

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



2020

Vol.41 No.8
第41卷 第8期

目次

首都重大活动与空气重污染应急减排措施效果对比分析 钟焱盛, 周颖, 程水源, 王晓琦, 邵玄逸 (3449)

基于天津市在线数据评估 ISORROPIA-II 模式结果及气溶胶 pH 的影响因素 高洁, 史旭荣, 卫昱婷, 宋少洁, 史国良, 冯银厂 (3458)

餐饮源有机颗粒物排放特征 李源逵, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鹭, 胡敏 (3467)

华中地区黄冈市一次重度污染期间 PM_{2.5} 中 12 种微量元素特征及来源解析 陈展乐, 田倩, 毛瑶, 刘威杰, 石明明, 程钺, 胡天鹏, 邢新丽, 祁士华, 胡金旭 (3475)

艾比湖地区气溶胶光学特性分析 张喆, 丁建丽, 王瑾杰 (3484)

天津市冬季重污染二次有机化学污染特征及 VOCs 对 SOA 生成潜势 徐虹, 唐邈, 肖致美, 高璟贇, 杨宁, 李立伟, 郑乃源, 陈魁, 邓小文 (3492)

郑州市某城区冬季不同污染水平大气 VOCs 特征及源解析 李一丹, 尹沙沙, 张瑞芹, 于世杰, 杨健, 张栋 (3500)

长江三角洲 2010~2018 年生物质燃烧中等挥发性有机物 (IVOCs) 排放清单 朱永慧, 王倩, 黄凌, 殷司佳, 李莉, 王杨君 (3511)

北方常见绿化树种 BVOCs 排放特征及其与光合作用参数的相关性 许燕, 李双江, 袁相洋, 冯兆忠 (3518)

广州地区秋季不同站点类型地面臭氧变化特征与影响因子 高平, 庄立跃, 王龙, 陈瑜萍, 闫慧, 沈劲, 范丽雅, 叶代启 (3527)

泰安市大气臭氧污染特征及敏感性分析 李凯, 刘敏, 梅如波 (3539)

有色冶炼园区道路扬尘中重金属污染特征及健康风险评价 冯于耀, 史建武, 钟曜谦, 韩新宇, 封银川, 任亮 (3547)

西安市高校校园地表灰尘重金属污染来源解析 樊馨瑶, 卢新卫, 刘慧敏, 秦青 (3556)

超低排放高湿度气态颗粒物监测方法及燃气电厂实际测试 胡月琪, 颜旭, 孔川, 张虎, 郭晓东 (3563)

厦门市船舶控制区大气污染物排放清单与污染特征 王坚, 黄屋, 刘艳英, 陈森阳, 吴艳聪, 何月云, 杨心怡 (3572)

基于交通流的成都市高分辨率机动车排放清单建立 潘玉瑾, 李媛, 陈军辉, 石嘉诚, 田红, 张季, 周敬, 陈霞, 刘政, 钱骏 (3581)

基于无人机多光谱影像和 OPT-MPP 算法的水质参数反演 黄昕晰, 应晗婷, 夏凯, 冯海林, 杨根晖, 杜晓晨 (3591)

不同水体分层对沉积物间隙水氮素垂向分布影响: 以三峡水库和小湾水库为例 刘静思, 朱晓声, 胡子龙, 张思思, 杨正健, 纪道斌, 刘德富 (3601)

城市河道表层水及沉积物中微塑料的污染现状与污染行为 赵昕, 陈浩, 贾其隆, 沈忱思, 朱弈, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (3612)

上海河道浮游植物群落结构时空变化特征及影响因素分析 许志, 陈小华, 沈根祥, 朱英, 钱晓雍, 张心良, 张卫, 胡双庆, 白玉杰 (3621)

过氧化钙 (CaO₂) 联合生物炭对河道底泥的修复 李雨平, 姜莹莹, 刘宝明, 阮文权, 缪恒锋 (3629)

基于双同位素 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ - $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 和 IsoSource 模型的岩溶槽谷区地下水硝酸盐来源的定量示踪 徐璐, 蒋勇军, 段世辉, 何瑞亮 (3637)

三峡库区规模化顺坡沟壑果园氮、磷输出过程及流失负荷 严坤, 王玉宽, 刘勤, 徐佩, 闫洋洋 (3646)

高度城镇化地区城市小区降雨径流污染特征及负荷估算 高斌, 许有鹏, 陆苗, 林芷欣, 徐兴 (3657)

Fe@GOCS 的制备及其对水中 As(III) 的吸附 赵超然, 单慧媚, 曾春芽, 张进贤, 彭三曦 (3665)

微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为 薛向东, 王星源, 梅雨晨, 庄海峰, 宋亚丽, 方程冉 (3675)

多孔填料特性对生物膜形成影响 江宇勤, 厉炯慧, 方治国 (3684)

硝化生物膜系统对低温的适应特性: MBBR 和 IFAS 李初, 于莉芳, 张兴秀, 戴子承, 滑思思, 彭党聪 (3691)

单质硫自养短程反硝化耦合厌氧氨氧化强化脱氮 方文烨, 李祥, 黄勇, 郭超然, 胡羽婷, 陶仁杰 (3699)

间歇梯度曝气的生活污水好氧颗粒污泥脱氮除磷 张玉君, 李冬, 李帅, 张杰 (3707)

基于不同废污泥源的短程反硝化快速启动及稳定性 张星星, 王超超, 王焱, 徐乐中, 吴鹏 (3715)

基于 AHP-PROMETHEE II 法的鸟粪石磷回收污泥预处理方案决策 刘晓雷, 李安婕 (3725)

零价铁对厌氧消化过程中氨氮抑制解除的影响 刘吉宝, 牛雨彤, 郁达伟, 谭颖峰, 左壮, 魏源送 (3731)

基于厌氧膜生物反应器的剩余污泥-餐厨垃圾厌氧共消化性能 戴金金, 牛承鑫, 潘阳, 陆雪琴, 甄广印, 郑朝婷, 张瑞良, 何欣昱 (3740)

亚剂量抗生素诱导抗性基因水平迁移 袁其懿, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, 何义亮 (3748)

四环素胁迫对 *Shigella flexneri* 细菌四环素抗性基因抗性表达的影响过程 高品, 阮晓慧, 邱文婕, 薛罡, 钱雅洁 (3758)

羟胺对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的竞争性选择 乔昕, 王博, 郭媛媛, 彭永臻 (3765)

高温冲击对亚硝酸盐氧化过程中微生物菌群结构影响 侯晓薇, 牛永健, 李维维, 王光杰, 孙洪伟 (3773)

微生物种间相互作用产生锰氧化的普适性及其潜在应用 宁雪, 梁金松, 柏耀辉, 廖恺玲俐, 刘会娟, 曲久辉 (3781)

三亚河红树林表层沉积物中好氧氨氧化微生物的分布特征及潜在硝化速率 罗晴, 甄毓, 彭宗波, 贺惠 (3787)

臭氧污染对水稻生长、产量及矿质金属元素含量的影响 方笑堃, 罗小三, 张丹, 吴礼春, 邱丹, 陈志炜, 赵朕 (3797)

改变碳输入对新疆天山雪岭云杉林土壤呼吸的短期影响 邵康, 贡璐, 何学敏, 陈文静, 张雪妮, 朱海强 (3804)

有机无机肥配施对不同程度盐渍土 N₂O 排放的影响 周慧, 史海滨, 郭珈玮, 张文聪, 王维刚 (3811)

原位电阻热脱附土壤升温机制及影响因素 葛松, 孟宪荣, 许伟, 施维林 (3822)

羽序灯心草作为酸性矿山废弃地先锋植物潜力 黄建洪, 伏江丽, 严鑫睿, 尹凤, 田森林, 宁平, 李英杰 (3829)

滴灌方式和生物质炭对温室土壤矿质态氮及其微生物调控的影响 蔡九茂, 刘杰云, 邱虎森, 吕谋超, 周新国 (3836)

棉秆炭调控对碱性镉污染水稻根际土壤真菌群落结构和功能的影响 刘师豆, 韩耀光, 朱新萍, 吴相南 (3846)

不同水分管理模式联合叶面喷施硅肥对水稻 Cd 累积的影响 魏宾纭, 周航, 刘佳炜, 张竞颐, 黄芳, 霍洋, 胡雨丹, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (3855)

螯合剂 GLDA 对象草修复镉污染农田的影响 覃建军, 唐盛爽, 蒋凯, 黄敬, 侯红波, 龙坚, 彭佩钦 (3862)

种植业面源污染防控技术发展历程分析及趋势预测 俞映惊, 杨林章, 李红娜, 朱昌雄, 杨祺, 薛利红 (3870)

《环境科学》征订启事 (3636) 《环境科学》征稿简则 (3764) 信息 (3538, 3628, 3724)

Fe@GOCS 的制备及其对水中As(III)的吸附

赵超然¹, 单慧媚^{1*}, 曾春芽¹, 张进贤¹, 彭三曦²

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541006; 2. 桂林理工大学地球科学学院, 桂林 541006)

