

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第7期

Vol.34 No.7

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究	郭育红, 辛金元, 王跃思, 温天雪, 李杏茹, 封孝信 (2497)
北京东灵山地区主要大气污染物浓度变化特征	于阳春, 胡波, 王跃思 (2505)
奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析	张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 王效科, 任玉芬, 宋文质 (2512)
华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素	苏彬彬 (2519)
北京市居家空气微生物粒径及分布特征研究	方治国, 孙平, 欧阳志云, 刘芄, 孙力, 王小勇 (2526)
民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究	海婷婷, 陈颖军, 王艳, 田崇国, 林田 (2533)
醇类汽油车醇醛酮、芳香烃和烯烃类排放的试验研究	张凡, 王建海, 王小臣, 王建昕 (2539)
微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究	曹晓强, 张浩, 黄学敏 (2546)
生物滴滤池对 BTEX 的去除及相应细菌群落分析	李建军, 廖东奇, 许玫英, 孙国萍 (2552)
炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究	周博宇, 刘旺, 王伯光, 周咪, 黄青, 周磊 (2560)
春季东、黄海溶解甲烷的分布和海气交换通量	曹兴朋, 张桂玲, 马啸, 张国玲, 刘素美 (2565)
千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究	董春颖, 虞左明, 吴志旭, 吴春金 (2574)
新安江流域土地利用结构对水质的影响	曹芳芳, 李雪, 王东, 赵越, 王玉秋 (2582)
长江中下游草型湖泊浮游植物群落及其与环境因子的典范对应分析	孟睿, 何连生, 过龙根, 席北斗, 李中强, 舒俭民, 刁晓君, 李必才 (2588)
河口盐度梯度下溶解态核酸的微生物可利用性	杨青青, 李朋辉, 黄清辉 (2597)
水藻暴发的影响因素定量化研究初步	张卓, 宋志尧, 黄昌春, 俞肇元 (2603)
深水型水库藻类功能组时空演替及生境变化的影响	卢金锁, 胡亚潘 (2611)
结合水体光学分类反演太湖总悬浮物浓度	周晓宇, 孙德勇, 李云梅, 李俊生, 龚绍琦 (2618)
Subwet 模型在人工湿地设计中的应用	李慧峰, 黄津辉, 林超 (2628)
白洋淀荷茎叶提取液对铜绿微囊藻及四尾栅藻化感效应	何连生, 孟繁丽, 刁晓君, 李一葳, 孟睿, 席北斗, 舒俭民 (2637)
苦草 (<i>Vallisneria spiralis</i>) 对城市缓流河道黑臭底泥理化性质的影响	许宽, 刘波, 王国祥, 马久远, 曹勋, 周峰 (2642)
铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究	汤洁, 王卓行, 徐新华 (2650)
铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究	杨岳主, 李玉平, 杨道武, 段锋, 曹宏斌 (2658)
不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响	赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋 (2665)
邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H ₂ O ₂ 降解机制研究	刘青, 陈成, 陈泓哲, 杨绍贵, 何欢, 孙成 (2670)
二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd ²⁺ 离子的吸附研究	张萌, 杨亚提, 秦睿, 王力, 张增强, 李忠宏, 李荣华, 孟昭福 (2677)
酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附	蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 任源, 李雪辉, 韦朝海 (2686)
基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni ²⁺ 的吸附性能	张永利, 王承智, 史册, 尚玲玲, 马瑞, 董婉莉 (2694)
树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐	王蕊, 刘菲, 陈楠, 陈鸿汉 (2704)
Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究	朱文会, 董良飞, 王兴润, 翟亚丽 (2711)
化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究	王浩, 成官文, 宋晓薇, 徐子涵, 蒙金结, 董传强 (2718)
镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究	陈安安, 周少奇, 黄鹏飞 (2729)
HRT 对 A ² O 工艺中典型多环麝香迁移转化的影响	刘鹏程, 黄满红, 陈东辉, 陈亮 (2735)
发酵液作为 EBPR 碳源的动力学模拟	张超, 陈银广 (2741)
强化污泥利用水解反应器改善碳源与污泥减量作用研究	熊娅, 王强, 宋英豪, 朱民, 林秀军 (2748)
污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响	周俊, 周立祥, 黄焕忠 (2752)
不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果	林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 王昌辉, 裴元生 (2758)
我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析	仇焕广, 廖绍攀, 井月, 栾江 (2766)
浙北平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离	徐明星, 潘卫丰, 岑静, 马学文 (2775)
三江平原土地利用方式变化对土壤锰形态影响	张仲胜, 吕宪国, 宋晓林 (2782)
吉林前郭水田土壤有机碳垂直分布规律和储量研究	汤洁, 张雯辉, 李昭阳, 张楠, 胡猛 (2788)
关中地区农田土壤有机碳固存速率及影响因素: 以陕西武功县为例	张晓伟, 许明祥 (2793)
三峡库区不同林草措施土壤活性有机碳及抗蚀性研究	黄茹, 黄林, 何丙辉, 周立江, 于传, 王峰 (2800)
土壤自养微生物同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C 连续标记法	史然, 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 葛体达, 隋方功, 童成立, 吴金水 (2809)
西南丘陵区保护性耕作下小麦农田土壤呼吸及影响因素分析	张赛, 张晓雨, 王龙昌, 罗海秀, 周航飞, 马仲炼, 张翠微 (2815)
丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价	李子成, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 赵艳民, 时瑶 (2821)
农药企业场地苯系物污染风险及调控对策	庞博, 王铁宇, 杜立宇, 谭冰, 朱朝云, 吕永龙 (2829)
水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响	张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 王荣萍, 陈能场, 卢普相 (2837)
硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响	刘近, 邓代永, 孙国萍, 刘永定, 许玫英 (2847)
零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用	周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英 (2855)
2 株好氧反硝化菌的筛选及其强化贫营养生物膜脱氮效果	全向春, 岑艳, 钱殷 (2862)
反硝化聚磷菌快速富集、培养及其荧光原位杂交技术鉴别	刘立, 汤兵, 黄绍松, 付丰连, 张启泰, 黎健彬, 罗建中 (2869)
1 株反硝化除磷菌的鉴定及其反硝化功能基因研究	张倩, 王弘宇, 桑穗姣, 李孟, 杨开, 马放 (2876)
1 株高效 BBP 降解菌的分离与特性研究	陈湖星, 杨雪, 张凯, 钟秋, 郭佳, 王攀, 熊丽, 刘德立 (2882)
微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解	张小林, 李咏梅, 袁志文 (2889)
扑草净降解菌的分离、筛选与鉴定及降解特性初步研究	周际海, 孙向武, 胡锋, 李辉信 (2894)
固定化 <i>Lysinibacillus cresolovorans</i> 的 PVA-SA-PHB-AC 复合载体制备及间甲酚的降解	李婷, 任源, 韦朝海 (2899)
生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 表面活性物质提取与其破乳特性分析	黄翔峰, 张树聪, 彭开彰, 陆丽君, 刘佳 (2906)
A ² O 工艺活性污泥中可培养丝状细菌的多样性	高莎, 金德才, 赵志瑞, 齐嵘, 彭霞薇, 白志辉 (2912)
生活垃圾堆肥渗滤液污染物组成与演化规律研究	李丹, 何小松, 席北斗, 魏自民, 潘红卫, 赵国鹏, 崔东宇 (2918)
专辑征稿通知 (2551) 《环境科学》征稿简则 (2685) 《环境科学》征订启事 (2868) 信息 (2875)	

二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd^{2+} 离子的吸附研究

张萌¹, 杨亚提², 秦睿¹, 王力¹, 张增强¹, 李忠宏³, 李荣华^{1*}, 孟昭福¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学理学院, 杨凌 712100; 3. 西北农林科技大学食品工程学院, 杨凌 712100)

