

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSN的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈革, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志辉, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能

邢明超¹, 谢强^{1,2*}, 陈守慧², 吴德意¹

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2. 上海交通大学农业与生物学院, 上海 200240)

摘要: 研究了 *N*-氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷在水溶液中以单层形式负载于磁铁矿纳米颗粒表面的方法, 并研究了单分子层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒吸附剂 (monolayer of silane on magnetite nanoparticles, MSMNPs) 的除磷性能。结果表明, 在低浓度下 (平衡浓度小于 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 硅烷在磁铁矿纳米颗粒表面产生单层吸附, 而反应温度 90°C 以上或离子强度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 以上可以使单层硅烷在磁铁矿纳米颗粒表面的覆盖度达到 $\sim 100\%$ 。FTIR 和 XPS 图谱显示负载的硅烷以化学键的形式与磁铁矿纳米颗粒表面相结合。单层硅烷负载不引起磁性强度的明显变化。MSMNPs 对磷的吸附等温线更符合 Langmuir 模型, 拟合得到的最大吸附量为 $7.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于磷吸附位位于 MSMNPs 的最外面, 磷的吸附及脱附均很快, 30 min 内达到 90% 以上, 1 h 内达到平衡。因此, MSMNPs 是一种易分离因而可反复使用, 并且可快速吸附与脱附污染物的新型吸附剂。

关键词: 磁铁矿纳米颗粒 (MNPs); 硅烷; 单分子层; 吸附; 磷

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0310-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201804220

Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water

XING Ming-chao¹, XIE Qiang^{1,2*}, CHEN Shou-hui², WU De-yi¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: We studied the loading of *N*-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxy silane from aqueous solution as a monolayer on magnetite nanoparticles and examined the phosphate removal performance of the generated adsorbent (silane monolayer on magnetite nanoparticles, abbreviated as MSMNPs). The results indicate that silane monolayer adsorption on magnetite nanoparticles occurred at low concentrations (equilibrium silane concentration $< 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and a $\sim 100\%$ surface monolayer coverage by silane could be established at a temperature $\geq 90^\circ\text{C}$ or a NaCl concentration $\geq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The FTIR and XPS spectra indicate that hydrolyzed silane and magnetite nanoparticles are chemically linked. The loading of silane as a monolayer did not significantly change the saturation magnetization. The adsorption isotherm of phosphate based on MSMNPs fit the Langmuir model better, with a calculated maximum adsorption capacity reaching $7.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption and desorption of phosphate by MSMNPs are very fast, exceeding 90% within 30 min and reaching an equilibrium within 1 h. In conclusion, MSMNPs are novel adsorbents with easy separability, which enables the repeated use, and rapid adsorption and desorption of pollutants.

Key words: magnetite nanoparticles (MNPs); silane; monolayer; adsorption; phosphate

磷是湖库富营养化和藻类暴发的主要控制因子, 所以对排放前污水进行除磷处理十分必要^[1,2]。在众多除磷技术中, 吸附技术因具有操作简单, 成本较低, 无副产物等优点成为当今除磷技术中的研究热点。前人已成功研制出了多种多样的除磷吸附剂^[3~5]。但一般的粉末态吸附剂很难从水中分离, 因此难以反复应用。近年来磁性纳米颗粒吸附剂因具有超顺磁性, 在吸附完成后能快速简便地通过外加磁场从水中分离而备受关注。这些磁性纳米颗粒吸附剂的制备一般采用两步法: 先在磁铁矿纳米颗粒表面包上硅壳, 然后将具吸附位的金属氧化物、硅烷分子等负载于硅包被磁铁矿纳米颗粒表面, 用于去除水中的磷、重金属、有机污染物等^[6~10]。

另一方面, 前人已成功将带有不同吸附位的硅烷以单分子层方式负载于介孔沸石表面, 获得用于

除磷或重金属等不同污染物的吸附剂^[11~15]。由于吸附位位于吸附剂最表面, 因而具有吸附速率很快的独特优势。其方法是在有机溶剂中进行共沸蒸馏, 让硅烷水解形成的硅醇基团 (Si—OH) 和沸石表面的硅醇基团发生交联反应, 并通过控制水分含量调节硅烷的水解与交联反应从而完成硅烷在沸石表面的单分子层负载^[11~15]。但与其它许多吸附剂一样, 该吸附剂也存在难以从水中分离的问题。此外使用有机溶剂也不够环保。

本文的目的是研究如何让硅烷水解形成的硅醇基团 (Si—OH) 和磁铁矿表面的羟基 (Fe—OH) 之间发生交联反应, 从而在水溶液中将硅烷以单分子层

收稿日期: 2018-04-26; 修订日期: 2018-06-20

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (21507084)

作者简介: 邢明超 (1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理功能材料, E-mail: xingmingchao@126.com

* 通信作者, E-mail: x-q-b@sjtu.edu.cn

方式直接负载于磁铁矿纳米颗粒 (magnetite nanoparticles, MNPs) 表面, 形成单分子层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒吸附剂 (monolayer of silane on magnetite nanoparticles, MSMNPs), 并在表征的基础上初步研究了其除磷性能。

1 材料与方法

1.1 试剂

实验所用硅烷为 *N*-氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷, 购自德国 Sigma Aldrich 公司, 其他试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 MNPs 的制备

将 0.32 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.16 mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 000 mL 去离子水中。另称取 1.28 mol NaOH 溶于 1 000 mL 去离子水中。将混合铁盐溶液转入 5 L 三颈烧瓶中, 并在不断通入氮气以及搅拌 ($500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 的条件下, 用蠕动泵以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度将 NaOH 碱液滴入三颈烧瓶中。待碱液滴加结束后继续通气搅拌 3 h, 并调节 pH 滴定终点为 12。用永磁铁对产物进行分离, 并分别用去离子水和乙醇清洗两次后, 在真空干燥箱中将产物烘干, 制得 MNPs 样品。

