

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



2020

Vol.41 No.10
第41卷 第10期

目次

青岛春节期间大气污染特征及烟花燃放一、二次贡献分析	方天歌, 姚小红, 孟赫, 陈春强 (4345)
基于在线观测的天津市 PM _{2.5} 污染特征及来源解析	肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 元洁, 唐邈, 杨宁, 郑乃源, 陈魁 (4355)
2017~2018年北京大气 PM _{2.5} 中水溶性无机离子特征	李欢, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4364)
北京南部城区 PM _{2.5} 中碳质组分特征	董贵明, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4374)
成都市冬季3次灰霾污染过程特征及成因分析	冯小琼, 陈军辉, 尹寒梅, 徐雪梅, 熊文朋, 梅林德, 钱骏, 刘政 (4382)
南京北郊黑碳气溶胶分布特征及来源	谢锋, 林煜棋, 宋文怀, 鲍孟盈, 章炎麟 (4392)
2019年10~12月京津冀及周边“2+26”城市重污染减排效果评估	朱媛媛, 高愈霄, 汪巍, 鲁宁, 许荣, 刘冰, 李健军 (4402)
保定市大气污染变化趋势及特征	苟银寅, 张凯, 李金娟, 吕文丽, 竹双, 黎洁, 何珊珊, 郑悦, 支敏康 (4413)
郑州市 VOCs 组分排放清单及其臭氧生成潜势	卢轩, 张瑞芹, 韩跃钢 (4426)
郑州市少数民族运动会期间 O ₃ 及 VOCs 污染特征的演变和评估	赵金帅, 于世杰, 王楠, 马双良, 王维思, 尹沙沙, 李一丹, 张栋, 张瑞芹 (4436)
我国木器涂料及汽车涂料中挥发性有机物特征	柯云婷, 孙宇航, 成海荣, 刘锐源, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (4446)
典型脱硫工艺对燃煤锅炉烟气颗粒物的影响	张进生, 吴建会, 吕瑞鹤, 宋丹林, 黄凤霞, 张裕芬, 冯银厂 (4455)
不同居民燃煤炉具大气污染物排放差异性及减排分析	张熠晨, 薛陈利, 刘杰, 钟连红, 薛亦峰 (4462)
天津市 2017 年移动源高分时空分辨率排放清单	刘庚, 孙世达, 孙露娜, 金嘉欣, 房键旭, 宋鹏飞, 王婷, 吴琳, 毛洪钧 (4470)
四川省基于第二次污染源普查数据的人为源大气污染源排放清单及特征	徐晨曦, 陈军辉, 李媛, 何敏, 冯小琼, 韩丽, 刘政, 钱骏 (4482)
抗大气复合污染的城市森林植物初步筛选	李品, 卫妍妍, 冯兆忠 (4495)
宝鸡市绿植叶片重金属空间分布及污染特征	张军, 梁青芳, 高煜 (4504)
潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估	秀措, 王尘辰, 吕永龙, 陆轶峰, 王聪, 张梦, 曹祥会 (4514)
泉州山美水库及入库河流沉积物中多溴二苯醚的时空分异和降解分析	韩文亮, 刘豫, 冯凯文 (4525)
长江上游典型山地农业小流域浅层地下水硝态氮时空变异特征及影响因素	江南, 周明华, 李红, 李子阳, 章熙峰, 朱波 (4539)
沱江流域典型农业小流域氮和磷排放特征	王宏, 徐娅玲, 张奇, 林超文, 翟丽梅, 刘海涛, 蒲波 (4547)
基于 DPeRS 模型的海河流域面源污染潜在风险评估	冯爱萍, 王雪蕾, 徐逸, 黄莉, 吴传庆, 王昌佐, 王洪亮 (4555)
降水空间异质性对非点源关键源区识别面积变化的影响	高晓曦, 左德鹏, 马广文, 徐宗学, 胡小红, 李佩君 (4564)
硅藻群落指示的近 50 年来大理西湖湖泊生态系统演变规律	张晨雪, 徐敏, 董一凡, 王荣, 方凤满 (4572)
海陆交互带土壤及河流沉积物中镉含量及形态分布特征	王芳婷, 陈植华, 包科, 赵信文, 孟宪萌, 黄长生 (4581)
内蒙古河套灌区排水干沟微塑料赋存特征及质量估算	王志超, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 杨建林, 秦一鸣, 李河 (4590)
透水/不透水格局特征对汇水单元径流污染的影响	姜智绘, 廖云杰, 谢文霞, 李佳, 房志达, 赵洪涛, 李叙勇 (4599)
铁铜双金属有机骨架 MIL-101(Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能	梁贺, 刘锐平, 安晓强, 刘会娟 (4607)
纳米 Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ 活化 PMS 降解对-硝基苯酚的协同反应机制	石清清, 蒲生彦, 杨犀 (4615)
紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制	余韵, 陆金鑫, 吕贞, 彭明国, 徐彬焜, 杜尔登, 郑璐 (4626)
污水生物处理工艺低温下微生物种群结构	尚越飞, 王申, 宗倪, 杜海洲, 张鑫, 齐嵘, 杨敏 (4636)
不同 DN 与 PN-ANAMMOX 耦合工艺处理中晚期垃圾渗滤液的微生物群落分析	陆明羽, 李祥, 黄勇, 殷记强, 方文烨 (4644)
全程自养颗粒污泥快速启动及混合营养型脱氮性能分析	齐泽坤, 王建芳, 钱飞跃, 刘雨馨, 乔伟, 李小蝶 (4653)
不同低碳氮比废水中好氧颗粒污泥的长期运行稳定性	袁强军, 张宏星, 陈芳媛 (4661)
潮土细菌及真菌群落对化肥减量配施有机肥和秸秆的响应	吴宪, 王蕊, 胡荷, 修伟明, 李刚, 赵建宁, 杨殿林, 王丽丽, 王欣奕 (4669)
不同轮作模式下作物根际土壤养分及真菌群落组成特征	孙倩, 吴宏亮, 陈阜, 康建宏 (4682)
酒糟生物炭短期施用对贵州黄壤氮素有效性及细菌群落结构多样性的影响	张萌, 刘彦伶, 魏全全, 苟久兰 (4690)
稻油不同轮作模式对农田甲烷和氧化亚氮排放的影响	陈友德, 赵杨, 高杜娟, 罗先富, 崔婷, 童中权, 吴家梅 (4701)
解淀粉芽孢杆菌生物有机肥防控土壤氨挥发	杨亚红, 薛莉霞, 孙波, 张宝, 庄绪亮, 庄国强, 白志辉 (4711)
外源磷对镉胁迫下水稻生长及镉累积转运的影响	霍洋, 仇银燕, 周航, 胡雨丹, 邓鹏辉, 魏宾斌, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (4719)
水稻不同生育期 As 胁迫下 As 累积关键生育期	邓鹏辉, 蔡雅琴, 周航, 刘雅, 杨文俊, 辜娇峰, 廖柏寒 (4726)
铅锌矿区玉米中重金属污染特征及健康风险评价	周艳, 万金忠, 李群, 黄剑波, 张胜田, 龙涛, 邓绍坡 (4733)
浙江省台州市电子垃圾拆解地多溴联苯醚浓度水平分布特征和迁移趋势	魏抱楷, 柳晨, 王英, 金军 (4740)
重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析	王锐, 邓海, 严明书, 何忠库, 周皎, 梁绍标, 曾琴琴 (4749)
重庆市畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素生态风险评价	彭秋, 王卫中, 徐卫红 (4757)
《环境科学》征订启事 (4435)	
《环境科学》征稿简则 (4445)	
信息 (4606, 4625, 4732)	

铁铜双金属有机骨架 MIL-101 (Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能

梁贺^{1,2}, 刘锐平^{2,3*}, 安晓强³, 刘会娟³

(1. 东北师范大学环境学院, 长春 130117; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 清华大学环境学院水质与水生态研究中心, 北京 100084)