摘要: 基于自组装原理混合了氧化石墨烯、壳聚糖和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 并使用 NaOH 溶液固定, 戊二醛-甲醇溶液交联后得到了不同载铁量的载铁氧化石墨烯壳聚糖 (Fe@GOCS) 球形材料, 采用静态吸附实验研究其对水溶液中 As(III) 的吸附去除及机制。结果表明, 吸附剂负载的铁以 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 形态为主, 对 As(III) 的吸附容量随 pH 的降低呈上升趋势, 实验最佳 pH 值为 3。在温度 298.15、308.15 和 318.15 K 且 pH 值为 3 条件下, As(III) 的吸附反应在 45 h 左右达到平衡, 吸附剂最佳投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大吸附容量可达 $289.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。5 次吸附-解吸附后, 吸附容量未下降, 反而呈上升趋势。热力学结果显示: $\Delta G^\theta < 0$ 、 $\Delta S^\theta > 0$ 和 $\Delta H^\theta > 0$, 表明 Fe@GOCS 对 As(III) 的吸附过程是吸热和熵增的自发反应, 升温利于吸附; 吸附过程符合伪二级动力学方程, Freundlich 和 Sips 等温吸附模型能更好地描述对 As(III) 的吸附行为。结合材料表征测试结果, 认为离子交换和表面络合是 Fe@GOCS 去除 As(III) 的主要机制。

关键词: 氧化石墨烯; 壳聚糖; 吸附; As(III); 铁

中图分类号: X131; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)08-3665-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202001183

Adsorption of As(III) in Water by Iron-loaded Graphene Oxide-Chitosan

ZHAO Chao-ran¹, SHAN Hui-mei^{1*}, ZENG Chun-ya¹, ZHANG Jin-xian¹, PENG San-xi²

(1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 2. College of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: Based on the principle of self-assembly, graphene oxide, chitosan, and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were mixed to prepare graphene oxide-chitosan coated iron-composite particles (Fe@GOCS). Batch static experiments were carried out to investigate the kinetic and thermodynamic characteristics of As(III) adsorption, and to identify the adsorption mechanism. Results showed that the iron on the GOCS was mainly in the form of $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$. The As(III) adsorption capacity increased with decreasing pH, and the highest adsorption capacity occurred at pH 3. After approximately 45 h, As(III) adsorption reached equilibrium under the conditions of pH 3 and a temperature of 298.15, 308.15, and 318.15 K. The maximum adsorption capacity was $289.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for an optimal dosage of adsorbents of $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. After five times of repeated adsorption-desorption, the adsorption capacity increased slightly. The thermodynamic parameters showed that $\Delta G^\theta < 0$, $\Delta S^\theta > 0$, and $\Delta H^\theta > 0$, thus indicating that As(III) adsorption on Fe@GOCS was a spontaneous, endothermic, and entropy-increasing reaction, and that a higher temperature was more favorable for As(III) adsorption. The pseudo-second-order model provided a good fit of the As(III) adsorption kinetics for Fe@GOCS. Compared to the Langmuir isotherm, As(III) adsorption experimental data fitted better to the Freundlich and Sips models. In combination with the characterization results, it was found that ion exchange and surface complexation were the main mechanisms of As(III) removal from aqueous solution using Fe@GOCS.

Key words: graphene oxide; chitosan; adsorption; As(III); iron

砷(As)又称砒,是一种剧毒类金属元素,水体中砷的来源主要有两个,其一是由人类直接或间接生产活动所致,其二是自然状态下火山喷发和含砷矿物带入水体砷循环^[1],当前水体砷污染多为人为污染。砷主要有-3、0、+3和+5这4种价态,在水中常以As(III)和As(V)阴离子存在,并随水环境pH变化而在形态上发生转变^[2],As(III)毒性远强于As(V),具有持续时间长、不可生物降解等特性,易于人体累积;长期接触低浓度含砷水体可导致慢性中毒^[3],直接暴露在高浓度砷环境下会导致人体机能紊乱、肾脏损害、白细胞减少等症状,甚至引发癌症,导致死亡^[4]。针对As(III)水体的处理方法主要有还原-沉淀、离子交换、生物絮凝、膜分离和吸附法等^[5],其

中吸附法因简单和高效而备受关注。

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为吸附法中高效材料之一,是电子的良好导体,其比表面积大,存在众多含氧官能团,易进行表面修饰、改性^[6],使用GO制备的吸附材料对废水中的As^[7]、Cr^[8]、Pb^[9]和Cd^[9]具有良好的吸附能力。但GO易团聚且亲水性强,单独以GO进行改性的材料往往在酸性水体中稳定性较差,难以独自作为吸附材料。壳聚糖

收稿日期: 2020-01-20; 修订日期: 2020-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877194, 41502232); 广西自然科学基金项目(2017GXNSFAA198096)

作者简介: 赵超然(1994~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染与防治, E-mail: 1069903810@139.com

* 通信作者, E-mail: shanhuimei@glut.edu.cn

(chitosan, CS)是从甲壳素中提取的一种天然高分子材料,具有疏水性强、成膜性好、无毒和氨基丰富等特性,是重金属离子的良好吸附剂,通过在 GO 上接枝 CS 得到的氧化石墨烯壳聚糖(GOCS)克服了两者的缺点保留了优点,再掺杂功能单体后可稳定、高效去除目标污染物,因此对 GOCS 功能化改性成为了研究热点. 丁杰等^[10]对 GOCS 进行了磁改性,改性材料对磺胺嘧啶的吸附容量达 $79.23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附后能通过外加磁场快速回收. 吴海玲^[11]研究了二乙基三胺五乙酸改性的 GOCS,改性后材料对 Cu^{2+} 和亚甲基蓝的吸附容量从 $85.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $511.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 分别增大至 $105.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $924.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Zhang 等^[12]使用 EDTA-2Na 改性 GOCS,改性后材料对 Cr(VI) 的吸附能力和稳定性明显提高, pH = 2 条件下吸附容量达 $86.17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 利用 GOCS 掺杂功能单体对 As(III) 的吸附研究鲜见报道,而金属的氢氧化物对砷有较强的亲和性^[13],为此本研究使用 GOCS 包裹 Fe^{3+} ,以 NaOH 溶液固定,戊二醛交联得到了载铁氧化石墨烯壳聚糖(Fe@GOCS),结合 As(III) 吸附的条件实验、热力学与动力学实验,确定了吸附关键参数及吸附容量,并结合材料表征,探讨了去除机制,以期 As(III) 污染水体处理的实际应用提供科学依据和技术支持.

1 材料与方法

1.1 试剂

本实验所用试剂中氧化石墨烯纯度为工业级,购自苏州碳丰石墨烯科技有限公司,壳聚糖(脱乙酰度 > 90%) 购自上海蓝季科技发展有限公司,亚砷酸钠为分析纯购自成都贝斯特试剂有限公司, HCl 为优级纯,醋酸、甲醇、无水乙醇、 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 均为分析纯购自西陇化工股份有限公司.

1.2 材料制备及表征

取 0.8 g GO 粉末于 200 mL 1.5% 的醋酸溶液中超声分散,加入 4.0 g CS 粉末并超声搅拌至完全溶解,得 GOCS 混合液,称取一定质量的 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于上述溶液中,超声搅拌至全部溶解. 将混合溶液通过 1 mm 塑料管滴入至 5% NaOH 溶液中,静置 24 h 固化成复合球,去离子水洗至洗涤液接近中性,过滤,加入 5% 戊二醛-甲醇溶液常温下搅拌数小时,取出固体材料,洗涤过滤, 40℃ 烘干,得 Fe@GOCS 复合球.

使用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS, JSM-7900F, 日本)观察材料吸附 As(III) 前后的表面形态及元素变化,所有样品均喷金 10 s. 样品的官能团通过傅立叶红外光谱(FTIR, iS10, 美国 Thermo fisher)

使用 KBr 压片法表征. 样品的晶体结构采用 X'Pert3 Powder 型 X-射线衍射仪分析(XRD),测试扫描步长为 0.02626° ,扫描速度为 $0.6565 (\circ)\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$.

1.3 吸附实验

通过室内静态吸附实验探究 Fe@GOCS 对 As(III) 的吸附行为. 实验中所有 As(III) 溶液均使用亚砷酸钠制备,吸附实验用水均为超纯水. 本实验设置 1 组实验组 2 组平行组,使用 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液调节溶液 pH. 在 100 mL 塑料离心管中加入 50 mL $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ As(III) 模拟液,投加 50 mg 吸附材料,置于恒温水浴振荡器以 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度振荡 50 h 后取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 水系滤膜,于原子荧光形态分析仪(SA-20 型,北京吉天仪器有限公司)测定溶液中 As(III) 的质量浓度.

除特别注解外,反应条件均为:初始 As(III) 浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,环境温度为 298.15 K,水环境 pH = 3 (± 0.1),投加量为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,振荡条件为 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,反应时间为 50 h.

1.3.1 热力学实验

称取 50 mg Fe@GOCS 材料于 50 mL 初始浓度为 1、2、5、10、20、30、50、70、100、150 和 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(III) 溶液中,分别置于 298.15、308.15 和 318.15 K 恒温摇床中振荡后取上清液,过 $0.45 \mu\text{m}$ 水系滤膜测定溶液中 As(III) 的质量浓度.

