

湖南农业大学

全日制普通本科生毕业论文

溶解性有机物 (DOM) 对 W(VI) 在水铝矿表面吸附的影响和潜在机制

NATURAL DISSOLVED ORGANIC MATTER (DOM) AFFECTS W(VI)
ADSORPTION ONTO AL HYDROXIDE: MECHANISMS AND
INFLUENCING FACTORS

学生姓名：饶文凯

学 号：201842063219

年级专业及班级：2018 级国际环境科学 (2) 班

指导老师及职称：杜辉辉 副教授

学 院：资源环境学院

湖南·长沙

提交日期：2022 年 05 月

湖南农业大学全日制普通本科生毕业论文（设计）

诚信声明

本人郑重声明：所提交的本科毕业论文（设计）是本人在指导老师的指导下，进行研究工作所取得的成果，成果不存在知识产权争议。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体在文中均作了明确的说明并表示了谢意。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

毕业论文（设计）作者签名：

年 月 日

目 录

摘要:	1
关键词:	1
1 前言	2
1.1 研究目的、意义和技术路线	5
1.1.1 研究目的	5
1.1.2 研究意义	5
1.1.3 技术路线图	6
2 材料与方法	6
2.1 水铝矿和水铝矿-DOM 复合体的制备	6
2.2 尺寸测定	7
2.3 pH 吸附及离子强度实验	7
2.4 FTIR 和 XPS 实验	7
2.5 统计分析	8
3 结果与分析	8
3.1 AHH 和 AHH-DOM 复合体的理化特性	8
3.2 宏观吸附现象	9
3.3 X 射线光电子能谱分析	10
3.4 傅里叶变换红外光谱分析	13
3.5 阴阳离子对 W(VI)吸附的影响	14
3.6 地球化学和环境影响	16
4 结论	16
参考文献	16
本科阶段的研究成果与奖励	21

致 谢.....22

溶解性有机物 (DOM) 对 W(VI)在水铝矿表面吸附的影响和潜在机制

学 生: 饶文凯

指导老师: 杜辉辉

(湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

摘 要: 钨 (W) 作为一种新兴污染物, 对土壤环境、动植物、人类的健康有着潜在的影响。而矿物表面吸附是控制钨在土壤环境、沉积物和水体中迁移和归宿的主要过程之一, 并且该过程可能还与溶解性有机物 (DOM) 有关。因此, 本文在存在或不存在植物根际 DOM 的情况下, 通过批处理实验, 结合 X 射线光电子能谱 (XPS) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 研究 W(VI)在水铝矿 (AAH) 上的吸附行为。形貌和官能团分析结果表明, DOM 能促进 AAH 的聚合并与表面 Al-OH 基团结合。批处理实验表明, 在酸性至中性 pH 范围为 4~7 下, 共存的 DOM 抑制 W(VI)吸附。Na⁺ 或 PO₄³⁻ 存在下可以对 W(VI)吸附产生完全不同的影响。XPS 和 FTIR 表征进一步证明了表面钨与 AAH 的 Al-OH 基团和 DOM 的羧基形成络合物。在吸附过程中, W(VI)没有发生价态变化, 并且在 AAH 和 AAH-DOM 共沉淀物的表面上形成多钨酸盐物种。本实验研究首次证明了天然 DOM 在矿物-水界面对 W(VI)的吸附作用, 这对预测钨在自然环境中的迁移和生物有效性具有重要意义。

关键词: 钨; DOM; 水铝矿; 表面复合物; 多钨酸盐物种

Natural dissolved organic matter (DOM) affects W(VI) adsorption onto Al hydroxide: mechanisms and influencing factors

Student: Rao Wenkai

Tutor: Du Huihui

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: Tungsten(W) is an emerging contaminant, which has potential impact on soil environment, animals and plants, and human health. Sorption to mineral surfaces is one of the primary processes controlling the mobility and fate of W in soils, sediments, and aquifers. And this process may also be related to natural dissolved organic matter (DOM). Therefore, in the presence or absence of DOM derived from plant rhizosphere, we examine W(VI) adsorption behaviors onto Al (hydr)oxide(AAH),

using batch experiments coupled with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The morphology and functional group analyses results show that DOM can facilitate the aggregation of AAH and block surface Al-OH groups. Batch experiments indicate that coexisting DOM inhibits W(VI) adsorption onto AAH at acidic to neutral pH (4-7), and the presence of either Na^+ or PO_4^{3-} can exert a completely different impact on W(VI) adsorption. XPS and FTIR characterizations further demonstrate surface W complexes with the Al-OH groups of AAH and carboxyl groups of DOM. There is no reduction of W(VI) during the adsorption processes, and poly-tungstate species are formed on the surface of both AAH and AAH-DOM coprecipitates. This study provides the first evidence of the roles of natural DOM on W sequestration at the mineral-water surface, which has an important implication for the prediction of the migration and bioavailability of W in natural environments.

Key words: Tungsten; DOM; Al (hydr)oxide; Surface complexes; Polytungstate species

1 前言

钨是一种天然的重金属元素，因为钨的高机械韧性和耐热性的特性而应用在大量的军事和民用上，并越来越多地释放到环境中，对环境造成不可逆的污染。如灯丝，子弹和特殊合金，特别是使用含钨弹药，已被证明会导致土壤中的钨浓度显著升高（达 2000 mg/kg ）^[1-3]。几百年来，随着钨矿的开采冶炼和广泛的钨制品的应用与生产，使得钨有关的化合物进入环境的途径增加。这引起人们关于钨对土壤、微生物、动植物和人类的潜在危害的重视^[4,5]。自然系统中的钨积累会影响氮循环^[6,7]，对各种生物有毒性危害^[4,5,8]，甚至可能导致儿童白血病^[9]。因此，自 2003 年 2 月美国疾病控制中心 (CDC) 在内华达州法伦举行会议以来，钨已经成为备受关注的污染物，美国环境保护署 (EPA) 已经将钨列为新型环境污染物^[10,11]。然而，目前关于钨的生物地球化学行为以及对人类和环境健康的潜在风险的信息有限。

钨是一种过渡金属元素，化合价为 $-2 \sim +6$ 价态， $5 \sim 9$ 个配位数。金属钨通常被认为是不溶性的，几乎没有环境流动性^[12]。但由于钨具有广泛的配位数，它可以与许多无机和有机配体形成大量的可溶性配合物。其氧化物种，如钨酸盐或聚钨酸盐也是可溶的。且钨酸盐的单体状态仅在 $\text{pH} \geq 6.2$ 且无络合剂的溶液中稳定，因此可能比以前认识的更具流动性^[13,14]。当钨以钨酸盐阴离子的形式出现时，其在土壤、沉积物和含水层中的流动性和最终归宿主要由矿物/水界面上发生的吸附作用控制^[12,15-17]。特别是，铁/铝氧化物被视为一种基本的汇。Cao^[17]等人通过间歇等温实验结果表明，钨酸盐在含铁层状双氢氧化物上的水氯铁镁石 $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 吸附量可达 54.1 mg/g 。

