

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第10期

Vol.34 No.10

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社出版



新 施 静 享 (HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第10期 2013年10月15日

目 次

```
南京地区大气气溶胶 PM,,中稳定碳同位素组成研究 ·············· 吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,孙德玲,卢霞,姜文娟(3727)
公交车燃用生物柴油的颗粒物排放特性 楼秋明,陈峰,胡志远,谭丕强,胡炜(3749) 兰州及其周边区域大气降水8<sup>18</sup> O特征及其水汽来源 陈粉丽,张明军,马潜,李小飞,王圣杰,李菲(3755) 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川区气溶胶水溶性离子变化特征及来源分析 岳晓英,李忠勤,张明军,周平,樊晋(3764) O,7H2O,氧化苯乙烯气体性能及机制 何觉聪,黄倩茹,叶杞宏,罗雨薇,张再利,樊青娟,魏在山(3772) 马尾松针叶组织稳定硫同位素地球化学特征及来源示踪 关晖,肖化云,朱仁果,郑能建,瞿玲露(3777) 江西省表层土壤和苔藓硫含量及硫同位素组成对比研究 李男,肖化云,陈永忠,周丹,罗笠,吴代赦(3782) 辽河流域非点源污染空间特征遥感解析 王雪蕾,蔡明勇,钟部卿,姚延娟,殷守敬,吴迪(3788)景观带尺度高寒区水文特征时空变化规律研究 杨永刚,胡晋飞,肖洪浪,邹松兵,尹振良(3797)金普湾海域表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征 游丽丽,宗海波,张淑芳,尹国宇,李涛,侯立军(3804) 崇明东滩湿地干湿交替过程脲酶活性变化初探 韩建刚,曹雪(3810) FDA 水解酶分析法表征近海泥滩微生物活性 刘叶,邹立,刘陆,高冬梅(3818)中国东北主要河流沉积物中多溴二苯醚的含量状况及生态风险分析
《环境科学》征稿简则(3926) 《环境科学》征订启事(4057) 信息(3878,3953,3999,4041)
```

基于石墨烯载体的铁基材料制备及除砷性能比较

朝木尔乐格, 冯流*, 霍艳霞

(北京化工大学环境科学与工程系,北京 100029)

摘要:以氧化石墨为前驱体,分别将磁铁矿、赤铁矿和零价铁负载到石墨烯上,通过 FTIR 和 XRD 对其进行表征,成功地制备出石墨烯负载磁铁矿(M-RGO)、石墨烯负载赤铁矿(H-RGO)和石墨烯负载零价铁(N-RGO)这 3 种复合材料. 研究比较了 3 种复合材料的除砷性能,如吸附动力曲线、吸附等温线、pH 值范围和共存离子对除砷效果影响. 结果表明,3 种材料吸附As(Ⅲ)的动力曲线遵从准二级动力学模型,吸附等温线符合 Langmuir 模型,在相同条件下,其吸附容量依次为 N-RGO > M-RGO > H-RGO. 3 种材料均在弱酸性至中性条件下对As(Ⅲ)有较好的吸附效果,M-RGO 和 H-RGO 材料受 pH 值影响较小,且吸附As(Ⅲ)的最佳 pH 值范围较 N-RGO 材料宽. 3 种材料中,N-RGO 材料抗共存离子干扰能力较强,其次是 H-RGO 材料,M-RGO 材料最差.

关键词:石墨烯;磁铁矿;赤铁矿;零价铁;除砷

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)10-3927-06

Comparison of As Removal Performance by Graphene/Iron-Based Material

Chaomuerlege, FENG Liu, HUO Yan-xia

(Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: FTIR and XRD showed that three hybid materials which were M-RGO, H-RGO and N-RGO were successfully made from graphene oxide with magnetite, hematite and zero-valence iron respectively. The arsenic removal performance, such as adsorption kinetics, adsorption isotherm, appropriate pH range and resistance to co-existing ions were studied and compared. Results showed that the adsorption of arsenic on three materials fit pseudo-second-order kinetics, and the adsorption isotherm was consistent with the Langmuir model, while the order of adsorption capacities was: N-RGO > M-RGO > H-RGO. Three materials had better adsorptions of As(III) under the condition of weak acid to neutral, the M-RGO and H-RGO materials were less influenced by the pH, and their pH ranges for adsorbing As(III) were wider than that of N-RGO material. In these three materials, N-RGO was least affected by co-existing ions, H-RGO was the second, and M-RGO was most affected.

Key words: graphene; magnetite; hematite; zero-valence-iron; arsenic removal

砷是一种毒性很强的原生质毒物,已被美国疾病控制中心(CDC)和国际防癌研究机构(IARC)确定为第一类致癌物^[1].世界卫生组织(WHO)将砷列为水体中优先控制的污染物之一^[2].因此,对水体中砷的去除越来越受到广泛关注.目前,去除水中砷的方法主要有吸附、混凝沉淀/微滤、离子交换和膜技术等方法^[3],其中吸附法因具有处理效率高、吸附干扰小、吸附剂可再生重复使用以及对环境很少产生二次污染等优点而得到广泛关注.在常用吸附剂中,铁氧化物及其复合氧化物有较强的结合能力和经济适用性^[4],但在实际应用中,铁氧化物在空气中易被氧化,在水溶液中金属易溶出,因此将其负载在一定载体上,以提高其活性和稳定性.