1.3.2 动力学实验

吸附动力学实验的操作步骤同上,As(III) 初始浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别于 5、15、30、60、120、180、300、420、600、780、1 020、1 260、1 560、1 860、2 280、2 700、3 240、3 780 和 4 500 min 取样检测 As(III) 的质量浓度,以确定材料的吸附平衡时间,拟合吸附反应模型.

1.3.3 再生实验

吸附反应后 Fe@GOCS 的再生实验每次使用 200 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 浸泡,解吸附后取解吸附溶液测定其中的 As 质量浓度,当前后两次解吸附液中 As 浓度差在 5% 以内,即认为本次解吸附完成,随后用去离子水洗涤材料至洗涤液接近中性,且电导率基本稳定,然后将材料转移至烘箱 40℃ 烘干备用.

1.4 吸附容量和去除率的计算

吸附剂对 As(III) 的平衡吸附容量和去除率分别由下式计算:

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, Q_e 是平衡吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), R 是去除率 (%), c_0 和 c_e 分别为初始和平衡时的 As(III) 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 是 As(III) 溶液的体积 (L); m 是吸附剂的投加质量 (g).

1.5 吸附动力学模型

采用伪一阶和伪二阶动力学模型来描述和分析 Fe@GOCS 对 As(III) 吸附的动力学过程, 其方程如下:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中, Q_e 和 Q_t 是平衡时和 t 时刻 As(III) 的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). K_1 和 K_2 分别是伪一阶与伪二阶动力学的吸附速率常数.

1.6 吸附等温线模型

采用 Langmuir、Freundlich 和 Sips 模型拟合 As(III) 的等温吸附数据. Langmuir 模型假设吸附剂表面均匀, 吸附质在吸附剂表面进行单分子吸附^[14]. Freundlich 模型是一个经验模型, 假设以多层吸附为主, 吸附位点不均匀. Sips 模型是基于 Freundlich 模型并结合 Langmuir 模型所得到的一个综合模型, 当 m 为 1 时, Sips 模型转变为 Langmuir 模型^[15]. 3 个等温线模型通常表示如下:

$$\text{Langmuir: } Q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich: } Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (6)$$

$$\text{Sips: } Q_e = \frac{Q_m K_S c_e^{1/m}}{1 + K_S c_e^{1/m}} \quad (7)$$

式中, Q_e 是达平衡时对 As(III) 的吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), c_e 为达平衡时溶液中 As(III) 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Q_m 是对 As(III) 的最大吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). K_L 是 Langmuir 吸附平衡常数. K_F 和 $1/n$ 分别是 Freundlich 方程的吸附平衡常数和吸附强度常数. K_S 是 Sips 方程的吸附平衡常数, 该模型中用 $1/m$ 描述表面吸附位点的非均质性, $1/m$ 越接近于 1, 均质性越强.

1.7 热力学模型

通过计算热力学模型中的参数探究不同温度下 As(III) 的吸附反应, 方程式如下:

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (8)$$

$$K_C = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \quad (9)$$

$$\ln K_C = - \left(\frac{\Delta H^\theta}{RT} \right) + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (10)$$

式中, ΔG^θ 是吉布斯自由能变化值 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); T 是

以开尔文为单位计量的温度 (K); R 是通用气体常数 $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; K_C 是吸附的分布系数; c_0 和 c_e 分别是 As(III) 的初始和吸附平衡时的 As(III) 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); ΔH^θ 是标准焓变 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); ΔS^θ 是标准熵变 [$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$].

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 XRD 表征

材料的 XRD 图谱结果如图 1 所示, $2\theta = 20^\circ$ 的主峰表明 GO 和 CS 自组装合成了 GOCS 材料^[16], 载铁后的 Fe@GOCS 在 2θ 为 21.03° 、 33.03° 、 34.57° 、 36.49° 和 52.99° 位置出现了新的特征峰. 对比标准 PDF 卡片的结果显示: 材料所载铁为 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$. Fe@GOCS 吸附 As(III) 后, 仅 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 的特征峰变弱, 说明该吸附反应未生成新的矿物, 而使用 NaOH 溶液解吸附后, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 的特征峰明显变强, 表明解吸附后 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 的纯度升高, 暗示着材料可多次循环使用.

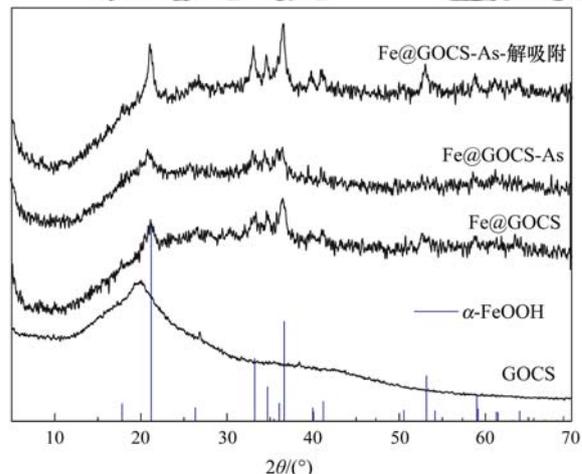


图1 材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the materials

2.1.2 FTIR 表征

对 GOCS、Fe@GOCS 和 Fe@GOCS 吸附-解吸附前后的样品使用红外光谱表征, 结果如图 2 所示.

GOCS 存在多个特征峰, 在 3401.6 cm^{-1} 附近是水分子 O—H 和 CS 中 N—H 的伸缩振动峰, 2932.9 cm^{-1} 和 2863.2 cm^{-1} 附近为 CH_3 和 CH_2 的 C—H 伸缩振动峰, 1659.0 cm^{-1} 为酰胺—CONH—的 C=O 伸缩振动峰, 1581.7 cm^{-1} 位置是— NH_2 面内变形特征峰, 1369.8 cm^{-1} 和 1060.6 cm^{-1} 为 C—OH 弯曲振动峰和环氧基 C—O—C 中的 C—O 弯曲振动峰, 这与李仕友等^[16]、郭莹娟等^[17] 和张丽等^[18] 的表征结果相似. GOCS 的特征峰表明 GO 的羧基和 CS 的氨基在本方法中成功自组装形成酰胺

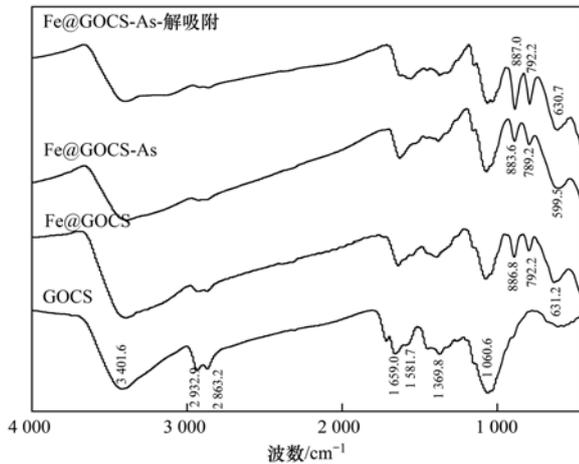


图 2 不同材料的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of the materials

键—CONH—。

载铁后 Fe@GOCS 出现了针铁矿的 3 个明显特征峰,其中 886.2 cm^{-1} 和 792.2 cm^{-1} 位置分别为 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 中 O—H 的面内和面外弯曲振动峰^[19],

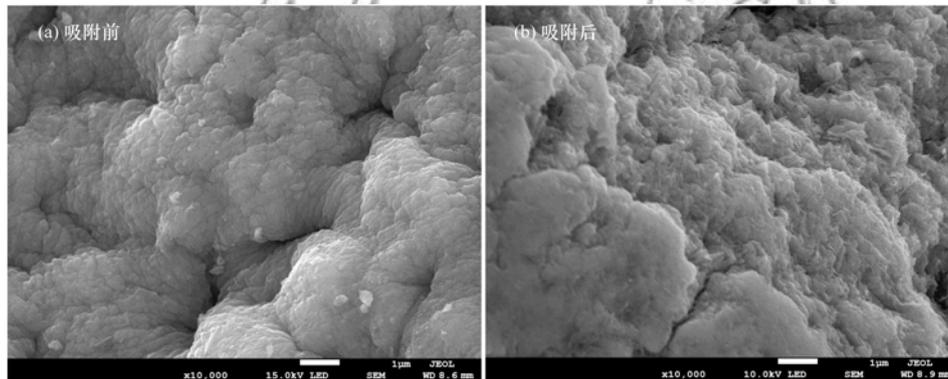


图 3 Fe@GOCS 吸附 As(III) 前后的 SEM 图

Fig. 3 SEM photographs of Fe@GOCS before and after adsorption of As(III)