摘要: 具有高度有序孔道结构的 SBA-15 是一种广受关注的新型吸附材料, 为增加其对溶液重金属离子的吸附性能, 选用水热-后期接枝的合成方法, 制备出二胺基改性多孔二氧化硅 2N-SBA-15, 并用透射电镜、X 射线衍射、氮气吸附-解吸和红外光谱等手段对其结构进行了表征。并以其为吸附剂, 通过批实验的方法讨论了吸附时间、体系初始 pH 值、吸附剂用量和温度等因素对水溶液中 Cd^{2+} 吸附的影响, 同时结合 Zeta 电势和 XPS 分析对其吸附机制进行了探讨。结果表明, 合成的 SBA-15 具有规则多孔特征, SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附受体系 pH 控制; 未改性的 SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附量较小, 胺基改性可以显著增强 SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附能力。在 100 mL 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液中, 2N-SBA-15 的用量在 7.5 ~ 20 mg 之间均能对 Cd^{2+} 的吸附能力约达 95% 左右。2N-SBA-15 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附很迅速, 并在 30 min 内达到吸附平衡; 随着体系温度从 25℃ 增加到 35℃, 2N-SBA-15 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附率从 94.73% 增加到 98.22%。吸附等温线可用 Langmuir 模型描述, 在 298 K 时 Cd^{2+} 的最大吸附量为 0.9 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液对 Cd^{2+} 的洗脱率接近 93%。结合 pH、温度、Zeta 电势和 XPS 分析结果, 可以推测出 2N-SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附机制是包含物理吸附、离子交换和络合反应等的复杂吸附过程。2N-SBA-15 是一种对水体 Cd^{2+} 具有较好吸附能力的吸附材料。

关键词: 胺基改性 SBA-15; 吸附; 有序介孔材料; Cd^{2+} ; 热力学特征

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2677-09

Adsorption of Cd^{2+} Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles

ZHANG Meng¹, YANG Ya-ti², QIN Rui¹, WANG Li¹, ZHANG Zeng-qiang¹, LI Zhong-hong³, LI Rong-hua¹, MENG Zhao-fu¹

(1. College of Environment and Natural Resources, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 3. College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Highly ordered channel structure SBA-15 was widely concerned as new adsorbents in environmental protection, in order to increase its heavy metal ions adsorption ability from aqueous solution, the diamine-modified porous silicate SBA-15 was synthesized by a hydrothermal grafting method and characterized by TEM, X-ray diffraction, FTIR and N_2 adsorption-desorption. The SBA-15 and modified SBA-15 samples were used as sorbents to adsorb $\text{Cd}(\text{II})$ ions from aqueous solution. The effect of experimental parameters, such as pH, contact time, sorbent dosage and temperature were examined, and the maximum adsorption amount was also calculated. The results showed that under same conditions, the $\text{Cd}(\text{II})$ removal rate was higher for 2N-SBA-15 than that of the unmodified SBA-15. The adsorption process was controlled by system pH. The highest removal rate could reached about 95% after pH was higher than 4. Adsorption equilibrium was reached within 30 minutes, and more than 95% Cd^{2+} was adsorbed when 7.5-20 mg sorbent was added into 100 mL solution contained 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd^{2+} . The adsorption capacity increased from 94.73% to 98.22% with temperature increased from 25℃ to 35℃. The Langmuir model can be used to describe adsorption isotherms. The adsorption capacity of Cd^{2+} was 0.9 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ which is comparable to the adsorption capacity of various adsorbents reported in the literature, and 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl could remove nearly 93% Cd^{2+} from 2N-SBA-15 particles. Based on the thermodynamic, pH, XPS and Zeta potential analysis results in this study, it could be concluded that the adsorption process was an endothermic and spontaneous reaction which contained physical adsorption, ion exchange and chelating reaction etc. The study indicated that the diamine-modified ordered mesoporous material SBA-15 is a potential sorbent which could be used for the aqueous Cd^{2+} removal.

Key words: amino-modified SBA-15; adsorption; ordered mesoporous material; Cd^{2+} ; thermodynamic

收稿日期: 2012-10-10; 修订日期: 2013-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41101288); 西北农林科技大学青年科研专项项目(A213020701); 西北农林科技大学 2012 年大学生国家级科技创新项目

作者简介: 张萌(1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境毒理与资源清洁利用, E-mail: aalllen@163.com

* 通讯联系人, E-mail: rh.lee@nwsuaf.edu.cn

主要来源于采矿、精炼、纺织染色和涂料生产等工业生产过程的镉,由于具有很强的生物毒性,而受到环境保护工作者的广泛关注^[1,2]。虽然诸如离子交换、渗透、吸附、沉淀、过滤等方法均能有效的去除水体的 Cd 污染物,但吸附法的操作相对简单而较为常用^[3,4]。吸附法中所用的吸附材料有活性炭、沸石、壳聚糖、分子筛、植物残体、纳米材料等^[4-8]。其中分子筛因具有规则有序的孔道结构,在选择吸附和分离方面具有独特的优势,而被作为一种新型的吸附剂得到了广泛的关注,并用于吸附去除水体中的重金属和危险化学品药品^[9,10]。

SBA-15 是一种介孔分子筛,具有高度有序的可调孔道结构及较为均匀的孔径分布,已成为新型吸附材料领域的研究热点^[11-14]。但其对水体重金属离子的吸附效果并不理想,需要对其表面进行功能化改性,以提高对重金属离子的吸附性能^[11,12]。制备含有特定有机官能团 SBA-15 的常用方法有水热共聚一步合成法和后期接枝改性法两种。相比于后期接枝法,一步合成法虽然能获得较为良好的孔隙结构,但是操作相对繁琐,实验条件也较难控制。但这两种方法均能有效地在 SBA-15 孔隙结构中引入—NH₂、—SH、—OH 官能团,实现其对水体重金属离子的吸附^[9-13]。例如,李荣华等^[11]以后期接枝法制备出的胺基改性多孔二氧化硅 NH₂-SBA-15 对 Cd²⁺ 的最大吸附量可达 0.687 mmol·g⁻¹; Pe'rez-Quintanilla 等^[15]用共聚法经巯基改性后获得的 SBA-15 对 Cd²⁺ 的吸附能力可达 110 mg·g⁻¹; 而 Shahbazi 等^[16]则发现用聚胺改性后的 MDA-SBA-15 对水体 Pb²⁺、Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附量高达 130.1、98.0 和 126.2 mg·g⁻¹。虽然目前已有许多关于 SBA-15 介孔材料的研究报道,但已有研究大多集中在改性剂种类的探索和对水体中的 Hg²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺ 等离子的吸附性能表征上^[11-13,16-20],用二胺改性 SBA-15 吸附 Cd²⁺ 的研究则鲜有报道,对其吸附机制也少有深入探讨。从无机化学的角度而言,二胺由于其分子结构中具有相对较多的氨基,能为金属离子提供较多的配位 N 原子。为此,本研究以 Na₂SiO₃ 为硅源,三嵌段聚合物 Pluronic P123 为模板剂,采用水热-后期接枝的合成方法,制备出二胺改性的多孔二氧化硅 2N-SBA-15,并对水体中的 Cd²⁺ 的吸附特征和吸附机制进行了分析,以期对 2N-SBA-15 的实际应用提供理论参考依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 试剂

HAc、HCl、NaAc、KNO₃、NaOH、HNO₃、NaCl、Cd(NO₃)₂ 标准溶液(1 000 mg·L⁻¹),均为分析纯,购自天津博远化工股份有限公司;对甲苯磺酸、无水乙醇、甲苯、三嵌段共聚物 Pluronic P123 (Mav5800,EO20PO70EO20) 和 *N*-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基硅烷,均为分析纯,购自 Sigma-Aldrich 公司。实验用水为去离子水。

