

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.4
第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态 于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚(1521)

西安市 PM_{2.5} 中碳质气溶胶污染特征 牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣(1529)

太原市冬季 PM_{2.5} 化学组分特征与来源解析 刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰(1537)

郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析 闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚(1545)

珠海市郊区大气 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价 杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余(1553)

一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响 金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉(1562)

基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟 高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰(1575)

京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析 孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊(1585)

2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算 赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀(1594)

基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性 齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰(1604)

四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势 周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲(1613)

餐饮源挥发性有机物组成及排放特征 高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣(1627)

广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O₃ 分析 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰(1634)

北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化 胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超(1645)

南昌市扬尘 PM_{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价 于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任(1656)

道路扬尘排放因子建立方法与应用 樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰(1664)

现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析 马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌(1670)

雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性 杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新(1680)

霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估 赵秀娟, 李梓铭, 徐敬(1688)

支持向量机回归在臭氧预报中的应用 苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫(1697)

基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析 郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高(1705)

岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应:以重庆龙凤槽谷地下河系统为例 段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠(1715)

胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险 刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民(1726)

湛江湾沉积物中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)有机氯农药的分布特征与风险评估 彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中(1734)

生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析:以盐龙湖春季为例 马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳(1742)

溶解性有机物(DOM)与区域土地利用的关系:基于三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC) 李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪(1751)

汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析 谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安(1760)

基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律 郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生(1770)

澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征 程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘富雷, 马骏(1779)

福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征 何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳(1788)

尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险 王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华(1797)

绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价 李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲(1803)

超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味 孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓(1811)

金属有机框架 MIL-53(Fe)可见光催化还原水中 U(VI) 闫增元, 刁海玲, 袁立永(1819)

覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异 龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞(1826)

气氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能 许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政(1834)

改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果 陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 刘彦廷, 王洪涛, 陆文静, 金军, 刘颖(1842)

纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生 李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕(1849)

赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制 黄绍福, 叶捷, 周顺桂(1857)

微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性 马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟(1865)

生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试 李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰(1871)

生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响 李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚(1878)

硫磺/硫酸铁自养反硝化系统脱氮性能 周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启(1885)

异养硝化细菌 *Pseudomonas putida* YH 的脱氮特性及降解动力学 汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 郇丹(1892)

污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响 韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良(1900)

盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落 王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳(1906)

内源磷 PHA 的贮存对混合菌群耐低温特性的影响 杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand(1914)

中国市政污泥中磷的含量与形态分布 王超, 刘清伟, 职音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔(1922)

广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价 王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪(1931)

长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮(N₂O)浓度特征及影响因素 田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波(1939)

内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH₄ 吸收规律 杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋(1950)

水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应 王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹(1957)

土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响 徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣(1965)

黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素 覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥(1973)

农用地土壤抗生素组成特征与积累规律 孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青(1981)

生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与发展 王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏(1990)

《环境科学》征订启事(1612) 《环境科学》征稿简则(1787) 信息(1663, 1796, 1833)

纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生

李玉娇, 杨志敏*, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕

(西南大学资源环境学院, 农村清洁工程重庆市工程研究中心, 重庆 400716)

摘要: 以 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、铁盐与亚铁盐为原料, 采用共沉淀法制备成纳米磁性材料 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ (NMCDP), 研究其对 Cd^{2+} 的吸附、回收与再生效果. 透射电镜 (TEM)、红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD) 显示, NMCDP 粒径约 60 nm, 稳定性良好, 饱和磁化强度为 $30.9 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. 吸附动力学表明, NMCDP 对 Cd^{2+} 的吸附 1 h 之内即可达到平衡, 符合准二级动力学模型. 吸附热力学表明, NMCDP 对 Cd^{2+} 的吸附符合 Langmuir 与 Freundlich 等温吸附模型, 最大吸附量为 $142.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 在 pH 值由 2 增加到 3 时, 吸附量随溶液初始 pH 值的升高而增加, 当 pH 值大于 3 后, 逐渐保持稳定; 溶液中共存离子 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 对材料吸附 Cd^{2+} 均有一定的影响, 影响程度 $\text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. 采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 与 EDTA- Na_2 均可解吸出部分吸附的 Cd^{2+} , 以 EDTA- Na_2 解吸率较高, 达到 68%, 从而实现 NMCDP 的再生.

关键词: 磁性; 磷酸二氢钙; 纳米; Cd^{2+} ; 吸附

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1849-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201808020

Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles

LI Yu-jiao, YANG Zhi-min*, CHEN Yu-cheng, HUANG Lei, TANG Hai-yan

(Chongqing Engineering Research Center of Rural Cleaning, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: In order to improve the adsorption-separation of Cd^{2+} in water treatment, magnetic Fe_3O_4 coated $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ nanoparticles (NMCDP) were developed by coprecipitation. The properties of these nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and magnetization curves. Experiments were carried out to investigate the effect of adsorption, reclaiming, and regeneration. The results showed that NMCDP was a stable material with a particle size of 60 nm and a saturation magnetization of $30.9 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption rate of Cd^{2+} by NMCDP was fast, and adsorption equilibrium could be achieved within 1 hour. The kinetic data were well fitted by a pseudo-second-order model, and the isotherm adsorption data agreed with the Langmuir and Freundlich model, with a maximum adsorption capacity of $142.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption capacity of Cd^{2+} was affected by the pH and increased when the pH was increased from 2 to 3, while with continued increase of the pH of the solution, the adsorption capacity gradually became stable. The coexisting ions in the solution had an effect on the adsorption of Cd^{2+} , especially the divalent cation Cu^{2+} . The NMCDP could be regenerated by using $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl and EDTA- Na_2 , and the results indicated that it could be recycled with a desorption rate of 68% by EDTA- Na_2 solution.