摘要: 针对非均相芬顿传质效率低和 Fe(III) → Fe(II) 转化慢导致活性低等问题, 采用溶剂热法制备铁铜双金属有机骨架材料 [MIL-101 (Fe, Cu)], 并研究了材料界面性质、催化降解染料 (亚甲基蓝) 性能以及活化催化机制. 结果表明, MIL-101 (Fe, Cu) 晶体结构完整且呈三维八面体形状; 比表面积和平均孔径分别为 667.2 m²·g⁻¹ 和 1.9 nm, 可充分暴露反应活性位点. MIL-101 (Fe, Cu) 在广谱 pH 范围可活化 H₂O₂ 高效降解亚甲基蓝. 当 pH = 5、反应 20 min, MIL-101 (Fe, Cu)/H₂O₂ 对 20 mg·L⁻¹ 亚甲基蓝的去除率为 100%, 较 MIL-101 (Fe)/H₂O₂ 和单独 H₂O₂ 分别提高 43.1% 和 88.9%. 自由基猝灭实验与反应前后铁和铜价态变化结果表明, 羟基自由基 (·OH) 是 MIL-101 (Fe, Cu)/H₂O₂ 催化降解亚甲基蓝的主要活性物种; Cu(II) 掺杂引入新的活性位点, 且 Cu(II)/Cu(I) 循环和 Fe(III)/Fe(II) 循环可协同产生 ·OH, 进而提高催化效率. MIL-101 (Fe, Cu) 作为新型非均相类芬顿催化剂, 无需复杂 pH 调节即可获得良好催化效果, 在工业废水处理上具有较好地应用前景.

关键词: MIL-101 (Fe, Cu); 类芬顿; 双金属; 羟基自由基 (·OH); 染料废水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)10-4607-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202003024

Activating Efficiency of Iron-copper Bimetallic Organic Framework MIL-101 (Fe, Cu) Toward H₂O₂ for Degradation of Dyes

LIANG He^{1,2}, LIU Rui-ping^{2,3*}, AN Xiao-qiang³, LIU Hui-juan³

(1. School of Environment, Northeast Normal University, Changchun 130117, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Center for Water and Ecology, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Practical use of heterogeneous Fenton-like catalysis is inhibited by poor mass transfer and slow conversion of Fe(III) to Fe(II). In this study, we prepared a novel iron-copper bimetallic organic framework (MIL-101 (Fe, Cu)) using the solvothermal method, and carefully investigated its interfacial characters, catalytic efficacy toward dyes with methylene blue as a model pollutant, and the catalytic activating mechanisms involved in it. The MIL-101 (Fe, Cu) exhibited a three-dimensional octahedral shape with a complete crystal structure. The specific BET surface area and average pore size were determined to be as high as 667.2 m²·g⁻¹ and 1.9 nm, respectively. These characteristics benefits the exposure of the reactive sites and accelerates mass transfer accordingly. The MIL-101 (Fe, Cu)/H₂O₂ exhibited promising efficiency toward the degradation of methylene blue in a wide pH range; moreover, at a pH value of 5, the removal efficiency observed was as high as 100% after 20 min of reaction, which was 43.1% and 88.9% higher than that of MIL-101 (Fe)/H₂O₂ and H₂O₂, respectively. Hydroxyl radical (·OH) is a dominant active species involved in the degradation of methylene blue using MIL-101 (Fe, Cu)/H₂O₂ as indicated in radicals quenching experiments. The results of species transformation in Fe and Cu indicated that Cu(II) doping provided more active sites, and the Cu(II)/Cu(I) and Fe(III)/Fe(II) cycles synergistically facilitated ·OH generation to improve the Fenton-like catalytic efficiency accordingly. The MIL-101 (Fe, Cu) as a novel heterogeneous Fenton-like catalyst achieved good performance without any significant pH adjustment and is practically viable for industrial wastewater treatment.

Key words: MIL-101 (Fe, Cu); Fenton-like reaction; bimetallic synergy; hydroxyl radical (·OH); dye wastewater

高级氧化技术 (AOPs) 广泛应用于高毒性、难降解染料废水处理^[1~3]. Fe(III) 与 Fe(II) 的氧化-还原循环可活化双氧水 (H₂O₂), 从而产生具有极强氧化能力的羟基自由基 (·OH). 上述芬顿 (Fenton) 反应可将难降解有机物氧化为小分子有机物, 并且以条件温和、处理成本低、操作简单等优势而得到广泛应用^[4]. 传统均相 Fenton 反应要求 pH 在 2~4 之间^[5,6], 产生大量铁泥、铁盐难以回收再利用, 这些因素限制其在很多工程中的应用^[7,8]. 开发稳定性

高、pH 适用范围广的非均相类 Fenton 反应具有很好的应用前景^[9,10], 国内外先后报道了零价铁^[11]、金属氧化物^[12] 和固定化过渡金属材料等类 Fenton 催化剂^[13]. 另一方面, Fe(III) 还原为 Fe(II) 是大多

收稿日期: 2020-03-03; 修订日期: 2020-04-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51925807, 51738013); 香港、澳门青年学者合作研究基金项目 (51729801)

作者简介: 梁贺 (1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: lh456381@163.com

* 通信作者, E-mail: liuriping@rcees.ac.cn

数类 Fenton 反应限速步骤,且传质效率低和 H_2O_2 利用率低等也是重要限制因素^[14]。

铁基金属有机骨架化合物(Fe-MOFs)是由铁离子或铁簇与有机配体自组装而成的多孔材料^[15]。Fe-MOFs 具有比表面积高、孔隙率高和活性位点均匀分散等优点,有助于充分暴露反应位点,加速传质。此外,MOFs 具有良好的组成和结构可调性,可通过有机配体修饰和金属掺杂等方式加速 MOFs 中 $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$ 速率,提高非均相催化 H_2O_2 降解污染物效率。MILs(materials of institute lavoisier)系列 MOFs 是由三价金属离子[$\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Al}(\text{III})$ 或 $\text{Cr}(\text{III})$ 等]与对苯二甲酸或均苯二甲酸配体自组装而成的三维有机骨架材料^[16,17]。国内外先后报道了 MIL-53(Fe)、MIL-88B-Fe 和 MIL-100(Fe)等 Fe-MOFs^[18~20],作为类 Fenton 催化剂降解污染物,但催化性能仍有待提高。与 $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$ 相似, $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$ 循环也可活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 。有研究证实,铜基催化剂可高效活化 H_2O_2 并降解抗生素、雌激素和染料等污染物^[21];铁和铜等 2 种金属氧化还原对可发挥协同作用而加速界面电子转移,进而提高催化性能^[22]。

铁-铜双金属催化剂开发是类芬顿催化领域研究热点,在 Fe-MOFs 中引入 Cu 有望改善类 Fenton 催化性能。基于此,本研究的目的在于:①在具有优异化学稳定性和水稳定性的 MIL-101(Fe)中引入 $\text{Cu}(\text{II})$,采用溶剂热法制备 Fe-Cu 双金属有机骨架催化剂;②以亚甲基蓝(MB)为代表,分析不同溶液 pH、 H_2O_2 浓度、催化剂投量和共存阴离子等条件下类芬顿催化性能,并评估催化剂可重复使用性;③提出可能涉及的主导反应机制。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、三水合硝酸铜[$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]、过氧化氢(H_2O_2)、亚甲基蓝(MB)、盐酸(HCl)、氯化钠(NaCl)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸钠(NaNO_3)、硫酸钠(Na_2SO_4)、碳酸钠(Na_2CO_3)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)均为分析纯,叔丁醇(TBA)、对-苯醌(*p*-BQ)、DMPO(5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide)、对-苯二甲酸(H_2BDC)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)均为优级纯。

1.2 材料制备

1.2.1 MIL-101(Fe)的制备

采用溶剂热法制备 MIL-101(Fe)类芬顿催化剂^[23],具体方法如下:将 1.08 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.66 g H_2BDC 溶解在 80 mL DMF 中,磁力搅拌 3 h;混合

溶液转移到 100 mL 有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 110℃ 条件下持续加热 20 h;自然冷却至室温,将所得的砖红色悬浊液分别用 DMF、无水乙醇和超纯水在 12 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min 进行清洗,每种溶剂均清洗 3 次;在真空干燥箱中 60℃ 干燥过夜,得到 MIL-101(Fe)催化剂。

