

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第5期

Vol.35 No.5

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究	唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 乔利平, 王红丽, 周敏, 陈明华, 陈长虹, 王倩, 李贵玲, 李莉, 黄海英, 张钢锋 (1623)
南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析	薛国强, 朱彬, 王红磊 (1633)
2011年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征	李贵玲, 周敏, 陈长虹, 王红丽, 王倩, 楼晟荣, 乔利平, 唐喜斌, 李莉, 黄海英, 陈明华, 黄成, 张钢锋 (1644)
结合外场观测分析珠三角二次有机气溶胶的数值模拟	郭晓霜, 司徒淑婷, 王雪梅, 丁翔, 王新明, 闫才青, 李小滢, 郑玫 (1654)
2013年夏季嘉兴市一次光化学事件的观测分析	沈利娟, 李莉, 吕升, 张孝寒, 吴博, 章国骏, 王翥 (1662)
移动监测法测量厦门春秋季节近地面 CO ₂ 的时空分布	李燕丽, 邢振雨, 穆超, 杜可 (1671)
秸秆烟尘和灰烬中元素碳的稳定同位素组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹, 刘艳 (1680)
连续测量大气·OH的化学电离飞行时间质谱仪的研制	窦健, 花磊, 侯可勇, 蒋蕾, 谢园园, 赵无垠, 陈平, 王卫国, 田地, 李海洋 (1688)
我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平	于志勇, 金芬, 李红岩, 安伟, 杨敏 (1694)
巢湖水体组分垂向分布特征及其对水下光场的影响	马孟泉, 张玉超, 钱新, 马荣华, 段洪涛 (1698)
京杭大运河(杭州段)典型断面水生植物多样性调查及其与水环境相关性研究	陆胤, 许晓路, 张德勇, 王莉, 朱旭妮, 冯凤, 周巧君, 谢鹏 (1708)
合肥市区典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价	李如忠, 刘科峰, 钱靖, 杨继伟, 张翩翩 (1718)
重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算	潘延安, 雷沛, 张洪, 单保庆, 李杰 (1727)
千岛湖库区及其主要入库河流水中有机氯农药残留污染特征及健康风险评价	唐访良, 张明, 徐建芬, 阮东德, 陈峰, 吴志旭, 程新良 (1735)
九龙江流域潜在病原菌污染分析	侯丽媛, 胡安谊, 马英, 于昌平 (1742)
江湖关系变化对鄱阳湖沉积物重金属分布及生态风险影响	刘婉清, 倪兆奎, 吴志强, 王圣瑞, 曾清如 (1750)
鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征	简敏菲, 李玲玉, 徐鹏飞, 陈朴青, 熊建秋, 周雪玲 (1759)
典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征	姚昕, 邹胜章, 夏日元, 许丹丹, 姚敏 (1766)
基于扰动分析方法的 AnnAGNPS 模型水文水质参数敏感性分析	席庆, 李兆富, 罗川 (1773)
混合胁迫条件下蓝藻运动特性研究	孙秀秀, 丛海兵, 高郑娟, 崔朝杰, 曹倩倩 (1781)
不同波长和强度光照对水体汞还原的影响	李希嘉, 钟紫旋, 孙荣国, 杨鲲, 王定勇 (1788)
地下水中常见离子对纳米零价铁除 Se(IV) 动力学的影响	杨文君, 郭迎庆, 杜尔登 (1793)
溴氧化铋可见光催化降解高效氯氟酯的研究	彭一荣, 赵小蓉, 贾漫珂, 周薇, 黄应平 (1798)
石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究	常青, 江国栋, 胡梦璇, 黄佳, 唐和清 (1804)
电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究	卓琼芳, 邓述波, 许振成, 余刚 (1810)
典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋	甘秀梅, 严清, 高旭, 张怡昕, 訾成方, 彭绪亚, 郭劲松 (1817)
颗粒状大孔阴树脂去除有机物以及缓解膜污染的效果与机制	何欢, 董秉直, 许光红, 闫昭辉 (1824)
石墨-活性炭纤维复合电极电吸附处理含盐废水的研究	周贵忠, 王兆丰, 王珣, 李文倩, 李少香 (1832)
酞基甲基化聚苯乙烯的制备及废水生化处理应用	张华雨, 许晴, 牛春梅, 王亚君, 侯正浩, 李绍英, 陈延明, 廉静, 吴士彬, 郭建博 (1838)
FePMo ₁₂ 催化电化学反应降解染料废水的研究	王栗, 岳琳, 郭建博, 杨景亮, 廉静, 罗晓, 王开红 (1843)
实际污水培养好氧颗粒污泥及其特性研究	杨淑芳, 张健君, 邹高龙, 杜至力 (1850)
SFBR 中好氧颗粒污泥的培养及特性研究	龙焙, 杨昌柱, 濮文虹, 杨家宽, 白俊, 王晶, 周玄月, 蒋国盛, 李春阳, 刘福标 (1857)
不同好/厌氧区容积负荷对生物膜/颗粒污泥耦合工艺脱氮除磷的影响	尹航, 刘畅, 高辉, 高大文 (1866)
黄原酸化废弃污泥吸附 Cu ²⁺ 研究	岑艳, 全向春, 姜晓满 (1871)
轮叶黑藻和穗花狐尾藻对铜的吸收机制研究	薛培英, 李国新, 赵全利 (1878)
不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对苯的吸附性能	黄华, 王雅雄, 唐景春, 朱文英 (1884)
北京常见绿化树种叶片富集重金属能力研究	李少宁, 孔令伟, 鲁绍伟, 陈波, 高琛, 石媛 (1891)
泰州市区重金属污染的薛袋法与路生法评价研究	陈勤, 方炎明, 颜赞, 陈步金 (1901)
放牧对呼伦贝尔草甸草原土壤呼吸温度敏感性的影响	王旭, 闫瑞瑞, 邓钰, 闫玉春, 辛晓平 (1909)
苹果园土壤呼吸的变化及生物和非生物因素的影响	王蕊, 郭胜利, 刘庆芳, 张彦军, 姜继超, 郭慧敏, 李如剑 (1915)
重庆铁山坪森林土壤汞释放通量的影响因子研究	王琼, 罗遥, 杜宝玉, 叶芝祥, 段雷 (1922)
上海市郊区养殖场周边环境砷含量特征	奚功芳, 周守标, 丁海城, 姚春霞, 孔娟娟 (1928)
不同施氮量下水稻分蘖期光合碳向土壤碳库的输入及其分配的量化研究: ¹³ C 连续标记法	谭立敏, 吴昊, 李卉, 周萍, 李科林, 王久荣, 葛体达, 袁红朝, 吴金水 (1933)
污灌区盐分累积对土壤汞吸附行为影响的模拟研究	郑顺安, 李晓华, 徐志宇 (1939)
石灰干化污泥稳定后土壤中 Pb、Cd 和 Zn 浸出行为的研究	李翔, 宋云, 刘永兵 (1946)
大连市海产品中短链氯化石蜡的含量与分布研究	虞俊超, 王宝盛, 王亚韩, 孟梅, 陈茹, 江桂斌 (1955)
应用生物配体模型(BLM)研究辽河与太湖水体中铜对大型溞的急性毒性	周腾耀, 曹莹, 覃璐玫, 张亚辉, 曾鸿鸣, 闫振广, 刘征涛 (1962)
氧化铜纳米颗粒对水稻幼苗根系代谢毒性的研究	王淑玲, 张玉喜, 刘汉柱, 辛华 (1968)
吐温 80 对苏云金芽孢杆菌降解三苯基锡的促进机制	黄捷, 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 马嘉雯, 唐立椿, 王惜若 (1974)
牛粪混合液微生物燃料电池长期运行稳定性研究	焦燕, 张国栋, 赵庆良 (1981)
针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响	杨露露, 岳正波, 陈天虎, 王进 (1988)
城市生活垃圾集装箱转运过程中污染物产生状况研究	王晓媛, 刘殷华, 汪飞, 黄长缨, 陆峰, 谢冰 (1994)
铈插层黏土负载铁催化剂在 H ₂ S 选择性催化氧化过程中催化性能的研究	孙超, 张鑫, 郝郑平, 窦广玉, 孙春宝 (2002)
脱硫酸类水滑石衍生复合氧化物不同方法的制备与表征	祝春蕾, 王海林, 孙春宝 (2010)
固定污染源排气中 PM _{2.5} 采样方法综述	蒋靖坤, 邓建国, 李振, 李兴华, 段雷, 郝吉明 (2018)
产甲烷微生物研究概况	李煜珊, 李耀明, 欧阳志云 (2025)
《环境科学》征稿简则(1961) 《环境科学》征订启事(1967) 信息(1643, 1687, 1803, 1837)	

