采用了 Stuttgart 赝势基组，对于 As、H、O 原子，则采用了 6-311G(d,p)基组。也采用 B3LYP/6-311G(d,p)方法优化  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$

水合团簇，分析了它们的具体结构参数。对所有优化而得的几何构型，进一步进行 freq 分析，都是无虚频。条件是温度为 298 K，1 atm 下，水溶液条件采用的是 SMD 模型，都是有且只有一个虚频。所有的量子化学计算中都采用了 Gaussian 09 软件包。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. $H_mAsO_4$ 水化特征

砷酸盐的水化特征直接与水溶液中除砷密切相关。在此节中，我们使用 B3LYP/6-311G(d,p)方法首先对  $[H_mAsO_4(H_2O)_{12}]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ )水合团簇进行微观结构分析。图 1 列出了优化后得到的最稳定的  $[H_mAsO_4(H_2O)_{12}]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ )水合团簇的几何构型。

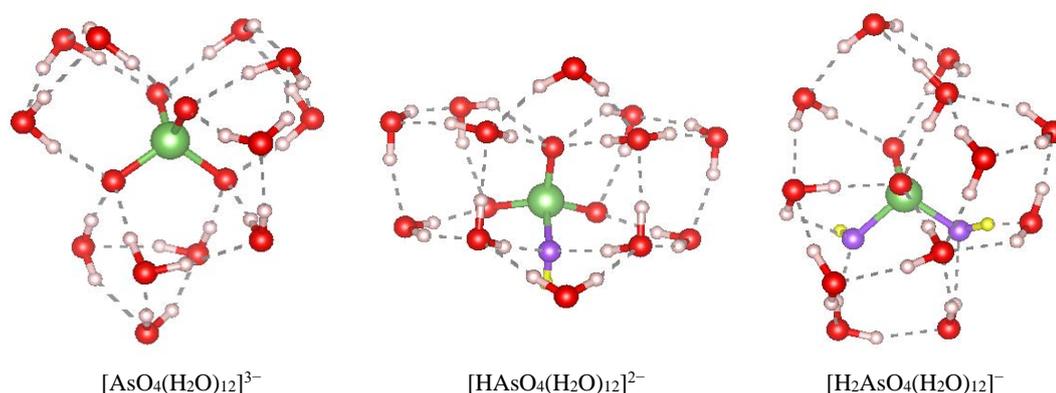


Figure 1. The optimized stable  $[H_mAsO_4(H_2O)_{12}]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ ) cluster configuration is obtained

图 1. 优化而得的稳定的  $[H_mAsO_4(H_2O)_{12}]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ )团簇构型

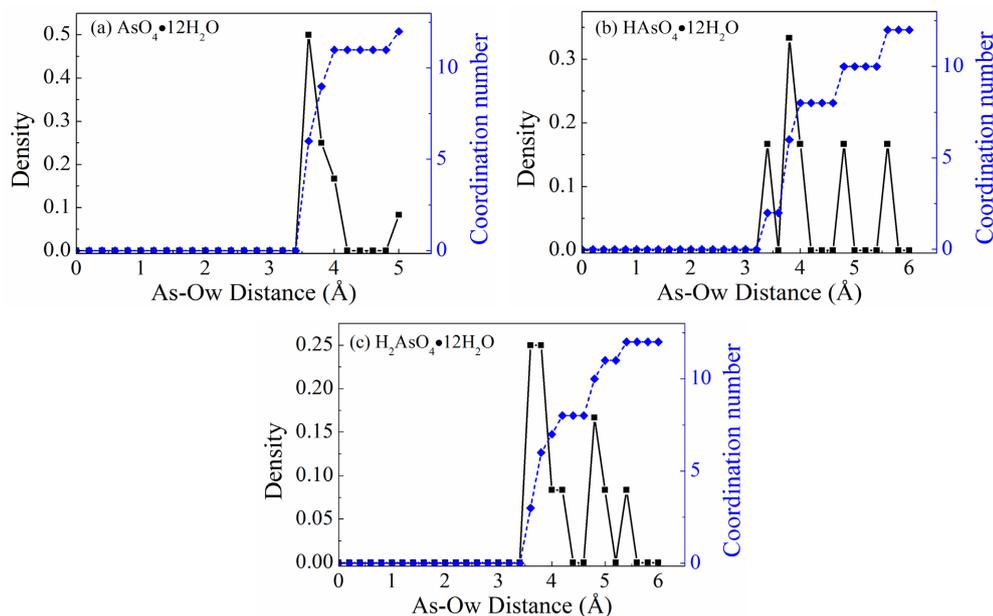
为了便于分析，将砷酸中质子化的氢标为 H，与氢相连的砷酸中的氧记为  $O_P$ ，不与氢相连的砷酸中的氧记为  $O_N$ 。如表 1 所列出， $[AsO_4(H_2O)_{12}]^{3-}$ 中 As- $O_N$  键的平均键长是 1.73 Å； $[HAsO_4(H_2O)_{12}]^{2-}$ 中有一个  $O_P$ ，其与砷的距离为 1.88 Å，As- $O_N$  的平均距离为 1.69 Å，H- $O_P$  的距离为 0.97 Å； $[H_2AsO_4(H_2O)_{12}]^{-}$ 中有两个 O 被质子化，As- $O_P$  的平均距离 1.75 Å，As- $O_N$  的平均距离为 1.70 Å，H- $O_P$  的平均距离为 0.99 Å。由此看来，随着砷酸的质子化，As- $O_N$  和 As- $O_P$  的键长在减短，H- $O_P$  的键长增长。