1.2.2 MIL-101(Fe,Cu)的制备

除在配制 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2BDC 混合溶液时加入 0.19 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之外,MIL-101(Fe,Cu)制备方法与 MIL-101(Fe)相同。

1.2.3 催化剂表征

采用 D8 型 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司)表征材料晶体结构;采用 JSM-7600F 型场发射扫描电镜(FE-SEM,日本株式会社)分析材料表面形貌;通过 N_2 吸附-脱附法分析材料比表面积(S_{BET})和孔径分布;采用 X 射线光电子能谱(XPS,Thermo ESCALAB 250Xi)分析 MIL-101(Fe,Cu)表面金属价态变化;采用 500E 型电子自旋共振波谱仪(ESR,德国 Bruker 公司)分析 DMPO 捕获后的 $\cdot\text{OH}$ 和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。

1.3 类 Fenton 催化降解亚甲基蓝

将 0.2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 催化剂投入 100 mL 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB 溶液,采用 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 至 7.0;避光以 500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 磁力搅拌 30 min 达到吸附-解吸平衡;之后加入 50 μL H_2O_2 继续反应,水浴控制温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。反应一定时间,用注射器移取 2 mL 悬浊液,经 0.22 μm 滤膜过滤,滤液中迅速加入过量过氧化氢酶。采用紫外分光光度计(U-3900,日本 HITACHI 公司)在波长 664 nm 处测定吸光度。使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测反应后溶解性总铁和总铜浓度。

2 结果与讨论

2.1 MIL-101(Fe)和 MIL-101(Fe,Cu)结构表征

图 1(a)为 MIL-101(Fe)和 MIL-101(Fe,Cu)的 XRD 谱图。MIL-101(Fe)表现出很高的结晶度,5 个主要衍射峰 2θ 值分别为 8.38° 、 8.99° 、 9.85° 、 10.50° 和 16.39° ,这些结果与前人研究结果一致^[24]。MIL-101(Fe,Cu)的 XRD 图谱与 MIL-101(Fe)相似,说明引入铜对材料晶型和骨架拓扑结构影响不大。图 1(b)为 MIL-101(Fe)和 MIL-101(Fe,Cu)在 2θ 为 $8.6^\circ \sim 10.0^\circ$ 区间的局部放大 XRD 谱图。与 MIL-101(Fe)相比,MIL-101(Fe,Cu)的 2θ 值向大角度分别偏移至 8.45° 、 9.09° 、 9.95° 、 10.60° 和 16.47° ,且衍射峰的相对强度也明显降低。这些结果表明,铜可掺杂到 MIL-101(Fe)晶格中形成双

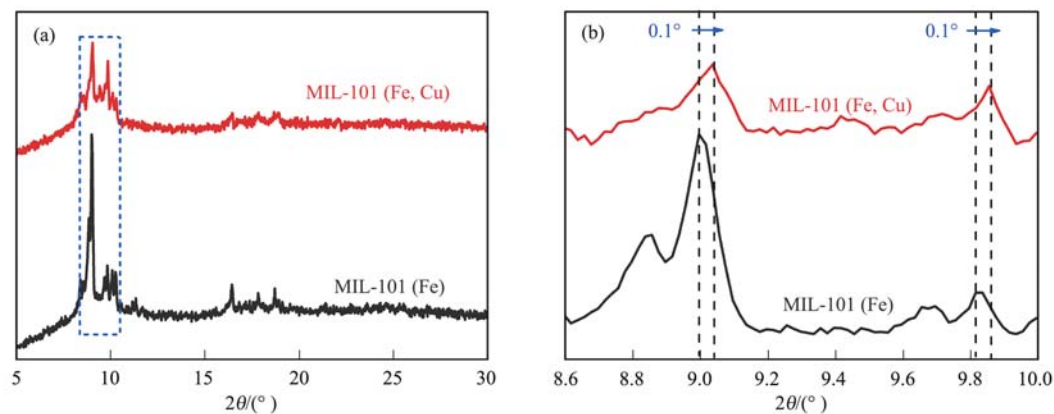
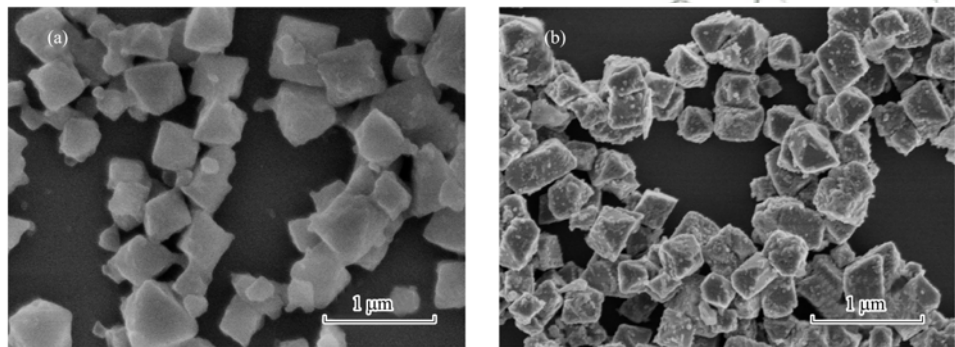


图1 MIL-101 (Fe) 和 MIL-101 (Fe,Cu) 的 X 射线衍射谱图
Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of MIL-101 (Fe) and MIL-101 (Fe,Cu)

金属 MIL-101 (Fe,Cu) 催化剂.

图2为 MIL-101 (Fe) 和 MIL-101 (Fe,Cu) 的 SEM 图. 图2(a)表明, MIL-101 (Fe) 具有三维八面体结构

且表面光滑, 晶体直径范围为 500 nm ~ 1 μm. 铜的掺入对材料形貌和晶体粒径影响不大; 相对于 MIL-101 (Fe), MIL-101 (Fe,Cu) 表面略显粗糙.



(a) MIL-101 (Fe); (b) MIL-101 (Fe,Cu)
图2 MIL-101 (Fe) 和 MIL-101 (Fe,Cu) 的 SEM 形貌图
Fig. 2 Scanning electron microscopy of MIL-101 (Fe) and MIL-101 (Fe,Cu)

XPS 表面元素分析结果显示 (表1), MIL-101 (Fe) 和 MIL-101 (Fe,Cu) 中铁元素比例分别为 4.0% 和 3.2%, 铜元素比例为 0 和 0.2%. MIL-101 (Fe) 引入铜后铁含量下降, 这说明铜离子可与对苯二甲酸配位, 占据部分铁离子位点. MIL-101 (Fe) 和 MIL-101

(Fe,Cu) 的 S_{BET} 分别为 $414.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $667.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径分别为 1.7 nm 和 1.9 nm (表1). 引入铜离子可增大催化剂 S_{BET} , 有利于暴露活性位点和加速传质. MIL-101 (Fe,Cu) 平均孔径略微增加, 这可能是由于 Cu^{2+} 半径较 Fe^{3+} 更大所致.