1.1.2 仪器

ORION-868 酸度计, Philips X'Pert MPDPW 3050 X 射线衍射仪, Micromeritics Tristar 3000 比表面积测定仪, Phenomenex H-9500 透射电子显微镜, Nexus FTIR 红外光谱仪, 日立 Z-2000 型原子吸收光谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 SBA-15 材料的合成及改性

SBA-15 的合成参见文献[11]的方法,即将 5 g 三嵌段共聚物 Pluronic P123 加入到 200 mL 0.4 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中,磁力搅拌 6 h 直至溶液澄清;然后在室温下加入 0.2 g NaOH 固体,并加入 13.3 mL Na₂SiO₃-NaOH 溶液(含 27% SiO₂、14% NaOH),持续在室温下剧烈磁性搅拌 5 d,出现大量凝胶,维持体系 pH 在 1 左右;所得固体经过滤,去离子水洗数次后在 333 K 干燥过夜;最后固体颗粒在马弗炉中以 10 K·min⁻¹ 的速度升温至 823 K 并持续灼烧 6 h,即可得到 SBA-15。改性时,将 0.5 g SBA-15 分散于 80 mL 干甲苯中,在 50℃ 下搅拌 0.5 h,然后加入 3.5 mg 对甲苯磺酸和 1.0 mmol 的 *N*-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基硅烷,120℃ 加热回流 2 h 后过滤,固体用干乙醇洗涤数次,100℃ 真空干燥 12 h,记做 2N-SBA-15。

1.2.2 SBA-15 的结构特性表征

用 Philips X'Pert MPDPW 3050 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD) 仪分析材料的晶型,以 Cu Kα 靶为放射源,数据采集的范围为 2θ 0.5°~5°,步长为 0.02°,计数时间为 5 s。用 Micromeritics Tristar 3000 比表面积测定仪测定氮气物理吸附,测试温度 77 K。用 Brumauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表面积(SBET),用 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 吸附模型计算平均孔径(DBJH)。用 Phenomenex H-9500 透射电子显微镜观察 SBA-15 材料的表面形态。用 Nexus FTIR 红外光谱仪进行测定红外光谱,把 SBA-15 材料用 KBr 压片,测试波数为 500~4 000 cm⁻¹,步长为 4 cm⁻¹,扫描速度为 64 次·min⁻¹。

1.2.3 吸附实验和 Cd^{2+} 的测定方法

吸附实验采用经典的恒温振荡批处理法进行. 取一定量的 Cd^{2+} 溶液置于 50 mL 聚乙烯塑料管中, 以未改性 SBA-15 为对照吸附剂, 加入一定量的吸附剂 2N-SBA-15, 调节 pH 后恒温振荡. 然后吸取 10 mL 悬液, 用 0.10 μm 尼龙滤膜过滤后收集滤液, 用 Z-5000 型原子吸收光谱仪测定残留的 Cd^{2+} 浓度. 实验设置两次重复.

1.2.4 数据处理

根据吸附前后溶液中的离子浓度, 按式(1)计算吸附率(%), 按式(2)计算吸附剂的单位吸附量 $q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$.

$$\text{吸附率} = 100 (c_0 - c_e) / c_0 \quad (1)$$

$$q_e = V (c_0 - c_e) / m \quad (2)$$

式中, V 为吸附液的体积 (L), c_0 、 c_e 为初始和吸附平衡时的 Cd^{2+} 溶液浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), m 为吸附剂量 (g); 热力学模型拟合及热力学参数求解参考文献 [11] 进行. 采用 Langmuir 模型 $q_e = Q_m K_c c_e / [(1 + K_c c_e)]$ 、Freundlich 模型 $\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln c_e$,

以 Curvexpert1.38 非线性拟合软件采用逐步逼近法对数据进行非线性拟合. 表观热力学参数 ΔG^0 、 ΔS^0 、 ΔH^0 的求取按公式 (3)、(4) 进行.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (3)$$

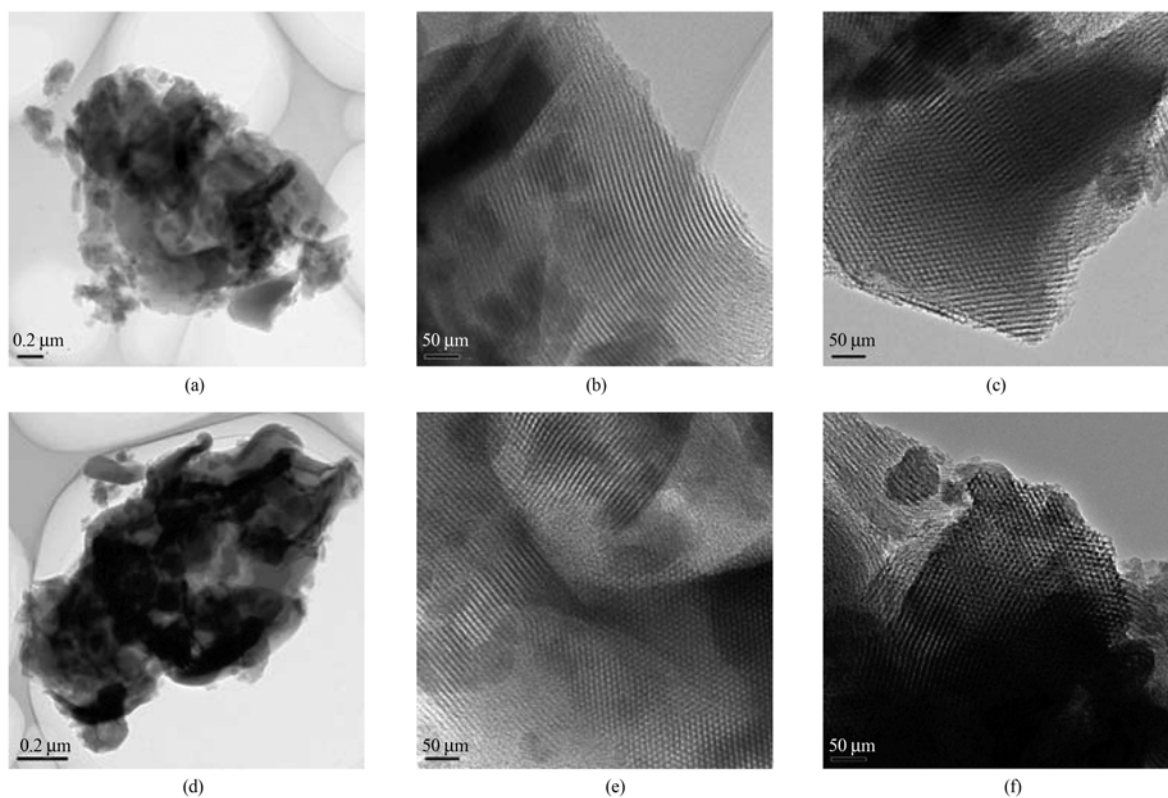
$$-RT \ln K_c = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

式中, Q_m 为最大吸附量 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), K_f 是 Freundlich 模型中与吸附容量和吸附强度有关的常数, K_c 是 Langmuir 吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为温度 (K), R 为气体常数 [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$].

2 结果与讨论

2.1 SBA-15 介孔材料的结构特征

采用透射电子显微镜 (TEM) 对 SBA-15 介孔材料的表面结构进行分析 (图 1), 确定合成了高度规则有序的介孔材料, 颗粒大小在 400 ~ 800 nm 之间. 与改性前 SBA-15 进行对比, 改性后 2N-SBA-15 材料的 TEM 图的主要差别是孔径有所减小, 但孔隙结构形貌未发生明显改变. 这是由于改性剂被接枝在 SBA-15 的孔隙内部表面所致.