Table 1. Partial bond lengths of  $[H_mAsO_4(H_2O)_{12}]^{3-m}$  hydration clusters calculated by B3LYP/6-311G(d,p) method

表 1. B3LYP/6-311G(d,p)方法计算的  $[H_mAsO_4(H_2O)_{12}]^{3-m}$  水合团簇的部分键长

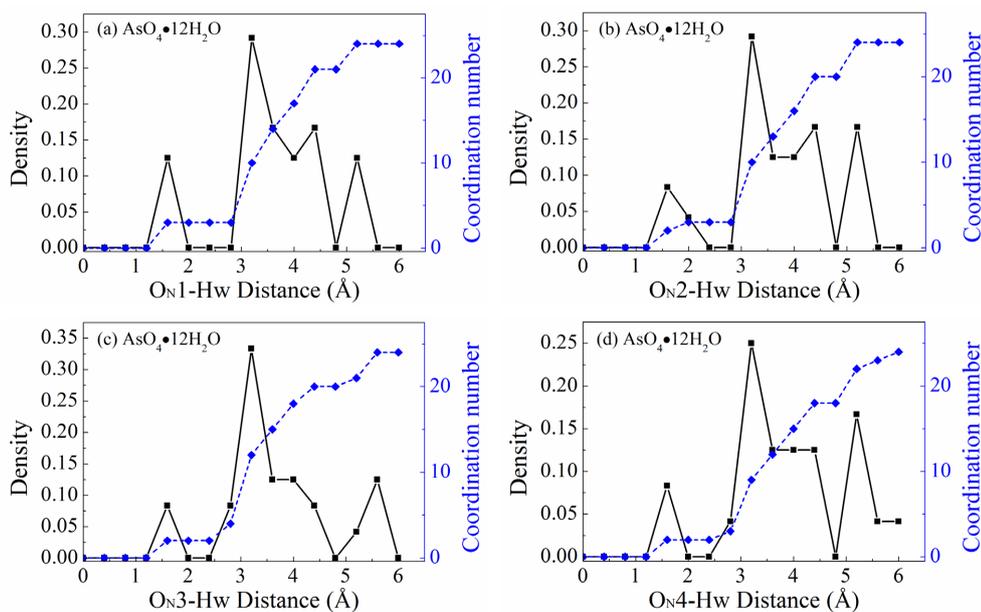
物种	As- $O_N$ (Å)	As- $O_P$ (Å)	H- $O_P$ (Å)
$[AsO_4(H_2O)_{12}]^{3-}$	1.73	-	-
$[HAsO_4(H_2O)_{12}]^{2-}$	1.69	1.88	0.97
$[H_2AsO_4(H_2O)_{12}]^{-}$	1.70	1.75	0.99