Key words: magnetic; calcium dihydrogen phosphate; nanoparticles; Cd^{2+} ; adsorption

镉作为一种具有潜在风险的重金属环境污染物质, 随着工矿业、冶金、电镀、印染和制造业等的发展, 越来越多地进入到水土环境中^[1, 2]. 由于其在环境中难以去除, 对植物、动物及人体健康都会造成严重影响^[3]. 废水中去除重金属离子的传统方法包括化学沉淀、离子交换和吸附等^[4], 其中, 吸附法由于其操作简单、经济, 而被广泛应用.

磁性纳米粒子由于其比表面积巨大、易于分离的特点, 成为当前环境修复材料的热点. 磷酸盐是一种天然的环境友好型矿物材料, 能与铅、镉等多种重金属作用, 形成难溶盐类, 在环境修复方面应用广泛^[5, 6]. 利用磷酸盐对重金属的易沉淀性、磁性粒子的易分离性和纳米粒子的高吸附性, 制备复合纳米磁性磷酸盐材料, 对环境重金属进行磁性吸附去除是本文设计的出发点. 同时磷酸盐还可以保

护磁铁矿纳米颗粒, 使其免受空气氧化.

因此, 本文以磷酸盐、铁盐、亚铁盐等为主要原料, 采用共沉淀法^[7]合成 Fe_3O_4 负载磷酸盐的纳米磁性磷酸二氢钙 (NMCDP), 研究 NMCDP 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附、去除机制及回收、再生效果, 以期磁性复合材料修复环境中镉提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

试剂 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、氨水等均为分析纯.

收稿日期: 2018-08-02; 修订日期: 2018-10-31

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFD0801004)

作者简介: 李玉娇 (1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: 1170742896@qq.com

* 通信作者, E-mail: bear@swu.edu.cn

1.2 NMCDP 材料合成及表征

采用共沉淀法合成 NMCDP. 将 1.020 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 50 mL 水中, 逐滴加入到含 2.770 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 100 mL 溶液中, 用磁力搅拌器搅拌均匀, 用氨水调节 pH 值到 8, 生成黑色沉淀物, 即为纳米 Fe_3O_4 颗粒; 将 2.380 g $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 超声分散在去离子水中, 水浴加热到 80℃, 缓慢滴加到刚生成的 Fe_3O_4 溶液中, 在 $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$, N_2 保护条件下继续搅拌 120 min, 磁分离沉淀物得到 NMCDP. 用乙醇和去离子水分别清洗至中性, 冷冻干燥, 研磨备用.

采用德国 BRUCKER D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪, 以 Co 靶 $\text{K}\alpha$ 射线源, 2θ 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速率 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 对磁性复合材料进行晶体微观结构的表征. 采用美国 Nicolet IS10 红外光谱仪以 KBr 压片, 对所得材料进行官能团测定. 采用日本 JEM-1200EX (120KV) 型透射电子显微镜获得材料形貌结构. 采用美国 Quantum Design 公司 Versalab 无液氮多功能振动样品磁强计系统记录材料的磁滞回线.

表 1 材料的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the materials

项目	粒径/nm	pH 值	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 : \text{Fe}_3\text{O}_4$	等电点	饱和磁化强度/ $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$
Fe_3O_4	5 ~ 25	7.03	94.5644	0:1	6.03	68.1
NMCDP	60	6.78	91.9497	1.39:1	3.16	30.9

溶液中几乎没有游离的纳米粒子, 表明磷酸盐与 Fe_3O_4 结合在一起, 不会产生简单的物理分离.

为考察吸附材料本身的稳定性, 选用去离子水、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$, 0.01 、 0.1 、 0.5 、 1 、 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 来研究材料的浸出特性. 在去离子水中, NMCDP 的 Fe 离子释放量几乎为 0, P 释放量为 $4.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而裸露的 Fe_3O_4 在去离子水中的 Fe 离子释放量为 $0.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 远远大于 NMCDP 中 Fe 的释放量, 表明磷酸盐的结合可以提高材料的稳定性, 降低纳米材料向环境的释放风险.

表 2 可以看出, 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 与去离子水中, Fe 离子的释放量均几乎为零, 当 HCl 浓度由 0.1 增加到 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Fe 离子的释放量迅速增加, 在 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中, 材料完全溶解, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液与 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 中, 材料 Fe 离子释放量仍然较小; 而 P 的释放量在去离子水、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液中释放量较小, 在 0.01 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 中释放量相当, 均在 32% 左右, 继续增加 HCl 浓度, 则磷酸盐

1.3 NMCDP 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附、分离与再生

吸附: 将 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液分别稀释至设计初始浓度, 取 50 mL 转入三角瓶, 分别投加 0.100 g NMCDP, 在 25°C $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡一定时间后, 磁分离固体颗粒, 用原子吸收分光光度计测定上清液中 Cd^{2+} 的浓度, 计算材料吸附 Cd^{2+} 的量.

分离与再生: 取 50 mL 浓度为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液 (pH 为 6.14), 以 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的投加量, 按照上述方法完成吸附试验后, 分别用 50 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 与 $\text{EDTA-Na}_2^{[8]}$ 解吸 3 h, 磁分离固体颗粒, 测定上清液中 Cd^{2+} 的浓度, 计算其解吸率, 并观察材料的可再生性.

2 结果与讨论

2.1 NMCDP 基本性质

前期试验发现, 1 g Fe_3O_4 最多可以负载 1.39 g 的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 此时磷酸盐与 Fe_3O_4 的投加比例为 2:1, 因此, 后续试验采用该配比. 所制得材料的基本理化性质如表 1, 通过振荡后磁分离发现,

完全溶解. 说明盐溶液与碱性条件对材料稳定性没有太大的影响, 而酸性条件则会导致磷酸盐从 Fe_3O_4 表面脱离.

