

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

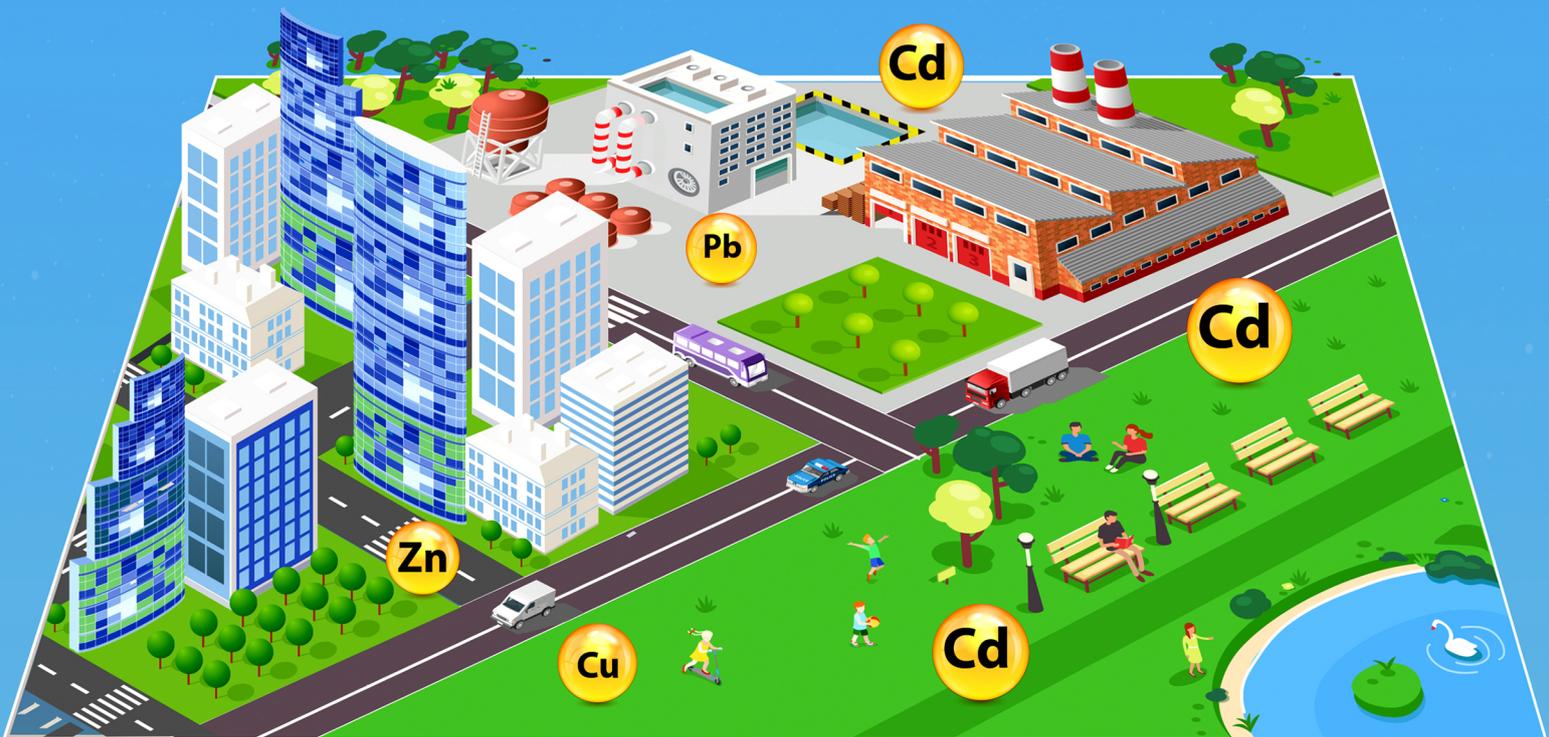
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价

彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年1月

第43卷 第1期

Vol.43 No.1

目次

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价 ..... 彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严 ( 1 )

植物生长调节剂在土壤中的环境行为综述 ..... 陈亮, 侯杰, 胡晓蕾, 张纪兆, 王浩达 ( 11 )

基于铁泥的磁性水处理材料制备及应用进展 ..... 曾辉平, 翟龙雪, 李冬, 张杰 ( 26 )

不同臭氧度量指标对我国人群总死亡影响的 Meta 分析 ..... 阮芳芳, 刘纪新, 陈芷薇, 曾贤刚 ( 37 )

北京市海坨山冬季不同污染过程下气溶胶化学组分及其潜在来源分析 ..... 赵德龙, 王飞, 刘丹彤, 田平, 盛久江, 周崑, 肖伟, 杜远谋, 卢俐, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 ( 46 )

武汉冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 小时分辨率源贡献识别及潜在影响域分析 ..... 蒋书凝, 孔少飞, 郑煌, 曾昕, 陈楠, 祁士华 ( 61 )

运城市 PM<sub>2.5</sub> 时空分布特征和潜在源区季节分析 ..... 王姝涛, 张强, 温肖宇, 冀乃超, 赵文婷, 罗淑贞, 陈志, 翟程凯 ( 74 )

中国东部冷锋推进中的 PM<sub>2.5</sub> 三维结构变化特征 ..... 牟南南, 朱彬, 卢文 ( 85 )

粤港澳大湾区大气中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 ..... 李彦希, 谢丹平, 黎玉清, 金梦, 丁紫荣, 闫雅楠, 赵波 ( 93 )

西南地区大型综合工业区和周边区域大气 VOCs 污染特征及健康风险评估 ..... 李陵, 张丹, 胡伟, 徐芹, 吴虹, 袁睿, 蒲茜, 郝宇杭, 唐志欣, 赖明敏 ( 102 )

拉萨市挥发性有机物的组成特征、季节变化和来源解析 ..... 余家燕, 韩燕, 陈木兰, 张惠芳, 陈阳, 刘建国 ( 113 )

杭州 COVID-19 期间大气 VOCs 体积分数变化特征 ..... 林旭, 严仁嫦, 金嘉佳, 许凯儿, 何曦, 叶辉, 何纪平 ( 123 )

上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用 ..... 金丹 ( 132 )

铜川市秋冬季大气 VOCs 特征及其 O<sub>3</sub> 和 SOA 形成潜势分析 ..... 易宵霄, 李姜豪, 李光华, 路珍珍, 孙智钢, 高健, 邓顺熙 ( 140 )

电子垃圾拆解回收 VOCs 排放特征与排放因子 ..... 谢丹平, 黄忠辉, 刘旺, 聂鹏, 黄钟坤, 贺辉, 陈晓燕 ( 150 )

不同传输通道下珠江三角洲臭氧与前体物非线性响应关系 ..... 伍永康, 陈伟华, 颜丰华, 毛敬英, 袁斌, 王伟文, 王雪梅 ( 160 )

淄博市城郊臭氧污染特征及影响因素分析 ..... 王雨燕, 杨文, 王秀艳, 王帅, 白瑾丰, 程颖 ( 170 )

昭通市周边扬尘重金属污染特征及健康风险 ..... 庞晓晨, 韩新宇, 史建武, 包宇斋, 宁平, 张朝能, 向峰 ( 180 )

城市路面积尘微塑料污染特征 ..... 方芹, 牛司平, 陈予东, 于江华 ( 189 )

塔里木河流域东部降水稳定同位素特征与水汽来源 ..... 宋洋, 王圣杰, 张明军, 石玉东 ( 199 )

赤水河流域水体抗生素污染特征及风险评估 ..... 吴天宇, 李江, 杨爱江, 李彦澄, 陈瑀, 何强, 马凯, 胡霞, 王斌, 艾佳, 钟雄 ( 210 )

无定河流域地表水地下水的水化学特征及控制因素 ..... 李书鉴, 韩晓, 王文辉, 李志 ( 220 )

白洋淀府河影响区沉积物营养盐和重金属污染特征及风险评估 ..... 陈兴宏, 李立青, 张美一, 张伟军, 王东升, 王洪杰 ( 230 )

九龙江口红树林湿地表层沉积物中微塑料赋存特征与重金属的关系 ..... 刘倡君, 罗专溪, 闫钰, 林惠荣, 胡恭任, 于瑞莲 ( 239 )

北京市北运河水系底栖动物群落与水环境驱动因子的关系及水生态健康评价 ..... 胡小红, 左德鹏, 刘波, 黄振芳, 徐宗学 ( 247 )

城市河道再生水特征水质因子空间变异机制分析 ..... 刘全忠, 彭柯, 苏振华, 邸琰茗, 郭道宇 ( 256 )

苏州景观河道表层沉积物间隙水-上覆水中 DOM 特性分析 ..... 李超男, 何杰, 朱学惠, 李学艳 ( 267 )

苏州城区雨水管道沉积物典型污染物分布特征 ..... 叶蓉, 盛铭军, 姜永波, 武宇圣, 黄天寅 ( 277 )

信号分子强化改性挂膜沸石持续抑制沉积物中氨氮释放 ..... 徐金兰, 许洋, 李修民, 国森, 刘成海 ( 285 )

三峡水库调度对支流水体叶绿素 a 和环境因子垂向分布的影响 ..... 田盼, 李亚莉, 李莹杰, 李虹, 王丽婧, 宋林旭, 纪道斌, 赵星星 ( 295 )

李家河水库春季分层期 nirS 型反硝化菌群特征分析 ..... 梁伟光, 黄廷林, 张海涵, 杨尚业, 刘凯文, 李程遥, 温成成, 李伟涛, 蔡晓春 ( 306 )

岗南水库沉积物好氧反硝化菌群落时空分布特征 ..... 张紫薇, 陈召莹, 张甜娜, 周石磊, 崔建升, 罗晓 ( 314 )

宁夏地区地下水金属元素分布特征及健康风险评估 ..... 王晓东, 田伟, 张雪艳 ( 329 )

快速城镇化三角洲地区高碘地下水赋存特征及驱动因素:以珠江三角洲为例 ..... 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 李备 ( 339 )

长三角一体化示范区青浦区水环境中 22 种 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估 ..... 张智博, 段艳平, 沈嘉豪, 俞文韬, 罗鹏程, 涂耀仁, 高峻 ( 349 )

洞庭湖及入湖河流中 209 种多氯联苯同类物分布特征与风险评估 ..... 黄智峰, 郑丙辉, 尹大强, 崔婷婷, 赵兴茹 ( 363 )

基于流量和溶存浓度的河流水系氧化亚氮释放量估算 ..... 李冰清, 胡敏鹏, 王铭烽, 张育福, 吴昊, 周佳, 吴锴彬, 戴之舟, 陈丁江 ( 369 )

三峡库区万州段河流水-气界面 CO<sub>2</sub> 通量支干流对比及影响机制初探 ..... 秦宇, 欧阳常悦, 王雨潇, 方鹏 ( 377 )

功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb<sup>2+</sup> 的吸附行为 ..... 廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 邱延省, 任嗣利 ( 387 )

铁氮共掺杂生物炭对二级水溶解性有机物的吸附特性与长效性评价 ..... 吴晨曦, 许路, 金鑫, 石烜, 金鹏康 ( 398 )

