

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀与长三角区域大气 NO ₂ 污染特征	王英, 李令军, 刘阳 (3685)
2008~2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析	杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)
沧州市大气污染特征观测研究	王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)
华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源	李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)
广州市交通主干道空气中苯系物的测量	叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)
基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究	黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)
柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性	胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)
九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征	余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)
南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价	舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)
天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究	李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)
北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究	李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)
云阳宗海库的分布与来源	张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)
南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究	孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)
三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究	张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)
江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究	单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)
人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果	汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)
潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响	魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)
人工湿地处理含盐生活污水的特性研究	高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)
催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚	刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)
ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究	孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)
微波改性 MWNTs/TiO ₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究	施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)
腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究	丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)
臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究	邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)
复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究	徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)
进水比例对水解反应器出水水质的影响研究	梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)
厌氧-好氧联合型生物反应器填埋场渗滤液水质水量变化规律的研究	韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)
我国城市污水处理回用调查研究	郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)
快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征	姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)
黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探	马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)
半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应	卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)
广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素	孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)
酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究	王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)
淋洗条件下砂土和粉土盐运移过程的监测研究	付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)
空气注射修复苯污染地下水模拟研究	樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)
不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性	张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)
上海世博园后滩湿地桤木类群落特征及其对环境因子的响应	陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)
耐盐石油降解菌的筛选鉴定及其特性研究	吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)
高效降酚菌株 <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究	陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)
四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究	钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)
长期施用有机和无机肥对黑土 <i>nirS</i> 型反硝化菌种群结构和丰度的影响	尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)
三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究	何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)
多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因素研究	肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)
硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响	刘敬勇, 孙永裕 (3990)
关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究	纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)
第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文	
稻田气溶胶 NH ₃ 和气体 NO _x 排放在线测定研究	龚巍巍, 栾胜基 (4006)
一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制	文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)
基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究	孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)
涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别	丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)
人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析	曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)
基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌	林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)
消毒副产物生成的温度影响和动力学模型	张小璐, 杨宏伟, 王小仵, 付静, 解跃峰 (4046)
一种厌氧微观定量研究新方法	张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)
梧桐树叶作为反硝化碳源的研究	熊剑锋, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)
降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究	崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)
《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)	

微波改性 MWNTs/TiO₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究

施周^{1,2}, 张茜^{1,2}, 张伟^{1,2,3}, 徐舜开^{1,2}, 张骅^{1,2}

(1. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南大学建筑安全与节能教育部重点实验室, 长沙 410082; 3. 湖南城市学院城市建设系, 益阳 413000)

摘要: 在微波辐照干化的条件下用溶胶-凝胶法制备了 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂. 对该复合材料的表征表明: 随着微波功率逐渐增大至 400 W, MWNTs/TiO₂ 复合材料管径逐渐变小, 且在 400 W 时制备的 MWNTs/TiO₂ 复合材料分散性较好. 进一步增大微波功率导致复合材料的管径增大, 分散性降低. 研究了不同微波辐照条件下制备的 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂对 1,2,3-三氯苯的光催化降解效果, 结果表明, 该复合光催化剂对 1,2,3-三氯苯的光降解遵循一级反应动力学; 在微波功率为 400 W、辐照时间为 5 min 情况下制备的复合光催化剂对 1,2,3-三氯苯的降解速率最快, 其反应常数为 0.023 7 min⁻¹, 该值比非微波加热干化的同样复合材料的反应速率常数提高了 52%.

关键词: 微波辐照; 多壁碳纳米管; 二氧化钛; 光催化; 复合光催化剂; 1,2,3-三氯苯

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)11-3840-07

Study on Photocatalytic Degradation of 1, 2, 3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO₂ Composite

SHI Zhou^{1,2}, ZHANG Qian^{1,2}, ZHANG Wei^{1,2,3}, XU Shun-kai^{1,2}, ZHANG Hua^{1,2}

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency, Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, China; 3. Department of Urban Construction, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

Abstract: Composite photocatalyst, MWNTs/TiO₂, is prepared using sol-gel method and dried through microwave irradiation. Characterization of the composite shows that, with the increase of microwave power till 400 W, the average diameter of MWNTs/TiO₂ composite reduces gradually, and better dispersion of the composites is also acquired at the microwave power of 400 W. However, a further increase of the power results in the average diameter of the composite enlarged, and more aggregative composites are obtained. Furthermore, photodegradation of 1,2,3-trichlorobenzene (1,2,3-TCB) with the composite photocatalysts of MWNTs/TiO₂ induced under different microwave conditions is studied. It is found that the photodegradation of 1,2,3-TCB follows the first-order kinetics. The microwaving conditions for producing the composite photocatalysts with the highest photocatalytic activity are further determined as 5 min irradiation at 400 W. Under such conditions, the rate constant of 1,2,3-TCB photodegradation is 0.023 7 min⁻¹ which is elevated by 52% comparing to those obtained using non-microwaved composites.