对  $[H_mAsO_4(H_2O)_{12}]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ )水合团簇中  $[H_mAsO_4]^{3-m}$  周围水分子的分布情况进行了概率密度函数 (PDF)及配位数分析。如图 2 是  $[H_mAsO_4(H_2O)_{12}]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ )水合团簇中 As 与水中氧( $O_W$ )的概率密度函数及配位数；图 3 为  $[AsO_4(H_2O)_{12}]^{3-}$ 中砷酸根中  $O_N$  与周围水分子中氢( $H_W$ )的概率密度函数及配位数；图 4 为  $[HAsO_4(H_2O)_{12}]^{2-}$ 中砷酸根中  $O_N$  与周围水分子中氢( $H_W$ )的概率密度函数及配位数；图 5 为  $[H_2AsO_4(H_2O)_{12}]^{-}$ 中砷酸根中  $O_N$  与周围水分子中氢( $H_W$ )的概率密度函数及配位数；As- $O_W$  和 O- $H_W$  的配位数是通过在 PDF 的第一配位层的最小值处的距离  $r$  作为相互作用的截断距离来确定的。



**Figure 2.** The optimized PDFs of the stable As-O<sub>w</sub> bond in  $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ )

**图 2.** 优化而得的稳定的 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ )中 As-O<sub>w</sub> 键的 PDFs



**Figure 3.** Optimized PDFs of the stable  $[\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-}$  O-H<sub>w</sub> bond

**图 3.** 优化而得的稳定的 $[\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-}$ 中 O-H<sub>w</sub> 键的 PDFs

根据图 2(a), 我们得到 $[\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-}$ 中 As-O<sub>w</sub> 对应的截断距离为 4.4 Å, 说明在  $r < 4.4$  Å 范围内的 As-O<sub>w</sub> 均属于第一配位水层, 配位数是 11, 最高峰对应的距离是 As-O<sub>w</sub> 在第一配位层内的最佳距离为 3.6 Å。根据图 2(b), 可以得出 $[\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$ 中 As-O<sub>w</sub> 对应的截断距离也是 4.4 Å, 配位数为 8, 最佳距离是 3.8 Å, 与 Bhattacharjee 等人[10]用从头算分子动力学模拟得到 $[\text{HAsO}_4]^{2-}$ 的 As-O<sub>w</sub> 距离一致; 对应 Bhattacharjee 等人的从头算分子动力学模拟分析中的径向分布函数图, 可发现其 As-O<sub>w</sub> 第一配位层是将图 2(b)中前两个峰的拟合, 结合图 1 中 $[\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$ 的键长参数发现, 他们将未直接与 $[\text{HAsO}_4]^{2-}$ 中 O

形成氢键，而是通过该水分子的 2 个 H，同时与  $\text{HAsO}_4^{2-}$  中 O 形成氢键的 2 个水分子的 O 形成氢键。与 As 距离为 4.72 Å，若将这两个水分子也考虑在内， $[\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$  中 As-O<sub>w</sub> 配位数为 10，与 Bhattacharjee 等人的从头算分子动力学模拟结果一致，而与 Tanaka 等人[11]的所得配位数为 15 不一致。3.4 Å 处的小峰为同时与  $[\text{HAsO}_4]^{2-}$  中两个 O 配位的水分子与 As 的距离。根据图 2(c)，能够得到  $[\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^-$  中 As-O<sub>w</sub> 对应的截断距离为 4.4 Å，最佳距离也是 3.8 Å，配位数为 8，与 Tanaka 等人所得配位数基本吻合。随着氢质子化， $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-m}$  ( $m=0\sim 2$ ) 水合团簇中 As-O<sub>w</sub> 的配位数减小，As-O<sub>w</sub> 键长变长，说明随着氢质子化， $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-m}$  的水化减弱。