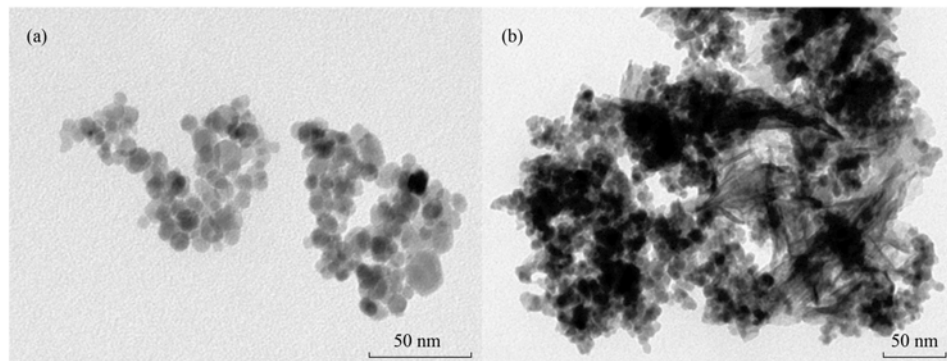
表 2 不同浸出液中 Fe 和 P 的释放/%

Table 2 Release of Fe and P in different leaching solutions/%

浸出液类型	Fe 释放率	P 释放率
去离子水	—	3.11
$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$	0.16	0.17
$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$	—	32.37
$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$	17.85	32.99
$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$	90.45	100
$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$	96.03	97.11
$5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$	100	100
$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$	1.36	15.43

2.2 NMCDP 结构变化

图 1 为 Fe_3O_4 、NMCDP 的 TEM 照片. 图 1(a) 表示 50 nm 尺度下裸露的 Fe_3O_4 的形貌图, 从中可以看出 Fe_3O_4 呈球形, 粒径在 $5 \sim 25 \text{ nm}$, 分布比较均匀. 图 1(b) 表示 50 nm 尺度下 NMCDP 的形貌图, 可以看出, 在 Fe_3O_4 中加入 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 之后, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 呈层状分布在 Fe_3O_4 颗粒之间, 长度在 60 nm 左右, 磷酸盐的加入没有改变 Fe_3O_4 原有的

(a) Fe_3O_4 ; (b) NMCDP图 1 Fe_3O_4 和 NMCDP 的 TEM 图Fig. 1 TEM images of Fe_3O_4 and NMCDP

大小与形貌.

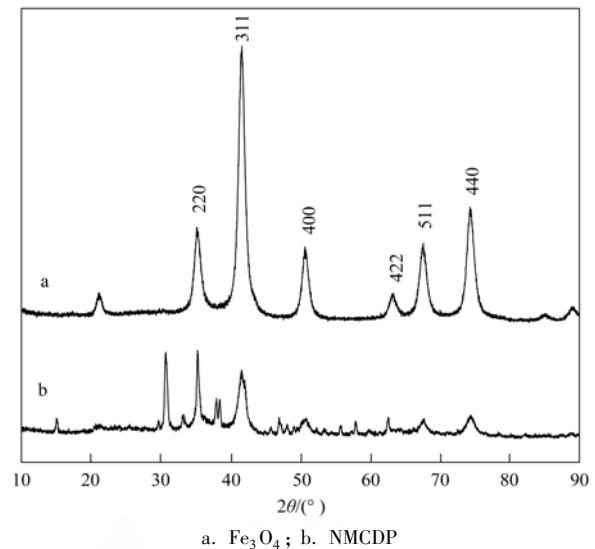
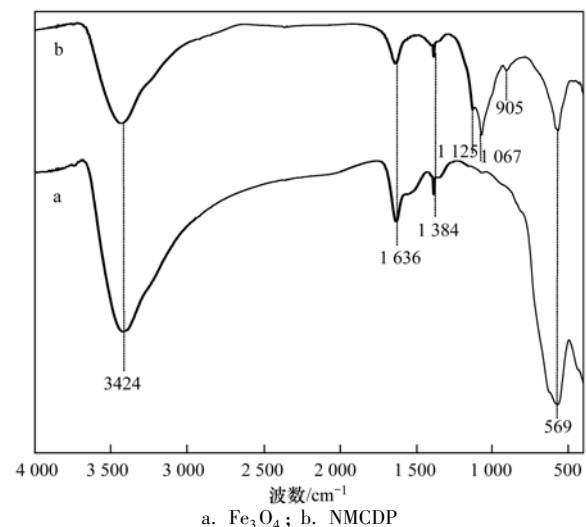
图 2 表示裸露的 Fe_3O_4 、NMCDP 复合材料的 XRD 图, 从中可以辨别出 Fe_3O_4 的 6 个特征峰分别位于 2θ 为 35.1° 、 41.4° 、 50.5° 、 63.0° 、 67.4° 、 74.3° , 分别对应 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面, 在裸露的 Fe_3O_4 与 NMCDP 复合材料中均可分辨出来, 与 JCPDS 数据库标准卡片 88-0315 相一致, 为标准的反尖晶石晶型. 图 2(b) 中除 Fe_3O_4 的特征峰之外, 可以明显观察到 CaHPO_4 特征衍射峰, 与 JCPDS 数据库标准卡片 70-1425 相一致, 说明在复合材料合成的过程中, 发生了如下反应:



生成 CaHPO_4 , 与裸露的 Fe_3O_4 相比, NMCDP 的特征峰强度明显降低. 除了这两种物质的峰外, 没有其他峰出现, 说明合成 NMCDP 的过程中, CaHPO_4 覆盖在 Fe_3O_4 表面, 但没有其他新物质的生成, 磷酸盐与 Fe_3O_4 的结合方式主要以静电作用和分子间引力为主.