沸石悬浮填料生物移动床的亚硝化特性 ..... 邓翠兰, 郭露, 汪晓军, 陈振国 ( 409 )

温度对 ANAMMOX 生物膜工艺的脱氮影响与菌群结构分析 ..... 吴珊, 王淑雅, 王芬, 季民 ( 416 )

填料对 ANAMMOX 污泥活性恢复的影响及菌群特征 ..... 罗景文, 杨津津, 李绍康, 赵昕宇, 杨一飞, 韩嘉琛, 李翔 ( 424 )

基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析 ..... 夏子书, 白一茹, 王幼奇, 高小龙, 阮晓晗, 钟艳霞 ( 432 )

浙中典型硫铁矿田土壤重金属含量特征及健康风险 ..... 成晓梦, 孙彬彬, 吴超, 贺灵, 曾道明, 赵辰 ( 442 )

农产品视角的城郊黑土地田土壤重金属风险分区 ..... 吴松泽, 王冬艳, 李文博, 王兴佳, 闫卓冉 ( 454 )

基于 DGT 技术的广西碳酸盐岩区稻米镉含量主控因素 ..... 宋波, 肖乃川, 马丽钧, 李龙, 陈同斌 ( 463 )

调理剂耦合水分管理对双季稻镉和铅累积的阻控效应 ..... 李林峰, 王艳红, 李义纯, 唐明灯, 李奇, 艾绍英 ( 472 )

设施叶菜类蔬菜重金属镉、铅和砷累积特征及健康风险评估 ..... 董俊文, 高培培, 孙洪欣, 周昶, 张香玉, 薛培英, 刘文菊 ( 481 )

电子垃圾拆解固废渣-土壤-蔬菜中多氯联苯污染特征与健康风险评估 ..... 张亚萍, 吕占禄, 王先良, 张晗, 郭凌川, 丁秀丽, 张金良 ( 490 )

雷州半岛南部典型农用地土壤-作物的有机氯农药残留特征和健康风险评估 ..... 梁晓晖, 解启来, 郑芊, 杨北辰, 叶金明, 唐成金 ( 500 )

重金属含量对城市土壤真菌群落结构的影响 ..... 郭大陆, 张建, 申思, 余子洁, 杨军顺, 罗红燕 ( 510 )

长期施肥对黄土高原梯田土壤养分特征和微生物资源限制的影响 ..... 吴春晓, 高小峰, 闫本帅, 梁彩群, 陈佳瑞, 王国梁, 刘国彬 ( 521 )

土地利用变化后不同种植年限香榧土壤微生物群落的组成及多样性 ..... 姜霓雯, 梁辰飞, 张勇, 蒋仲龙, 董佳琦, 吴家森, 傅伟军 ( 530 )

化肥和有机肥配施生物炭对土壤磷酸酶活性和微生物群落的影响 ..... 杨文娜, 余添, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 徐曼, 王子芳, 高明 ( 540 )

秦岭中段撂荒地植被恢复过程中土壤微生物代谢特征 ..... 薛悦, 康海斌, 杨航, 冰德叶, 晁志, 张凯, 王得祥 ( 550 )

全生物降解地膜原料颗粒对土壤性质、小麦生长和养分吸收转运的影响 ..... 闫文豪, 王春丽, 王莉玮, 易廷辉, 卞京军, 支梅, 孙琪惠, 宿锦锦, 赵秀兰 ( 560 )

秸秆还田对冬小麦-夏玉米农田土壤固碳、氧化亚氮排放和全球增温潜势的影响 ..... 万小楠, 赵珂悦, 吴雄伟, 白鹤, 杨学云, 顾江新 ( 569 )

# 功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 $Pb^{2+}$ 的吸附行为

廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 邱廷省, 任嗣利\*

(江西理工大学江西省矿冶环境污染控制重点实验室, 赣州 341000)

**摘要:** 重金属离子废水会对人体健康和环境造成严重威胁, 吸附法是去除重金属废水中重金属离子的重要方法. 对凹凸棒土(ATP)接枝磁性 $Fe_3O_4$ 纳米粒子, 再使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)进行改性, 制备了具有良好吸附性能的凹凸棒复合纳米材料吸附剂(ATP- $Fe_3O_4$ -APTES), 并将其用于重金属离子废水的处理. 利用FT-IR、XRD、SEM及TEM、BET吸脱附法、Zeta电位和VSM分析等方法对材料的结构和表面性质进行了分析表征. 研究了所制备材料对重金属离子 $Pb^{2+}$ 的吸附行为, 考察了溶液pH、吸附时间、吸附温度和 $Pb^{2+}$ 初始浓度等因素对材料吸附性能的影响作用, 探讨了吸附过程的吸附动力学、吸附等温线和吸附热力学行为. 结果表明, 材料对 $Pb^{2+}$ 的最大吸附容量为 $129.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 吸附过程符合准二级动力学模型和Langmuir吸附等温式, 表明材料对 $Pb^{2+}$ 的吸附是单分子层化学吸附; 吸附热力学分析表明, 吸附过程是一个自发的吸热过程, 吸附驱动力主要来自吸附材料表面 $-NH_2$ 与 $Pb^{2+}$ 之间的配位作用. 综上, 所制备功能化磁性凹凸棒吸附材料对重金属离子具有良好的吸附性能, 有望用于重金属离子废水的处理.

**关键词:** 凹凸棒;  $Pb^{2+}$ ;  $Fe_3O_4$ ; 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES); 吸附; 重金属离子废水

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)01-0387-11 DOI: 10.13227/j.hjkk.202104304

## Preparation of Functional Attapulgite Composite and Its Adsorption Behaviors for Congo Red

LIAO Xiao-feng, ZHONG Jing-ping, CHEN Yun-nen, QIU Ting-sheng, REN Si-li\*

(Jiangxi Province Key Laboratory of Mining and Metallurgy Environmental Pollution Control, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** Heavy metal ion wastewater poses a serious threat to human health and the environment. The adsorption method is an important method to remove heavy metal ions from heavy metal wastewater. Magnetic attapulgite (ATP) composite nanomaterials with excellent adsorption properties were prepared by grafting the  $Fe_3O_4$  nanoparticles and using 3-aminopropyl triethoxy silane (APTES) modification. The prepared ATP- $Fe_3O_4$ -APTES materials were used as adsorbents and applied to the treatment of heavy metal ion wastewater. The structure and surface properties of the materials were characterized by FT-IR, XRD, SEM, TEM, and BET characterization, Zeta potential, and VSM. The effects of pH, adsorption time, adsorption temperature, and initial concentration of  $Pb^{2+}$  on the adsorption properties of the ATP- $Fe_3O_4$ -PEI materials were investigated. The results show that the maximum adsorption capacity of the materials for  $Pb^{2+}$  was  $129.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  under optimum conditions. The adsorption process conformed to the pseudo second order kinetic model and Langmuir adsorption isotherm, which indicates that the adsorption of  $Pb^{2+}$  is a monolayer chemical adsorption and a spontaneous endothermic process. The driving force of adsorption mainly comes from the coordination between the amino group ( $-NH_2$ ) on the ATP- $Fe_3O_4$ -APTES surface and  $Pb^{2+}$ . These results indicate that the functionalized magnetic attapulgite adsorbent has good adsorption properties for heavy metal ions and is expected to be used in the treatment of heavy metal ion wastewater.

**Key words:** attapulgite;  $Pb^{2+}$ ;  $Fe_3O_4$ ; 3-aminopropyltriethoxy silane (APTES); adsorption; heavy metal ions wastewater

随着人类社会的发展, 工业废水的排放对人类健康的危害和引发的水生态系统问题日益严峻<sup>[1, 2]</sup>, 其中, 重金属离子废水污染尤为严重. 许多行业如塑料、纺织、造纸、水泥制造、采矿、金属冶炼和电镀等在生产过程中都会产生大量的重金属离子废水<sup>[3]</sup>. 重金属离子污染主要包括Pb、Cu、Zn、Hg、Cd、As、Cr、Co和Ni等离子<sup>[4]</sup>. 在这些重金属离子中,  $Pb^{2+}$ 由于有强致毒性和毒性持久性而引起了社会的广泛关注. Pb在我国分布广泛, 进入人体后会融入血液, 影响血液的正常功能, 导致大脑损伤, 引发肾脏和中枢神经系统功能障碍<sup>[5]</sup>. 目前, 在处理重金属离子废水的方法中, 电化学法、离子交换法、膜分离法、沉淀法和吸附法等方法均有应用<sup>[6~10]</sup>.

其中, 吸附法因操作简单、成本低和金属离子去除率高等独特优势, 被认为是最经济有效的处理方法之一<sup>[11~13]</sup>. 因此良好的吸附剂是实现重金属离子去除的关键, 制备具有多孔、丰富吸附活性位点和低成本的重金属离子吸附剂一直是研究的热点. 常用的吸附材料有天然矿物、活性炭、工农业废弃物和金属氧化物纳米材料等.

天然矿物由于具有比表面积大、表面活性高、性质稳定和价格便宜等特点, 在处理重金属污染方面

收稿日期: 2021-04-27; 修订日期: 2021-06-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1903401); 江西省自然科学基金重点基金项目(20202ACBL203009)

作者简介: 廖晓峰(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境矿物材料, E-mail: Liao\_xiaofeng@163.com

\* 通信作者, E-mail: slren@jxust.edu.cn

得到了广泛的应用. 例如,周守勇等<sup>[14]</sup>的研究采用溶液聚合法在凹凸棒表面接枝聚丙烯酸,制备出有机物接枝率为 14.1% 的聚丙烯酸/凹凸棒吸附材料,结果表明该材料是对  $Pb^{2+}$  具有高选择性和高吸附容量的典型重金属离子吸附剂. 孙志勇等<sup>[15]</sup>的研究在磁性膨润土表面接枝聚乙烯亚胺制备了聚乙烯亚胺改性磁性膨润土,结果表明改性有效提高了膨润土对  $Pb^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  的吸附容量,且该材料具有一定的重复利用性. Deng 等<sup>[16]</sup>的研究使用乙二胺对凹凸棒土进行改性并考察了其吸附性能,发现此新型胺基功能化材料对  $Pb^{2+}$  具有较高的选择性,同时还拥有可再生性. 王申宛等<sup>[17]</sup>的研究以方解石和椰壳为原料,采用共热解法制备了方解石/生物炭复合材料,结果发现复合材料具有较大的比表面积,表面含有丰富的官能团,当热解温度为  $700^{\circ}C$  时,复合材料对  $Pb^{2+}$  具有最佳吸附效果,且该复合材料具有较好的重复利用性.

凹凸棒土 (attapulgite, ATP) 是一种层链状结构的镁铝硅酸盐黏土矿物,因其具有独特的纤维状或棒状晶体形态和层链状晶体结构,赋予其很大的比表面积,同时还具有优良的吸附性能,使其在去除污水中重金属离子<sup>[18]</sup>、染料<sup>[19]</sup> 及其它有机污染物<sup>[20]</sup> 等方面得到了广泛研究. 人们对凹凸棒土在重金属离子的去除应用中进行了许多研究,有研究者采用酸活化或热处理来增大凹凸棒土的比表面积,以提高其对镉、铅和锌等重金属离子的吸附性能<sup>[21, 22]</sup>. 还有研究者采用化学接枝的方法,在凹凸棒土表面引入官能团,使得凹凸棒表面拥有更多的活性吸附位点,具有更大的吸附容量和更强的选择性<sup>[23]</sup>.