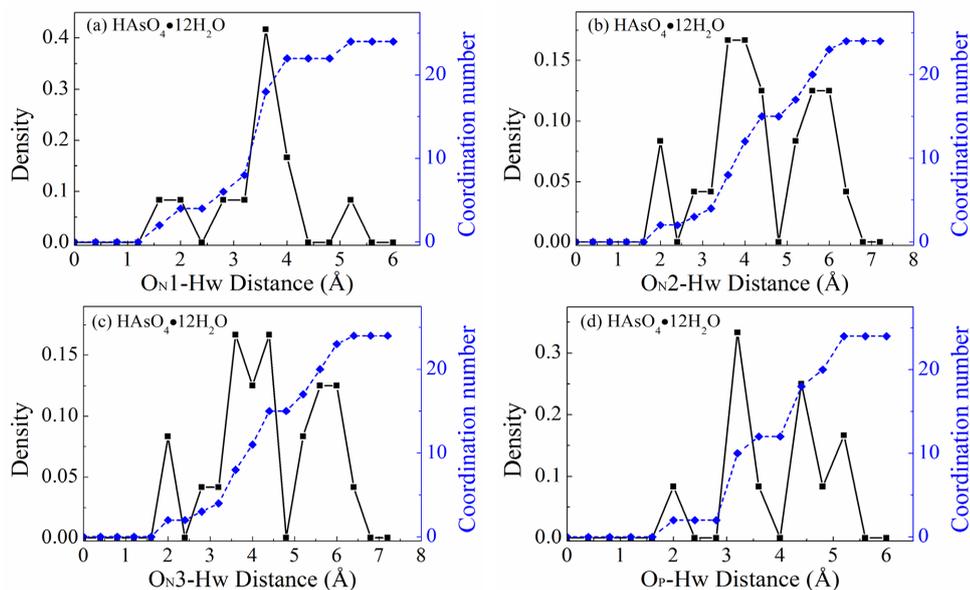


Figure 4. Optimized PDFs of the stable  $[\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$  O-HW bond

图 4. 优化而得的稳定的  $[\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$  中 O-HW 键的 PDFs

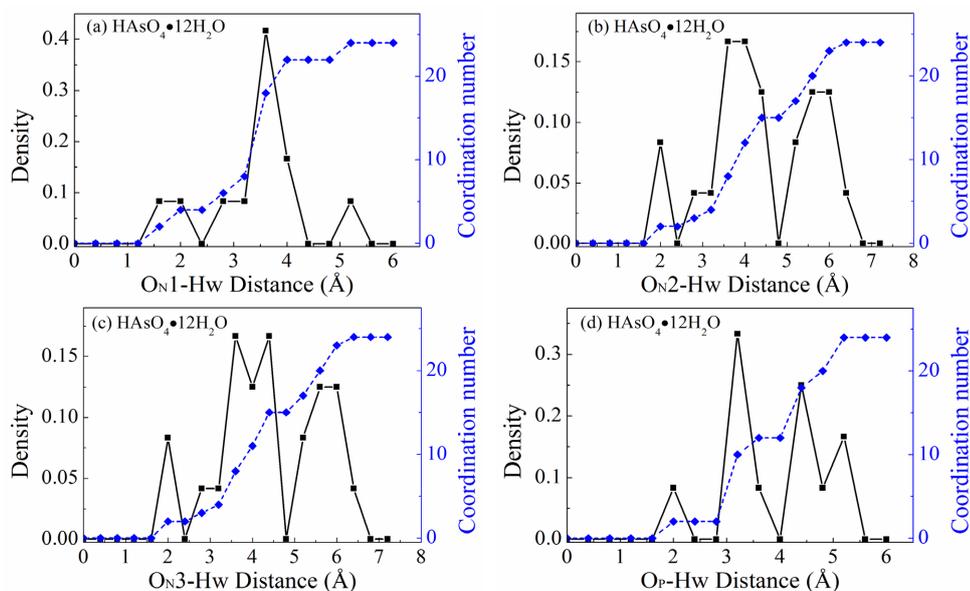


Figure 5. Optimized PDFs of stable  $[\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^-$  O-HW bond

图 5. 优化而得的稳定的  $[\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^-$  中 O-HW 键的 PDFs

结合图 3, 图 4 和图 5,  $[\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-}$  中四个未质子氢  $\text{O}_\text{N}-\text{H}_\text{W}$  的平均配位数是 2.5, 截断距离也是 2.6 Å, 最佳距离都是 1.6 Å;  $[\text{HASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$  中有一个氢, 三个  $\text{O}_\text{N}-\text{H}_\text{W}$  的平均配位数是 2.6, 截断距离都是 2.4 Å, 平均最佳距离是 2.0 Å,  $\text{O}_\text{P}-\text{H}_\text{W}$  配位数为 2, 截断距离都是 2.4 Å, 最佳距离是 2.0 Å;  $[\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{-}$  中有两个氢, 两个  $\text{O}_\text{N}-\text{H}_\text{W}$  的平均配位数为 2.5, 截断距离也是 2.4 Å, 平均最佳距离是 1.8 Å, 两个  $\text{O}_\text{P}-\text{H}_\text{W}$  的平均配位数为 2, 截断距离是 2.8 Å, 平均最佳距离是 2.0 Å。随着氢质子化,  $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 水合团簇中  $\text{O}_\text{N}-\text{H}_\text{W}$  距离小于  $\text{O}_\text{P}-\text{H}_\text{W}$ , 而  $\text{O}_\text{N}-\text{H}_\text{W}$  配位数大于  $\text{O}_\text{P}-\text{H}_\text{W}$ 。