Key words: microwave irradiation; multi-walled carbon nanotubes; titanium dioxide; photocatalysis; composite photocatalysts; 1,2,3-trichlorobenzene (1,2,3-TCB)

氯苯类有机物常用作溶剂、热交换剂、杀虫剂、脱色剂、脱脂剂等, 作为一类常见污染物^[1,2], 在地下水、地表水及生物组织中广泛存在, 其已被美国环境保护署列为重要污染物^[3-5]. 1,2,3-三氯苯作为典型的氯苯类有机物, 具有中度挥发性, 其化学性质比较稳定, 难以被生物降解^[6]. 已有研究表明光催化氧化技术对此类有机物的降解效果较好^[7-10]. 1991 年 Iijima^[11] 发现的碳纳米管由于比表面积大, 吸附性强, 是良好的催化剂载体; 将碳纳米管用于 TiO₂ 载体作为光催化剂取得了较好的效果, 并可以提高纳米 TiO₂ 的回收利用率^[12].

鉴于微波加热具有即时性、高效性和均匀性等

特点^[13], 本研究用溶胶-凝胶法制备 MWNTs/TiO₂ 复合材料^[14]后, 尝试用微波辐照对复合材料进行改性, 分析其对 1,2,3-三氯苯光催化反应动力学的影响, 以期提高 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂的光催化活性.

1 材料与方法

1.1 主要试剂和仪器

主要试剂及材料: 钛酸丁酯、异丙醇、硝酸、丙

收稿日期: 2012-01-07; 修订日期: 2012-03-30

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(08JJ3103)

作者简介: 施周(1961~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水质净化与水污染控制, E-mail: zhous61@163.com

酮、甲醇均为分析纯;正己烷为色谱纯;1,2,3-三氯苯(TCB)和2,2',4,4',6,6'-六氯联苯(作为内标物),纯度均大于99.9%,购自美国 AccuStandard Inc;多壁碳纳米管(MWNTs) L-2040 购自深圳纳米港;聚苯乙烯磺酸钠(分析纯)购自美国 Alfa; FHLCO2500 型 PTFE 微孔滤膜(孔径 0.45 μm)产自美国 MILLIPORE 公司;实验用水均为双蒸馏水。

主要仪器:BP211D 型电子分析天平(德国赛多利斯集团);KQ3200DB 型超声波振荡器(昆山市超声仪器有限公司);818 型酸度计(美国奥立龙公司);磁力搅拌仪;马弗炉;RPR-100 型光化学反应器(台北宗豪科技股份有限公司);NJL07-3 型实验专用微波炉(南京杰全微波设备有限公司,允许最大微波输出功率 700 W);GC-14B 型气相色谱仪(日本岛津)。

1.2 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂的制备

将多壁碳纳米管置于 3 mol·L⁻¹ 的硝酸中超声振荡 6 h,用砂芯过滤并洗至中性,经 80℃ 烘干后在马弗炉中以 450℃ 煅烧^[15] 1 h 备用。在磁力搅拌下,将 15 mL 钛酸丁酯缓慢滴入 60 mL 的异丙醇中,再加入 0.5 g 聚苯乙烯磺酸钠,搅拌 30 min 至均匀,然后加入 0.053 g^[16] 预处理的 MWNTs,继续搅拌 10 min;将异丙醇的水溶液(异丙醇和水的用量分别为 20 mL 和 2.4 mL,用硝酸将 pH 调至 3)缓慢、匀速滴入上述溶液中,搅拌 30 min。其中各反应组分的摩尔比为钛酸丁酯:异丙醇:水 = 1:25:3。立即将烧杯置于微波炉中,用微波辐照一段时间,得到 MWNTs-TiO₂ 溶胶;将溶胶置于烘箱中 65℃ 烘干研细,然后在马弗炉中 500℃ 下煅烧^[17] 3 h 后去除有机物,即可得到 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂。

1.3 实验方法

1.3.1 1,2,3-三氯苯母液的配置

在 20 mL 的棕色样品瓶中加入 10 mL 甲醇,投入 100 mg 1,2,3-三氯苯,密封后在摇床振荡一段时间后密闭保存备用。在容积为 1 L 的磨口塞锥形瓶中加入 800 mL 的双蒸馏水,用移液管取 0.8 mL 上述 1,2,3-三氯苯的甲醇溶液加入锥形瓶中,于摇床中振荡 48 h,将溶液离心分离未溶解的 1,2,3-三氯苯,取上清液储存备用。用该方法制备的 1,2,3-三氯苯水溶液浓度约为 8.0 mg·L⁻¹。使用前用气相色谱仪确定其准确浓度。