石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究

常青¹, 江国栋^{2*}, 胡梦璇¹, 黄佳¹, 唐和清^{1*}

(1. 中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉 430074; 2. 湖北工业大学化学与化工学院, 武汉 430068)

摘要: 建立了一种超声辅助共沉淀法制备磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{氧化石墨烯}(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO})$ 纳米粒子。透射电镜和磁滞回线研究表明, 该复合物具有小的颗粒尺寸和超顺磁性。该磁性纳米材料可以吸附废水中的染料亚甲基蓝, 实验研究了溶液 pH 值、吸附剂的用量、时间和温度对亚甲基蓝去除率的影响。结果表明, pH 值在 6~9 范围内, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 都能高效地吸附亚甲基蓝。反应过程在前 25 min 反应速率很快, 到 180 min 内达到吸附平衡。该磁性纳米材料对亚甲基蓝的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型和准二级动力学方程, 吸附过程是一个自发和吸热过程。该吸附材料对亚甲基蓝吸附容量高, 在 313 K 时 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 的饱和吸附量为 $196.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。另外, 可以方便地通过外部磁场分离回收吸附剂, 利用过氧化氢可以再生重复使用, 是一种优良的吸附染料废水的材料。

关键词: 磁性复合材料; 超声合成; 亚甲基蓝; 吸附; 再生

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)05-1804-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.05.024

Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Graphene Oxide Nanoparticles}$

CHANG Qing¹, JIANG Guo-dong², HU Meng-xuan¹, HUANG Jia¹, TANG He-qing¹

(1. College of Chemistry and Material Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: A simple ultrasound-assisted co-precipitation method was developed to prepare magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene oxide}(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO})$ nanoparticles. The characterization with transmission electron microscope (TEM) indicated that the products possessed small particle size. The hysteresis loop of the dried $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanoparticles demonstrated that the sample had typical features of superparamagnetic material. Batch adsorption studies were carried out to investigate the effects of the initial pH of the solution, the dosage of adsorbent, the contact time and temperature on the adsorption of methylene blue. The results indicated that the composites prepared could be used over a broad pH range (pH 6-9). The adsorption process was very fast within the first 25 min and the equilibrium was reached at 180 min. The adsorption equilibrium and kinetics data fitted well with the Langmuir isotherm model and the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption process was a spontaneous and endothermic process in nature. The composite exhibited fairly high adsorption capacity ($196.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) of methylene blue at 313 K. In addition, the magnetic composite could be effectively and simply separated by using an external magnetic field, and then regenerated by hydrogen peroxide and recycled for further use. The results indicated that the adsorbent had a potential in the application of the dye wastewater treatment.