(a) ~ (c) SBA-15; (d) ~ (f) 2N-SBA-15

图 1 SBA-15 和 2N-SBA-15 的 TEM 图片

Fig. 1 TEM images of SBA-15 and 2N-SBA-15

用 N_2 -吸附-解吸技术, 得到了 SBA-15 介孔材料的 N_2 吸附-解吸等温线 [图 2(a)] 及孔径分布图

[图 2(b)]. 由图 2(a) 和图 2(b) 可知, 合成材料为介孔材料. 其中, SBA-15 的 BET 比表面积为

$887 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $1.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径为 9.93 nm ; 2N-SBA-15 的 BET 比表面积为 $651 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.73 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径为 7.02 nm . 由图 2 (c) 的 XRD 分析可知, 合成的介孔材料属六方晶系, 这证明制备出了 SBA-15^[5,11]. 由图 2 (d) 可知, 与 SBA-15 相比, 2N-SBA-15 出现了新的吸收

峰, 其中 2930 cm^{-1} 附近处的吸收峰为 C—H 振动峰^[5], 1635 cm^{-1} 附近的吸收峰为 H_2O 的吸收峰, 1558 cm^{-1} 附近很强的尖锐吸收峰为 $-\text{NH}_2$ 吸收峰, 798 cm^{-1} 附近很强的尖锐吸收峰为 N—H 振动峰, 这说明经过改性后, 在 SBA-15 中成功引入胺基^[11,16,18].

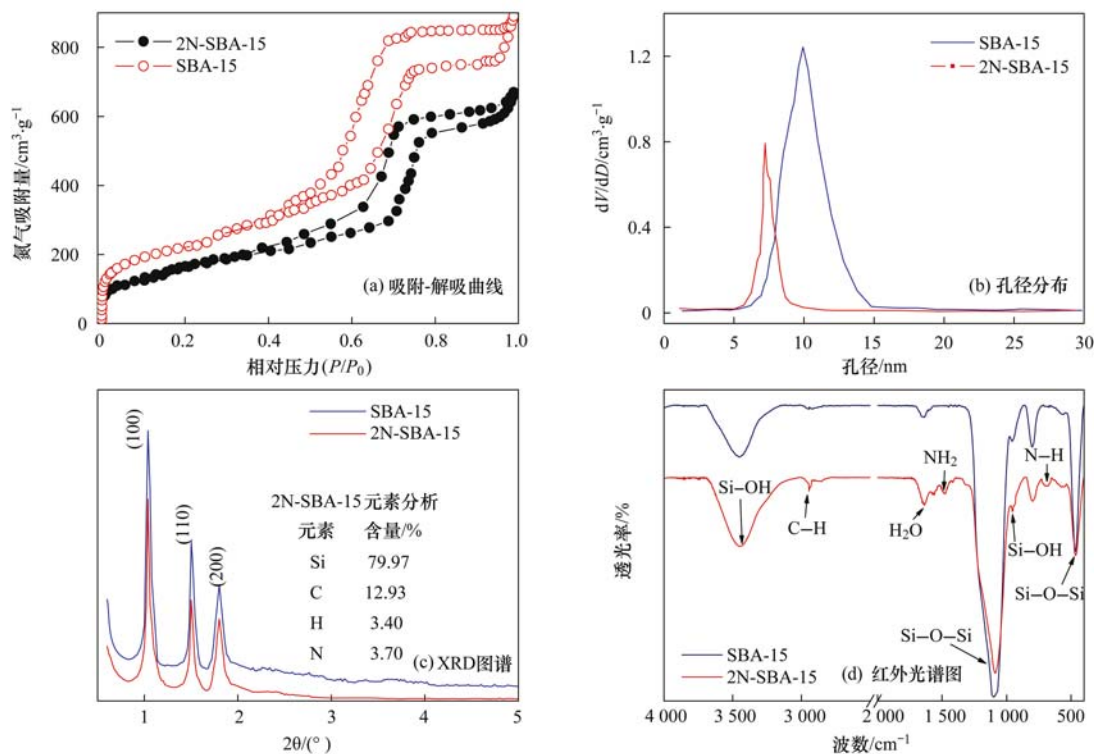


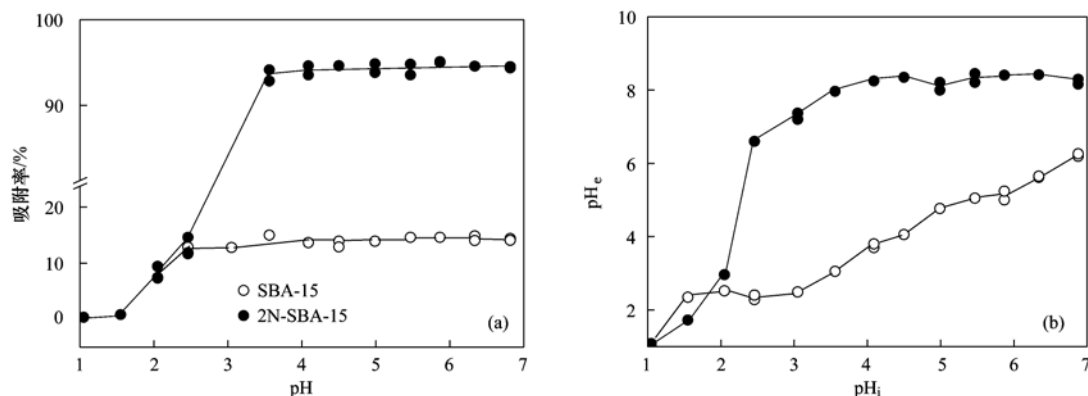
图 2 SBA-15 的 N_2 吸附-解吸曲线、孔径分布、XRD 图谱和红外光谱图

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K, pore size distributions, X-ray diffraction plots and FTIR spectra of SBA-15 materials

2.2 pH 对 Cd^{2+} 吸附的影响

体系 pH 对吸附 Cd^{2+} 的影响结果见图 3 (a). 将 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 100 mL 的 Cd^{2+} 溶液用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 或 NaOH 调节 pH 后 (记为 pH_i), 分别加入 10 mg 的 SBA-15 或 2N-SBA-15, 25°C 下振荡 4 h , 滤膜过滤后测定 Cd^{2+} 及溶液 pH (记为 pH_e). 结果表明, 在体系 pH 值从 1.02 增加到 6.98 的过程中, SBA-15 或 2N-SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附率逐渐增加, 并分别在 $\text{pH} = 2.11$ 或 3.49 以后基本趋于稳定, 但 SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附率较小, 最大约 13% 左右, 而 2N-SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附率则高达 95% . 这说明经过胺基改性后, 可以显著增加其对 Cd^{2+} 的吸附能力. 由图 3 (a) 可知, SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附量较小, 因而在后续研究中, 仅以 2N-SBA-15 为吸附剂进行试验, 并采用 $\text{pH} = 4.26$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液控制体系 pH.