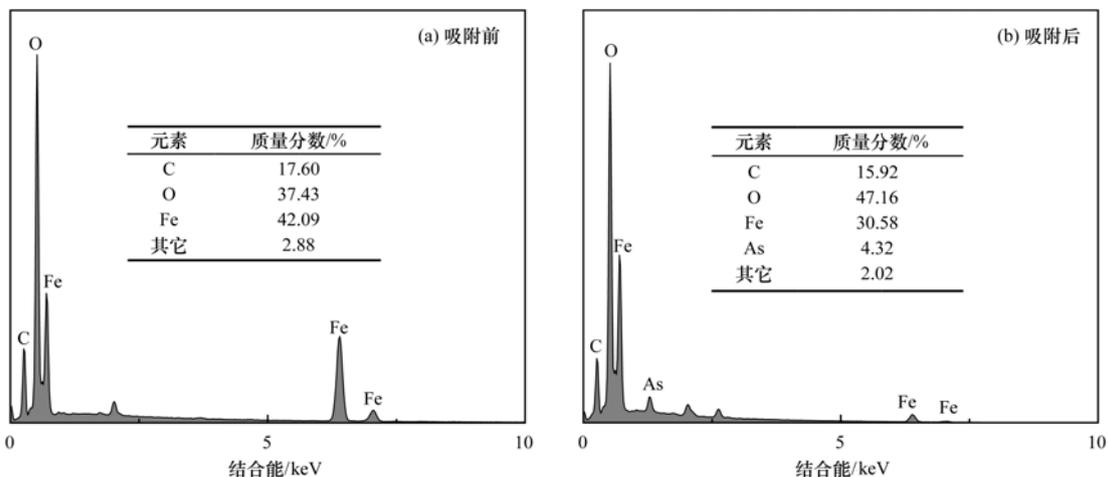


图 4 Fe@GOCS 吸附 As(III) 前后的 EDS 图

Fig. 4 EDS photographs of Fe@GOCS before and after adsorption of As(III)

2.2 不同载铁量的影响

As(III) 的吸附容量随载铁量的变化如图 5 所

而 631.2 cm^{-1} 是 Fe—O 的特征峰,对比吸附 As(III) 前后的图谱发现 O—H、Fe—O 特征峰在吸附反应后分别发生了偏移(883.6、789.2 和 599.5 cm^{-1}),说明参与吸附反应的主要是 Fe@GOCS 上的 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 。对比解吸附前后的图谱发现:解吸附后 O—H 面内、面外峰和 Fe—O 峰分别回归至吸附前附近的波数位置(887.0、792.2 和 630.7 cm^{-1})。同时 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 的特征峰明显增强,这和 XRD 中的结论一致。

2.1.3 SEM 和 EDS 分析

对材料使用了 SEM 进行表征,结果见图 3。吸附反应前,Fe@GOCS 表面存在大量的褶皱,排列有序;吸附反应后,部分表面区域变得光滑,部分表面区域散乱地分布着一些鳞片状或片状物质。EDS 分析结果表明(图 4),吸附反应后 Fe 质量分数降低,且有 As 存在,对比吸附前后材料表面 O 与 Fe 元素质量比结果显示:吸附前 O/Fe = 0.89,吸附后 O/Fe = 1.54,可能是羟基氧化铁吸附了 As(III) 的阴离子,并在表面络合,而导致吸附后的 O 质量分数上升。

示。材料载铁后吸附容量显著提升,说明包裹的 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 是吸附 As(III) 的主体。载铁使用的

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 从 0.0025 mol 增加至 0.01 mol 时, Fe@GOCS 对 As(III) 的吸附容量从 $1.20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $1.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 载铁量超过 0.01 mol 时, 吸附容量的增量减少, 使用 0.1 mol 载铁后材料的吸附容量高达 $3.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 故实验选取 0.1 mol.

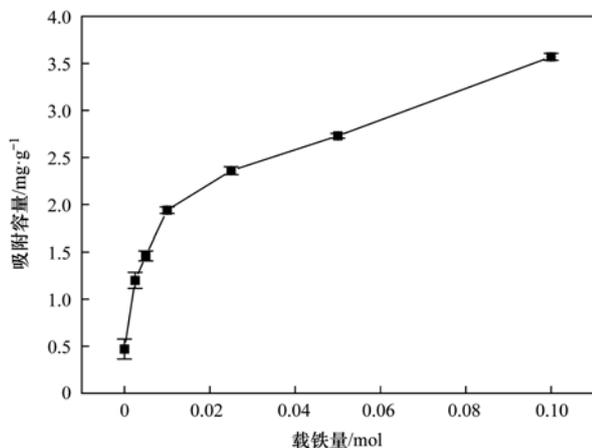


图5 载铁量对As(III)吸附的影响

Fig. 5 Effect of the amount of iron on As(III) adsorption

2.3 投加量的影响

以 $0.4 \sim 4.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加吸附材料, 探究投加量对 As(III) 吸附的影响, 结果如图 6 所示. 随投加量的增加, As(III) 的去除率从 41.5% 提升至 95.7%, 而吸附容量从 $5.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低至 $1.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 随吸附剂用量从 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, As(III) 去除率迅速增加, 这是由于吸附剂量相对于目标离子少, 导致其表面结合目标离子的活性位点有限, 故增大投加量能有效提高去除率. 当投加量从 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $4.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率增量减少, 此现象表明, 在相同 As(III) 浓度下 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上的投加吸附剂对 As(III) 的吸附未达到饱和状态. 因此综合考虑, 适宜以 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 用于后续研究.

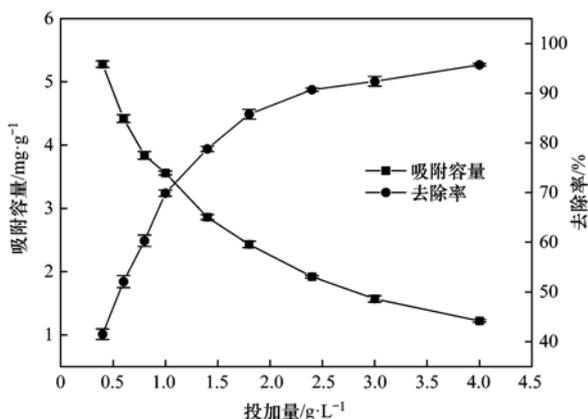


图6 投加量对As(III)吸附的影响

Fig. 6 Effect of the dosage on As(III) adsorption

2.4 pH 的影响

水环境 pH 影响吸附剂活性位点的离子化程

度、表面电荷以及溶质在水中的存在形态, 是吸附反应的重要参数之一^[20]. pH 对 As(III) 吸附的影响如图 7 所示, 在 pH 4 ~ 10 时材料 Fe 的溢出浓度 $< 20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 而在 pH = 3 条件下溢出浓度为 $178.7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 小于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中所规定的 $300 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 证明材料的稳定好. 在 pH 3 ~ 11 范围内, 随 pH 值降低吸附容量呈增大的趋势, 当 pH = 3 时吸附容量达 $3.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 pH 10 ~ 11 时吸附容量下降, pH = 11 时吸附容量仅为 $1.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 这是因为材料中的 Fe 以 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 的形式存在, 其 ζ 零点电位在 7 ~ 9 左右^[21], 在酸性条件下质子化后带正电易于结合 As(III) 的阴离子, 而强碱性条件下—OH 官能团去质子化带负电, 与 As(III) 阴离子斥力作用增强, 吸附容量下降.

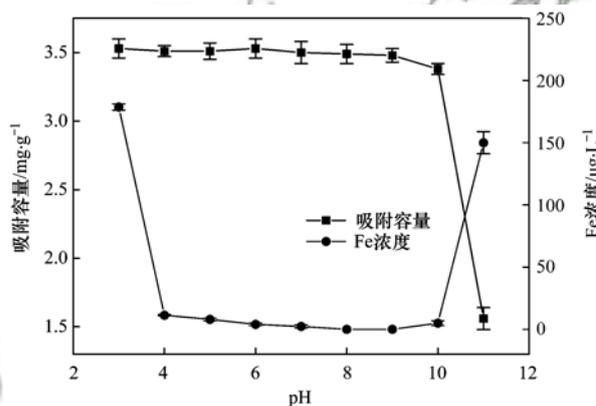


图7 溶液初始 pH 对As(III)吸附的影响

Fig. 7 Effect of pH on As(III) adsorption

2.5 材料再生

使用 NaOH 溶液再生后, Fe@GOCS 的重复使用性能如图 8 所示. 对 As(III) 吸附-解吸附 5 次后, 材料的吸附容量不但未下降, 反有增加的趋势, 该现象可解释为: 多次使用强碱性溶液处理后, 吸附 As(III) 的主体 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 纯度提高(见 XRD 和 FTIR 表征结果), 吸附容量上升. 这表明 Fe@GOCS 的再生性好, 可多次吸附-解吸附反复运用于含 As(III) 水体的实际处理.