图 3 表示裸露的 Fe_3O_4 、NMCDP 的红外光谱, 其中 569 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 Fe_3O_4 中 Fe—O 的震动, 3435 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处左右的吸收峰归因于复合材料的表面吸附水和 O—H 的伸缩、弯曲震动, 905 cm^{-1} 和 $1034 \sim 1125 \text{ cm}^{-1}$ 处代表了 PO_4^{3-} 、P—O 的震动. 对于裸露的 Fe_3O_4 来说, 未发现 $600 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰出现, 且复合材料中 Fe—O 振动峰明显减弱, 进一步说明复合材料中含有磷酸盐和 Fe_3O_4 . 对于复合材料, 由于磷酸盐的影响, Fe—O 处的峰较裸露的 Fe_3O_4 来说略微发生偏移.

图 4 给出了裸露的及磷酸盐复合的 Fe_3O_4 的磁化曲线, 两种材料在常温下没有表现出磁滞效应与矫顽力, 表明所制备的材料是超顺磁的, 饱和磁化

图 2 Fe_3O_4 和 NMCDP 的 XRD 图Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Fe_3O_4 and NMCDP图 3 Fe_3O_4 和 NMCDP 的红外光谱图Fig. 3 IR spectra of Fe_3O_4 and NMCDP

强度分别为 $68.1 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ (Fe_3O_4) 和 $30.9 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ (NMCDP), Fe_3O_4 负载 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的纳米材料的饱和磁化强度降低, 进一步说明了 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 已

成功负载在 Fe_3O_4 表面. 研究发现当饱和磁化强度达到 $16.3 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 通过常规磁选足以达到磁分离^[9]. 在溶液试验中, 通过外加磁场可实现材料与溶液完全分离, 分离时间 $< 30 \text{ s}$.

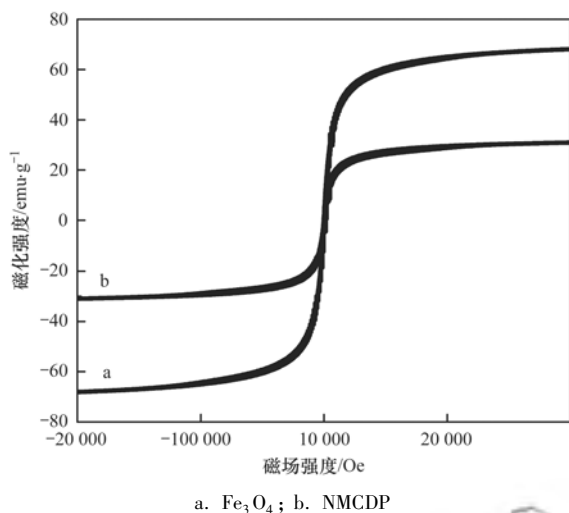


图 4 Fe_3O_4 和 NMCDP 磁滞回线

Fig. 4 Magnetization curves of Fe_3O_4 and NMCDP

2.3 NMCDP 吸附特征

2.3.1 材料的吸附动力学特征

设置溶液初始浓度 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 为 6.14), 取 50 mL, 材料投加量为 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间为 1、2、3、5、10、20、30、45、60、120、360、720 和 1440 min, 发现 NMCDP 的吸附量随着时间的增加而增加 (图 5), 后趋于平缓, 在 2 h 时内达到吸附平衡, Fe_3O_4 和 NMCDP 在 1 min 内的吸附量分别已达到平衡吸附量的 60%、84% 以上, 1 h 之内已经达到最大吸附量的 87%、94%, 这可能是因为两种材料比表面积较大, 表面可与 Cd^{2+} 结合的活性位点多, 因而, 在吸附开始时, 由于溶液中 Cd^{2+} 的浓度较大, Cd^{2+} 迅速与材料表面的活性位点结合. 到吸附后期, 由于材料表面活性位点逐渐被填满, 溶液中 Cd^{2+} 的浓度也在逐渐减少, 因此反应速率逐渐变慢, 直至达到吸附平衡^[10].

采用准一级动力学、准二级动力学模型对吸附数据拟合, 拟合结果如表 3 所示, 可以看出准二级动力学模型能更好地描述整个吸附过程, R^2 均在 0.99 以上. 计算得到的 h 较大, $t_{0.5}$ 较小, 说明吸附速度较快, 且理论平衡吸附量与实际平衡吸附量相差较小. 从 h 和 $t_{0.5}$ 的数值来看, NMCDP 对 Cd^{2+} 的初始吸附速率较快, 达到吸附平衡所需要的时间更短.

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg(Q_e) - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = t \times \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} \quad (3)$$

式中, Q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 为 t (min) 时刻的吸附量, Q_e

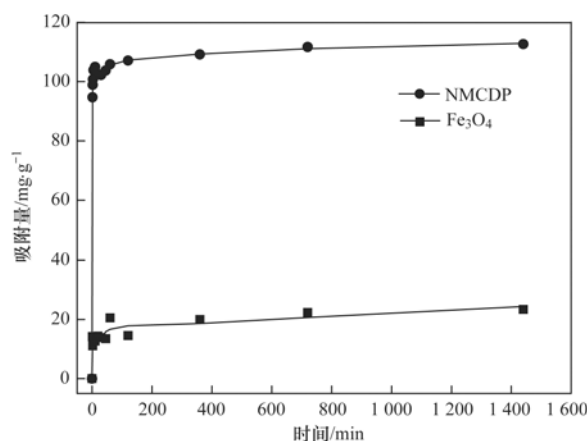


图 5 不同时间下材料对 Cd^{2+} 的吸附量

Fig. 5 Adsorption of Cd^{2+} by the nanoparticles at different times

($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 为平衡吸附量, k_1 (min^{-1}) 为准一级反应速率常数, k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$] 为准二级反应速率常数.