本文通过凹凸棒土的表面功能化开发高性能低成本的吸附材料,采用溶剂热合成法将  $Fe_3O_4$  纳米颗粒附着在凹凸棒表面,再以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 为改性剂,获得了表面富含胺基的功能化凹凸棒吸附材料. 通过 X 射线衍射

(XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、比表面积测定 (BET)、Zeta 电位和 VSM 分析等手段对吸附材料的结构和表面性质进行表征. 探索了  $Pb^{2+}$  溶液初始 pH 值、初始浓度、吸附时间和吸附温度等对功能化凹凸棒材料的吸附性能的影响,以为功能化凹凸棒土在重金属离子废水处理领域的应用提供理论依据和技术支持.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

凹凸棒土取自江苏省盱眙县,研磨过 200 目筛备用. 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES, 98%, 合肥博美生物技术有限公司)、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、盐酸 (国药集团化学试剂有限公司)、 $Pb(NO_3)_2$ 、乙二醇、NaAc、氢氧化钠 (西陇科学股份有限公司) 和聚乙二醇 (上海伊卡生物技术有限公司) 等试剂药品均为分析纯,直接使用. 实验用水为超纯水 ( $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

### 1.2 磁性功能化凹凸棒吸附材料的制备

首先采用溶剂热合成法对 ATP 进行磁性功能化<sup>[24]</sup>. 将 1.0 g ATP 加入到 40 mL 乙二醇、1.35 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、3.6 g NaAc 和 1.0 g 聚乙二醇的混合溶液中,超声分散 30 min. 将上述悬浮液加入到水热合成反应釜中,  $200^{\circ}C$  条件下反应 24 h,将反应产物离心分离并用无水乙醇和超纯水分别洗涤 3 次,随后冷冻干燥,获得具有磁性的凹凸棒 (ATP- $Fe_3O_4$ ).

进一步对磁性凹凸棒进行表面改性. 取 2.0 g 磁性凹凸棒 (ATP- $Fe_3O_4$ ),加入 40 mL APTES 水溶液 (5%, 体积比),在室温下磁力搅拌 1 h. 将悬浮液在  $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下离心 10 min,离心产物充分洗涤并冷冻干燥,获得 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性磁性凹凸棒土 (ATP- $Fe_3O_4$ -APTES). ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 吸附材料的制备过程示意如图 1 所示.

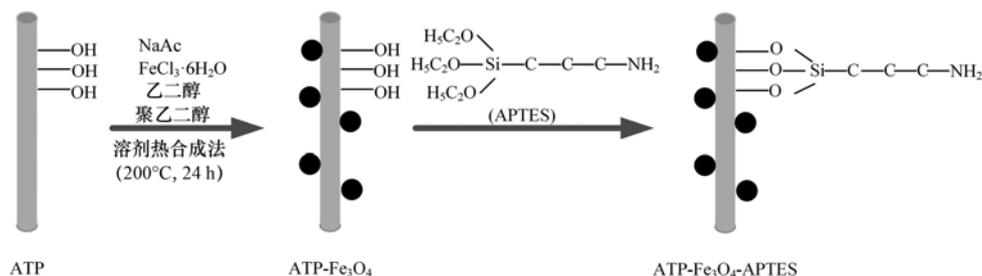


图 1 功能化凹凸棒吸附材料的制备过程示意

Fig. 1 Diagram of preparation process of functional attapulgite adsorption material

### 1.3 材料结构表征

对 ATP、ATP- $Fe_3O_4$  和 ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 使用以下手段进行分析表征. 材料的晶体结构采用 X 射

线衍射仪 (DX-2700, 上海精密仪器仪表有限公司) 进行 X 射线衍射分析 (XRD), 使用 Cu 靶激发源, 运行电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA, 扫描范围为

$5^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . 利用傅里叶变换红外光谱仪 (Spectrum Two, 珀金埃尔默仪器有限公司) 对各种材料进行红外光谱分析 (FT-IR), 分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ . 用 Zeta 电位分析仪 (Zetasizer Nano ZS90, 马尔文公司) 测量材料在不同 pH 值下的 Zeta 电位. 使用全自动比表面和孔隙度分析仪 (TriStar II 3020, 美国麦克仪器公司) 测量材料的  $N_2$  吸附-解吸等温线, 并通过 BET 法和非线性密度泛函理论获得材料的比表面积和孔径. 使用振动样品磁强计 (7404, 美国 LakeShore 公司) 测量材料的磁性性能. 材料的表面形貌利用扫描电子显微镜 (SEM, Gemini300, 德国蔡司公司) 进行表征, 加速电压为  $0.02 \sim 30 \text{ kV}$ . 材料的结构形态采用透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 F30 S-TWIN, 美国 FEI 公司) 进行分析表征, 加速电压为  $300 \text{ kV}$ , 点分辨率为  $0.2 \text{ nm}$ .

#### 1.4 吸附实验

在不同条件下研究了所制备材料对  $Pb^{2+}$  的吸附性能. 准确称取  $5 \text{ mg}$  的吸附剂加入到  $15 \text{ mL}$  一定浓度和 pH 的  $Pb^{2+}$  溶液中, 放置水浴恒温振荡器中振荡, 调节振荡频率为  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 吸附一定时间后用  $0.22 \mu\text{m}$  针头过滤器进行过滤, 取滤液, 使用高分辨率 ICP-OES 测定滤液中  $Pb^{2+}$  的浓度. 吸附容量 ( $q$ ) 和去除率 ( $R$ ) 通过如下公式进行计算:

$$q = (c_0 - c_e) \times V/m \quad (1)$$

$$R = (c_0 - c_e)/c_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $q$  为吸附剂对  $Pb^{2+}$  的吸附容量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $R$  为吸附剂对  $Pb^{2+}$  的去除率 (%),  $c_0$  和  $c_e$  分别为吸附前后溶液中  $Pb^{2+}$  浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $m$  为吸附剂的质量 ( $\text{mg}$ ),  $V$  为溶液体积 ( $\text{L}$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料结构分析

#### 2.1.1 FT-IR 分析

对材料制备各阶段化学组成的变化进行了 FT-IR 分析, 结果如图 2(a) 所示. 可以发现, ATP 原土在  $3400 \sim 3650 \text{ cm}^{-1}$  区域有 3 个峰出现, 分别是  $3615$ 、 $3553$  和  $3416 \text{ cm}^{-1}$ , 主要归属于 ATP 表面结构  $\text{Si}-\text{OH}$  和层间  $\text{H}_2\text{O}$  的羟基伸缩振动. 在  $1648 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于  $-\text{OH}$  的弯曲振动吸收峰, 而  $1031 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则是由  $\text{Si}-\text{O}$  键伸缩振动引起的吸收带. 对 ATP 接枝  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子后, 在  $514 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰与 ATP 样品相比显著变宽, 这是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征吸收峰在  $565 \text{ cm}^{-1}$  处<sup>[25]</sup>, 峰形得到增强. 当进一步用 APTES 对 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  改性后, 在  $3257 \text{ cm}^{-1}$  处产生了新的吸收峰, 主要归属

于凹凸棒表面引入胺基 ( $\text{N}-\text{H}$ ) 的伸缩振动. 在  $2956 \text{ cm}^{-1}$  和  $2869 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收双峰, 主要归属于亚甲基 ( $-\text{CH}_2-$ ) 的对称和反对称伸缩振动, 这表明 APTES 已经成功地修饰到 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面上, 获得具有磁性功能的 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 纳米复合吸附材料.

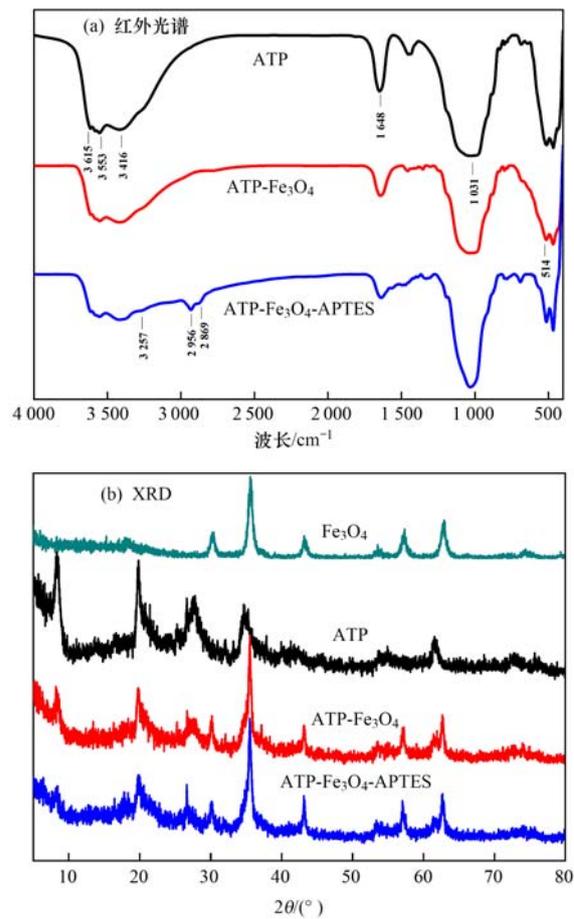


图 2 ATP、ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 的红外光谱和 XRD 分析

Fig. 2 Infrared and XRD spectra of ATP, ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES

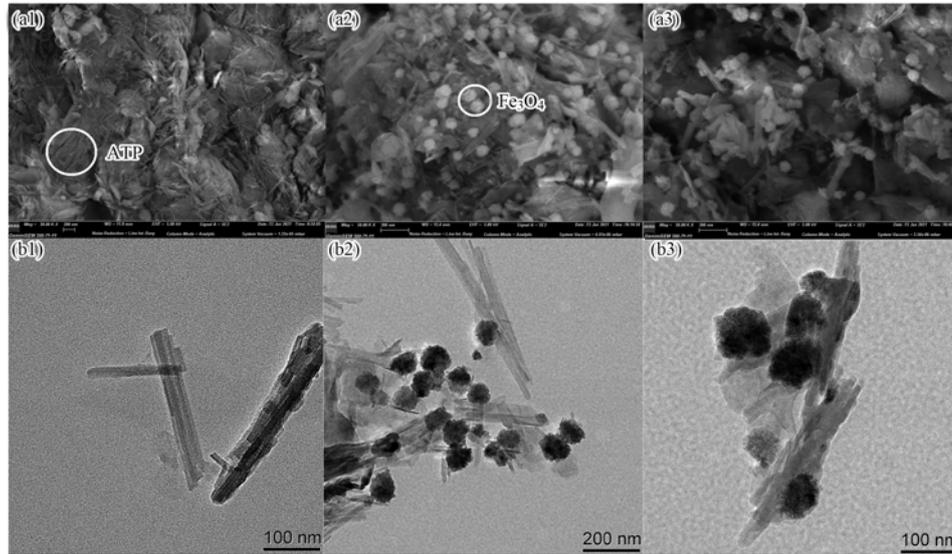
#### 2.1.2 XRD 分析

进一步对所制备材料进行了 XRD 分析, 结果如图 2(b) 所示. 从中可以看出, 在  $2\theta$  为  $8.44^\circ$ 、 $20.86^\circ$  和  $35.26^\circ$  的衍射峰分别对应于凹凸棒土的 (110)、(040) 和 (161) 晶面<sup>[26]</sup>. 在 ATP 表面接枝  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒以后, 在  $2\theta$  为  $30.4^\circ$ 、 $35.6^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 、 $57.26^\circ$  和  $62.88^\circ$  位置的衍射峰与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 标准谱图基本一致, 进一步表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒成功地负载到凹凸棒表面上<sup>[27]</sup>. 将 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 和 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 图谱对比可知, ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 的图谱中特征峰未发生明显变化, 说明 APTES 在改性过程中未对材料结构造成影响.