Key words: magnetic composites; sonochemical synthesis; methylene blue; adsorption; regeneration

染料被广泛应用于纺织、造纸、制革、涂料和印刷等多个行业, 据报道, 2010 年我国有机染料产量超过 $1.47 \times 10^6 \text{ t}$ 染料^[1]。染料主要是以芳烃和杂环化合物为母体, 并带有显色基团和极性基团, 它们性质稳定, 难降解, 色度大, 而且许多染料毒性大甚至具有“三致”作用。随着我国化学工业的快速发展, 大约有 10%~15% 的染料会直接随废水排入环境中, 污染现象十分严重。因此, 如何有效去除染料是一个紧迫且重要的全球性问题。常见的染料废水处理办法主要包括混凝和絮凝法^[2], 化学氧化法^[3], 膜分离法^[4]和吸附法^[5]等。其中吸附技术因其易于处理, 成本低和效率高等特点, 被广泛应用于处理染料废水^[6]。

纳米颗粒具有极小的尺寸, 高的比表面积和良好的传质效率^[7], 但是纳米材料的分离回收较为困难。因此需要寻找一种即不产生二次污染又可以在工业规模上分离和回收纳米材料的方法^[8]。磁性粒子可以有效、简单地通过外部磁场进行分离回收, 特别适合大尺度操作或自动化程序^[9]。目前, 磁性 Fe_3O_4 纳米材料已被广泛应用于生化制品分离^[10]、靶向给药^[11]、催化^[12]和固定化酶的载体^[13]等领

收稿日期: 2013-10-27; 修订日期: 2013-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(21107143, 21207033); 中央高校基本科研业务费专项(CZQ11019)

作者简介: 常青(1985~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料化学和环境控制化学, E-mail: changqinghust@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jianggd66@gmail.com; hqtang62@aliyun.com

域. Fe_3O_4 纳米粒子与其他材料复合得到的磁性吸附剂用于去除环境中的目标污染物是非常有前景的.

石墨烯作为一种新型二维碳纳米材料,它具有大的比表面积,良好的电荷传导和热传导^[14~16],使得在传感器、吸附剂、纳米电子器件,太阳能电池,超级电容器和储氢等领域具有应用前景. 氧化石墨烯是石墨烯重要的衍生物,含有大量的羟基、羧基、羰基和环氧基等多种含氧官能团,这就可以将金属或金属氧化物修饰在其表面^[17].

本研究的目标是提出一种简单的方法用于制备高效的磁性复合吸附剂去除水中的染料. 采用超声辅助原位沉淀法将 Fe_3O_4 纳米粒子成功沉积在氧化石墨烯表面,并将该复合材料用作吸附材料去除模拟废水中的亚甲基蓝. 实验考察了初始 pH 值、吸附剂用量、时间和温度等因素对吸附性能的影响. 另外研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 对亚甲基蓝的吸附动力学和等温吸附模型,并对吸附材料的回收及再生性能进行了分析,以期开发新的水处理材料提供参考.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

美国石墨 (SPI graphite, Bay Carbon, Bay City, MI), 高锰酸钾、浓硫酸、双氧水 (30%)、七水合硫酸亚铁、六水合三氯化铁、浓氨水、氢氧化钠、氯化氢、亚甲基蓝等化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水.

1.2 Fe_3O_4 /氧化石墨烯复合材料的制备

采用 Hummer 法制备氧化石墨^[18]. 量取 50 mL 已知浓度的氧化石墨超声分散 1 h,再加入 4.5×10^{-4} mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.0×10^{-4} mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混合均匀后滴入 10 mL 浓度为 $12.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水溶液中,在 60°C 超声条件下反应 1 h. 产物洗涤、烘干备用.

1.3 Fe_3O_4 /氧化石墨烯复合材料的表征

采用透射电子显微镜 (FEI Tecnai G20) 对样品形貌进行了表征; 采用振动样品磁强计 (ADE4HF) 对样品的磁特性进行了评价.

1.4 Fe_3O_4 /氧化石墨烯复合材料的吸附实验

称取 0.05 g 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$, 加到 50 mL 一定初始浓度的亚甲基蓝溶液中,采用恒温振荡器于 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下振荡 270 min, 吸附温度为 313 K. 溶液初始 pH 值用稀 HCl 或 NaOH 溶液调节. 磁分离吸附剂后对吸附后的染料浓度进行测定. 吸附量

q_e 按下式计算:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{W} \times V \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为吸附前、后吸附质的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为溶液的体积 (L), W 为吸附剂的用量 (g).

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

在透射电镜下观察超声辅助原位沉淀法合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 的形貌和大小. 样品的 TEM 形貌如图 1 所示,在氧化石墨烯片层表面修饰着许多的细小颗粒,纳米颗粒彼此间均匀分散且无明显团聚. 这是因为在超声波辐射下,超声空化时可以产生极高的温度 ($>5000 \text{ K}$) 和压力 ($>20 \text{ MPa}$)^[19],这些条件提供了足够的能量使溶液过饱和度增加,加快了成核速度. 同时,在晶核表面产生的高温和气泡降低了晶核和溶液之间的界面自由能,从而抑制晶核的生长. 另外,超声过程中产生的冲击波和微射流可以抑制二次粒子的生长^[20]. 因此该法制备的样品粒径小,有利于提高吸附剂的分散性和吸附性能.

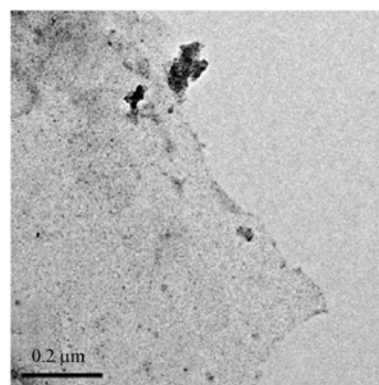


图1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 的 TEM 图

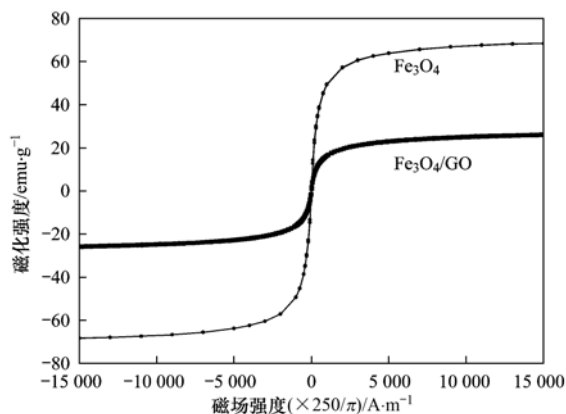
Fig. 1 TEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$

纳米 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 样品的磁滞回归曲线如图 2 所示,可以忽略不计的矫顽力和剩磁表明两者均为典型的超顺磁性材料,饱和磁化强度 M_s 分别为 $68.8 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $26.0 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. 可计算得 $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中 Fe_3O_4 所占质量分数为 37.8%. 因此,利用磁场可以将纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 快速分离.