表1 MIL-101 (Fe) 和 MIL-101 (Fe,Cu) 的比表面积、平均孔径和表面元素含量

催化剂	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$	表面原子含量 (质量分数)			
			$\omega(\text{C})/\%$	$\omega(\text{O})/\%$	$\omega(\text{Fe})/\%$	$\omega(\text{Cu})/\%$
MIL-101 (Fe)	414.7	1.7	70.3	25.7	4.0	0
MIL-101 (Fe,Cu)	667.2	1.9	63.9	32.7	3.2	0.2

2.2 MIL-101 (Fe) 和 MIL-101 (Fe,Cu) 催化性能

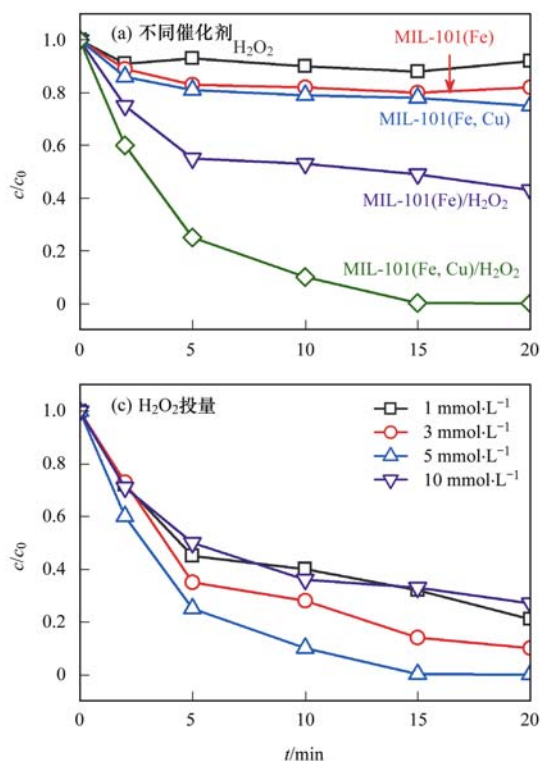
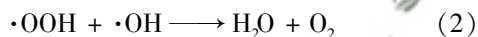
图3(a)对比 MIL-101 (Fe,Cu) 与 MIL-101 (Fe) 催化 H_2O_2 降解 MB 性能. 其中, MB 初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 5.0. 单独 H_2O_2 对 MB 去除率几乎为 0, 表明 H_2O_2 自身的氧化能力可忽略不计. 未投加 H_2O_2 时, MIL-101 (Fe) 和 MIL-101 (Fe,Cu) 反应 20 min 对 MB 的吸附去除率为 18.2% 和 25.1%. 投加

H_2O_2 后, MIL-101 (Fe) 和 MIL-101 (Fe,Cu) 体系中 MB 去除率显著提高至 56.9% 和 100%, 证实引入 Cu 元素可显著提高 MIL-101 (Fe) 类芬顿催化降解 MB 性能. MIL-101 (Fe,Cu) 的 S_{BET} 更高、孔径更大, 可有效加速传质过程和活性位点暴露. 此外, MIL-101 (Fe,Cu) 结构中 Fe 和 Cu 等位点在类芬顿催化过程中可能存在协同作用, 这将在下面进一步讨论.

图3(b)为初始 pH 对 MIL-101 (Fe,Cu) 催化降

解 MB 的影响. 当初始 pH 从 5.0 增加至 7.0, 反应 20 min 后 MB 去除率由 100% 降低至 95.3%; 进一步增大 pH 到 9.0, MB 去除率进一步降低至 66.1%. pH 升高, $\cdot\text{OH}$ 氧化电位降低, 且 H_2O_2 在较高 pH 下发生自分解^[23]. 上述结果显示, MIL-101(Fe, Cu) 在 pH 5~9 广谱范围内均表现出良好的催化降解 MB 效果, 尤其中性 pH 下优异性能使得其相对于均相 Fenton 具有很好的优势.

图 3(c) 为 H_2O_2 投量对 MIL-101(Fe, Cu) 催化降解 MB 的影响. H_2O_2 投量为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 20 min 后 MB 去除率为 79.2%; 增大 H_2O_2 投量到 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MB 去除率达到 100%, 这主要是由于 MIL-101(Fe, Cu) 活化产生 $\cdot\text{OH}$ 量增加所致. 进一步增大 H_2O_2 投量至 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, MB 去除率降低至 73.6%, 这主要是由于过量 H_2O_2 消耗产生的 $\cdot\text{OH}$ [反应式(1)和反应式(2)]^[25].



MB 浓度: $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂投量: $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 投量: $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH = 5.0 (只有考察的参数发生变化)

图 3 不同反应条件对 MIL-101(Fe, Cu) 类芬顿催化降解 MB 的影响

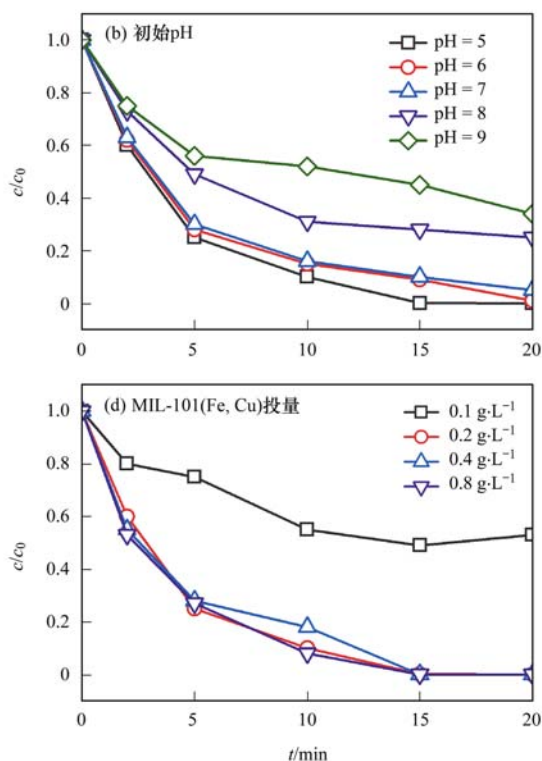
Fig. 3 Fenton-like catalytic degradation of MB by MIL-101(Fe, Cu)/ H_2O_2 under various conditions

2.3 催化剂稳定性和可重复利用性

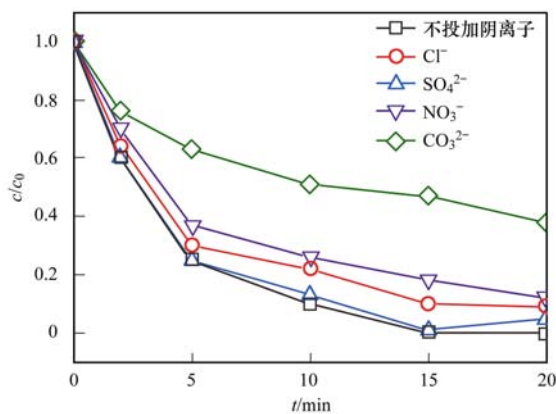
稳定性和可重复利用性是决定催化剂长期应用可行性的重要指标^[24], 在相同反应条件下对多次类芬顿催化降解 MB 性能进行评估. 图 5 表明, 连续 5 次循环实验, MIL-101(Fe, Cu) 催化 H_2O_2 对 MB 降解率分别为 100%、95.3%、92.1%、90.7% 和

催化剂投量对 MB 降解的影响结果表明 [图 3(d)], 随着 MIL-101(Fe, Cu) 投量从 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应 20 min 后 MB 去除率从 47.4% 增加到 100%. 催化剂投量增大, 可提供更多活化 H_2O_2 的活性位点, $\cdot\text{OH}$ 生成量增大.

实际废水中存在各种无机阴离子, 可能对类芬顿催化效果产生影响. 图 4 给出了分别存在浓度为 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 等 4 种阴离子时, MIL-101(Fe, Cu) 活化 H_2O_2 降解 MB 的效果. 具体而言, SO_4^{2-} 对 MB 去除影响不大, Cl^- 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 对 MB 降解表现出明显抑制, 且抑制作用顺序为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. 这主要是由于上述阴离子的 $\cdot\text{OH}$ 猝灭作用, 与 $\cdot\text{OH}$ 结合产生氧化能力更弱的 $\text{ClOH}\cdot$ 、 $\text{NO}_3\cdot$ 和 $\text{CO}_3\cdot$ 等自由基所致 [式 (3)~(5)]^[26,27].