众多研究^[5,11,16,18,20]表明, 体系 pH 是影响吸附剂 Cd^{2+} 吸附性能的重要因素, 本研究也证实了这一点. 因为在溶液中, 当 $\text{pH} < 6.0$ 时以 Cd^{2+} 为主要的化学形态, $6.0 < \text{pH} < 8.0$ 时以 Cd^{2+} 和 $\text{Cd}(\text{OH})^+$ 为主, $\text{pH} > 8.0$ 时则以 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 为主^[20]. 因此, 体系 pH 影响 SBA-15 和 2N-SBA-15 吸附 Cd^{2+} 的原因, 一方面是与不同 pH 条件下吸附剂的 Zeta 电位有关^[11,21]. 图 3 (b) 中吸附平衡后溶液 pH_e 的变化显示, SBA-15 和 2N-SBA-15 的零电荷点位具有较大差异. 一般认为, 在 pH 小于零电荷点位时, 带正电的金属离子能与 H^+ 发生竞争吸附, 吸附剂表面的 $-\text{OH}$ 被质子化为 OH_2^+ , $-\text{NH}_2$ 被质子化为 NH_3^+ , 均带正电, 从而和带正电的金属离子 (如 Cd^{2+}) 发生静电排斥, 导致吸附量较低^[18,22]; 当 pH 大于零电荷点位时, 由于不存在静电排斥, 因此吸附量增加. 另一方面, SBA-15 和 2N-SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附作用

图3 pH 对 Cd^{2+} 吸附的影响和吸附前后体系 pH 的变化Fig. 3 Effects of pH on Cd^{2+} adsorption and pH changes

可能也与离子交换作用有关,且受溶液 pH 值影响较大^[5,11,18].

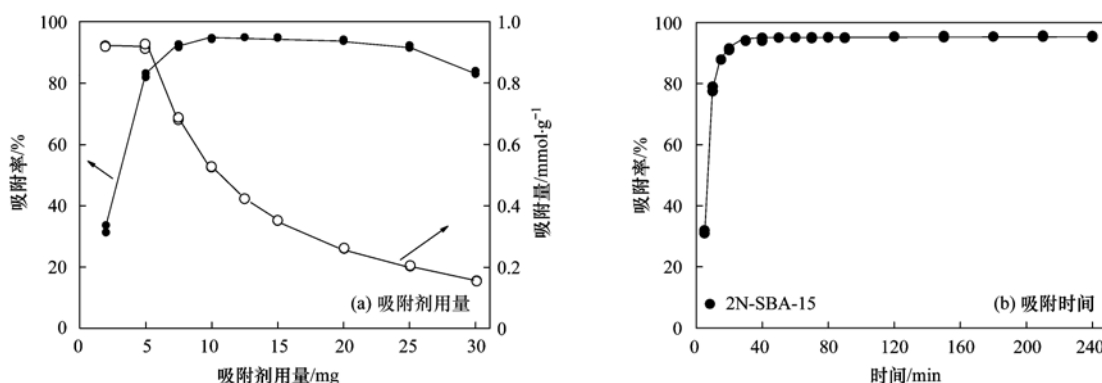
2.3 吸附剂用量和吸附时间对 Cd^{2+} 吸附的影响

在 25 mL $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液中分别加入不同质量的 2N-SBA-15, 控制溶液 pH 4.26, 25°C 下振荡 240 min. 结果见图 4(a). 可见,吸附剂用量对 Cd^{2+} 吸附的影响较大. 随着吸附剂用量的增加,吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附率增加,并在吸附剂用量为 7.5 ~ 20 mg 之间基本达到平衡,此后 Cd^{2+} 的吸附率则随着吸附剂用量的增加而有一定的降低趋势. 这可能是由于当吸附剂用量较小时,随着吸附剂用量的增加,吸附点位或吸附表面逐渐增加,因而吸附率也随之增加;但当吸附量超过一定浓度,由于吸附剂用量的增加,吸附活性点的增加趋于饱和,对 Cd^{2+} 吸附的影响不大或受溶液中吸附质浓度限值,导致

液相环境中吸附剂颗粒之间的聚集变得严重,从而使得吸附质向吸附剂表面的传输过程中受阻或吸附质不足,因而吸附量下降^[4,18,23,24]. 本研究结果也与其他学者^[18]用 NH_2 -SBA-15 吸附 Pb^{2+} 的吸附研究结果相似. 证吸附过程的充分进行,后续实验选取吸附剂用量为 12.5 mg.

在 200 mL $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液中分别加入 25 mg 的 2N-SBA-15, 控制溶液 pH 4.26, 25°C 下振荡 4 h. 并别于不同时间段吸取悬液 5 mL, 滤膜过滤后测定. 结果发现,吸附剂 Cd^{2+} 的吸附很迅速,能在 30 min 内达到吸附平衡[图 4(b)].

这一研究成果和李荣华等^[11]用 NH_2 -SBA-15 吸附 Cd^{2+} 的研究结果相一致. 为了保证吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附效率,进行热力学研究时选择吸附时间为 120 min.

图4 吸附剂用量和吸附时间对 Cd^{2+} 吸附的影响Fig. 4 Effects of adsorbent dosage and contact time on Cd^{2+} adsorption

2.4 温度对 Cd^{2+} 吸附的影响

将 20 mL 浓度为 0 ~ $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液调节 pH 后,加入 12.5 mg 2N-SBA-15,于不同温度下振荡 120 min,滤膜过滤后测定,结果如图 5(a) 所

示. 2N-SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附随着初始浓度的增加而增加,并在高浓度时变化缓慢,逐渐趋于定值,这是因为吸附剂表面的吸附定位在浓度低时并未完全吸附,随着浓度增加,吸附位逐渐饱和,吸附的量则

不再增加^[9]. 另外,随着温度的升高,2N-SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附量也逐渐增加,这说明 2N-SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附过程是吸热的,升高温度有利于反应的进行^[11,17,24]. 对吸附等温线分别用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行数据拟合,结果见表 1. 从中可见,Langmuir 模型的拟合效果较好. 这与其他学者用 NH_2 -SBA-15^[11]、板栗内皮^[24]、二甲基十二胺改性 MCM48^[25]、胺基改性介孔 Fe_3O_4 纳米颗粒^[26]、胺基改性 MCM-48^[27]、亚胺基二乙酸改性 SBA-

15^[28] 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ^[29] 等作为吸附剂的研究结果类似(见表 2). 在 298 K 时 2N-SBA-15 对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 $0.90 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,也高于表 2 中的大多数吸附剂. 利用公式(2)和(3)作 ΔG^0 与 T 之间的曲线[图 5(b)],并进行热力学参数求解,结果见表 3. 从中可知,热力学参数 ΔG^0 为负值,说明该吸附过程自发进行; ΔH^0 为正值,说明吸附过程吸热,升温有利于吸附进行,这也是化学吸附的特征之一^[11,17].

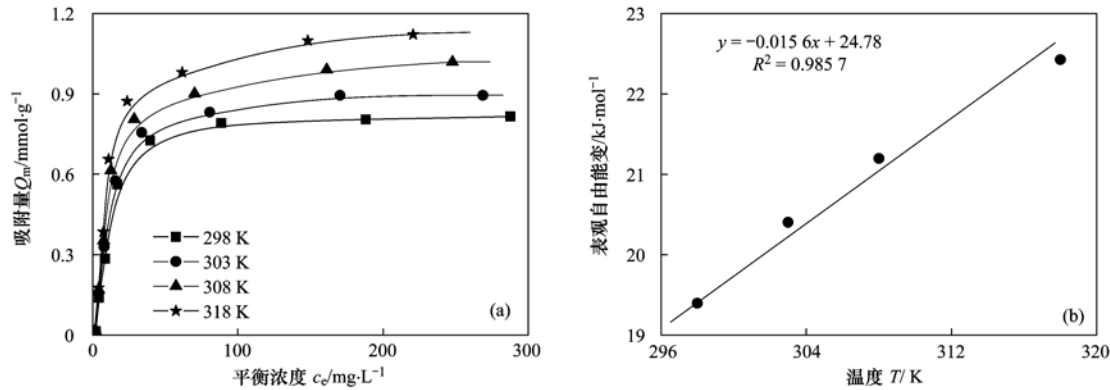


图 5 温度对 Cd^{2+} 吸附的影响(a)及 ΔG 与 T 之间的关系曲线(b)