在不同的铁/铝氧化物中，铝氧化物对 W(VI)的吸附高于铁氧化物和针铁矿。Du^[18]等人发现，钨表现出依赖于 pH 的吸附行为，由于静电相互作用的增加，随着 pH 值的降低，吸附量增大。同时，这种吸附过程可能受到溶解离子（如 Na⁺和 PO₄³⁻）无处不在的影响。结果归因于潜在的阳离子架桥或竞争结合位点^[19,20]。在最近的实验中，Xu^[21]等人发现针铁矿吸附了带有较多负电荷的磷酸盐导致带有较少负电荷的钨酸盐吸附减少，这个可能是针铁矿表面有 Mo、W 和 P 等阴离子的相同吸附位点，使得针铁矿对 Mo(VI)吸附量减少。对于光谱测量，如 X 射线光电子能谱（XPS）和衰减全反射傅里叶变换红外光谱（ATR-FTIR），表明 W(VI)通过形成内球络合物与赤铁矿、碘铁矿和铁氢化物表面结合^[17,18,22,23]。值得注意的是，Rakshit^[22]最近的一项研究表明，在赤铁矿表面上吸附的钨酸盐阴离子会发生聚合，形成聚钨酸盐物种。

然而，纯矿物在环境中是罕见的；相反，它们通常被天然有机物（NOM）通过一系列物理、化学和生物过程（吸附、包覆、共沉淀等）自然相互作用，产生有机-矿物复合物，控制土壤和沉积物中重金属的形态和、迁移率、生物有效性^[15,24-26]。由于有机矿物的多种活性成分，有机矿物与重金属之间的相互作用比有毒金属吸附到单相矿物或有机物上更为复杂^[16,27-29]。在王锐^[30,31]的研究中曾经报道，胡敏酸（HA）在酸性条件下与针铁矿形成二元复合物，这是导致针铁矿表面性质改变的原因。目前，在天然有机物存在下重金属对在铁/铝氧化物上的吸附已经有许多报道。Christ^[32]等人进行了富里酸（FA）对胶体赤铁矿颗粒吸附 Cu(II)的影响,其结果表明铜在赤铁矿上的吸附增加了约 30%。Xiong^[33]等人通过批量试验和模拟试验，研究了土壤黄腐酸和腐殖酸对 Pb 与针铁矿结合的影响，其结果表明针铁矿对腐殖质（HS）的吸附依赖于 pH 值，Pb 结合促进了 HS 的吸附。总体而言，土壤矿物-有机物复合体对重金属的吸附研究表明，腐殖质减低了铁/铝氧化物上的表面电位，改变了 HA/FA 对重金属的亲合性或三元复合物材料的形成。HA/FA 将影响矿物对重金属的去除和迁移，从而可能改变重金属在环境中的归宿、迁移和生物利用度。因为 HA/FA 可能会改变矿物的表面性质、聚集、迁移和毒性^[34]。更重要的是，HA/FA 可以通过在矿物表面或溶液中形成络合物来结合金属离子。因此，HA/FA 通过减少生物配体可用的金属离子量来影响生物的利用度^[35]（如 Fig.1A 所示），且在真实的水环境中，HA/FA 可能与溶解的金属、多核团簇和纳米颗粒和胶体连续体发生反应（如 Fig.2B 所示）。因此，HA/FA 通过亚稳定团簇和和纳米颗粒的非均相沉淀，已经在胶体-水界面上发生反应，控制聚集、沉淀等行为^[35]。然而，溶解性有机物（DOM）是 NOM 最活跃和最重要的组成部分。DOM 的活性含氧基团（主要是羧基和酚基）与铁/铝氧化物中的羟基密切相关^[36,37]。因此，DOM 可能会改变

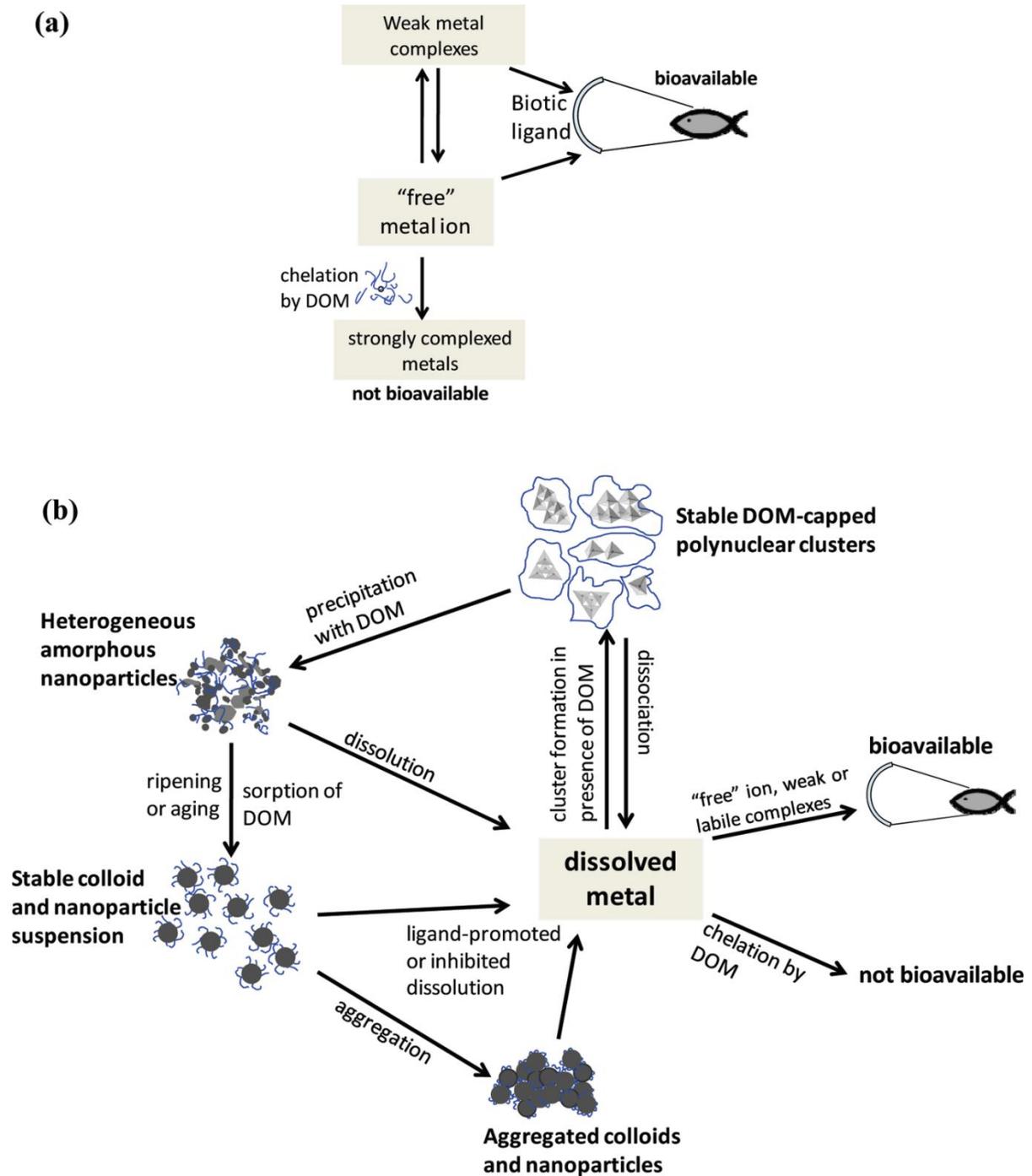


图 1 HA/FA 与重金属的结合机制^[35]