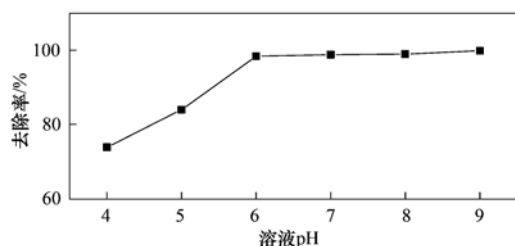
2.2 吸附剂对亚甲基蓝的去除

2.2.1 pH 值的影响

溶液 pH 值是影响吸附剂吸附性能的重要因素之一. 不同 pH 值下, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 对亚甲基蓝的去除率如图 3 所示,随着 pH 值的增加,亚甲基蓝溶液的

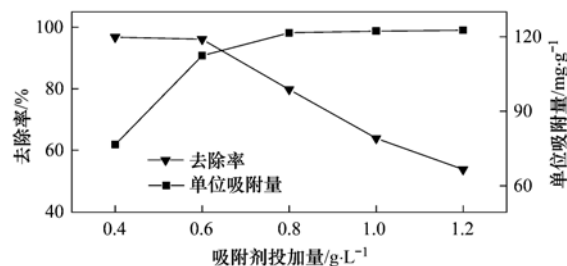
图2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 和 Fe_3O_4 的磁滞回归曲线Fig. 2 Magnetization curves of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ MNPs and Fe_3O_4 MNPs

去除率逐渐增加. 当 pH 大于 6 后, 去除率的变化趋向稳定, pH 在 8~9 时去除率达到最大. 这是因为在低 pH 时, 多余的 H^+ 离子与阳离子染料竞争吸附剂的吸附位点, 以及高度质子化的吸附剂表面和染料分子之间的静电斥力, 导致染料的去除率较低. 在高 pH 时, 有利于阳离子染料与表面带负电的吸附剂之间的吸附^[21]. 结果表明, 较宽的 pH 值范围 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 都能高效地吸附亚甲基蓝.

图3 pH 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 吸附亚甲基蓝的影响Fig. 3 Effect of solution pH on the MO adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$

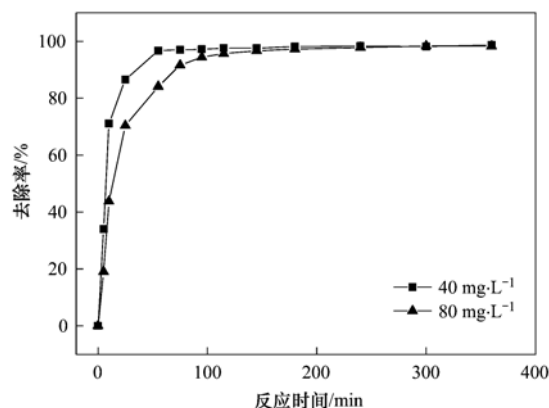
2.2.2 吸附剂用量的影响

吸附剂用量对吸附性能的影响如图 4 所示, 吸附剂的投入量从 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 亚甲基蓝的去除率从 61.9% 上升至 99.0%; 而吸附剂对亚甲基蓝的吸附量由 $119.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $66.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 这可能是由于较高的吸附剂的投入量导致活性位点的重叠. 当吸附剂投入量超过 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 亚甲基蓝的去除率增加缓慢. 而当吸附剂投入量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始亚甲基蓝的浓度为 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附平衡后上清液中亚甲基蓝的浓度只有 $1.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 综合吸附剂对亚甲基蓝的吸附量、亚甲基蓝的去除率及经济成本, 吸附剂投入量优化为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

图4 吸附剂用量对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 吸附亚甲基蓝的影响Fig. 4 Effect of adsorbent dose on the MO adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$

2.2.3 吸附时间的影响与吸附动力学研究

实验研究了时间对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 吸附染料亚甲基蓝的影响情况. 由图 5 可知, 亚甲基蓝的初始浓度为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附剂对亚甲基蓝的去除率都在前 25 min 迅速增加, 到 180 min 后达到平衡, 去除率分别到 98.7% 和 98.4%. 这说明达到吸附/解吸平衡所需的时间约为 180 min. 结果表明, 吸附剂吸附染料的速度比较快, 这应该是由于以下两个原因: ①表面带负电荷 GO 和阳离子染料亚甲基蓝之间的静电引力; ②亚甲基蓝分子和 GO 的芳香环之间的 $\pi-\pi$ 作用^[22].

图5 时间对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 吸附亚甲基蓝的影响Fig. 5 Effect of contact time on the MO adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$

动力学数据采用准一级动力学模型和准二级动力学模型来拟合, 准一级和准二级动力学模型对线性表达式分别见公式(2)和(3)^[23].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2} \quad (3)$$

式中, q_e 和 q_2 为准一级动力学模型和准二级动力学模型的平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), t 为吸附时间 (min), q_t 为 t 时刻的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_1 为准一级反应速率常数 (min^{-1}), k_2 为准二级反应速率常数 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$].