Fig. 5 Effects of temperature on Cd^{2+} adsorption and the relationship between ΔG and T

表 1 吸附等温线模型拟合参数

Table 1 Parameters of the Langmuir and the Freundlich models

温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_m/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_c/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2	$K_f/\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$	n	R^2
298	0.901 7	2 512. 73	0.992 4	0. 623 4	0.955 3	0.688 3
303	0.981 6	3 768. 83	0.994 5	0. 520 1	0.952 8	0.693 7
308	1. 096	5 192. 89	0.998 2	0. 458 2	0.966 6	0.692 5
318	1. 212	8 527. 98	0.999 2	0. 322 4	0.933 3	0.724 4

表 2 不同吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附量比较

Table 2 Comparison of Cd^{2+} adsorption capacity with other reported adsorbents

吸附材料	温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	吸附模型	吸附剂用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	文献
铁和锆修饰 MCM41	22.0	5.0~6.0	58.20	Langmuir, Freundlich	2.0	[1]
胺基改性硅胶	25.0	4.5	40.72	Langmuir, Freundlich	3.0	[3]
胺基改性空心硅球	25.0	4.5	31.89	Langmuir, Freundlich	3.0	[3]
虫漆包裹铁氧化物纳米颗粒	25.0	8.0	18.80	Langmuir	0.24	[7]
MDA-SBA-15	25.0	4.0	98.00	Langmuir	1.0	[8]
NH_2 -SBA-15	25.0	7.0	78.32	Langmuir	1.0	[11]
板栗内皮	25.0	5.0	14.71	Dubinin-Radushkevich	10.0	[24]
二甲基十二胺改性 MCM48	25.0	—	62.94	Langmuir	1.0	[25]
胺基改性介孔 Fe_3O_4 纳米颗粒	20.0	7.0	446.4	Langmuir	0.2	[26]
亚胺基二乙酸改性 SBA-15	30.0	5.6	36.29	Langmuir	4.0	[30]
$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$	45.0	6.2 ± 0.2	29.60	Langmuir	0.4	[29]
NH_2 -HMS	25.0	—	28.10	Langmuir	2.0	[31]
SH-HMS	25.0	—	14.61	Langmuir	2.0	[31]
COOH 改性活性炭	25.0	—	12.36	Langmuir	2.0	[31]
甲醛处理 Cystoseira indica	25.0	5.5	19.42	Langmuir	2.0	[32]
2N-SBA-15	25.0	4.26	100.99	Langmuir	0.125	本研究

表 3 热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters			
温度/K	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
298	-19.40	24.78	0.015 6
303	-20.40		
308	-21.20		
318	-22.42		

2.5 Cd²⁺ 的解吸及其吸附机制

在 100 mL 25 mg·L⁻¹ 的 Cd²⁺ 溶液中分别加入 12.5 mg 的 2N-SBA-15, 控制溶液 pH4.26, 25℃ 下振荡 120 min 后, 经过高速离心分离, 测定上清液中残余的 Cd²⁺ 浓度; 并将残渣经去离子水洗剂 3 次后, 于 60℃ 真空干燥 12 h, 然后分别加入 10.0 mL 的去离子水、0.1 mol·L⁻¹ 的 NaCl 和 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液, 继续 25℃ 下振荡 4 h 后, 经高速离心分离后测定上清液中残余的 Cd²⁺ 浓度, 以计算不同再生液对 Cd²⁺ 的洗脱率. 结果表明, 去离子水和 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液对 Cd²⁺ 的洗脱率不足 10%, 而 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液对 Cd²⁺ 的洗脱率接近 93%. 此结果和 Ge 等^[29] 的研究结果类似. 该结果也说明了 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液是较合适的再生液, 也从另一方面说明了 2N-SBA-15 对 Cd²⁺ 的吸附不是简单的物理吸附和离子交换过程, 还包含有化

学络合参与的吸附过程^[7,8]. 因为酸性溶液能促使 2N-SBA-15 表面的一NH₂ 发生质子化变为—NH₃⁺ 从而和 Cd²⁺ 发生静电排斥导致 Cd²⁺ 被洗脱^[7,18,26].

改性后 SBA-15 的比表面积、孔体积和孔径均有所降低, 从表面物理性质来看, 改性对材料的吸附效果会产生一定负影响, 结合后续实验中 pH 对 Cd²⁺ 吸附的影响、吸附平衡后溶液 pH_e 变化、温度对 Cd²⁺ 吸附和 2N-SBA-15 的再生实验结果, 也可推知物理吸附不占主导地位. 另外, 从图 6 中的 XPS 分析可知, 在本研究中, 吸附 Cd²⁺ 后的 2N-SBA-15 颗粒表面有 Cd²⁺ 存在, 且 Cd²⁺ 并没有发生化学价态的变化, 而在实验的 pH 条件下, 2N-SBA-15 对 Cd²⁺ 的吸附很有可能也与 2N-SBA-15 表面的一NH₂ 发生络合反应等化学吸附有关^[7,8,25]. 因而, 可以认为 2N-SBA-15 对 Cd²⁺ 的吸附机制为包含物理吸附、离子交换和络合反应等过程的复杂吸附过程.

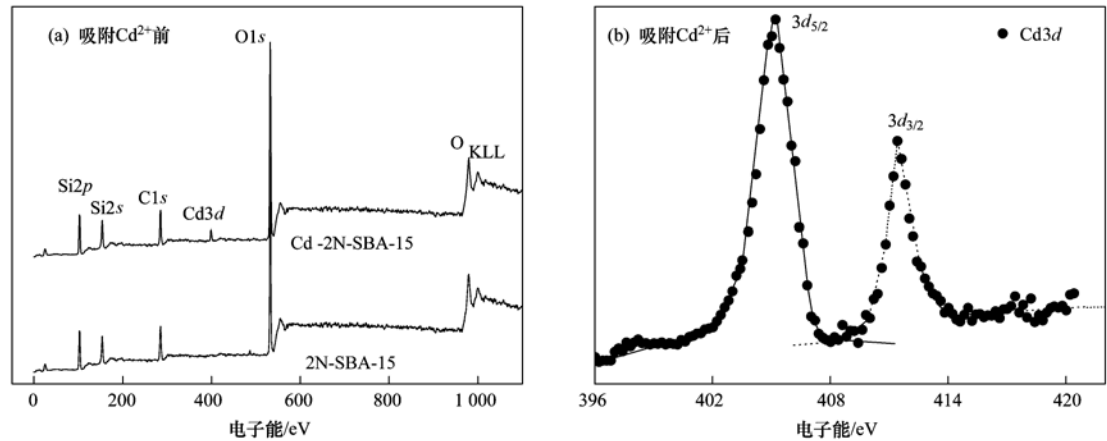


图 6 吸附 Cd²⁺ 前后 2N-SBA-15 的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS analysis of 2N-SBA-15 before and after Cd²⁺ adsorption

3 结论

- (1) 以硅酸钠为硅源, 三嵌聚合物 Pluronic P123 为模板剂, 采用水热-后期接枝的合成方法, 成功制备出了规则有序多孔的 2N-SBA-15.
- (2) SBA-15 介孔材料对 Cd²⁺ 的吸附受体系 pH 控制; 未改性 SBA-15 对 Cd²⁺ 的吸附量较小, 而胺

基改性可以显著提高 SBA-15 对水体 Cd²⁺ 的吸附能力. 2N-SBA-15 对溶液中 Cd²⁺ 的吸附很迅速, 并在 30 min 内达到吸附平衡, 吸附等温线可用 Langmuir 模型描述, 在 298 K 时对 Cd²⁺ 的最大吸附量可达 0.9 mmol·g⁻¹, 吸附过程是吸热的自发过程, 升温有利于 2N-SBA-15 对 Cd²⁺ 的吸附, 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液对 Cd²⁺ 的洗脱率接近 93%.