### 3.2. $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$ 缔合对 $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$ 水化的影响

为了比较  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$  缔合对  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$  水化的影响, 在这里我们使用 B3LYP/6-311G(d,p) 方法优化  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$  缔合结构  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 水合团簇进行微观结构分析(见图 6)。

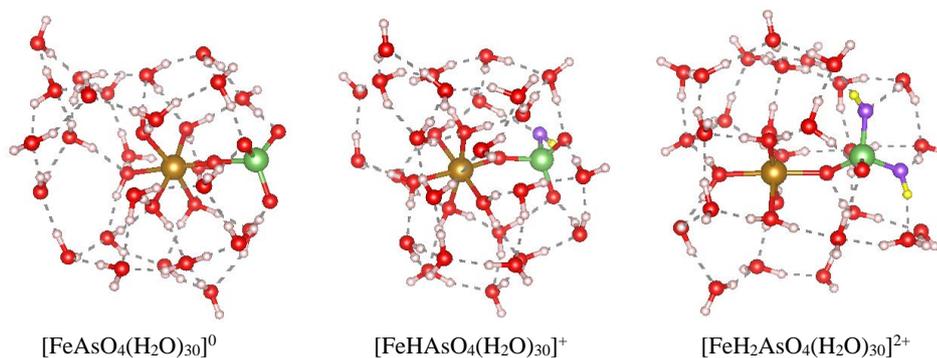


Figure 6. The optimized stable  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) cluster geometry is obtained  
图 6. 优化而得的稳定的  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 团簇几何构型

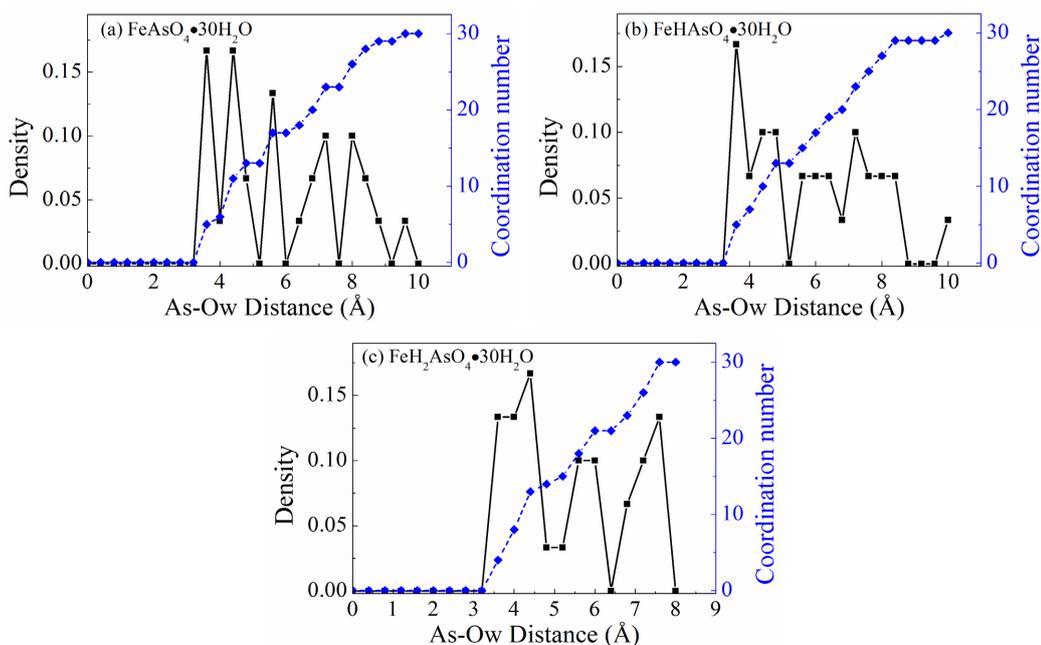


Figure 7. Optimized PDFs of As-Ow bonds in  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) hydration clusters  
图 7. 优化而得的稳定的  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 水合团簇中 As-Ow 键的 PDFs