表 1 Fe₃O₄/GO 吸附亚甲基蓝的动力学参数值

Table 1 Kinetics parameters of the pseudo-first-order model and the pseudo-second-order model for the MO adsorption on Fe ₃ O ₄ /GO							
浓度 /mg·L ⁻¹	$q_{e,exp}$ /mg·g ⁻¹	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$k_1 \times 10^{-2}$ /min ⁻¹	$q_{e,calc}$ /mg·g ⁻¹	R^2	$k_2 \times 10^{-3}$ /g·(mg·min) ⁻¹	$q_{e,calc}$ /mg·g ⁻¹	R^2
40	41.7	1.39	6.31	0.726	7.91	42.0	1
80	80.0	1.78	30.6	0.931	1.00	81.3	0.999

表 1 为分别采用准一级和准二级动力学模型对 Fe₃O₄/GO 吸附亚甲基蓝的拟合结果,准二级动力学模型的线性相关系数 $R^2 \geq 0.999$,而且理论平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 与实验所得的平衡吸附量 $q_{e,exp}$ 有较好的吻合. 因此该磁性纳米材料对亚甲基蓝的吸附符合准二级动力学模型.

亚甲基蓝在固体颗粒上的吸附动力学受以下 3 个步骤控制:①边界层扩散,②固体颗粒表面的亚甲基蓝吸附以及③内扩散^[24]. 内扩散模型如式(4)所示:

$$q_e = k_p t^{0.5} + B \tag{4}$$

式中, k_p (mg·g⁻¹·min^{0.5}) 是颗粒内扩散速率常数, B 是吸附常数. 如果以 q_e 对 $t^{0.5}$ 作图可以得到一条直线,说明整个吸附过程受粒子内扩散控制,如果为直线且通过原点说明粒子内扩散为唯一的决速步骤. 如果以 q_e 对 $t^{0.5}$ 作图呈现多段线性表明吸附过程是一个复杂的受多个决速步骤控制的过程. 如图 6 所示,动力学数据采用颗粒内扩散模型拟合呈现 3 段线性,表明吸附过程是复杂的,具体分为 3 个阶段:第一阶段吸附剂对亚甲基蓝的吸附随 $t^{0.5}$ 的增加而明显增加,这对应于亚甲基蓝的边界层扩散. 在第二阶段,吸附剂对亚甲基蓝的吸附仍随 $t^{0.5}$ 增加而增加,但与第一阶段相比,第二段直线的斜率较小,吸

附量增加变缓,这是因为第二个阶段受颗粒内扩散控制. 第三阶段吸附趋于饱和,这意味着吸附达到平衡阶段.

2.2.4 等温吸附线研究

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型研究 Fe₃O₄/GO 吸附亚甲基蓝的吸附行为. Langmuir 等温模型假设单分子层覆盖在吸附剂表面,吸附质在固体表面有相同的作用力且相互不发生作用,其表达式如下所示^[25]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{1}{q_{max}}c_e \tag{4}$$

式中, q_{max} 为饱和吸附量 (mg·g⁻¹), b 为 Langmuir 常数 (L·mg⁻¹)

Freundlich 等温模型基于异相表面上的多层吸附,如式(5)所示^[25]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \tag{5}$$

式中, K_F 和 n 是对应于吸附容量和吸附强度的 Freundlich 常数

在 293、313、333 K 不同温度下,等温模型的拟合结果列于表 2. 结果表明,采用 Langmuir 等温方程拟合后的线性相关系数为 0.984 ~ 0.995,高于采用 Freundlich 等温方程拟合的线性相关系数. 说明该吸附过程更符合 Langmuir 方程所描述的单分子层的均匀吸附. 在 293、313、333 K 不同温度下,采用 Langmuir 等温吸附模型计算出的 Fe₃O₄/GO 饱和吸附量分别为 186.6、196.5、206.2 mg·g⁻¹. 随着温度的升高,吸附量也随之变大,这说明吸附剂吸附亚甲基蓝的过程是一个吸热过程. Freundlich 方程的吸附指数 n 值均大于 1,说明 Fe₃O₄/GO 对亚甲基蓝的吸附很容易进行,且属于有利于吸附.

2.2.5 吸附热力学研究

吸附过程中的热力学参数如吉布斯自由能 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ) 可以由以下公式计算得出^[7,25]:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln b \tag{6}$$

$$\ln b = \Delta S^\theta / R - \Delta H^\theta / RT \tag{7}$$

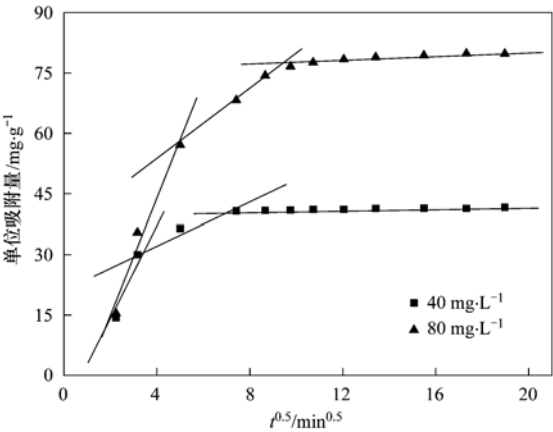


图 6 Fe₃O₄/GO 吸附不同初始浓度亚甲基蓝的 $q_t-t^{0.5}$ 曲线
Fig. 6 Plots of $q_t-t^{0.5}$ for the adsorption of MO on Fe₃O₄/GO with different initial concentrations

式中, R 为气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], b 为 Langmuir 吸附常数. ΔH^θ 和 ΔS^θ 可以从 $\ln b$ 对 $1/T$ 作图的曲线斜率和截距计算得到, 热力学参数列于表 3, 负的 ΔG^θ 值表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 对亚甲基蓝是在有利和自发的状况下进行的. 吸附过程中, ΔS^θ

和 ΔH^θ 值分别为 $149.98 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 和 $14.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 正的 ΔS^θ 值表明在吸附过程中混乱度增加, 这应该是较多的水分子在固/液界面发生吸附所致^[7]. 正的 ΔH^θ 值表明吸附过程为吸热过程.