1.3.2 光催化降解实验步骤

在 1 000 mL 具塞石英广口瓶(定制)中加入 500 mL 配置好的 1,2,3-三氯苯,投入 30 mg 复合光催化

剂,放入磁力搅拌子后将广口瓶放入光化学反应器中。在光化学反应器中搅拌一段时间后,开启以圆形对称安装的 12 根 35 W 的低压汞灯(中心波长为 253.7 nm)为紫外光源,在密闭的容器内进行光催化实验。实验开始后,分别于 0、2、4、8、15、30、45、60、90 min 用取样器取样至玻璃管中。经过正己烷萃取稀释并用 PTFE 微孔滤膜过滤后,移取 0.5 mL 放入 2 mL 的棕色样品瓶中,加入适量的内标物后进气相色谱仪进行检测。

1.4 复合光催化剂的表征

利用 JEM-3010 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)观察 MWNTs 和 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂的表面形貌。用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司)观察未用微波辐照的复合光催化剂及用微波辐照后的复合光催化剂的表面形貌。XRD 图谱在 Rigaku Dmax/2550VB + 18 kW 转靶 X 射线衍射仪(日本理学 Rigaku 公司)上测定,确定纳米 TiO₂ 的晶型结构,并计算晶粒的平均尺寸;分析采用 CuKα 射线,扫描范围为 10°~80°。通过 Nova-1000 型表面分析仪(美国 Quanta chrome 公司)对微波改性前后的 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂进行比表面积的测定。

2 结果与讨论

2.1 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂的表征分析

2.1.1 TEM 分析

为了考察碳纳米管表面的纳米 TiO₂ 负载情况,本实验分别取适量纯化后的碳纳米管和复合光催化剂于 20 mL 的无水乙醇中,超声振荡 30 min,滴到碳-铜网格上经烘干处理后,通过透射电子显微镜(TEM)对其表面形貌进行观察,其 TEM 照片如图 1 所示。

由图 1 可以看出,负载纳米 TiO₂ 前后的碳纳米管管壁表面差异明显,纯化后的碳纳米管管壁较光滑,而负载纳米 TiO₂ 后,纳米 TiO₂ 以颗粒的形式很好地附着在碳纳米管管壁上。

2.1.2 XRD 分析

为了考察不同微波功率对复合光催化剂中纳米 TiO₂ 的晶型晶粒的影响,本实验对不同微波功率辐照下所得复合材料的样品进行 X 射线衍射扫描,其 XRD 分析结果如图 2 所示。

从图 2 所示的复合光催化剂样品的 XRD 图谱可以看出,3 种条件下样品表现出的均为锐钛型衍射峰。由此可见,微波辐照功率变化未对溶胶形成

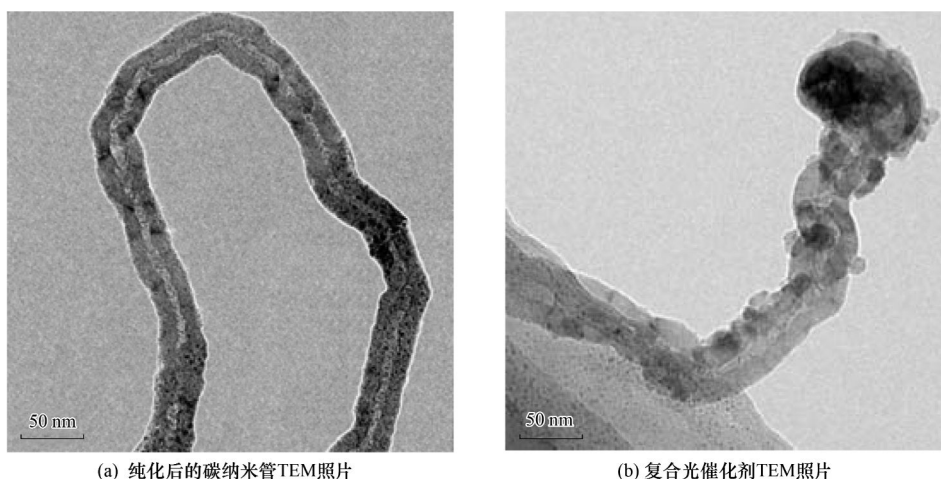


图 1 碳纳米管与复合光催化剂透射电镜照片对比

Fig. 1 Contrast of TEM images of MWNTs and composite photocatalysts

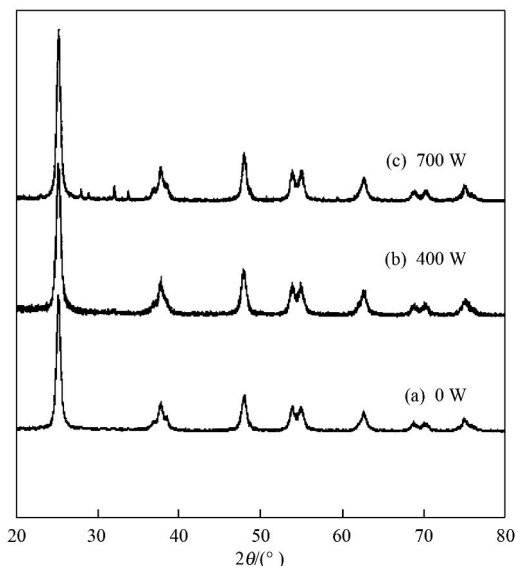


图 2 不同微波功率辐照下复合光催化剂样品的 X 衍射图

Fig. 2 X-ray diffractions of composite photocatalysts formed under different microwave powers

