

焦燕, 孟小莉, 吴东霞, 等. 基于絮体结构调控的絮凝减缓超滤膜污染[J]. 净水技术, 2024, 43(9): 130-135.

JIAO Y, MENG X L, WU D X, et al. Flocculation mitigation for ultrafiltration membrane fouling based on floc structure regulation[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(9): 130-135.

## 基于絮体结构调控的絮凝减缓超滤膜污染

焦燕\*, 孟小莉, 吴东霞

(自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

**摘要** 采用自制的聚合氯化铝-聚二甲基二烯丙基氯化铵(PAC-PDMDAAC)复合絮凝剂处理受污染河水,研究了无机-有机组分复合比例、初始pH、慢速搅拌等最佳絮凝反应条件,并系统分析了絮凝过程中絮体分形维数、絮凝指数的变化情况以及絮凝预处理减缓超滤膜污染的作用机制。试验结果表明,复合絮凝剂在PAC与PDMDAAC质量比为5:1、初始pH值为5.0、慢搅速度为80 r/min时絮凝效果最佳,其对浊度、COD<sub>Mn</sub>的去除率分别达到94.6%、45.8%。复合絮凝剂能有效去除腐植酸类和蛋白类有机物,降低后续超滤处理的负荷;通过调控絮体结构,生成尺寸大、密实且抗剪切力强的絮体,能有效改善滤饼层的渗透性,使归一化膜比通量的衰减速度明显变缓,达到延缓膜污染的目的。

**关键词** 絮凝剂 絮凝指数 分形维数 膜污染 作用机制

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)09-0130-06

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.09.016

## Flocculation Mitigation for Ultrafiltration Membrane Fouling Based on Floc Structure Regulation

JIAO Yan\*, MENG Xiaoli, WU Dongxia

(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR(Tianjin), Tianjin 300192, China)

**Abstract** The self-made PAC-PDMDAAC composite flocculant was used to treat polluted river water. The optimum flocculation reaction conditions such as inorganic-organic component composite ratio, initial pH and slow stirring were studied. The variation of fractal dimension and flocculation index during flocculation process and the mechanism of flocculation pretreatment to alleviate ultrafiltration membrane fouling were systematically analyzed. The experimental results showed that under the optimum reaction conditions of PAC and PDMDAAC mass ratio of 5:1, initial pH value of 5.0 and slow stirring rate of 80 r/min, the removal rates of turbidity and COD<sub>Mn</sub> were 94.6% and 45.8%, respectively. The composite flocculant can effectively remove humic acid and protein organic matter, and reduce the load of subsequent ultrafiltration treatment. By regulating the structure of flocs, large-sized, dense and shear-resistant flocs can be generated, which can effectively improve the permeability of the filter cake layer, so that the decay rate of the normalized membrane specific flux is significantly slowed down, and the purpose of delaying membrane fouling is achieved.

**Keywords** flocculant flocculation fractal dimension membrane fouling mechanism

超滤技术作为水处理中广泛使用的膜分离技术之一,具有能耗低、污染少、占地面积小、工艺简单等优势<sup>[1]</sup>,在处理江河水、湖泊、水库等地表水的过程中发挥着重要作用<sup>[2-5]</sup>。其中,超滤技术中的膜污

染问题一直是制约其发展的重要问题,一般来说,引起膜污染的主要形式为膜孔吸附堵塞、表面沉积以及由浓差极化导致的凝胶层,频繁的膜清洗会带来膜的更换周期缩短、运行成本增加等诸多问题<sup>[6]</sup>。地表水中的腐植酸、蛋白类等天然有机物,会造成膜的不可逆污染,因此有机物引起的膜污染防治一直是膜法处理地表水的技术难题。

絮凝是重要的水处理操作单元之一,具有操作简单、处理效率高、运行稳定等优势。将絮凝作为膜

[收稿日期] 2024-01-22

[基金项目] 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(K-JBYWF-2022-T06)