1.3 硅烷负载实验

称取 0.1 g MNPs 于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 一定浓度的硅烷溶液, 在 25°C 摇床内反应一定时间后磁分离, 用水杨醛比色法测定上清液中硅烷浓度。硅烷吸附量按下式计算:

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m}$$

式中, Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_0 和 c_e 为吸附前后溶液的硅烷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为加入的硅烷溶液体积, L; m 为称取的 MNPs 质量, g。

吸附等温线的测定: 使用浓度为 $0 \sim 700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硅烷溶液, 反应时间为 24 h。

吸附动力学的测定: 使用浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硅烷溶液, 反应时间分别为 10、30、60、120、240、480、960 和 1 440 min。

负载条件优化实验: 使用浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硅烷溶液, 反应时间为 4 h。温度条件优化实验中, 反应温度分别为 25 、 50 、 70 、 90 和 130°C ; 离子强度条件优化实验中, 背景电解质分别为 0 、 0.01 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液; 溶剂条件优化实验中, 溶剂分别为去离子水和 95% 的乙醇。

MSMNPs 吸附剂的制备: 根据负载条件优化实验, 使用浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硅烷水溶液 (离子强度为 0) 进行负载, 反应温度为 90°C , 反应时间为

4 h。

1.4 材料的表征

粉晶 X 射线衍射使用德国 BRUKER 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (40 kV , 40 mA , $\text{Cu-K}\alpha$, $2\theta: 10^\circ \sim 80^\circ$) 测定; 形貌使用美国 FEI 公司 Tecnai G2F20 型透射电子显微镜 (200 kV , point-to-point resolution 0.24 nm) 观测; BET 比表面积使用美国 Micromeritics 公司 ASAP2460 分析仪测定; XPS 图谱使用日本 ULVAC-PHI 公司 PHI Quantera SXM 型扫描成像 X 射线光电能谱仪测定; FTIR 光谱使用日本岛津公司 IRPrestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪测定; 磁滞回线使用美国 Quantum Design 公司的综合物性测量系统 PPMS-9T (EC-II) 测定; Zeta 电位使用美国 BECKMAN COULTER 公司的 Delsa Nano C 型号 Particle Analyzer 测定。

1.5 MSMNPs 吸附剂除磷实验

称取 0.04 g MSMNPs 吸附剂材料于 50 mL 离心管中, 加入 40 mL 一定浓度的由 KH_2PO_4 配成的磷溶液, 在 25°C 摇床中反应一定时间后磁分离, 用磷钼蓝分光光度法测定上清液中磷的浓度。磷的吸附量参照 1.3 节中硅烷吸附量的公式计算。由于完全磁分离需要 20 ~ 30 s, 吸附 (脱附) 时间小于 5 min 的实验采用手摇, 并通过加压过滤进行快速固液分离。

吸附等温线的测定: 使用浓度为 $0 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液, 反应时间为 24 h。

吸附动力学的测定: 使用浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液, 反应时间分别为 15 s、30 s、1 min、2 min、5 min、10 min、20 min、30 min、1 h、2 h、3 h 和 4 h。

脱附动力学的测定: 使用浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液, 吸附反应时间为 30 min, 待反应结束后磁分离, 并用去离子水清洗, 然后加入 $20 \text{ mL } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液进行脱附, 脱附时间分别为 15 s、30 s、1 min、2 min、5 min、10 min、20 min、30 min、1 h、2 h、3 h 和 4 h。

投加量影响实验: 分别称取 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.1、0.2、0.3 和 0.4 g MSMNPs 吸附剂材料于 250 mL 锥形瓶中, 加入 $100 \text{ mL } 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液, 反应时间为 2 h。

pH 影响实验: 使用浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液, 用 HCl 溶液和 NaOH 溶液调节反应溶液 pH 分别为 3、4、5、6、7、8、9 和 10, 反应时间为 2 h。

温度影响实验: 使用浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液, 反应温度分别为 10 、 25 和 40°C , 反应时间为 2 h。

2 结果与讨论

2.1 MNPs 表征

MNPs 的 XRD 图谱如图 1(a) 所示. 通过对比 XRD 标准卡片可知图中显示出的强特征峰 $2\theta = 30.1^\circ$ 、 35.6° 、 57.3° 、 62.9° 及标识出的弱特征峰均

属于磁铁矿晶体的特征峰(JCPDS no. 77-1545). 说明本实验制得了纯度较高的磁铁矿.

MNPs 的 TEM 图像如图 1(b) 所示. MNPs 在透射电子显微镜下为大小较均匀的圆形或类菱形颗粒, 粒径在 20 nm 左右且具有光滑的边缘.

MNPs 的 BET 比表面积为 $65.78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 高于

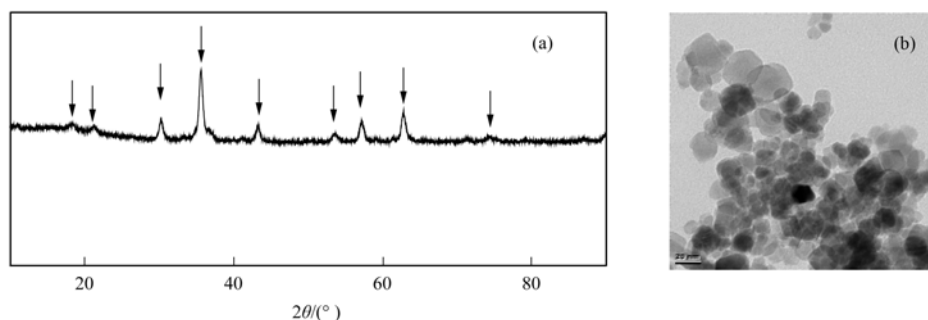


图 1 MNPs 的 XRD 图谱和 TEM 图像

Fig. 1 XRD patterns and TEM images of magnetite nanoparticles

李秋梅等^[16]制备的磁铁矿比表面积 $44.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和钟远红等^[17]制备的磁铁矿比表面积 $41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 比表面积越大意味着负载单层可以有更多的硅烷及吸附位, 吸附性能就越好.