表 3 动力学模型拟合参数

Table 3 Kinetic model fitting parameters

拟合曲线	参数	Fe_3O_4	NMCDP
准一级动力学	$Q_{e, \text{exp}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	23.33	112.63
	$Q_{e, \text{cal}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	10.05	12.42
	k_1/min^{-1}	0.0015	0.0022
	R^2	0.9479	0.9547
准二级动力学 ¹⁾	$Q_{e, \text{cal}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	23.31	112.36
	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	0.0022	0.0031
	R^2	0.9966	0.9999
	$h/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	1.20	39.68
	$t_{0.5}/\text{min}$	19.50	2.83

1) 参考文献[11], h 表示初始时刻吸附速率, 计算公式为 $h = k \times Q_e^2$, $t_{0.5}$ 表示单位吸附量达到平衡时刻单位吸附量一半时所需的时间, 计算公式为 $t_{0.5} = \frac{1}{k \times Q_e}$

2.3.2 材料的等温吸附特征

设置溶液初始浓度为 0、10、20、40、60、80、100、200、400、600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 6.14, 取 50 mL, 以 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加量进行吸附试验, 发现在吸附时间为 24 h 内, 材料对 Cd^{2+} 的吸附量随溶液平衡浓度的增加而不断增加 (图 6), 材料的等温吸附过程用下式来拟合:

$$Q_e = \frac{k_1 Q_{\text{max}} c_e}{1 + k_1 c_e} \quad (4)$$

$$Q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

式中, Q_e 表示材料的平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_{max} 表示吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), c_e 为平衡态 Cd^{2+} 的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_1 为与吸附剂吸附体亲和力有关的 Langmuir 常数, k_f 表示 Freundlich 吸附常数.

NMCDP 的吸附数据均可用 Langmuir 与 Freundlich 模型拟合 (表 4). 根据 Langmuir 模型计

算得到的吸附容量为 $142.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 优于文献报道的大多数材料(表 5)。材料的吸附数据用 Freundlich 模型拟合得更好, R^2 为 0.992 4, 说明

NMCDP 对 Cd^{2+} 的吸附为多层吸附, 在高浓度时吸附量持续增加, 拟合参数 n 大于 1, 表明 NMCDP 对 Cd^{2+} 的吸附很容易进行^[11]。

表 4 NMCDP 和 Fe_3O_4 对 Cd^{2+} 的等温吸附模型拟合特征参数值

Table 4 Isotherm constants for Cd^{2+} adsorption on NMCDP and Fe_3O_4

项目	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_{\text{max}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1	R^2	k_f	n	R^2
Fe_3O_4	15.97	0.339 3	0.886 2	4.677 0	7.04	0.884 9
NMCDP	142.50	0.003 8	0.990 9	0.177 0	1.04	0.992 4

表 5 不同吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附效果

Table 5 Adsorption of Cd^{2+} by different adsorbents

编号	吸附剂	粒径	pH 值	单位吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	文献
1	DPL	1 cm	—	18.26	[12]
2	MNPs-L	180 ~ 230 nm	—	120.2	[13]
3	FMBA	(5.17 ± 0.06) nm	—	101.0	[14]
4	$\text{KBC}_{\text{mag}-0.05}$	5 ~ 8 μm	—	33.89	[15]
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{FePO}_4$	10 nm	7	13.51	[16]
6	PVAF-g-CACTS	—	7	47.65	[17]
7	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$	140 nm	6	50.4	[18]
8	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg-Al-CO}_3\text{-LDH}$	—	—	45.6	[19]
9	FeMnMg-LDH	—	—	59.99	[20]
10	HANP@AP	79 nm	—	250	[21]
11	FGCX	—	—	203	[22]
12	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-HO-S}$	—	6.0	51.52	[23]
13	PP biochars	—	(5.0 ± 0.05)	14.7	[24]
14	NMCDP	60 nm	6.78	142.50	本研究

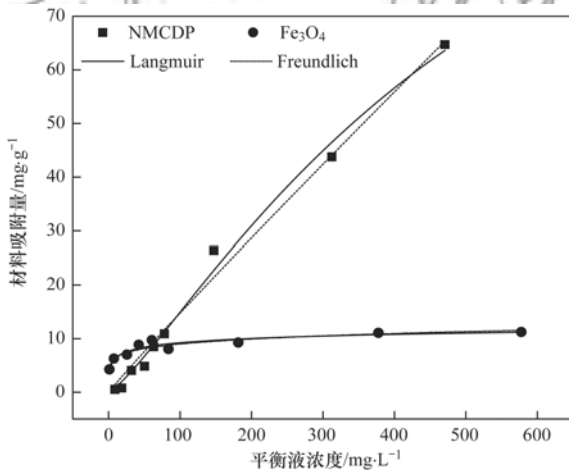


图 6 Fe_3O_4 与 NMCDP 对 Cd^{2+} 的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of Cd^{2+} by Fe_3O_4 and NMCDP

2.3.3 影响材料吸附效果的因素

(1) 温度的影响

为考察温度对材料吸附 Cd^{2+} 的影响, 设置溶液初始浓度为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (pH 为 6.14), 取 50 mL, 材料投加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别在 288、298、308 和 318 K 下进行试验, 结果如图 7。材料对 Cd^{2+} 的吸附量随温度的增加而增大, 说明温度升高有利于吸附的进行。利用式(5)、(6)对该过程吸附热力学参数进行计算, 结果如表 6, ΔH^θ 大于 0, 表示吸附过

