

生物质牺牲模板法制备多孔La-Fe双金属氧化物及其有机磷去除性能

祝光宇, 樊晓彤, 陈宇驰, 余军霞*

石油和化工行业生物质环境与能源新材料重点实验室, 磷资源开发利用教育部工程研究中心, 绿色化工过程教育部重点实验室, 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年1月2日; 录用日期: 2026年1月26日; 发布日期: 2026年2月5日

摘 要

本研究以甘蔗渣为生物质模板, 采用水热合成与生物质牺牲模板法制备了多孔La-Fe双金属氧化物吸附材料, 并对其结构与表面性质进行了表征。结果表明, 材料具有稳定的钙钛矿结构, La与Fe分布均匀, 表面活性位点丰富。批量吸附实验显示, 该材料对羟基乙叉二膦酸(HEDP)具有优异的去磷性能, 最大吸附容量为523.1 mg/g, 吸附过程符合Langmuir等温模型和拟二级动力学模型。材料在酸性至中性条件下保持较高吸附效率, 且对共存阴离子干扰不敏感。机理分析表明, La-O位点和晶格氧在吸附过程中起主导作用, Fe的引入通过电子结构调控增强了La位点的吸附活性。本研究为稀土-过渡金属协同吸附材料在有机磷污染治理中的应用提供了参考。

关键词

生物质碳, La-Fe双金属氧化物, 有机膦酸盐, 羟基乙叉二膦酸, 吸附机理

Preparation of Porous La-Fe Bimetallic Oxides via a Biomass Sacrificial Template Method and Their Performance for Organophosphonate Removal

Guangyu Zhu, Xiaotong Fan, Yuchi Chen, Junxia Yu*

Key Laboratory of Novel Biomass-Based Environmental and Energy Materials in Petroleum and Chemical Industry, Engineering Research Center of Phosphorus Resources Development and Utilization of Ministry of Education, Key Laboratory of Green Chemical Process Ministry of Education, School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

*通讯作者。

文章引用: 祝光宇, 樊晓彤, 陈宇驰, 余军霞. 生物质牺牲模板法制备多孔 La-Fe 双金属氧化物及其有机磷去除性能[J]. 材料科学, 2026, 16(2): 63-72. DOI: 10.12677/ms.2026.162023

Abstract

A porous La-Fe bimetallic oxide adsorbent was synthesized using bagasse as a biomass template via a hydrothermal method combined with a sacrificial templating strategy, and its structural and surface properties were characterized. The material exhibited a stable perovskite structure with uniformly distributed La and Fe and abundant surface active sites. Batch adsorption experiments demonstrated efficient removal of hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDP), with a maximum adsorption capacity of 523.1 mg/g. The adsorption process followed the Langmuir isotherm model and the pseudo-second-order kinetic model. High adsorption efficiency was maintained under acidic to neutral conditions, and the effect of coexisting anions was negligible. Mechanistic analysis revealed that La-O sites and lattice oxygen dominated the adsorption process, while Fe incorporation enhanced the adsorption activity of La sites through electronic structure regulation. This study provides a reference for the application of rare earth-transition metal synergistic adsorbents in organophosphorus pollution control.

Keywords

Biochar, La-Fe Bimetallic Oxide, Organophosphorus Acid, Hydroxyethylidene Diphosphonic Acid, Adsorption Mechanism

Copyright © 2026 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

有机膦酸盐广泛应用于工业水处理[1]、化工及医药等领域[2]，因其稳定的 C-P 键结构，在水环境中难以降解，易长期累积并成为潜在有机磷源[3]，对水生态安全和饮用水质量构成风险，已引起环境领域的广泛关注[4]。

现有的有机膦酸盐去除技术如化学沉淀[5]、膜分离[6]和高级氧化[7]等虽具有一定效果，但普遍存在能耗高、工艺复杂及二次污染等问题[8]。相比之下，吸附法因操作简便、效率高和成本可控，被认为是一种更具应用潜力的处理途径，其关键在于高性能吸附材料的开发[9]。

镧(La)对磷酸根及含膦官能团具有较强亲和性，镧基材料在有机膦去除方面表现出良好潜力[10]。然而，单一镧基材料普遍存在比表面积有限、团聚严重和活性位点利用率低等不足[11]。近年来，通过引入过渡金属构建稀土复合材料被证明可有效改善上述问题[12]。其中，铁(Fe)因资源丰富、成本低廉且化学稳定性良好，可通过协同作用和电子结构调控增强镧基材料的吸附性能[13]。

与此同时，生物质模板法为构筑多孔无机吸附材料提供了绿色可持续途径[14]。以农业废弃物为模板或碳源，可在提高材料比表面积和传质性能的同时，实现资源化利用[15]。甘蔗渣作为典型生物质材料，具有良好的碳化特性和天然孔隙结构，适用于多孔吸附剂的构建。