2.2 硅烷在 MNPs 表面的负载

硅烷在 MNPs 表面的吸附动力学如图 2(a) 所示. 从中可知 MNPs 对硅烷的吸附速率很快, 在反应 1h 后吸附就达到了饱和.

硅烷在 MNPs 表面的吸附等温线如图 2(b) 所示. MNPs 对硅烷的吸附基本分为 3 个阶段: 第一阶段(硅烷平衡浓度 $0 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 吸附量随着平衡浓度的提高快速增加; 第二阶段(硅烷平衡浓度 $100 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 吸附量基本不随平衡浓度的升高而变化, 说明此时已达到单层吸附饱和; 第三阶段(硅烷平衡浓度 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上), 随着平衡浓度的升高, 吸附量再次增加, 说明开始形成多分子层. Abdelmouleh 等^[18]在研究纤维素对硅烷的吸附时, 也发现了类似的三阶段吸附规律. 这说明只要将硅烷浓度控制在低水平下(本文为平衡浓度 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下), 就可以在 MNPs 上负载单分子层硅烷.

使用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对硅烷平衡浓度 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下的吸附等温线数据进行了拟合与比较. 两种模型的表达式如下.

Langmuir 模型:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{c_e}{Q_m}$$

Freundlich 模型:

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e$$

式中, Q_m 是 Langmuir 最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 是 Langmuir 模型常数; K_F 和 n 是 Freundlich 常数.

经计算两种模型的拟合相关系数分别为 0.997 和 0.773, 说明 MNPs 对硅烷的吸附更符合 Langmuir 模型. 根据 Langmuir 等温吸附模型计算出该条件下的单分子层最大吸附量为 $30.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 进一步由下式计算材料表面的硅烷负载密度:

$$C = \frac{Q \cdot N_A}{M \cdot S_{\text{BET}}}$$

式中, C 是材料表面的硅烷负载密度, $\text{molecules} \cdot \text{nm}^{-2}$; Q 为硅烷吸附量, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; N_A 为阿伏伽德罗常数, $6.02 \cdot 10^{23} \text{ molecules} \cdot \text{mol}^{-1}$; M 为 N -氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷的摩尔质量, $222.36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, S_{BET} 为材料的 BET 比表面积, $\text{nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[18].

由此计算出 MNPs 表面的硅烷负载密度为每 nm^2 有 1.24 个硅烷分子. 据报道硅烷分子在材料表面密集排列状态下为每 nm^2 约有 2 个硅烷分子^[18, 19], 因此本实验中 MNPs 表面的硅烷覆盖度约为 60%. 也就是说在本实验条件下, MNPs 对硅烷的吸附负载并未达到全面覆盖.

为了提高负载密度, 也即单分子层覆盖度, 改变温度, 离子强度或溶剂中乙醇浓度等反应条件, 在保持硅烷平衡浓度低于 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下进行了负载条件的优化研究. 实验结果仍分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合. 不同条件下模型拟合结果如表 1 所示. 从中可知, 任一条件下的硅烷吸附均更符合 Langmuir 模型, 相关系数都达到 0.96 以上. 由 Langmuir 模型拟合得到的最大吸附量数据显示, 随温度升高, 硅烷在磁铁矿表

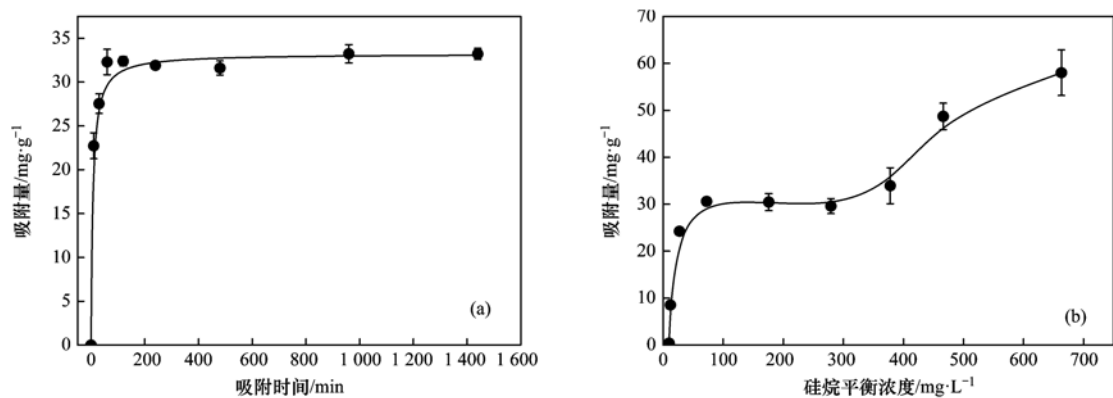


图2 MNPs对硅烷的吸附动力学和吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms and adsorption kinetics of silane related to magnetite nanoparticles