程吸热; ΔG^θ 小于 0, 表明吸附过程自发进行^[25]。

$$\Delta G^\theta = -RT \ln k_1 \quad (6)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (7)$$

式中, ΔG^θ 为吉布斯自由能变化值 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔH^θ 为吸附过程焓变 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔS^θ 为吸附过程熵变 [$\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], R 为气体常数值 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], T 为反应温度 (K)。

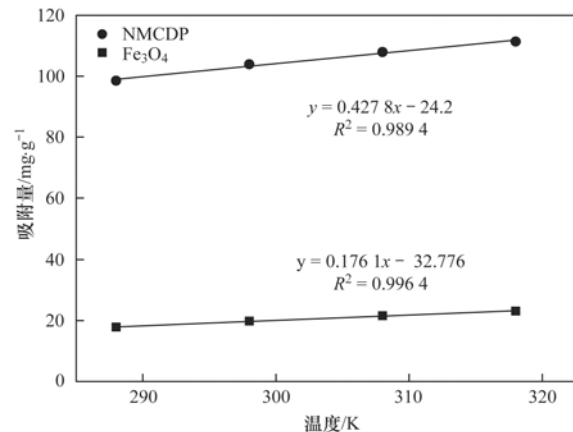


图 7 温度对材料吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the adsorption of Cd^{2+} on the materials

(2) pH 值的影响

溶液 pH 值的增减对 NMCDP 吸附 Cd^{2+} 的影响

表 6 吸附热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters of adsorption

项目	温度/ <i>T</i>	$\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
NMCDP	288	-15.01	109.88	0.44
	298	-21.97		
	308	-22.01		
	318	-29.51		
Fe ₃ O ₄	288	-16.08	77.46	0.32
	298	-17.16		
	308	-19.03		
	318	-26.14		

不仅表现在吸附量的变化,对平衡液 pH 值的调节也间接影响了材料对重金属离子的吸附效果. 设置溶液初始浓度为 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH 值为 2、2.5、3、4、5、6 和 7, 取 50 mL, 以 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加量进行吸附试验, 吸附结果如图 8 所示. 从中可以看出, pH 值从 2 增加到 3 时, NMCDP 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附量迅速增加, 由 3 增加到 7 时, 吸附量逐渐趋于稳定. 说明 pH 值在 3 以上时, 对 Cd^{2+} 的吸附效果影响较小, 当 pH 值低于 3 时, 材料受 pH 值的影响较大. NMCDP 的零电荷点 (pH_{pzc}) 为 3.16 (表 1), 当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, 材料带负电, 与溶液中带正电荷的 Cd^{2+} 之间发生静电引力作用, 并随着 pH 值的增大, 电位越高, 从而对 Cd^{2+} 的吸附能力越强. 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, 材料带正电, 但对 Cd^{2+} 仍然有较高的吸附作用, 说明表面吸附与静电相互作用不是吸附过程的唯一机制, 还伴随着离子交换, 络合螯合反应等.

有研究表明, 在 pH 值由酸性逐渐增加到碱性的过程中, Cd^{2+} 可能逐渐水解为 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, 导致材料与 Cd^{2+} 之间的静电引力减小, 从而使吸附量增加缓慢^[16].

表 7 吸附平衡液 pH 值

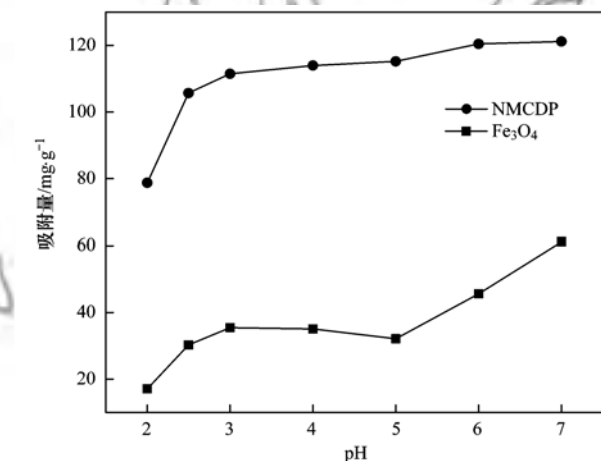
Table 7 The pH values of the equilibrium solutions

项目	pH 值						
	2	2.5	3	4	5	6	7
Fe ₃ O ₄	3.03	4.57	4.86	5.22	5.78	6.20	6.83
NMCDP	3.01	5.20	5.73	6.22	6.16	6.37	6.70

(3) 离子强度的影响

分别选用 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Cu^{2+} 这 3 种离子, 离子强度设置为 0、20、40 和 $80 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 背景浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 取 50 mL, 以材料投加量为 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行试验. 材料对重金属的吸附量与离子强度的关系如图 9 所示. 结果表明, 在不同阳离子存在时, 材料的平衡吸附量均小于单组分溶液, 且随着离子强度的增大吸附量逐渐减少, 表明这几种阳离子与 Cd^{2+} 之间存在竞争吸附的关系. 与单一体系中平

衡吸附量相比, Na^+ 对材料吸附 Cd^{2+} 的影响最小, 其次是 Mg^{2+} , Cu^{2+} 对材料吸附 Cd^{2+} 的干扰最为明显, 平衡吸附量分别由 $48.46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (NMCDP)、 $32.41 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Fe₃O₄)、降低到了 $9.77 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (NMCDP) 和 $1.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Fe₃O₄), 即使在较低的浓度下, Cd^{2+} 的吸附量也有明显的下降, 可能是因为 Cu^{2+} 沉淀在材料表面, 掩盖了部分吸附位点^[20].