石墨烯是近年来研究较多的新型载体,是世界上最薄的二维纳米材料,由单层碳原子组成,具有较高的机械强度和比表面积^[5],能较好地负载铁氧化物. Zhang 等^[6]用石墨烯负载氢氧化铁复合材料去除饮用水中的砷,发现该材料在较宽 pH 值(4~9)

下,能将砷溶液的浓度从 20 $\mu g \cdot L^{-1}$ 降低到 0.5 $\mu g \cdot L^{-1}$. Vimlesh 等^[7]研制了石墨烯负载 Fe_3O_4 材料,发现其能够去除水中 99.9% 以上的砷,将浓度降至1 $\mu g \cdot L^{-1}$. 但目前只限于对单个的石墨烯负载的铁基材料进行研究,很少有在相同条件下对不同形态铁基材料的除砷性能进行综合比较的研究.

为了研究石墨烯负载铁基材料中铁的形态对除 神性能的影响,本研究通过前期文献调研,筛选了被 广泛报道的吸附性能较高的 3 种形态的铁:磁铁 矿^[8,9]、赤铁矿^[10,11]和零价铁^[12,13],并将其负载到 石墨烯上,制备出石墨烯负载磁铁矿(M-RGO)、石墨烯负载赤铁矿(N-RGO)和石墨烯负载零价铁(N-RGO)这 3 种复合材料,考察了吸附动力曲线与吸附

收稿日期: 2013-01-07; 修订日期: 2013-03-11

基金项目:环境工程北京市重点学科项目;中央高校基本科研业务

费专项

作者简介: 朝木尔乐格(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为 环境功能材料制备与研究, E-mail: hualei901@126. com

* 通讯联系人, E-mail:fengliu-buct@vip. sina. com

等温线,并对 pH 值和共存离子对吸附效果的影响等方面进行了综合比较,以期为石墨烯负载铁基除砷材料中铁形态的选择及实际应用提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验涉及药品有氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、尿素、硫酸亚铁、聚乙二醇、亚砷酸钠,以上试剂均为分析纯,北京化工厂生产.

本实验通过 Hummers 法制备氧化石墨^[14],通过超声还原法将氧化石墨还原为石墨烯.以氧化石墨为前驱体,分别用共沉淀方法^[15]、直接加热法^[16]和液相还原法^[17]制备出石墨烯负载磁铁矿(M-RGO)、石墨烯负载赤铁矿(H-RGO)和石墨烯负载零价铁(N-RGO).

1.2 实验方法

1.2.1 神含量测定

根据水体砷污染情况和实验条件,选定用亚砷酸钠配置浓度为 100 mg·L⁻¹的三价砷溶液为含砷水样.水溶液中砷的含量用北京科创海光仪器有限公司的 AFS-3000 双道原子荧光光度计来测定.

1.2.2 吸附动力曲线测定

分别取 $0.1 \text{ g M-RGO} \times \text{H-RGO} \times \text{N-RGO}$ 材料放入 $100 \text{ mL}, 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(III) 溶液中. pH 值调至适当,于转速为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中振荡,分别在振荡 $1 \cdot 2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot 10 \cdot 12 \cdot 24 \cdot 16$ 后取样(做3组平行实验),测定溶液中砷浓度、计算其吸附量.

1.2.3 吸附等温线测定

分别取 0.1 g M-RGO、H-RGO、N-RGO 材料放入初始浓度 0.5、1、2、5、10、20、30、50、100 mg·L⁻¹的 100 mL As(Ⅲ)溶液(3 组平行实验)中,pH 值调至适当,100 r·min⁻¹振荡 24 h 后离心,测上清液砷浓度,计算其吸附量.

1.2.4 吸附影响因素

用 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 将 pH 值调至 3、4、5、6、7、8、9,测定 pH 值对 3 种材料除砷性能影响.

用 NaNO₂、NaNO₃、Na₂SO₄、Na₃PO₄ 和 Na₂CO₃ 各配 置浓度为 100 mg·L⁻¹ 的水中常见阴离子 (NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²、PO₄³、CO₃²-)溶液,再与砷溶 液配制成浓度为 100 mg·L⁻¹的共存离子混合溶液, 分别取 100mL 混合溶液,用 1 mol·L⁻¹的 HCl 和 NaOH 将 pH 值调制适当值,并通过静态吸附实验测 定共存离子对3种材料除砷性能的影响.

吸附量通过公式(1)计算:

$$Q_e = V(c_i - c_e)/m \tag{1}$$

式中, Q_e 是吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; $c_i \setminus c_e$ 分别是初始和吸附平衡后的砷浓度, $mg \cdot L^{-1}$; V 是溶液初始体积,L; m 是吸附剂的质量,g.