为了有利于分析  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$  缔合对  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$  水化的影响, 我们比较了 As-Ow 的配位数在缔

合前后的变化。在上节中我们已对 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-m}$  ( $m=0\sim 2$ )中的 As-O<sub>W</sub> 键的配位数进行统计。按照同样的方法对缔合后的 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  ( $m=0\sim 2$ )水合团簇(如图 7 所示)进行分析。图 7(a)中 $[\text{FeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^0$ 的 As-O<sub>W</sub> 的 PDF 中第一配位层出现了 2 个峰, 总的配位数为 13, 第一峰(3.6 Å)对应着通过氢键直接与 $\text{AsO}_4^{3-}$ 中氧配位的水中 O<sub>W</sub> 与 As 的距离, 配位数为 6, 而 4.4 Å 的峰对应是与 Fe 配位且与 O<sub>N</sub> 配位的水成氢键桥的水分子与 As 的距离。图 7(b)中 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$ 的 As-O<sub>W</sub> 的 PDF 中有同样的情况。 $[\text{FeHASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^+$ 的 As-O<sub>W</sub> 的 PDF 中第一峰(3.6 Å)配位数为 7, 第一水化层总配位数为 13。 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$ 的 As-O<sub>W</sub> 的 PDF 中第一峰(3.8 Å)配位数为 8, 第一水化层总配位数为 15。可见, 不管是只考虑与 $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$ 中氧配位的水还是将 As-O<sub>W</sub> 距离小于 5.2 Å(根据 As-O<sub>W</sub> 的 PDF)的水分子都考虑在内, 随着质子化,  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  ( $m=0\sim 2$ )中 $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$ 物种水化数都增加, 即随着质子化,  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  ( $m=0\sim 2$ )中 $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$ 物种水化增强, 与 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-m}$  ( $m=0\sim 2$ )出现相反的情况。可见,  $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$ 缔合改变了 $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$ 水化情况。而相对于 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{3-m}$  ( $m=0\sim 2$ ),  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m=0\sim 2$ )中 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{3-m}$ 的水化能力降低, 从而达到沉淀除砷。

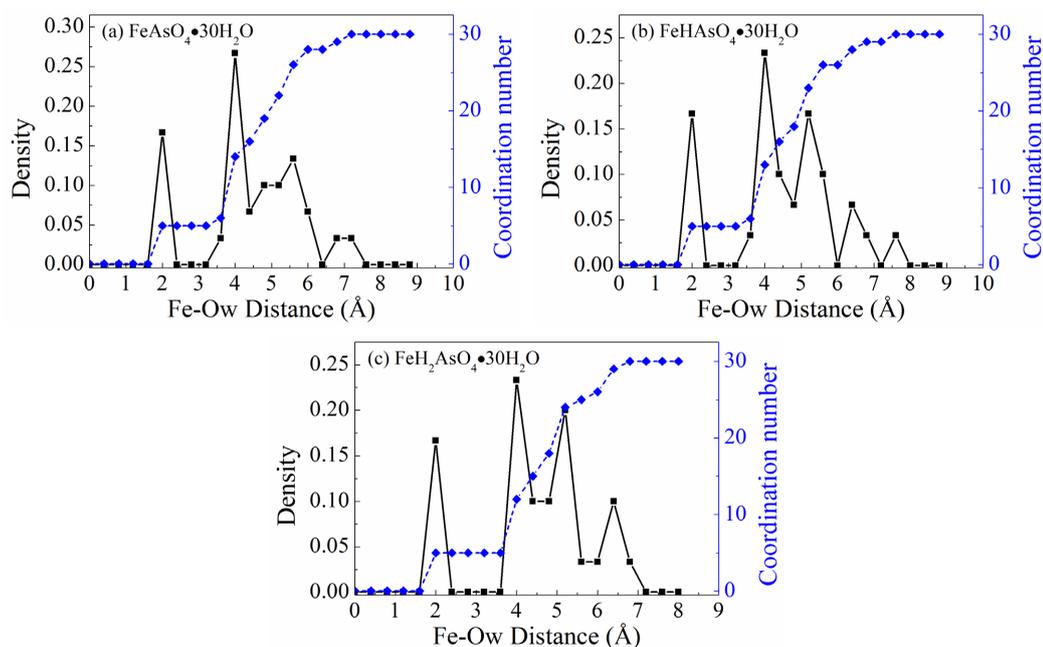


Figure 8. Optimized PDFs of Fe-Ow bonds in  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  ( $m=0\sim 2$ ) hydration clusters