表 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 对水中亚甲基蓝 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型参数值

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for the MO adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$

温度 /K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	n	R^2
293	186.6	0.481	0.995	57.48	3.98	0.744
313	196.5	0.701	0.983	75.56	5.26	0.863
333	206.2	0.982	0.984	77.11	4.43	0.720

表 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 吸附水中亚甲基蓝的热力学参数值

Table 3 Thermodynamic parameters of the MO adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ at different temperatures

温度/K	$b/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$\Delta G^\theta/\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	$\Delta H^\theta/\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
293	0.481	-29.49	149.98	14.49
313	0.701	-32.48		
333	0.982	-35.49		

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 的再生研究

氧化石墨烯吸附性能优良, 而磁性纳米材料可以简单地通过外部磁场进行分离回收以便再生利用, 因此本研究在保证一定吸附效果的前提下引入纳米 Fe_3O_4 . 研究报道纳米 Fe_3O_4 和氧化石墨烯均可以活化过氧化氢产生可以催化降解染料的氧化物种^[20,26], 本研究使用 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过氧化氢对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 进行解吸后, 再在 313 K 进行吸附实验. 吸附剂经过一次、二次、三次再生后, 饱和吸附量为原来的 89.0%、84.2% 和 79.6%, 更有效的再生方式在逐步探索过程中. 另外吸附剂的稳定性在实际应用中是至关重要的, 笔者测定了吸附剂再生后使用过程中溶出铁的情况, 采用火焰原子吸收光谱法未检测到铁的溶出, 这说明磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 复合物的稳定性较高, 这与相关报道的结果相一致^[27]. 结果表明所合成的磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 可以回收、再生并重复利用.

3 结论

(1) 采用超声辅助共沉淀法在氧化石墨烯表面原位沉淀 Fe_3O_4 纳米粒子, 制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料, 其可以作为吸附材料用于去除染料废水中的亚甲基蓝.

(2) 在较宽的 pH 值范围, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 都能高效快速地吸附亚甲基蓝. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 吸附亚甲基蓝为自发的吸热过程, 吸附动力学数据和等温吸附

数据分别符合准二级吸附动力学模型和 Langmuir 等温模型.

(3) 再生实验表明, 所合成的磁性吸附剂可以有效地分离回收、再生并重复利用, 三次再生后的饱和吸附量为原来的 79.6%.

参考文献:

- [1] Geng Z G, Lin Y, Yu X X, *et al.* Highly efficient dye adsorption and removal: a functional hybrid of reduced graphene oxide- Fe_3O_4 nanoparticles as an easily regenerative adsorbent [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(8): 3527-3535.
- [2] Yang Z, Yang H, Jiang Z W, *et al.* Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **254-255**: 36-45.
- [3] Chen W X, Lu W Y, Yao Y Y, *et al.* Highly efficient decomposition of organic dyes by aqueous-fiber phase transfer and in situ catalytic oxidation using fiber-supported cobalt phthalocyanine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(17): 6240-6245.
- [4] Wei X Z, Kong X, Sun C T, *et al.* Characterization and application of a thin-film composite nanofiltration hollow fiber membrane for dye desalination and concentration [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **223**: 172-182.
- [5] Do M H, Phan N H, Nguyen T D, *et al.* Activated carbon/ Fe_3O_4 nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide [J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(8): 1269-1276.
- [6] Kemer B, Ozdes D, Gundogdu A, *et al.* Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud [J]. *Journal of Hazardous*

- Materials, 2009, **168**(2-3): 888-894.
- [7] Chang Q, Zhu L H, Luo Z H, *et al.* Sono-assisted preparation of magnetic magnesium-aluminum layered double hydroxides and their application for removing fluoride [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, **18**(2): 553-561.
- [8] Banerjee S S, Chen D H. Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **147**(3): 792-799.
- [9] Safarik I, Safarikova M. Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides [J]. Biomagnetic Research and Technology, 2004, **2**: 7.
- [10] Deng Y H, Qi D W, Deng C H, *et al.* Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe_3O_4 @ SiO_2 core and perpendicularly aligned mesoporous SiO_2 shell for removal of microcystins [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, **130**(1): 28-29.
- [11] Chen M L, He Y J, Chen X W, *et al.* Quantum dots conjugated with Fe_3O_4 -filled carbon nanotubes for cancer-targeted imaging and magnetically guided drug delivery [J]. Langmuir, 2012, **28**(47): 16469-16476.
- [12] Chang Q, Deng K J, Zhu L H, *et al.* Determination of hydrogen peroxide with the aid of peroxidase-like Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as the catalyst [J]. Microchimica Acta, 2009, **165**(3-4): 299-305.
- [13] Chang Q, Zhu L H, Jiang G D, *et al.* Sensitive fluorescent probes for determination of hydrogen peroxide and glucose based on enzyme-immobilized magnetite/silica nanoparticles [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, **395**(7): 2377-2385.
- [14] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, **306**(5696): 666-669.
- [15] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, **6**(3): 183-193.
- [16] 吴艳, 罗汉金, 王侯, 等. 改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4333-4340.
- [17] Jiang G D, Lin Z F, Chen C, *et al.* TiO_2 nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants [J]. Carbon, 2011, **49**(8): 2693-2701.
- [18] Hummers W S Jr, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, **80**(6): 1339-1339.
- [19] Zhu S M, Guo J J, Dong J P, *et al.* Sonochemical fabrication of Fe_3O_4 nanoparticles on reduced graphene oxide for biosensors [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, **20**(3): 872-880.
- [20] Wang N, Zhu L H, Wang D L, *et al.* Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H_2O_2 [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, **17**(3): 526-533.
- [21] El-Wakil A M, Abou El-Maaty W M, Awad F S. Adsorption of methylene blue and rhodamine b from aqueous solutions using dry or carbonized water hyacinth plant [J]. Journal of Applied Sciences Research, 2013, **9**(6): 3607-3619.
- [22] Fan W, Gao W, Zhang C, *et al.* Hybridization of graphene sheets and carbon-coated Fe_3O_4 nanoparticles as a synergistic adsorbent of organic dyes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, **22**(48): 25108-25115.
- [23] 郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 等. 氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4325-4332.
- [24] Ma Y, Wang S G, Fan M, *et al.* Characteristics and defluoridation performance of granular activated carbons coated with manganese oxides [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(2-3): 1140-1146.
- [25] 詹艳慧, 林建伟. 羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3143-3150.
- [26] Song Y J, Qu K G, Zhao C, *et al.* Graphene oxide: intrinsic peroxidase catalytic activity and its application to glucose detection [J]. Advanced Materials, 2010, **22**(19): 2206-2210.
- [27] Ai L H, Zhang C Y, Chen Z L. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**(3): 1515-1524.