Fig.1 Binding mechanism of HA/FA with heavy metals^[35]

矿物相的表面结构与性质，如结晶度、粒度、表面官能团和电荷性质^[38,39]，这可能会影响它们对有毒金属的吸附行为。迄今为止，只调查了 DOM 替代物腐殖酸（HA）对 W 与土壤矿物结合的影响^[18]，发现了 HA 可以阻止 W(VI)在铁氢化物上的吸附，并将 W(VI)还原为 W(V)。然而，天然 DOM 的组成比 HA 更为复杂^[40]，在不同的生态系统和不同的人类活动下，其组成有很大的差异^[41]，这可能反过来对金属与矿物相的结合

产生不同的影响^[39,42]。这一点值得仔细研究，对全面了解 DOM 在自然环境中中钨迁移率、生物利用度和毒性的控制至关重要。

本研究旨在研究以植物根际来源的 DOM 为代表的天然 DOM 对水铝矿吸附 W(VI)的影响。虽然 DOM 的选择是可变的，但植物根际衍生的 DOM 可以很好地代表土壤 DOM。从矿物学、粒度和表面官能团方面考察了水铝矿（存在或不存在共沉淀 DOM）的表面特性。利用傅立叶变换红外光谱（FTIR）和 X 射线光电子能谱（XPS）技术确定了吸附的钨物种及其结合机制。同时还考虑了一些环境因素，如 pH 值和共存的阳离子/阴离子，以模拟复杂的自然系统。所得结果有助于全面了解 DOM 在自然环境和污染环境中钨的迁移和归宿，为污染土壤修复和环境风险评估提供科学依据。

1.1 研究目的、意义和技术路线

1.1.1 研究目的

选取南方钨污染区土壤代表性次生氧化物矿物水铝矿、植物根系提取的溶解性有机物（DOM），模拟合成水铝矿-DOM 二元复合体，通过宏观吸附实验并考虑自然条件下共存 Na^+ 阳离子和 PO_4^{3-} 阴离子以及 XPS、FTIR 光谱、TEM 和粒径分析探讨重金属钨的微观结合机制。对全面了解 DOM 在自然环境中中钨迁移率、生物利用度提供理论基础，为污染土壤修复提供科学依据。

1.1.2 研究意义

近些年来，重金属在土壤矿物-有机多组分互作界面上的研究引起了许多国内外学者的关注^[15,16,32,39,43]，而大多数学者都在关注（ Cd^{2+} ， Pb^{2+} ， Cr^{3+} ），而钨作为工业生产中重要的元素和新兴污染物，很少受到关注。特别是钨在土壤矿物-水界面发生的吸附研究。因此，本实验探究钨在土壤多组分界面的结合机制和环境因素（pH、阴阳离子）的影响，有助于揭示其在自然土壤中的移动和归宿。为发现更为有效土壤修复技术、调控在土壤中重金属形态变化、降低重金属生物有效性提供基础的科学依据和技术支持。

1.1.3 技术路线图

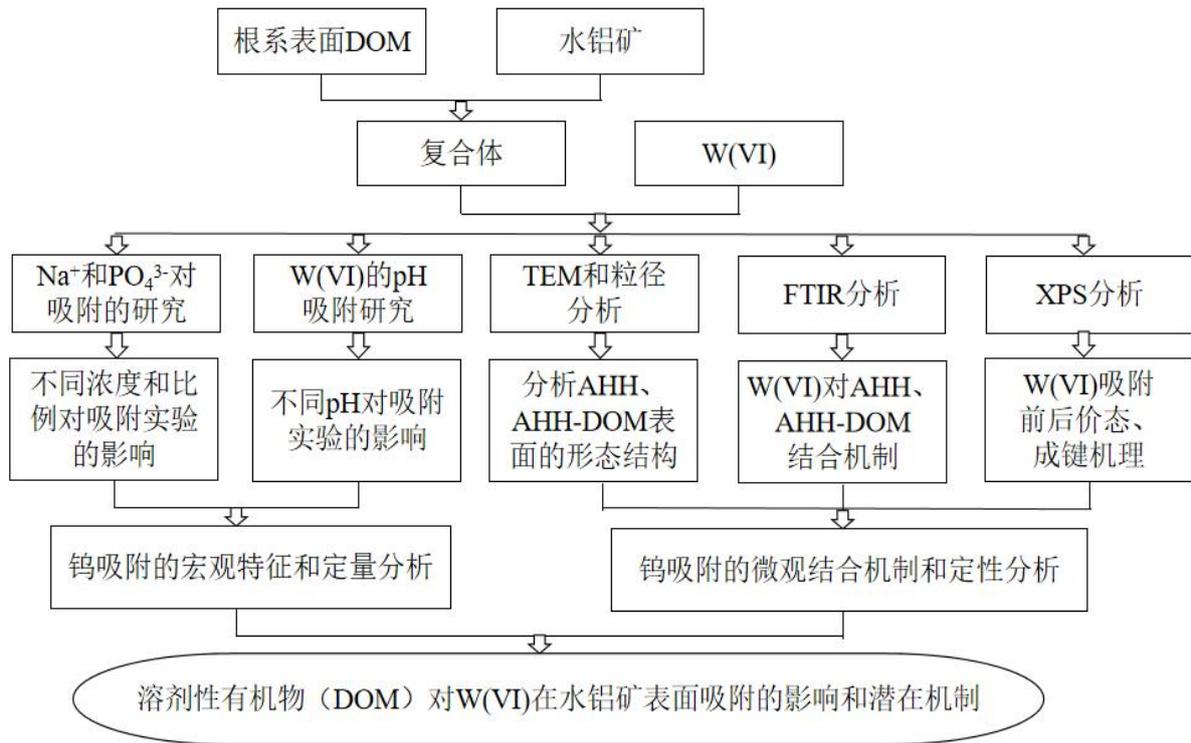


图 1 技术路线图

Fig 1 The flow chart of implementation

2 材料与方法

本实验，使用的所有化学品均为分析级或更高纯度，并使用超纯水（18.25 MΩ cm）制备所有溶液。使用聚乙烯实验室器具，使用前用稀硝酸（1%）清洗。通过溶解 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 制备 W(VI)储备液在超纯水中。磷酸盐溶液由 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 制备。水铝矿由 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 制备。氯化钠（NaCl）用于制备背景电解质。