[通信作者] 焦燕(1978—),女,助理工程师,研究方向为水质净化与检测,E-mail: z188s2@163.com。

前预处理技术,能有效改善进水水质,通过阻止污染物在膜表面上的吸附,达到减缓膜污染的目的<sup>[7]</sup>。其中,絮凝剂在絮凝过程中起着核心作用,其品质是影响絮凝效能和工艺成本的关键因素。近年来,无机-有机复合絮凝剂因其絮凝效能高、适用性广等优点,已逐渐成为絮凝剂的重要发展方向<sup>[8]</sup>,其能克服单一絮凝剂吸附架桥能力弱、投药量大等缺点,发挥无机絮凝剂与有机絮凝剂的协同作用,降低运行成本,提高絮凝效率。

滤饼层的形成是影响膜污染后期的主要方式,而絮体结构直接影响着滤饼层的特征。絮凝结构受絮凝剂种类、原水水质、搅拌强度、絮凝时间等因素的影响,不同反应条件下形成的絮体组分、厚度及孔隙率存在差异性,并且对膜污染的影响程度也不同。因此迫切需要系统研究絮体特性、滤饼层结构以及对膜通量衰减的影响作用机制,通过调控絮体结构改变滤饼层的孔隙度,降低膜通量的衰减速度,最大程度地延缓膜污染。

研究使用自制的聚合氯化铝-聚二甲基二烯丙基氯化铵(PAC-PDMDAAC)复合絮凝剂,有机组分含量高、水溶性好、稳定性强,对于胶体和有机物具有更强的电中和与吸附架桥功能,并且应用范围更广泛。基于此,文章以天津河水为研究对象,研究自制絮凝剂无机-有机组分复合比例、初始 pH、慢速搅拌等最优絮凝反应条件,考察复合絮凝剂对污染物的絮凝效能,并利用三维荧光光谱技术分析其对不同类别有机物的絮凝机制。同时,系统分析絮体絮凝指数、二维分形维数的变化情况以及对超滤膜通量衰减的影响作用,探讨复合絮凝剂的絮凝机制,以为絮凝与超滤联用技术的工程应用提供参考。

## 1 试验部分

### 1.1 材料与仪器

PAC( $Al_2O_3$  质量分数为 29%),天津市光复精细化工研究所;PDMDAAC,黏度为 1 000 ~ 3 000 MPa·s,山东鲁岳化工有限公司;HCl,分析纯,天津市华东试剂厂。

### 1.2 PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂的制备

称取适量 PAC 溶解于蒸馏水,然后投加 PDMDAAC,搅拌使其混合均匀,再静置 24 h,制备出不同质量比的 PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂。

### 1.3 试验水质

试验水样取自天津河水,其水质指标如下。其

中浊度为 5.03 ~ 22.80 NTU,  $COD_{Mn}$  质量浓度为 3.26 ~ 9.58 mg/L, pH 值为 7.21 ~ 7.64, 取样月份为 2023 年 8 月。

### 1.4 试验方法

采用混凝实验搅拌机(ZR4-6,上海科兴仪器有限公司)开展絮凝试验,絮凝反应过程:首先,采用 pH 计(PHS-3C,上海雷磁仪器有限公司)调节水样的 pH,向 1 L 水样中加入 5.0 mg PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂,并以 150 r/min 的速度快速搅拌,搅拌时间为 1 min;然后,分别以 40、60、80、100 r/min 的速度慢速搅拌,搅拌时间为 30 min;最后,静置 20 min,反应结束。絮凝试验过程中,采用絮凝度测定仪(iPDA300,韩国 ECONOVEL 公司)测定水样的絮凝指数变化情况;搅拌停止后,采集絮体样品,分析二维分形维数;絮凝结束后,测定上清液的浊度(2100Q,美国 HACH 公司)、 $COD_{Mn}$ 。

