

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第12期

Vol.36 No.12

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

2014年APEC前后北京城区PM _{2.5} 中水溶性离子特征分析	杨懂艳,刘保献,张大伟,石爱军,周健楠,景宽,富佳明	(4325)
2013年北京市不同方位PM _{2.5} 背景浓度研究	李云婷,程念亮,张大伟,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,陈晨	(4331)
APEC期间北京空气质量改善对比分析	李文涛,高庆先,刘俊蓉,李亮,高文康,苏布达	(4340)
嘉兴市春季PM ₁₀ 、主要污染气体和气溶胶粒径分布的周末效应	沈利娟,王红磊,吕升,李莉,张孝寒,章国骏,王翥	(4348)
烟花燃放对珠三角地区春节期间空气质量的影响	赵伟,范绍佳,谢文彰,孙家仁	(4358)
典型钢铁行业汞排放特征及质量平衡	张雅惠,张成,王定勇,罗程钟,杨熹,徐凤	(4366)
上海市公园绿地树叶对大气重金属污染的磁学响应	刘飞,褚慧敏,郑祥民	(4374)
重庆金佛山降雪中飞灰单颗粒特征及来源解析	于正良,杨平恒,景伟力,袁道先,任坤,李林立	(4381)
利用新型组合填料的生物滴滤塔净化混合废气研究	梅瑜,成卓韦,王家德,陆胤	(4389)
低浓度CO ₂ 在聚苯胺/Y分子筛复合材料上的吸附	刘凤玲,卢霞,张慧,葛鑫,刘杰,张泳真	(4396)
红壤丘陵区冬季大气湿沉降化学特征及森林冠层对其截留作用机制	郝卓,高扬,张进忠,于贵瑞	(4403)
中亚热带常绿阔叶林湿沉降过程中盐基离子变化特征	安思危,孙涛,马明,王定勇	(4414)
基于Landsat 8影像估算新安江水库光合有效辐射衰减系数	张毅博,张运林,查勇,施坤,周永强,刘明亮	(4420)
白石水库颗粒有机物及沉积物中碳、氮稳定同位素的空间分布特征	郭凯,赵文,王珊,戴玉新,张荣坤,李东明	(4430)
小关水库夏季浮游植物功能群对富营养化特征的响应	李磊,李秋华,焦树林,李钥,肖晶,邓龙,孙荣国,高永春,骆兰	(4436)
湖泊基质客土改良的环境效应:对芦苇生长及光合荧光特性的影响	余居华,钟继承,范成新,黄蔚,商景阁,古小治	(4444)
贵州纳朵洞洞穴水水文地球化学变化特征及其环境意义	沈蔚,王建力,王家录,蒋先淑,毛庆亚,陈挚秋,刘肖	(4455)
碧水岩地下河中微量金属元素对降雨的响应特征及来源分析	邹艳娥,蒋萍萍,张强,汤庆佳,康志强,龚晓萍,陈长杰,俞建国	(4464)
钱塘江(杭州段)表层水中全氟化化合物的残留水平及分布特征	张明,唐访良,俞雅雯,徐建芬,李华,吴敏华,张伟,潘见阳	(4471)
长江中游沉积物中多溴联苯醚的污染特征及风险评价	田奇昌,唐洪波,夏丹,王莎莎,高丽荣	(4479)
城市地表水表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评估:以永康市为例	齐鹏,余树全,张超,梁立成,车继鲁	(4486)
柠檬酸对三峡水库消落区土壤中汞活化及甲基化的影响	覃蔡清,梁丽,游蕊,邓晗,王定勇	(4494)
微生物对冰封期湖泊沉积物中有机磷降解释放的影响	左乐,吕昌伟,何江,王伟颖,颜道浩	(4501)
扰动和加藻共同作用下太湖沉积物中形态磷变化规律	陈俊,李大鹏,朱培颖,黄勇,王忍	(4509)
生态沟渠对氮、磷污染物的拦截效应	张树楠,肖润林,刘锋,吴金水	(4516)
开放系统下方解石对磷的去除	李振炫,刁家勇,黄利东,陈艳芳,刘大刚,许正文	(4523)
铜在壳核结构磁性颗粒上的吸附:效能与表面性质的关系	李秋梅,陈静,李海宁,张晓蕾,张高生	(4531)
基于优质碳源提供的CMBR复合工艺短程硝化-反硝化除磷研究	程继辉,吴鹏,程朝阳,沈耀良	(4539)
ANAMMOX菌利用零价铁转化氨和硝酸盐实验	周健,黄勇,袁怡,刘忻,李祥,沈杰,杨朋兵	(4546)
基于GIS的天津市饮用水水质健康风险评价	符刚,曾强,赵亮,张玥,冯宝佳,王睿,张磊,王洋,侯常春	(4553)
北京自备井水源内毒素污染及与其他水质参数的相关分析	张灿,刘文君,敖澍,史云,安代志,刘治平	(4561)
广州市小学生多环芳烃内暴露水平	苏慧,赵波,张素坤,刘珊,任明忠,李杰,石小霞	(4567)
构建三元混合污染物的三维等效图	刘雪,刘树深,刘海玲	(4574)
化学提取法表征污染土壤中PAHs老化规律和蚯蚓富集特征	张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,刘总堂,李娇,王代长,蒋新	(4582)
不同取样尺度下华北落叶松人工林土壤呼吸的空间变异性	严俊霞,梁雅南,李洪建,李君剑	(4591)
基于环境效应的土壤重金属临界负荷制图	施亚星,吴绍华,周生路,王春辉,陈浩	(4600)
土壤中铅锌的稳定化处理及机制研究	谢伟强,李小明,陈灿,陈寻峰,钟宇,钟振宇,万勇,王琰	(4609)
纳米氧化锌、硫酸锌和AM真菌对玉米生长的影响	李帅,刘雪琴,王发园,苗艳芳	(4615)
蜈蚣草中砷与磷的赋存特征及其相互作用	张玉秀,马旭,廖晓勇,阎秀兰,马栋,龚雪刚	(4623)
纳米沸石对土壤Cd形态及大白菜Cd吸收的影响	熊仕娟,徐卫红,谢文文,陈蓉,陈永勤,迟芬琳,陈序根,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体	(4630)
黑麦草、丛枝菌根对番茄Cd吸收、土壤Cd形态的影响	陈永勤,江玲,徐卫红,迟芬琳,陈序根,谢文文,熊仕娟,张进忠,熊治庭	(4642)
耐盐类固醇激素降解菌交替赤杆菌MH-B5的降解特性、降解途径及其固定化	马聪,秦丹,孙倩,于昌平	(4651)
浙江省瓯江氨氧化古菌和氨氧化细菌分布及多样性特征	李虎,黄福义,苏建强,洪有为,俞慎	(4659)
缙云山马尾松林和柑橘林土壤微生物PLFA沿海拔梯度的变化	曾清苹,何丙辉,毛巧芝,吴耀鹏,黄祺,李源	(4667)
华北平原耕作土壤特性对基因工程菌迁移的影响	张静,刘平,刘春,陈晓轩,张磊	(4676)
再生铜冶炼过程多氯萘与二噁英类排放特征分析与控制技术评估	田亚静,姜晨,吴广龙,丁琼,王铁宇,吕永龙	(4682)
《环境科学》第36卷(2015年)总目录		(4690)
《环境科学》征订启事(4347)	《环境科学》征稿简则(4454)	信息(4463,4530,4573,4581)