2.1 水铝矿和水铝矿-DOM 复合体的制备

DOM 的制备：制备 DOM 参考文献^[24,44]，主要步骤为：从湿润的稻田根际土壤中提取溶解性有机物（DOM），用手将田间土壤碾碎成小团聚体（直径 0.5~5 cm），待自然条件下风干后，将土壤中大颗粒（>1cm）移除，再以 1:2.5 的固液比（w/v）悬浮在超纯水中，在 20℃ 下摇动约 2 小时，立即将所得悬浮液以 $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 分钟，然后通过 0.45 μm 尼龙滤膜。通过 TOC 分析仪（Shimadzu, TPVP10）测定萃取溶液的总有机碳（TOC）浓度。

水铝矿的制备：制备水铝矿参考文献^[45]，主要步骤为：称取 0.1 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于超纯水中（塑料杯），在磁力搅拌器上搅拌，并将 pH 剂置于溶液中。先快速加入

一定量 1 mol/L NaOH 溶液至 pH=3 左右,再慢速加入 1 mol/L NaOH,滴定过程实时监测溶液 pH。在 pH 稳定为 7.5 的时候,停止添加 NaOH,将其放置一段时间,待溶液分层后,再将上面的悬浮液轻轻地倒出,然后加入 1 L 的超纯水,匀速搅拌,放置一段时间,等待溶液分层。此步骤重复三次。水铝矿简称为 AHH。

AHH-DOM 复合体的制备:AAH-DOM 共沉淀物通过混合 0.02 mol 或 0.002 mol 硝酸铝和 480 mL 新制备的 DOM 溶液,然后用 1 mol/L NaOH 调节 pH 到 7.5。这些制备应使得 AAH-DOM 共沉淀物的有两种不同碳负荷,即 AAH-DOM_low 和 AAH-DOM_high。所得悬浮液立即在 4500 r·min⁻¹ 下离心 10 分钟,并去除未吸附的 DOM,此步骤重复三次,以洗去溶液中多余的离子。并将其离心沉淀物分成两份,一份用于冷冻干燥、研磨后用扫描电子显微镜 (SEM) 观察形貌。另一份配制成 0.1 g/L 的吸附剂体系用于尺寸分析、pH 吸附及离子强度实验、FTIR 和 XPS 实验。

2.2 尺寸测定

通过纳米粒度分析 (The Malvern Zetasizer) 可以测定 AHH 和 AHH-DOM 复合体的平均粒径。制备 AHH 和 AAH-DOM_low 和 AAH-DOM_high 复合体,背景电解质为 0.01 mol/L NaCl。将 0.1mL 样品溶液放入仪器地样品池中进行分析测定,每次实验重复三次平行。

2.3 pH 吸附及离子强度实验

在室温 25 摄氏度下,对于 pH 吸附实验,将 AHH 或 AAH-DOM 共沉淀物放到磁力搅拌器中,使吸附母液达到预平衡的时候,取不同体积的吸附剂和 W(VI)加入到 50 mL 的离心管中,使得吸附样品中含有 0.1 g/L 吸附剂 (AAH 或 AAH-DOM 共沉淀物) 和 30 mg/L W(VI),剩余用背景电解质 0.01mol/L NaCl 调至总体积 30 mL,然后使用稀 HCl 或 NaOH 将悬浮液 pH 调节至 4、5、6、7、8、9、10、11。对于 Na⁺或 PO₄³⁻离子强度影响实验,吸附样品含有 0.1 g/L 吸附剂,15 mg/L W(VI)和已知量的 Na⁺ (0.01、0.05、0.1 和 0.5 M) 或 PO₄³⁻ (P:W 比为 5:1、2:1、1:1、1:2 和 1:5),溶液 pH 值固定在 pH 4.5。所有吸附样品在水平摇床中连续摇动约 15 小时,再对吸附后的样品进行回测量,方便进行实验误差的校正,然后在 4500 r·min⁻¹ 下离心 15 分钟。所得悬浮液通过 0.22 μm 尼龙滤膜取得上清液,使用电感耦合等离子体光发射光谱法 (PerkinElmer Optima 8300) 测量钨浓度。

2.4 FTIR 和 XPS 实验

FTIR 光谱记录在 FTIR 光谱仪 (NICOLET 5700, USA) 上。在测量过程中,每个光谱的收集范围为 4000-6000⁻¹ 分辨率为 4 cm⁻¹。在 FTIR 测量之前,将粉碎研磨后的干

干燥样品压缩成 KBr 颗粒，压缩出适宜的厚度的透明锭片进行光谱测量。XPS 测量使用 KRATOS 轴超 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher Scientific, USA) 和单色 Al-K α 辐射，测量 W4f(5p)、O1s、C1s、Al2p、Si2p 光谱。在测量过程中，每个样本平均进行 10 次扫描，步长设为 0.05 eV，所有的结合能均由 284.8 eV 处的 C1s 峰进行校正。使用 XPSPEAK41 软件拟合所有光谱。特定光谱的半峰全宽 (FWHM) 应保持不变。对于 XPS 和 FTIR 实验，选择 pH 为 4.5 时 AHH 和 AAH-DOM_high 吸附钨 (浓度为 15 mg/L) 前后的样品进行实验。所有批次室验均重复 3 次平行。

2.5 统计分析

所有批次吸附数据均表示为使用软件包 Origin 2018 和 Microsoft Excel 2010 计算的平均值 \pm 标准偏差 (SD)。使用 SPSS V21 统计程序展开单因素方差分析和最小显著性差异 (LSD) ($p < 0.05$)，比较不同处理之间的差异。

3 结果与分析

3.1 AHH 和 AHH-DOM 复合体的理化特性

AHH 和 AHH-DOM 共沉淀物的 TEM 表征结果如图 2(a)-(c)所示。经过电镜表面的微观扫描，纯 AHH 显示了由无定形纳米颗粒组成的聚合物，质地松散，这证实了非结晶矿物的存在 (图 2(a))。在 AHH 与 DOM 反应后，观察到更厚的聚合物，并且这种趋势在随着 DOM 越高，情况下更明显 (图 2(c))。这些现象表明，DOM 促进了大团聚体的形成，这与之前 Du^[43]等人报道的水铁矿-OM 共沉淀物的形成一致。图 2(d)中的纳米粒径分析结果进一步表明，纯 AHH 的平均粒径约为 229 nm，而在 AAH-DOM_low 和 AAH-DOM_high 下，相应的粒径分别增加至约 476 nm 和 738 nm。考虑到颗粒尺寸的急剧增加，因此认为 DOM 占据了 AAH 表面的位置，从而形成了一个紧凑的有机表面^[46]，促进了团聚体的形成。总而言之，TEM 和纳米粒度分析的综合结果表明，天然 DOM 促进了 AHH 的聚集，因此推测 DOM 可能降低了比表面积 (SSA) 并堵塞了 W(VI) 的表面可用吸附位置。

