

百方知库
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.9
第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征 杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)

郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析 郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)

济南市背景区域大气 PM_{2.5} 污染特征及其对能见度的影响 别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)

聊城市冬季 PM_{2.5} 中多环芳烃来源解析及健康风险评估 刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)

2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势 刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)

长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征 赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)

燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征 杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)

高速公路沿线 PM_{2.5} 中重金属污染特征 李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)

北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险 胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)

风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用 秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春荣 (3935)

京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)

成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱 周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)

工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)

典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析 王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)

不同方法制备 Co₃O₄ 催化剂 CO-SCR 性能及机制 仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)

全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征 崔文杰, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)

江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素 史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笄文怡, 季鹏飞 (4000)

城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素:以宁波市小浞江为例 高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)

水华对沉积物中氮的转化和去除的影响 肖琳, 杨佳怡 (4018)

沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性 刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)

汾河下游雨季硝酸盐污染源解析 汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)

新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)

基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性 张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)

FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较:以贵州三座水库为例 陈倩, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)

天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)

镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb²⁺ 的去除 何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)

2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb²⁺ 晋圣珧, 向阳, 张隽瑀, 张凯, 吉庆华 (4091)

钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)

大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除 贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (4105)

A²/O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化 荣懿, 刘小钗, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)

上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能 杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)

微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析 张若晨, 陈川, 王威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)

基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验 张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)

聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比 易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)

厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学 唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)

Ca²⁺ 对污泥硝化活性和絮体沉降性能的影响 张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)

从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷 畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)

信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响 徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏漪旋 (4177)

海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响 胡越航, 宣丽霞, 袁琼芬 (4185)

耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)

稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响 保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)

地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响 陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)

氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N₂O 排放的影响 吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)

三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N₂O) 分布和释放 程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)

沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响 朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)

新建铅蓄电集聚区对周边土壤环境的影响:基于重金属空间特征 丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)

不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响 杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)

基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法 张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)

缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征 罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)

西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响 田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)

调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析 彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)

海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源 陈阳, 印红玲, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝 (4295)

《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)

2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb^{2+}

晋圣珧^{1,2,3}, 向阳¹, 张隽瑀², 张凯³, 吉庆华^{2,3*}

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 清华大学水质与水生态研究中心, 北京 100084; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 电吸附高效去除水中重金属离子的关键在于开发性能优异的电极材料. 采用2,6-二氨基蒽醌(DA)修饰还原氧化石墨烯(rGO), 通过溶剂热法成功制备了DA@rGO复合电极, 考察了复合电极的电化学性质及电吸附 Pb^{2+} 性能. 循环伏安测试表明, 复合电极电化学性质优异, 比电容在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时达到 $304.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, DA 修饰显著提高了复合电极的赝电容. 电吸附 Pb^{2+} 测试表明, 施加电压为 -1.2 V 时电吸附效果最优, 反应 60 min 后 Pb^{2+} 去除率达 94.8% . 电吸附过程符合一级动力学方程, Langmuir 模型拟合得到 Pb^{2+} 的饱和吸附量为 $356.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显高于 rGO 电极 ($319.40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), DA 修饰引起的电容增加是复合电极 Pb^{2+} 吸附量提高的重要原因. 使用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸处理可使电极吸附的 Pb^{2+} 在 5 min 内脱附完全, 实现吸附剂再生. 经过 10 次电极吸附-脱附循环后, DA@rGO 复合电极对 Pb^{2+} 的吸附去除率保持在 88% 左右, 电极循环性能稳定.

关键词: 2,6-二氨基蒽醌; 还原氧化石墨烯; 复合电极; 电吸附; 铅离子 (Pb^{2+})

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-4091-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.201902102

Intensified Electrosorption of Pb^{2+} by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode

JIN Sheng-yao^{1,2,3}, XIANG Yang¹, ZHANG Jun-yu², ZHANG Kai³, JI Qing-hua^{2,3*}

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Center for Water and Ecology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The key to efficient removal of heavy metal ions from water by electrosorption is to develop electrode materials with excellent performance. In this study, 2,6-diaminoanthraquinone (DA)-modified reduced graphene oxide (rGO) was used to prepare a DA@rGO composite electrode using the solvothermal method. The electrochemical properties, electrosorption of Pb^{2+} , adsorption kinetics, and cycle regeneration performance of the composite electrode were investigated. Cyclic voltammetry showed that the composite electrode had excellent electrochemical properties, and the specific capacitance reached $304.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. The DA modification significantly increased the pseudocapacitance of the composite electrode. The electrosorption Pb^{2+} test showed that optimal electrosorption was achieved with -1.2 V of the applied voltage, and the removal rate of the Pb^{2+} reached 94.8% after 60 min . The electrosorption process is in accord with the first-order kinetic equation. The saturated adsorption capacity of Pb^{2+} obtained by the Langmuir model was $356.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which is significantly higher than that of rGO electrode, at $319.40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The increase in Pb^{2+} adsorption amount of the composite electrode can be attributed to the increase in capacitance caused by DA modification. Treatment with $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nitric acid can desorb the Pb^{2+} within 5 min to achieve regeneration of the composite electrode. After 10 adsorption-desorption cycles, the adsorption removal rate of Pb^{2+} by the composite electrode was kept at 88% , indicating robust stability.