的 TiO_2 晶型产生影响。

纳米 TiO_2 的晶粒尺寸可通过文献[18]中公式确定：

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta$$

式中, D 为粒子的平均晶粒尺寸, k 为常数 (取 0.89), λ 为 X 射线的波长, β 为衍射峰的半高宽, θ 为衍射峰所对应衍射角的一半。计算出未进行微波辐照及微波功率为 400 W、700 W 时复合材料中纳米 TiO_2 的平均晶粒尺寸分别为 18.3、13.8、19 nm。由此可见,微波功率从 0 W 增至 400 W 导致了晶粒尺寸减小,而微波功率从 400 W 增至 700 W 则使晶粒尺寸增加。由于溶胶在烘干过程中经常会产生晶

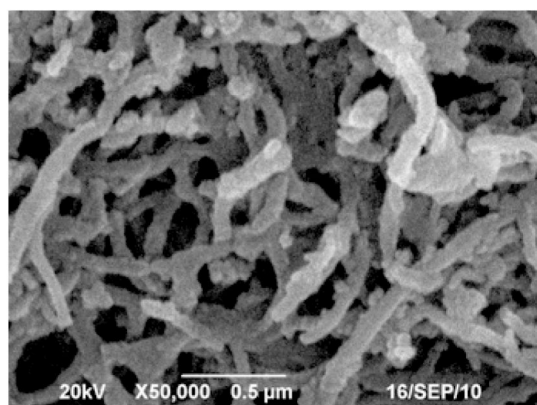
体颗粒之间的团聚^[19]。在常规加热过程中,溶胶是由外向内收缩的,体系从外到内存在温度梯度,外层收缩后会妨碍内部水分的蒸发,这就会影响到粒子的尺寸和均匀性;而当微波辐照功率为 400 W 时,其能使溶胶体系在很短的时间内得到均匀地受热,便能大大消除温度梯度的影响,减少纳米 TiO_2 颗粒间在烘干过程中形成的团聚,有利于 TiO_2 晶粒粒径的减小,并获得均匀的超细粉体^[20,21]。另一方面,若微波功率进一步提高,所形成的 TiO_2 颗粒衍射峰的强度会增大,相应的半峰宽也随之变窄。说明随着微波功率的升高, TiO_2 的结晶度会提高,晶粒发育会更完整,但是当微波功率从 400 W 增至 700 W 时,过高的功率则会造成晶粒间的重结晶^[22],因此导致了 TiO_2 的晶粒尺寸从 13.8 nm 增大至 19 nm。

2.1.3 SEM 分析

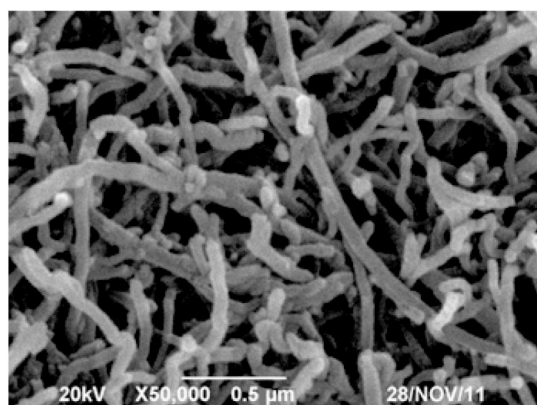
为了考察常规处理及微波改性的 TiO_2 在碳纳米管表面的负载情况,本实验采用扫描电子显微镜 (SEM) 对不同条件下的复合光催化剂表面形貌进行表征,其扫描电镜照片如图 3 所示。

由图 3 可以看出,与常规处理的复合光催化剂相比,经过 400 W 微波处理后复合材料直径由未经微波辐照的 90 nm 左右减至 70 nm 左右。这是因为碳纳米管的管径约为 50 nm,而未经微波辐照制备的复合材料中的纳米 TiO_2 平均晶粒尺寸为 18.3 nm,因此其复合材料的外径可由此估算为 86.6 nm,非常接近于测定值 90 nm;经过 400 W 微波辐照后,复合材料中的纳米 TiO_2 平均晶粒尺寸减小至 13.8 nm,因此其复合材料的外径估算值减至 76.6 nm 左右,与实测值接近。由此判断经 400 W 微波辐