FTIR 光谱被认为是识别 DOM 分子的红外振动，并通过改变这些振动来表征 DOM 与矿物之间相互作用的有效技术。运用归一化和吸附前后相减的 FTIR 光谱 (700- 1800 cm^{-1}) 如图 2(e)所示。对于纯 AAH，吸收带位于 1638 cm^{-1} 处表示吸附水分子的 H-O-H^[47] 弯曲。而在 1388 cm^{-1} 对应于 AAH 中的 Al-OH 振动^[48]。当 AAH 与 DOM 共沉淀时，在 1131 cm^{-1} 处出现一条新的强吸收带^[49]，归因于 C-O 拉伸振动。同时，在更高的频率 1533 cm^{-1} 处出现一个小的吸收峰^[50]，归因于羧基。光谱证据表明 DOM 被成功地装载

到 AAH 的表面。当 AAH 与 DOM 共沉淀时，原始吸收带约 1388cm^{-1} 消失，可能是因为 DOM 分子。例如羧基，通过表面络合 (Al-O-C) 和活性羟基直接结合到 AAH^[38]。总的来说，DOM 可以显著改变 AAH 的官能团，从而潜在地影响对 W(VI) 的吸附。

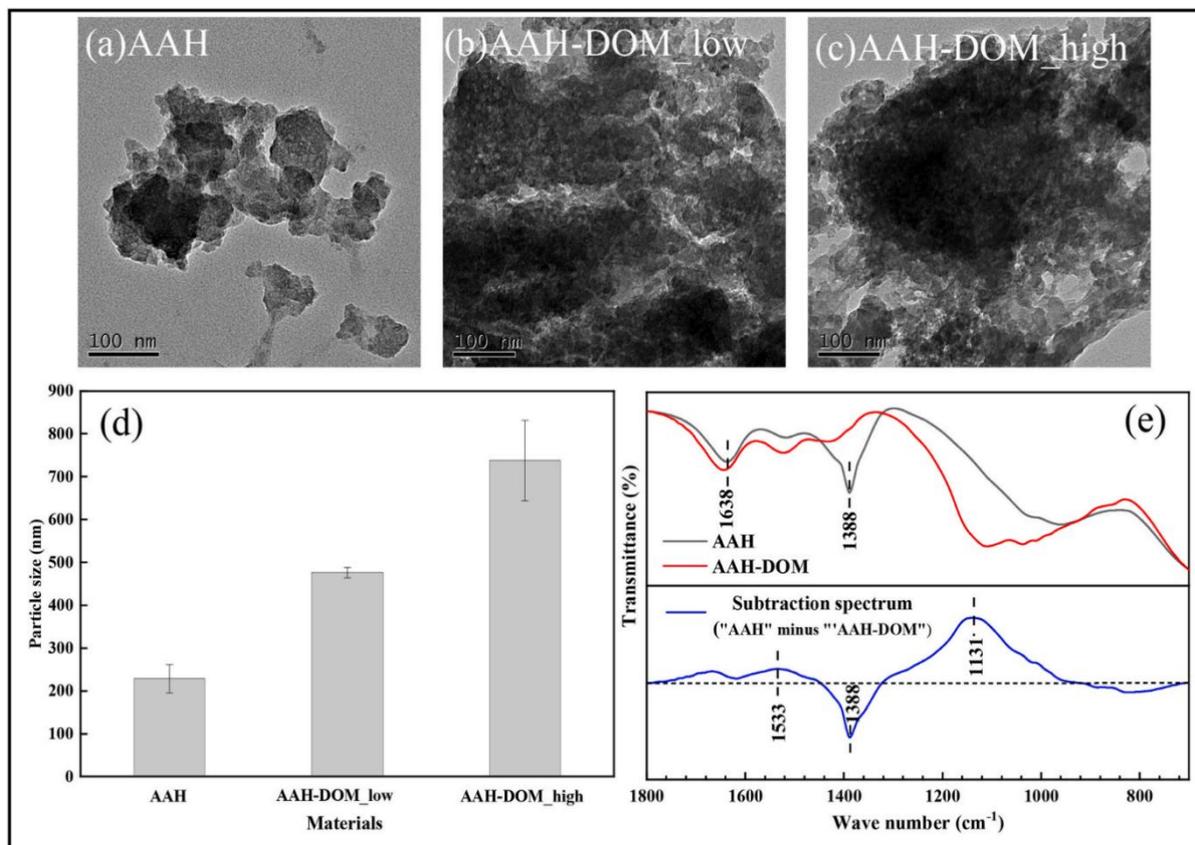


图3 水铝矿和水铝矿-溶解性有机物复合体扫描电镜图 (a, b, c)、粒径 (d)、红外光谱 (e)
 Fig 3 TEM images (a, b, c), particle size (d), and FTIR spectra (e) of pure Al hydroxide(AAH) and Al hydroxide-DOM coprecipitates(AAH-DOM). The dotted line in Fig 2(e) represents that the transmittance of the subtraction spectrum is equal to zero.

3.2 宏观吸附现象

W(VI)的 pH 吸附如图 3 所示。在 4-11 的整个 pH 范围内，W(VI)吸附量随 pH 值的增加而减少，AHH、AAH-DOM_low 和 AAH-DOM_high 对 W(VI)的最大吸附量在 pH 为 4 时，分别为 104.28 mg/L、78.84 mg/L 和 69.96 mg/L，而在 pH 为 11 时吸附量最小，分别为 7.63 mg/L、7.47 mg/L 和 7.12 mg/L。这符合其他矿物吸附剂体系中报告的典型 W(VI)吸附趋势，如水氯铁镁石^[17]、黄铁矿^[51]和赤铁矿^[23]。这种 W(VI)吸附量下降的趋势可能是由于 OH⁻和 W(VI)氧阴离子竞争吸附增强所致^[17]和钨或矿物表面之间增加的静电斥力^[18]。

DOM 与 AAH 的共沉淀显著抑制了 W(VI)在酸性至中性 pH 下的吸附 ($p < 0.05$)，

这与 Du¹⁸¹等人在水铁矿-HA 系统中观察到的结果一致。几种可能的解释是：1) DOM 促进大团聚体的形成 (图 2(a)-(d))，从而降低 AAH 的比表面积；2) DOM 通过羧基的内球络合作用阻止可用的 Al-OH 基团 (图 2(e))；3) DOM 分子增强了 AAH 表面的电负性^[37]。然而，在 pH 为 8-9 时，只有 AAH-DOM_high 显著抑制 W(VI)的吸附 ($p < 0.05$)，而在 pH 为 10-11 时，DOM 对 W(VI)的吸附没有显著影响 ($p > 0.05$)。这是由于 DOM 与水铝矿结合时对 pH 强烈的依赖性^[49]，在酸性 pH 下具有良好的吸附。因此，在较高 pH 值下，AAH-DOM 共沉淀物的表面性质和纯 AHH 相似，吸附量变化不大。