### 2.1.3 SEM 分析

对所制备各种材料的表面进行了 SEM 分析. 如图 3(a1)~3(a3)所示, ATP 由大量棒状单晶组成, 多根棒晶容易发生集束行为而形成致密组织. ATP 表面进行磁性功能化以后, 可以明显发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米

颗粒已经负载在 ATP 表面, 但未对 ATP 纳米棒完全覆盖. 再经过 APTES 改性后, 未对 ATP 棒晶表面形貌产生明显影响, 这是由于 APTES 对表面的修饰一般只有一个分子层厚度 ( $< 1 \text{ nm}$ ), 因此材料的表面结构没有受到影响.



(a1)和(b1)为 ATP, (a2)和(b2)为 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (a3)和(b3)为 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES

图 3 ATP、ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 的 SEM 和 TEM 分析

Fig. 3 SEM and TEM analysis of ATP, ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES

### 2.1.4 TEM 分析

进一步对所制备的各种材料进行了 TEM 分析. 如图 3(b1)~3(b3)所示, ATP 的最小结构为棒状单晶, 其长度约为 200~600 nm, 直径约为 50 nm, 与所报道结果一致<sup>[28]</sup>. ATP 表面接枝磁性纳米粒子以后, 可以明显看出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒已与 ATP 结合, 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的粒径约为 50~100 nm. 进一步使用 APTES 对 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面进行改性后, 在其表面形成了一层薄的包覆膜, 这是 APTES 改性的结果.

### 2.1.5 比表面积分析

从表 1 中 3 种材料的表面特征分析可以看到, 随着对 ATP 表面接枝  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及进行 APTES 改性后, 材料的比表面积从  $179.08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  分别降低到  $94.90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $71.57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 相应地总孔隙体积也明显减小, 这可能是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的附着和 APTES 的改性覆盖或填充了部分 ATP 孔道所致. 进一步发

现, 材料的平均孔径随着表面改性而有所增大, 这可能是由于更细小的空隙在改性功能化过程中被堵塞, 导致统计平均孔径变大.

### 2.1.6 Zeta 电位测量

吸附材料表面的荷电特征对材料吸附性能具有重要的影响, 因此对所制备各种材料在不同 pH 值下的 Zeta 电位进行了测量分析. 如图 4(a)所示, ATP 在整个所研究的 pH 范围内都具有较强的电负性. 当 ATP 表面接枝  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子后, 由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面一般带有正电荷, 因此所制备的 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料表面电负性大大减弱. 进一步使用 APTES 对 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面进行改性后, 材料表面产生大量的胺基 ( $-\text{NH}_2$ ), 胺基在水溶液中质子化 ( $-\text{NH}_3^+$ ) 而带正电, 因此在酸性到中性条件下 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 表面显示正电性. 图 4(a)结果进一步显示, 随着 pH 值的增加, ATP、ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 这 3 种材料表面 Zeta 电位均逐渐降低(电负性增强), 这是由于溶液中  $\text{OH}^-$  离子浓度的增大使得材料表面 ( $-\text{OH}$ )/( $-\text{NH}_2$ ) 的质子化减弱甚至消失, 以及羟基在材料表面的吸附所致. ATP 和 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在整个 pH 范围内显示负电性, 而 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 的等电点为  $\text{pH} = 7.2$ . Zeta 电位分析结果表明, 各种表面电荷特征与所制备材料表面组成相一致, 表明已经成功制备各种目标吸附材料.

表 1 ATP、ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 的表面特征分析

Table 1 Surface characterization of ATP, ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES

材料	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔体积 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径/nm
ATP	179.08	0.42	9.19
ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	94.90	0.40	16.68
ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES	71.57	0.26	19.98

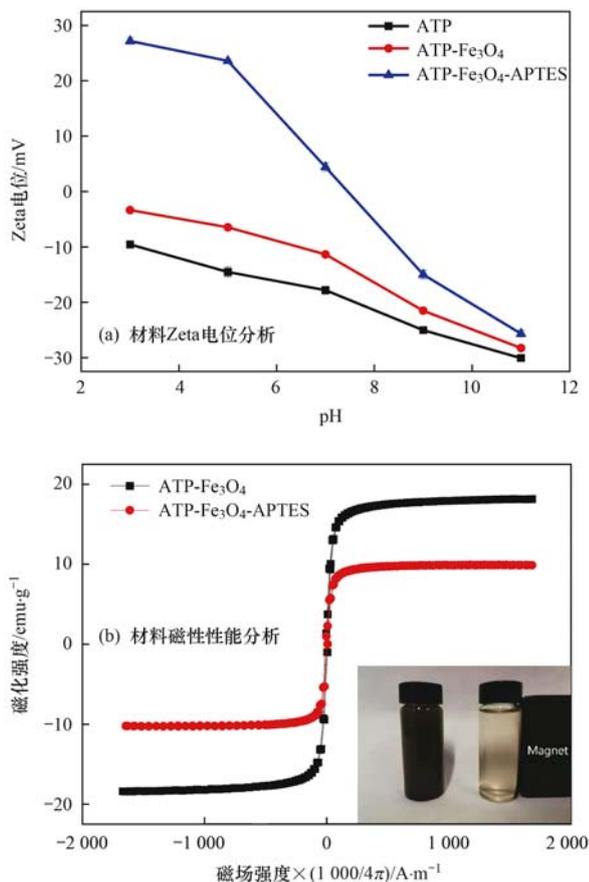


图4 ATP、ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES的Zeta电位和磁性性能分析

Fig. 4 Zeta potential and VSM analysis of ATP, ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES

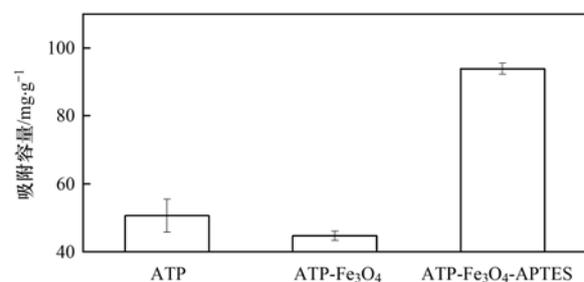
### 2.1.7 VSM分析

图4(b)是纳米复合材料ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES在室温下的磁滞回线和外加磁场前后ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES在水中的分散情况。从中可以看出,ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES的磁滞回线均呈S型,表明样品具有一定的磁化强度,且样品的磁滞回线经过原点,没有磁滞现象,说明制备的ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES具有良好的超顺磁性。它们的饱和磁化强度分别为18.279 emu·g<sup>-1</sup>和10.099 emu·g<sup>-1</sup>,ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>比ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES具有更大的饱和磁化强度,这主要是由于APTES覆盖于ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面使饱和磁化强度降低。由图4中照片改性ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES材料在超纯水中的分散情况可知,在外加磁场前,复合材料可均匀地分散在水中;外加磁场后,复合材料全部吸附至磁铁一侧,溶液变得清透,说明ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES的磁性性能能够满足吸附后固液相磁分离的需求。

## 2.2 改性材料ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES对Pb<sup>2+</sup>的吸附性能研究

首先对ATP、ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES

这3种材料对Pb<sup>2+</sup>的吸附性能进行了研究,实验结果如图5所示。其中,ATP的吸附容量为50.60 mg·g<sup>-1</sup>,ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的吸附容量为44.66 mg·g<sup>-1</sup>,而ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES的吸附容量为93.91 mg·g<sup>-1</sup>,表明用APTES改性的ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES对Pb<sup>2+</sup>的吸附性能有了明显地提升。接下来的吸附实验将以ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES为代表,探讨了溶液pH、吸附时间(*t*)、Pb<sup>2+</sup>初始浓度(*c*<sub>0</sub>)和吸附温度(*T*)等因素对材料吸附性能的影响作用,并对吸附过程的吸附动力学、吸附等温线和吸附热力学进行了分析。



吸附条件: pH = 5, *c*<sub>0</sub> = 50 mg·L<sup>-1</sup>, *T* = 25°C, *t* = 3 h

图5 ATP、ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES对Pb<sup>2+</sup>的吸附性能

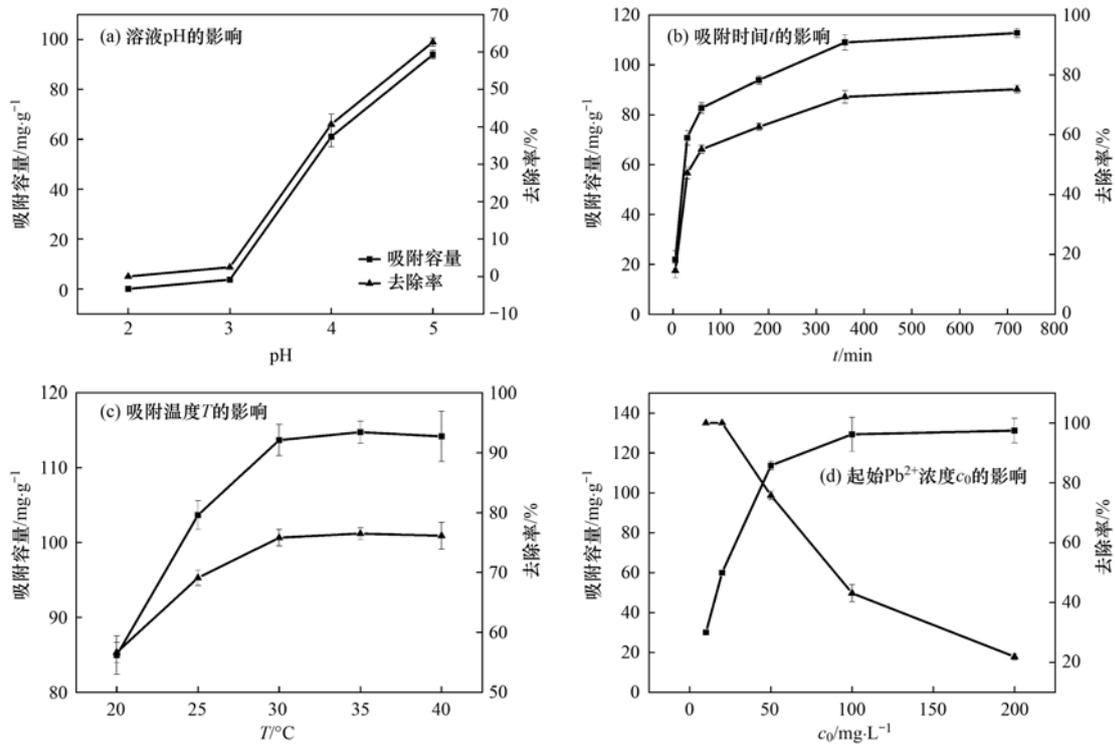
Fig. 5 Adsorption properties of ATP, ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES for Pb<sup>2+</sup>