85.4%, 去除率略微降低, 具有较好的可重复利用性. 另外, 测定反应后水中溶解性总铁和总铜浓度, 5 次循环的溶解性总铁浓度为 1.21、1.33、1.16、1.29 和 1.03 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶解性总铜浓度分别为 0.15、0.19、0.13、0.18 和 0.10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 均低于我国和欧盟规定的废水排放标准限值 (均为 $<2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 进

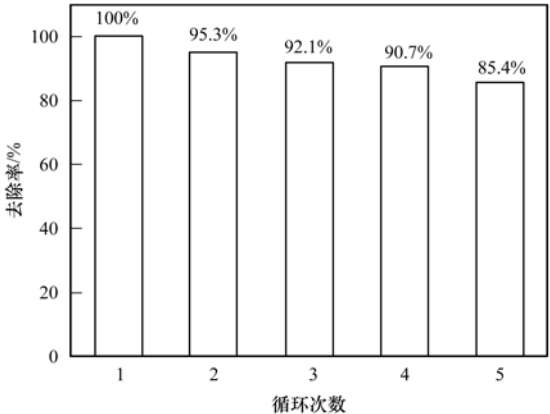


MB 浓度: $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投量: $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 H_2O_2 投量: $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH = 5.0

图 4 共存阴离子对 MIL-101 (Fe,Cu)/ H_2O_2 去除 MB 的影响

Fig. 4 Effect of coexisting anions on MB degradation using MIL-101 (Fe,Cu)/ H_2O_2

一步采用 SEM 表征循环使用 5 次后催化剂形貌 (图 6), 未见显著变化, 证实 MIL-101 (Fe,Cu) 具有良好的稳定性. 此外, 将反应后悬浊液过滤去除 MIL-101

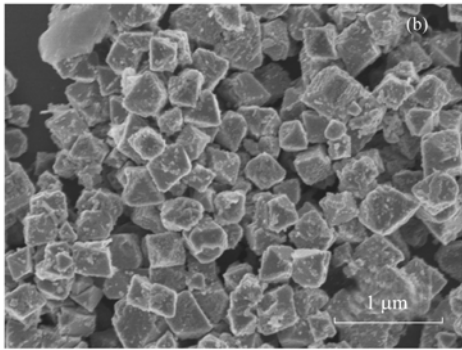
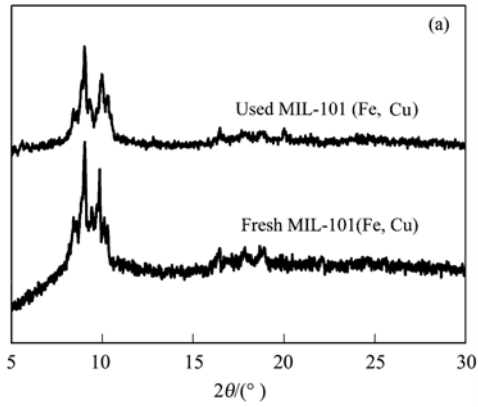


MB 浓度: $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投量: $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 H_2O_2 投量: $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH = 5.0

图 5 MIL-101 (Fe,Cu) 类芬顿催化降解 MB 的可重复利用性

Fig. 5 Reusability of MIL-101 (Fe,Cu) in Fenton-like degradation of MB using MIL-101 (Fe,Cu)/ H_2O_2

(Fe,Cu), 往含有溶解性铁和铜的滤液体系中投加 H_2O_2 降解 MB, 发现 MB 去除率在 10.5% 以下, 说明 MIL-101 (Fe,Cu)/ H_2O_2 体系中非均相类芬顿反应发挥主导作用.



(a) XRD 图谱; (b) SEM 形貌图

图 6 MIL-101 (Fe,Cu) 经 5 次循环实验后的 XRD 图谱和 SEM 形貌

Fig. 6 XRD patterns and SEM image of MIL-101 (Fe,Cu) after five cycles

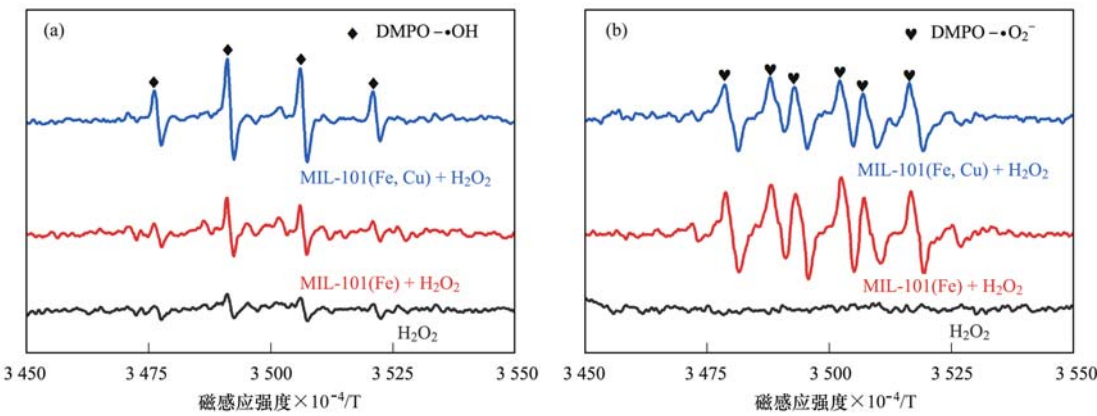


图 7 MIL-101 (Fe)/ H_2O_2 和 MIL-101 (Fe,Cu)/ H_2O_2 体系中自由基的 ESR 谱图

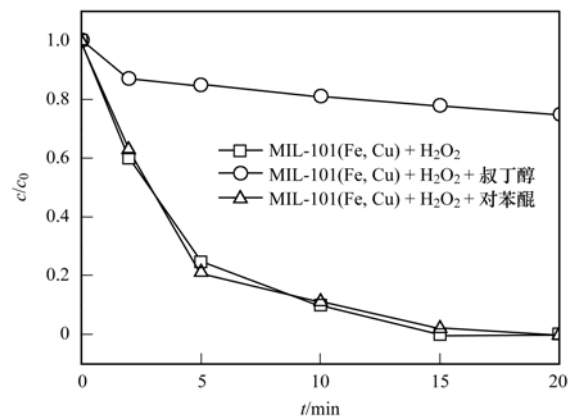
Fig. 7 Electron spin-resonance spectroscopy of radicals in the MIL-101 (Fe)/ H_2O_2 and MIL-101 (Fe,Cu)/ H_2O_2 systems

2.4 MIL-101(Fe,Cu)活化H₂O₂反应机制

为了进一步揭示 MIL-101(Fe,Cu) 活化 H₂O₂ 的反应机制,采用 ESR 分析催化降解 MB 过程中产生的自由基(图 7). 结果表明,单独 H₂O₂ 体系未见自由基信号,引入 MIL-101(Fe) 或 MIL-101(Fe,Cu) 之后出现明显的 DMPO-·OH(1:2:2:1) 和 DMPO-·O₂⁻ 等 2 种自由基的加和信号峰,证实 MIL-101(Fe) 和 MIL-101(Fe,Cu) 均可活化 H₂O₂ 产生·OH 和·O₂⁻ 等强氧化活性物种. 但 MIL-101(Fe,Cu)/H₂O₂ 的 DMPO-·OH 信号强度显著高于 MIL-101(Fe)/H₂O₂ 而其 DMPO-·O₂⁻ 信号强度反而略低于 MIL-101(Fe)/H₂O₂,这表明 MIL-101(Fe,Cu) 可活化 H₂O₂ 产生更多的·OH 而不是·O₂⁻.

为明确 MIL-101(Fe,Cu)/H₂O₂ 降解 MB 的主要活性物种,进一步分别以叔丁醇(TBA)和对苯醌(*p*-BQ)作为·OH和·O₂⁻ 猝灭剂进行自由基猝灭实验. 图 8 表明,反应体系中引入 300 mmol·L⁻¹ TBA,明显抑制 MB 降解,MB 去除率由 100%降低至 21.3%;投加 300 mmol·L⁻¹ *p*-BQ 对 MB 降解未见明显影响,MB 去除率为 99.9%. 因此,·OH 是 MIL-101(Fe,Cu)/H₂O₂ 催化降解污染物的主要活性物种.