基于此，本研究以甘蔗渣为生物质模板，采用水热合成与牺牲生物质模板相结合的方法制备 La-Fe 双金属氧化物吸附材料，系统研究其结构特征及对羟基乙叉二膦酸(HEDP)的吸附性能，并重点探讨 La-Fe

协同作用及晶格氧在吸附过程中的作用机制。本研究为稀土-过渡金属复合吸附材料的设计及有机膦酸盐的高效去除提供了新的思路。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

六水合硝酸镧、九水合硝酸铁、柠檬酸、氨水、羟基乙叉二膦酸、钼酸铵、抗坏血酸、氢氧化钠、浓盐酸、氯化钠、硫酸钠、腐殖酸等均购于国药集团化学试剂有限公司，纯度为分析纯。

通过扫描电子显微镜(SEM, Gemini SEM 300, 蔡司, 德国)对样品的形态和微观结构进行了观察。采用配备镍滤波 Cu K α 辐射的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(Bruker, 德国)对样品进行 X 射线衍射分析。样品中元素的化学状态通过 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher Scientific, 美国)进行测试, 激发光源为 Cu K α 辐射。

2.2. 吸附量及去除率的计算

2.2.1. 吸附量的计算公式

吸附量是指在吸附平衡条件下, 单位质量吸附剂表面所吸附溶质的量, 反映了吸附剂对目标污染物的吸附能力。通过吸附量的大小, 可以直观评价材料的吸附性能。

吸附量(q_e)的计算公式如下:

$$q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{m} \quad (2.1)$$

其中, q_e 为平衡吸附量(mg/g), V 为溶液体积(L), c_0 为溶液中溶质的初始浓度(mg/L), c_e 为吸附平衡时溶液中溶质的剩余浓度(mg/L), m 为所用吸附剂的质量(g)。

2.2.2. 去除率的计算公式

去除率用于衡量目标物质在处理过程中被去除的程度, 是评价吸附材料处理效果的重要指标。去除率越高, 表明吸附材料对污染物的去除效果越显著。

去除率(R)的计算公式如下:

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2.2)$$

其中, c_0 为处理前溶液中目标物质的初始浓度, c_e 为处理后溶液中目标物质的剩余浓度。

2.3. 吸附材料的制备

称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.4953 g, 0.015 mol)和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2.0200 g, 0.005 mol), 加入 100 mL 超纯水中, 在 400 rpm 条件下磁力搅拌 2 h, 得到均一透明的金属盐混合溶液。另取柠檬酸 1.9212 g (0.01 mol) 溶解于 20 mL 超纯水中, 经超声辅助溶解后, 通过恒压滴液漏斗缓慢滴加浓氨水, 将溶液 pH 调节至 10.0 ± 0.1 。

将上述碱性柠檬酸溶液缓慢滴加至金属盐溶液中, 反应过程中体系逐渐生成杏黄色悬浊液。滴加完成后, 继续使用氨水将体系 pH 调节至约 8.0, 并在 400 rpm 条件下搅拌 1 h, 以促进前驱体的充分络合。随后向体系中加入 0.8 g 预处理的甘蔗渣微粉(200 目, $D_{50} = 75 \mu\text{m}$), 继续磁力搅拌 1 h。将混合体系转移至反应釜中, 于 75°C 条件下水热反应 12 h, 自然冷却至室温后取出。

反应产物经真空抽滤分离后, 依次用超纯水($1 \times 50 \text{ mL}$)和无水乙醇($2 \times 50 \text{ mL}$)洗涤, 在 60°C 条件下

干燥 12 h。干燥后的样品研磨后置于马弗炉中, 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 600°C , 煅烧 2 h, 冷却后得到最终吸附材料。

2.4. 标准曲线的绘制

磷标准储备溶液的配制: 准确称取经 110°C 干燥 2 h 并于干燥器中冷却至室温的磷酸二氢钾(KH_2PO_4) $0.2197 \pm 0.001 \text{ g}$, 溶解于少量超纯水中, 转移至 1000 mL 容量瓶内, 加入约 800 mL 超纯水和 5 mL 浓硫酸, 用超纯水定容至刻度并充分混匀。所得标准储备溶液中磷的质量浓度为 $50.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

磷标准使用溶液的配制: 移取 10.0 mL 磷标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度并混匀, 得到磷标准使用溶液, 其磷质量浓度为 $2.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

标准曲线的绘制: 分别移取磷标准使用溶液 1、2、3、4、6、8 和 10 mL 于 50 mL 比色管中, 依次加入 1 mL 抗坏血酸溶液和 2 mL 钼酸铵溶液, 用超纯水定容至刻度, 混匀后静置显色 15 min。在波长为 700 nm 条件下测定溶液吸光度, 以磷浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

2.5. 吸附剂投加量对吸附性能的影响

在 HEDP 初始浓度为 $100 \text{ mg}/\text{L}$ 条件下, 分别取 30 mL 溶液于离心管中, 加入不同剂量的吸附材料 (0.2、0.3、0.4、0.5 和 $0.8 \text{ g}/\text{L}$), 置于恒温振荡器中, 在 25°C 、250 rpm 条件下振荡吸附 12 h。反应结束后, 采用 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤上清液, 测定滤液吸光度, 并根据公式(2.1)计算吸附容量。