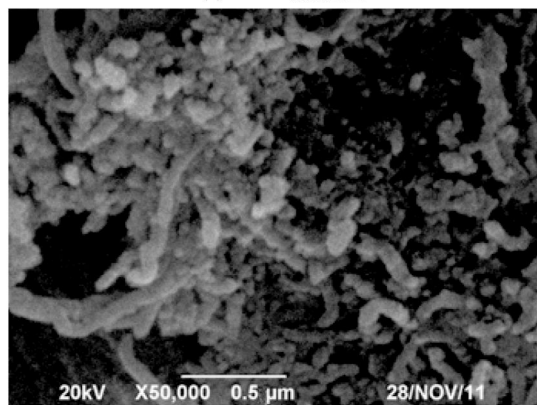
照制备复合材料的外径较未经辐照材料外径变小是由纳米 TiO₂ 晶粒尺寸的变小所致,且从图 3 还可看出此时其分散性得到改善;但经过 700 W 的微波处理后,由于 TiO₂ 晶粒尺寸的增大和颗粒间的重结晶导致复合光催化剂的外径明显变粗,而且缠绕板结在一起,团聚现象显著。



(a) 未进行微波处理



(b) 400 W 微波处理



(c) 700 W 微波处理

图 3 常规处理与微波处理的复合光催化剂扫描电镜照片对比

Fig. 3 Contrast of SEM images before and after microwave modification

2.1.4 BET 分析

采用氮吸附仪对微波改性前后 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂的比表面积进行了分析,得到未进行

微波辐照及微波功率为 400 W、700 W 时复合材料的比表面积分别为 39.610、49.864、33.446 m²·g⁻¹. 由此可见,与未处理的复合光催化剂相比,经过 400 W 的微波处理后附着在碳纳米管上的纳米 TiO₂ 晶粒粒径变小,复合材料的比表面积相应地提高;而经过 700 W 的微波处理后,由于纳米 TiO₂ 晶粒粒径增大又导致复合材料的比表面积变得比未经微波处理还小,因此,可能进一步影响其吸附及光催化活性。

2.2 不同微波制备工艺条件对光催化降解动力学的影响

2.2.1 空白实验

为了排除催化剂对 1,2,3-三氯苯的吸附作用及 1,2,3-三氯苯的自身光降解对复合光催化剂光催化活性的影响,本研究考察了无紫外光有催化剂时的暗室吸附作用和有紫外光无催化剂时 1,2,3-三氯苯的自身光降解作用。结果如图 4 所示,在无紫外光照射的情况下,1,2,3-三氯苯的降解率几乎为零,可见催化剂对 1,2,3-三氯苯的吸附量很小,催化剂对 1,2,3-三氯苯的吸附作用对 1,2,3-三氯苯的光催化降解的影响微乎其微,可以忽略不计;有紫外光无催化剂的情况下,有少量的 1,2,3-三氯苯发生降解,经过 90 min 的紫外光照射其降解率约为 19%,由此可见无催化剂存在时 1,2,3-三氯苯的光降解比较困难。

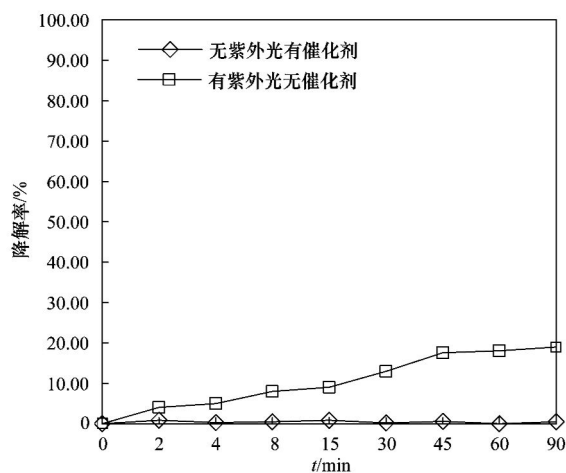


图 4 1,2,3-三氯苯暗室吸附及紫外光空白实验

Fig. 4 Darkroom adsorption and photocatalytic (without catalytic) of 1,2,3-trichlorobenzene

2.2.2 微波功率对光催化反应的影响

在微波辐照时间为 5 min 情况下,考察不同微波功率 300、400、500、600、700 W 下制备的复合光催化剂对 1,2,3-三氯苯光催化降解动力学的影

响. 对实验结果进行 $\ln(c/c_0)$ - t 关系拟合并求得其相应的反应速率方程, 结果如图 5 和表 1 所示.