将上述絮凝后的水样,置于含有平板膜(截留分子量为 10 kDa)的超滤杯(Amicon 8400,美国 MILLIPORE 公司)中进行超滤试验。超滤过程:在恒压 80 kPa 下依次过滤超纯水和絮凝后水样,用连接计算机的电子天平(ME2002,瑞士 METTLER TOLEDO 公司)记录超滤出水的累计质量,分别获得膜的初始通量( $J_0$ )和膜的出水通量( $J$ ),计算得到归一化膜比通量( $J/J_0$ )。

### 1.5 分析方法

絮凝特征:采用絮凝度测定仪测定絮凝指数 FI 值的变化情况,通过测定絮体的入射光强与透射光强,获得絮体粒径和浓度随絮凝反应时间的变化规律;采用显微镜(ECLIPSE 50i,日本 NIKON 公司)对絮体进行拍照,然后测量絮体的投影面积和最大长轴长度,根据式(1)<sup>[9]</sup>计算出二维分形维数  $D_2$ 。

$$\ln A = D_2 \ln L + \ln \alpha \quad (1)$$

其中: $A$ ——投影面积,  $m^2$ ;  
 $D_2$ ——二维分形维数;  
 $L$ ——最大长轴的长度,  $m$ ;  
 $\alpha$ ——比例系数。

膜污染程度:通过计算归一化膜比通量随过滤时间的变化趋势来评价膜通量的衰减程度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAC 与 PDMDAAC 的复合比例对絮凝效能的影响

通过投加 PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂促使水

样中的悬浮颗粒、胶体等无机组分作用下凝聚成微小絮体,然后在有机组分的吸附架桥作用下形成大尺寸絮体。为了分析 PAC 与 PDMDAAC 组分复合比例对絮凝效能的影响作用,在初始 pH 值为 5.0、慢搅速度为 80 r/min 反应条件下,考察了 PAC 与 PDMDAAC 不同质量比例对 PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂去除浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的影响,结果如图 1 所示。PAC 与 PDMDAAC 的质量比例对复合絮凝剂的絮凝效果影响较大,并且随着 PAC 与 PDMDAAC 的质量比例由 1:1 增大至 5:1,浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除效能逐渐增强,尤其当 PAC 与 PDMDAAC 的质量比例为 5:1 时,浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除率均达到峰值,分别为 94.6%、45.8%;随着 PAC 与 PDMDAAC 的质量比例继续增大至 10:1,浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除效能均有所下降。复合絮凝剂中 PAC 主要通过电中和作用将污染物凝聚形成絮体,带正电荷的 PDMDAAC 除了具有电中和作用,其有机高分子链结构上的吸附位点,通过吸附架桥作用将微小絮体捕获凝聚成更大的絮体,因此将 PAC 与 PDMDAAC 两者进行结合能有效强化对污染物的去除效率。过少的 PDMDAAC 使高分子链结构造成的交联度降低,不利于发挥吸附架桥作用,因此试验中复合絮凝剂 PAC 与 PDMDAAC 的最佳质量比例为 5:1。

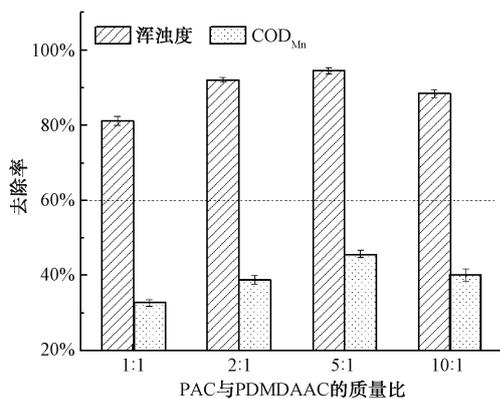


图 1 PAC 与 PDMDAAC 的质量比对污染物去除率的影响

Fig. 1 Effect of Mass Ratio of PAC to PDMDAAC on Removal Rate of Pollutants

## 2.2 初始 pH 对絮凝效能的影响

初始 pH 影响着絮凝剂的水解产物,继而对絮凝效能产生影响。为了分析初始 pH 对絮凝效果的影响,在 PAC 与 PDMDAAC 质量比例为 5:1、慢搅速度为 80 r/min 反应条件下,考察了初始 pH 对

PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂去除浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的影响,结果如图 2 所示。初始 pH 对复合絮凝剂的絮凝效果影响较大,当初始 pH 值分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 时,浊度去除率分别为 70.2%、78.3%、94.6%、86.5%、79.5%, $\text{COD}_{\text{Mn}}$  去除率分别为 35.8%、38.5%、45.8%、43.1%、39.2%,并且浊度、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除效果在初始 pH 值为 5.0 时达到最大。当初始 pH 值为 5.0 时,PAC 经水解作用产生高聚体铝和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,其对污染物具有电中和作用,因此其絮凝效能达到最佳。当初始 pH 过低时,不利于 PAC 水解;当初始 pH 过高时,PAC 水解产物的电荷密度有所降低,其对污染物的电中和作用也相应地减弱,因此去除效果不够理想。综合考虑,试验的最佳初始 pH 值为 5.0。

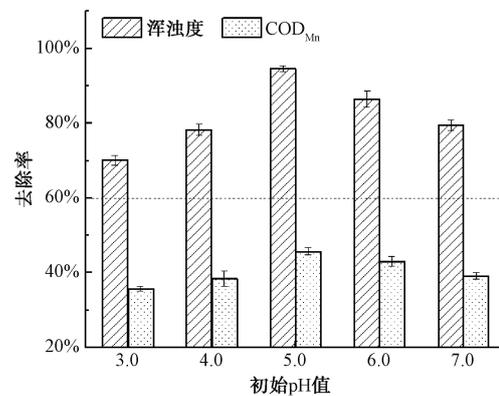


图 2 初始 pH 值对污染物去除率的影响

Fig. 2 Effect of Initial pH Value on Pollutant Removal Rate

## 2.3 有机物的三维荧光光谱图

为了考察复合絮凝剂对有机物种类的絮凝效能,在 PAC 与 PDMDAAC 质量比例为 5:1、慢搅速度为 80 r/min、初始 pH 值为 5.0 反应条件下,分析了原水、经絮凝后水样的有机物三维荧光光谱特征,结果如图 3 所示。依据学者<sup>[10]</sup>对三维荧光图谱的特征分类,三维荧光图谱主要分为区域 I 芳香类蛋白质、区域 II 类富里酸、区域 III 类腐殖质及区域 IV 微生物代谢及降解产物。原水在区域 I、II 的荧光团强度较高,并且在区域 I 具有明显的荧光峰带,由此说明芳香类蛋白质和类富里酸为原水中有有机物的主要组分;经过絮凝反应后,区域 I 的荧光团强度明显降低,其特征峰峰值强度由 622 降至 482;并且区域 II 的荧光团强度也有所减弱,其特征峰峰值强度由 559 降至 539,说明复合絮凝剂对芳香类蛋白质和类富里酸具有一定的絮凝作用。