Key words: 2,6-diaminoanthraquinone; reduced graphene oxide; composite electrode; electrosorption; Pb^{2+}

20 世纪以来由于矿冶、机械制造、化工和电子等工业活动造成的重金属水体污染^[1]呈愈演愈烈之势, 常见的重金属包括铅、汞、镉和铬等. 其中, 重金属铅离子 (Pb^{2+}) 可通过皮肤、呼吸道和消化道在人体和动物组织中蓄积, 严重威胁人类健康^[2], 控制水体铅污染刻不容缓. 目前, 常见的含铅废水处理办法包括化学沉淀法、吸附法、离子交换法等^[3]. 在现有基础上, 开发高效、低成本、高能量利用率的环境友好型重金属去除技术十分关键^[4]. 电吸附, 又称电容去离子技术 (capacitive deionization, CDI), 是一种利用外加电压使离子在

静电力作用下向带相反电荷的电极移动, 在电极表面形成双电层、富集, 从而实现吸附去除的脱盐技术^[5-7]. 电吸附具有电极可循环再生和无二次污染等优点, 可用于废水中低浓度 Pb^{2+} 的高效去除.

电极材料是电吸附技术的核心, 良好的电极材料应具有比表面积大、孔道结构丰富、电化学性能稳定等优点. 碳材料储量丰富、成本低廉, 在电吸

收稿日期: 2019-02-25; 修订日期: 2019-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51608516); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07202003)

作者简介: 晋圣珧 (1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为电吸附水处理技术, E-mail: 18811720595@163.com

* 通信作者, E-mail: qhji@tsinghua.edu.cn

附 Pb^{2+} 方面表现出巨大的应用潜力^[8-10], 种类包括活性炭 (activated carbon powder)^[11]、碳气凝胶 (carbon aerogel)^[12]、有序介孔碳 (ordered mesoporous carbons)^[13]、碳纳米管 (carbon nanotubes)^[14] 和石墨烯 (graphene)^[15, 16] 等. 经过掺杂^[17] 和改善电极表面特性^[18, 19] 等手段, 多孔碳材料的电容和电吸附性能可进一步提高. 醌类化合物分子内的 $\text{C}=\text{O}$ 基团可通过氧化还原反应发生蒽醌和氢醌的可逆互变, 从而为体系提供法拉第赝电容^[20-22]. 但是, 因其导电性较差, 比表面积较低, 难以直接用作电极材料. 因此, 本研究将电容较大的醌类化合物修饰具有较大比表面积和优异电化学性能的石墨烯材料, 从而强化电吸附 Pb^{2+} 性能.

本研究通过高温溶剂热法合成了 2,6-二氨基蒽醌/石墨烯 (DA@rGO) 复合电极, 分析其对 Pb^{2+} 的电吸附性能. 对 rGO 和 DA@rGO 的形貌、组成表征及电化学性能测试表明, DA 修饰明显提高了复合电极赝电容, 导致复合电极饱和和吸附量增加. 本研究可为开发高性能电极用于电吸附去除水体重金属离子提供依据.

1 材料与与方法

1.1 实验材料

天然鳞片石墨 (青岛天元石墨有限公司)、2,6-二氨基蒽醌 (DA, Sigma-Aldrich)、Nafion 溶液 (质量分数 5%, Sigma-Aldrich)、碳纤维布 (日本东丽)、*N,N*-二甲基乙酰胺 (DMA)、硫酸 (H_2SO_4)、过硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、五氧化二磷 (P_2O_5)、高锰酸钾 (KMnO_4)、硝酸钠 (NaNO_3)、硝酸铅 [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$]、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、氢氧化钠 (NaOH) 和乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 等均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司. 实验用水均为超纯水.

1.2 rGO 及 DA@rGO 复合电极的制备

采用改良 Hummers 法^[23] 制备氧化石墨 (GO), 将制得的 GO 分散液在水中透析 15 d 左右至 pH 呈中性, 稀释至浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 备用. 采用高温水热法^[24] 制备还原氧化石墨烯 (rGO) 水凝胶: 取 30 mL GO 分散液, 超声 30 min, 在鼓风干燥箱中于 180°C 下反应 12 h. 2,6-二氨基蒽醌/石墨烯 (DA@rGO) 的制备: 取 30 mg DA 溶于 1 mL DMA 中, 分散均匀后溶于 GO 分散液, 0°C 下超声 90 min, 于 180°C 下反应 12 h. 将所合成的两种材料分别压片制得 rGO 和 DA@rGO 复合电极, 尺寸为 $25 \text{ mm}\times 25 \text{ mm}\times 1 \text{ mm}$.