CONTENTS

Emission Factors and PM Chemical Composition Study of Biomass Burning in the Yangtze River Delta Region	TANG Xi-bin, HUANG Cheng, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1623)
Size Distributions and Source Apportionment of Soluble Ions in Aerosol in Nanjing	XUE Guo-qiang, ZHU Bin, WANG Hong-lei (1633)
Characteristics of Particulate Matters and Its Chemical Compositions During the Dust Episodes in Shanghai in Spring, 2011	LI Gui-ling, ZHOU Min, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (1644)
Numerical Modeling Analysis of Secondary Organic Aerosol (SOA) Combined with the Ground-based Measurements in the Pearl River Delta Region	GUO Xiao-shuang, SITU Shu-ping, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (1654)
Observation of a Photochemical Event in Jiaying During Summer 2013	SHEN Li-juan, LI Li, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (1662)
Spatial and Temporal Variations of Near Surface Atmospheric CO ₂ with Mobile Measurements in Fall and Spring in Xiamen, China	LI Yan-li, XING Zhen-yu, MU Chao, <i>et al.</i> (1671)
Isotope Compositions of Elemental Carbon in the Smoke and Ash from Crop Straw Combustion	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (1680)
Development of a Chemical Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer for Continuous Measurements of Atmospheric Hydroxyl Radical	DOU Jian, HUA Lei, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (1688)
Residual Levels of Acetochlor in Source Water and Drinking Water of China's Major Cities	YU Zhi-yong, JIN Fen, LI Hong-yan, <i>et al.</i> (1694)
Vertical Distribution of Water Quality and Its Influence on Underwater Light Field in Lake Chaohu	MA Meng-xiao, ZHANG Yu-chao, QIAN Xin, <i>et al.</i> (1698)
Correlation Between Aquatic Plant Diversity and Water Environment in the Typical Sites of Hangzhou Section of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	LU Yin, XU Xiao-lu, ZHANG De-yong, <i>et al.</i> (1708)
Nitrogen and Phosphate Pollution Characteristics and Eutrophication Evaluation for Typical Urban Landscape Waters in Hefei City	LI Ru-zhong, LIU Ke-feng, QIAN Jing, <i>et al.</i> (1718)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Sediments and Estimation of the Nutrients Fluxes in Longjing Lake, Chongqing City, During the Initial Impoundment Period	PAN Yan-an, LEI Pei, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1727)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides (OCPs) in the Water of Lake Qiandao and Its Major Input Rivers	TANG Fang-liang, ZHANG Ming, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (1735)
Distribution of Potential Pathogenic Bacteria in the Jiulong River Watershed	HOU Li-yuan, HU An-yi, MA Ying, <i>et al.</i> (1742)
Influence of the River-lake Relation Change on the Distribution of Heavy Metal and Ecological Risk Assessment in the Surface Sediment of Poyang Lake	LIU Wan-qing, NI Zhao-kui, WU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1750)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Heavy Metals Pollution in the Water, Soil and Sediments Environment of the Lean River-Poyang Lake Wetland	JIAN Min-fei, LI Ling-yu, XU Peng-fei, <i>et al.</i> (1759)
Dissolved Organic Matter (DOM) Dynamics in Karst Aquifer Systems	YAO Xin, ZOU Sheng-zhang, XIA Ri-yuan, <i>et al.</i> (1766)
Sensitivity Analysis of AnnAGNPS Model's Hydrology and Water Quality Parameters Based on the Perturbation Analysis Method	XI Qing, LI Zhao-lu, LUO Chuan (1773)
Movement Characteristics of <i>Cyanobacteria</i> Under Stress of Water-Lifting Aeration	SUN Xiu-xiu, CONG Hai-bing, GAO Zheng-juan, <i>et al.</i> (1781)
Influence of Light Wavelength and Intensity on the Reduction of Divalent Mercury in Aquatic System	LI Xi-jia, ZHONG Zi-xuan, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (1788)
Dynamic Effects of Commonly Co-Existing Anions on the Removal of Selenite from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron	YANG Wen-jun, GUO Ying-qing, DU Er-deng (1793)
BiOBr Promoted the Photocatalytic Degradation of Beta-cypermethrin Under Visible Light	PENG Yi-zhu, ZHAO Xiao-rong, JIA Man-ke, <i>et al.</i> (1798)
Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Magnetic Fe ₃ O ₄ /Graphene Oxide Nanoparticles	CHANG Qing, JIANG Guo-dong, HU Meng-xuan, <i>et al.</i> (1804)
Selection of Electrochemical Anodic Materials for PFOA Degradation and Its Mechanism	ZHUO Qiong-fang, DENG Shu-bo, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (1810)
Occurrence and Fate of Typical Antibiotics in a Wastewater Treatment Plant in Southwest China	GAN Xiu-mei, YAN Qing, GAO Xu, <i>et al.</i> (1817)
Effects and Mechanism on Removing Organics and Reduction of Membrane Fouling Using Granular Macro-Porous Anion Exchange Resin in Drinking Water Treatment	HE Huan, DONG Bing-zhi, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (1824)