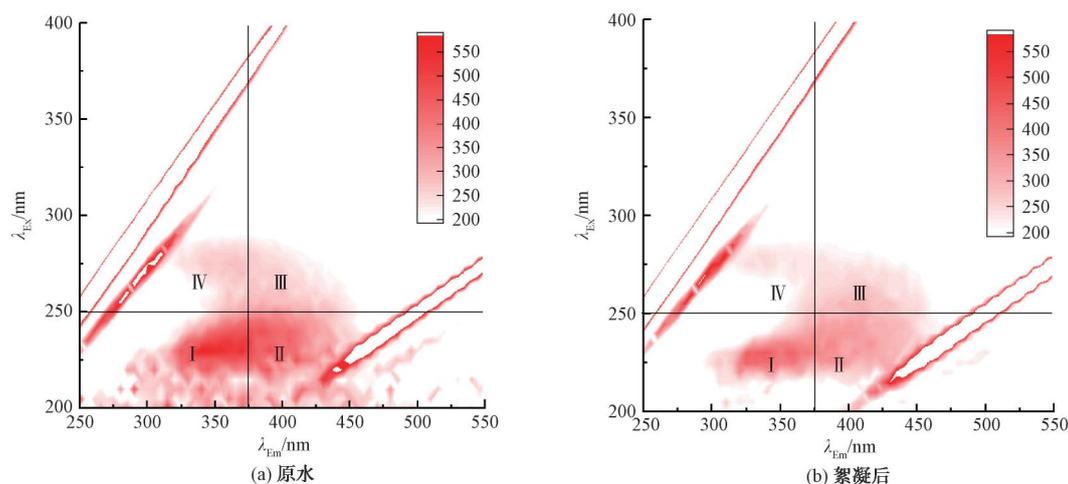


图3 三维荧光光谱

Fig. 3 Three-Dimensional Fluorescence Spectra

### 2.4 慢搅速度对FI值的影响

在絮凝反应过程中,快搅速度促使絮凝剂迅速水解并扩散,而慢搅速度促使水中的污染物在水流的搅动下通过相互碰撞而凝聚形成絮体,因此慢搅速度是影响絮体最终生长尺寸的关键。为了分析慢搅速度对絮体结构的影响作用,在PAC与PDMDAAC质量比例为5:1、初始pH值为5.0反应条件下,考察了不同慢搅速度分别为40、60、80、100 r/min对FI曲线随反应时间的影响变化情况,结果如图4所示。在开始阶段,污染物在絮凝剂的电中和与吸附架桥作用下凝聚形成微小絮体,并通过有效碰撞凝结成更大的絮体,因此FI值具有逐渐增大的趋势;絮体在凝聚的同时也因剪切力而破碎,FI值略有下降。当慢搅速度由40 r/min增加至80 r/min,随着慢搅速度的增大,絮体间的碰撞概率越大,越容易凝聚形成尺寸更大的絮体,FI值逐渐增大;当慢搅速度增加至100 r/min,絮体受到的剪切

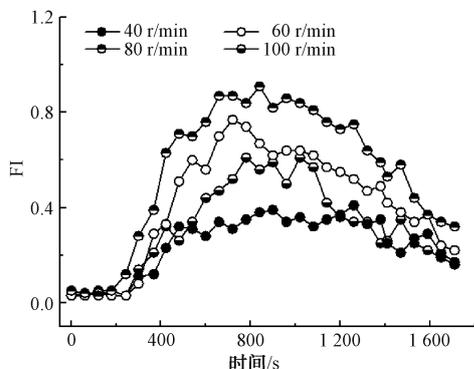


图4 慢搅速度对FI值的影响

Fig. 4 Effect of Slow Stirring Speed on FI Value

力过大,会减弱絮体间的结合力,FI值有所下降。因此,试验的最佳慢搅速度为80 r/min。

### 2.5 慢搅速度对分形维数的影响

絮体的分形维数可作为判断絮体密实程度的指标,为了分析慢搅速度对絮体结构的影响作用,在PAC与PDMDAAC质量比例为5:1、初始pH值为5.0反应条件下,考察了不同慢搅速度分别为40、60、80、100 r/min对絮体分形维数的影响变化情况,由图5所示。研究<sup>[11-12]</sup>表明,絮体的分形维数越大,其结构更加密实,聚集度越高。当慢搅速度由40 r/min增加至80 r/min,絮体的分形维数也相应地由1.265增加至1.925,其絮体也更加紧密,这说明适当增大慢搅速度有利于絮体扩散与相互碰撞,从而凝聚形成尺寸大且结构密实的絮体。这种多孔且密实的滤饼层结构具有良好的透水性,能够降低过滤的锋流阻力。当慢搅速度增大至100 r/min,絮体的分形维数逐渐减小至1.419,此时过大的剪切力会降低絮体间碰撞的概率与结合力,使絮体结构变得疏松。