2.6. 等温吸附实验

在不同初始 HEDP 浓度 (20、50、100、150、200 和 $300 \text{ mg}/\text{L}$) 条件下, 分别取 30 mL 溶液于离心管中, 加入最佳剂量 ($0.3 \text{ g}/\text{L}$) 的吸附材料, 在 25°C 、250 rpm 条件下振荡吸附 12 h。反应结束后, 过滤上清液并测定其吸光度, 根据公式(2.1)计算吸附容量, 绘制吸附等温曲线。

2.7. 吸附动力学实验

在 HEDP 初始浓度为 $100 \text{ mg}/\text{L}$ 条件下, 取 30 mL 溶液于离心管中, 加入 $0.3 \text{ g}/\text{L}$ 吸附材料, 在 25°C 、250 rpm 条件下进行吸附反应。于反应开始后 1、10、20、30、40、60、80、100、120 和 150 min 分别取样, 过滤上清液并测定吸光度, 根据公式(2.1)计算不同时间点的吸附容量, 绘制吸附动力学曲线。

2.8. 溶液 pH 对吸附性能的影响

在 HEDP 初始浓度为 $100 \text{ mg}/\text{L}$ 条件下, 采用盐酸和氢氧化钠溶液将体系 pH 分别调节至 3、5、7、9 和 11。取 30 mL 调节后溶液于离心管中, 加入 $0.3 \text{ g}/\text{L}$ 吸附材料, 在 25°C 、250 rpm 条件下振荡吸附 3 h。反应结束后过滤上清液, 测定吸光度并根据公式(2.1)计算吸附容量。

2.9. 共存阴离子对吸附性能的影响

配制三种共存体系:

- (1) $100 \text{ mg}/\text{L}$ HEDP + $200 \text{ mg}/\text{L}$ NaCl;
- (2) $100 \text{ mg}/\text{L}$ HEDP + $200 \text{ mg}/\text{L}$ Na_2SO_4 ;
- (3) $100 \text{ mg}/\text{L}$ HEDP + $50 \text{ mg}/\text{L}$ 腐殖酸(HA)。

分别取 30 mL 上述溶液于离心管中, 加入 $0.3 \text{ g}/\text{L}$ 吸附材料, 在 25°C 、250 rpm 条件下振荡吸附 3 h。反应结束后, 过滤上清液并测定吸光度, 根据公式(2.1)计算吸附容量, 以评估吸附材料在共存阴离子条件下的选择性。