面的吸附量也提高，特别是 70℃ 和 90℃ 之间的差异明显。90℃ 条件下计算得到的 MNPs 表面硅烷负载密度为每 nm^2 有 2.23 个硅烷分子，达到了紧密排列，覆盖度近 100%。但实验表明进一步提高温度至 130℃，覆盖度不再明显增加（每 nm^2 有 2.09 个硅烷分子）。这说明只要保持硅烷平衡浓度 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下，即使改变温度条件也不会产生多层吸

附。可以认为，温度对负载应该是产生多重影响。首先，温度的提升会促进硅烷的水解，其次，温度的升高将促进硅烷之间的交联，从而促进低聚物的形成，更有利于负载量的提高^[20]。而且温度的升高还直接促进硅烷与固相表面羟基之间的交联反应^[21]，这必将使磁铁矿表面与硅烷之间的结合更加稳定。

表1 MNPs对硅烷的吸附等温线数据与Langmuir模型和Freundlich模型拟合结果

Table 1 Fitting results for the adsorption isotherm data of silane based on MNPs and the Langmuir and Freundlich models							
影响因素	Langmuir 模型			Freundlich 模型			R^2
	$Q_{\text{max}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_L/mg^{-1}	R^2	$K_F/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2	
温度/℃	25	31.95	0.066	0.988 4	5.37	0.342 4	0.654 2
	50	34.72	0.066	0.987 9	12.61	0.189 9	0.471 6
	70	40.16	0.087	0.992 5	10.24	0.254 9	0.880 4
	90	57.14	0.091	0.997 2	8.08	0.372 8	0.785 7
	130	53.48	0.123	0.998 2	43.75	0.023 40	0.236 7
离子强度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	40.16	0.087	0.992 5	10.24	0.2549	0.880 4
	0.01	43.67	0.077	0.991 8	10.28	0.276 7	0.931 4
	0.1	48.54	0.052	0.965 4	12.71	0.248 5	0.756 9
乙醇/%	0	40.16	0.087	0.992 5	10.24	0.254 9	0.880 4
	95	28.33	0.091	0.992 3	7.19	0.265 5	0.698 6

离子强度的提高同样有利于磁铁矿对硅烷的吸附。0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 条件下吸附负载量达到 $48.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，经计算磁铁矿表面每 nm^2 负载 1.99 个硅烷分子，同样达到紧密排列，覆盖度近 100%。离子强度对硅烷负载的影响解释如下。首先，硅烷等电点为 $\text{pH}\approx 4.5$ ，磁铁矿等电点为 $\text{pH}\approx 8.0$ ^[22]，而硅烷吸附时的 $\text{pH}\approx 10$ ，这就是说硅烷和磁铁矿表面均会释放质子从而带负电^[20]，因此磁铁矿表面与硅烷之间，以及硅烷分子之间均会产生静电排斥作用，这一作用会阻碍硅烷的吸附。因此，增加离子强度会削弱这种静电排斥作用，从而有利于硅烷的吸附^[23]。这也与前人关于离子强度对金属氧化物吸附阴离子的影响研究结果相吻合^[24, 25]。其次是盐析效应的影响。当电解质 NaCl 加入到硅烷溶液后，电解质离子与硅烷会相互争夺溶剂分子，而电

解质离子争夺溶剂分子的能力更强，这就会导致溶剂分子由非电解质硅烷向电解质离子迁移，从而降低了硅烷的水合度和溶解度，使其更倾向于被吸附^[26]。

与纯水比较，95% 乙醇中硅烷的吸附量从 $40.16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降为 $28.33 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，说明乙醇的存在不利于硅烷在磁铁矿表面的负载。这可能是因为硅烷水解过程消耗水分子并生成醇类，而醇类的存在不仅使水解过程所需要的水分子减少，还会阻碍水解反应进程。

因此，通过改变负载温度或介质的离子强度，都可以构建覆盖度达 100% 的单分子层硅烷负载的磁铁矿纳米颗粒吸附剂——MSMNPs。本文后续研究的 MSMNPs 是通过提高负载温度至 90℃ 条件下制备的。

2.3 MSMNPs 吸附剂表征

MNPs 及 MSMNPs 的 FTIR 图谱如图 3(a) 所示. 经单分子层硅烷负载后的 MSMNPs 相比于 MNPs 出现了两个位于 2974 cm^{-1} 和 1049 cm^{-1} 的新吸收峰, 他们分别对应于 $-\text{CH}_2-$ 中 C—H 伸缩振动和 Si—O 伸缩振动^[27], 这表明硅烷成功负载到了 MNPs 表面. 但由于只负载了单层硅烷, 负载前后的 TEM 图像没有明显差别(负载后 TEM 从略).

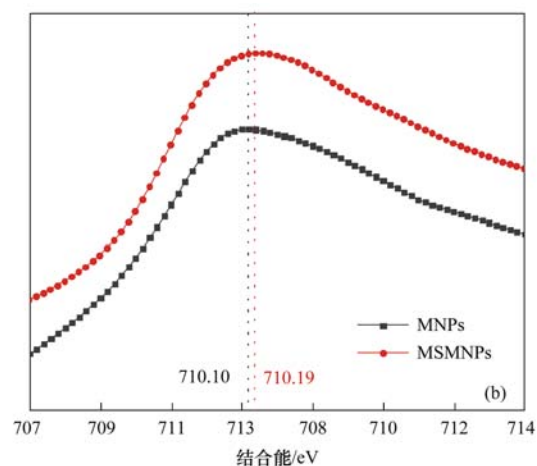
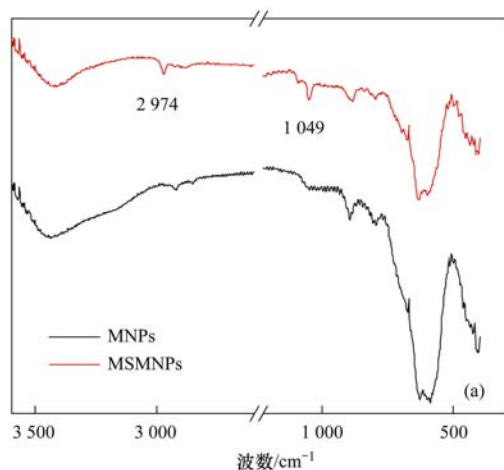