1.3 材料结构性能测量

用德国 Bruker 公司的 TENSOR27 型傅立叶变换红外光谱仪对材料表面官能团结构进行分析,测试条件:采用 KBr 压片,波数范围 400~4 000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32 次.

用德国 Bruker 公司的 D8ADVANCE 型 X-射线 衍射分析仪对材料进行物相分析,测试条件:Cu 靶, 管压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 10°~80°.

2 结果与讨论

2.1 实验材料制备结果

图 1 为石墨烯 RGO、M-RGO、H-RGO、N-RGO 的红外对比图. 从中可以看出,4 种材料在3 434 cm⁻¹左右均有较宽较长的吸收峰,其属于 O—H 伸缩振动峰;在1 630 cm⁻¹处出现了属于C —C的吸收峰^[18].除 RGO 外,M-RGO、H-RGO 和 N-RGO 材料均在 560 cm⁻¹附近出现吸收峰,为 Fe—O 的特征峰,表明铁基和石墨烯形成了复合物.

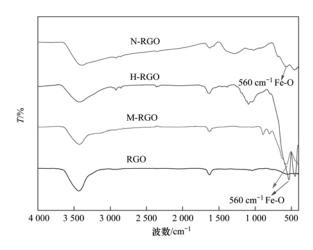


图 1 RGO、M-RGO、H-RGO 和 N-RGO 材料红外对比 Fig. 1 FTIR of RGO, M-RGO, H-RGO and N-RGO materials

图 2 为 RGO、M-RGO、H-RGO、N-RGO 材料的 XRD 分析图. 从中可以看出, RGO 在 23°附近有一个较强的衍射峰, 跟石墨(002)峰很接近^[19]. M-RGO 材料的衍射峰强度较强, 说明其晶型结构比较完整^[20], 并在 30. 3°、35. 6°、43. 4°、57. 3°、62. 9°显示出特征峰. 通过跟磁铁矿标准 PDF 卡对比, 该

材料中含有磁性 Fe_3O_4 . H-RGO 在 33. 2°、35. 6°、39. 3°、49. 5°、54. 1°显示出特征峰,通过跟赤铁矿 PDF 标准卡对比,该材料中含有 Fe_2O_3 . N-RGO 材料在 44. 7°附近出现一个较强的衍射峰,这个衍射峰位置与 Fe^0 的标准衍射图样中的最强峰出现位置(44. 67°)一致,因此可以判断制备的 N-RGO 材料中含有大量的零价铁[21]. M-RGO、H-RGO、N-RGO 材料的谱图在 23°附近出现石墨烯的特征峰,说明 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 Fe^0 这 3 种形态铁已负载到石墨烯载体上.

2.2 材料除砷性能比较

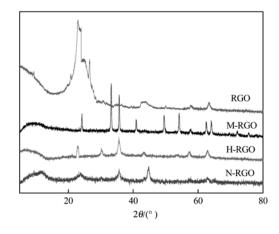


图 2 RGO、M-RGO、H-RGO 和 N-RGO 材料 XRD 对比

Fig. 2 XRD of RGO, M-RGO, H-RGO and N-RGO materials

2.2.1 吸附动力学曲线

利用公式(1)计算绘制吸附容量 Q_i 和时间 t 的 关系曲线,得到 M-RGO、H-RGO 和 N-RGO 材料的 吸附动力曲线,如图 3 所示. 分别用准一级模型[公式(2)]和准二级模型[公式(3)]对吸附速率数据进行拟合,结果如图 4 所示,拟合参数见表 1.

$$d(Q - Q_e)/dt = k_1(Q - Q_e) \tag{2}$$

$$d(Q - Q_e)/dt = k_2(Q - Q_e)^2$$
 (3)

式中 $,k_1$ 为准一级反应速率常数 $,k_2$ 为准二级反应速率常数;Q 为 t 时刻的吸附量 $mg \cdot g^{-1};Q_e$ 为平衡吸附量 $mg \cdot g^{-1}$

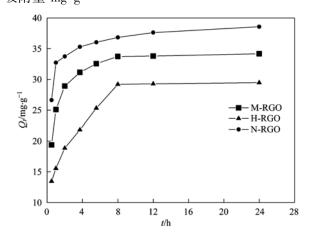


图 3 M-RGO、H-RGO、N-RGO 材料吸附速率曲线

Fig. 3 Adsorption kinetics of M-RGO, H-RGO and N-RGO materials

表 1 吸附速率模型参数

Table 1 Parameters of adsorption kinetics model

Tubio 1 Tubio of unotified infection					n nimetree moder			
	材料	准一级反应参数			准二级反应参数			
	17J 144	k_1 / h $^{-1}$	$Q_{ m e}/{ m mg}\cdot{ m g}^{-1}$	R^2	k ₂ /mg⋅(L⋅h) ⁻¹	$Q_{ m e}/{ m mg}\cdot{ m g}^{-1}$	R^2	_
-	M-RGO	0. 051 6	30. 9	0. 746 8	0. 028 7	34. 9	0. 999 6	_
	H-RGO	0.0696	29. 9	0. 738 5	0. 032 1	30. 4	0. 993 5	
	N-RGO	0.0579	38. 4	0. 938 6	0. 025 6	39. 1	0. 999 3	