铜在壳核结构磁性颗粒上的吸附:效能与表面性质的关系

李秋梅¹, 陈静^{2*}, 李海宁³, 张晓蕾³, 张高生^{2*}

(1. 烟台大学海洋学院, 烟台 264005; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台 264003; 3. 烟台大学环境与材料工程学院, 烟台 264005)

摘要: 为了揭示吸附剂的吸附效能与其组成、结构及表面性质之间的关系, 本研究对两种壳核结构磁性颗粒 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 的形貌特征、表面性质进行了系统表征, 并对铜在磁性颗粒表面的吸附行为与机制进行了详细研究. 表征结果表明磁核 Fe_3O_4 与 Fe-Mn 具有相似的尖晶石类晶体结构, 包覆 MnO_2 后, 晶体结构均未发生明显变化. 但 Mn 的引入, 增强了磁核与外壳间的结合作用, Fe-Mn 比 Fe_3O_4 包覆 MnO_2 的量更多、更均匀, 进而使 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 具有更高的比表面积与更低的等电点. 吸附实验结果表明, Fe-Mn 的最大铜吸附容量 $33.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{pH } 5.5$) 高于 Fe_3O_4 的 $17.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{pH } 5.5$); 包覆 MnO_2 以后, 铜吸附性能显著增强, $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 最大铜吸附容量升高至 $58.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{pH } 5.5$), 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的 2.6 倍, 且优于多数文献报道的磁性吸附剂. 机制研究表明铜在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 的表面发生了特性吸附, 形成了内层表面络合物. 综上所述, 磁性颗粒的吸附效能与其组成成分、形貌结构及表面性质之间具有显著的相关性.

关键词: 壳核结构; 磁性颗粒; 吸附效能; 表面性质; 铜

中图分类号: X131.2; X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)12-4531-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2015.12.027

Adsorption of Cu on Core-shell Structured Magnetic Particles: Relationship Between Adsorption Performance and Surface Properties

LI Qiu-mei¹, CHEN Jing^{2*}, LI Hai-ning³, ZHANG Xiao-lei³, ZHANG Gao-sheng^{2*}

(1. School of Ocean, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3. School of Environment and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: In order to reveal the relationship between the adsorption performance of adsorbents and their compositions, structure, and surface properties, the core-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ and $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ magnetic particles were systematically characterized using multiple techniques and their Cu adsorption behaviors as well as mechanism were also investigated in details. It was found that both Fe_3O_4 and Fe-Mn had spinel structure and no obvious crystalline phase change was observed after coating with MnO_2 . The introduction of Mn might improve the affinity between the core and the shell, and therefore enhanced the amount and distribution uniformity of the MnO_2 coated. Consequently, $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ exhibited a higher BET specific surface area and a lower isoelectric point. The results of sorption experiments showed that Fe-Mn had a higher maximal Cu adsorption capacity of $33.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at $\text{pH } 5.5$, compared with $17.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ of Fe_3O_4 . After coating, the maximal adsorption capacity of $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ was increased to $58.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was 2.6 times as high as that of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ and outperformed the majority of magnetic adsorbents reported in literature. In addition, a specific adsorption of Cu occurred at the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ or $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ through the formation of inner-sphere complexes. In conclusion, the adsorption performance of the magnetic particles was positively related to their compositions, structure, and surface properties.

Key words: core-shell structure; magnetic particle; adsorption performance; surface property; Cu

水体中铜污染主要来源于铜锌矿产的开发和冶炼、重金属加工、机械制造、钢铁生产等工业废水的排放以及含铜烟尘的大气沉降^[1]. 进入水环境的铜, 不能被生物降解, 可通过食物链富集, 进入人体, 对人体肝等器官造成损害, 还会在血液内富集, 引起体内多种病变, 如肝炎, 帕金森综合征等^[2]. 我国饮用水水质标准规定铜的最高允许浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 目前水体中常用除铜方法主要有沉淀

法^[3]、离子交换树脂法^[4]、高分子捕集法^[5]、膜分离法^[6]与吸附法^[7, 8]等, 其中吸附法因其操作简单、

收稿日期: 2015-06-19; 修订日期: 2015-08-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51478457); 烟台市科学技术发展计划项目(2014ZH087)

作者简介: 李秋梅(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为复合金属氧化物吸附去除水体中重金属, E-mail: ytlqiumei@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jchen@yic.ac.cn; gszhang@yic.ac.cn

有效、经济等优点,是应用前景较好的一种除铜方法^[8~10]。

近年来,纳米金属氧化物吸附剂由于具有较高的比表面积与较多的重金属吸附点位,在重金属污染水体中的应用越来越受到关注^[8, 11]。其中锰氧化物,尤其是纳米二氧化锰具有较低的等电点与丰富的表面羟基等特点,对水体中 Pb、Cu、Zn、Cd 等多种重金属离子具有良好的去除效果,但由于粒径较小,固液分离困难,易堵塞滤床,在实际应用中受到较大限制^[11~14]。与传统的过滤分离相比,磁分离技术是利用外加磁场的作用使磁性颗粒与非磁性物质分开,能够方便快速地进行固液分离,因此利用磁性颗粒去除重金属的研究越来越受到重视^[15, 16]。

为使纳米二氧化锰具有磁性,一些研究者以磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒为内核,外层包覆 MnO₂,成功制备了壳核结构磁性纳米颗粒 Fe₃O₄/MnO₂。该吸附剂兼具有 Fe₃O₄ 的磁性与 MnO₂ 的重金属吸附特性,可以方便快速地进行磁分离回收,并对重金属 Pb 具有较好的吸附效果^[17~19]。为进一步增强壳核间的结合作用并提高吸附容量,作者以 Mn(II) 部分取代 Fe₃O₄ 中的 Fe(II),合成了磁性铁锰复合氧化物颗粒,记为 Fe-Mn,然后包覆 MnO₂,得到了一种新型壳核结构磁性纳米颗粒 Fe-Mn/MnO₂。研究结果表明该磁性颗粒对 Pb 的吸附容量明显高于 Fe₃O₄/MnO₂^[20],推测 Mn 的引入对磁核的表面性质产生影响,进而影响磁核与 MnO₂ 包覆层之间的相互作用,最终对壳核结构磁性颗粒的吸附性能产生影响。然而到目前为止,对 Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 的表面性质差异及其与重金属吸附性能之间的关系未作深入研究,对铜的吸附去除研究亦未见报道。因此,本文对两种壳核结构磁性颗粒 Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 的结构特征、表面性质进行了系统表征及对比,并对铜在磁性颗粒表面的吸附行为与机制进行了详细研究,通过揭示壳核结构磁性颗粒的重金属吸附效能与其组成、结构、表面特性之间的对应关系,以期新型高效磁性吸附剂的设计与研制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 磁性颗粒的制备