2.6 吸附热力学

2.6.1 吸附等温模型

使用 Langmuir、Freundlich 和 Sips 吸附等温模型对实验结果进行了拟合, 结果如图 9 所示, 对 As(III) 的吸附容量随溶液平衡浓度的升高而增大, 在 298.15、308.15 和 318.15 K 下拟合的最大吸附容量依次为 118.91、222.78 和 289.42 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明材料可用于处理高浓度的含 As(III) 废水. 同一初始浓度下随温度的升高, 材料对 As(III) 吸附容量增加, 吸附容量的增量变大, 说明 Fe@GOCS 对 As(III)

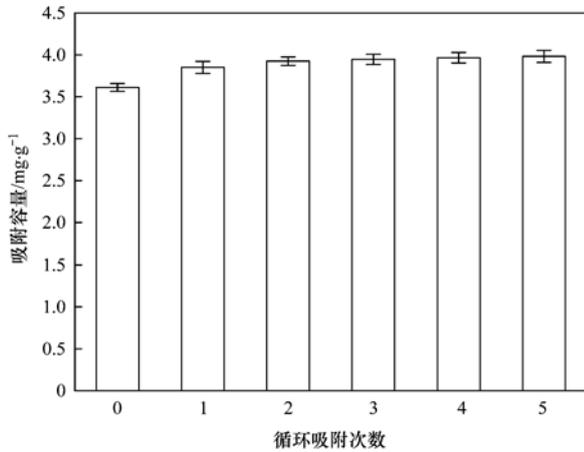


图 8 Fe@GOCS的循环利用

Fig. 8 Number of reuse of Fe@GOCS

的吸附是吸热过程,温度的升高能加快体系中溶质分子的运动,使传质速率和扩散系数增大,提高了吸附量^[22].

各等温模型参数如表1所示,数据显示:

表 1 吸附等温模型参数

温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Sips 模型			
	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	$1/m$	K_S	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
298.15	95.79	0.01184	0.9936	0.6068	2.41	0.9984	0.64	0.00312	118.91	0.9987
308.15	118.47	0.01299	0.9945	0.6108	3.20	0.9990	0.66	0.00566	222.78	0.9994
318.15	141.67	0.01544	0.9924	0.6084	4.31	0.9995	0.63	0.00207	289.42	0.9996

2.6.2 热力学参数

由 $\ln K_c$ 对 $1/T$ 的作图结果如图 10 所示,通过拟合直线方程的斜率、截距和范德霍夫方程 [式 (8)] 计算的热力学参数如表 2 所示.

ΔH^θ 为正值,说明吸附过程为吸热反应,且 As(III) 的吸附容量随着温度的升高而增加,而 ΔS^θ 大于零,表明吸附 As(III) 反应期间的混乱度变大.在 298.15、308.15 和 318.15 K 下的 ΔG^θ 均为负值

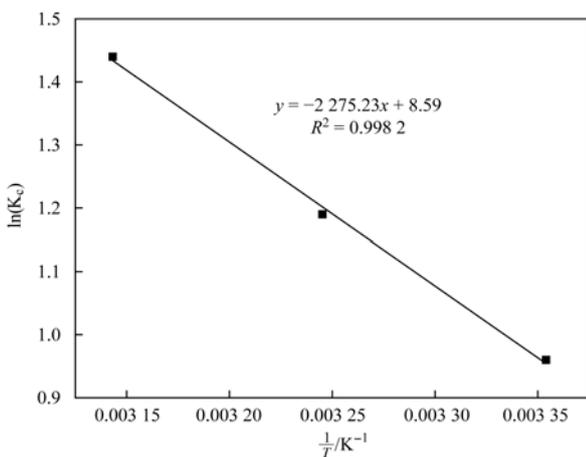


图 10 Fe@GOCS吸附As(III)的范特霍夫曲线

Fig. 10 Vant Hoff's plot of Fe@GOCS for As(III) adsorption

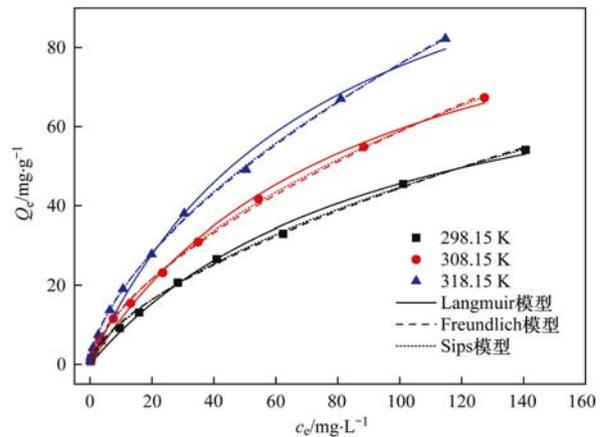


图 9 Fe@GOCS对As(III)的吸附等温线

Fig. 9 Adsorption isotherm for As(III) adsorption on Fe@GOCS

Fe@GOCS吸附As(III)更适合用 Freundlich 模型 ($R^2 > 0.998$) 和 Sips 模型 ($R^2 > 0.998$) 来解释,同时 Sips 等温模型的曲线更接近实验数值,非均质因子 $1/m$ 在 0.64 左右,说明材料的异质性强,吸附位点不均一.

表 2 吸附热力学参数

温度/K	$\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$\Delta H^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
298.15	-2.37	71.38	18.92
308.15	-3.08	71.38	18.92
318.15	-3.79	71.38	18.92

(-2.37、-3.08 和 -3.79 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 表明 Fe@GOCS对As(III)的吸附是自发反应.

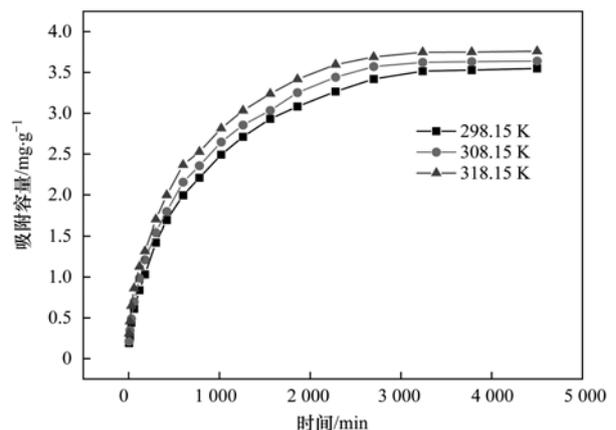


图 11 温度和吸附时间对As(III)吸附的影响

Fig. 11 Effect of contact time and temperature on As(III) adsorption

2.7 吸附动力学

通过动力学模型研究了吸附过程中反应速率及其吸附行为,结果如图 11 和图 12 所示,各动力学模型的相关参数列于表 3 中.不同温度下反应时间对吸附的影响结果显示,随环境温度从 298.15 K 升至 318.15 K,吸附容量从 $3.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增至 $3.77 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,这是因为 $\Delta G^0 < 0$,而随温度上升 ΔG^0 的绝对值增加,反应更易自发进行.吸附反应在不同温度下均在 45 h 左右达平衡,随后吸附容量基本保持稳定,故取 50 h 做为反应时间.

动力学拟合结果如图 12 所示,由表 3 可知,材料对 As(III) 的吸附行为能通过伪二阶动力学模型很好拟合出来,而伪一阶动力学拟合的相关系数较差,这是因为化学键的形成是影响准二级动力学吸附作用的主要因子^[23],载铁后吸附容量大幅度增大表明吸附 As(III) 的主要是材料负载的 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$,因此对 As(III) 吸附过程以化学吸附为主,符合伪二阶动力学模型,与谢越^[24]和 Hu^[25]的研究结果相同.拟合得到的平衡吸附容量分别为 3.75、3.83 和 $3.93 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 接近实际值 3.58、3.64 和 $3.79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

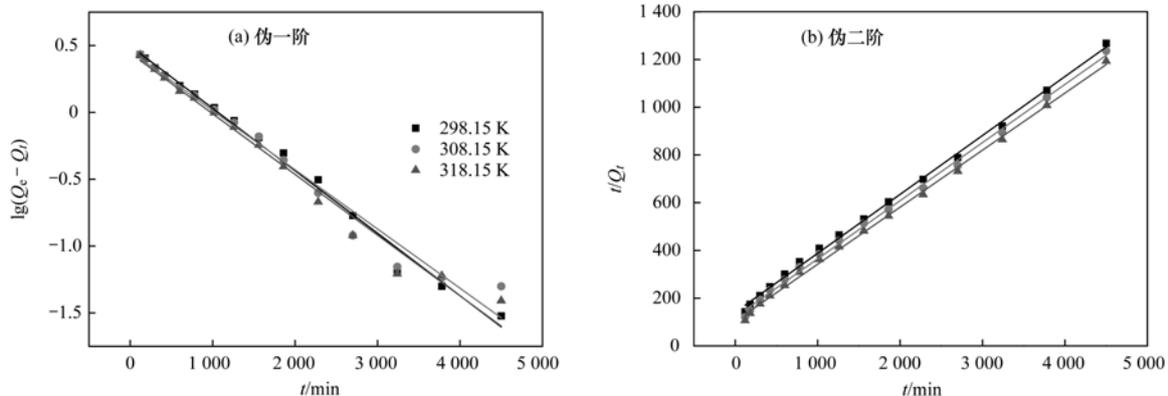


图 12 Fe@GOCS 吸附 As(III) 的动力学模型

Fig. 12 Adsorption kinetic model and fitting parameters of Fe@GOCS for As(III)

表 3 Fe@GOCS 吸附 As(III) 的吸附动力学模型及其参数

Table 3 Adsorption kinetic model of Fe@GOCS for As(III)

温度/K	伪一阶			伪二阶		
	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1	R^2	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2	R^2
298.15	3.06	0.001 06	0.990 8	3.75	0.000 539	0.998 2
308.15	3.20	0.001 08	0.976 4	3.83	0.000 603	0.997 7
318.15	3.24	0.001 10	0.982 1	3.93	0.000 692	0.998 4

2.8 材料的饱和吸附量对比

将 Fe@GOCS 对 As(III) 的饱和吸附量与近年来所报道的材料进行对比,从表 4 中数据可以看出,本研究制备的 Fe@GOCS 去除 As(III) 的优势较明显.首先,对 As(III) 的饱和吸附容量大;其次,大部分材

料吸附 As(III) 的最佳 pH 值需近中性,而在酸性环境下稳定性较差,达不到最佳吸附容量,Fe@GOCS 能在 pH 3~8 的水环境中稳定吸附目标离子,抗酸能力强;再者,Fe@GOCS 为球形颗粒较粉末状的吸附材料更容易回收再利用.