图 3 MNPs 和 MSMNPs 吸附剂的 FTIR 图谱和 XPS Fe2p 高分辨图谱

Fig. 3 FTIR spectra and XPS spectra of the Fe2p region of the MNPs and MSMNPs

磁滞回线如图 4 所示, MNPs 与 MSMNPs 的饱和磁化强度分别为 $64.95\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $64.16\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 单分子层硅烷负载后材料的磁性几乎没有减弱, 在达到保护磁铁矿目的的同时仍然保持很高的磁性.

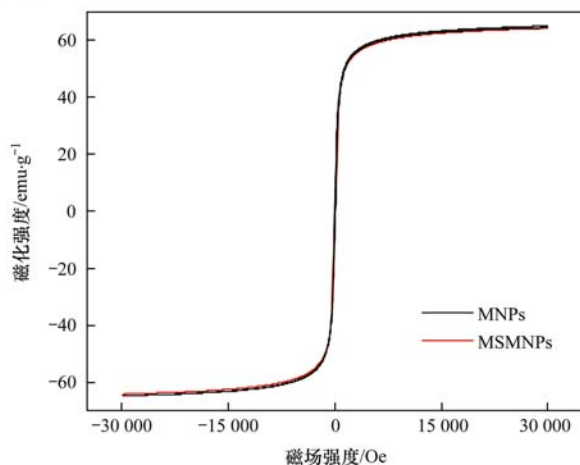


图 4 MNPs 与 MSMNPs 吸附剂的磁滞回线

Fig. 4 Magnetic hysteresis loops of the MNPs and MSMNPs

MSMNPs 吸附剂在不同 pH 条件下的 Zeta 电位如图 5 所示. 显然 pH 越高, 吸附剂表面带正电荷越少甚至带负电, 相反在低 pH 的酸性条件下带正电荷, 有利于磷等阴离子污染物的吸附. 从图 5 得到 MSMNPs 吸附剂的零电点约为 7.59.

MNPs 及 MSMNPs 的 XPS Fe2p 高分辨图谱如图 3(b) 所示. 在硅烷负载后, 谱峰的结合能从 710.10 eV 升高到了 710.19 eV . MNPs 表面 Fe 原子之间以 Fe—O—Fe 键的形式互相结合, 单分子层硅烷负载之后, 材料表面形成 Fe—O—Si 键, 由于 Si 原子给电子能力较弱, 因此 Fe2p 谱峰结合能有所上升^[28]. 这说明单分子层硅烷是以化学键的形式与 MNPs 相结合的.

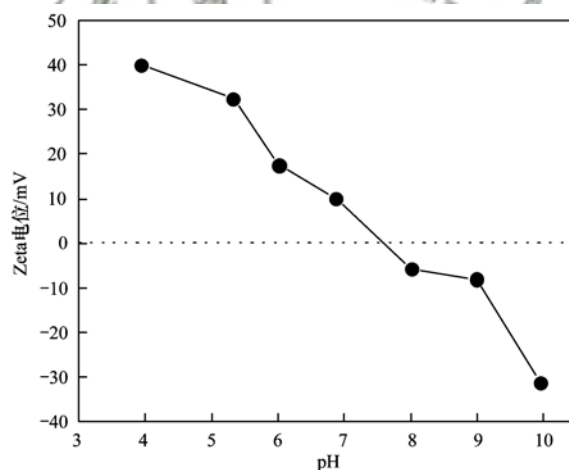


图 5 不同 pH 条件下 MSMNPs 吸附剂的 Zeta 电位

Fig. 5 Zeta potential of the MSMNPs under different pH conditions

2.4 MSMNPs 吸附剂除磷性能初步研究

MSMNPs 和 MNPs 对磷的吸附等温线如图 6 所示. 采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附等温线数据进行拟合, 结果见表 2. 两种吸附剂对磷的吸附更符合 Langmuir 模型. 由 Langmuir 模型拟合得到 MSMNPs 和 MNPs 对磷的最大吸附量分别为 $7.59\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.02\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 即前者为后者的 1.51 倍. 本文得到的 MNPs 对磷的最大吸附量与前人的研究类似, 例如, Daou 等^[22] 和 Yoon 等^[29] 报道的 MNPs 的磷吸附容量分别为 $5.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.03\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

另外由图 6 可知，在磷浓度小于 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下，MSMNPs 吸附剂对溶液中磷的吸附率达到近 100%。

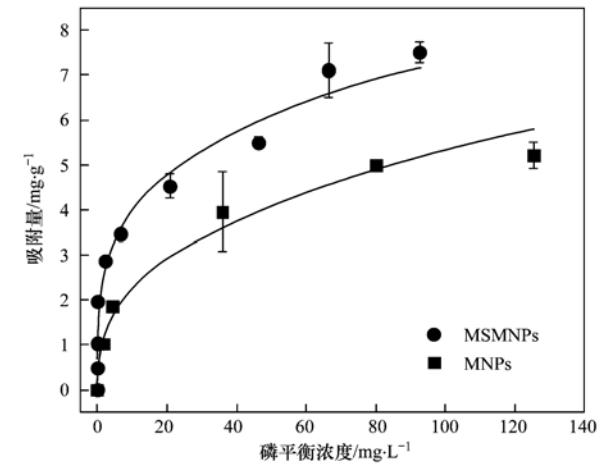


图 6 MNPs 与 MSMNPs 对磷的吸附等温线
Fig. 6 Adsorption isotherms of phosphate based on MNPs and MSMNPs