1.3 电化学性质测试

电化学测试使用三电极体系, 工作电极为 rGO

或 DA@rGO 复合电极, 对电极为铂丝电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极. 工作电极制备方法为: 将干燥后的 rGO 及 DA@rGO 电极材料分别取 5 mg, 溶于由 500 μL 乙醇, 500 μL 超纯水, 5 μL Nafion 溶液混合而成的分散液中, 超声 30 min, 取 5 μL 滴加在处理后的玻碳电极上. 电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

1.4 电吸附 Pb^{2+} 性能测试

采用双电极体系, 将钛钉网作为电极片载体, rGO 或 DA@rGO 作为工作电极, 预处理后的碳纤维布为对电极. 配置一定浓度的 Pb^{2+} 溶液, 以 NaNO_3 为电解液, 研究不同电压下的吸附效果以及最大吸附量. 在最优条件下测试 DA@rGO 电吸附 Pb^{2+} 去除率, 通电 60 min 后将工作电极和对电极反接施加反向电压或用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸处理, 使吸附在电极表面的 Pb^{2+} 脱附. 重复电吸附-脱附实验 10 次, 测试电极的循环稳定性.

1.5 电极材料表征

采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, SU8020, 日本日立) 对材料的形貌进行表征, 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 6700, 美国赛默飞世尔)、X 射线粉末衍射仪 (XRD, X'Pert PRO MPD, 荷兰帕纳科)、显微共焦拉曼光谱仪 (Raman, inVia-Reflex, 英国雷尼绍)、X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi, 美国赛默飞世尔) 用于测定材料组成与结构, 比表面积孔隙率分析仪 (BET, ASAP 2460, 美国麦克) 用于测定材料的比表面积及孔径分布.

2 结果与讨论

2.1 电极表面形貌与组成分析

rGO 和 DA@rGO 的 SEM 照片如图 1 所示. rGO 表现出结构平整的片状结构, 表面富含褶皱, 同时存在无卷曲的片层相互搭接而形成的大尺寸楔形空隙. DA@rGO 呈疏松多孔结构, 表面折叠和褶皱增加, 表明 DA 修饰增大了材料的比表面积, 利于电解液与电极材料的接触; 丰富的孔隙可作为离子缓冲存储层, 减小电解质离子扩散距离, 利于离子在薄层石墨烯中的快速传输.

rGO 和 DA@rGO 的 XRD 谱图如图 2(a) 所示, rGO 在 24.5° 出现一个宽化的衍射特征峰, 对应 (002) 晶面. 经过 DA 修饰后该特征峰移动至 25.6° , 表明由于 DA 修饰, 与还原氧化石墨烯之间产生新的共价键, 使得石墨烯插层的层间距减小. 此外, 复合材料 DA@rGO 在 12.98° 和 16.1° 处出现两个微弱的归属于 DA 的衍射峰, 表明 DA 分子成功负载于 rGO 得到复合材料.

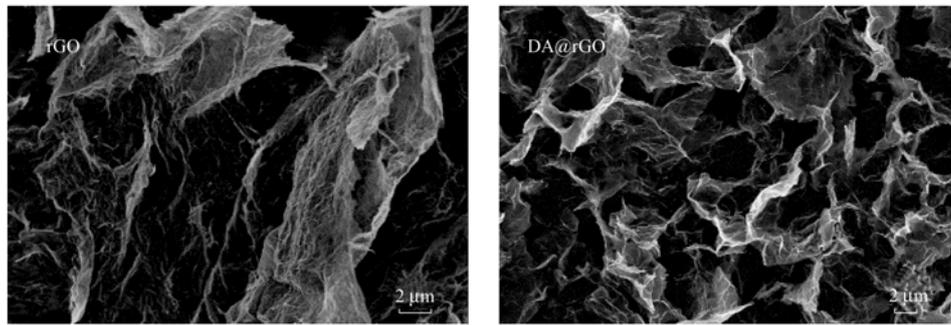


图1 rGO 和 DA@rGO的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of rGO and DA@rGO

对 DA、rGO 和 DA@rGO 的红外光谱进行分析, 进一步验证 DA 是否成功修饰并与 rGO 结合. 图 2 (b) 中 DA@rGO 的傅里叶变换红外光谱图显示, 波数 3420 cm^{-1} 和 3318 cm^{-1} 附近出现两个 N—H 伸缩振动的特征峰, 波数 1250 cm^{-1} 处出现 C—N 伸缩振动特征峰. DA 在波数为 1626 cm^{-1} 处对应 C=O 伸缩振动的特征峰, 而 DA@rGO 中 C=O 特征峰向低波数发生了偏移 (约 1620 cm^{-1}), 原因可能是材料复合之后形成了分子内氢键使得吸收峰发生了红移, 进一步说明成功合成了 DA@rGO 复合材料.

图 2(c) 为 rGO 和 DA@rGO 的拉曼光谱图. D 带峰强度可反映碳材料基底面内和边缘由于基团、缺陷等因素引起的无序度, G 带峰反映石墨烯 sp^2 杂

化碳原子的面内伸缩振动. D 峰和 G 峰的峰强比 ($I_D:I_G$) 越大, 表明材料无序程度越高. 与 rGO 相比, DA@rGO 的 D 峰和 G 峰均增强, 且 $I_D:I_G$ 值 (0.88) 大于 rGO (0.81), 表明 DA 修饰引起复合材料的无序程度增加.