图 8 不同 pH 值下材料对 Cd^{2+} 的吸附量Fig. 8 Adsorption of Cd^{2+} on the materials at different pH values

2.4 NMCDP 分离与再生

HCl 与 EDTA- Na_2 对 NMCDP 的解吸率分别为

55.58%、68.52% (表 8), 说明 EDTA-Na₂ 的解吸效果更好. HCl 解吸后的材料对溶液中 Cd²⁺ 的吸附

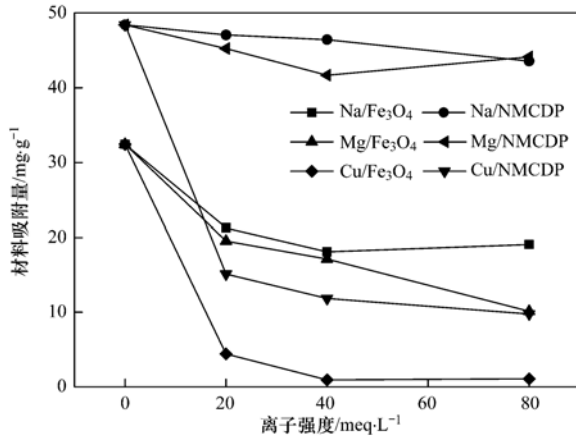


图 9 离子强度对材料吸附 Cd²⁺ 的影响

Fig. 9 Effect of the ionic strength on the adsorption of Cd²⁺ on the materials

表 8 不同材料的解吸与对 Cd²⁺ 的二次吸附量

Table 8 Desorption and secondary adsorption of Cd²⁺ on the different materials

项目	单位吸附量/mg·g ⁻¹	0.01 mol·L ⁻¹ HCl		0.01 mol·L ⁻¹ EDTA-Na ₂	
		解吸率/%	二次吸附量/mg·g ⁻¹	解吸率/%	二次吸附量/mg·g ⁻¹
Fe ₃ O ₄	25.44	25.44	8.8	69.15	3.6
NMCDP	109.72	55.58	62.08	68.52	69.30

表 9 现有研究报道的吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附再生效果

Table 9 Adsorption and regeneration of Cd²⁺ by adsorbents reported in previous research

吸附剂	吸附量/mg·g ⁻¹	解吸剂	解吸率/%	文献
EDTA-nSiO ₂	48.67	0.1 mol·L ⁻¹ HCl	94.36	[28]
HANP@AP	250	0.05 mol·L ⁻¹ HNO ₃	>97.6	[21]
MNHAP	220	0.003 mol·L ⁻¹ EDTA	66.2	[26]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ /COOH	190.69	0.1 mol·L ⁻¹ HCl	73.31	[29]
NMCDP	109.72	0.01 mol·L ⁻¹ EDTA-Na ₂	68.52	本研究

3 结论

(1) NMCDP 材料性质稳定, 对溶液中 Cd²⁺ 的吸附效果良好, 通过外加简单磁场可快速从溶液中分离出来. 吸附动力学符合准二级动力学模型, 吸附热力学符合 Langmuir 与 Freundlich 模型, 吸附容量为 142.5 mg·g⁻¹, 高于大多数材料. 吸附机制包括表面吸附、静电相互作用, 并伴随着离子交换与络合螯合反应.

(2) NMCDP 对 Cd²⁺ 的吸附受温度、pH 值和共存离子的影响. 吸附量随温度的增加而增大; 当 pH 值由 2 增加到 3 时, 吸附量迅速增大; 由 3 增加到 6 时, 增加缓慢, 进而保持不变. 共存阳离子中 Na⁺、Mg²⁺、Cu²⁺ 对材料吸附 Cd²⁺ 均有一定的影响, 影响程度: Cu²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺.

(3) NMCDP 吸附 Cd²⁺ 之后经 HCl 与 EDTA-Na₂

量为 62.08 mg·g⁻¹, 与解吸前相比, 吸附量降低了 43.42%; EDTA-Na₂ 解吸后的材料对溶液中 Cd²⁺ 的吸附量为 69.30 mg·g⁻¹, 与解吸前相比, 吸附量降低了 36.84%. 与已有研究相比 (表 9), 本研究材料对 Cd²⁺ 的解吸率偏低, 与 Yuan 等^[26] 的研究结果相当, 可能归因于吸附剂表面与溶液之间的可逆阳离子交换过程.

试验通过测定解吸液中 Fe 离子浓度来检验材料在不同解吸液中的溶解性, 发现 NMCDP 在 EDTA-Na₂ 溶液中溶解的 Fe 为 7.49 mg·g⁻¹, 在 HCl 中几乎没有溶解. 这可能是因为 EDTA-Na₂ 作为金属离子的螯合剂, 不仅可以与 Cd²⁺ 之间形成络合物^[27], 也螯合了材料中的 Fe²⁺ 与 Fe³⁺, 从而使吸附在材料上的 Cd²⁺ 解吸下来. 最后, 本研究通过外加磁场来检验解吸后材料磁分离性能, 发现解吸后的材料仍保持较好的磁性, 可以通过磁铁快速实现固液分离.

解吸, 可再次应用于水环境中, 且循环吸附效果较好, 可实现材料的重复利用.