Research on Treatment of High Salt Wastewater by the Graphite and Activated Carbon Fiber Composite Electrodes	ZHOU Gui-zhong, WANG Zhao-feng, WANG Xuan, <i>et al.</i> (1832)
Preparation and Application of the Quinonyl Chloromethylation Polystyrene in Biological Treatment of Wastewater	ZHANG Hua-yu, XU Qing, NIU Chun-mei, <i>et al.</i> (1838)
Enhanced Electro-Catalytic Oxidation of Dye Wastewater with FeMo ₁₂ Adopted Catalyst	WANG Li, YUE Lin, GUO Jian-bo, <i>et al.</i> (1843)
Formation and Characterization of Aerobic Granules in a Pilot-scale Reactor for Real Wastewater Treatment	YANG Shu-fang, ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, <i>et al.</i> (1850)
Research on Cultivation of Aerobic Granular Sludge and Its Characteristics in Sequencing Fed Batch Reactor	LONG Bei, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1857)
Effect of Different Volume Loading of Aerobic/Anaerobic Zone on Nitrogen and Phosphorus Removal by Biofilm and Granular Sludge Coupling Process	YIN Hang, LIU Chang, GAO Hui, <i>et al.</i> (1866)
Adsorption of Cu ²⁺ by Xanthate-Functionalized Waste Sludge	CEN Yan, QUAN Xiang-chun, JIANG Xiao-man (1871)
Mechanisms of Copper Uptake by Submerged Plant <i>Hydrilla verticillata</i> (L. f.) Royle and <i>Myriophyllum spicatum</i> L.	XUE Pei-ying, LI Guo-xin, ZHAO Quan-li (1878)
Properties of Maize Stalk Biochar Produced Under Different Pyrolysis Temperatures and Its Sorption Capability to Naphthalene	HUANG Hua, WANG Ya-xiong, TANG Jing-chun, <i>et al.</i> (1884)
Beijing Common Green Tree Leaves' Accumulation Capacity for Heavy Metals	LI Shao-ming, KONG Ling-wei, LU Shao-wei, <i>et al.</i> (1891)
Assessment of Heavy Metal Contamination by Moss-bag Method and Road-dust Method for Taizhou Urban Area	CHEN Qin, FANG Yan-ming, YAN Yun, <i>et al.</i> (1901)
Effect of Grazing on the Temperature Sensitivity of Soil Respiration in Hulunber Meadow Steppe	WANG Xu, YAN Rui-rui, DENG Yu, <i>et al.</i> (1909)
Variation Characteristic in Soil Respiration of Apple Orchard and Its Biotic and Abiotic Influencing Factors	WANG Rui, GUO Sheng-li, LIU Qing-fang, <i>et al.</i> (1915)
Influencing Factors of Mercury Emission Flux from Forest Soil at Tieshanping, Chongqing	WANG Qiong, LUO Yao, DU Bao-yu, <i>et al.</i> (1922)
Characteristics of Arsenic Content in the Livestock Farms' Surrounding Environment in Shanghai Suburbs	XI Gong-fang, ZHOU Shou-biao, DING Hai-cheng, <i>et al.</i> (1928)
Input and Distribution of Rice Photosynthesized Carbon in the Tillering Stage Under Different Nitrogen Application Following Continuous ¹³ C Labeling	TAN Li-min, WU Hao, LI Hui, <i>et al.</i> (1933)
Simulation Study on the Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Mercury in Wastewater-Irrigated Area	ZHENG Shun-an, LI Xiao-hua, XU Zhi-yu (1939)
Leaching Behavior of Pb, Cd and Zn from Soil Stabilized by Lime Stabilized Sludge	LI Xiang, SONG Yun, LIU Yong-bing (1946)
Levels and Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Seaford from Dalian, China	YU Jun-chao, WANG Thanh, WANG Ya-wei, <i>et al.</i> (1955)
Application of Biotic Ligand Model for the Acute Toxicity of Copper to <i>Daphnia magna</i> in Water of Liaohe River and Taihu Lake	ZHOU Teng-yao, CAO ying, QIN Lu-mei, <i>et al.</i> (1962)
Phytotoxicity of Copper Oxide Nanoparticles to Metabolic Activity in the Roots of Rice	WANG Shu-ling, ZHANG Yu-xi, LIU Han-zhu, <i>et al.</i> (1968)
Enhancing Effect of Tween 80 on Degradation of Triphenyltin by <i>Bacillus thuringiensis</i>	HUANG Jie, YE Jin-shao, YIN Hua, <i>et al.</i> (1974)
Long-term Performance of Microbial Fuel Cell Using Manure as Substrate	JIAO Yan, ZHANG Guo-dong, ZHAO Qing-liang (1981)
Influence of Goethite on Anaerobic Fermentation of Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW)	YANG Lu-lu, YUE Zheng-bo, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (1988)
Pollutants Produced in Municipal Refuse Container During Transfer Process	WANG Xiao-yuan, LIU Yin-hua, WANG Fei, <i>et al.</i> (1994)
Selective Catalytic Oxidation of H ₂ S over Supported Fe Catalysts on CeO ₂ -Intercalated Laponite Clay	SUN Chao, ZHANG Xin, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (2002)
Preparation by Different Methods and Characterization of Desulfurization Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	ZHU Chun-lei, WANG Hai-lin, SUN Chun-bao (2010)
Sampling Methods for PM _{2.5} from Stationary Sources: a Review	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2018)
A Research Overview of Methanogens	LI Yu-shan, LI Yao-ming, OUYANG Zhi-yun (2025)

《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)

2014年5月15日 35卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 5 May 15, 2014

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