图 2(d) 为材料 DA@rGO 的 N_2 吸附-脱附等温曲线, N_2 吸附-脱附等温线出现一个微弱的回滞环. DA@rGO 复合材料的 BET 比表面积达到 $461.24\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 较大的比表面积有利于电吸附 Pb^{2+} .

利用 XPS 分析 DA 修饰前后 rGO 和 DA@rGO 的元素组成和化学键变化. XPS 全谱扫描结果显示 [图 3 (a) 和 3 (b)], rGO 仅含有 C、O 元素, DA@rGO 复合材料在 285、399 和 532 eV 分别对应 C 1s、N 1s 和 O 1s 的结合能. 对 DA@rGO 的 C 1s 谱

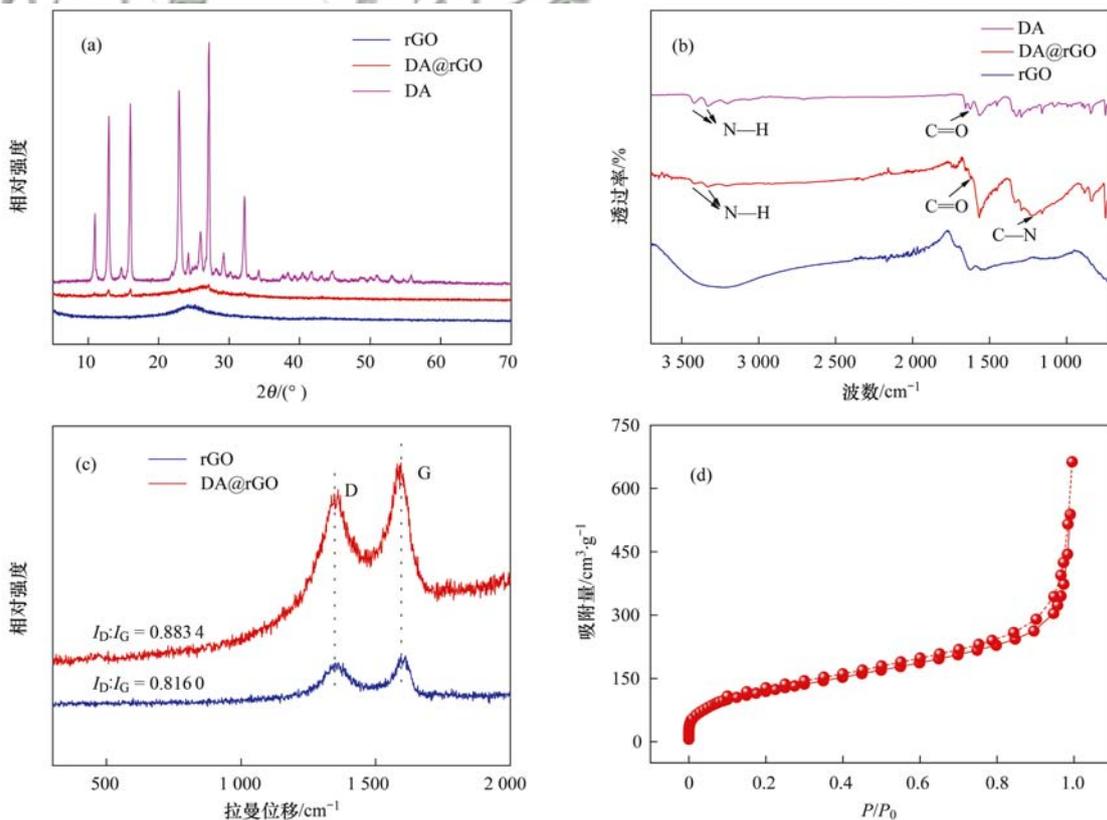
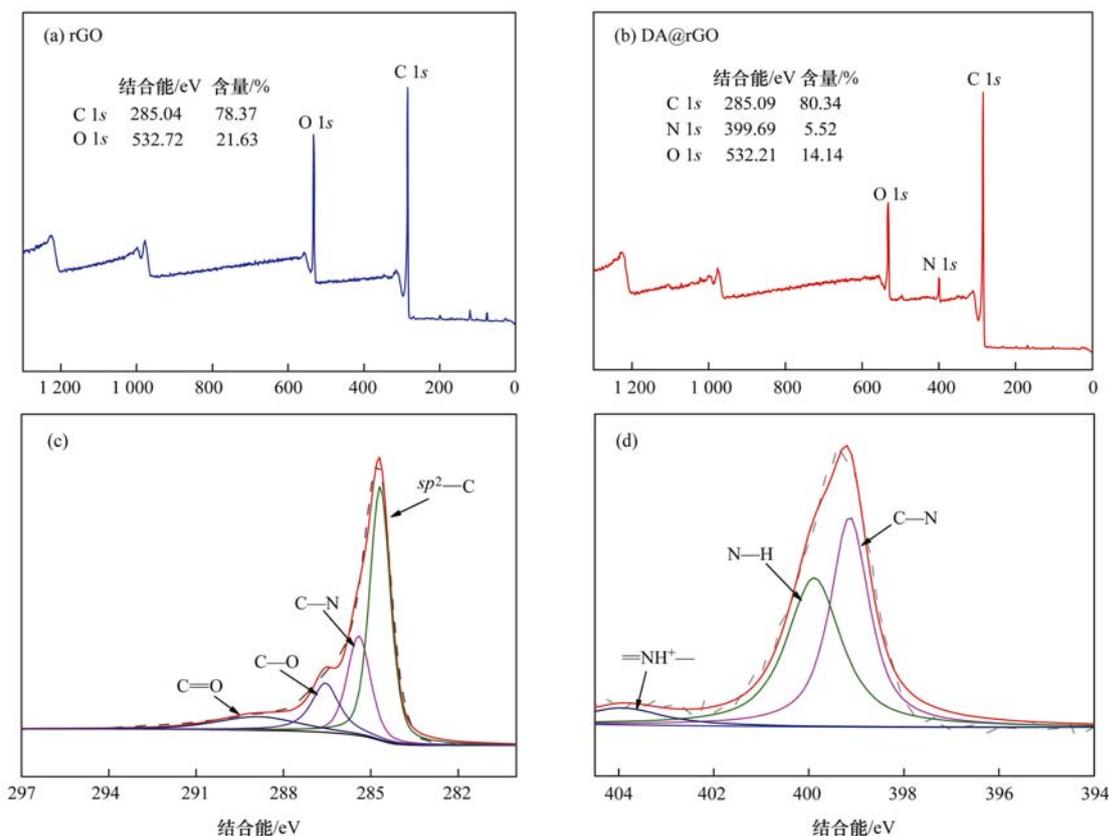