以分析纯 FeCl₃·6H₂O、FeCl₂·4H₂O、MnCl₂·4H₂O、KMnO₄、MnSO₄、聚乙二醇(PEG,平均分子质量为 400)、NaOH、HNO₃ 等试剂为原料,按照前期研究^[19, 20]中所述的方法,制备 Fe₃O₄ 与 Fe-Mn 磁

性颗粒,其中 Fe-Mn 是以 MnCl₂·4H₂O 部分取代 FeCl₂·4H₂O,使溶液中 Mn(II)/Fe_{total} 的摩尔比(*R*)为 0.3 制备而得;而后,分别以 Fe₃O₄ 与 Fe-Mn 磁性颗粒为磁核,外层包覆 MnO₂,制得 Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 磁性颗粒。

1.2 磁性纳米颗粒的表征

1.2.1 XPS 表征

利用 X 射线光电子能谱分析仪(XPS, Thermo VG ESCALAB 250, Al Kα 为 1486.6 eV,功率为 150 W)分析 Fe-Mn、Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 中 Mn 元素的形态与含量。

1.2.2 XRD 表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2500VPC, Cu Kα, λ 为 0.154 18 nm)分析 Fe₃O₄、Fe-Mn、Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 的晶体结构。

1.2.3 TEM 观测

将制备的 Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 粉末利用超声均匀分散于水中,挂膜,烘干后用透射电子显微镜(TEM, 日立 H-800, 电压 200 kV)测试,观察两种磁性颗粒的形貌。

1.2.4 BET 测定

分别取 Fe₃O₄、Fe-Mn、Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂,通过 Beishide3H-2000 III 氮吸附比表面测量仪测定颗粒的 BET 比表面积。

1.2.5 VSM 测定

利用振动样品磁强计(VSM, lakeshore 7307)在 298K 条件下测定 Fe₃O₄、Fe-Mn、Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 的比饱和磁化强度。

1.2.6 Zeta 电位测定

配制一系列 50 mL 溶液,其中吸附剂浓度为 0.5 g·L⁻¹,NaNO₃ 浓度为 0.01 mol·L⁻¹,铜离子初始浓度约为 20 mg·L⁻¹(测吸附前 Zeta 电位则不必加 Cu²⁺),用 HNO₃ 和 NaOH 调节溶液 pH 为 2~8。将溶液在 (25 ± 0.1) °C, 170 r·min⁻¹ 的振荡器中平衡 48 h,中间调 4~5 次 pH,记录最终 pH,用 Zeta 电位分析仪(Nano-ZS90, Malvern)测定各 pH 对应的 Zeta 电位,计算 Fe₃O₄、Fe-Mn、Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 以及 Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 吸附铜离子后的等电点(IEP)。

1.3 铜吸附实验

吸附实验在 (25 ± 0.1) °C, 170 r·min⁻¹ 的振荡器中振荡 24 h,前 6 h 每 2 h 调一次 pH,后 18 h 调 2 次 pH,使 pH 稳定,背景电解质为 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃,吸附剂浓度为 0.5 g·L⁻¹。吸附完成后样品

过 0.45 μm 醋酸纤维素膜, 利用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, PerkinElmer SCIEX, ELAN DRC II, 气流为 0.88 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 射频功率为 1 100 W, 透镜电压为 6 V) 分析滤液中铜离子浓度。

1.3.1 吸附等温线

配制一系列 50 mL 不同的铜离子初始浓度 (2 ~ 110 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液, 分别投加 25 mg 吸附剂, 每隔一段时间调一次 pH, 使 pH 稳定在 5.5, 吸附后, 取样、过膜、测定铜离子浓度。

1.3.2 吸附动力学

在 1.0 L 铜离子浓度为 22 ~ 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中进行, 吸附剂的投加量为 0.5 g, pH 为 5.5, 控制吸附时间为 480 min, 每隔一段时间取样、过膜、测定铜离子浓度。

1.3.3 pH 与离子强度影响

配制一系列 50 mL 铜离子浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 分别投加 25 mg 吸附剂, 考察不同 pH (2 ~ 7) 和不同离子强度 (0.1、0.01、0.001 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3) 对吸附铜的影响。

1.4 数据分析

1.4.1 吸附动力学模型拟合

吸附剂对吸附质的吸附速率通过吸附动力学实验进行考察。利用准一级动力学模型 [公式 (1)]、准二级动力学模型 [公式 (2)] 来拟合铜的吸附动力学过程。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中, q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 分别为 t 时刻和平衡时的吸附量, k_1 (min^{-1}) 与 k_2 [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$] 分别为准一级与准二级吸附速率常数。

1.4.2 吸附等温线模型拟合

吸附等温线用于描述不同平衡浓度下的吸附容量, 通过对吸附过程的拟合可以得到吸附剂对吸附质的最大吸附容量。对铜的吸附等温线用 Langmuir 吸附模型 [公式 (3)] 和 Freundlich 吸附模型 [公式 (4)] 进行拟合。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (3)$$

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg k_F \quad (4)$$

式中, c_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 是吸附达到平衡时的溶液中铜离子浓度, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 是吸附达到平衡时的吸附量,

q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 是最大吸附量, k_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) 是与吸附能相关的吸附常数, k_F ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) 是与吸附剂吸附能力相关的常数, n 是与吸附剂的吸附反应强度相关的常数。

2 结果与讨论

2.1 磁性纳米颗粒的表征

2.1.1 XPS 表征

XPS 表征测得磁性颗粒 Fe-Mn 表面 Mn $2p_{3/2}$ 的 BE 值为 641.4 eV, 磁性颗粒 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 Fe-Mn/ MnO_2 表面 Mn $2p_{3/2}$ 的 BE 值则升至为 642.3 eV, 表明 Fe-Mn 表面 Mn 的形态主要为 Mn(II), 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 Fe-Mn/ MnO_2 颗粒表面 Mn 的形态主要为 Mn(IV) [13, 20]。并且, XPS 表征测得 Fe-Mn、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 Fe-Mn/ MnO_2 表面中 Mn 含量分别为 14.0%、17.2% 与 21.0%, 说明与 Fe_3O_4 相比, Fe-Mn 磁核表面包覆了更多的 MnO_2 。