图 8. 优化而得的稳定的 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  ( $m=0\sim 2$ )水合团簇中 Fe-Ow 键的 PDFs

### 3.3. $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ 团簇的水化特征

相对于 $\text{H}_m\text{AsO}_4$ ,  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ 不仅考虑 As-O<sub>W</sub> 的水化数, 还有考虑 Fe-O<sub>W</sub> 的水化数, 所以我们统计的水化数是 As-O<sub>W</sub> 和 Fe-O<sub>W</sub> 综合考虑的结果。根据图 8(a), 我们得到 $[\text{FeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^0$ 中 Fe-O<sub>W</sub> 第一配位水层对应的截断距离为 2.4 Å, 第一配位水层的配位数是 5, 最高峰对应的距离是 Fe-O<sub>W</sub> 在第一配位层内的最佳距离为 2.0 Å; 根据图 8(b), 可以得出 $[\text{FeHASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$ 中 Fe-O<sub>W</sub> 对应的截断距离为 2.4 Å, 配位数为 5, 最佳距离是 2.0 Å; 根据图 8(c), 能够得到 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2+}$ 中 Fe-O<sub>W</sub> 对应的截断距离为 2.4 Å, 配位数为 5, 最佳距离也是 2.0 Å。如图 7 所示,  $[\text{FeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^0$ 、 $[\text{FeHASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^+$ 、 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$ 水合团簇中 As-O<sub>W</sub> 的配位数前面也已经分析过, 按 $[\text{FeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^0$ 、 $[\text{FeHASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^+$ 、 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$ 中 As-O<sub>W</sub> 的配位数依次为 6、7、8。通过 VESTA 直观观察发现,

则共用水个数依次是 4、4、4，不受质子化影响。那么  $[\text{FeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^0$ 、 $[\text{FeHASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^+$ 、 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$  中  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 第一配位层水分子数目依次为 10、11、12，即随着质子化， $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 的水化增强，归因于  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 的水化能顺序依次是  $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4]^{2+} > [\text{FeHASO}_4]^+ > [\text{FeAsO}_4]^0$  [12]。

### 3.4. $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$ 缔合对 $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$ 结构的影响

根据前人颜丹[13]所研究的  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$  水合团簇都倾向于以六配位的形式存在。所以在  $n = 30$  时， $\text{Fe}^{3+}$  与  $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$  缔合形成的水合团簇中  $\text{Fe}^{3+}$  倾向于六配位，且  $\text{Fe}^{3+}$  与  $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_n]^{m-3}$  配位形式倾向于单齿结构。根据表 2 中所示  $[\text{FeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^0$ 、 $[\text{FeHASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^+$ 、 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$  水合团簇中不同类 As-O 进行分析。 $[\text{FeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^0$ 、 $[\text{FeHASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^+$ 、 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$  水合团簇中的 As- $\text{O}_N$  分别有 3、2、1 个，对应的平均键长依次是 1.68 Å、1.67 Å、1.66 Å，与表 1 中  $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 的 As- $\text{O}_N$  进行对比， $\text{Fe}^{3+}$  与  $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 的缔合使 As- $\text{O}_N$  键长略变短； $[\text{FeHASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^+$ 、 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$  水合团簇中的 As- $\text{O}_P$  分别有 1、2 个，平均键长依次是 1.81 Å、1.74 Å，与  $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 对比，As- $\text{O}_P$  键长也略变短。 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  水合团簇都是 As- $\text{O}_{\text{Fe}}$  均只有 1 个，键长依次是 1.81 Å、1.73 Å、1.71 Å。即随着质子化， $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  水合团簇中 As- $\text{O}_{\text{Fe}}$  距离变短。 $[\text{FeHASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^+$ 、 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$  水合团簇中 H- $\text{O}_P$  键分别是 0.97 Å、0.99 Å，与表 1 中  $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 的 H- $\text{O}_P$  进行对比， $[\text{HASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^-$  水合团簇中 H- $\text{O}_P$  键也分别是 0.97 Å、0.99 Å，即  $\text{Fe}^{3+}$  与  $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m = 1\sim 2$ ) 的缔合不影响 H- $\text{O}_P$  键。