(3) 2N-SBA-15 对 Cd^{2+} 的吸附机制为包含物理吸附、离子交换和络合反应等过程的复杂吸附过程。

参考文献:

- [1] Anbia M, Ghassemlian Z. Removal of $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solutions using mesoporous silicate containing zirconium and iron[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, **89**(12): 2770-2775.
- [2] 龙腾, 易筱筠, 党志. 改性花生壳对水中镉的动态吸附研究[J]. 环境科学, 2011, **33**(9): 3177-3181.
- [3] Najafi M, Yousefi Y, Rafati A A. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel[J]. Separation and Purification Technology, 2012, **85**: 193-205.
- [4] Wan Ngah W S, Hanafiah M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review[J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(10): 3935-3948.
- [5] 徐应明, 李军幸, 戴晓华, 等. 介孔分子筛表面功能膜的制备及对水体中铅汞镉的去除作用[J]. 应用化学, 2002, **19**(10): 941-945.
- [6] 杨静, 麻晓光, 马鸿文, 等. 13X 微孔沸石和 MCM-41 介孔材料的合成及用于处理含 Cd^{2+} 废水[J]. 过程工程学报, 2007, **7**(2): 399-403.
- [7] Gong J L, Chen L, Zeng G M, *et al.* Shellac-coated iron oxide nanoparticles for removal of cadmium(II) ions from aqueous solution[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, **24**(7): 1165-1173.
- [8] Machida M, Fotoohi B, Amamo Y, *et al.* Cadmium(II) adsorption using functional mesoporous silica and activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **221-222**: 220-227.
- [9] Lam K F, Yeung K L, McKay G. A Rational approach in the design of selective mesoporous adsorbents[J]. Langmuir, 2006, **22**(23): 9632-9641.
- [10] Bois L, Bonhomme A, Ribes A, *et al.* Functionalized silica for heavy metal ions adsorption[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, **221**(1): 221-230.
- [11] 李荣华, 岳庆玲, 孟昭福, 等. 胺基改性 SBA-15 有序介孔材料对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附热力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(6): 1241-1247.
- [12] Feng X D, Fryxell G E, Wang L Q, *et al.* Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports[J]. Science, 1997, **276**(5314): 923-926.
- [13] Shaterian H R, Aghakhanizadeh M. Aminopropyl coated on magnetic Fe_3O_4 , and SBA-15 nanoparticles catalyzed mild preparation of chromeno[2,3-d] pyrimidines under ambient and solvent-free conditions[J]. Catalysis Science and Technology, 2012, **3**(2): 425-428.
- [14] Chen S Y, Huang C Y, Yokoi T, *et al.* Synthesis and catalytic activity of amino-functionalized SBA-15 materials with controllable channel lengths and amino loadings[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, **22**(5): 2233-2243.
- [15] Pe'rez-Quintanilla D, Hierro I, Fajardo M, *et al.* Adsorption of cadmium(II) from aqueous media onto a mesoporous silica chemically modified with 2-mercaptopyrimidine[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, **16**(18): 1757-1764.
- [16] Shahbazi A, Younesi H, Badiei A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ heavy metal ions in batch and fixed bed column[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **168**(2): 505-518.
- [17] Da'na E, Sayari A. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: equilibrium properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **166**(1): 445-453.
- [18] Zhang J M, Zhai S R, Li S, *et al.* $\text{Pb}(\text{II})$ removal of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ core-shell nanomaterials prepared via a controllable sol-gel process[J]. Chemical Engineering, 2013, **215-216**: 461-471.
- [19] Mercier L, Pinnavaia T J. Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting $\text{Hg}(\text{II})$ uptake[J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(18): 2749-2754.
- [20] Wang F Y, Wang H, Ma J W. Adsorption of cadmium(II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-Bamboo charcoal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **177**(1-3): 300-306.
- [21] Chong A S, Zhao X S. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2003, **107**(46): 12650-12657.
- [22] Dimos K, Stathi P, Karakassides M A, *et al.* Synthesis and characterization of hybrid MCM-41 materials for heavy metal adsorption[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, **126**(1-2): 65-71.
- [23] 李荣华, 张院民, 张增强, 等. 农业废弃物核桃壳粉对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, **28**(8): 1693-1700.
- [24] 丁洋, 靖德兵, 周连碧, 等. 板栗内皮对水溶液中镉的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(9): 1933-1941.
- [25] Benhamou A, Baudo M, Derriche Z, *et al.* Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **171**(1-3): 1001-1008.
- [26] Xin X D, Wei Q, Yang J, *et al.* Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe_3O_4 nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **184**: 132-140.
- [27] Allothman Z A, Apblett A W. Metal ion adsorption using polyamine-functionalized mesoporous materials prepared from bromopropyl-functionalized mesoporous silica[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **182**(1-3): 581-590.
- [28] Machida M, Fotoohi B, Amamo Y, *et al.* Cadmium(II) and lead(II) adsorption onto hetero-atom functional mesoporous silica and activated carbon[J]. Applied Surface Science, 2012, **258**(19): 7389-7394.

- [29] Ge F, Li M M, Ye H, *et al.* Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **211-212**: 366-372.
- [30] Gao Z F, Wang L N, Qi T, *et al.* Synthesis, characterization, and cadmium (II) uptake of iminodiacetic acid-modified mesoporous SBA-15 [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **304** (1-3): 77-81.
- [31] Montazer-Rahmati M M, Rabbani P, Abdolali A, *et al.* Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185** (1): 401-407.
- [32] Wang J H, Zheng S R, Shao Y, *et al.* Amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **349** (1): 293-299.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjxx.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail:hjxx@rcees.ac.cn;网址:www.hjxx.ac.cn