参考文献:

- [1] 康丽, 刘文, 刘晓娜, 等. 钽酸盐改性钛酸钠纳米片对水中 Cd(II) 的吸附行为及机制[J]. 环境科学, 2018, 39(7): 3212-3221.
Kang L, Liu W, Liu X N, et al. Behavior and mechanisms of Cd(II) adsorption from water by niobate-modified titanate nanosheets[J]. Environmental Science, 2018, 39(7): 3212-3221.
- [2] Yang L, Wei Z G, Zhong W H, et al. Modifying hydroxyapatite nanoparticles with humic acid for highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 490: 9-21.
- [3] 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 等. 陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评估[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 89-98.
Yu C C, Zhao W T, Gao X F, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of metals in drinking water sources from the Luhun reservoir[J]. Environmental Science, 2018, 39

- (1): 89-98.
- [4] Cheng C, Wang J N, Yang X, *et al.* Adsorption of Ni(II) and Cd(II) from water by novel chelating sponge and the effect of Alkali-Earth metal ions on the adsorption. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **264**: 332-341.
- [5] Zhang Z H, Wang X J, Wang H, *et al.* Removal of Pb(II) from aqueous solution using hydroxyapatite/calcium silicate hydrate (HAP/C-S-H) composite adsorbent prepared by a phosphate recovery process[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **344**: 53-61.
- [6] Bachoua H, Renaudin G, Badraoui B, *et al.* Preparation and characterization of functionalized hybrid hydroxyapatite from phosphorite and its potential application to Pb²⁺ remediation[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, **78**(3): 621-631.
- [7] Mishra P M, Naik G K, Nayak A, *et al.* Facile synthesis of nano-structured magnetite in presence of natural surfactant for enhanced photocatalytic activity for water decomposition and Cr(VI) reduction [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **299**: 227-235.
- [8] 朱梦飞. 原位氧化 Fe₃O₄ 膜对水溶液中 Cd(II) 和 Pb(II) 的去除性能研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.
Zhu M F. Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions using in situ oxidized Fe₃O₄ membranes [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2016.
- [9] Ma Z Y, Guan Y P, Liu H Z. Synthesis and characterization of Micron-Sized monodisperse superparamagnetic polymer particles with amino groups [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, **43**(15): 3433-3439.
- [10] Ma H, Pu S Y, Hou Y Q, *et al.* A highly efficient magnetic chitosan “ Fluid ” adsorbent with a high capacity and fast adsorption kinetics for dyeing wastewater purification [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **345**: 556-565.
- [11] 方巧, 林建伟, 詹艳慧, 等. 羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 2992-3001.
Fang Q, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Synthesis of hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite for Congo red removal from aqueous solution [J]. Environmental Science, 2014, **35**(8): 2992-3001.
- [12] Lee S Y, Choi H J. Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution [J]. Journal of Environmental Management, 2018, **209**: 382-392.
- [13] Guo S Z, Jiao P P, Dan Z G, *et al.* Preparation of L-Arginine modified magnetic adsorbent by One-Step method for removal of Zn(II) and Cd(II) from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **317**: 999-1011.
- [14] Zhou Q W, Liao B H, Lin L N, *et al.* Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites[J]. Science of the Total Environment, 2018, **615**: 115-122.
- [15] Son E B, Poo K M, Chang J S, *et al.* Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass. [J]. Science of the Total Environment, 2018, **615**: 161-168.
- [16] Zhang X X, Sun C L, Zhang L, *et al.* Adsorption studies of cadmium onto magnetic Fe₃O₄@FePO₄ and its preconcentration with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2018, **181**: 352-358.
- [17] Meng J, Cui J L, Yu J, *et al.* Preparation of green chelating fibers and adsorption properties for Cd(II) in aqueous solution [J]. Journal of Materials Science, 2018, **53**(3): 2277-2289.
- [18] Liu J F, Zhao Z S, Jiang G B. Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(18): 6949-6954.
- [19] Shan R R, Yan L G, Yang K, *et al.* Adsorption of Cd(II) by Mg-Al-CO₃-and magnetic Fe₃O₄/Mg-Al-CO₃-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **299**: 42-49.
- [20] Zhou H G, Jiang Z M, Wei S Q, *et al.* Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by a novel layered double hydroxide FeMnMg-LDH[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2018, **229**(3): 78.
- [21] Chand P, Pakade Y B. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles impregnated on apple pomace to enhanced adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(14): 10919-10929.
- [22] Igherase E, Osifo P, Ofomaja A. The adsorption of Pb, Zn, Cu, Ni, and Cd by modified ligand in a single component aqueous solution: equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies[J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2017, **2017**: 6150209.
- [23] Zhao J J, Niu Y Z, Ren B, *et al.* Synthesis of schiff Base functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ composites for effective removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **347**: 574-584.
- [24] Zhang C, Shan B Q, Tang W Z, *et al.* Comparison of cadmium and lead sorption by *Phyllostachys pubescens* biochar produced under a low-oxygen pyrolysis atmosphere [J]. Bioresource Technology, 2017, **238**: 352-360.
- [25] Jin X Z, Wu X W, Zhang H Y, *et al.* Novel humic acid-based carbon materials: adsorption thermodynamics and kinetics for cadmium(II) ions [J]. Colloid and Polymer Science, 2018, **296**(3): 537-546.
- [26] Yuan F, Gong J L, Zeng G M, *et al.* Adsorption of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **162**(2): 487-494.
- [27] Wang Y J, Chen J H, Cui Y X, *et al.* Effects of low-molecular-weight organic acids on Cu(II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(2-3): 1135-1140.
- [28] 蒋顺成, 秦睿, 李满林, 等. EDTA-nSiO₂ 纳米颗粒对 Cd²⁺ 的吸附[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3480-3487.
Jiang S C, Qin R, Li M L, *et al.* Adsorption Cd²⁺ from solution by EDTA-modified silicate nanoparticles [J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3480-3487.
- [29] 赵凡, 陈秀梅, 张文刚, 等. 氨基和羧基功能化磁性微球去除水溶液中 Cd(II) 和 Pb(II) [J]. 硅酸盐通报, 2017, **36**(12): 4302-4307.
Zhao F, Chen X M, Zhang W G, *et al.* Removal of Cd(II) and Pb(II) in aqueous solution by amino and carboxyl functionalized magnetic microspheres[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, **36**(12): 4302-4307.

CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yun-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)