2.1.2 XRD 表征

磁性颗粒 Fe_3O_4 、Fe-Mn、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 Fe-Mn/ MnO_2 的 XRD 图谱如图 1 所示。其中, Fe_3O_4 的图谱中出现的特征峰与其标准图谱 (JCPDS 卡号 771545) 一致, 呈尖晶石类晶体结构。与 Fe_3O_4 相比, Fe-Mn 的图谱中特征峰的位置稍有偏移, 推测是由于 Mn(II) 部分取代 Fe(II) 后形成 Fe_3O_4 与 MnFe_2O_4 的混合物, 与 Fe_3O_4 具有相似的晶体结构。包覆 MnO_2 以后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 、Fe-Mn/ MnO_2 的图谱中的特征峰位置与其对应的磁核基本一致, 无新峰产生, 但是峰强减弱, 推测外壳 MnO_2 呈无定形态。

2.1.3 TEM 表征

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 Fe-Mn/ MnO_2 的透射电镜 (TEM) 照片如图 2 所示。图 2(a) 中大小不等的类

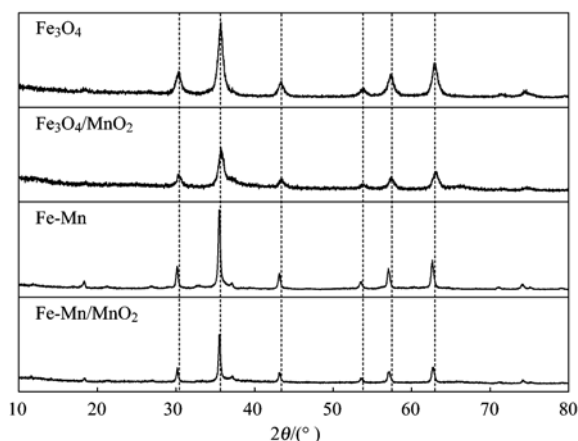
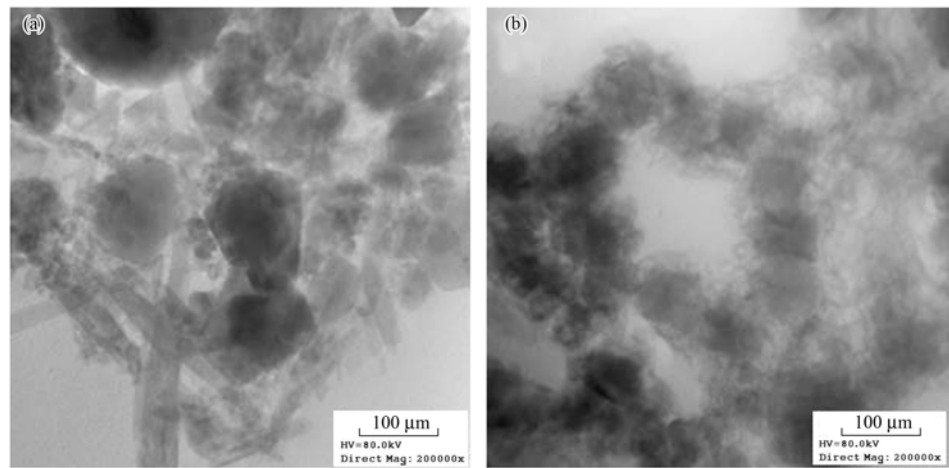


图 1 磁性颗粒的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of magnetic particles

似圆形的深色颗粒为 Fe_3O_4 磁核,其周围形状不规则的颗粒为 MnO_2 . 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 相比,图 2(b)中的 Fe-Mn 磁核大小较为均匀,形状也更为规则,表明 Mn 元素的引入可能影响了 Fe-Mn 磁核与外壳

MnO_2 的结合作用,使得外壳 MnO_2 呈无定形的絮状,均匀包覆在磁核周围,这与文献报道的壳核结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 具有类似的结构^[21],且与 XRD 表征相一致.



(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$; (b) Fe-Mn/MnO_2

图 2 透射电镜扫描照片

Fig. 2 TEM micrographs of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ and Mn-Fe/MnO_2

2.1.4 BET 表征

Fe_3O_4 、Fe-Mn、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 Fe-Mn/MnO_2 的比表面积如表 1 所示. 磁核 Fe_3O_4 与 Fe-Mn 的比表面积相近,分别为 $44.9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $41.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 包覆 MnO_2 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 Fe-Mn/MnO_2 的比表面积比其磁核,都有显著升高,特别是后者,比表面积

增加至 $113.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,为 Fe-Mn 磁核的 2.7 倍,且为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 比表面积的 1.5 倍,与已有报道的 MnO_2 的比表面积 $100.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[12] 与 $117 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 相一致^[22]. 这些结果说明 MnO_2 在 Fe-Mn 表面包覆更为均匀,比表面积更大,提供了更多的吸附活性位点,有助于重金属离子的接触与吸附.

表 1 磁性颗粒的比表面积、饱和磁化强度与等电点

Table 1 BET specific surface area, saturation magnetization and isoelectric point of magnetic nanoparticles

项目	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$	Fe-Mn	Fe-Mn/MnO_2
BET/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	44.9	76.5	41.8	113.3
VSM/ $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	57.4	54.7	51.6	35.1
IEP	6.5	5.9	6.2	5.5

2.1.5 VSM 表征

由表 1 可得,磁核 Fe_3O_4 、Fe-Mn 的饱和磁化强度分别为 $57.4 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $51.6 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,说明磁核中 Mn 元素的加入,未显著影响磁性颗粒的饱和磁化强度. 包覆 MnO_2 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 Fe-Mn/MnO_2 的饱和磁化强度与其磁核相比分别降低了 $2.7 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $16.5 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,主要是由于无磁性的 MnO_2 减弱了磁性粒子之间的相互作用,引起了壳核结构磁性颗粒的饱和磁化强度降低,降低的幅度取决于外壳 MnO_2 的厚度. 由此可推断 Fe-Mn 磁核比 Fe_3O_4 磁核包覆了更多、更厚的 MnO_2 ,这与磁性颗粒的 TEM 与 BET 表征相一致. 此外, Fe-Mn/MnO_2 仍具有较高的饱和磁化强度 (35.1

$\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$) 与良好的超顺磁性,对外加磁场响应能力强. 在有外界磁铁的条件下,溶液中 Fe-Mn/MnO_2 颗粒迅速向磁铁聚集^[20],能够简单方便地把该磁性颗粒从水相中分离出来,实现快速固液分离,当外界磁铁撤离后,磁性颗粒能迅速在水中重新分散.