3. 结果与讨论

3.1. 材料表征

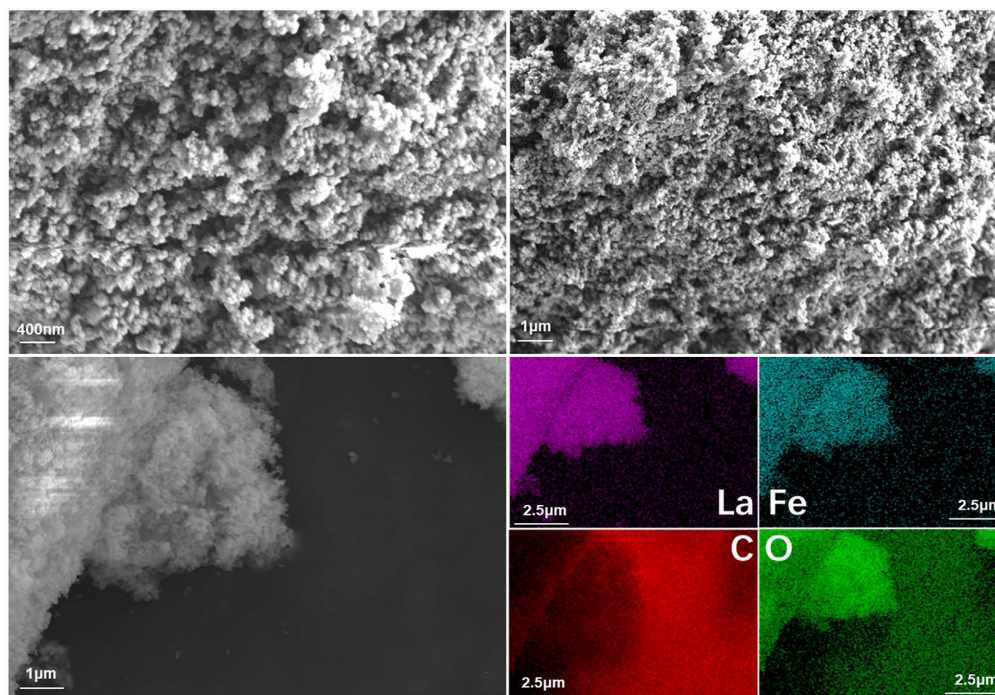


Figure 1. SEM images of the La-Fe bimetallic material

图 1. La-Fe 双金属材料的 SEM 图像

吸附材料的 SEM 图像见图 1。牺牲生物质模板后，镧铁双金属氧化物表面形成明显的多孔结构，整体形貌疏松，相较于传统团聚型金属氧化物更有利于比表面积的提升和活性位点的暴露。EDS 分析结果显示，材料中 La 与 Fe 元素均匀分布，其中 La 含量高于 Fe，与合成过程中设定的 La:Fe 摩尔比(3:1)一致，表明 Fe 已成功掺杂并有效分散于材料结构中。此外，EDS 中几乎未检测到 C 元素信号，说明生物质模板中的碳源已被充分去除，所得材料在保留多孔结构的同时具有较高的纯度与结构稳定性。

镧铁双金属吸附材料的 XRD 图谱见图 2(e)。样品的衍射峰位置可与 FeLaO_3 的特征峰良好匹配，尽管局部峰位与 La_2O_3 存在一定重合，但整体衍射特征更接近 FeLaO_3 晶相，表明材料以钙钛矿型 FeLaO_3 结构为主。该类钙钛矿双金属氧化物具有 A 位与 B 位阳离子可调的结构特征，有利于调控晶体稳定性与电子结构，为表面活性位点的形成和电子协同效应提供结构基础，从而促进对 HEDP 等有机膦化合物的吸附。

为进一步解析材料表面氧物种特征，对 La-Fe 双金属材料及单一 La、Fe 材料进行了 O 1s XPS 分析(见图 2(a))。三种材料的 O 1s 谱图均可分解为表面吸附氧(约 531.5 eV)和晶格氧(约 529.7 eV)两部分。其中，La-Fe 双金属材料中表面吸附氧所占比例显著高于单金属材料，表明其表面富集了羟基、碳酸根等高活性氧物种。这类氧物种通常被认为是吸附过程中发生电子转移和配位作用的关键活性中心。

进一步的 XPS La 3d 与 Fe 2p 分析结果(见图 2(b)和图 2(c))显示，双金属材料中 La 的结合能整体上移，而 Fe 的结合能相应降低，表明 Fe 的引入诱导了电子由 La 向 Fe 的转移。该电子重分布效应有效调控了材料的表面电子结构，增强了表面化学活性，从而为 La-Fe 双金属材料对有机膦酸盐的高效吸附提供了电子结构层面的支撑。