图2 rGO 和 DA@rGO 的 XRD、FT-IR、拉曼谱图和 DA@rGO 的氮气吸附脱附曲线

Fig. 2 XRD pattern, FT-IR, Raman spectra of rGO and DA@rGO and nitrogen adsorption/desorption isotherm of DA@rGO

图进行分峰拟合结果如图 3(c), 在 284.6、285.4、286.6 和 289.1 eV 分别对应 sp^2 -C、C-N、C-O 和 C=O 键, N 元素含量为 5.52%. 对其 N 1s 谱图进行分峰拟合如图 3(d), N 元素的成键形式包括

C-N (399.1 eV)、N-H (399.9 eV) 和 $=NH^+$ -(404 eV), 说明 DA 中的一部分 $-NH_2$ 可能与 rGO 中的 $-COOH$ 发生了反应, 以共价键的形式负载到石墨烯上.



(c)和(d)为DA@rGO的XPS C 1s谱图和 N 1s谱图

图3 rGO和DA@rGO的XPS分析

Fig. 3 XPS analysis of rGO and DA@rGO

2.2 rGO及DA@rGO复合电极的电化学性能测试

多孔材料的电容大小与电吸附能力关系密切^[25]. rGO及DA@rGO的循环伏安曲线(CV)如图4(a)所示, 在电压窗口 $-0.5 \sim 0.5$ V 范围内, rGO的CV曲线呈标准矩形, 表现出优异的双电层电容. DA@rGO的CV曲线在 $-0.1 \sim 0$ V 左右出现一组对

称的氧化峰和还原峰, 原因是 DA 分子发生了可逆的蒽醌与氢醌的氧化还原反应. DA@rGO复合材料表现出优异的电化学性质, 其 CV 曲线闭合面积显著大于 rGO, 表明 DA 的修饰明显提高了复合材料的电容, 增加部分来源于 DA 分子的蒽醌基团提供的赝电容. 不同电流密度下 DA@rGO 的 GCDC 曲线

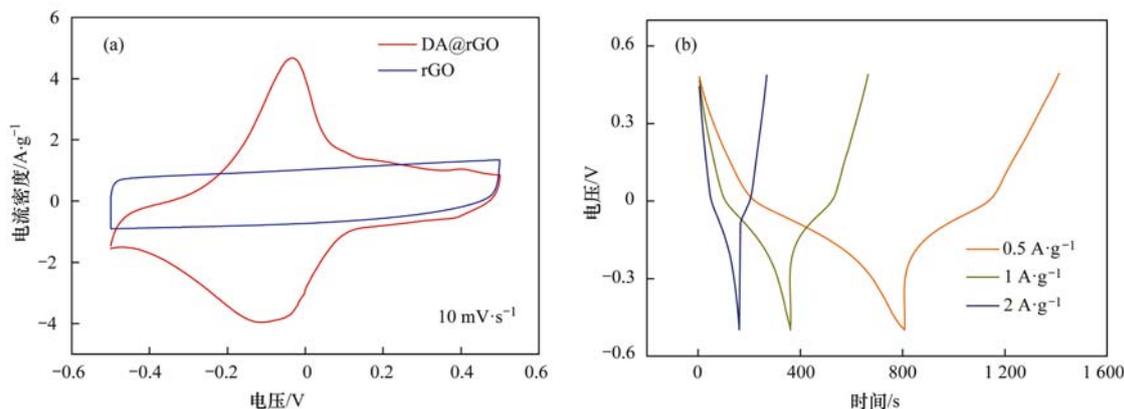


图4 rGO及DA@rGO复合电极循环伏安曲线和恒电流充放电曲线

Fig. 4 CV curves of rGO and DA@rGO and galvanostatic charge-discharge curves of DA@rGO