表 4 不同吸附剂对 As(III) 吸附能力

Table 4 Adsorption capacity of different adsorbents for As(III)

吸附材料	pH	温度/K	As(III) 浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	投加量 / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	饱和吸附容量 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
载铁氧化石墨烯壳聚糖珠	3.0	318	1~200	1.0	289.4	本研究
氧化石墨烯@铁铝氧化物	7.0	293	5~50	0.5	42.3	[26]
As(III) 印迹 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 壳聚糖微球	5.0	303	10~100	5	9.4	[27]
纳米零价铁-还原氧化石墨烯	7.0	298	1~15	2.5	35.8	[28]
铁-壳聚糖	8.0	298	0.3~1.0	0.2	6.8	[29]
壳聚糖-纳米零价铁	6.0	298	0~250	0.5	114.9	[30]
铁锰复合氧化物/壳聚糖珠	7.0	298	0~50	1.0	54.2	[31]
针铁矿改性生物炭	4.0	298	5~100	1.0	65.2	[32]
壳聚糖-铁铜锰复合氧化物	7.0	298	5~80	1.0	56.5	[33]
As(III) 离子印迹磁性氧化石墨烯	7.0	318	10~100	0.4	148.1	[34]

3 吸附机制分析

决定Fe@GOCS对As(Ⅲ)去除的关键因素有两个,其一是水环境pH,其二是 α -FeO(OH)中存在两性活性基团—OH^[35],其去除机制主要为离子交换. XRD表征结果显示材料在吸附As(Ⅲ)后未有新的特征峰出现,而吸附反应前后EDS分析发现,O/Fe的质量比约为1.54,较吸附前O/Fe=0.89有明显上升,说明 α -FeO(OH)与As(Ⅲ)的阴离子在表面络合^[36]. 而FTIR结果显示,材料中 α -FeO(OH)的特征峰在吸附反应后发生偏移,进一步证明了参与该反应的主要是—OH和Fe—O基团. 在pH对吸附影响的研究中,不同初始pH条件下达吸附平衡时溶液pH存在一定差异,表现为图13(a),酸性条件下吸附反应达平衡后溶液pH上升,说明吸附反应后有OH⁻释放;碱性条件下吸附反应达平衡后溶

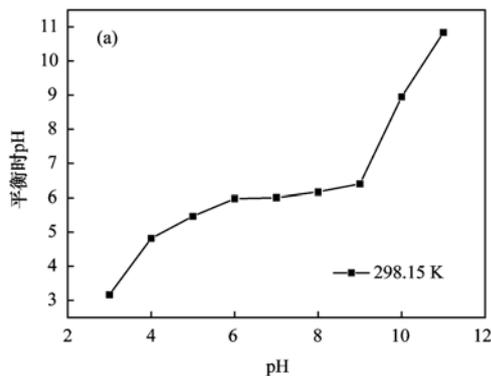


图13 在不同初始As(Ⅲ)浓度下吸附容量和平衡溶液pH值的变化

Fig. 13 Amount of As(Ⅲ) adsorption and final pH changes of the solution at varying initial concentrations of As(Ⅲ)

4 结论

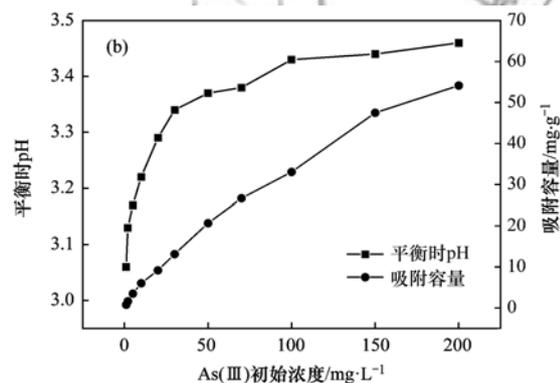
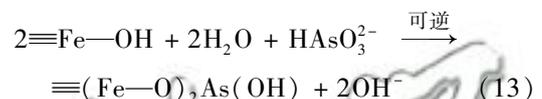
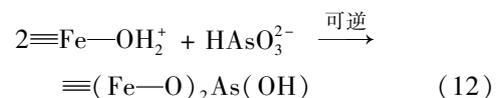
(1) 随载铁量从0.0025 mol增加至0.1 mol, Fe@GOCS对As(Ⅲ)的吸附容量呈上升趋势,在pH为3时吸附容量最佳,As(Ⅲ)的吸附容量随着pH降低,呈上升的趋势,在pH 10~11,吸附容量急剧下降,最佳投加量为1.0 g·L⁻¹.

(2) 在298.15、308.15和318.15 K条件下伪二级动力学模型的R²均大于0.9970, Freundlich和Sips等温吸附模型相关系数R²均大于0.9980, Sips模型1/m在0.64左右,说明该吸附过程主要是化学吸附,材料吸附位点的非均质性较强.

(3) 热力学计算结果显示,吸附热力学参数表明Fe@GOCS吸附As(Ⅲ)是一个吸热、熵增的自发反应,吸附容量随着温度的升高增大,在318.15 K达289.4 mg·g⁻¹.

(4) Fe@GOCS对As(Ⅲ)去除机制主要包括离子交换和表面络合, α -FeO(OH)上的两性基团—OH

液pH下降,说明吸附反应后有H⁺释放,以上结果表明离子交换是As(Ⅲ)吸附的机制之一. 如图13(b)所示,在298.15 K不同As(Ⅲ)初始浓度下,随As(Ⅲ)吸附量的增加,溶液平衡时pH呈上升趋势,以上现象表明:pH=3条件下吸附材料 \equiv Fe—OH质子化后的 \equiv Fe—OH₂⁺与As(Ⅲ)进行了离子交换,在材料表面形成配合物的同时,吸附了As(Ⅲ)离子,OH⁻离子从Fe@GOCS表面释放至溶液中导致溶液pH上升,具体的吸附机制可解释如下:



是影响As(Ⅲ)吸附的主要功能基团.

参考文献:

- [1] 杨芬, 朱晓东, 韦朝阳. 陆地水环境中砷的迁移转化[J]. 生态学杂志, 2015, 34(5): 1448-1455.
Yang F, Zhu X D, Wei C Y. A overview on the process and mechanism of arsenic transformation and transportation in aquatic environment[J]. Chinese Journal of Ecology, 2015, 34(5): 1448-1455.
- [2] Yang J Q, Chai L Y, Li Q Z, et al. Redox behavior and chemical species of arsenic in acidic aqueous system [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(9): 2063-2072.
- [3] 黄丹妮, 廖维瑶, 黎静, 等. 砷的表现遗传学作用及其机制研究进展[J]. 中国职业医学, 2015, 42(4): 457-460.
Huang D N, Liao W Y, Li J, et al. Research progress of epigenetic effects induced by arsenic and related mechanism[J]. China Occupational Medicine, 2015, 42(4): 457-460.
- [4] 李伟, 李冰. 环境砷暴露对机体损伤的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2016, 33(9): 836-841.
Li W, Li B. Health effects of long-time arsenic exposure: a review of recent studies[J]. Journal of Environment and Health, 2016, 33(9): 836-841.
- [5] 廖家隆, 张喆秋, 陈丽杰, 等. 含砷废水处理研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(1): 86-91.