2.1.6 等电点表征

通过测定不同溶液 pH 下磁性颗粒表面的 Zeta 电位而得 Fe_3O_4 、Fe-Mn、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 Fe-Mn/MnO_2 的等电点分别为 6.5、6.2、5.9 与 5.5 (见表 1). 与铁氧化物相比,锰氧化物具有较低的等电点^[11],因此,Mn 在磁核中的引入,使得 Fe-Mn 的等电点比 Fe_3O_4 的等电点降低了 0.3; 包覆 MnO_2 以

后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 的等电点比其对应磁核均明显降低, 且 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 降低的幅度更大, 亦证明了 Fe-Mn 磁核表面包覆了更多的 MnO_2 , 有助于吸附去除阳离子型重金属离子。

2.2 铜吸附性能研究

2.2.1 吸附动力学

磁性颗粒 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 、 Fe-Mn 与 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 对铜的吸附量随时间的变化如图 3 所示。在初始阶段(0 ~ 30 min), 铜的吸附速率较快, 吸附量随时间迅速增加, 特别是 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 的铜吸附量升高较为显著, 主要是由于吸附初期磁性颗粒表面的吸附位点较多, 液相与颗粒表面的离子浓度差较大, 铜容易扩散到磁性颗粒表面被吸附。随着吸附的进行, 吸附点位逐渐饱和, 吸附进入慢速阶段(30 ~ 400 min), 吸附速率逐渐放缓, 480 min 后吸附基本到达平衡。

分别采用准一级和准二级动力学模型对 4 种磁性颗粒的吸附动力学过程进行拟合, 拟合曲线及拟合参数分别见图 3 及表 2。准二级动力学模型的系数 R^2 为 0.991 (Fe_3O_4)、0.909 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$)、

0.929 (Fe-Mn) 与 0.962 ($\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$) 均高于准一级动力学模型的系数 R^2 为 0.957 (Fe_3O_4)、0.821 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$)、0.858 (Fe-Mn) 与 0.909 ($\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$), 而且准二级动力学模型拟合的 q_e 与实测值更接近, 说明磁性颗粒对铜的吸附过程更符合准二级吸附动力学模型, 铜在磁性颗粒的表面发生了化学吸附。

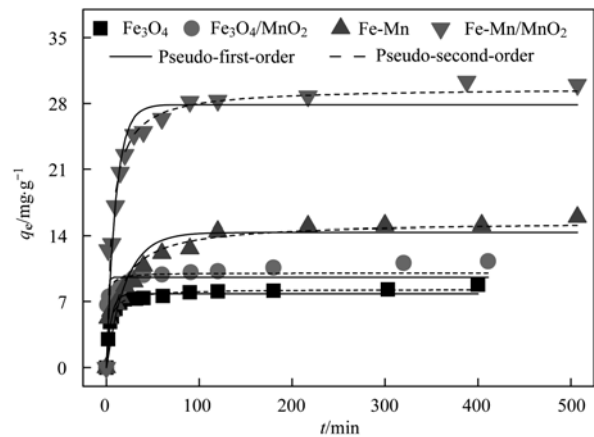


图3 磁性颗粒对铜的吸附动力学

Fig. 3 Kinetics of Cu adsorption on magnetic particles

表2 吸附动力学拟合参数

Table 2 Kinetic parameters for Cu adsorption on magnetic particles

磁性颗粒	c_0 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	实测 q_e / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
			$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	R^2
Fe_3O_4	22.3	8.79	7.82	0.201	0.957	8.32	0.036	0.991
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$	24.4	11.3	9.59	0.905	0.821	10.1	0.112	0.909
Fe-Mn	24.1	15.9	14.4	0.047	0.858	15.4	0.005	0.929
$\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$	24.4	30.0	27.9	0.100	0.909	29.7	0.006	0.962

2.2.2 吸附等温线

图 4 为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 、 Fe-Mn 及 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 对铜的吸附等温线, 铜吸附量随着溶液中铜平衡浓度的升高逐渐增大, 在低平衡浓度时吸附量增加较为迅速, 当平衡浓度进一步增加, 吸附量增加缓慢, 趋于饱和, 且 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 的铜吸附能力显著高于 Fe_3O_4 、 Fe-Mn 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 。

分别采用 Langmuir 吸附模型与 Freundlich 吸附模型对 4 种磁性颗粒的吸附等温线进行拟合, 结果如表 3 所示。对于 Fe_3O_4 , Langmuir 吸附模型的拟合结果 R^2 为 0.946, 高于 Freundlich 吸附模型的拟合结果 R^2 为 0.854, 说明 Fe_3O_4 为铁氧元素结合, 表层分子较为均匀, 对铜的吸附较为符合 Langmuir 吸附模型, 为单层分子吸附。而 Fe-Mn 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$, 通过 $\text{Mn}(\text{II})$ 的部分取代 $\text{Fe}(\text{II})$ 或者 MnO_2 的包覆引入了锰氧化物, 增加了表层分子的

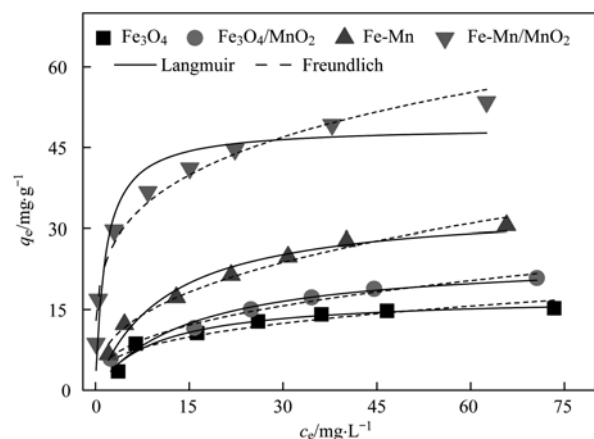


图4 磁性颗粒对铜的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherm of Cu on magnetic particles

不均匀性, 该 Freundlich 吸附模型的拟合结果 R^2 分别为 0.977、0.981 与 0.976, 均高于 Langmuir 吸附模型相应的拟合结果 R^2 为 0.970、0.937 与

0.912,表明 Freundlich 吸附模型能更好地拟合 Fe-Mn、Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 对铜的吸附,推断铜在这 3 种铁、锰共存的磁性颗粒表面发生了多层分子吸附. 对于 Freundlich 吸附模型的常数 n ,通常认为 $0.1 < 1/n < 0.5$ 吸附容易进行, $1/n >$

2 时吸附难以进行^[23],由 $1/n$ 的拟合结果说明 4 种磁性颗粒对铜的吸附均容易进行,而对于拟合后的吸附常数 k_F ,Fe-Mn/MnO₂ > Fe-Mn > Fe₃O₄/MnO₂ > Fe₃O₄,表明 4 种磁性颗粒中 Fe-Mn/MnO₂ 对铜的吸附能力最强.