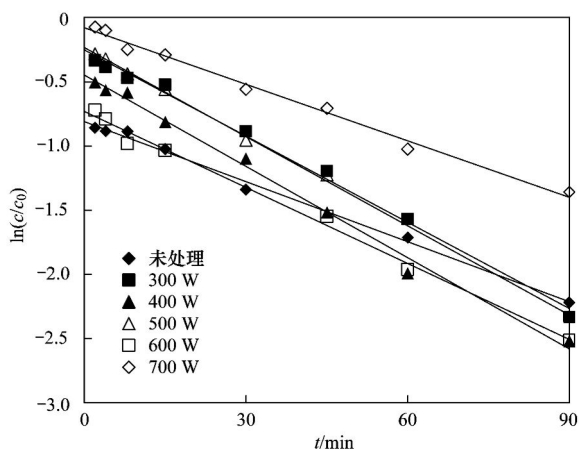


图 5 不同微波功率下的 $\ln(c/c_0)$ - t 关系曲线

Fig. 5 $\ln(c/c_0)$ - t curves under different microwave powers

表 1 不同微波功率下的一级反应速率方程

Table 1 First-order kinetics equation under different microwave powers

微波功率 /W	一级反应速率方程	k/min^{-1}	R^2 值
0	$\ln(c/c_0) = -0.0156t - 0.8092$	0.0156	0.9951
300	$\ln(c/c_0) = -0.0224t - 0.2528$	0.0224	0.9946
400	$\ln(c/c_0) = -0.0237t - 0.4469$	0.0237	0.9936
500	$\ln(c/c_0) = -0.0231t - 0.2330$	0.0231	0.9986
600	$\ln(c/c_0) = -0.0197t - 0.7319$	0.0197	0.9931
700	$\ln(c/c_0) = -0.0147t - 0.0806$	0.0147	0.9905

由图 5 及表 1 可以看出, $\ln(c/c_0)$ - t 之间呈现出较好的线性关系, 且相关系数接近 1, 说明 1,2,3-三氯苯的光降解反应可以用一级反应动力学模型来描述. 以 TiO_2 为催化剂的光降解反应通常可用 Langmuir-Hinselwood 动力学方程描述^[23], 当底物浓度较低时可符合一级反应动力学方程. 本研究中底物浓度仅为 $8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度较低, 故 1,2,3-三氯苯可用一级反应动力学方程描述. 从图 6 结果可看出, 随着微波功率的提高, 反应速率常数先增大后减小, 在 400 W 时达到最大, 与常规加热复合材料^[24]的反应速率相比提高了 51.9%. 这可能是由以下 3 个原因^[20]所致: ①当 TiO_2 的晶粒粒径变小时, 由于量子尺寸效应, 纳米 TiO_2 中已被电子占据的分子轨道(导带)能级与未被电子占据分子轨道(价带)之间的禁带宽度增大, 能隙变宽, 引起吸收边向短波方向移动, 致使导带的电位变得更负, 而价带的电位变得更正, 产生的光生电子和空穴的能量增加, 使其具有更高的氧化及还原能力. ②随着纳米 TiO_2 粒径

的变小, 其比表面积大大增加, 纳米 TiO_2 晶粒表面的原子与总原子数之比也会随之增加; 并且 MWNTs/ TiO_2 复合光催化剂的管径变细, 使其比表面积大幅增加. 这意味着复合光催化剂吸附底物的能力增强, 因此能促进光催化反应的进行. ③ TiO_2 的粒径减小, 光生电子从晶粒内部扩散到表面的时间会变短, 电子和空穴的复合几率也将变小, 电荷分离效果更好, 从而使其光催化活性得到显著提高. 但是随着微波功率的继续升高, TiO_2 的晶粒尺寸增大, 而且 MWNTs/ TiO_2 复合光催化剂的管径增大并缠绕在一起, 由此严重影响了复合材料的光催化活性.

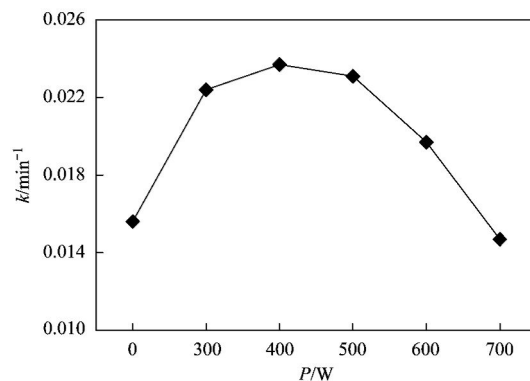


图 6 不同微波功率下的 k - P 关系曲线

Fig. 6 The k - P curve under different microwave powers

2.2.3 微波辐照时间对光催化反应的影响

在微波功率为 500 W 情况下, 考察不同的微波辐照时间 1、3、5、8、12、20 min 下制备的复合光催化剂对 1,2,3-三氯苯光催化降解动力学的影响. 对实验结果进行 $\ln(c/c_0)$ - t 关系拟合并求得其相应的反应速率方程, 结果如图 7 和表 2 所示.