从图 3 看出,3 种材料表现出相似的动力学性质:吸附容量随时间的增大而增大,前 8 h 吸附速率较快,12 h 基本达到吸附平衡. 表 1 的数据和图 4 表明,准二级动力学速率方程较准一级速率方程能够更好地描述这 3 种材料对As(III)的吸附动力学过程,相关系数 $R^2 > 0.99$,说明 3 种材料对As(III)的去除是准二级反应. 准二级模型真实表征了反应的外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散过程,同时说明吸附过

程为物理吸附和化学吸附相结合的过程[22].

2.2.2 吸附等温线

利用公式(1) 计算绘制平衡吸附容量 Q_e 和平衡浓度 c_e 的关系曲线,得到 M-RGO、H-RGO 和 N-RGO 材料的吸附等温线,如图 5 所示. 分别用 Langmuir[公式(4)]模型和 Freundlich[公式(5)]模型对实验数据进行拟合,结果如图 6 所示,拟合参数见表 2.

表 2 吸附等温线模型参数

Table 2 Adsorption isotherm model parameters

	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
材料	$Q_{\rm m}/{\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1}$	b/L·mg ⁻¹	R^2	\overline{k}	n	R^2
M-RGO	71.9	0.024	0. 995 4	1. 68	0. 87	0. 978 9
H-RGO	46. 3	0.017	0. 986 0	0.06	1.06	0. 965 7
N-RGO	85. 5	0.031	0. 998 8	2. 75	0.80	0.9763

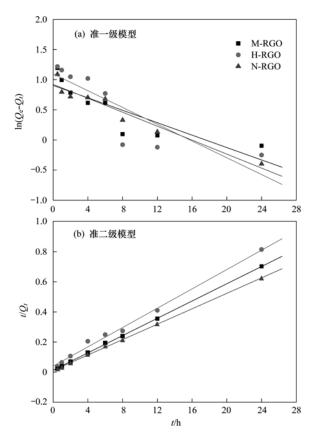


图 4 M-RGO、H-RGO 和 N-RGO 材料吸附动力 曲线准一级、准二级模型拟合

Fig. 4 Pseudo-first and pseudo-second-order adsorption kinetics of M-RGO, H-RGO and N-RGO materials

$$Q_e = Q_{\text{max}} b c_e / (1 + b c_e)$$

$$Q_o = k c_o^n$$
(5)

式中, Q_e 为平衡吸附容量 $\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1}$; c_e 为平衡浓度 $\operatorname{mg} \cdot \operatorname{L}^{-1}$; Q_{max} 为最大单分子层吸附量 $\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1}$; b 为 Langmuir 吸 附 常 数 $\operatorname{L} \cdot \operatorname{mg}^{-1}$; k, n 为 无 量 纲 Freundlich 常数.

为了比较 3 种材料对 As(III) 的吸附容量,对其进行等温吸附测试,结果如图 5 所示, 3 种材料的吸附量都随着 As(III) 平衡浓度的增大而增加,达到一定浓度后,砷吸附量渐趋平衡. 使用 Freundlich 和 Langmuir 模型对吸附等温线进行拟合,结果如表 2 和图 6 所示, 3 种材料拟合结果更加符合 Langmuir 模型(R^2 为 0. 98),说明 As(III) 的去除主要在 M-RGO、H-RGO 和 N-RGO 表面进行,为单分子层吸附. 相同条件下, 3 种材料中 N-RGO 材料对砷的吸附量 最大 (85.5 $mg\cdot g^{-1}$),其次为 M-RGO 材料 (71.9 $mg\cdot g^{-1}$),H-RGO 材料吸附效果最差 (46.3 $mg\cdot g^{-1}$),说明在相同的吸附条件下,N-RGO 材料能够更有效地去除水中As(III).

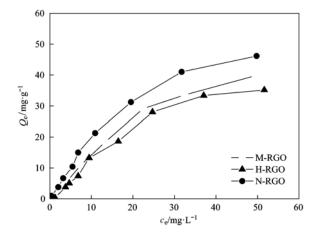


图 5 M-RGO、H-RGO 和 N-RGO 材料吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of M-RGO , H-RGO and N-RGO materials