表 3 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合结果

磁性颗粒	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$k_F/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
Fe ₃ O ₄	17.5	0.106	0.946	4.03	0.331	0.854
Fe ₃ O ₄ /MnO ₂	24.7	0.067	0.937	4.36	0.376	0.981
Fe-Mn	34.4	0.091	0.970	6.47	0.382	0.977
Fe-Mn/MnO ₂	48.9	0.646	0.912	21.1	0.235	0.976

由 Freundlich 吸附模型计算 Fe₃O₄/MnO₂、Fe-Mn 与 Fe-Mn/MnO₂ 的最大铜吸附容量分别为 22.1、33.7 与 58.2 mg·g⁻¹,Fe₃O₄ 的最大铜吸附容量由 Langmuir 吸附模型拟合结果得 17.5 mg·g⁻¹. 可见,Fe-Mn 中利用 Mn(Ⅱ) 部分取代 Fe(Ⅱ) 引入锰氧化物,虽然与 Fe₃O₄ 具有近似的比表面积,但 Fe-Mn 等电点较低,有利于铜离子的吸附,使得 Fe-Mn 的最大铜吸附容量明显增加,约为 Fe₃O₄ 的 2 倍. 包覆 MnO₂ 以后,壳核结构 Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 比其对应磁核的最大铜吸附容量均有显著提高,分别增加了 4.6 mg·g⁻¹ 和 24.5 mg·g⁻¹,这可能由于包覆 MnO₂ 后,磁性颗粒表面羟基更为丰富、比表面积增加、等电点降低,有助于增强铜的吸附能力,提高铜的吸附容量. 此外,磁核 Fe-Mn 比 Fe₃O₄ 包覆了更多、更均匀的 MnO₂,相应地吸附容量增加也更为显著,并高于文献中报道的多数壳核结构磁性颗粒的最大铜吸附容量,如 Fe₃O₄/SiO₂-NH₂ (29.9 mg·g⁻¹, pH 6.2)^[21]、Fe₃O₄/壳聚糖 (35.5 mg·g⁻¹, pH 5.0)^[24]、Fe₃O₄/CM-β-CD (47.2 mg·g⁻¹, pH 6.0)^[25]. 因此,壳核结构磁性颗粒的铜

吸附性能与其组成成分、形貌结构及表面性质具有显著的相关性.

2.2.3 铜吸附机制研究

图 5 为 pH 2~7 和离子强度对 Fe₃O₄/MnO₂ 与 Fe-Mn/MnO₂ 吸附铜的影响. 从中可知,铜去除率明显受溶液 pH 影响. 当溶液 pH < 3 时,去除率较低,这是由于质子化作用,磁性颗粒表面存在大量的 H⁺,呈正电性,此时磁性颗粒表面与 Cu²⁺ 之间存在较强的斥力,不利于吸附反应发生;当溶液 pH 升高至 4~5,溶液 H⁺ 浓度降低,磁性颗粒表面正电性减弱,磁性颗粒对 Cu²⁺ 的斥力减小,有利于 Cu²⁺ 的吸附,吸附量增加,去除率也随升高;随着溶液 pH 继续升高,磁性颗粒表面电性由正变负,对 Cu²⁺ 的斥力变为引力,更有利于吸附,Cu²⁺ 的去除率也显著增加. Cu(OH)₂ 的溶度积常数为 5.6 × 10⁻²⁰,Cu(OH)₂ 发生沉淀对应的 pH 为 7.4^[26],显然,在 pH 为 2~7 时 Cu²⁺ 在磁性颗粒表面主要发生的是吸附反应,Cu(OH)₂ 沉淀影响较小.

当溶液中离子强度由 0.001 mol·L⁻¹ 增加到 0.1 mol·L⁻¹,磁性颗粒对铜的去除效果没有显著影

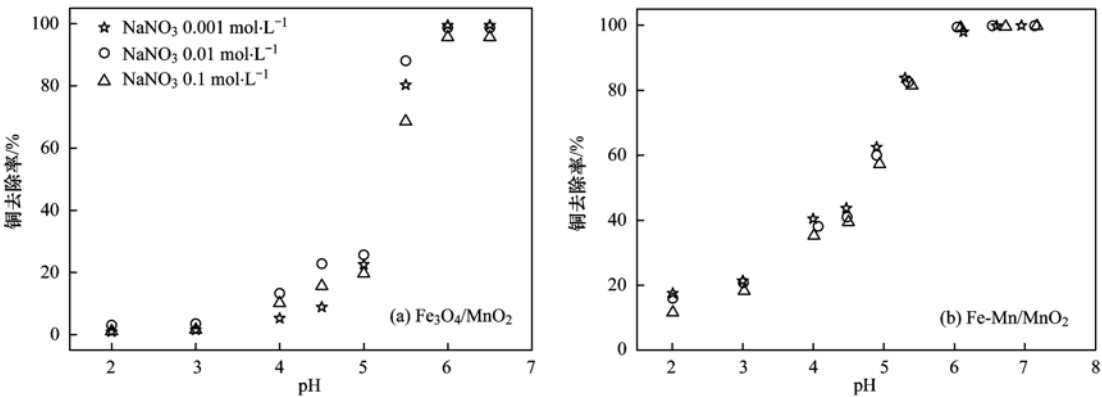


图 5 pH 值与离子强度对磁性颗粒吸附铜的影响

Fig. 5 Effects of pH and ionic strength on Cu adsorption by magnetic particles

响。离子强度的变化对内层吸附过程影响不大,而外层吸附易受到溶液中其它阳离子如 Na^+ 的竞争影响^[27],由此,可推断铜在磁性颗粒表面形成了内层表面络合物。

图 6 展示的是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 吸附铜前后的表面 Zeta 电位。可以看出,吸附铜后,两种磁性颗粒的等电点均升高了,分别由吸附前的 5.9 与 5.5 升高至吸附后的 6.25 与 6.5,而且

$\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 等电点升高的幅度要明显高于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 。由于 Cu^{2+} 带正电荷,其在磁性颗粒的表面的特性吸附将使等电点升高,且吸附量越大,表面净的正电荷就越多,等电点移向高 pH 值的幅度也越大^[27]。因此,该结果进一步证实了铜在磁性颗粒表面发生的吸附是特性吸附,可能发生的反应如下:

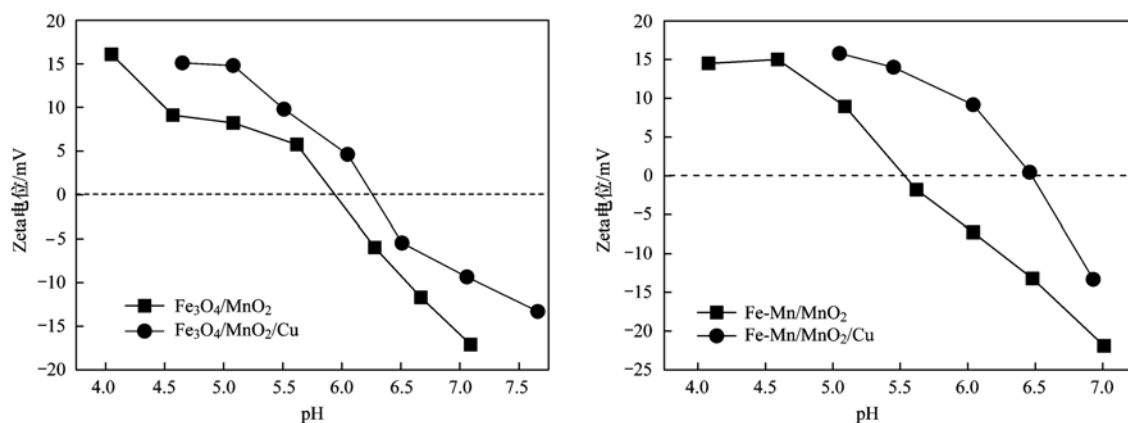
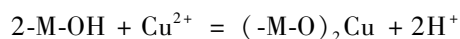