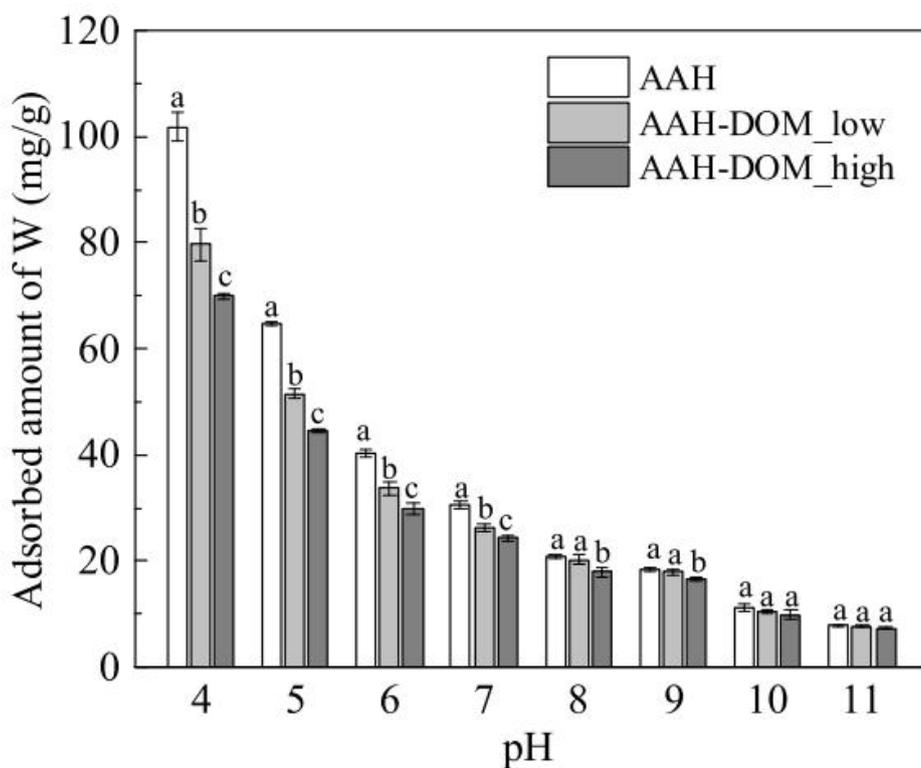


图 4 在 pH4-11 范围内 W(VI)在 AHH 和 AHH-DOM 共沉淀物上的吸附

Fig 4 Adsorption edges of W(VI) onto pure Al hydroxide and Al hydroxide-DOM coprecipitates at pH 4-11. The data represents as average \pm SD (n=3); Dates with different superscript letters indicate a significant difference between treatments at $p < 0.05$ level by LSD test.

3.3 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱 (XPS) 是一种有效的表面分析技术，可提供吸附 W 物种及其与矿物相相互作用的分子尺度信息。图 4 显示了吸附 W(VI)前后纯 AAH 和 AAH-DOM 共沉淀物的 O1s XPS 光谱。纯 AAH 样品的 O1s XPS 光谱由两部分组成，一部分为晶格中的氧 (Al-O-Al)：530.8 eV,另外一部分为表面上的氧 (Al-O-H)：532.1 eV。对于 AAH 和 AHH-DOM 共沉淀来说, Al-O-H 该组件位于 532.1 eV 从 78.3%减少至 72.5%。

对应于 1388 cm^{-1} 处消失的吸收带 FTIR 中的 (图 2(e))，这证实了内球复合体的形成，且证明了 DOM 占据表面 Al-OH。同时，对于 AHH 来说，吸附 W(VI)后 Al-O-H 该组分于 532.1 eV 从 78.3% 到 70.9% 。与 Du^[18]等人研究的相似的是，当与 W(VI)相互作用时，水铁矿的表面 Fe-OH 基团减少，也归因于 W(VI)与 Fe-OH 形成内球型配合物。因此，W(VI)可以与表面 Al-OH 相互作用，形成类似的内球表面复合物。如 A-O-W 型^[18,22]。对于 AAH-DOM 共沉淀物吸附 W(VI)后，相应的减量为 4.1% ，这种轻微下降可能是由于 DOM 存在时，W(VI)的吸附量较小，这与批量吸附结果一致。

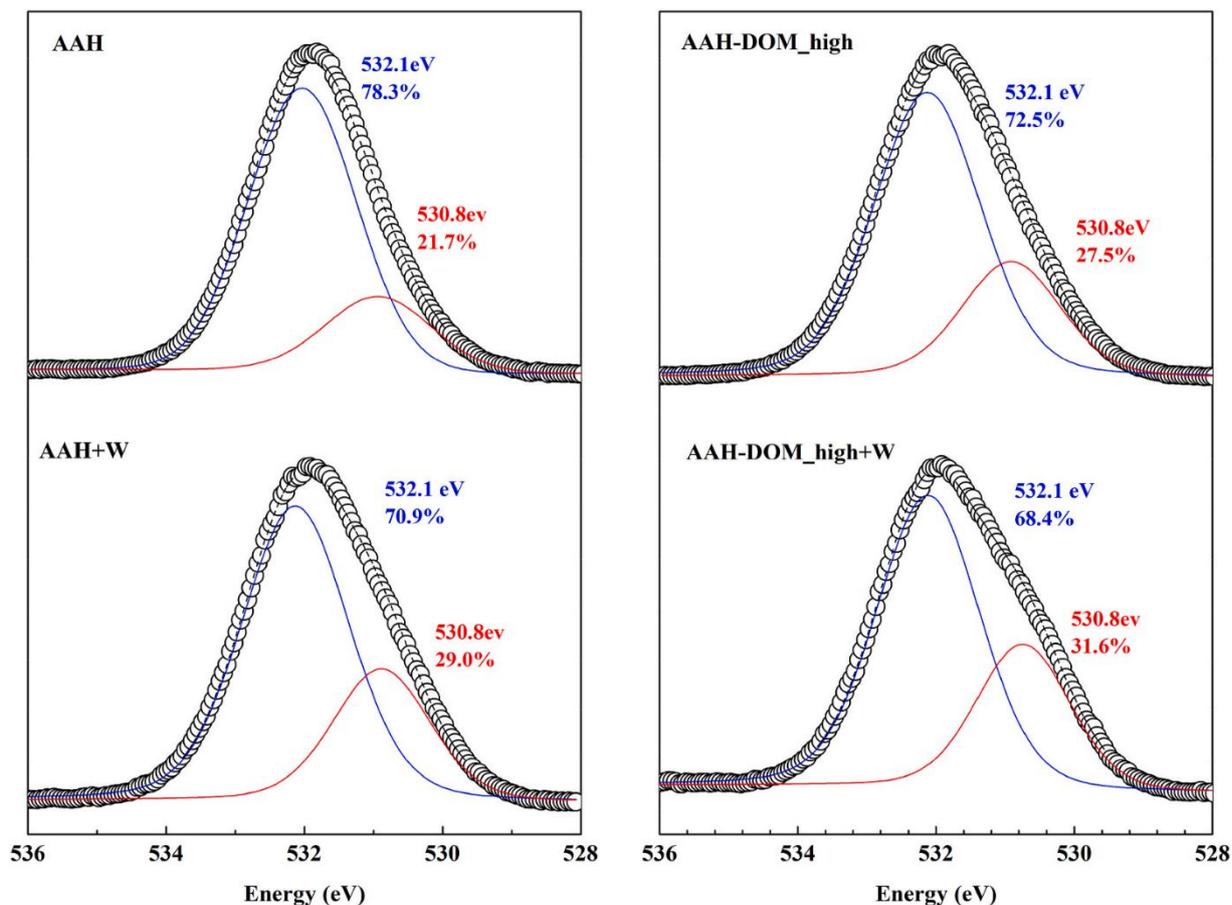


图 5 AAH 和 AAH-DOM_high 共沉淀物在 W(VI)吸附和未吸附的情况下的 O(1s) XPS 光谱

Fig 5 O(1s) XPS spectra of pure Al hydroxide (AAH) and Al hydroxide-DOM coprecipitates (AAH-DOM_high) with or without adsorbed W(VI). The blue and red lines refer to different O species at energies of ~ 532.1 and 530.8 eV , respectively. The corresponding percentages (%) are shown in the brackets.