### 2.2.1 溶液pH对Pb<sup>2+</sup>吸附的影响

溶液pH一般对材料的表面性质有重要的影响,进而影响材料的吸附性能,ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES对Pb<sup>2+</sup>吸附行为的影响如图6(a)所示。可以发现,溶液pH对Pb<sup>2+</sup>的去除有着重大影响,表现为随着pH值的增加,ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES对Pb<sup>2+</sup>吸附容量和去除率增大,当pH = 5时有最佳的吸附效果。这是因为当pH较低时,溶液中大量的H<sup>+</sup>使材料表面的胺基质子化,表面带正电荷,对Pb<sup>2+</sup>产生静电斥力,影响Pb<sup>2+</sup>的吸附。此外,H<sup>+</sup>会与Pb<sup>2+</sup>竞争吸附位点,导致材料对Pb<sup>2+</sup>的吸附容量降低。随着pH的升高,H<sup>+</sup>浓度降低,材料表面胺基逐渐去质子化,与溶液中Pb<sup>2+</sup>的静电斥力减弱,使得Pb<sup>2+</sup>吸附容量增大。以上结果与Song等<sup>[29]</sup>研究新型细菌纤维素/氧化石墨烯/凹凸棒石材料对水溶液中Pb<sup>2+</sup>的吸附效果随pH变化规律一致。值得说明的是,根据Pb(OH)<sub>2</sub>的溶度积计算可知,在此实验条件下当pH达到6左右时将会导致Pb<sup>2+</sup>形成Pb(OH)<sub>2</sub>沉淀,因此选取溶液初始pH = 5进行后续吸附实验研究。

### 2.2.2 吸附时间对Pb<sup>2+</sup>吸附的影响

吸附时间对Pb<sup>2+</sup>吸附的影响如图6(b)所示。从中可以看出,随着吸附时间的增加,材料对Pb<sup>2+</sup>的吸附容量和去除率也随之增加,吸附360 min后,



吸附定量条件: pH = 5, T = 25 °C, t = 6 h, c<sub>0</sub> = 50 mg·L<sup>-1</sup>

图 6 各种因素对 ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES 吸附 Pb<sup>2+</sup> 性能的影响

Fig. 6 Effect of various factors on the adsorption of Pb<sup>2+</sup> by ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES

吸附达到平衡. 在 0 ~ 60 min 阶段, 吸附剂对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附速率较快, 这是因为此时材料表面存在大量可用于吸附的空位点, 材料表面和溶液体相中 Pb<sup>2+</sup> 的浓度差也较大, 使得 Pb<sup>2+</sup> 到材料表面的扩散速率增大, 因此初期吸附速率较快. 在 60 ~ 360 min 这段时间内, 随着时间的推移, 吸附空位点逐渐被占满, 吸附的 Pb<sup>2+</sup> 对溶液中的 Pb<sup>2+</sup> 具有一定的排斥作用, 因此吸附速率下降, 吸附容量增加逐渐变缓. 当吸附时间达到 360 min 后吸附逐渐达到平衡, Pb<sup>2+</sup> 在吸附剂表面饱和, 吸附剂对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附容量基本保持不变. 这与 Zhou 等<sup>[5]</sup> 研究合成聚丙烯酰胺/凹凸棒石对水溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的吸附容量随时间变化的规律相一致.

### 2.2.3 温度对 Pb<sup>2+</sup> 吸附的影响

进一步考察了温度对材料吸附 Pb<sup>2+</sup> 的影响, 结果示于图 6(c). 结果表明, 当温度从 20 °C 升高至 30 °C, 材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附容量和去除率增加, 说明温度的升高有利于吸附剂对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附. 这是因为在一定范围内, 温度升高加速了 Pb<sup>2+</sup> 的运动, 促进了 Pb<sup>2+</sup> 从液相运动到吸附剂表面, 使其更容易与吸附剂发生碰撞, 吸附到吸附位点上, 使吸附容量逐渐增大. 除此之外, 也反映了吸附剂吸附 Pb<sup>2+</sup> 的过程为自发的吸热反应, 所以温度的升高有利于材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附. 当温度达到 30 °C 时, 继续升高温度将

不能使吸附剂对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附容量增加, 吸附达到平衡.

### 2.2.4 Pb<sup>2+</sup> 初始浓度对材料吸附容量的影响

Pb<sup>2+</sup> 初始浓度对材料吸附容量的影响如图 6(d) 所示. 从中可以看出, 随着 Pb<sup>2+</sup> 初始浓度的升高, ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附容量逐渐增大. 这是由于当溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的浓度增高时, 吸附剂表面和溶液中的 Pb<sup>2+</sup> 浓度差增大, Pb<sup>2+</sup> 扩散到吸附剂表面的动力增加, 更有利于 Pb<sup>2+</sup> 在材料表面活性位点的吸附. 此外, 吸附过程是一个吸附和解吸的平衡过程, 溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的浓度的升高有利于吸附过程, 从而增大了吸附剂对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附容量. 值得注意的是, 随着 Pb<sup>2+</sup> 初始浓度的升高, 材料对 Pb<sup>2+</sup> 的去除率逐渐降低. 这是由于虽然材料的吸附容量随 Pb<sup>2+</sup> 浓度的升高而增大, 当材料表面达到饱和吸附状态后, 没有空余吸附位点, 已无法继续吸附 Pb<sup>2+</sup>, 导致去除率下降. 当初始浓度达到 100 mg·L<sup>-1</sup> 时, 吸附剂达到饱和吸附, 饱和吸附容量为 129.32 mg·g<sup>-1</sup>, 此时去除率为 43.11%. 与已报道的其它矿物材料相比, ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES 吸附 Pb<sup>2+</sup> 达到平衡所需的时间较短, 吸附容量较大, 表现出优良的吸附性能<sup>[30-32]</sup>.

## 3 ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES 材料对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附机制

为了探究 ATP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-APTES 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附机

制,对材料的吸附动力学、吸附等温线和吸附热力学进行了研究.

### 3.1 吸附动力学

采用准一级动力学模型[式(3)]和准二级动力学模型[式(4)]研究了材料的吸附动力学行为. 准一级和准二级动力学模型的公式表达形式分别如下:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (4)$$

式中,  $q_e$  为平衡吸附容量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_t$  为时间  $t$  时的吸附容量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $k_1$  为准一级动力学速率常数( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  为准二级动力学速率常数

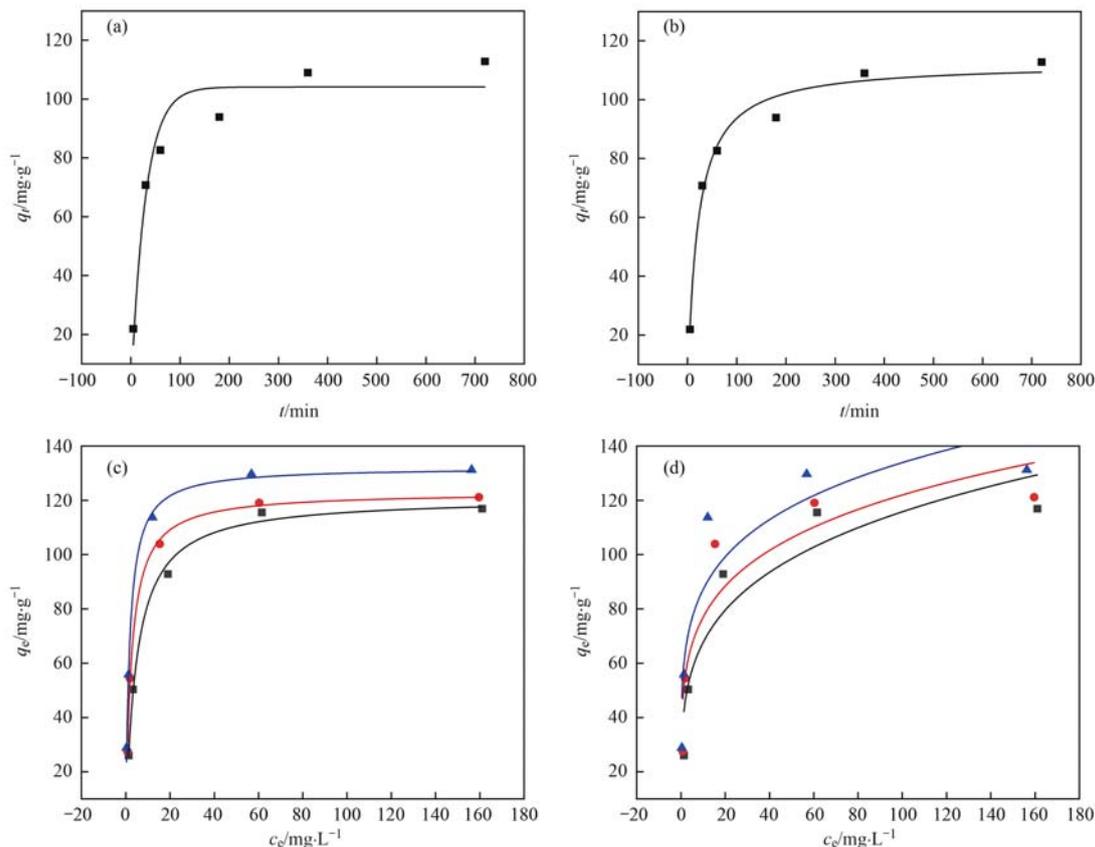
[ $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ].

利用准一级动力学模型和准二级动力学模型对 298 K 温度下所得实验数据拟合, 所得结果和各种动力学参数示于图 7(a)、图 7(b) 和表 2 之中. 可以发现, 准二级动力学模型所得相关系数  $R^2$  值 0.98 更接近于 1. 因此, ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附动力学过程能很好地用准二级动力学模型来描述. 准二级动力学模型一般认为化学吸附是吸附过程的速率控制步骤, 说明 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附是一个有化学作用的过程, 可能与吸附剂表面官能团和  $\text{Pb}^{2+}$  之间的电子转移或电子共用有关<sup>[33]</sup>.