图 6 磁性颗粒吸附铜前与吸附铜后的 Zeta 电位

Fig. 6 Zeta potential of magnetic particles before and after Cu adsorption

3 结论

(1)壳核结构 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与磁核 Fe-Mn 、 Fe_3O_4 具有相似的尖晶石类晶体结构,但磁核 Fe-Mn 比 Fe_3O_4 包覆 MnO_2 的量更多、更均匀, $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 比 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 具有更高的比表面积与更低的等电点。

(2)铜在壳核结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 与 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 磁性颗粒表面发生了特性吸附,形成了内层表面络合物,其中 $\text{Fe-Mn}/\text{MnO}_2$ 最大铜吸附容量 $58.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH 5.5),分别为 Fe_3O_4 、 Fe-Mn 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 的 3.3 倍、1.7 倍与 2.6 倍,且优于多数已有报道的磁性吸附剂。

(3)与磁核 Fe_3O_4 相比, Fe-Mn 中 Mn 的引入,强化了磁核与外壳 MnO_2 之间的结合作用,提高了 MnO_2 包覆量与均匀程度,改善了磁性颗粒的表面性质,增强了对铜的吸附去除效能,因此,磁性颗粒的吸附效能与其组成成分、形貌结构及表面性质之间的具有显著的相关性。

参考文献:

[1] 王夏芳. 铜离子对环境危害现状及对策研究[J]. 国土与自然资源研究, 2015, (1): 55-57.
[2] 余玲玲, 黄碧捷, 肖梦茹, 等. 铜对生物体的毒性效应及研

究进展[J]. 绿色科技, 2014, (12): 145-147.

- [3] 郭燕妮, 方增坤, 胡杰华, 等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2011, 31(12): 9-13.
[4] 成四喜, 黄铮铮, 雷筱娉, 等. 离子交换树脂法处理含铜废水的研究进展[J]. 化工环保, 2014, 34(3): 230-234.
[5] 常青. 絮凝学研究的新领域——具有重金属捕集功能的高分子絮凝剂[J]. 环境科学学报, 2015, 35(1): 1-11.
[6] 张晨牧, 刘景洋, 孙晓明, 等. 壳聚糖络合-陶瓷膜耦合技术处理低浓度含铜废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 83-88.
[7] 胡晓婧, 藏婷婷, 顾海东, 等. 平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能[J]. 环境科学, 2014, 35(2): 669-677.
[8] Qu J H. Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(1): 1-13.
[9] Shannon M A, Bohn P W, Menachem E, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. Nature, 2008, 452(7185): 301-310.
[10] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
[11] Hua M, Zhang S J, Pan B C, et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211-212: 317-331.
[12] Su Q, Pan B C, Wan S L, et al. Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water[J]. Journal of Colloid and

- Interface Science, 2010, **349**(2): 607-612.
- [13] Qin Q D, Wang Q Q, Fu D F, *et al.* An efficient approach for Pb(II) and Cd(II) removal using manganese dioxide formed *in situ*[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **172**(1): 68-74.
- [14] Demirkiran N. Copper adsorption by natural manganese dioxide [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, **25**(2): 647-653.
- [15] Ambashta R D, Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **180**(1-3): 38-49.
- [16] Tang S C N, Lo I M C. Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications[J]. Water Research, 2013, **47**(8): 2613-2632.
- [17] 赵志伟, 何皎洁, 刘杰. 新型磁性 Fe/Mn 纳米复合材料对水中铅离子的去除[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2012, **44**(8): 27-30.
- [18] Warner C L, Chouyyok W, Mackie K E, *et al.* Manganese doping of magnetic iron oxide nanoparticles: tailoring surface reactivity for a regenerable heavy metal sorbent[J]. Langmuir, 2012, **28**(8): 3931-3937.
- [19] 张晓蕾, 陈静, 韩京龙, 等. 壳-核结构 Fe₃O₄/MnO₂ 磁性吸附剂的制备、表征及铅吸附去除研究[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(10): 2730-2736.
- [20] Chen J, He F M, Zhang H, *et al.* Novel core-shell structured Mn-Fe/MnO₂ magnetic nanoparticles for enhanced Pb (II) removal from aqueous solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, **53**(48): 18481-18488.
- [21] Wang J H, Zheng S R, Shao Y, *et al.* Amino-functionalized Fe₃O₄ @ SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, **349**(1): 293-299.
- [22] Xu W, Wang H J, Liu R P, *et al.* The mechanism of antimony (III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn binary oxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **363**(1): 320-326.
- [23] Zhu J, Baig S A, Sheng T T, *et al.* Fe₃O₄ and MnO₂ assembled on honeycomb briquette cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **286**: 220-228.
- [24] Chen Y W, Wang J L. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **168**(1): 286-292.
- [25] Badruddoza A Z M, Tay A S H, Tan P Y, *et al.* Carboxymethyl-β-cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: synthesis and adsorption studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **185**(2-3): 1177-1186.
- [26] Ren Y M, Li N, Feng J, *et al.* Adsorption of Pb(II) and Cu (II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosin MnFe₂O₄[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **367**(1): 415-421.
- [27] Stumm W, Morgan J J. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters [M]. (3rd ed.). New York: Wiley, 1996. 535-543.