表 2 MSMNPs 和 MNPs 对磷的吸附等温线数据与 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合结果

Table 2 Fitting results for the adsorption isotherm data of phosphate based on MSMNPs and MNPs and the Langmuir and Freundlich models						
材料	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_L/mg^{-1}	R^2	$K_F/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
MNPs	5.02	0.250	0.990 2	1.012	0.334 4	0.957 6
MSMNPs	7.59	0.255	0.981 0	1.299	0.782 2	0.965 5

污水数量更多，而且由于表面单分子层硅烷的保护，前者的磁铁矿更加稳定，可长久使用。此外，选择具不同吸附位的硅烷或者对硅烷进行改性可望进一步提高 MSMNPs 的磷吸附容量。例如 Hamoudi 等^[12]的结果表明，与带有两个胺基功能团的 *N*-氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷相比，采用带有 3 个胺基功能团的二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷可以使磷吸附容量提高 1.43 倍。Chouyyok 等^[13]的结果表明，对负载了单分子层 *N*-氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷的介孔沸石进行铁盐改性，可以获得除磷性能良好的吸附剂。由于硅烷的种类很多，选择具

MSMNPs 吸附剂对磷的吸附动力学如图 7(a) 所示。初始磷浓度 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，5 min 内即可降至 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，达到文献[30]的一级 A 标准。吸附 30 min 后，磷去除率达到 90% 以上，1 h 后达到吸附平衡。MSMNPs 对磷的脱附动力学如图 7(b) 所示，脱附 20 min 后磷的脱附率可达到平衡，脱附率 95% 以上。

与 MNPs 相比，MSMNPs 吸附磷显然快得多。例如 Savić 等^[31]的结果表明，MNPs 对磷的吸附 10 h 后才达到平衡吸附量的 95%；Yoon 等^[29]的结果表明，MNPs 对磷的吸附需要 24 h 才能达到吸附平衡。很显然，MSMNPs 的快速除磷能力是由于 *N*-氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷的磷吸附位(两个质子化的胺基功能团)位于 MSMNPs 颗粒最表面，因而易于和溶液中的磷酸根结合的缘故。虽然 MSMNPs 的磷吸附容量只比 MNPs 高 1.51 倍，但快速的除磷以及快速的脱附过程使得前者在单位时间内处理的

有不同吸附位的硅烷可以获得针对不同污染物的磁性吸附剂^[14, 15]。因此，在磁性纳米颗粒表面负载单分子层硅烷并用于污水中污染物的吸附净化具有良好应用前景。

为了进一步研究 MSMNPs 对磷的吸附效果，研究了 MSMNPs 投加量、pH 和温度对磷吸附的影响，实验结果如图 8 所示。由图 8(a) 可见，溶液中磷的去除率随着投加量的升高而升高，在 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率达到 90% 以上，在 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 及以上去除率稳定在 95% 以上，因此对于 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷溶液选用 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 投加量即可达到良好的去除效果。

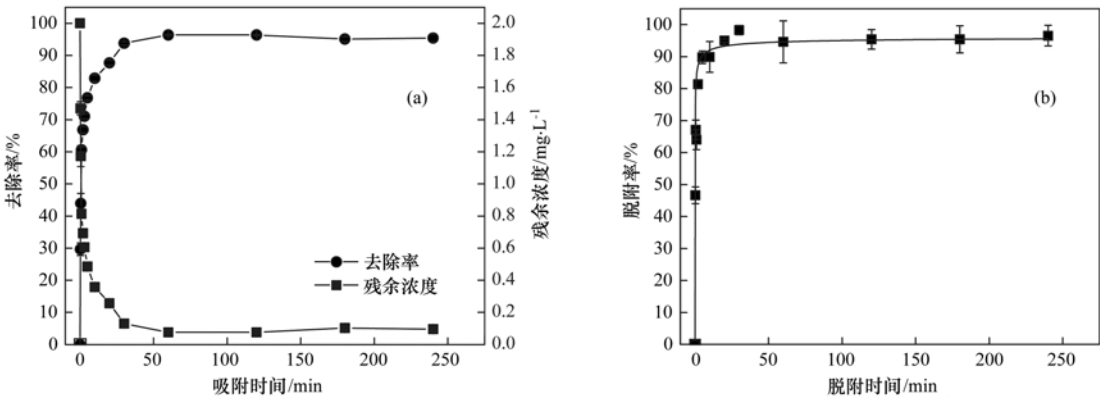


图 7 MSMNPs 对磷的吸附动力学和脱附动力学

Fig. 7 Adsorption kinetics and desorption kinetics of phosphate based on MSMNPs

如图 8(b) 所示, pH 对磷吸附也具有明显影响. pH 3~4 之间, 去除率稳定在 95% 以上, pH > 4 时, 去除率随 pH 升高而下降. 这是因为一方面酸性条件下磷主要以 H_2PO_4^- 形式存在, 而碱性条件下主要以 HPO_4^{2-} 甚至 PO_4^{3-} 形式存在, 前者相较于后者更有利于吸附反应的进行^[32]; 另一方面, 由图 5 可知, pH 越低, MSMNPs 表面 Zeta 电位越高, 所带正电荷也越多, 更有利于对带负电荷的 H_2PO_4^- 的吸附.