表 2 吸附动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption kinetics

T/K	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$k_1/\text{min}^{-1}$	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$R^2$	$k_2/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$R^2$
298	0.03	104.10	0.93	0.0004	112.39	0.98



(a) 准一级动力学模型, (b) 准二级动力学模型, (c) Langmuir 模型, (d) Freundlich 模型

图 7 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附动力学和吸附等温线分析

Fig. 7 Adsorption kinetics and isotherms of ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES for  $\text{Pb}^{2+}$

### 3.2 吸附等温线

吸附等温线是帮助了解吸附剂与吸附质之间吸附过程的重要方法. 为评价 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附行为, 采用 Langmuir 模型[式(5)]和

Freundlich 模型[式(6)]对实验数据进行拟合分析.

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (5)$$

$$q_e = K_f c_e^{1/n} \quad (6)$$

式中,  $c_e$  为吸附平衡时  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $q_e$

为吸附平衡时吸附剂对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附容量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $q_m$  为单分子层吸附时的最大吸附容量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  为吸附过程与热力学有关的 Langmuir 常数,  $K_f$  和  $n$  分别是与吸附能力和吸附强度有关的 Freundlich 常数.

利用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对在 293、298 和 303 K 条件下实验数据拟合, 结果示于图 7(c)、图 7(d) 和表 3 之中. 可发现, Langmuir 模型所得相关系数 ( $R^2$ ) 与 Freundlich 模型所得数值相

表 3 吸附等温线拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption isotherm

T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$R^2$	$n$	$K_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-n}$	$R^2$
293	121.07	0.21	0.99	4.29	39.53	0.88
298	123.05	0.39	0.99	5.00	48.55	0.86
303	132.25	0.57	0.99	5.36	56.72	0.86

### 3.3 吸附热力学分析

在任何吸附过程中, 都应考虑能量和熵的变化, 以确定吸附过程是否自发进行. 吸附过程中自由能变化  $\Delta G^\theta$ 、焓变  $\Delta H^\theta$  和熵变  $\Delta S^\theta$  可以用以下公式计算:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_d \quad (7)$$

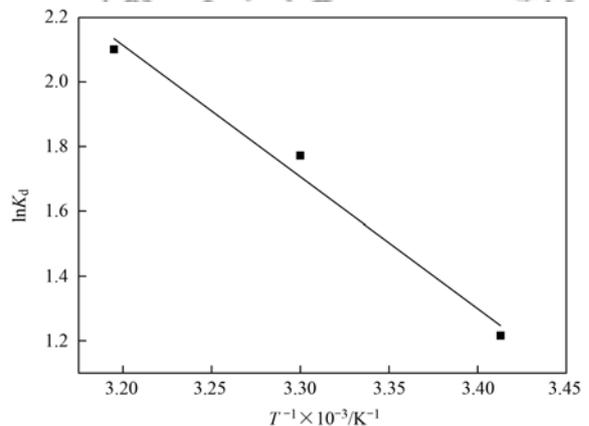
$$\ln K_d = -\frac{\Delta G^\theta}{RT} = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (8)$$

式中,  $K_d (= q_e/c_e)$  为吸附平衡系数 ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $T$  为反应温度 (K);  $R$  为理想气体常数 [ $8.3145 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ].

根据实验数据, 对  $\ln K_d$  和  $1/T$  的关系进行拟合, 结果见图 8. 通过直线的斜率和截距可以计算出  $\Delta H^\theta$  与  $\Delta S^\theta$ , 所得各种热力学参数值如表 4 所示. 从中可知, 不同温度条件下  $\Delta G^\theta$  均为负值, 说明 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附属于自发过程.  $\Delta H^\theta$  为正值, 说明该吸附过程为吸热反应, 温度的升高有利

比更接近于 1, 同时理论吸附容量  $q_m$  与实验值也较为接近, 因此 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附过程更适合 Langmuir 模型, 说明该吸附过程为单分子层吸附. 同时 Langmuir 模型通常用来描述化学吸附, 这与动力学实验的结论一致. 由表 3 进一步得知 Langmuir 模型中的吸附常数  $K_L$  随温度的升高而增大, 表明 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附能力在较高温度下得到增强, 这与温度对材料吸附  $\text{Pb}^{2+}$  性能影响实验所得结果一致.

于吸附剂对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附, 与实验结果相一致.  $\Delta S^\theta$  为正值, 说明  $\text{Pb}^{2+}$  吸附在 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 固液界面上的有序度是降低的, 这与文献 [34] 报道的结果一致.

图 8 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附的热力学分析Fig. 8 Thermodynamic analysis of adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  by ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES表 4 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附热力学参数Table 4 Adsorption thermodynamic parameters of ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES for  $\text{Pb}^{2+}$ 

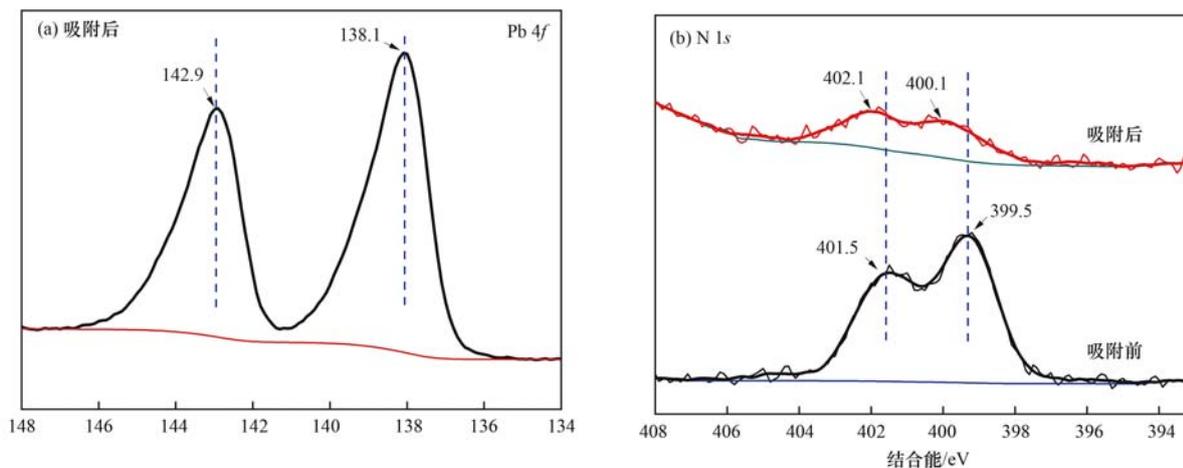
参数	$\Delta H^\theta$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta$ / $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			$R^2$
			293 K	298 K	303 K	
数值	71.487	256.271	-3.640	-5.176	-6.258	0.984

### 3.4 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附机制

为了揭示 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 与  $\text{Pb}^{2+}$  之间的作用行为, 对 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 材料吸附  $\text{Pb}^{2+}$  前后进行了 XPS 分析, 结果如图 9 所示. 由 Pb 4f 高分辨光谱可知, Pb 4f<sub>7/2</sub> 和 Pb 4f<sub>5/2</sub> 特征双峰分别出现在 138.1 eV 和 142.9 eV 处 [图 9(a)], 表明  $\text{Pb}^{2+}$  已经吸附在了 ATP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -APTES 上. 图 9(b) 显示出了

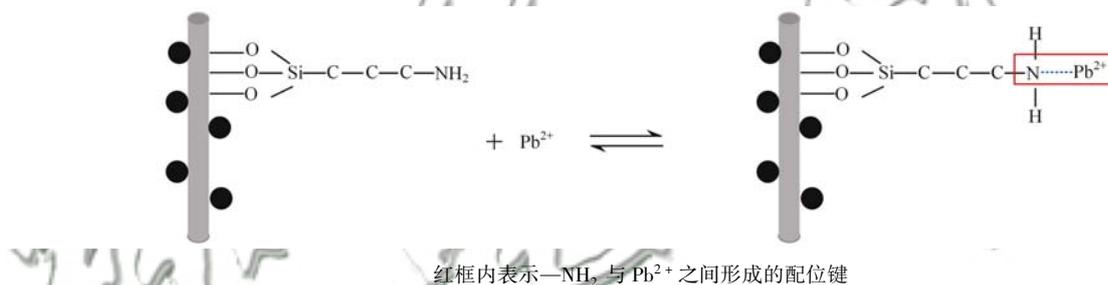
N 1s 高分辨谱图, 可以看出吸附前 N 元素的特征信号峰在 399.5 eV 和 401.5 eV 处出现两个峰, 分别归属于  $-\text{NH}_2$  和质子化的  $-\text{NH}_3^+$  [35]. 吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后, 两个峰的位置均向高结合能位置移动了 0.6 eV, 这反映了  $\text{Pb}^{2+}$  与  $-\text{NH}_2$  发生了配位作用, N 原子上孤电子对向 Pb 原子偏移所致.

综合吸附动力学、热力学、吸附等温线和 XPS

图 9 ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 吸附  $Pb^{2+}$  前后 XPS 分析Fig. 9 XPS analysis of ATP- $Fe_3O_4$ -APTES materials before and after adsorption of  $Pb^{2+}$ 

分析结果,提出了 ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 对  $Pb^{2+}$  的吸附机制,如图 10 所示. APTES 对材料表面进行改性使所制备的复合吸附材料表面形成大量的  $-NH_2$  官能团, $-NH_2$  与  $Pb^{2+}$  之间能够形成配位键而增强 ATP-

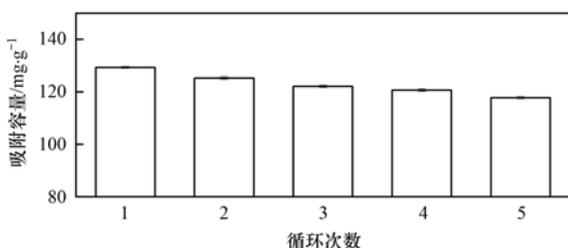
$Fe_3O_4$ -APTES 对  $Pb^{2+}$  的吸附. 当材料表面吸附满一层  $Pb^{2+}$  后,表面吸附活性位点达到饱和,很难再继续对  $Pb^{2+}$  进行有效吸附,因此 ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 对  $Pb^{2+}$  的吸附是一个自发的单分子层化学吸附.

红框内表示  $-NH_2$  与  $Pb^{2+}$  之间形成的配位键图 10 ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 对  $Pb^{2+}$  的吸附机制Fig. 10 Adsorption mechanism of ATP- $Fe_3O_4$ -APTES for  $Pb^{2+}$ 

### 3.5 材料的再生性能

吸附剂的再生性能是吸附剂应用性能的一项重要指标. 为了研究 ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 的循环使用性,将吸附  $Pb^{2+}$  的 ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 置于 50 mL 浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $HNO_3$  溶液中进行解吸. 室温搅拌 3 h 后,利用磁铁对材料进行收集,用大量超纯水冲洗并干燥后进行再吸附实验.

ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 的循环使用性能结果如图 11 所示. 可以看出,ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 重复使用 5 次

图 11 ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 吸附剂的再生性能Fig. 11 Reusability of the ATP- $Fe_3O_4$ -APTES adsorbent

后,其对  $Pb^{2+}$  的吸附容量略微下降,但吸附容量依然可达  $117.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 这说明 ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 具有良好的循环使用性能.