为了弄清楚吸附的 W(VI)氧阴离子是否能与 AAH-DOM 共沉淀物的 DOM 络合，进一步分析了吸附 W(VI)前后 AAH-DOM 的 C1s 光谱图，结果如图 5 所示。C1s XPS 峰由三个组分组成：COO (288.5 eV)；C-O (285.9 eV)； C_xH_y (284.7 eV)^[18,52]。结果表明，吸附 W(VI)后的 COO 组分从 12.1% 减少到 7.6% ，C-O 组分从 28.6% 增加到

36.8%。C-O (285.9 eV) 和 COO (288.5 eV) 的特征峰移向更高的频率 (分别约为 286.2 eV 和 289.0 eV)。因此, 这些光谱差异意味着 W 和 DOM 分子之间的羟基络合作用降低了 COO 的峰强度, 而这样的新物种 (例如 COOW 和 C-O-W) 改变了这两个峰位置。

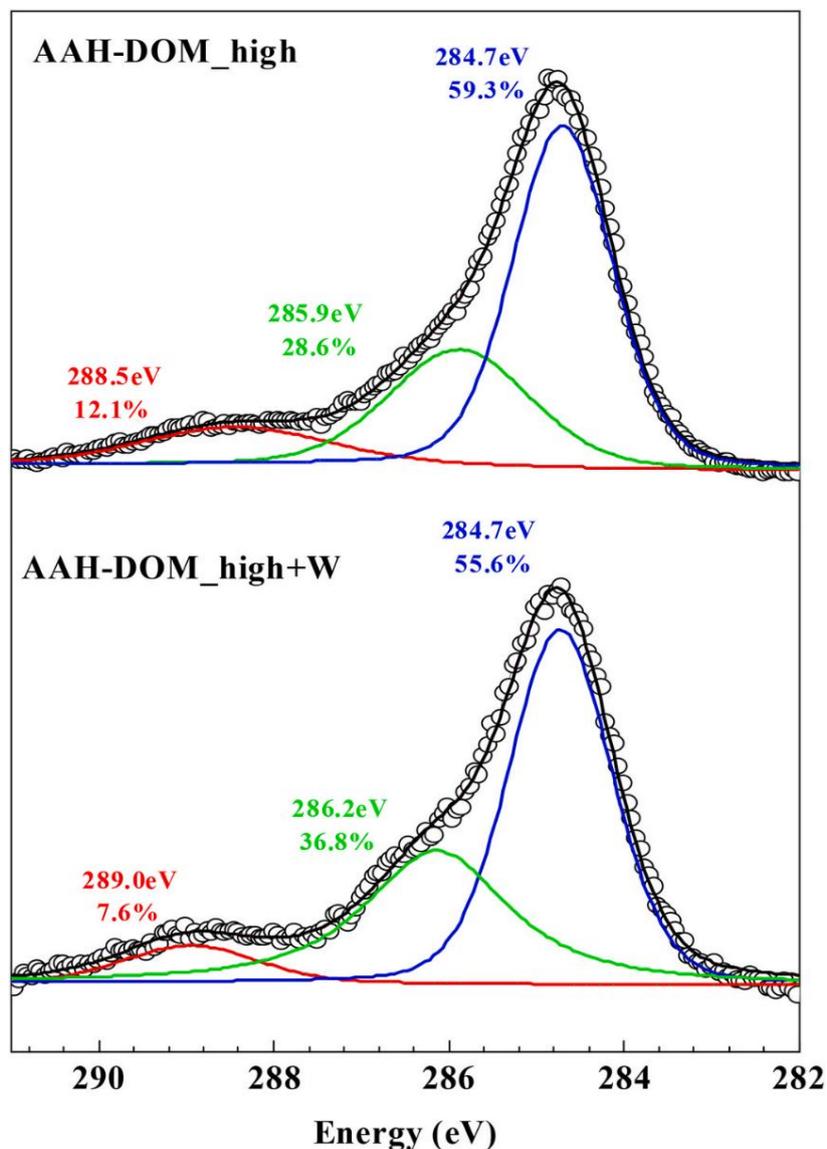


图 6 AAH 和 AHH-DOM_high 共沉淀物在 W(VI)吸附和未吸附的情况下的 C(1s) XPS 光谱

Fig 6 C(1s) XPS spectra of pure Al hydroxide (AAH) and Al hydroxide–DOM coprecipitates (AAH-DOM_high) with or without adsorbed W (VI). The red, green and blue lines refer to different C species at energies of 288.5, 286.2 (285.9) and 284.7 eV respectively. The corresponding percentages(%) are shown in the brackets.

通过对 W(4f,5p) XPS 光谱的分析, 进一步确定了 W 的价态, 以确定是否发生了氧化还原反应。图 6 中的结果显示了 W(VI)吸附后与 AAH 和 AAH-DOM 共沉淀物的 W(4f,5p)光谱图。结果显示, 在 37.7 eV 和 35.5 eV 能量位置均为六价 W(VI)。因此得

出结论, DOM 不会影响 AAH 表面上的 W(VI)还原。这与 Fh-HA 系统中的情况大不相同。Du^[53]等人发现, 其中约 40%的总吸附 W(VI)被还原为 W(V)。原因可能是 HA 比 DOM 含有更多的可还原成分, 如草酸、 α -羧基羧酸和取代酚。