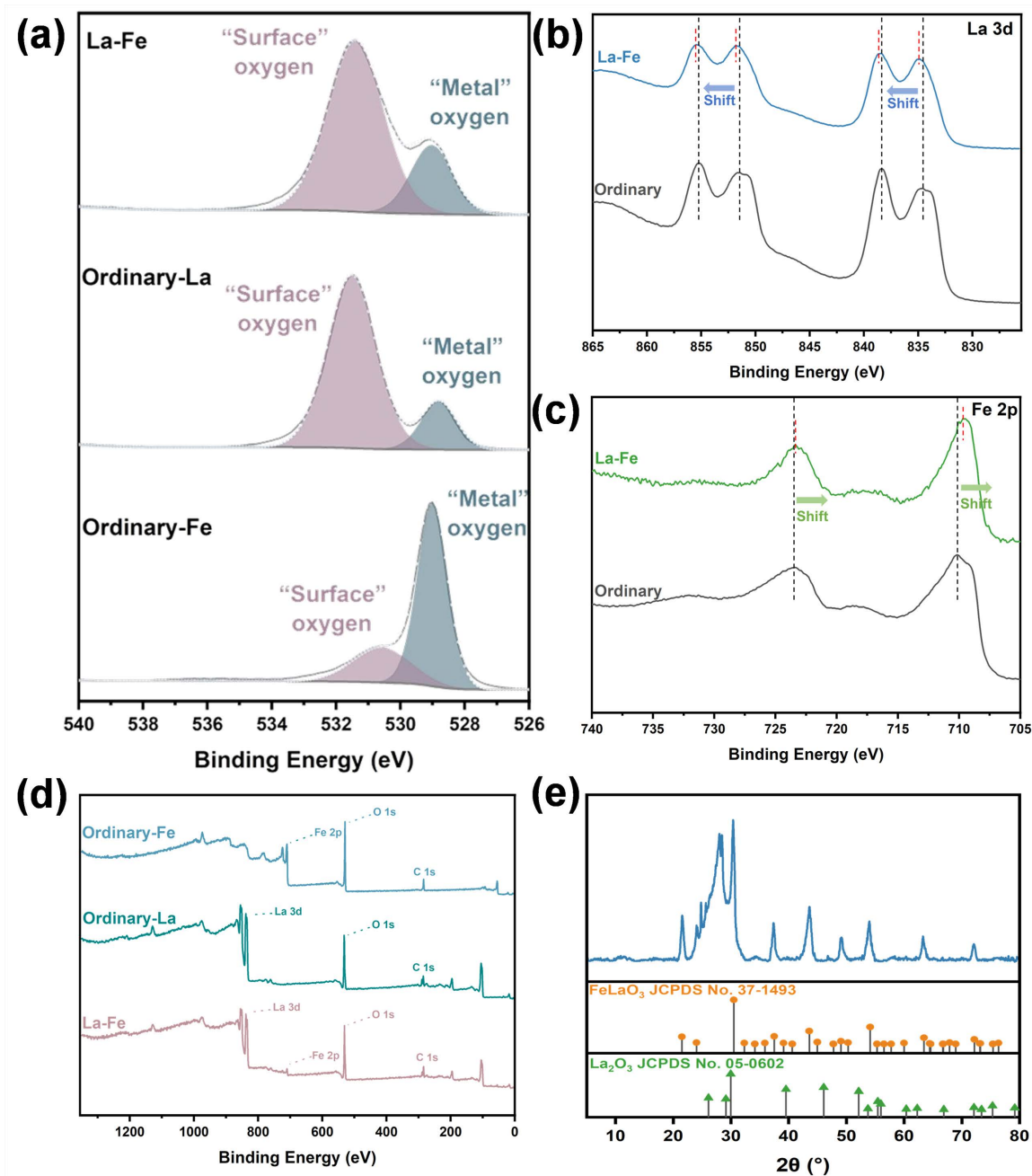


Figure 2. XPS O 1s (a), La 3d (b), and Fe 2p (c) spectra, together with the XPS survey spectrum (d) and XRD pattern (e) of the La-Fe bimetallic material

图 2. La-Fe 双金属材料的 XPS O 1s (a)、La 3d (b)、Fe 2p (c)谱图及 XPS 总谱 (d)和 XRD 图谱 (e)

为进一步揭示 HEDP 在 La-Fe 双金属氧化物表面的吸附机理,对吸附前后材料进行了傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析。见图 3 所示,吸附前材料在 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处呈现出宽的-OH 伸缩振动吸收峰,主要来源于表面羟基和吸附水分子。吸附 HEDP 后,该吸收带强度明显减弱,表明表面羟基参与了吸附过程。与此同时,在 $900\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 区域内,吸附后材料出现并显著增强了多个特征吸收峰。其中,约 $1100\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属于 P=O 伸缩振动, $1050\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于 P-O-M (M=La 或 Fe) 配位振动,表明 HEDP 分子中的磷酸基团与金属活性位点之间形成了稳定的内配位络合结构。

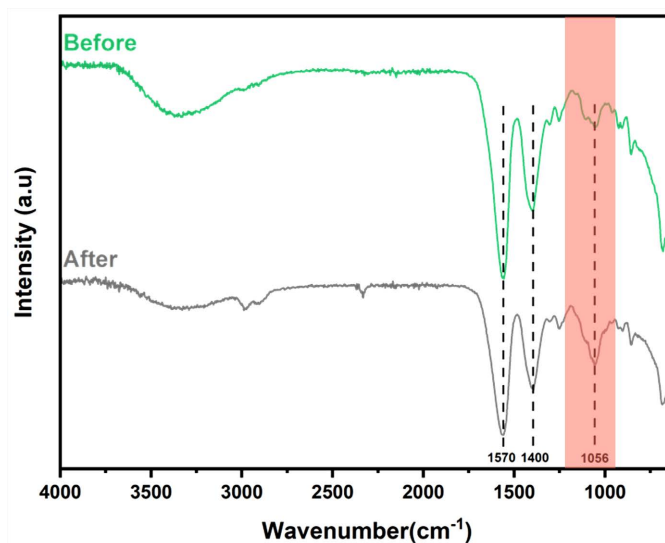


Figure 3. FTIR spectra of La-Fe bimetallic oxides before and after HEDP adsorption