为阐明 MIL-101(Fe,Cu) 活化 H₂O₂ 体系下可

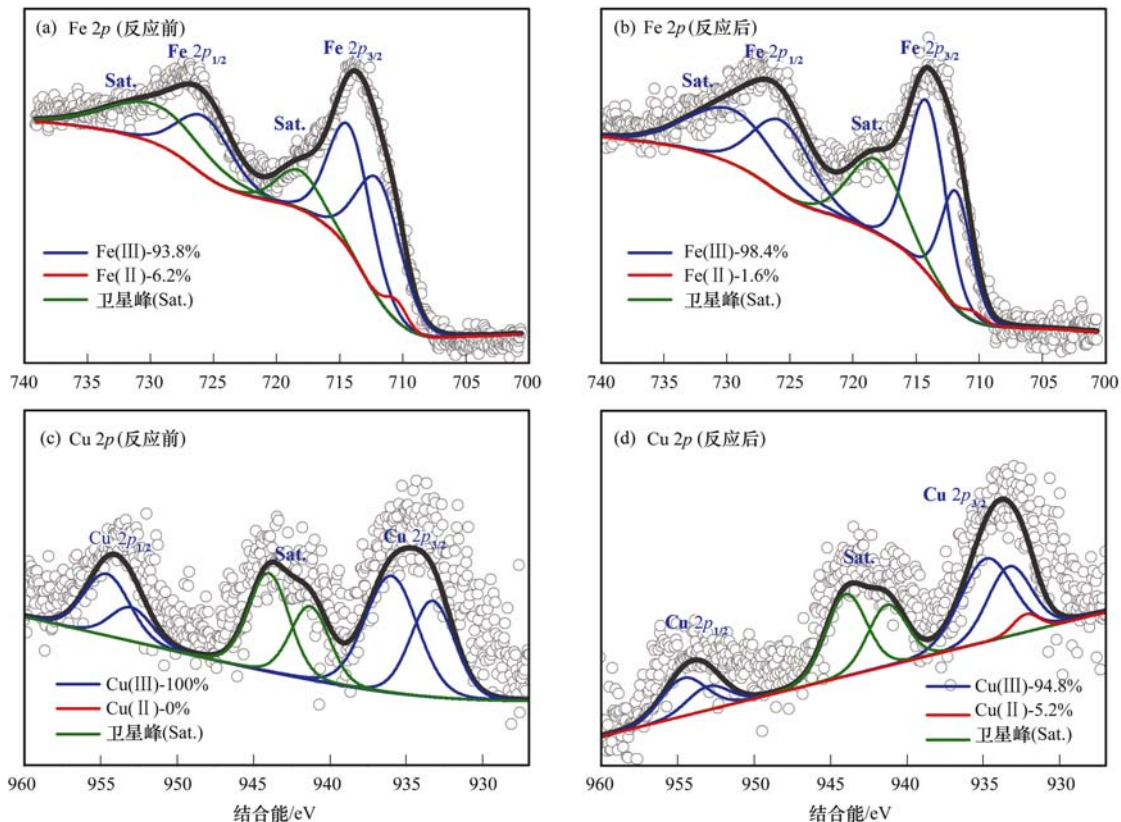


MB 浓度:20 mg·L⁻¹, 催化剂投量:0.2 g·L⁻¹,
H₂O₂ 投量:5 mmol·L⁻¹, 初始 pH = 5.0

图 8 不同自由基猝灭剂对 MIL-101(Fe,Cu) 类芬顿催化降解 MB 的影响

Fig. 8 Effects of different free radical quenching agents on Fenton-like degradation of MB using MIL-101(Fe,Cu)/H₂O₂

能的电子转移过程,采用 XPS 研究反应前、后 MIL-101(Fe,Cu) 表面 Fe 和 Cu 元素价态变化. 图 9(a) 显示, MIL-101(Fe,Cu) 中键合能在 712.4 eV 和 726.0 eV 处两个最强的峰分别对应于 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}. 经分峰拟合分析,键合能 711.8 eV 和 725.6 eV 处 3 个拟合峰分别归属为 Fe(III), 且 718.2 eV



空心圆为实际数据点; 黑色线为实际数据的拟合线

图 9 反应前后 MIL-101(Fe,Cu) 的 Fe 2p 和 Cu 2p XPS 谱图

Fig. 9 XPS spectra of Fe 2p and Cu 2p of MIL-101(Fe,Cu) before and after the Fenton-like reaction

和 729.5 eV 处两个拟合峰为 Fe(III) 的卫星峰^[28]. 此外, 键合能 710.5 eV 处拟合峰为 Fe(II) 峰^[29], 所占比例为 6.2%; 反应后 Fe(II) 所占比例下降到 1.6%, 表明反应过程中 Fe(II) 可失电子给 H₂O₂, 进而使 H₂O₂ 分解为 ·OH [图 9(b)]. 图 9(c) 表明, MIL-101(Fe,Cu) 中键合能为 933.1 eV 和 934.8 eV 处的吸收峰对应于 Cu 2p_{3/2}, 键合能 953.6 eV 和 954.6 eV 吸收峰则对应于 Cu 2p_{1/2}. 上述 4 个拟合峰均归属于 Cu(II), 且 941.3 eV 和 943.9 eV 处两个拟合峰对应于 Cu(II) 的卫星峰, 说明 MIL-101(Fe,Cu) 中 Cu 元素主要以二价形式存在^[30]. 反应后, Cu(II) 的比例由 100% 降低到 94.8%, 且在 932.8 eV 处出现 Cu(I) 拟合峰^[31]. 上述结果表明, 催化过程中 Cu(II) 可被还原为 Cu(I), 进而活化 H₂O₂ 分子产生 ·OH.

综合上述结果, MIL-101(Fe,Cu) 活化 H₂O₂ 产生 ·OH 和降解 MB 主要包括以下 6 个步骤 (图 10):

① 催化剂表面 Fe(II) 自发将电子转移给吸附在表

面的 H₂O₂ 分子, 活化产生 ·OH, 同时自身被氧化为 Fe(III); ② 催化剂表面 Fe(III) 可被 H₂O₂ 还原为 Fe(II), 同时 H₂O₂ 被氧化为 ·OOH. 这一过程不仅导致催化反应速率减慢且需要消耗额外的 H₂O₂ 用以生成 Fe(II), 是类芬顿催化反应的限速步骤; ③ 表面 Cu(II) 位点催化 H₂O₂ 产生 Cu(I) 和 ·O₂⁻; ④ 产生的 Cu(I) 继续活化 H₂O₂, Cu(I) 被氧化为 Cu(II) 的同时产生 ·OH; ⑤ 由于 Cu(II)/Cu(I) 的氧化还原电位低于 Fe(III)/Fe(II)^[32], 在第 3 步产生的 Cu(I) 可促进 Fe(III) 向 Fe(II) 的循环, 促进 Fe(II) 与 H₂O₂ 反应生成 ·OH. 这克服了 MIL-101(Fe)/H₂O₂ 降解 MB 中的限速步骤; ⑥ 产生的 ·OH 会攻击 MB, 将其降解为小分子有机物, 甚至矿化为 CO₂ 和 H₂O. 因此, 与 MIL-101(Fe) 相比, MIL-101(Fe,Cu) 不仅引入了新的活性位点, 且 Cu(II)/Cu(I) 可与 Fe(III)/Fe(II) 循环协同产生更多的 ·OH, 以显著提高类芬顿催化效果.

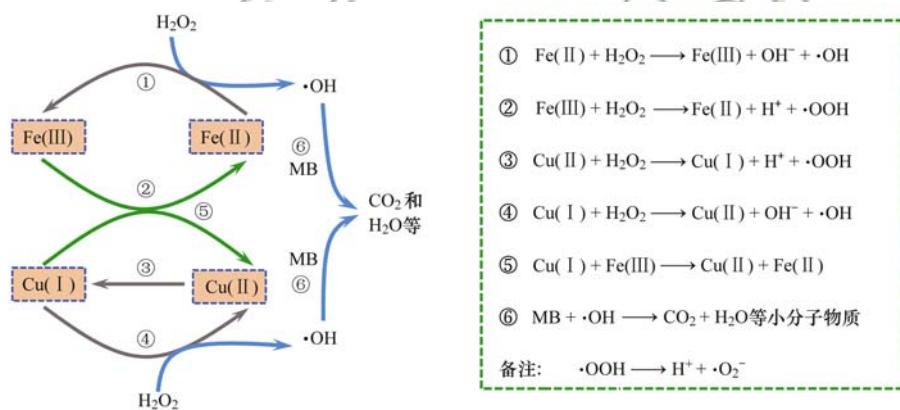


图 10 MIL-101(Fe,Cu) 类芬顿催化降解 MB 的主要反应途径

Fig. 10 Main pathways involved in the MB degradation using MIL-101(Fe,Cu) Fenton-like reaction