**Table 2.** The As-O bond length of the  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  hydrated cluster is calculated by the B3LYP/6-311G(d,p) method  
**表 2.** B3LYP/6-311G(d,p) 方法计算的  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$  水合团簇的 As-O 的键长

物种	As- $\text{O}_N$ (Å)	As- $\text{O}_P$ (Å)	As- $\text{O}_{\text{Fe}}$ (Å)	H- $\text{O}_P$ (Å)
$[\text{FeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^0$	1.68	-	1.81	-
$[\text{FeHASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^+$	1.67	1.81	1.73	0.97
$[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$	1.66	1.74	1.71	0.99

## 4. 结论

铁盐除水溶液中砷时，不可避免与阴阳离子、缔合团簇的水化作用相关。本文利用量子化学方法优化了  $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_n]^{m-3}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 水合团簇和  $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 水合团簇的优势物种，分析它们水化特征得出：

(1) 受质子化的影响，随着  $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_n]^{m-3}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 水合团簇中氢离子数量的增加， $\text{O}_N\text{-H}_W$  距离小于  $\text{O}_P\text{-H}_W$ ，而  $\text{O}_N\text{-H}_W$  配位数大于  $\text{O}_P\text{-H}_W$ ； $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$  水化作用减弱。

(2) 相对于  $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 物种， $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 缔合团簇中  $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{3-m}$  的水化能力降低，从而达到沉淀除砷。随着质子化， $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 整个缔合团簇的水化则增强。

## 基金项目

郑州师范学院科研启动专项经费资助(2018)；河南省高等学校大学生创新创业训练计划项目(202412949004)；郑州师范学院大学生创新创业训练计划项目(DCY2023002)。

## 参考文献

- [1] 张德超, 张耀阳, 罗劲松, 等. 含砷酸性废水除砷工艺现状与展望[J]. 云南冶金, 2023, 52(2): 49-58.

- 
- [2] Bennett, G.F. (2002) Environmental Chemistry of Arsenic. *Journal of Hazardous Materials*, **92**, 213-215. [https://doi.org/10.1016/s0304-3894\(02\)00012-2](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00012-2)
- [3] 杨富精, 狄军贞, 王玉玉. 多源数据的水土污染风险评价管控研究进展[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(8): 131-145.
- [4] 陈芳芳, 陈辉. 用双氧水氧化-铁盐沉淀法从含砷废水中去除砷试验研究[J]. 湿法冶金, 2022, 41(4): 372-375.
- [5] 邵谱生. 电凝法在处理湿法钨冶炼含砷废水中的研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2014.
- [6] 邓志华, 李嘉艳, 伏鸭生, 等. 含砷工业废水净化技术研究进展[J]. 环境科学导刊, 2017, 36(S2): 152-155.
- [7] 李文辉, 唐业梅. 酸性高砷废水处理方法的探讨[J]. 湖南有色金属, 2001(6): 40-41.
- [8] 方兆珩, 石伟, 韩宝玲, 等. 高砷溶液中和脱砷过程[J]. 化工冶金, 2000(4): 359-362.
- [9] 许根福. 处理高砷浓度工业废水的化学沉淀法[J]. 湿法冶金, 2009, 28(1): 12-17.
- [10] Bhattacharjee, A., Pribil, A.B., Lim, L.H.V., Hofer, T.S., Randolph, B.R. and Rode, B.M. (2010) Structural and Dynamic Aspects of Hydration of  $\text{HAsO}_4^{2-}$ : An *ab Initio* QMCF MD Simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **114**, 3921-3926. <https://doi.org/10.1021/jp911860y>
- [11] Tanaka, M., Takahashi, Y., Yamaguchi, N., Kim, K., Zheng, G. and Sakamitsu, M. (2013) The Difference of Diffusion Coefficients in Water for Arsenic Compounds at Various Ph and Its Dominant Factors Implied by Molecular Simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **105**, 360-371. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.004>
- [12] Yan, D., Li, H., Cai, H., Wang, M., Wang, C., Yi, H., *et al.* (2018) Microscopic Insight into Precipitation and Adsorption of As(V) Species by Fe-Based Materials in Aqueous Phase. *Chemosphere*, **194**, 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.150>
- [13] 颜丹. 溶液中离子缔合与吸附的理论计算研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2017.