### 2.6 超滤膜比通量衰减情况

为了分析复合絮凝剂对超滤膜通量衰减的影响作用,在PAC与PDMDAAC质量比例为5:1、初始pH值为5.0、慢搅速度为80 r/min反应条件下,比较了PAC-PDMDAAC复合絮凝剂与传统PAC絮凝剂的归一化膜比通量的变化规律,结果如图6所示。在过滤开始阶段,由于污染物迅速堵塞膜孔,归一化膜比通量快速下降;随着过滤时间的持续,污染物在膜表面逐渐堆积形成一层滤饼层,阻止污染物在膜

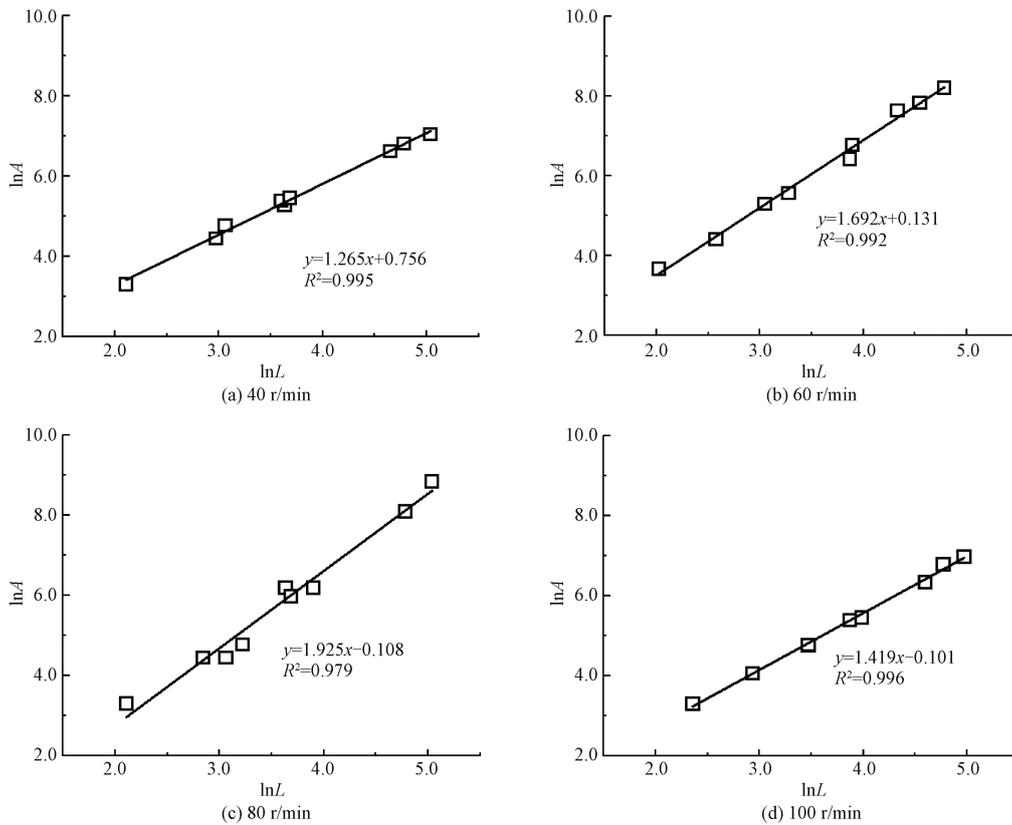


图5 慢速搅拌对絮体分形维数的影响

Fig. 5 Effect of Slow Stirring Speed on Fractal Dimension of Flocs

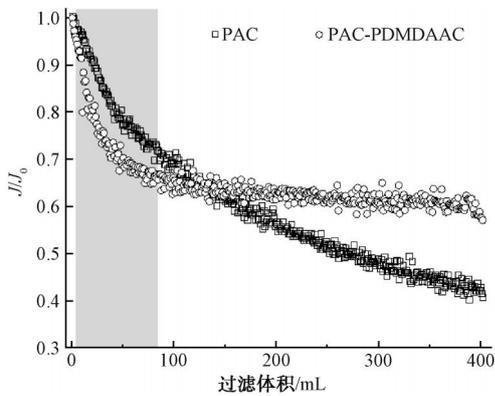


图6 归一化膜比通量衰减

Fig. 6 Decay of Normalized Membrane Specific Flux

表面上的吸附,致使归一化膜比通量衰减速度变慢。与 PAC 絮凝剂相比,PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂的归一化膜比通量在后期的衰减速度明显变缓,并且末端的膜比通量也显著提高。PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂更容易形成尺寸大且密实的絮体,在超滤膜表面形成具有较强渗透性的滤饼层,达到降低膜过滤阻力的目的<sup>[13]</sup>,同时其筛分过滤作用强化了对