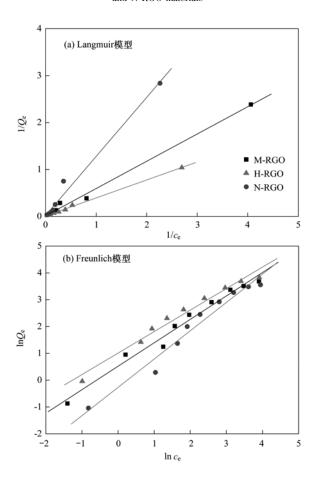


图 6 M-RGO、H-RGO 和 N-RGO 材料吸附等温线 Langmuir、Freunlich 模型拟合

Fig. 6 Langmuir, Freunlich model adsorption isotherm of M-RGO, H-RGO and N-RGOmaterials

2.2.3 吸附影响因素

pH 值对As(Ⅲ)的存在形态有一定的影响,从而影响材料的除砷性能. 当 pH 值为 6~9 之间时以 H₃AsO₃ 的形态稳定存在,当 pH 值为 10~12 时以

H₂AsO₃ 形态存在, 当 pH 为 13 和 14 时分别以 HAsO₃²⁻ 和 AsO³⁻ 形态存在^[23]. pH 值对 M-RGO、 H-RGO、N-RGO 这 3 种材料除砷性能的影响如图 7 所示. 从中可以看出,溶液 pH 值对As(Ⅲ)的吸附 有较大的影响: 当 pH 值从 3 升高到 9 时, 3 种材料 的吸附量均出现先增大后减小的趋势,且 N-RGO 材 料的吸附量始终高于 M-RGO 和 H-RGO 材料. N-RGO 材料在 pH 为 5 时吸附量达到峰值 55.1 mg·g⁻¹. 当 pH 大于 5 时,吸附量迅速下降,这是因 为零价铁易在碱性环境下生成 Fe(OH),、Fe(OH), 和一些氢氧化亚铁络合离子,新生成的物质使零价 铁表面钝化,降低其吸附量[24]. M-RGO 材料在 pH 为7时吸附量达到峰值 42.4 mg·g⁻¹,这是因为 Fe₃O₄ 的 Zeta 电位为 7.03, 当 pH < 7.03 时, Fe₃O₄ 表面带正电,有利于静电吸附的进行,即在弱酸性条 件下 Fe_3O_4 对砷的吸附效果最佳. 当 pH > 7.03 时 Fe₃O₄ 表面带负电,使得其吸附能力减弱^[25]. H-RGO 材料在 pH 为 7 时吸附量达到峰值 41.4 mg·g⁻¹. 对比3种材料,N-RGO材料吸附性能受pH 影响最大,最佳 pH 范围较小,M-RGO 和 H-RGO 材 料受 pH 影响相对较小, M-RGO 在 pH 5~7 范围内, 对As(Ⅲ)有较好的吸附能力,H-RGO 材料吸附 As(Ⅲ)最佳 pH 范围为 6~8.

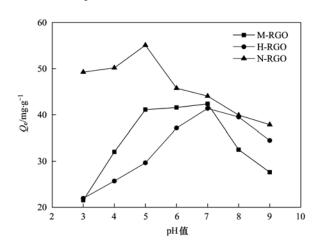


图 7 pH 对 M-RGO、H-RGO、N-RGO 材料影响

Fig. 7 Effects of pH on M-RGO, H-RGO and N-RGO materials

为了了解 3 种材料抗共存离子干扰的能力,考察了水中常见的阴离子对材料吸附性能的影响,结果如图 8 所示. NO_2^- 和 NO_3^- 离子使 M-RGO、H-RGO、N-RGO 这 3 种材料的吸附量依次减少为 40.4%、13.9%、8.5% 和 46.9%、26.9%、7.3%,可见 NO_2^- 和 NO_3^- 对 M-RGO 影响最为严重,H-RGO 材料次之,对 N-RGO 的吸附性能影响较小,原因是

NO₂⁻, NO₃⁻ 能与材料表面的活性吸附位点结合,与As(\blacksquare)发生竞争,且两个离子更容易与 M-RGO 材料表面的活性吸附位点结合^[26]. SO₄²⁻ 和 CO₃²⁻ 离子使 M-RGO、H-RGO、N-RGO 这 3 种材料的吸附量依次减少为 1.1%、0.64%、12.4% 和 28.1%、0.69%、15.3%,可以看出这两种离子对 N-RGO 材料的吸附性能影响较大,对 H-RGO 几乎没有影响,M-RGO 受 CO₃² 离子的影响大于 SO₄² 离子. PO₄³ 离子对 N-RGO 材料的吸附有促进作用. 总体来看N-RGO 材料抗共存离子干扰能力较强,其次是 H-RGO 材料,M-RGO 材料抗共存离子干扰能力和对较差,原因为 N-RGO 表面活性吸附位点较 H-RGO 和 M-RGO 更有容易与As(\blacksquare)结合.