图 3. La-Fe 双金属氧化物吸附 HEDP 前后的 FTIR 光谱

3.2. 吸附剂投加量优化与 La、Fe 及 La-Fe 材料吸附性能比较

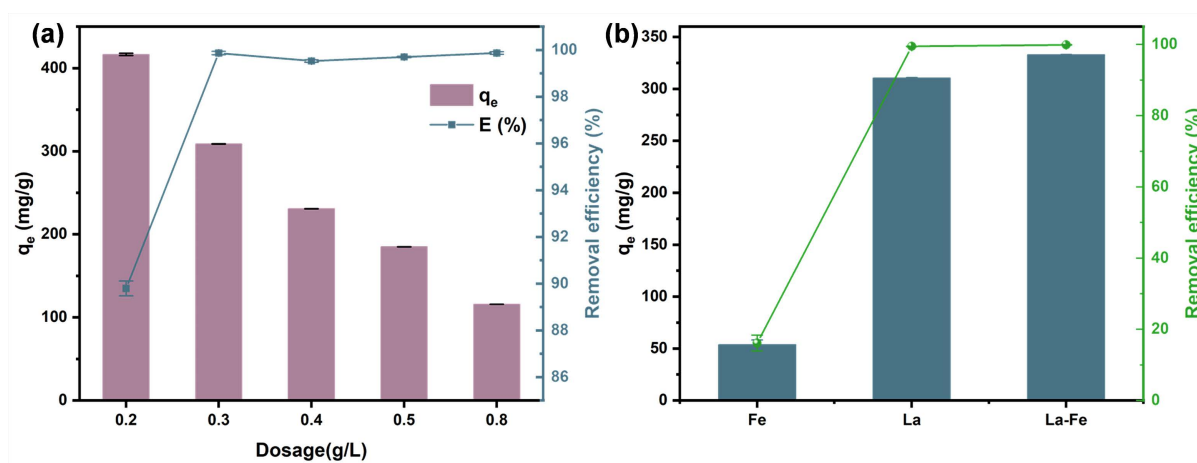


Figure 4. Adsorption performance of HEDP as a function of adsorbent dosage (a) and different material compositions (b)

图 4. 不同投加量(a)及不同组分材料(b)对 HEDP 的吸附性能

为确定 La-Fe 双金属材料对 HEDP 的最佳投加量, 在 HEDP 初始浓度为 100 mg/L 条件下, 分别考察了 0.2、0.3、0.4、0.5 和 0.8 g/L 投加量下的吸附行为(见图 4(a))。结果表明, 当投加量为 0.2 g/L 时, 材料的单位质量吸附量达到最高值(>400 mg/g), 但对应去除率相对较低。随着投加量的增加, 吸附量呈现逐渐下降趋势, 且在投加量超过 0.2 g/L 后下降更为明显; 与此同时, HEDP 的去除率持续提升, 并在投加量达到 0.3 g/L 及以上时稳定在 99% 以上。综合考虑吸附容量与去除效率, 0.3 g/L 能在保持较高吸附量的同时实现几乎完全去除, 因此被选定为后续实验的最佳投加量。

在此基础上, 对 Fe、La 及 La-Fe 双金属材料的吸附性能进行了对比(见图 4(b))。单一 Fe 材料对 HEDP 的吸附能力有限, 其吸附量仅约 50 mg/g, 去除率不足 20%。相比之下, La 材料表现出显著增强的吸附性能, 吸附容量约为 300 mg/g, 去除率接近 100%, 表明 La^{3+} 与 HEDP 之间存在较强的络合亲和作用。进

一步引入 Fe 构建的 FeLaO_3 双金属氧化物在保持近乎完全去除率的同时,其吸附容量提升至约 350 mg/g。值得注意的是,该材料在稀土 La 用量减少约 25% 的情况下仍实现了性能提升,体现出明显的双金属协同效应。Fe 的引入调控了 La 的局部电子结构并增加了表面活性位点,使 La^{3+} 主导的络合作用与 Fe^{3+} 诱导的极性相互作用协同发挥,从而构建了更高效的吸附体系。

3.3. 等温吸附与动力学特征分析

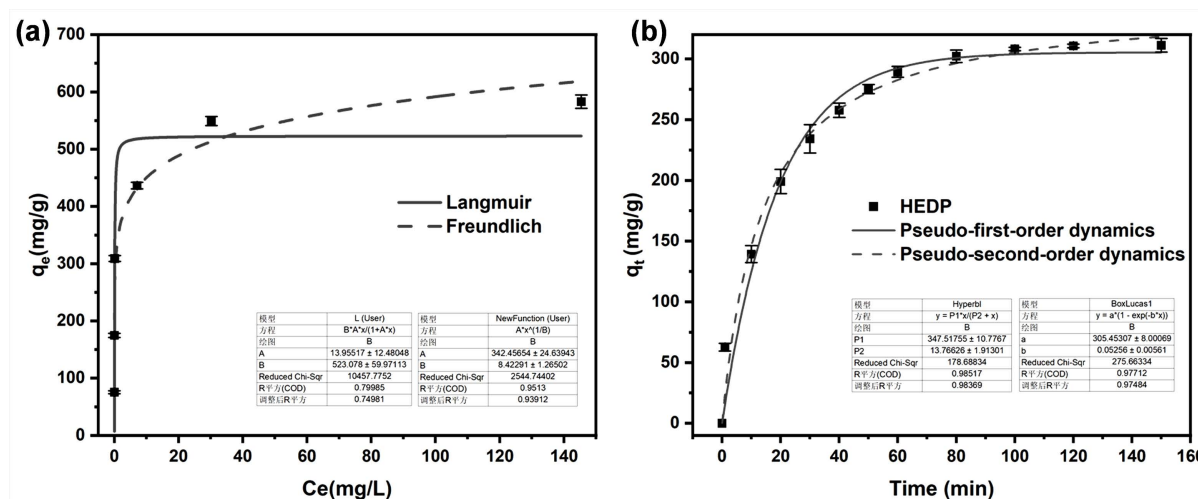


Figure 5. Isotherm adsorption curves (a) and kinetic adsorption curves (b) of HEDP on the adsorbent

图 5. HEDP 在吸附材料上的等温吸附曲线(a)与动力学吸附曲线(b)