污染物的去除效率。此外,絮体结构形态也影响着对污染物的吸附效果,PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂对有机物具有较强的絮凝能力,降低了后续超滤处理的负荷量,而且絮体滤饼层还可再次吸附滤液中的污染物,从一定程度上延缓了膜通量的衰减速度。

### 3 结论

(1) PAC-PDMDAAC 复合絮凝剂中 PAC 与 PDMDAAC 的复合比例、初始 pH 对絮凝剂的絮凝效果影响较大。当 PAC 与 PDMDAAC 的复合比例为 5 : 1、初始 pH 值为 5.0 时,复合絮凝剂对浊度、COD<sub>Mn</sub> 具有最佳的絮凝效果。

(2) 经过絮凝处理后,三维荧光图谱中区域 I、II 的荧光团强度明显降低,说明复合絮凝剂对芳香类蛋白质和类富里酸具有明显的絮凝效果。

(3) 慢搅速度直接影响了絮体的絮凝指数与分形维数,适当提高慢搅速度有利于絮体扩散,增加絮体间碰撞的概率,凝聚形成更加尺寸大且结构密实的絮体;过大的慢搅速度会破坏絮体间的结合力,使絮体尺寸小且结构疏松。

(4) 滤饼层是导致膜通量后期衰减的主要方式,膜通量的下降速度很大程度上取决于絮体的结构性质。复合絮凝剂通过絮凝作用降低了后续超滤处理的负荷量,其在膜表面形成的滤饼层改善了渗透性,使归一化膜比通量的衰减速度明显变缓,达到了延缓膜污染的目的。