如图 8(c) 所示, 虽然温度升高有促进磷吸附

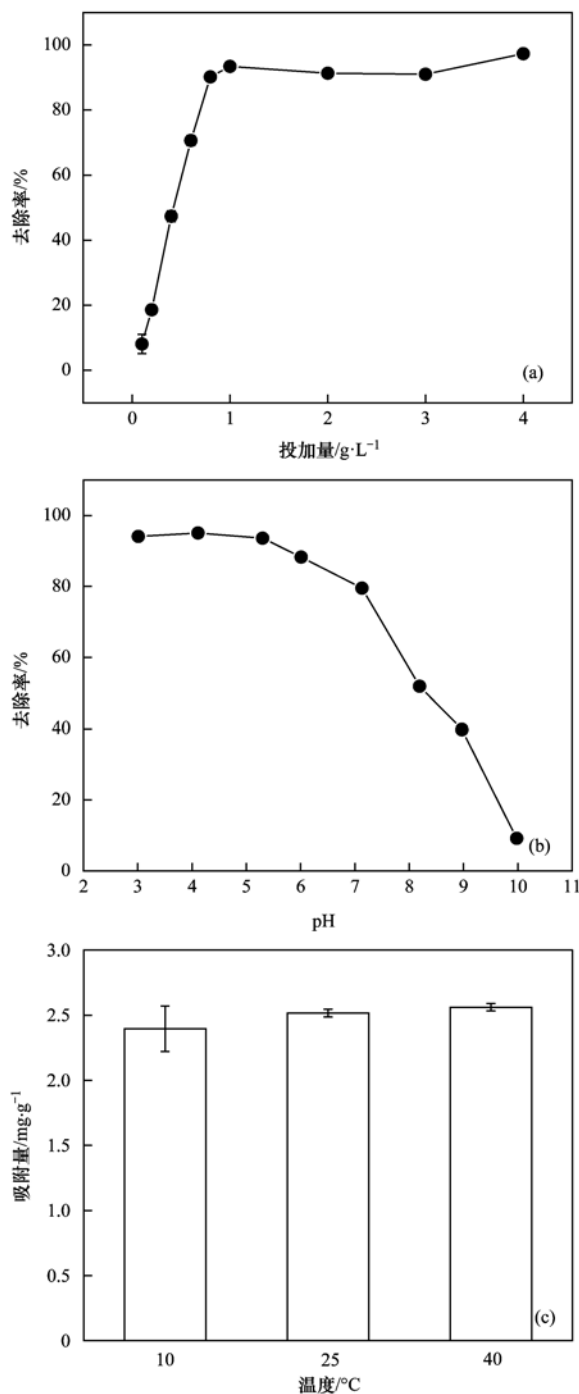


图 8 投加量、pH 和温度对 MSMNPs 吸附磷的影响

Fig. 8 Effect of the dosage, pH, and temperature on the adsorption of phosphate by MSMNPs

的趋势, 但影响不大. 根据显著性检验 (Duncan 多重比较) 结果, 10、25 和 40℃ 反应条件下 MSMNPs 对磷的吸附量没有显著差异 ($P > 0.05$), 说明该吸附剂可以应用在广泛的温度范围内而不受明显影响.

3 结论

(1) 采用低浓度硅烷水溶液, 可将硅烷以化学键结合方式按单分子层负载于 MNPs 表面. 且通过提高反应温度或离子强度可使硅烷在 MNPs 表面的单分子层负载密度达到近 100% 覆盖, 从而成功制备单分子层硅烷负载的磁性纳米颗粒吸附剂.

(2) 制备的 MSMNPs 吸附剂在达到保护 MNPs 并提供吸附位的目的的同时, 还保持了很好的磁性, 易于回收和反复使用. MSMNPs 吸附剂对磷的最大吸附量为 $7.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 特别是由于吸附位位于颗粒的最外表面, 磷的吸附及脱附均很快, 30 min 内达到 90% 以上, 1 h 内达到平衡.

(3) 对于 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷溶液, MSMNPs 投加量在 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上可以保证去除率在 95% 以上; MSMNPs 对磷的去除率随 pH 升高而下降; MSMNPs 对磷的吸附不受温度的明显影响, 可在广泛温度范围内应用.

(4) 选择具有不同吸附位的硅烷或者对硅烷进行改性可望进一步提高 MSMNPs 的磷吸附容量, 同时也可望获得针对不同污染物的磁性吸附剂. 因此, 在磁性纳米颗粒表面负载单分子层硅烷并用于污水中污染物的吸附净化具有良好应用前景.

参考文献:

- [1] Guo L. Doing battle with the green monster of Taihu Lake[J]. Science, 2007, **317**(5842): 1166.
- [2] Wang Z, Xing M C, Fang W K, *et al.* One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water[J]. Applied Surface Science, 2016, **366**: 67-77.
- [3] De-Bashan L E, Bashan Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003)[J]. Water Research, 2004, **38**(19): 4222-4246.
- [4] Rittmann B E, Mayer B, Westerhoff P, *et al.* Capturing the lost phosphorus[J]. Chemosphere, 2011, **84**(6): 846-853.
- [5] Wendling L A, Blomberg P, Sarlin T, *et al.* Phosphorus sorption and recovery using mineral-based materials: sorption mechanisms and potential phytoavailability [J]. Applied Geochemistry, 2013, **37**: 157-169.
- [6] Zhang F, Lan J, Zhao Z S, *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous solution using $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -poly (1,2-diaminobenzene) core-shell sub-micron particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **387**(1): 205-212.
- [7] Zhao Y G, Li J X, Zhao L P, *et al.* Synthesis of amidoxime-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U(VI)[J]. Chemical Engineering