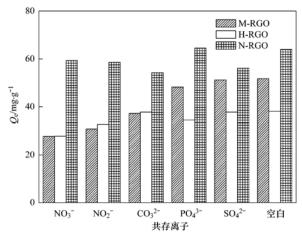


图 8 共存离子对 M-RGO、H-RGO、N-RGO 材料的影响

Fig. 8 Effects of co-existed ions on M-RGO, H-RGO and N-RGO materials

3 结论

- (1)3 种材料的动力学曲线符合准二级模型,吸附等温线符合 Langmuir 模型. 3 种材料中 N-RGO 对砷的吸附量最大,其次为 M-RGO,H-RGO 吸附效果最差. 说明在相同的吸附条件下,N-RGO 材料能够更有效地去除水中As(Ⅲ).
- (2)3种材料均在弱酸性至中性条件下对As(Ⅲ)有较好的吸附效果.相同pH值变化下,N-RGO材料的吸附量高于M-RGO和H-RGO,但N-RGO材料吸附As(Ⅲ)受pH影响较大,其最佳pH范围较小,M-RGO和H-RGO材料在较宽的pH下对As(Ⅲ)有较好的吸附能力.
- (3) 水环境中常见的阴离子中, NO_2^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 对 $As(\square)$ 的去除有不同程度的抑制作用, 其余常见离子对其吸附影响不大, 且 N-RGO 材料抗共存离子干扰能力较强, 其次是 H-RGO 材料, M-RGO 材料相对较差.

参考文献:

- [1] 段桂兰, 王利红, 陈玉, 等. 植物超富集砷机制研究的最新进展[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(5): 714-720.
- [2] Raven K P, Jain A, Loeppert R H, et al. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium and adsorption envelopes[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32 (2): 344-349.
- [3] Hülya G F, Jens C T, David M, et al. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (8): 2428-2434.
- [4] Kohn T, Kenneth J T, Roberts A L, et al. Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Corrosion product development [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(8): 2867-2879.
- [5] 张燚, 陈彪, 杨祖培, 等. Fe_3O_4 磁性纳米粒子-氧化石墨烯复合材料的可控制备及结构与性能表征[J]. 物理化学学报, 2011, 27(5): 1261-1266.
- [6] Zhang K, Dwivedi V, Chi C Y, et al. Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1): 162-168.
- [7] Vimlesh C, Jaesung P, Young C, et al. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal
 [J]. American Chemical Society, 2010, 4(7): 3979-3986.
- [8] Saidur R C, Ernest K Y. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal [J]. Journal of Environmental Management, 2010, 91(11): 2238-224.
- [9] Kim K R, Lee B T, Kim K W, et al. Arsenic stabilization in mine tailings using nano-sized magnetite and zero valent iron with the enhancement of mobility by surface coating [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 113(2): 124-129.
- [10] 王强,卜锦春,魏世强,等. 赤铁矿对砷的吸附解吸及氧化特征[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(8): 1612-1617.
- [11] Guo H M, Stuben D, Berner Z, et al. Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite [J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(5): 1039-1051.
- [12] Konstantina T, Nikolaos P N, Nikolaos V, et al. Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron-Effect of temperature, phosphate and nitrate[J]. Water Research, 2006,

- 40(12): 2375-2386.
- [13] Dong H, Guan X H, Irene M C, et al. Fate of As(V)-treated nano zero-valent iron: Determination of arsenic desorption potential under varying environmental conditions by phosphate extraction Original Research Article[J]. Water Research, 2012, 46(13): 4071-4080.
- [14] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J].
 Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [15] Javier G, Joan de P, Maria M, et al. Reactive transport of arsenic(III) and arsenic(V) on natural hematite: Experimental and modelin[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 348(1): 293-297.
- [16] 方继敏,李山虎,龚文琪,等. 五氯苯酚在赤铁矿表面吸附的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(2):
- [17] 王翠英,陈祖耀,程彬,等. 金属铁纳米粒子的液相制备、表面修饰及其结构表征[J]. 化学物理学报,1999,12(6):670-674
- [18] 马文石,周俊丈,程顺喜,等.石墨烯的制备与表征[J].高校化学工程学报,2010,24(4):720-722.
- [19] 温祝亮,杨苏东,宋启军,等. 石墨烯负载高活性 Pd 催化剂 对乙醇的电催化氧化[J]. 物理化学学报,2010,26(6):1570-1574.
- [20] Dong L J, Zinin P V, Cowen J P, et al. Iron coated pottery granules for arsenic removal from drinking water[J]. Hazardous Material, 2009, 168(1): 626-623.
- [21] 冯婧微, 梁成华, 王黎, 等. 零价纳米铁处理水中 Cr(Ⅵ) 的 实验研究[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(10): 164-167.
- [22] 辛琳琳. 复合吸附材料 TLA 的制备及其砷氟共除性能的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2009. 35-43.
- [23] 郭学军. 载铁(B-FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂去除地下水 As(Ⅲ) 和 As(Ⅴ)的研究[D]. 天津: 南开大学, 2001. 2-3.
- [24] 黄园英, 刘丹丹, 刘菲. 纳米铁用于饮用水中 As(Ⅲ)去除效果[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(1): 83-87.
- [25] 吴少雄, 邢志, 陈红兵, 等. 磁性纳米四氧化三铁选择性富集-电感耦合等离子体原子发射光谱测定砷[J]. 分析化学, 2009, **37**(5): 711-714.
- [26] 陈春宁,石林,刘金香,等. 水中竞争性阴离子对 Fe⁰ 除砷效率的影响研究[J]. 南华大学学报(自然科学版),2006,20(4):51-54.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 34 No. 10 Oct. 15, 2013