### 参考文献

- [ 1 ] YANG W J, GUO Q, DUAN D, et al. Characteristics of flat-sheet ceramic ultrafiltration membranes for lake water treatment; A pilot study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289: 120677. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120667.
- [ 2 ] 税桂鸿,程晓英,刘强,等. 电化学-膜分离法组合工艺深度处理化工废水中水研究[J]. *水处理技术*, 2023, 49(4): 124-127.
- SHUI G H, CHENG X Y, LIU Q, et al. Study on advanced treatment and reuse of chemical industry wastewater by combined process of electrochemical-membrane separation method [J]. *Technology of Water Treatment*, 2023, 49(4): 124-127.
- [ 3 ] 盛铭军,张雪,林涛,等. 陶粒-超滤组合工艺处理水厂生产废水[J]. *净水技术*, 2023, 42(10): 54-63.
- SHENG M J, ZHANG X, LIN T, et al. Combined process of ceramic-ultrafiltration for WTP wastewater treatment[J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(10): 54-63.
- [ 4 ] 邓建平,白海龙,杨振新. 新型 MBR 柔性超滤平板膜在城镇污水处理中的应用[J]. *净水技术*, 2022, 41(s1): 149-154.
- DENG J P, BAI H L, YANG Z X. Application of the new MBR flexible ultrafiltration in urban wastewater treatment[J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(s1): 149-154.
- [ 5 ] 闻豪,凌晓. 微絮凝对超滤膜处理城市污水的影响[J]. *工业水处理*, 2021, 41(11): 84-88.
- WEN H, LING X. Influences of micro-flocculation on treatment of municipal wastewater by ultrafiltration membrane [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(11): 84-88.
- [ 6 ] XU W Y, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Impacts of organic coagulant aid on purification performance and membrane fouling of coagulation/ultrafiltration hybrid process with different Al-based coagulants [J]. *Desalination*, 2015, 363: 126-133. DOI: 10.1016/j.desal.2014.11.003.
- [ 7 ] 闻豪,赵旭涛. 加载絮凝-超滤耦合工艺处理城镇生活污水的实验研究[J]. *工业水处理*, 2023, 43(5): 129-134.
- WEN H, ZHAO X T. Experimental study on treatment of sanitary sewage by coupling technology of ballasted flocculation and ultrafiltration[J]. *Industrial Water Treatment*, 2023, 43(5): 129-134.
- [ 8 ] GUO Y M, LI X X, SUN J, et al. Physicochemical characterization and flocculation performance evaluation of PAC/PMAPTAC composite flocculant[J]. *Applied Polymer*, 2022, 139(7): 51653. DOI: 10.1002/app.51653.
- [ 9 ] CHAKRABORTI R K, ATKINSON J F, VAN B J E. Characterization of alum floc by image analysis [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(18): 3969-3976.
- [ 10 ] SHAFIQUZZAMAN M, HAIDER H, BHUIYAN M A, et al. Spatiotemporal variations of DOM components in the Kushiro River impacted by a wetland[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 18287-18302. DOI: 10.1007/s11356-020-08192-7.
- [ 11 ] 申亮,施周,罗璐,等. 溶菌酶辅助壳聚糖调理对活性污泥脱水性能的影响及其机理[J]. *净水技术*, 2023, 42(9): 88-94.
- SHEN L, SHI Z, LUO L, et al. Effect and mechanism of lysozyme assisted chitosan treatment on dewatering performance of activated sludge[J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(9): 88-94.
- [ 12 ] NIU F S, ZHANG H M, ZHANG J X, et al. Temperature variation characteristics and model optimization of flocculation sedimentation of overflow ultra-fine iron tailings[J]. *Minerals*, 2022, 12(5): 643. DOI: 10.3390/min12050643.
- [ 13 ] WANG W Y, YUE Q Y, GUO K Y, et al. Application of Al species in coagulation/ultrafiltration process: Influence of cake layer on membrane fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 161-170. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.11.014.

(上接第 129 页)

- [ 24 ] 金超,罗克菊,杨显双,等. 空气辅助溶剂去乳化-分散液液微萃取-数字成像比色法测定水样中的六价铬[J]. *分析科学学报*, 2023, 39(3): 361-366.
- JIN C, LUO K J, YANG X S, et al. Air-assisted solvent terminated dispersive liquid-liquid microextraction-digital image colorimetry for determination of hexavalent chromium in water sample[J]. *Journal of Analytical Science*, 2023, 39(3): 361-366.
- [ 25 ] MOONRUNGSEE N, PENCHAREE S, JAKMUNEE J. Colorimetric analyzer based on mobile phone camera for determination of available phosphorus in soil[J]. *Talanta*, 2015, 136: 204-209. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.01.024.
- [ 26 ] 李瑞园,丘红梅,林凯,等. 雾霾空气颗粒物成分中铵离子的离子色谱测定法[J]. *职业与健康*, 2017, 33(12): 1616-1618.
- LI R Y, QIU H M, LIN K, et al. Determination of ammonium ion in haze air particulate matter by ion chromatography [J]. *Occupation and Health*, 2017, 33(12): 1616-1618.
- [ 27 ] 饶丹丹,孙波,乔俊莲,等. 三价锰的性质、产生及环境意义[J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 1142-1153.
- RAO D D, SUN B, QIAO J L, et al. The properties, generation and environmental significance of Mn(III) [J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(9): 1142-1153.