如图 4(b) 所示, 通过计算可知在电流密度分别为 0.5、1 和 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时相应的比电容为 302.5、304.4 和 $215.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

2.3 rGO 及 DA@rGO 的电吸附 Pb^{2+} 性能测试

对不同电压下电极材料 DA@rGO 电吸附 Pb^{2+} 的吸附过程进行一级动力学方程拟合^[26]. 如图 5 所示, 随着外加电压的负向移动, 电吸附过程的 Pb^{2+} 去除率提高, 说明增加负向电压有利于 Pb^{2+} 向

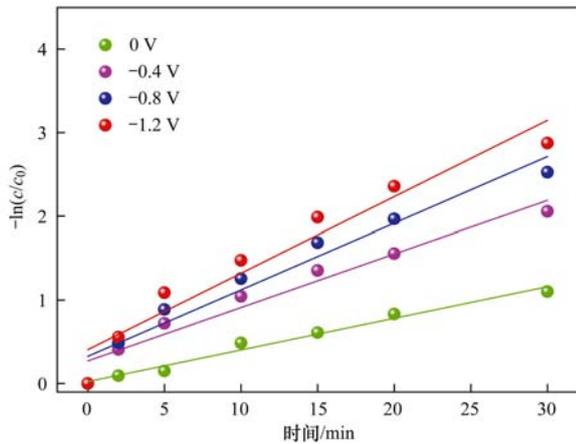


图 5 不同电压下 DA@rGO 复合电极对 Pb^{2+} 的电吸附动力学曲线

Fig. 5 Pb^{2+} electroadsorption kinetics of the DA@rGO composite electrode at different potentials

表 1 不同电压下 DA@rGO 复合电极对 Pb^{2+} 的电吸附动力学参数

Table 1 First order kinetics of electroadsorption of Pb^{2+} at different potentials of DA@rGO composite electrode

电压/V	k/min^{-1}	R^2
0	0.038	0.979
-0.4	0.064	0.943
-0.8	0.080	0.944
-1.2	0.091	0.927

电极的迁移和吸附. 随着外加电压由 0 V 负向增加至 -1.2 V, 表 1 中拟合得到的速率常数由 0.038 min^{-1} 增大到 0.091 min^{-1} .

采用 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附模型拟合吸附等温线^[27]. 图 6 为 rGO 及 DA@rGO 复合电极分别在施加 -1.2 V 和 0 V (对照) 下的吸附等温线, 两电极在电压 -1.2 V 下电吸附 Pb^{2+} 的最大吸附量分别是 0 V 时的 1.1 倍和 1.2 倍, 说明静电力作用促进两种材料对 Pb^{2+} 的吸附. 0 V 时, 两种电极材料的平衡吸附量接近; -1.2 V 时 DA@rGO 复合电极电吸附 Pb^{2+} 的平衡吸附量高于 rGO, 较高的比电容是其电吸附效果越好的重要原因. 表 2 为 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合的相关参数. 吸附平衡时 Langmuir 模型拟合得到的 rGO 和 DA@rGO 电极材料的饱和吸附量分别为 $319.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $356.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 参照 Freundlich 模型拟合所得的 K 值, 可验证两种材料在加电条件下均可以促进吸附^[28].

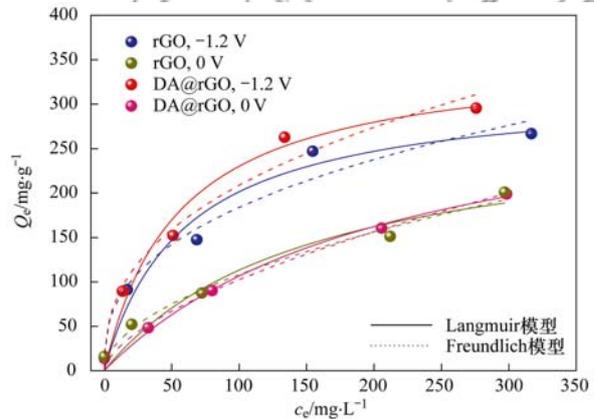


图 6 rGO 和 DA@rGO 复合电极的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of Pb^{2+} on rGO and DA@rGO composite electrode

表 2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich adsorption models

样品	电压/V	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$K_F/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1+\frac{1}{n}}$	n	R^2
DA@rGO	0	0.004	289.71	0.967	6.151	1.64	0.992
	-1.2	0.018	356.66	0.976	34.156	2.56	0.971
rGO	0	0.007	285.50	0.942	9.494	1.89	0.979
	-1.2	0.017	319.40	0.958	33.343	2.70	0.959