## 4 结论

通过利用  $Fe_3O_4$  纳米粒子和 APTES 对凹凸棒土进行表面改性显著提高了材料对重金属  $Pb^{2+}$  的吸附性能. 本研究发现,溶液 pH 值升高、 $Pb^{2+}$  浓度增大、温度升高和吸附时间增加都使所制备的吸附材料 ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 对  $Pb^{2+}$  的吸附容量和去除率增大,在最佳吸附条件下吸附容量可达  $129.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温式,表明材料对  $Pb^{2+}$  的吸附是单分子层化学吸附,吸附驱动力主要来自吸附材料表面  $-NH_2$  与  $Pb^{2+}$  之间的配位作用. 吸附热力学分析进一步表明吸附过程是一个自发的吸热过程. 此外,ATP- $Fe_3O_4$ -APTES 吸附材料具有良好的可再生循环利用性. 这些结果表明,所制备功能化磁性凹凸棒吸

附材料对重金属离子具有优良的吸附性能,在重金属离子废水处理中具有潜在的应用价值。

#### 参考文献:

- [1] Wang C Y, Zeng W J, Jiang T T, *et al.* Incorporating attapulgite nanorods into graphene oxide nanofiltration membranes for efficient dyes wastewater treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, **214**: 21-30.
- [2] Manoj V R. Green chemistry for dyes removal from wastewater: research trends and applications [J]. *International Journal of Environmental Studies*, 2016, **73**(6): 1044-1045.
- [3] Abdolali A, Ngo H H, Guo W S, *et al.* A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **542**: 603-611.
- [4] Thakkar M, Wu Z Q, Wei L P, *et al.* Water defluoridation using a nanostructured diatom-ZrO<sub>2</sub> composite synthesized from algal Biomass[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **450**: 239-245.
- [5] Zhou S Y, Xue A L, Zhao Y J, *et al.* Competitive adsorption of Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions on polyacrylamide/attapulgite[J]. *Desalination*, 2011, **270**(1-3): 269-274.
- [6] Atar N, Olgun A, Wang S B. Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions; Batch and fixed-bed system studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **192**: 1-7.
- [7] Egashira R, Tanabe S, Habaki H. Removal of heavy metals from model mine wastewater by adsorption using mongolian natural zeolites[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2013, **46**(1): 50-55.
- [8] Saad A H A, Azzam A M, El-Wakeel S T, *et al.* Removal of toxic metal ions from wastewater using ZnO@Chitosan core-shell nanocomposite [J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2018, **9**: 67-75.
- [9] Koushkbaghi S, Jafari P, Rabiei J, *et al.* Fabrication of PET/PAN/GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofibrous membrane for the removal of Pb(II) and Cr(VI) ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **301**: 42-50.
- [10] Heidmann I, Calmano W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(3): 934-941.
- [11] Wang F T, Pan Y F, Cai P X, *et al.* Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **241**: 482-490.
- [12] Jin X C, Xiang Z Y, Liu Q G, *et al.* Polyethyleneimine-bacterial cellulose bioadsorbent for effective removal of copper and lead ions from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **244**: 844-849.
- [13] Yakout A A, El-Sokkary R H, Shreadah M A, *et al.* Cross-linked graphene oxide sheets via modified extracted cellulose with high metal adsorption[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, **172**: 20-27.
- [14] 周守勇, 薛爱莲, 张艳, 等. 聚丙烯酸改性凹凸土对 Pb<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 的选择性吸附[J]. *化工学报*, 2015, **66**(2): 618-625.
- Zhou S Y, Xue A L, Zhang Y, *et al.* Selective adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> by polyacrylic acid/attapulgite composite adsorbents[J]. *CIESC Journal*, 2015, **66**(2): 618-625.
- [15] 孙志勇, 王智懿, 张娇, 等. 聚乙烯亚胺改性磁性膨润土对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附性能[J]. *精细化工*, 2021, **38**(1): 169-175, 191.
- Sun Z Y, Wang Z Y, Zhang J, *et al.* Adsorption properties of polyethyleneimine modified magnetic bentonite for Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> [J]. *Fine Chemicals*, 2021, **38**(1): 169-175, 191.
- [16] Deng Y H, Gao Z Q, Liu B Z, *et al.* Selective removal of lead from aqueous solutions by ethylenediamine-modified attapulgite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **223**: 91-98.
- [17] 王申宛, 钟爽, 郑丽丽, 等. 共热解法制备方解石/生物炭复合材料及其吸附 Pb(II) 性能和机制的研究[J]. *复合材料学报*, 2021, **38**(12): 4303-4315.
- Wang S W, Zhong S, Zheng L L, *et al.* The preparation of calcite/biochar composite by co-pyrolysis and its adsorption properties and mechanism for Pb(II) [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, **38**(12): 4303-4315.
- [18] 邓天天, 李晗晟, 徐赵高龙, 等. 载镧改性凹凸棒土对水中 As(III) 的吸附特性[J]. *水资源保护*, 2020, **36**(5): 104-112.
- Deng T T, Li H S, Xu Z G L, *et al.* Adsorption properties of lanthanum modified attapulgite on As(III) in water[J]. *Water Resources Protection*, 2020, **36**(5): 104-112.
- [19] 王虹, 朱亮亮, 袁伶俐. 改性凹凸棒土负载纳米零价铁的制备及降解亚甲基蓝的研究[J]. *四川化工*, 2020, **23**(1): 6-10.
- Wang H, Zhu L L, Yuan L W. Preparation of modified attapulgite-loaded nano-zero-valent iron and study on degradation of methylene blue[J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2020, **23**(1): 6-10.
- [20] 汪逸云, 尹洪斌, 孔明, 等. 镧铝改性凹凸棒粘土对富营养化湖泊有机磷控制效果[J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(9): 3801-3809.
- Wang Y Y, Yin H B, Kong M, *et al.* Effects of lanthanum/aluminum modified attapulgite clay on organic phosphorus control in eutrophic lakes[J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(9): 3801-3809.
- [21] Wang W J, Chen H, Wang A Q. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, **55**(2): 157-164.
- [22] 陈浩, 赵杰. 凹凸棒与酸化凹凸棒对 Pb(II) 和 Zn(II) 的选择吸附性差异[J]. *材料工程*, 2008, (10): 154-157.
- Chen H, Zhao J. The difference of selective adsorption between palygorskite and acid-activated palygorskite for Pb(II) and Zn(II)[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2008, (10): 154-157.
- [23] 王家宏, 陈瑶, 孙彤彤. 改性凹凸棒土吸附剂的制备及对水中 Cr(VI) 的吸附机理[J]. *材料导报*, 2020, **34**(11): 11003-11008.
- Wang J H, Chen Y, Sun T T. Preparation of modified attapulgite adsorbent and its adsorption mechanism for aqueous Cr(VI) [J]. *Materials Reports*, 2020, **34**(11): 11003-11008.
- [24] Xu H Y, Jia W H, Ren S L, *et al.* Novel and recyclable demulsifier of expanded perlite grafted by magnetic nanoparticles for oil separation from emulsified oil wastewaters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **337**: 10-18.
- [25] Hong R Y, Pan T T, Han Y P, *et al.* Magnetic field synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles used as a precursor of ferrofluids [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **310**(1): 37-47.
- [26] Huang J H, Liu Y F, Jin Q Z, *et al.* Adsorption studies of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-

- surfactant-modified attapulgite clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **143**(1-2): 541-548.
- [27] 邵燕芳, 石春杰, 李光辉, 等. 季铵盐改性磁性凹凸棒的制备及其吸附性能研究[J]. *湖北工程学院学报*, 2019, **39**(6): 27-31.  
Tai Y F, Shi C J, Li G H, *et al.* Preparation of magnetic organic modified attapulgite and study of its adsorption on 1-naphthol [J]. *Journal of Hubei Engineering University*, 2019, **39**(6): 27-31.
- [28] Liu Y S, Liu P, Su Z X, *et al.* Attapulgite- $Fe_3O_4$  magnetic nanoparticles via co-precipitation technique[J]. *Applied Surface Science*, 2008, **255**(5): 2020-2025.
- [29] Song S, Liu Z, Zhang J, *et al.* Synthesis and adsorption properties of novel bacterial cellulose/graphene oxide/attapulgite materials for Cu and Pb ions in aqueous solutions[J]. *Materials*, 2020, **13**(17), doi: 10.3390/ma13173703.
- [30] 余守宽, 潘欢迎, 梁莉莉. 二氧化锰改性沸石对废水中  $Pb^{2+}$  的吸附性能及其影响因素研究[J]. *安全与环境工程*, 2021, **28**(2): 204-212.  
Yu S K, Pan H Y, Liang L L. Adsorption of  $Pb^{2+}$  in wastewater by manganese dioxide-modified zeolite and influencing factors [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2021, **28**(2): 204-212.
- [31] 杜玉成, 李生辉, 谷恒学, 等. 巯基/羧基修饰硅藻土及其对  $Pb(II)$ 、 $Cd(II)$  的吸附性能[J]. *无机化学学报*, 2021, **37**(1): 65-73.
- Du Y C, Li S H, Gu H X, *et al.* Mercapto/carboxyl modified diatomite: adsorption properties to  $Pb(II)$  and  $Cd(II)$ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, **37**(1): 65-73.
- [32] 周丽萍. 氨基改性高岭土对  $Pb(II)$  的吸附性能研究[J]. *广州化工*, 2020, **48**(14): 69-71, 74.  
Zhou L P. Study on adsorption performance of amino-modified kaolinite for  $Pb(II)$ [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020, **48**(14): 69-71, 74.
- [33] Xu L, Liu Y N, Wang J G, *et al.* Selective adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  on amino-modified attapulgite: kinetic, thermal dynamic and DFT studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **404**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124140.
- [34] 肖昱, 郭宇, 吴红梅, 等. 氨基功能化介孔硅吸附剂的制备及其对铬(III)的吸附行为[J]. *化工进展*, 2020, **39**(1): 257-266.  
Xiao Y, Guo Y, Wu H M, *et al.* Adsorption of chromium(III) ions with amino functionalized mesoporous silica adsorbent[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, **39**(1): 257-266.
- [35] Wang J H, Zhang D, Liu S C, *et al.* Enhanced removal of chromium(III) for aqueous solution by EDTA modified attapulgite: adsorption performance and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **720**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137391.