3 结论

采用溶剂热法将 Cu(II) 引入至 MIL-101(Fe) 中, 成功制备双金属有机骨架 MIL-101(Fe,Cu); 相对于 MIL-101(Fe), MIL-101(Fe,Cu) 表面粗糙度增大, 比表面积和平均孔径均得到提高. MIL-101(Fe,Cu) 可作为类芬顿催化剂, 在广谱 pH 值范围内可活化 H₂O₂ 高效降解 MB, 相对于传统均相 Fenton 大幅拓展 pH 适用范围; SO₄²⁻ 对 MB 去除影响不大, Cl⁻、NO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 由于与 ·OH 结合产生氧化能力更弱的 ClOH·、NO₃· 和 CO₃· 而表现出明显抑制作用. 连续 5 次循环实验证实, MIL-101(Fe,Cu) 催化剂使用过程中 Fe 和 Cu 溶出量很低, 具有良好的稳定性和可重复使用性. ·OH 是 MIL-101(Fe,Cu)/H₂O₂ 类芬顿降解 MB 主导活性物种, Cu(II) 掺杂

不仅引入新的活性位点, 且 Cu(II)/Cu(I) 可与 Fe(III)/Fe(II) 循环协同产生更多的 ·OH 以提高类芬顿催化效果. MIL-101(Fe,Cu) 以效果好、pH 适用范围广和稳定性好等优势而在类芬顿催化中具有较好的应用前景.

参考文献:

- [1] Hodges B C, Cates E L, Kim J H. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials[J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(8): 642-650.
- [2] Nguyen X S, Zhang G K, Yang X F. Mesocrystalline Zn-doped Fe₃O₄ hollow submicrospheres: formation mechanism and enhanced photo-Fenton catalytic performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10): 8900-8909.
- [3] Chen Y, Zhang G, Liu H J, et al. Confining free radicals in close vicinity to contaminants enables ultrafast Fenton-like processes in the interspacing of MoS₂ membranes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(24): 8452-8457.

- 8134-8138.
- [4] Li X N, Huang X, Xi S B, *et al.* Single cobalt atoms anchored on porous N-doped graphene with dual reaction sites for efficient Fenton-like catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(39): 12469-12475.
- [5] Du J K, Bao J G, Fu X Y, *et al.* Mesoporous sulfur-modified iron oxide as an effective Fenton-like catalyst for degradation of bisphenol A [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **184**: 132-141.
- [6] Clarizia L, Russo D, Di Somma I, *et al.* Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **209**: 358-371.
- [7] Pignatello J J, Oliveros E, Mackay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, **36**(1): 1-84.
- [8] Xing M Y, Xu W J, Dong C C, *et al.* Metal sulfides as excellent co-catalysts for H_2O_2 decomposition in advanced oxidation processes [J]. *Chem*, 2018, **4**(6): 1359-1372.
- [9] Liu Y Y, Jin W, Zhao Y P, *et al.* Enhanced catalytic degradation of methylene blue by $\alpha-Fe_2O_3$ /graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **206**: 642-652.
- [10] Zhang N Q, Chen J Y, Fang Z Q, *et al.* Ceria accelerated nanoscale zerovalent iron assisted heterogeneous Fenton oxidation of tetracycline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **369**: 588-599.
- [11] Martins R C, Lopes D V, Quina M J, *et al.* Treatment improvement of urban landfill leachates by Fenton-like process using ZVI [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **192**: 219-225.
- [12] Chen F X, Xie S L, Huang X L, *et al.* Ionothermal synthesis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H_2O_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **322**: 152-162.
- [13] Cheng M, Zeng G M, Huang D L, *et al.* Efficient degradation of sulfamethazine in simulated and real wastewater at slightly basic pH values using Co-SAM-SCS/ H_2O_2 Fenton-like system [J]. *Water Research*, 2018, **138**: 7-18.
- [14] Cheng M, Lai C, Liu Y, *et al.* Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, **368**: 80-92.
- [15] Peng Y, Li Y S, Ban Y J, *et al.* Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes [J]. *Science*, 2014, **346**(6215): 1356-1359.
- [16] 周珍宇. 新型 MIL-101(Cr)@PFs 和 MIL-101(Cr, Mg) 的制备及对 CO_2 的吸附性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- Zhou Z Y. Preparation of novel MIL-101(Cr)@PFs and bimetallic MIL-101(Cr, Mg) and their CO_2 adsorption performances [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [17] 闫增元, 习海玲, 袁立永. 金属有机框架 MIL-53(Fe) 可见光催化还原水中 U(VI) [J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1819-1825.
- Yan Z Y, Xi H L, Yuan L Y. Metal organic framework MIL-53(Fe) as a photocatalyst for visible-light catalytic reduction of U(VI) in aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1819-1825.
- [18] Lv H L, Zhao H Y, Cao T C, *et al.* Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, **400**: 81-89.
- [19] Gao C, Chen S, Quan X, *et al.* Enhanced Fenton-like catalysis by iron-based metal organic frameworks for degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, **356**: 125-132.
- [20] Ai L H, Zhang C H, Li L L, *et al.* Iron terephthalate metal-organic framework: Revealing the effective activation of hydrogen peroxide for the degradation of organic dye under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **148-149**: 191-200.
- [21] Lyu L, Yan D B, Yu G F, *et al.* Efficient destruction of pollutants in water by a dual-reaction-center Fenton-like process over carbon nitride compounds-complexed $Cu(II)$ - $CuAlO_2$ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(7): 4294-4304.
- [22] Wang Q, Ma Y, Xing S T. Comparative study of Cu-based bimetallic oxides for Fenton-like degradation of organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2018, **203**: 450-456.
- [23] Wang D K, Huang R K, Liu W J, *et al.* Fe-based MOFs for photocatalytic CO_2 reduction: role of coordination unsaturated sites and dual excitation pathways [J]. *ACS Catalysis*, 2014, **4**(12): 4254-4260.
- [24] Duan M J, Guan Z Y, Ma Y W, *et al.* A novel catalyst of MIL-101(Fe) doped with Co and Cu as persulfate activator: synthesis, characterization, and catalytic performance [J]. *Chemical Papers*, 2018, **72**(1): 235-250.
- [25] Hu X B, Liu B Z, Deng Y H, *et al.* Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe_3O_4 /MWCNTs in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **107**(3-4): 274-283.
- [26] Liang H, Li T R, Zhang J, *et al.* 3-D hierarchical Ag/ZnO @CF for synergistically removing phenol and Cr(VI): Heterogeneous vs. homogeneous photocatalysis [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **558**: 85-94.
- [27] Zheng H, Bao J G, Huang Y, *et al.* Efficient degradation of atrazine with porous sulfurized Fe_2O_3 as catalyst for peroxymonosulfate activation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **259**, doi: 10.1016/j.apcath.2019.118056.
- [28] Tang J T, Wang J L. Iron-copper bimetallic metal-organic frameworks for efficient Fenton-like degradation of sulfamethoxazole under mild conditions [J]. *Chemosphere*, 2020, **241**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125002.
- [29] Tang J T, Wang J L. Metal organic framework with coordinatively unsaturated sites as efficient Fenton-like catalyst for enhanced degradation of sulfamethazine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(9): 5367-5377.
- [30] Sun Y, Yang Z X, Tian P F, *et al.* Oxidative degradation of nitrobenzene by a Fenton-like reaction with Fe-Cu bimetallic catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **244**: 1-10.
- [31] Tang J T, Wang J L. MOF-derived three-dimensional flower-like $FeCu$ @C composite as an efficient Fenton-like catalyst for sulfamethazine degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **375**, doi: 10.1016/j.cej.2019.122007.
- [32] Zhang T, Zhu H B, Croué J P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable $CuFe_2O_4$ spinel in water: efficiency, stability, and mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(6): 2784-2791.