CONTENTS

Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China	GUO Yu-hong, XIN Jin-yuan, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2497)
Changing Characteristics of the Main Air Pollutants of the Dongling Mountain in Beijing	YU Yang-chun, HU Bo, WANG Yue-si (2505)
Characteristic Comparative Study of Particulate Matters in Beijing Before and During the Olympics	ZHANG Ju, OUYANG Zhi-yun, MIAO Hong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Impact Factors of O ₃ Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin (2519)
Studies on the Size Distribution of Airborne Microbes at Home in Beijing	FANG Zhi-guo, SUN Ping, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (2526)
Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors	HAI Ting-ting, CHEN Ying-jun, WANG Yan, <i>et al.</i> (2533)
Experimental Research on Alcohols, Aldehydes, Aromatic Hydrocarbons and Olefins Emissions from Alcohols Fuelled Vehicles	ZHANG Fan, WANG Jian-hai, WANG Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2539)
Combination Process of Microwave Desorption-Catalytic Combustion for Toluene Treatment	CAO Xiao-qiang, ZHANG Hao, HUANG Xue-min (2546)
Removal of BTEX by a Biotrickling Filter and Analysis of Corresponding Bacterial Communities	LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (2552)
Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery	ZHOU Bo-yu, LIU Wang, WANG Bo-guang, <i>et al.</i> (2560)
Distribution and Air-Sea Fluxes of Methane in the Yellow Sea and the East China Sea in the Spring	CAO Xing-peng, ZHANG Gui-ling, MA Xiao, <i>et al.</i> (2565)
Study on Seasonal Characteristics of Thermal Stratification in Lacustrine Zone of Lake Qiandao	DONG Chun-ying, YU Zuo-ming, WU Zhi-xu, <i>et al.</i> (2574)
Effects of Land Use Structure on Water Quality in Xin'anjiang River	CAO Fang-fang, LI Xue, WANG Dong, <i>et al.</i> (2582)
Canonical Correspondence Analysis Between Phytoplankton Community and Environmental Factors in Macrophtic Lakes of the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	MENG Rui, HE Lian-sheng, GUO Long-gen, <i>et al.</i> (2588)
Microbial Bioavailability of Dissolved Nucleic Acids Across the Estuarine Salinity Gradient	YANG Qing-qing, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui (2597)
Elementary Quantitative Study on Factors of Phytoplankton Bloom	ZHANG Zhuo, SONG Zhi-yao, HUANG Chang-chun, <i>et al.</i> (2603)
Spatiotemporal Succession of Algae Functional Groups and the Influence of Environment Change in a Deep-water Reservoir	LU Jin-suo, HU Ya-pan (2611)
Hyperspectral Remote Sensing of Total Suspended Matter Concentrations in Lake Taihu Based on Water Optical Classification	ZHOU Xiao-yu, SUN De-yong, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (2618)
Application of Subwet Model in the Design of Constructed Wetland	LI Hui-feng, HUANG Jin-hui, LIN Chao (2628)
Allelopathic Effect of <i>Nelumbo nucifera</i> Stem and Leaf Tissue Extract on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Scenedesmus quadricauda</i>	HE Lian-sheng, MENG Fan-li, DIAO Xiao-jun, <i>et al.</i> (2637)
Influence of <i>Vallisneria spiralis</i> on the Physicochemical Properties of Black-odor Sediment in Urban Sluggish River	XU Kuan, LIU Bo, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (2642)
Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity	TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua (2650)
Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process	YANG Yue-zhu, LI Yu-ping, YANG Dao-wu, <i>et al.</i> (2658)
Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water	ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, <i>et al.</i> (2665)
Degradation Mechanisms of Dimethyl Phthalate in the UV-H ₂ O ₂ System	LIU Qing, CHEN Cheng, CHEN Hong-zhe, <i>et al.</i> (2670)
Adsorption of Cd ²⁺ Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles	ZHANG Meng, YANG Ya-ti, QIN Rui, <i>et al.</i> (2677)
Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions	JIANG Zheng-ming, YU Xu-biao, HU Yun, <i>et al.</i> (2686)
Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni ²⁺ Adsorption Characteristics	ZHANG Yong-li, WANG Cheng-zhi, SHI Ce, <i>et al.</i> (2694)
Perchlorate Removal from Underground Water by Anaerobic Biological Reduction with Bark	WANG Rui, LIU Fei, CHEN Nan, <i>et al.</i> (2704)
Experimental Study on the Remediation of Chromium Contaminated Groundwater with PRB Media	ZHU Wen-hui, DONG Liang-fei, WANG Xing-run, <i>et al.</i> (2711)
Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation	WANG Hao, CHENG Guan-wen, SONG Xiao-wei, <i>et al.</i> (2718)
Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid	CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei (2729)
Effects of HRT on Fate of Typical Polycyclic Musk by A ² O Process	LIU Peng-cheng, HUANG Man-hong, CHEN Dong-hui, <i>et al.</i> (2735)
Kinetic Simulation of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Fermentation Broth as Carbon Source	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (2741)
Effluent Carbon Source Improvement and Sludge Reduction by Hydrolysis Reactor with Enhanced Sludge Utilization	XIONG Ya, WANG Qiang, SONG Ying-hao, <i>et al.</i> (2748)
Optimization of Extracellular Polymeric Substance Extraction Method and Its Role in the Dewaterability of Sludge	ZHOU Jun, ZHOU Li-xiang, WONG Woo-chung (2752)
Effectiveness of Arsenite Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals with Different Grain Sizes	LIN Lu, XU Jia-rui, WU Hao, <i>et al.</i> (2758)
Regional Differences and Development Tendency of Livestock Manure Pollution in China	QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, <i>et al.</i> (2766)
Quantitative Partitioning of Soil Selenium in the Selenium-Rich Area of Northern Zhejiang Plain	XU Ming-xing, PAN Wei-feng, CENG Jing, <i>et al.</i> (2775)
Effects of Land Use on Manganese Distribution and Fractions in Wetland Soil of Sanjiang Plain, Northeast China	ZHANG Zhong-sheng, LU Xian-guo, SONG Xiao-lin (2782)
Research on Vertical Distribution Pattern and Reserve of Organic Carbon in Paddy Field Soil of Qianguo, Jilin	TANG Jie, ZHANG Wen-hui, LI Zhao-yang, <i>et al.</i> (2788)
Soil Organic Carbon Sequestration Rate and Its Influencing Factors in Farmland of Guanzhong Plain; A Case Study in Wugong County, Shanxi Province	ZHANG Xiao-wei, XU Ming-xiang (2793)
Effects of Biological Regulated Measures on Active Organic Carbon and Erosion-Resistance in the Three Gorges Reservoir Region Soil	HUANG Ru, HUANG Lin, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2800)
Quantifying Soil Autotrophic Microbes-Assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	SHI Ran, CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (2809)
Analysis of Soil Respiration and Influence Factors in Wheat Farmland Under Conservation Tillage in Southwest Hilly Region	ZHANG Sai, ZHANG Xiao-yu, WANG Long-chang, <i>et al.</i> (2815)
Distribution Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Soil from Relocation Areas of the Danjiangkou Reservoir	LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2821)
Risk Assessment and Countermeasure of BTEX in Pesticide Factory	PANG Bo, WANG Tie-yu, DU Li-yu, <i>et al.</i> (2829)
Accumulation of S, Fe and Cd in Rhizosphere of Rice and Their Uptake in Rice with Different Water Managements	ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, ZHENG Yu-ji, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Nitrate on Organic Removal and Microbial Community Structure in the Sediments	LIU Jin, DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (2847)
Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the <i>Shewanella decolorationis</i> S12	ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, <i>et al.</i> (2855)
Isolation, Identification of Two Aerobic Denitrifiers and Bioaugmentation for Enhancing Denitrification of Biofilm Under Oligotrophic Conditions	QUAN Xiang-chun, CEN Yan, QIAN Yin (2862)
Rapid Enrichment and Cultivation of Denitrifying Phosphate-Removal Bacteria and Its Identification by Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization Technology	LIU Li, TANG Bing, HUANG Shao-song, <i>et al.</i> (2869)
Identification of a Denitrifying Polyphosphate-accumulating Organism (DPAO) and Study on Its Denitrifying Functional Genes	ZHANG Qian, WANG Hong-yu, SANG Wen-jiao, <i>et al.</i> (2876)
Isolation and Characterization of a Highly Efficient BBP-degrading Bacterium	CHEN Hu-xing, YANG Xue, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2882)
Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis	ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen (2889)
Isolation, Screening and Identification of Prometryne-Degrading Bacteria and Their Degrading Characteristics	ZHOU Ji-hai, SUN Xiang-wu, HU Feng, <i>et al.</i> (2894)
Preparation of PVA-SA-PHB-AC Composite Carrier and <i>m</i> -Cresol Biodegradation by Immobilized <i>Lysinibacillus cresolivorans</i>	LI Ting, REN Yuan, WEI Chao-hai (2899)
Extraction of Surface Active Substance and Analysis of Demulsifying Characteristics for the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, ZHANG Shu-cong, PENG Kai-ming, <i>et al.</i> (2906)
Diversity of Culturable Filamentous Bacteria in the Activated Sludge from A ² O Wastewater Treatment Process	GAO Sha, JIN De-cai, ZHAO Zhi-rui, <i>et al.</i> (2912)
Composition and Transformation of Leachates During Municipal Solid Waste Composting	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (2918)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年7月15日 34卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 7 Jul. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行