CONTENTS

Characterization of Water-soluble Ions in PM _{2.5} of Beijing During 2014 APEC	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4325)
PM _{2.5} Background Concentration at Different Directions in Beijing in 2013	LI Yun-ting, CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4331)
Comparative Analysis on the Improvement of Air Quality in Beijing During APEC	LI Wen-tao, GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, <i>et al.</i> (4340)
Weekend Effect in Distributions of Particulate Matters, Main Gas Pollutants and Aerosol Size in Spring of Jiaxing	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (4348)
Influence of Burning Fireworks on Air Quality During the Spring Festival in the Pearl River Delta	ZHAO Wei, FAN Shao-jia, XIE Wen-zhang, <i>et al.</i> (4358)
Characteristic of Mercury Emissions and Mass Balance of the Typical Iron and Steel Industry	ZHANG Ya-hui, ZHANG Cheng, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4366)
Magnetic Response of Dust-loaded Leaves in Parks of Shanghai to Atmospheric Heavy Metal Pollution	LIU Fei, CHU Hui-min, ZHENG Xiang-min (4374)
Characteristics and Resources of Fly Ash Particles in the Snowpack of Jinpo Mountain, Chongqing	YU Zheng-liang, YANG Ping-heng, JING Wei-li, <i>et al.</i> (4381)
Removal of Mixed Waste Gases by a Biotrickling Filter Packed with a Novel Combined Packing Material	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4389)
Low-Concentration CO ₂ Adsorption on Polyaniline/Zelite Y Composites	LIU Feng-ling, LU Xia, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4396)
Chemical Characteristics of Atmospheric Wet Deposition in Winter and Its Forestry Canopy Interception Mechanism in Red Soil Hilly Area	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (4403)
Dynamic Characteristics of Base Cations During Wet Deposition in Evergreen Broad-leaf Forest Ecosystem	AN Si-wei, SUN Tao, MA Ming, <i>et al.</i> (4414)
Estimation of Diffuse Attenuation Coefficient of Photosynthetically Active Radiation in Xin'anjiang Reservoir Based on Landsat 8 Data	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i> (4420)
Spatial Distribution of Stable Isotopes in Particle Organic Matters and Sediments from Baishi Reservoirs	GUO Kai, ZHAO Wen, WANG Shan, <i>et al.</i> (4430)
Response of Phytoplankton Functional Groups to Eutrophication in Summer at Xiaoguan Reservoir	LI Lei, LI Qiu-hua, JIAO Shu-lin, <i>et al.</i> (4436)
Environmental Effect of Substrate Amelioration on Lake; Effects on <i>Phragmites communis</i> Growth and Photosynthetic Fluorescence Characteristics	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, FAN Cheng-xin, <i>et al.</i> (4444)
Variation Characteristics of Cave Water Hydrogeochemistry in Naduo Cave of Guizhou and Its Implications for Environment Research	SHEN Wei, WANG Jian-li, WANG Jia-lu, <i>et al.</i> (4455)
Response Mechanism of Trace Metals in the Bishuiyan Subterranean River to the Rainfall and Their Source Analysis	ZOU Yan-e, JIANG Ping-ping, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4464)
Residue Concentration and Distribution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Surface Water from Qiantang River in Hangzhou Section	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i> (4471)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Surface Sediments from Middle Reaches of the Yangtze River	TIAN Qi-chang, TANG Hong-bo, XIA Dan, <i>et al.</i> (4479)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Urban Surface Water Sediments from Yongkang	QI Peng, YU Shu-quan, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4486)
Effects of Citric Acid on Activation and Methylation of Mercury in the Soils of Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	QIN Cai-qing, LIANG Li, YOU Rui, <i>et al.</i> (4494)
Impacts of Microorganisms on Degradation and Release Characteristics of Organic Phosphorus in Lake Sediments During Freezing Season	ZUO Le, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (4501)
Sedimentary Phosphorus Forms Under Disturbances and Algae in Taihu Lake	CHEN Jun, LI Da-peng, ZHU Pei-ying, <i>et al.</i> (4509)
Interception Effect of Vegetated Drainage Ditch on Nitrogen and Phosphorus from Drainage Ditches	ZHANG Shu-nan, XIAO Run-lin, LIU Feng, <i>et al.</i> (4516)
Removal of Phosphate by Calcite in Open-System	LI Zhen-xuan, DIAO Jia-yong, HUANG Li-dong, <i>et al.</i> (4523)
Adsorption of Cu on Core-shell Structured Magnetic Particles: Relationship Between Adsorption Performance and Surface Properties	LI Qiu-mei, CHEN Jing, LI Hai-ning, <i>et al.</i> (4531)
Shortcut Nitrosation-Denitrifying Phosphorus Removal Based on High-quality Carbon Source in Combined Process of CAMBR	CHENG Ji-hui, WU Peng, CHENG Chao-yang, <i>et al.</i> (4539)
Simultaneous Biotransformation of Ammonium and Nitrate via Zero-Valent Iron on Anaerobic Conditions	ZHOU Jian, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4546)
Health Risk Assessment of Drinking Water Quality in Tianjin Based on GIS	FU Gang, ZENG Qiang, ZHAO Liang, <i>et al.</i> (4553)
Endotoxin Contamination and Correlation with Other Water Quality Parameters of Groundwater from Self-Contained Wells in Beijing	ZHANG Can, LIU Wen-jun, AO Lu, <i>et al.</i> (4561)
Internal Exposure Levels of PAHs of Primary School Students in Guangzhou	SU Hui, ZHAO Bo, ZHANG Su-kun, <i>et al.</i> (4567)
Construction of Three-Dimensional Isobologram for Ternary Pollutant Mixtures	LIU Xue, LIU Shu-shen, LIU Hai-ling (4574)
Aging Law of PAHs in Contaminated Soil and Their Enrichment in Earthworms Characterized by Chemical Extraction Techniques	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (4582)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Larch Plantation of North China at Different Sampling Scales	YAN Jun-xia, LIANG Ya-nan, LI Hong-jian, <i>et al.</i> (4591)
Mapping Critical Loads of Heavy Metals for Soil Based on Different Environmental Effects	SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (4600)
Stabilization Treatment of Pb and Zn in Contaminated Soils and Mechanism Studies	XIE Wei-qiang, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (4609)
Effects of ZnO Nanoparticles, ZnSO ₄ and Arbuscular Mycorrhizal Fungus on the Growth of Maize	LI Shuai, LIU Xue-qin, WANG Fa-yuan, <i>et al.</i> (4615)
Occurrence Characteristics of Pyrene and Arsenate and Their Interaction in <i>Pteris vittata</i> L.	ZHANG Yu-xiu, MA Xu, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (4623)
Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Its Uptake by Cabbage	XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, XIE Wen-wen, <i>et al.</i> (4630)
Effect of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhizal on Cd Absorption by Varieties of Tomatoes and Cadmium Forms in Soil	CHEN Yong-qin, JIANG Ling, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4642)
Degradation of Steroidal Hormones by Salt-tolerant <i>Altererythrobacter</i> Strain MH-B5; Degradation Characteristics, Metabolites and Its Immobilization	MA Cong, QIN Dan, SUN Qian, <i>et al.</i> (4651)
Distribution and Diversity of Ammonium-oxidizing Archaea and Ammonium-oxidizing Bacteria in Surface Sediments of Oujiang River	LI Hu, HUANG Fu-yi, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4659)
Effects of Different Altitudes on Soil Microbial PLFA and Enzyme Activity in Two Kinds of Forests	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, MAO Qiao-zhi, <i>et al.</i> (4667)
Effects of Cultivation Soil Properties on the Transport of Genetically Engineered Microorganism in Huabei Plain	ZHANG Jing, LIU Ping, LIU Chun, <i>et al.</i> (4676)
Assessment of Emission and Co-Reduction of PCDD/Fs and PCNs in the Secondary Copper Production Sector	TIAN Ya-jing, JIANG Chen, WU Guang-long, <i>et al.</i> (4682)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年12月15日 第36卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 12 Dec. 15, 2015

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. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 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: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行