- Liao J L, Zhang Z Q, Chen L J, *et al.* Research progress of arsenic-containing wastewater treatment [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2018, **9**(1): 86-91.
- [6] 常青, 江国栋, 胡梦璇, 等. 石墨烯磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1804-1809.
- Chang Q, Jiang G D, Hu M X, *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto magnetic Fe₃O₄/graphene oxide nanoparticles[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1804-1809.
- [7] 邓天天, 胡焯, 刘帅霞, 等. Fe₂O₃@GO 聚合物对水中 As³⁺ 的吸附特性表征[J]. *生态与农村环境学报*, 2018, **34**(10): 930-938.
- Deng T T, Hu Y, Liu S X, *et al.* Adsorption characteristics of Fe₂O₃@GO polymer to As³⁺ in water[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2018, **34**(10): 930-938.
- [8] Minitha C R, Arachy M M S, Kumar R T R. Influence of Fe₃O₄ nanoparticles decoration on dye adsorption and magnetic separation properties of Fe₃O₄/rGO nanocomposites [J]. *Separation Science and Technology*, 2018, **53**(14): 2159-2169.
- [9] Sahraei R, Ghaemy M. Synthesis of modified gum tragacanth/graphene oxide composite hydrogel for heavy metal ions removal and preparation of silver nanocomposite for antibacterial activity [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, **157**: 823-833.
- [10] 丁杰, 沙焕伟, 赵双阳, 等. 磁性氧化石墨烯/壳聚糖制备及其对磺胺嘧啶吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(10): 3691-3700.
- Ding J, Sha H W, Zhao S Y, *et al.* Synthesis of graphene oxide/magnetite chitosan composite and adsorption performance for sulfadiazine[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(10): 3691-3700.
- [11] 吴海玲. DTPA-壳聚糖/GO 复合材料对重金属铜和阳离子染料的吸附去除[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- Wu H L. DTPA-chitosan/GO composites for removal of heavy metals copper and cationic dyes by adsorption [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [12] Zhang L, Luo H J, Liu P P, *et al.* A novel modified graphene oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Cr(VI) in aqueous solutions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, **87**: 586-596.
- [13] 梁美娜, 刘海玲, 朱义年, 等. 复合铁铝氢氧化物的制备及其对水中砷(V)的去除[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(3): 438-446.
- Liang M N, Liu H L, Zhu Y N, *et al.* Removal of arsenate from water by using the synthetical iron-aluminum hydroxide complexes [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, **26**(3): 438-446.
- [14] 刘伟, 杨琦, 李博, 等. 磁性石墨烯吸附水中 Cr(VI) 研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 537-544.
- Liu W, Yang Q, Li B, *et al.* Adsorption of Cr(VI) on magnetic graphene from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 537-544.
- [15] Song X L, Li L, Geng Z R, *et al.* Effective and selective adsorption of As(III) via imprinted magnetic Fe₃O₄/HTCC composite nanoparticles[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, **5**(1): 16-25.
- [16] 李仕友, 史冬峰, 唐振平, 等. 壳聚糖/氧化石墨烯复合材料吸附 U(VI) 的特性与机理[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(4): 1388-1395.
- Li S Y, Shi D F, Tang Z P, *et al.* Characteristics and mechanism of uranium (VI) adsorption by chitosan/graphene oxide composite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(4): 1388-1395.
- [17] 郭莹娟, 薛娟琴, 张桀, 等. 质子化改性壳聚糖吸附硫酸根行为及其光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, **34**(1): 78-81.
- Guo Y J, Xue J Q, Zhang J, *et al.* Adsorption behaviors of protonation modified chitosan and the analysis of spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, **34**(1): 78-81.
- [18] 张丽, 罗汉金, 方伟, 等. 改性氧化石墨烯/壳聚糖功能材料对刚果红的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(11): 3977-3985.
- Zhang L, Luo H J, Fang W, *et al.* A modified graphene oxide/chitosan composite used as an adsorbent for congo red in aqueous solutions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(11): 3977-3985.
- [19] 王倩. 针铁矿中 Al、Cd 同晶共替代的竞争关系及其 Cd 的配位[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
- Wang Q. Competitive incorporation of Al and Cd in goethite and local environment around Cd [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017.
- [20] 马放, 周家晖, 郭海娟, 等. 磁性活性炭的制备及其吸附性能[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, **48**(2): 50-56.
- Ma F, Zhou J H, Guo H J, *et al.* Study on preparation and adsorption properties of magnetic activated carbon[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, **48**(2): 50-56.
- [21] 王锐, 牛鹏举, 许海娟, 等. 锰掺杂对针铁矿的结构、表面性质及吸附硒的影响[J]. *土壤学报*, 2020, **57**(1): 108-118.
- Wang R, Niu P J, Xu H J, *et al.* Effects of Mn-doping on structure, surface properties and selenium adsorption of goethite [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, **57**(1): 108-118.
- [22] 唐振平, 毕玉玺, 刘迎九, 等. 氧化石墨烯/有机改性膨润土复合材料的制备及其对 Cd(II) 的吸附[J]. *复合材料学报*, 2018, **35**(11): 3196-3204.
- Tang Z P, Bi Y X, Liu Y J, *et al.* Preparation of graphene oxide/organo-modified bentonite composites and their adsorption on Cd(II) [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, **35**(11): 3196-3204.
- [23] 李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 等. 多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制[J]. *环境科学*, 2014, **35**(8): 3198-3205.
- Li K Q, Wang Y J, Yang M R, *et al.* Adsorption kinetics and mechanism of lead (II) on polyamine-functionalized mesoporous activated carbon [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(8): 3198-3205.
- [24] 谢越, 周立祥. 生物成因次生铁矿物对酸性矿山废水中三价砷的吸附[J]. *土壤学报*, 2012, **49**(3): 481-490.
- Xie Y, Zhou L X. Thermodynamics and kinetics of adsorption of arsenite in acid mining drainage by biogenic secondary iron minerals[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, **49**(3): 481-490.
- [25] Hu J L, Yang X S, Liu T, *et al.* Adsorption characteristic of As(III) on goethite waste generated from hydrometallurgy of zinc [J]. *Water Science & Technology*, 2017, **75**(12): 2747-2754.
- [26] Maji S, Ghosh A, Gupta K, *et al.* Efficiency evaluation of arsenic(III) adsorption of novel graphene oxide@iron-aluminium oxide composite for the contaminated water purification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, **197**: 388-400.
- [27] Liu B J, Wang D F, Li H Y, *et al.* As(III) removal from aqueous solution using α -Fe₂O₃ impregnated chitosan beads with As(III) as imprinted ions[J]. *Desalination*, 2011, **272**(1-3): 286-292.
- [28] Wang C, Luo H J, Zhang Z L, *et al.* Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-

- reduced graphite oxide modified composites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **268**: 124-131.
- [29] Gang D D, Deng B L, Lin L S. As(Ⅲ) removal using an iron-impregnated chitosan sorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **182**(1-3): 156-161.
- [30] Su F C, Zhou H J, Zhang Y X, *et al.* Three-dimensional honeycomb-like structured zero-valent iron/chitosan composite foams for effective removal of inorganic arsenic in water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **478**: 421-429.
- [31] Qi J Y, Zhang G S, Li H N. Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **193**: 243-249.
- [32] 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 等. 针铁矿改性生物炭对砷吸附性能[J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2773-2782.
Zhu S H, Zhao J J, Yin Y J, *et al.* Application of goethite modified biochar for arsenic removal from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2773-2782.
- [33] 王建燕, 张传巧, 陈静, 等. 新型铁铜锰复合氧化物颗粒吸附剂As(Ⅲ)吸附行为与机制研究[J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(8): 2575-2585.
Wang J Y, Zhang C Q, Chen J, *et al.* The adsorption of As(Ⅲ) on a novel granular Fe-Cu-Mn trimetal oxide (GFCM): behavior and mechanism [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(8): 2575-2585.
- [34] 张梦圆, 马晓国, 黄仁峰, 等. 砷(Ⅲ)离子印迹聚合物的制备及吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(9): 3010-3017.
Zhang M Y, Ma X G, Huang R F, *et al.* Preparation and adsorption characteristics of arsenic (Ⅲ) ion-imprinted polymer [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(9): 3010-3017.
- [35] 曾丁才, 吴宏海, 林怡英, 等. 针铁矿/水界面反应性的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2009, **28**(4): 387-394.
Zeng D C, Wu H H, Lin Y Y, *et al.* An experimental study of goethite-water interface reaction [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2009, **28**(4): 387-394.
- [36] Deng Y X, Li Y T, Li X J, *et al.* Influence of calcium and phosphate on pH dependency of arsenite and arsenate adsorption to goethite [J]. *Chemosphere*, 2018, **199**: 617-624.