镧铁双金属吸附材料对 HEDP 的等温吸附特性见图 5(a), 并分别采用 Langmuir 与 Freundlich 模型进行拟合。随着平衡浓度(C_e)的升高, 吸附量(Q_e)逐渐增加并趋于稳定, 表明吸附过程逐步达到饱和。相比 Langmuir 模型($R^2 = 0.7999$), Freundlich 模型在整个浓度区间内表现出更优的拟合效果($R^2 = 0.9513$), 尤其在中高浓度区段拟合优势更为明显, 说明该吸附过程更符合非均一表面上的多层吸附特征。结果表明, 材料表面存在多种能量分布的吸附位点, 吸附过程可能涉及多层吸附及分子间相互作用。

镧铁双金属氧化物材料对 HEDP 的吸附动力学特征见图 5(b)。吸附过程呈现典型的快速吸附-缓慢趋稳行为, 前期吸附速率较快, 随后逐渐达到平衡。动力学拟合结果显示, 准二级动力学模型($R^2 = 0.9852$)较准一级模型($R^2 = 0.9771$)具有更高的相关性, 能够更准确描述整个吸附过程, 表明该体系以化学吸附机制为主。结合 XPS 分析中 La 与 Fe 电子结构变化的结果, 推测吸附过程中可能涉及表面络合及电子转移等作用。

3.4. 溶液初始 pH 及共存阴离子对吸附性能的影响

不同 pH 条件(3~11)下镧铁双金属氧化物对 HEDP 的吸附行为见图 6(a)。结果表明, 材料在酸性条件下表现出最优吸附性能, pH = 3 时吸附容量超过 280 mg/g; 随着 pH 升高, 吸附容量逐渐下降, 并在 pH 9~11 区间趋于稳定(约 130 mg/g)。该趋势主要归因于材料表面电荷性质、HEDP 电离状态及 OH^- 的竞争吸附效应: 低 pH 条件下, 材料表面正电性增强, 有利于带负电官能团的 HEDP 通过静电作用与表面金属位点发生络合; 而在碱性环境中, OH^- 与 HEDP 竞争活性位点并削弱 La/Fe 的络合能力, 从而抑制吸附。结果表明, 该材料在偏酸性条件下具有更优的 HEDP 去除性能。

在 Cl^- 、 SO_4^{2-} 及腐殖酸(HA)存在条件下镧铁双金属材料对 HEDP 的吸附性能见图 6(b)。与空白体系相比, 在各共存物存在下, 材料的吸附容量均保持在约 300 mg/g, 去除率始终高于 98%, 整体变化较小。

Cl⁻对吸附表现出轻微抑制作用, 而SO₄²⁻和HA几乎不影响吸附行为, 表明其与HEDP的竞争效应有限。结果说明, 该材料对HEDP具有较高的选择性和抗干扰能力, 在常见无机阴离子及天然有机质共存条件下仍能保持稳定、高效的吸附性能, 展现出良好的环境适应性与应用潜力。

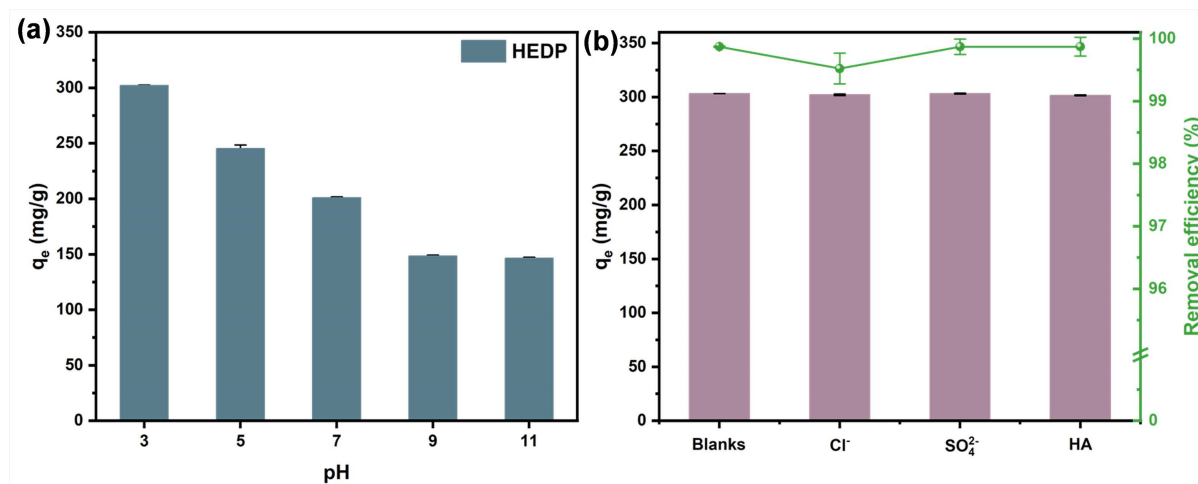


Figure 6. Effects of initial pH (a) and coexisting anions (b) on HEDP removal performance