CONTENTS

Analysis of Pollution Characteristics and Primary, Secondary Contributions of Firework Burnings in Qingdao During the Spring Festival	FANG Tian-ge, YAO Xiao-hong, MENG He, <i>et al.</i> (4345)
Characterization and Source Apportionment of PM _{2.5} Based on the Online Observation in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Li-wei, <i>et al.</i> (4355)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Beijing During 2017-2018	LI Huan, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4364)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Southern Beijing	DONG Gui-ming, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4374)
Characteristics and Formation Mechanism of Three Haze Pollution Processes in Chengdu in Winter	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, YIN Han-mei, <i>et al.</i> (4382)
Distribution Characteristics and Source of Black Carbon Aerosols in the Northern Suburbs of Nanjing	XIE Feng, LIN Yu-chi, SONG Wen-huai, <i>et al.</i> (4392)
Assessment of Emergency Emission Reduction Effect During the Heavy Air Pollution Episodes in Beijing, Tianjin, Hebei, and Its Surrounding Area ("2+26" Cities) from October to December 2019	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, WANG Wei, <i>et al.</i> (4402)
Variational Trend and Characteristics of Air Pollution in Baoding City	GOU Yin-yin, ZHANG Kai, LI Jin-juan, <i>et al.</i> (4413)
Emission Inventory of VOCs Components in Zhengzhou and Their Ozone Formation Potential	LU Xuan, ZHANG Rui-qin, HAN Luo-kai (4426)
Evolution and Evaluation of O ₃ and VOCs in Zhengzhou During the National Traditional Games of Ethnic Minorities Period	ZHAO Jin-shuai, YU Shi-jie, WANG Nan, <i>et al.</i> (4436)
Characteristics of Volatile Organic Compounds in Wood Coatings and Automotive Coatings in China	KE Yun-ting, SUN Yu-hang, CHENG Hai-rong, <i>et al.</i> (4446)
Influence of Typical Desulfurization Process on Flue Gas Particulate Matter of Coal-fired Boilers	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, LÜ Rui-he, <i>et al.</i> (4455)
Investigation on the Emission Difference of Air Pollutants from Common Residential Coal Stoves and Suggestions for Emission Reduction	ZHANG Yi-chen, XUE Chen-li, LIU Jie, <i>et al.</i> (4462)
Mobile Source Emission Inventory with High Spatiotemporal Resolution in Tianjin in 2017	LIU Geng, SUN Shi-da, SUN Lu-na, <i>et al.</i> (4470)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollution Sources Based on Second Pollution Source Census Data in Sichuan Province	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (4482)
Preliminary Screening for the Urban Forest Against Combined Air Pollution	LI Pin, WEI Yan-yan, FENG Zhao-zhong (4495)
Spatial Distribution and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Plant Leaves in Baoji City	ZHANG Jun, LIANG Qing-fang, GAO Yu (4504)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Aquatic Organisms in Chaoshan Coastal Area along the South China Sea	XIU Cuo, WANG Chen-chen, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (4514)
Spatiotemporal Differentiation and Degradation Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of Shanmei Reservoir and Its Inflowing River, Quanzhou, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, FENG Kai-wen (4525)
Spatial-temporal Variations and the Regulators of Nitrate Status in Shallow Groundwater of the Typical Mountainous Agricultural Watershed in the Upper Reaches of the Yangtze River	JIANG Nan, ZHOU Ming-hua, LI Hong, <i>et al.</i> (4539)
Emission Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Typical Agricultural Small Watershed in Tuojiang River Basin	WANG Hong, XU Ya-ling, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4547)
Assessment of Potential Risk of Diffuse Pollution in Haihe River Basin Based Using DPeRS Model	FENG Ai-ping, WANG Xue-lei, XU Yi, <i>et al.</i> (4555)
Impact of Spatial Heterogeneity of Precipitation on the Area Change in Critical Source Area of Non-point Sources Pollution	GAO Xiao-xi, ZUO De-peng, MA Guang-wen, <i>et al.</i> (4564)
Sedimentary Diatom Records Reveal the Succession of Ecosystem in Lake Xihu, Dali over the Past 50 Years	ZHANG Chen-xue, XU Min, DONG Yi-fan, <i>et al.</i> (4572)
Content and Distribution of Cadmium in Soil and Fluvial Sediments in the Sea-Land Interaction Zone	WANG Fang-ting, CHEN Zhi-hua, BAO Ke, <i>et al.</i> (4581)
Occurrence Characteristics and Quality Estimation of Microplastics in Drainage Ditches in Hetao Irrigation District of Inner Mongolia	WANG Zhi-chao, YANG Fan, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (4590)
Influence of Pervious/Impervious Pattern on Runoff and Pollution in Parcel-based Catchment	JIANG Zhi-hui, LIAO Yun-jie, XIE Wen-xia, <i>et al.</i> (4599)
Activating Efficiency of Iron-copper Bimetallic Organic Framework MIL-101 (Fe, Cu) Toward H ₂ O ₂ for Degradation of Dyes	LIANG He, LIU Rui-ping, AN Xiao-qiang, <i>et al.</i> (4607)
Synergistic Reaction Mechanism of Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ Activated PMS for Degradation of <i>p</i> -nitrophenol	SHI Qing-qing, PU Sheng-yan, YANG Xi (4615)
Kinetics and Mechanism of Sucralose Degradation in Water Using UV-activated Persulfate Process	YU Yun, LU Jin-xin, LÜ Zhen, <i>et al.</i> (4626)
Microbial Community Structure for Sewage Wastewater Treatment Plants in Winter	SHANG Yue-fei, WANG Shen, ZONG Ni, <i>et al.</i> (4636)
Microbial Community Analysis of Different DN and PN-ANAMMOX Coupling Modes for Mature Landfill Leachate Treatment	LU Ming-yu, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4644)
Analysis of Rapid Start-up and Mixed Nutritional Nitrogen Removal Performance of Complete Autotrophic Granular Sludge	QI Ze-kun, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4653)
Long-term Stability of Aerobic Granular Sludge Under Low Carbon to Nitrogen Ratio	YUAN Qiang-jun, ZHANG Hong-xing, CHEN Fang-yuan (4661)
Response of Bacterial and Fungal Communities to Chemical Fertilizer Reduction Combined with Organic Fertilizer and Straw in Fluvio-aquic Soil	WU Xian, WANG Rui, HU He, <i>et al.</i> (4669)
Characteristics of Soil Nutrients and Fungal Community Composition in Crop Rhizosphere Under Different Rotation Patterns	SUN Qian, WU Hong-liang, CHEN Fu, <i>et al.</i> (4682)
Effects of Short-term Application of Moutai-flavor Vinasse Biochar on Nitrogen Availability and Bacterial Community Structure Diversity in Yellow Soil of Guizhou Province	ZHANG Meng, LIU Yan-ling, WEI Quan-quan, <i>et al.</i> (4690)
Effects of Different Rotation Patterns of Oil-Rice on Methane and Nitrous Oxide Emissions in Rice Fields	CHEN You-de, ZHAO Yang, GAO Du-juan, <i>et al.</i> (4701)
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> Biofertilizer Mitigating Soil Ammonia Volatilization	YANG Ya-hong, XUE Li-xia, SUN Bo, <i>et al.</i> (4711)
Effects of Exogenous Phosphorus on Rice Growth and Cadmium Accumulation and Transportation Under Cadmium Stress	HUO Yang, QIU Yin-yan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4719)
Key Stage of As Accumulation in Rice Under As Stress at Different Growth Stages	DENG Peng-hui, CAI Ya-qin, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4726)
Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment of Corn Grains from a Pb-Zn Mining Area	ZHOU Yan, WAN Jin-zhong, LI Qun, <i>et al.</i> (4733)
Polybrominated Diphenyl Ether in E-waste Dismantling Sites in Taizhou City, Zhejiang Province: Concentration, Distribution, and Migration Trend	WEI Bao-kai, LIU Chen, WANG Ying, <i>et al.</i> (4740)
Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils in Southern Youyang County, Chongqing	WANG Rui, DENG Hai, YAN Ming-shu, <i>et al.</i> (4749)
Ecological Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Livestock Manure and Vegetable Soil of Chongqing	PENG Qiu, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong (4757)