由图 7 可以看出, $\ln(c/c_0)$ - t 之间呈现出较好的

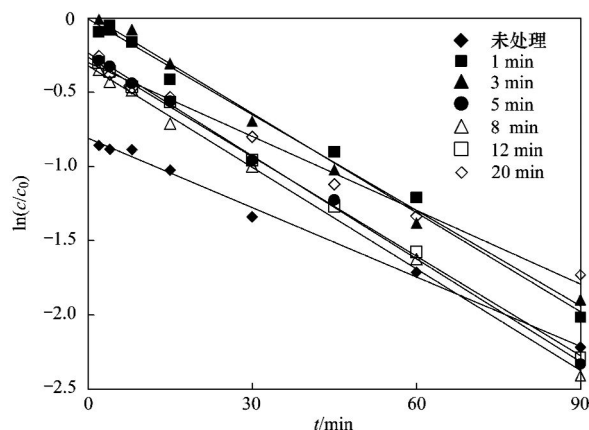


图 7 不同微波辐照时间下的 $\ln(c/c_0)$ - t 关系曲线

Fig. 7 $\ln(c/c_0)$ - t curves at different microwave irradiation time

线性关系,且相关系数接近 1. 图 8 中一级反应速率常数的变化显示,随着微波辐照时间的延长,反应速率先增大后减小,在 5 min 时达到最大,与未经微波辐照的复合材料的反应速率相比提高了 48.1%. 其 XRD 检测图谱表明不同微波辐照时间下形成的 TiO₂ 晶型均为锐钛型(见图 9),随着辐照时间的延长,纳米 TiO₂ 的平均晶粒尺寸呈现先减小后增大的趋势,其原因与不同微波功率下导致的晶粒变化原因一致. 因此,微波辐照时间的延长有助于提高纳米 TiO₂ 的粒度,使晶体发育更完整,光催化降解反应速率逐渐增大. 但是随着微波辐照时间的继续延长,纳米 TiO₂ 晶粒粒径会变大,势必会影响到复合光催化剂的光催化活性,导致反应速率有所降低.

表 2 不同微波辐照时间下的一级反应速率方程

Table 2 First-order kinetics equation at different microwave irradiation time

辐照时间 /min	一级反应速率方程	k/min^{-1}	R^2 值
0	$\ln(c/c_0) = -0.0156t - 0.8092$	0.0156	0.9951
1	$\ln(c/c_0) = -0.0215t - 0.0039$	0.0215	0.9907
3	$\ln(c/c_0) = -0.0223t + 0.0271$	0.0223	0.9937
5	$\ln(c/c_0) = -0.0231t - 0.2330$	0.0231	0.9986
8	$\ln(c/c_0) = -0.0228t - 0.3194$	0.0228	0.9975
12	$\ln(c/c_0) = -0.0224t - 0.2619$	0.0224	0.9991
20	$\ln(c/c_0) = -0.0166t - 0.2989$	0.0166	0.9905

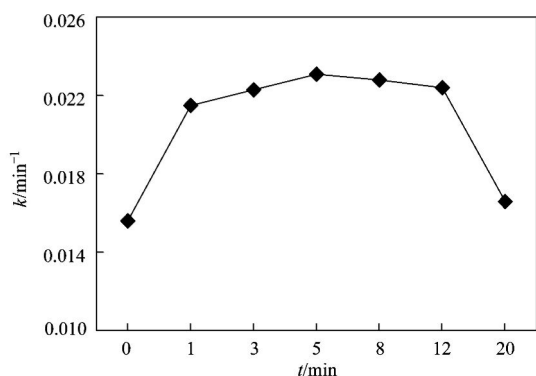


图 8 不同辐照时间下的 $k-t$ 关系曲线

Fig. 8 The $k-t$ curve at different microwave irradiation time

3 结论

(1) 在优化条件下经微波辐照制备的 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂较常规加热制备的相同材料虽具有相同的锐钛矿晶型,但 TiO₂ 粒径更小,比表面积更大,分散性也更好.

(2) 经微波辐照制备的多壁碳纳米管 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂能明显改善光催化活性. 在实验条件下其对 1,2,3-三氯苯的光催化反应速率随微波

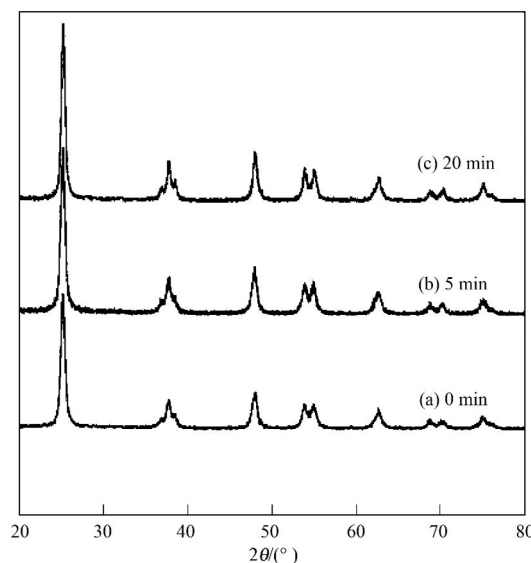


图 9 不同微波辐照时间下复合光催化剂样品的 X 衍射图

Fig. 9 X-ray diffractions of composite photocatalysts at different microwave time

功率的增大或微波辐照时间的增加而呈前增大而后减小的趋势,并在功率 400 W 辐照时间 5 min 时达到最大值,相比常规加热制备的相同材料,其反应速率提高了 52%.