图 6. 初始 pH (a)与共存阴离子(b)对 HEDP 去除效果的影响

4. 结论

本研究构建了一种生物质牺牲模板法的镧铁双金属氧化物吸附材料, 其钙钛矿型有序晶格结构与牺牲模板诱导的多孔表面协同作用, 显著提升了材料的比表面积与表面活性位点密度, 从而增强了对HEDP的物理吸附与化学络合能力。该材料表现出较高的吸附容量和近乎完全的去除效率, 并在不同pH条件及共存阴离子存在下仍保持稳定的吸附性能, 体现出良好的选择性与抗干扰能力。此外, 通过引入贱金属Fe部分取代La, 在降低稀土用量和材料成本的同时实现吸附性能提升, 展现出显著的协同效应与良好的工程应用潜力。

致 谢

本研究得到湖北省自然科学基金联合重点项目(项目编号: 2025AFD268)的资助。

参考文献

- [1] Mazuryk, J., Klepacka, K., Kutner, W. and Sharma, P.S. (2023) Glyphosate Separating and Sensing for Precision Agriculture and Environmental Protection in the Era of Smart Materials. *Environmental Science & Technology*, **57**, 9898-9924. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c01269>
- [2] 张可桂, 左兆顺, 杨文忠, 葛峰, 陈云, 尹晓爽, 刘瑛. HEDP、PBTCA、PAA 对 CaCO₃ 垢抑制作用的电化学研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 117-123.
- [3] 姜伟, 杨培林. 研究磷化工污染的危害及治理对策[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2021, 41(23): 123-124.
- [4] Sabatier, P., Mottes, C., Cottin, N., Evrard, O., Comte, I., Piot, C., *et al.* (2021) Evidence of Chlordecone Resurrection by Glyphosate in French West Indies. *Environmental Science & Technology*, **55**, 2296-2306. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05207>
- [5] Feng, N., Liu, Z. and Xu, Y. (2011) Experimental Study on the Treatment of Glyphosate Mother Liquor by Calcium Precipitation. *Industrial Water Treatment*, **6**, 34-39.
- [6] Hosseini, N. and Toosi, M.R. (2019) Removal of 2,4-D, Glyphosate, Trifluralin, and Butachlor Herbicides from Water by Polysulfone Membranes Mixed by Graphene Oxide/TiO₂ Nanocomposite: Study of Filtration and Batch Adsorption. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, **17**, 247-258. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00344-3>

-
- [7] 靳文章, 张玉玲, 贾晓宇. 电化学高级氧化对 HEDP 的降解效能研究[J]. 化工学报, 2022, 73(9): 4062-4069.
- [8] Liu, R., Chi, L., Wang, X., Sui, Y., Wang, Y. and Arandian, H. (2018) Review of Metal (Hydr)oxide and Other Adsorptive Materials for Phosphate Removal from Water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**, 5269-5286. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.008>
- [9] Li, M., Liu, J., Xu, Y. and Qian, G. (2016) Phosphate Adsorption on Metal Oxides and Metal Hydroxides: A Comparative Review. *Environmental Reviews*, **24**, 319-332. <https://doi.org/10.1139/er-2015-0080>
- [10] Wan, J., Li, R., Feng, X., Yang, J., Ye, Y., Jian, S., *et al.* (2023) Insights into Simultaneous Adsorption of Orthophosphate (PO₄³⁻) and 1-Hydroxyethane 1,1-Diphosphonic Acid (HEDP) by Kaolin/Lanthanum Carbonate Composites: Experimental Analysis and DFT Calculations. *Chemical Engineering Journal*, **476**, Article 146664. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146664>
- [11] Zhang, Y., Wang, M., Gao, X., Qian, J. and Pan, B. (2020) Structural Evolution of Lanthanum Hydroxides during Long-Term Phosphate Mitigation: Effect of Nanoconfinement. *Environmental Science & Technology*, **55**, 665-676. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05577>
- [12] Rott, E., Steinmetz, H. and Metzger, J.W. (2018) Organophosphonates: A Review on Environmental Relevance, Biodegradability and Removal in Wastewater Treatment Plants. *Science of The Total Environment*, **615**, 1176-1191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.223>
- [13] Yu, J., Xiang, C., Zhang, G., Wang, H., Ji, Q. and Qu, J. (2019) Activation of Lattice Oxygen in Lanthanum (Oxy)Hydroxides for Efficient Phosphorus Removal. *Environmental Science & Technology*, **53**, 9073-9080. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01939>
- [14] Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Lee, D.J., *et al.* (2014) Modification of Agricultural Waste/By-Products for Enhanced Phosphate Removal and Recovery: Potential and Obstacles. *Bioresource Technology*, **169**, 750-762. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.047>
- [15] 李伟, 王一年, 程福龙, 等. 碳酸氧镧改性生物炭材料的合成及对磷酸盐去除性能[J]. 农业工程学报, 2023, 39(17): 199-208.