在外加电压为 -1.2 V 的最佳条件下, 对 DA@rGO 复合电极进行 60 min 吸附实验后, 分别比较接反向 1.2 V 电压、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸处理两种条件下的脱附 60 min 的效果, 如图 7(a) 所示. 最佳电吸附条件下, 反应 60 min 后溶液中的 Pb^{2+} 浓度由 $192 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, Pb^{2+} 去除率达到 94.8%. 硝酸处理条件下 5 min 内脱附效果显

著, 溶液中的 Pb^{2+} 浓度迅速升高至 $190 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 其机制是电极表面吸附的 Pb^{2+} 由于与硝酸溶液中的 H^+ 发生交换^[29], 从而被释放到溶液中达到脱附. 接反向 1.2 V 电压 60 min 后, 溶液中的 Pb^{2+} 浓度由 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $84.9 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Pb^{2+} 的脱附率为 41.6%. 图 7(b) 为电极材料 DA@rGO 吸附 Pb^{2+} 的循环性能测试, 保持吸附时间为 60 min, 在最佳

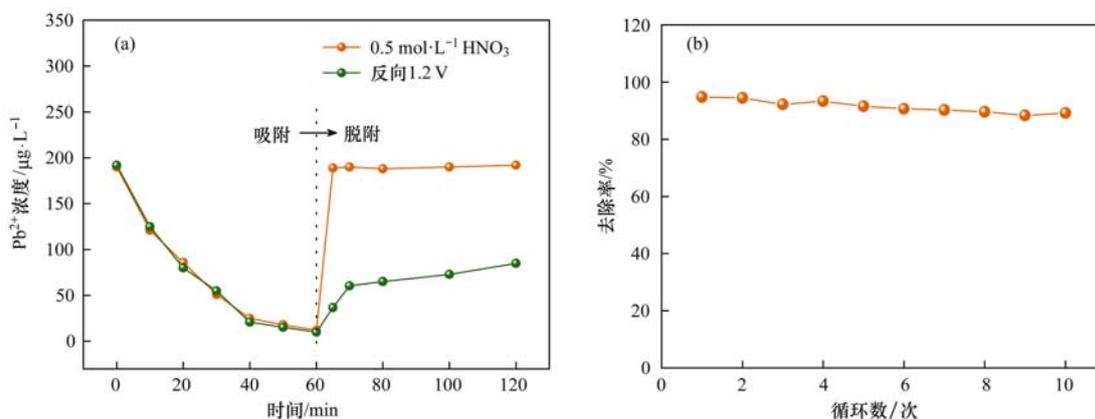


图 7 DA@rGO 电极吸附脱附曲线及吸附脱附循环测试

Fig. 7 Electrosorption-desorption equilibrium curves and electrosorption-desorption cycles of the DA@rGO electrode

条件下重复电吸附-酸处理脱附 10 次循环后, 电极的 Pb^{2+} 去除率保持在 88% 左右, 表明电极循环性能稳定。

3 结论

(1) 通过高温溶剂热法成功将 DA 分子修饰于 rGO 上制备了 DA@rGO 复合电极. DA 分子内蒽醌-氢醌互变反应提供的赝电容使得复合电极电容量增加。

(2) 对电吸附过程分析表明, 电吸附 Pb^{2+} 符合一级动力学方程, 热力学符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型. DA@rGO 复合电极在最佳条件(外加电压 -1.2 V)下 Pb^{2+} 去除率达到 94.8%, 饱和吸附量 ($356.66\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 明显高于 rGO 电极 ($319.40\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。

(3) $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸处理可以使 DA@rGO 表面吸附的 Pb^{2+} 在 5 min 内脱附, 实现电极再生. 经过 10 次电吸附-脱附循环后 Pb^{2+} 去除率仍保持在 88% 左右, 电极循环性能稳定。

参考文献:

[1] 王海东, 方凤满, 谢宏芳. 中国水体重金属污染研究现状与展望[J]. 广东微量元素科学, 2010, **17**(1): 14-18.
Wang H D, Fang F M, Xie H F. Research situation and outlook on heavy metal pollution in water environment of China [J]. Guangdong Trace Elements Science, 2010, **17**(1): 14-18.

[2] Emmanuel E, Angerville R, Joseph O, *et al.* Human health risk assessment of lead in drinking water: a case study from Port-au-Prince, Haiti [J]. International Journal of Environment and Pollution, 2007, **31**(3-4): 280-291.

[3] Acharya J, Sahu J N, Mohanty C R, *et al.* Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* by zinc chloride activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **149**(1-3): 249-262.

[4] Subramani A, Jacangelo J G. Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review [J]. Water Research, 2015, **75**: 164-187.

[5] Jia B P, Zhang W. Preparation and application of electrodes in capacitive deionization (CDI): a state-of-art review [J].

Nanoscale Research Letters, 2016, **11**(1): 64.