(3) 微波辐照制备的 MWNTs/TiO₂ 复合光催化剂对低浓度 1,2,3-三氯苯的光催化反应符合一级反应动力学.

参考文献:

- [1] 魏东洋. 高级氧化技术降解水中六氯苯效果及其机理研究[D]. 广州: 中山大学, 2007. 4-10.
- [2] 杜青平. 氯苯类化合物在珠江水域的污染分布及其毒理机制研究[D]. 广州: 中山大学, 2006. 1-10.
- [3] Fagan S B, Filho A G S, Lima J O G, et al. 1, 2-Dichlorobenzene interacting with carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2004, 4(7): 1285-1288.
- [4] 蔡全英, 莫测辉, 吴启堂, 等. 城市污泥中氯苯类化合物(CBs)的堆肥处理研究[J]. 农业工程学报, 2004, 20(3): 229-233.
- [5] 王大娟, 贾晓珊. 耕作土壤中多氯代有机污染物的含量与分布特征——以珠江三角洲部分地区为例[J]. 环境科学学报, 2005, 25(8): 1078-1084.
- [6] 甘平, 朱婷婷, 樊耀波, 等. 氯苯类化合物的生物降解[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(4): 1-12.
- [7] Koshioka M, Iizuka H, Kanazawa J, et al. Photodegradation of hexachlorobenzene in hexane under xenon lamp irradiation[J]. Journal of Pesticide Science, 1987, 12(3): 477-482.
- [8] Yin H, Wada Y, Kitamura T, et al. Photoreductive dehalogenation of halogenated benzene derivatives using ZnS or CdS nanocrystallites as photocatalysts[J]. Environment Science and Technology, 2001, 35(1): 227-231.

- [9] 张伟, 施周, 张茜, 等. 碳纳米管负载 TiO_2 对 1, 2, 4-三氯苯的光降解研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(7): 1974-1979.
- [10] 贺飞, 唐怀军, 赵文宽, 等. 纳米 TiO_2 光催化剂负载技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, **2**(2): 47-58.
- [11] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, **354**(6348): 56-58.
- [12] 徐志兵, 周建军, 魏先文. 负载 TiO_2 的碳纳米管光催化降解腈纶废水的研究[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2005, **28**(1): 61-64.
- [13] Menéndez J A, Menéndez E M, Iglesias M J, *et al.* Modification of the surface chemistry of active carbons by means of microwave-induced treatments[J]. Carbon, 1999, **37**(7): 1115-1121.
- [14] Jitianu A, Cacciaguerra T, Berger M H, *et al.* New carbon multiwall nanotubes- TiO_2 nanocomposites obtained by the sol-gel method[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, **345-346**: 596-600.
- [15] Chen C L, Li X L, Zhao D L, *et al.* Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th (IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes [J]. Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, **302**(1-3): 449-454.
- [16] 张伟, 施周, 张茜, 等. 复合光催化剂(TiO_2 /多壁碳纳米管)制备工艺条件对甲基橙光催化降解动力学的影响[J]. 环境化学, 2011, **30**(2): 549-554.
- [17] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 125-126.
- [18] Wang S H, Zhou S Q. Photodegradation of methyl orange by photocatalyst of CNTs/P- TiO_2 under UV and visible-light irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **185**(1): 77-85.
- [19] 邹兴. 纳米粉制备过程中团聚现象的探讨[J]. 粉末冶金工业, 2004, **14**(5): 24-27.
- [20] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 2-16, 100.
- [21] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 111.
- [22] 种法国, 赵景联. 微波水热晶化制备纳米二氧化钛光催化剂及其性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, **20**(1): 138-141.
- [23] Alberici R M, Jardim W F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, **14**(1-2): 55-68.
- [24] 张伟. 多壁碳纳米管负载 TiO_2 对氯苯的吸附与光降解作用研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2010. 97.

CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO ₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	··· WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	····· YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	····· WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	····· LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	····· YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	····· HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	····· HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	····· YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	····· SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	····· LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	····· LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	····· ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	····· SUN Fu, SHA Jing, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	····· ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	····· SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	····· WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphorus in Wastewater	····· WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	····· GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	····· LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	····· SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO ₂ Composite	····· SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	····· DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	····· XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	····· XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	····· LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	····· HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	····· GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4-n-Nonylphenol in Soil	····· JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	····· MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	····· WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	····· KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	····· WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	····· FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	····· FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	····· ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	····· CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	····· WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	····· CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	····· QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	····· YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	····· HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbendazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	····· XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	····· LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Inert Atmosphere	····· JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH ₃ and Gas NO _x Emission in the Rice Field	····· GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloralkane and Chloroalkene	····· WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	····· SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujian Watershed	····· DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	····· CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	····· LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	····· ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	····· ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	····· XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Martellella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	····· CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行