CONTENTS

Stable Carbon Isotopic Composition in PM _{2,1} in Nanjing Region	WII Mang-long CHO Theo-bing LHI Fang-ling et al. (3727)
Distribution and Source Apportionment of n-Alkanes in Atmospheric Particle in Taiyuan, China	WU Meng-tong, GUU Zhao-Ding, Liu Peng-ting, et al. (3721)
Study on Influence of Traffic and Meteorological Factors on Inhalable Particle Matters of Different Size	
Particle Emission Characteristics of Diesel Bus Fueled with Bio-diesel	LOU Di-ming CHEN Feng. HU Zhi-vuon. et al. (3741)
Characteristics of δ ¹⁸ O in Precipitation and Water Vapor Sources in Lanzhou City and Its Surrounding Area	
Characteristics and Sources of Soluble Ions in Aerosols from Glacier No. 1 at the Headwater of Urumqi River, Tianshan Mountains,	
characteristics and sources of sounder folis in Acrossis from Gracier No. 1 at the freatwarer of Graniqui tuver, franshan mountains,	· VIJE Xiao-ving II Zhong-gin ZHANG Ming-iun et al. (3764)
Mechanism and Performance of Styrene Oxidation by 0 ₃ /H ₂ 0 ₂	HE Ine-cong HUANG Dian-ru YE Oi-hong et al. (3772)
Sulfur Isotopic Signatures in Leaves of Pinus massoniana Lamb. and Source Apportionment	
Comparisons of Sulfur Contents and Isotopes Between Mosses and Surface Soils in Jiangxi Province	
Research on Spatial Characteristic of Non-point Source Pollution in Liaohe River Basin	
Spatial and Temporal Variations of Hydrological Characteristic on the Landscape Zone Scale in Alpine Cold Region	
Distribution of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of Jinpu Bay	VOLLI-li ZONC Hai-bo ZHANC Shu-fang, et al. (3804)
Effects of Drying-Rewetting Alternation on Urease Activity in Chongming East Intertidal Flat; Results of a Simulation Study	
Characterization of Microbial Activities in Marine Mudflat Sediment Using FDA Hydrolase Analysis	ITAN Jian-gang, CAO Aue (3010)
Analysis of Ecological Risk and the Content Situation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments from Northeast China River Ba	LIU 1e, ZOU LI, LIU LII, et al. (3818)
Analysis of Ecological rusk and the Coment Situation of Polyprominated Diphenyl Edners in Sediments from Northeast Clinia River be	IE Hei form CHENC Hong vin 7HAO Chuan dong et al. (2025)
Residues and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments and Marine Organisms from Dapeng Ba	E Hai-leng, Chelve Hang-xin, ZhAO Chuan-dong, et al. (3823)
nesidues and nisk Assessment of Folycyclic Aromatic riydrocarbons in the Surface Sediments and Marine Organisms from Dapeng Da	y, Shenzhen
Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Two Mathematical Models for Runoff of the Shanghai Elevated Inno	
Biomagnification of Heavy Metals in the Aquatic Food Chain in Daning River of the Three Gorges Reservoir During Initial Impoundm	ent
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Chlorophyll-a and Their Correlation Analysis in a Small Enclosed Lal	
Experiment and Model Simulation of Self-Purification Capacity of Nitrogen and Phosphorus in Lake Taihu	
Simulation Research on the Release of Internal Nutrients Affected by Different Dredging Methods in Lake	··· CHEN Chao, ZHONG Ji-cheng, FAN Cheng-xin, et al. (3872)
Research of Urban Eutrophic Water Repair by Water/Sediment Biological Bases	
Effects of Regulatory Agent on the Heavy Metal Stability in Tidal Sediments	
Impact of Regional Water Chemistry on the Phosphorus Isothermal Adsorption of the Sediments in Three Subsidence Waters of the Hu	nainan Mine Areas
	······ YI Qi-tao, SUN Peng-fei, XIE Kai, et al. (3894)
Adsorption Characteristics of f2 Bacteriophages by Four Substrates in Constructed Wetland	······ CHEN Di, ZHENG Xiang, WEI Yuan-song, et al. (3904)
Adsorption Characteristics of the Antibiotic Sulfanilamide onto Rice Husk Ash	
Study on the Stability Variation Mechanism of Humic Acid Water Solution After Radiated by the UV Light W	ANG Wen-dong, ZHOU Li-chuan, DING Zhen-zhen, et al. (3921)
Comparison of As Removal Performance by Graphene/Iron-Based Material	····· Chaomuerlege, FENG Liu, HUO Yan-xia (3927)
Studies on the Dispersion and Deposition Behavior of Nano-TiO ₂ in Aquatic System	
Effect of the Interaction of Microorganisms and Iron Oxides on Arsenic Releasing into Groundwater in Chinese Loess	
Surface Modification of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane by Using the Zwitterionic Substance	
Estimate the Abatement Rate of Septic Tank Sewage Outfall Soil on Nitrogen Pollutants of Typical Farmer Household Sewage	
Wastewater Pollution Characteristics from Typical Intensive Pig Farms in the Pearl River Delta and Its Ecological Risk Assessment	
Effects of Sludge Compost Used as Lawn Medium on Lawn Growth and Soil and Water Environment	