[6] Porada S, Zhao R, Van Der Wal A, *et al.* Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization [J]. Progress in Materials Science, 2013, **58**(8): 1388-1442.

[7] Ji Q H, An X Q, Liu H J, *et al.* Electric double-layer effects induce separation of aqueous metal ions [J]. ACS Nano, 2015, **9**(11): 10922-10930.

[8] Bansal R C, Goyal M. Activated carbon adsorption [J]. Environmental Science & Technology, 1995, **29**(3): 109A.

[9] Peng Z, Zhang D S, Shi L Y, *et al.* Comparative electroadsorption study of mesoporous carbon electrodes with various pore structures [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(34): 17068-17076.

[10] Huang Z H, Yang Z Y, Kang F Y, *et al.* Carbon electrodes for capacitive deionization [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, **5**(2): 470-496.

[11] Hou C H, Huang J F, Lin H R, *et al.* Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, **43**(3): 473-479.

[12] Yang C M, Choi W H, Na B K, *et al.* Capacitive deionization of NaCl solution with carbon aerogel-silicagel composite electrodes [J]. Desalination, 2005, **174**(2): 125-133.

[13] Peng Z, Zhang D S, Shi L Y, *et al.* High performance ordered mesoporous carbon/carbon nanotube composite electrodes for capacitive deionization [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, **22**(14): 6603-6612.

[14] Gao Y, Pan L K, Li H B, *et al.* Electrosorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibres composite film electrodes [J]. Thin Solid Films, 2009, **517**(5): 1616-1619.

[15] Wang H, Zhang D S, Yan T T, *et al.* Graphene prepared via a novel pyridine-thermal strategy for capacitive deionization [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, **22**(45): 23745-23748.

[16] Lei H, Yan T T, Wang H, *et al.* Graphene-like carbon nanosheets prepared by a Fe-catalyzed glucose-blowing method for capacitive deionization [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, **3**(11): 5934-5941.

[17] Lai L F, Yang H P, Wang L, *et al.* Preparation of supercapacitor electrodes through selection of graphene surface functionalities [J]. ACS Nano, 2012, **6**(7): 5941-5951.

[18] Choi J H. Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization

- process[J]. Separation and Purification Technology, 2010, **70** (3): 362-366.
- [19] Park B H, Choi J H. Improvement in the capacitance of a carbon electrode prepared using water-soluble polymer binder for a capacitive deionization application [J]. Electrochimica Acta, 2010, **55**(8): 2888-2893.
- [20] 曾汉民. 水热/溶剂热法还原氧化石墨烯及其蒽醌复合物的电化学性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014. 46-52.
Zeng H M. Synthesis and electrochemical performance of hydrothermal/solvothermal reduced graphene oxide and its anthraquinone composite [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014. 46-52.
- [21] Liu H Y, Zhang G Q, Zhou Y F, *et al.* One-step potentiodynamic synthesis of poly(1,5-diaminoanthraquinone)/reduced graphene oxide nanohybrid with improved electrocatalytic activity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, **1**(44): 13902-13913.
- [22] Wu Q, Sun Y Q, Bai H, *et al.* High-performance supercapacitor electrodes based on graphene hydrogels modified with 2-aminoanthraquinone moieties [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, **13**(23): 11193-11198.
- [23] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, **80**(6): 1339.
- [24] Xu Y X, Sheng K X, Li C, *et al.* Self-assembled graphene hydrogel *via* a one-step hydrothermal process [J]. ACS Nano, 2010, **4**(7): 4324-4330.
- [25] 李海波. 基于石墨烯及其复合物电极的电容去离子技术研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2012. 2-77.
Li H B. Study of graphene and its composite as electrodes for capacitive deionization [D]. Shanghai: East China Normal University, 2012. 2-77.
- [26] Zhou Y J, Ji Q H, Liu H J, *et al.* Pore structure-dependent mass transport in flow-through electrodes for water remediation [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(13): 7477-7485.
- [27] Tan I A W, Ahmad A L, Hameed B H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(2-3): 473-482.
- [28] 王瑶, 吉庆华, 李永峰, 等. 石墨烯凝胶电极的制备及电吸附 Pb^{2+} 的性能[J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3747-3754.
Wang Y, Ji Q H, Li Y F, *et al.* Preparation and Pb^{2+} electroadsorption characteristics of graphene hydrogels electrode [J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3747-3754.
- [29] Liu Y X, Yan J M, Yuan D X, *et al.* The study of lead removal from aqueous solution using an electrochemical method with a stainless steel net electrode coated with single wall carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **218**: 81-88.



CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM _{2.5} Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, CAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} During Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} Near Highway	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co ₃ O ₄ Catalysts	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs	LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau	CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals	SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb ²⁺ from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent	HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb ²⁺ by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode	JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe ₃ O ₄	BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jian-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants	JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A ² /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater	RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment	YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions	ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal	ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal	YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge	TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca ²⁺ on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge	ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge	CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur	XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage	HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils	BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland	CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N ₂ O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover	LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River	CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters	ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment; A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety	ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns in Jinyun Mountain	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice	PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo	CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)