## CONTENTS

Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils of Major Cities in China .....	PENG Chi, HE Ya-lei, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i>	( 1 )
Environmental Behaviors of Plant Growth Regulators in Soil; A Review .....	CHEN Liang, HOU Jie, HU Xiao-lei, <i>et al.</i>	( 11 )
Preparation and Application of Magnetic Water Treatment Materials Based on Iron Sludge .....	ZENG Hui-ping, ZHAI Long-xue, LI Dong, <i>et al.</i>	( 26 )
Meta-analysis of the Impact of Different Ozone Metrics on Total Mortality in China .....	RUAN Fang-fang, LIU Ji-xin, CHEN Zhi-wei, <i>et al.</i>	( 37 )
Variation Characteristics and Potential Sources of the Mt. Haituo Aerosol Chemical Composition in Different Pollution Processes During Winter in Beijing, China .....	ZHAO De-long, WANG Fei, LIU Dan-tong, <i>et al.</i>	( 46 )
Real-time Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> and Potential Geographic Origins of Each Source During Winter in Wuhan .....	JIANG Shu-ning, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i>	( 61 )
Spatiotemporal Distribution and Seasonal Characteristics of Regional Transport of PM <sub>2.5</sub> in Yuncheng City .....	WANG Yun-tao, ZHANG Qiang, WEN Xiao-yu, <i>et al.</i>	( 74 )
Three-dimensional Structure Variation of PM <sub>2.5</sub> During Cold Front Advance in Eastern China .....	MOU Nan-nan, ZHU Bin, LU Wen	( 85 )
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area .....	LI Yan-xi, XIE Dan-ping, LI Yu-qing, <i>et al.</i>	( 93 )
Atmospheric VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Large-scale Integrated Industrial Area and Surrounding Areas in Southwest China .....	LI Ling, ZHANG Dan, HU Wei, <i>et al.</i>	( 102 )
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Lhasa .....	YU Jia-yan, HAN Yan, CHEN Mu-lan, <i>et al.</i>	( 113 )
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Volume Fraction During Hangzhou COVID-19 Period .....	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i>	( 123 )
Role of Atmospheric VOCs in Ozone Formation in Summer in Shanghai Suburb .....	FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, <i>et al.</i>	( 132 )
Characteristics of VOCs and Formation Potentials of O <sub>3</sub> and SOA in Autumn and Winter in Tongchuan, China .....	YI Xiao-xiao, LI Jiang-hao, LI Guang-hua, <i>et al.</i>	( 140 )
Emission Characteristics and Emission Factors of Volatile Organic Compounds from E-waste Dismantling and Recycling Processes .....	XIE Dan-ping, HUANG Zhong-hui, LIU Wang, <i>et al.</i>	( 150 )
Nonlinear Response Relationship Between Ozone and Precursor Emissions in the Pearl River Delta Region Under Different Transmission Channels .....	WU Yong-kang, CHEN Wei-hua, YAN Feng-hua, <i>et al.</i>	( 160 )
Characteristics of Ozone Pollution and Influencing Factors in Urban and Suburban Areas in Zibo .....	WANG Yu-yan, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i>	( 170 )
Pollution Characteristics and Health Risk of Heavy Metals in Fugitive Dust Around Zhaotong City .....	PANG Xiao-chen, HAN Xin-yu, SHI Jian-wu, <i>et al.</i>	( 180 )
Characteristics of Microplastic Present in Urban Road Dust .....	FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, <i>et al.</i>	( 189 )
Stable Isotopes of Precipitation in the Eastern Tarim River Basin and Water Vapor Sources .....	SONG Yang, WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, <i>et al.</i>	( 199 )
Characteristics and Risk Assessment of Antibiotic Contamination in Chishui River Basin, Guizhou Province, China .....	WU Tian-yu, LI Jiang, YANG Ai-jiang, <i>et al.</i>	( 210 )
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water and Groundwater in Wuding River Basin .....	LI Shu-jian, HAN Xiao, WANG Wen-hui, <i>et al.</i>	( 220 )
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of the Fuhe River Influenced Area, Baiyangdian Lake .....	CHEN Xing-hong, LI Li-qing, ZHANG Mei-yi, <i>et al.</i>	( 230 )
Occurrence Characteristics of Microplastics in Mangrove Sediments in the Jiulong River Estuary and the Association with Heavy Metals .....	LIU Chang-jun, LUO Zhuan-xi, YAN Yu, <i>et al.</i>	( 239 )
Quantitative Analysis of the Correlation Between Macroenthos Community and Water Environmental Factors and Aquatic Ecosystem Health Assessment in the North Canal River Basin of Beijing .....	HU Xiao-hong, ZUO De-peng, LIU Bo, <i>et al.</i>	( 247 )
Analysis on the Spatial Variability Mechanism of the Characteristic Water Quality Factors of Urban River Channel Reclaimed Water .....	LIU Quan-zhong, PENG Ke, SU Zhen-hua, <i>et al.</i>	( 256 )
DOM Characteristics Analysis of Surface Sediment-overlying Water in Suzhou Landscape River Course .....	LI Chao-nan, HE Jie, ZHU Xue-hui, <i>et al.</i>	( 267 )
Distribution of Typical Pollutants from Rainwater Sewer Sediments in Suzhou City .....	YE Rong, SHENG Ming-jun, JIANG Yong-bo, <i>et al.</i>	( 277 )
Persistent Inhibition of Ammonium Released from Contaminated Sediments Through a Modified Zeolite and Biofilm System Enhanced by Signaling Molecules .....	XU Jin-lan, XU Yang, LI Xiu-min, <i>et al.</i>	( 285 )
Effects of the Three Gorges Reservoir Operation on Vertical Distribution of Chlorophyll a and Environmental Factors in Tributaries .....	TIAN Pan, LI Ya-li, LI Ying-jie, <i>et al.</i>	( 295 )
Characteristic Analysis of <i>nirS</i> Denitrifying Bacterial Community in Lijiahe Reservoir During Stratification .....	LIANG Wei-guang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i>	( 306 )
Spatial and Temporal Distribution of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Sediments of Gangan Reservoir .....	ZHANG Zi-wei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i>	( 314 )
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements for Groundwater in the Ningxia Region of China .....	WANG Xiao-dong, TIAN Wei, ZHANG Xue-yan	( 329 )
Geochemical Characteristics and Driving Factors of High-Iodine Groundwater in Rapidly Urbanized Delta Areas: A Case Study of the Pearl River Delta .....	LU Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	( 339 )
Multimedia Distribution Characteristics and Risk Assessment of 22 PPCPs in the Water Environment of Qingpu District, Yangtze River Delta Demonstration Area .....	ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, SHEN Jia-hao, <i>et al.</i>	( 349 )
Distribution Characteristics and Risk Assessment of 209 Polychlorinated Biphenyls in Dongting Lake and the Inflow Rivers .....	HUANG Zhi-feng, ZHENG Bing-hui, YIN Da-qiang, <i>et al.</i>	( 363 )
Estimation of Nitrous Oxide Emission from River System Based on Water Discharge and Dissolved Nitrous Oxide Concentration .....	LI Bing-qing, HU Min-peng, WANG Ming-feng, <i>et al.</i>	( 369 )
Comparison Between Tributary and Main Stream and Preliminary Influence Mechanism of CO <sub>2</sub> Flux Across Water-air Interface in Wanzhou in the Three Gorges Reservoir Area .....	QIN Yu, OUYANG Chang-yue, WANG Yu-xiao, <i>et al.</i>	( 377 )
Preparation of Functional Attapulgite Composite and Its Adsorption Behaviors for Congo Red .....	LIAO Xiao-feng, ZHONG Jing-ping, CHEN Yun-nen, <i>et al.</i>	( 387 )
Adsorption Characteristics and Long-term Effectiveness Evaluation of Iron-nitrogen Co-doped Biochar for Secondary Water-Soluble Organic Matter .....	WU Chen-xi, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	( 398 )
Nitritation Performance of Zeolite Moving Bed Biofilm Reactor for Ammonium Wastewater Treatment .....	DENG Cui-lan, GUO Lu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i>	( 409 )
Effect of Temperature on ANAMMOX Process in Sequencing Batch Biofilm Reactors; Nitrogen Removal Performance and Bacterial Community .....	WU Shan, WANG Shu-ya, WANG Fen, <i>et al.</i>	( 416 )
Effects of Carriers on ANAMMOX Sludge Activity Recovery and Microbial Flora Characteristics .....	LUO Jing-wen, YANG Jin-jin, LI Shao-kang, <i>et al.</i>	( 424 )
Spatial Distribution and Source Analysis of Soil Heavy Metals in a Small Watershed in the Mountainous Area of Southern Ningxia Based on PMF Model .....	XIA Zi-shu, BAI Yi-ru, WANG You-qi, <i>et al.</i>	( 432 )
Heavy Metal Concentration Characteristics and Health Risks of Farmland Soils in Typical Pyrite Mining Area of the Central Zhejiang Province, China .....	CHENG Xiao-meng, SUN Bin-bin, WU Chao, <i>et al.</i>	( 442 )
Risk Zoning of Heavy Metals in a Peri-urban Area in the Black Soil Farmland Based on Agricultural Products .....	WU Song-ze, WANG Dong-yan, LI Wen-bo, <i>et al.</i>	( 454 )
Main Control Factors of Cadmium Content in Rice in Carbonate Rock Region of Guangxi Based on the DGT Technique .....	SONG Bo, XIAO Nai-chuan, MA Li-jun, <i>et al.</i>	( 463 )
Inhibitory Effects of Soil Amendment Coupled with Water Management on the Accumulation of Cd and Pb in Double-Cropping Rice .....	LI Lin-feng, WANG Yan-hong, LI Yi-chun, <i>et al.</i>	( 472 )
Characteristics and Health Risk Assessment of Cadmium, Lead, and Arsenic Accumulation in Leafy Vegetables Planted in a Greenhouse .....	DONG Jun-wen, GAO Pei-pei, SUN Hong-xin, <i>et al.</i>	( 481 )
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls in E-waste Disposal Residue-Soil-Vegetable .....	ZHANG Ya-ping, LU Zhan-lu, WANG Xian-jiang, <i>et al.</i>	( 490 )
Soil-crop Distribution and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides on Typical Agricultural Land in Southern Leizhou Peninsula .....	LIANG Xiao-hui, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i>	( 500 )
Effects of Heavy Metal Content on Fungal Community Structure in Urban Soil .....	GUO Da-lu, ZHANG Jian, SHEN Si, <i>et al.</i>	( 510 )
Effects of Long-term Fertilization on Soil Nutrient Characteristics and Microbial Resource Restrictions in a Terrace on the Loess Plateau .....	WU Chun-xiao, GAO Xiao-feng, YAN Ben-shuai, <i>et al.</i>	( 521 )
Microbial Composition and Diversity in Soil of <i>Torreya grandis</i> cv. <i>Merrillii</i> Relative to Different Cultivation Years After Land Use Conversion .....	JIANG Ni-wen, LIANG Chen-fei, ZHANG Yong, <i>et al.</i>	( 530 )
Effect of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizer and Organic Fertilizer on Soil Phosphatase Activity and Microbial Community .....	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i>	( 540 )
Extracellular Enzyme Stoichiometry and Microbial Metabolism Limitation During Vegetation Restoration Process in the Middle of the Qinling Mountains, China .....	XUE Yue, KANG Hai-bin, YANG Hang, <i>et al.</i>	( 550 )
Effects of Biodegradable Film Raw Material Particles on Soil Properties, Wheat Growth, and Nutrient Absorption and Transportation .....	MIN Wen-hao, WANG Chun-li, WANG Li-wei, <i>et al.</i>	( 560 )
Effects of Stalk Incorporation on Soil Carbon Sequestration, Nitrous Oxide Emissions, and Global Warming Potential of a Winter Wheat-Summer Maize Field in Guanzhong Plain .....	WAN Xiao-nan, ZHAO Ke-yue, WU Xiong-wei, <i>et al.</i>	( 569 )