Influencing Factors of Floc Size Distribution and Fractal Dimension of Activated Sludge · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Influence of Different Recovery Methods on the Activity of Nitrification Granular Sludge	GUO Xiu-li, GAO Da-wen, LU Jian-cong (3981)
Study on Hydrogen Autotrophic Denitrification of Bio-ceramic Reactor	······· CHEN Dan, WANG Hong-yu, SONG Min, et al. (3986)
Studies on Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Subalpine Meadow	·········· YAN Jun-xia, LI Jun-jian, LI Hong-jian, et al. (3992)
Modeling of CO ₂ Fluxes at Cropland by Using SiB3 Model	···· ZHANG Geng-jun, LU Li-xin, JIANG Ling-mei, et al. (4000)
Effects of the Different Land Use on Soil Labile Organic Matter and Carbon Management Index in Junyun Mountain	····· XU Peng, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, et al. (4009)
Heavy Metal Content in Street Dust and Environmental Risk Assessment of Agricultural City: A Case Study of Xuchang City	YAN Hui, CHEN Jie, XIAO Jun (4017)
Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Road Dust from Suzhou, Wuxi and Nantong	
Vertical Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Abandoned Vehicles Dismantling Area Soil	
Stabilization and Long-term Effect of Chromium Contaminated Soil	
Leaching Characteristics of Sulfadiazine and Sulfamethoxazole in Soil Column	LI Man, CHEN Wei-ping, WEI Fu-xiang, et al. (4042)
Transport Behaviors of Metal Oxide Nanomaterials in Various Soils	
Fractal Characteristics of Capillary Finger Flow for NAPLs Infiltrated in Porous Media	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, et al. (4058)
Allelopathic Potential of Phyllostachys edulis on Two Dominant Tree Species of Evergreen Broad-leaved Forest in Its Invasive Process	
	· BAI Shang-bin, ZHOU Guo-mo, WANG Yi-xiang, et al. (4066)
Preliminary Studies on the Occurrence of Antibiotic Resistance Genes in Typical Aquaculture Area of the Pearl River Estuary	
Concentrations and Safety Evaluation of Heavy Metals in Aquatic Products of Yancheng, Jiangsu Province	
Effects of Cu ²⁺ Stress on DNA Polymorphism of Genome in Foxtail Millet of Different Genotypes	
Research on Soil Bacteria Under the Impact of Sealed CO ₂ Leakage by High-throughput Sequencing Technology	
Microeukaryotic Biodiversity in the Waste Ore Samples Surrounding an Acid Mine Drainage Lake	
Characteristics and Functional Protein Analysis of an Effective Decabromodiphenyl Ether-Degrading Strain	
Effect of Selenium on the Uptake and Translocation of Manganese, Iron, Phosphorus and Selenium in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) ·····	
Effect of Exogenous Iron on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium and Physiological Characterization in Different Varieties	of Tomato
Zact of Zaoganat 1910 of Techniques and Oriental 1910 of Calminum, and 11950009car characterisation in Zaotetic Valence	LIU Jun, ZHOU Kun, XU Wei-hong, et al. (4126)
Analysis of Control Policy for Persistent Toxic Substances from Electronic Wastes in China	
a year and a substitute of the	,

《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

环维种草

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年10月15日 34卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 10 Oct. 15, 2013

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	
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences	
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental	
		清华大学环境学院			Protection	
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University	
	辑	《环境科学》编辑委员会	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan	
2110	1	北京市 2871 信箱(海淀区双清路	Edited		The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING	
	18号,邮政编码:100085)				KEXUE)	
		电话:010-62941102,010-62849343			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China	
		传真:010-62849343			Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343	
		E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn			E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn	
		http://www.hjkx.ac.cn			http://www. hjkx. ac. cn	
出	版	斜望出版社	Published	by	Science Press	
		北京东黄城根北街 16 号			16 Donghuangchenggen North Street,	
		邮政编码:100717			Beijing 100717, China	
印刷装计	ìŢ	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House	
发	行	斜学出版社	Distributed	by	Science Press	
		电话:010-64017032			Tel:010-64017032	
		E-mail:journal@mail.sciencep.com			E-mail:journal@mail.sciencep.com	
订购	处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China	
国外总发征	行	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji	
		(北京 399 信箱)			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:90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行