环 境 科 学

CONTENTS

Comparison Analysis of the Effect of Emission Reduction Measures for Major Events and Heavy Air Pollution in the Capital	ZHONG Yi-sheng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i>	(3449)
Evaluation of Different ISORROPIA-II Modes and the Influencing Factors of Aerosol pH Based on Tianjin Online Data	GAO Jie, SHI Xu-rong, WEI Yu-ting, <i>et al.</i>	(3458)
Emission Characteristics of Particulate Organic Matter from Cooking	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i>	(3467)
Characteristics and Sources of 12 Trace Amount Elements in PM _{2.5} During a Period of Heavy Pollution in Huanggang, Central China	CHEN Zhan-le, TIAN Qian, MAO Yao, <i>et al.</i>	(3475)
Aerosol Optical Properties over the Ebinur Region	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie	(3484)
Characteristics of Secondary Organic Particles and the Potential Formation of SOA from VOCs During Wintertime Heavy Pollution Episodes in Tianjin	XU Hong, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i>	(3492)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs at Different Pollution Levels During the Winter in an Urban Area in Zhengzhou	LI Yi-dan, YIN Sha-sha, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(3500)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds (IVOCs) from Biomass Burning in the Yangtze River Delta During 2010-2018	ZHU Yong-hui, WANG Qian, HUANG Ling, <i>et al.</i>	(3511)
Emission Characteristics of Biogenic Volatile Compounds (BVOCs) from Common Greening Tree Species in Northern China and Their Correlations with Photosynthetic Parameters	XU Yan, LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, <i>et al.</i>	(3518)
Characteristics of Surface Ozone and Impact Factors at Different Station Types During the Autumn in Guangzhou	GAO Ping, ZHUANG Li-yue, WANG Long, <i>et al.</i>	(3527)
Pollution Characteristics and Sensitivity Analysis of Atmospheric Ozone in Taian City	LI Kai, LIU Min, MEI Ru-bo	(3539)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Road Dust from Non-ferrous Smelting Parks	FENG Yu-yao, SHI Jian-wu, ZHONG Yao-qian, <i>et al.</i>	(3547)
Pollution and Source Analysis of Heavy Metal in Surface Dust from Xi'an University Campuses	FAN Xin-yao, LU Xin-wei, LIU Hui-min, <i>et al.</i>	(3556)
Monitoring Method of Total Particulate Matter in Ultra-low-emission and High-humidity Exhaust Gas from Stationary Sources and an Actual Test in a Gas Power Plant	HU Yue-qi, YAN Xu, KONG Chuan, <i>et al.</i>	(3563)
Vessels' Air Pollutant Emissions Inventory and Emission Characteristics in the Xiamen Emission Control Area	WANG Jian, HUANG Zhi, LIU Yan-ying, <i>et al.</i>	(3572)
Method for High-resolution Emission Inventory for Road Vehicles in Chengdu Based on Traffic Flow Monitoring Data	PAN Yu-jin, LI Yuan, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i>	(3581)
Inversion of Water Quality Parameters Based on UAV Multispectral Images and the OPT-MPP Algorithm	HUANG Xin-xi, YING Han-ting, XIA Kai, <i>et al.</i>	(3591)
Effects of Different Water Stratification on the Vertical Distribution of Nitrogen in Sediment Interstitial Waters: A Case Study of the Three Gorges Reservoir and Xiaowan Reservoir	LIU Jing-si, ZHU Xiao-sheng, HU Zi-long, <i>et al.</i>	(3601)
Pollution Status and Pollution Behavior of Microplastic in Surface Water and Sediment of Urban Rivers	ZHAO Xin, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i>	(3612)
Spatial and Temporal Variation of Phytoplankton Community Structure and Its Influencing Factors in Shanghai River Channels	XU Zhi, CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, <i>et al.</i>	(3621)
Restoration of River Sediment by Calcium Peroxide (CaO ₂) Combined with Biochar	LI Yu-ping, JIANG Ying-ying, LIU Bao-ming, <i>et al.</i>	(3629)
Quantification of Nitrate Sources to Groundwater in Karst Trough-valley Areas Based on Dual Stable Isotopes of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ and the IsoSource Model	XU Lu, JIANG Yong-jun, DUAN Shi-hui, <i>et al.</i>	(3637)
Dynamic Process of Nitrogen and Phosphorus Export and Loss Load in an Intensive Orchard with Ridge and Furrow Plantation in the Three Gorges Reservoir Area	YAN Kun, WANG Yu-kuan, LIU Qin, <i>et al.</i>	(3646)
Analysis of Rainfall Runoff Pollution and Pollution Load Estimation for Urban Communities in a Highly Urbanized Region	GAO Bin, XU You-peng, LU Miao, <i>et al.</i>	(3657)
Adsorption of As(III) in Water by Iron-loaded Graphene Oxide-Chitosan	ZHAO Chao-ran, SHAN Hui-mei, ZENG Chun-ya, <i>et al.</i>	(3665)
Sorption Behaviors of Copper Ions and Tetracycline on Microplastics in Aqueous Solution	XUE Xiang-dong, WANG Xing-yuan, MEI Yu-chen, <i>et al.</i>	(3675)
Effect of Porous Fillers Properties on Biofilm Growth	JIANG Yu-qin, LI Jiong-hui, FANG Zhi-guo	(3684)
Adaptability of Nitrifying Biofilm Systems to Low Temperature: MBBR and IFAS	LI Ren, YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, <i>et al.</i>	(3691)
Improved on Nitrogen Removal of Anaerobic Ammonia Oxidation by Coupling Element Sulfur-based Autotrophic Short-cut Denitrification	FANG Wen-ye, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(3699)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Domestic Sewage Aerobic Granular Sludge Under Intermittent Gradient Aeration	ZHANG Yu-jun, LI Dong, LI Shuai, <i>et al.</i>	(3707)
Rapid Start-up and Stability of Partial Denitrification Based on Different Waste Sludge Sources	ZHANG Xing-xing, WANG Chao-chao, WANG Yao, <i>et al.</i>	(3715)
Decision-making Analysis of Excess Sludge Pretreatment for Struvite Recovery Based on AHP-PROMETHEE II Method	LIU Xiao-lei, LI An-jie	(3725)
Effect on Ammonia Inhibition Mitigation in the Anaerobic Digestion Process with Zero-Valent Iron	LIU Ji-bao, NIU Yu-tong, YU Da-wei, <i>et al.</i>	(3731)
Performance of Anaerobic Membrane Bioreactors for the Co-digestion of Sewage Sludge and Food Waste	DAI Jin-jin, NIU Cheng-xin, PAN Yang, <i>et al.</i>	(3740)
Antibiotics Induce Horizontal Gene Transfer of Resistance at Sublethal Concentrations	YUAN Qi-yi, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, <i>et al.</i>	(3748)
Impact of Tetracycline Antibiotic on the Transcriptional Expression of Tetracycline Resistance Genes in <i>Shigella flexneri</i>	GAO Pin, RUAN Xiao-hui, QIU Wen-jie, <i>et al.</i>	(3758)
Competitive Selection of Hydroxylamine on Ammonia Oxidizing Bacteria and Nitrite Oxidizing Bacteria	QIAO Xin, WANG Bo, GUO Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(3765)
Analysis of the Effect of Temperature on the Microbial Flora Structure During the Nitrite Oxidation Process Using 16S rRNA High-throughput Sequencing	HOU Xiao-wei, NIU Yong-jian, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(3773)
Universality and Potential Application of Mn(II) Oxidation Triggered by Microbial Interspecies Interactions	NING Xue, LIANG Jin-song, BAI Yao-hui, <i>et al.</i>	(3781)
Distribution and Potential Nitrification Rates of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Surface Sediments of Mangrove in Sanya River	LUO Qing, ZHEN Yu, PENG Zong-bo, <i>et al.</i>	(3787)
Effects of Ozone Pollution on Growth, Yields, and Mineral Metallic Element Contents of Paddy Rice	FANG Xiao-kun, LUO Xiao-san, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(3797)
Short Term Effects of a Changing Carbon Input on the Soil Respiration of <i>Picea schrenkiana</i> Forests in the Tianshan Mountains, Xinjiang	SHAO Kang, GONG Lu, HE Xue-min, <i>et al.</i>	(3804)
Effects of the Combined Application of Organic and Inorganic fertilizers on N ₂ O Emissions from Saline Soil	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, GUO Jia-wei, <i>et al.</i>	(3811)
Mechanism and Influencing Factors of Increasing Soil Temperature by <i>in-situ</i> Electrical Resistance Heating	GE Song, MENG Xian-rong, XU Wei, <i>et al.</i>	(3822)
Acid Mine Wasteland Reclamation by <i>Juncus ochraceus</i> Buchen as a Potential Pioneer Plant	HUANG Jian-hong, FU Jiang-li, YAN Xin-rui, <i>et al.</i>	(3829)
Effects of Drip Irrigation Patterns and Biochar Addition on Soil Mineral Nitrogen and Microbial Regulation of Greenhouse	CAI Jiu-mao, LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, <i>et al.</i>	(3836)
Effects of Cotton Stalk Biochar on the Structure and Function of Fungi Community in Alkaline Rhizosphere Soil of Rice Under Cadmium Pollution	LIU Shi-dou, HAN Yao-guang, ZHU Xin-ping, <i>et al.</i>	(3846)
Effects of Different Treatments with Water Management Combined with Leaf Spraying Silicon Fertilizer on Cd Accumulation in Rice	WEI Bin-yun, ZHOU Hang, LIU Jia-wei, <i>et al.</i>	(3855)
Effects of Chelate GLDA on the Remediation of Cadmium Contaminated Farmland by <i>Pennisetum purpureum</i> Schum	QIN Jian-jun, TANG Sheng-shuang, JIANG Kai, <i>et al.</i>	(3862)
Situation Analysis and Trend Prediction of the Prevention and Control Technologies for Planting Non-Point Source Pollution	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, LI Hong-na, <i>et al.</i>	(3870)