- Journal, 2014, **235**: 275-283.
- [8] Shan C, Ma Z Y, Tong M P, *et al.* Removal of Hg(II) by poly (1-vinylimidazole)-grafted Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanoparticles [J]. Water Research, 2015, **69**: 252-260.
- [9] Babu C M, Palanisamy B, Sundaravel B, *et al.* A novel magnetic Fe₃O₄/SiO₂ core-shell nanorods for the removal of arsenic [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, **13**(4): 2517-2527.
- [10] Mandel K, Drenkova-Tuhtan A, Hutter F, *et al.* Layered double hydroxide ion exchangers on superparamagnetic microparticles for recovery of phosphate from waste water [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, **1**(5): 1840-1848.
- [11] Sangvanich T, Sukwarotwat V, Wiacek R J, *et al.* Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **182**(1-3): 225-231.
- [12] Hamoudi S, El-Nemr A, Bouguerra M, *et al.* Adsorptive removal of nitrate and phosphate anions from aqueous solutions using functionalised SBA-15: effects of the organic functional group [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2012, **90**(1): 34-40.
- [13] Chouyyok W, Wiacek R J, Pattamakomsan K, *et al.* Phosphate removal by anion binding on functionalized nanoporous sorbents [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(8): 3073-3078.
- [14] Liu J, Feng X D, Fryxell G E, *et al.* Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers [J]. Advanced Materials, 1998, **10**(2): 161-165.
- [15] Feng X, Fryxell G E, Wang L Q, *et al.* Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports [J]. Science, 1997, **276**(5314): 923-926.
- [16] 李秋梅, 陈静, 李海宁, 等. 铜在壳核结构磁性颗粒上的吸附: 效能与表面性质的关系 [J]. 环境科学, 2015, **36**(12): 4531-4538.
- Li Q M, Chen J, Li H N, *et al.* Adsorption of Cu on core-shell structured magnetic particles: relationship between adsorption performance and surface properties [J]. Environmental Science, 2015, **36**(12): 4531-4538.
- [17] 钟远红, 梁晓亮, 朱建喜, 等. 钒掺杂磁铁矿对亚甲基蓝的吸附性能研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1568-1574.
- Zhong Y H, Liang X L, Zhu J X, *et al.* Adsorption of methylene blue onto vanadium-doped magnetite [J]. Environmental Science, 2010, **31**(6): 1568-1574.
- [18] Abdelmouleh M, Boufi S, Ben Salah A, *et al.* Interaction of silane coupling agents with cellulose [J]. Langmuir, 2002, **18**(8): 3203-3208.
- [19] Vrancken K C, Van Der Voort P, Possemiers K, *et al.* Surface and structural properties of silica gel in the modification with γ -aminopropyltriethoxysilane [J]. Journal of Colloid And Interface Science, 1995, **174**(1): 86-91.
- [20] Daniels M W, Sefcik J, Francis L F, *et al.* Reactions of a trifunctional silane coupling agent in the presence of colloidal silica sols in polar media [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, **219**(2): 351-356.
- [21] Salom M C B, Abdelmouleh M, Boufi S, *et al.* Silane adsorption onto cellulose fibers: hydrolysis and condensation reactions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **289**(1): 249-261.
- [22] Daou T J, Begin-Colin S, Grenèche J M, *et al.* Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles [J]. Chemistry of Materials, 2007, **19**(18): 4494-4505.
- [23] Campinas M, Rosa M J. The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **299**(2): 520-529.
- [24] Wang Z, Lin Y, Wu D Y, *et al.* Hydrous iron oxide modified diatomite as an active filtration medium for phosphate capture [J]. Chemosphere, 2016, **144**: 1290-1298.
- [25] Antelo J, Avena M, Fiol S, *et al.* Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **285**(2): 476-486.
- [26] Grover P K, Ryall R L. Critical appraisal of salting-out and its implications for chemical and biological sciences [J]. Chemical Reviews, 2005, **105**(1): 1-10.
- [27] 蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 等. 酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附 [J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2686-2693.
- Jiang Z M, Yu X B, Hu Y, *et al.* Surface organic modification of acid vermiculite and its adsorption of hydrophobic micro pollutants in aqueous solutions [J]. Environmental Science, 2013, **34**(7): 2686-2693.
- [28] 范艺, 王哲, 赵连勤, 等. 铅改性硅藻土吸附水中磷的研究 [J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1490-1496.
- Fan Y, Wang Z, Zhao L Q, *et al.* Modification of diatomite by zirconium and its performance in phosphate removal from water [J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1490-1496.
- [29] Yoon S Y, Lee C G, Park J A, *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **236**: 341-347.
- [30] GB 18918-2002, 城镇污水处理厂污染物排放标准 [S].
- GB 18918-2002, Discharge standard of pollutants for municipal wastewater treatment plant [S].
- [31] Savić A B, Čokeša D, Lazarević S, *et al.* Tailoring of magnetite powder properties for enhanced phosphate removal: effect of PEG addition in the synthesis process [J]. Powder Technology, 2016, **301**: 511-519.
- [32] Del Nero M, Galindo C, Barillon R, *et al.* Surface reactivity of α -Al₂O₃ and mechanisms of phosphate sorption: *In situ* ATR-FTIR spectroscopy and ζ potential studies [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, **342**(2): 437-444.

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i> (1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i> (11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i> (24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i> (33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i> (55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i> (67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i> (76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i> (86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i> (114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i> (121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i> (135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i> (143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i> (157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i> (164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue (192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i> (200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i> (211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i> (219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i> (228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan (239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i> (248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i> (256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i> (263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i> (273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i> (281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i> (293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i> (300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i> (310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i> (336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i> (352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i> (360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> (369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i> (392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i> (412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i> (437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping (445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong (461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> (470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i> (480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i> (488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (504)