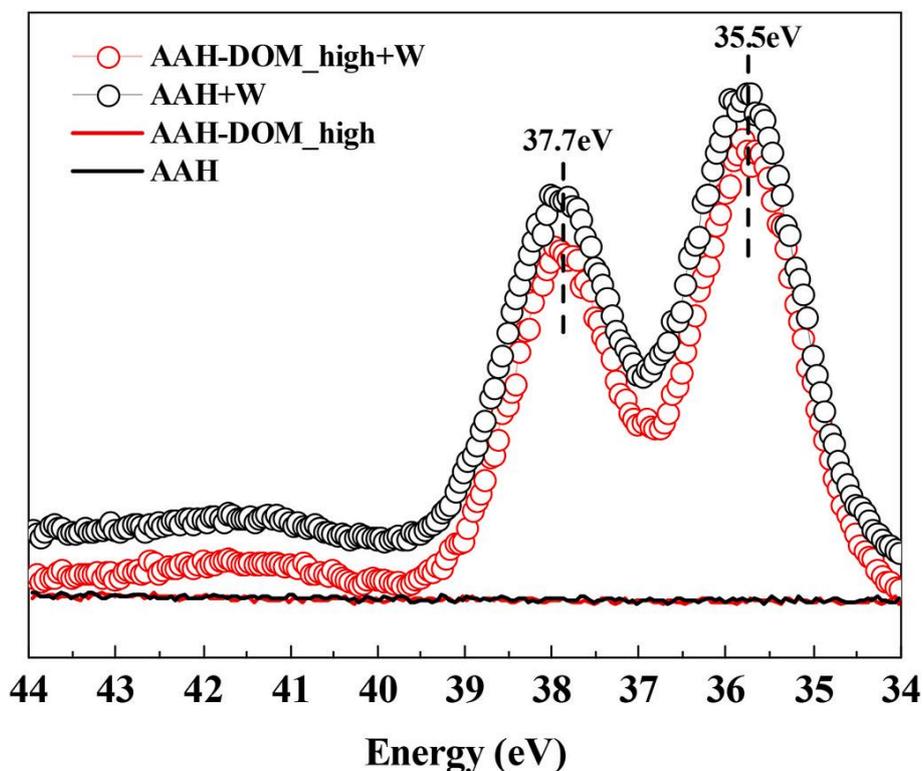


图 7 AAH 和 AHH-DOM_high 共沉淀物在 W(VI)吸附和未吸附的情况下的 W(4f, 5p) XPS 光谱

Fig 7 Tungsten(4f, 5p) XPS spectra of pure Al hydroxide(AAH) and Al hydroxide-DOM coprecipitates (AAH-DOM_high) before and after the binding of W(VI).

总的来说, XPS 分析表明, W 氧阴离子可以与 AAH 和 DOM 的表面吸附位点络合, 并且在该过程中不会发生 W(VI)还原。

3.4 傅里叶变换红外光谱分析

FTIR 进一步用于研究 W(VI)的分子相互作用和结合物种。图 7 显示的为 AHH 和 AHH-DOM 共沉淀吸附钨前后的 FTIR 光谱图, 其光谱结果通过归一化和吸附前后相减所得。其结果显示: Al-OH 在 1388 cm^{-1} 处的特征峰和 1516 cm^{-1} 处的羧基在吸附 W(VI)后消失, 表明钨可以与 AAH 中的活性羟基和 DOM 组分中的羧基结合。在吸附体系中钨的物种大多数特征谱带集中在 $700\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ^[23]。宽峰约 935 cm^{-1} 被指定为 W-O 的对称拉伸振动^[22]。有趣的是, 在 865 cm^{-1} 和 872 cm^{-1} 处发现了强烈的 W-O-W 拉伸振动, 分别和纯 AAH 和 AAH-DOM 共沉淀物对应, 这表明聚合物钨酸盐物种的形成^[18,22,23]。

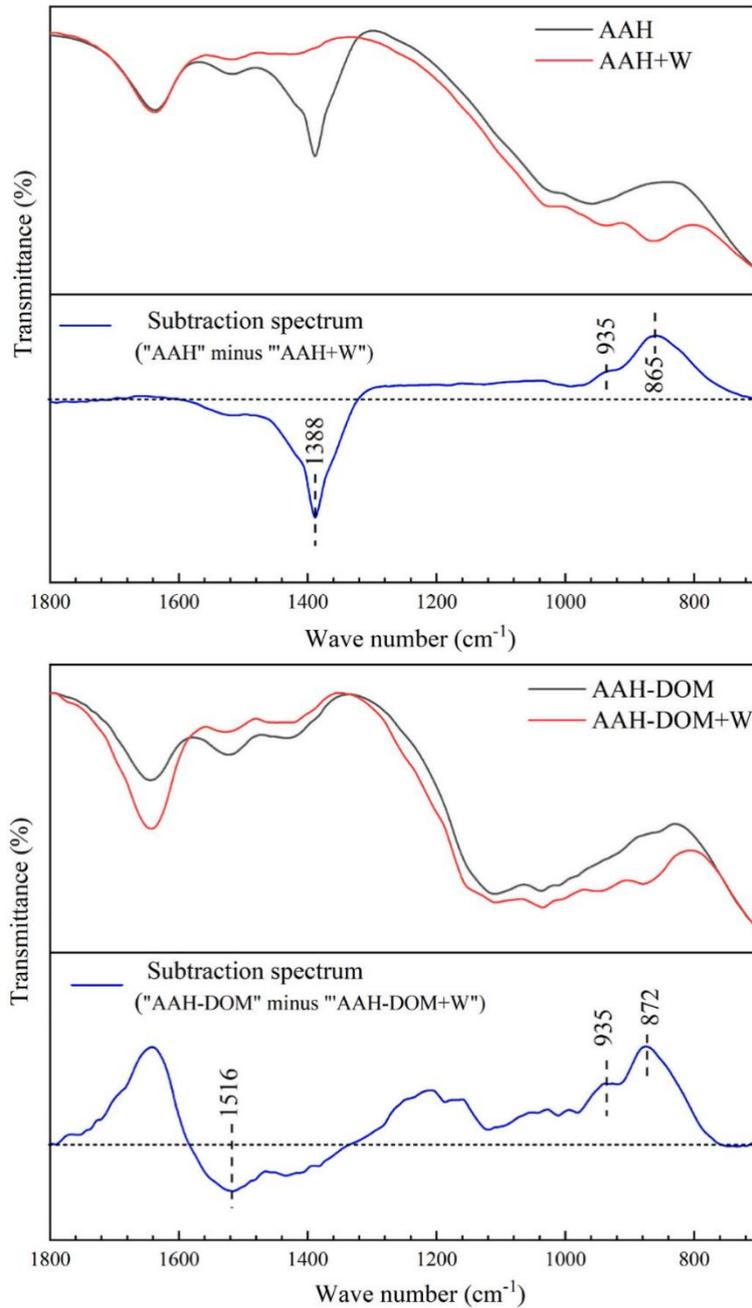


图 8 AAH 和 AHH-DOM_high 共沉淀物在 W(VI)吸附和未吸附的情况下的 FTIR 光谱

Fig 8 FTIR spectra of pure Al hydroxide (AAH) and Al hydroxide-DOM coprecipitates (AAH-DOM_high) with or without adsorbed W(VI). Subtraction spectra are given in the lower panels, and dotted lines represent that the transmittance of the subtraction spectrum is equal to zero.

3.5 阴阳离子对 W(VI)吸附的影响

溶解性的离子在自然环境中无处不在，在将有毒金属吸附到土壤成分上时可能起到竞争或促进作用。本文选择了 Na^+ 和 PO_4^{3-} 作为阳离子和阴离子的实验代表，以阐明它们对 AAH 和 AAH-DOM 共沉淀物吸附 W(VI) 的影响，结果如图 8 所示。DOM 在所

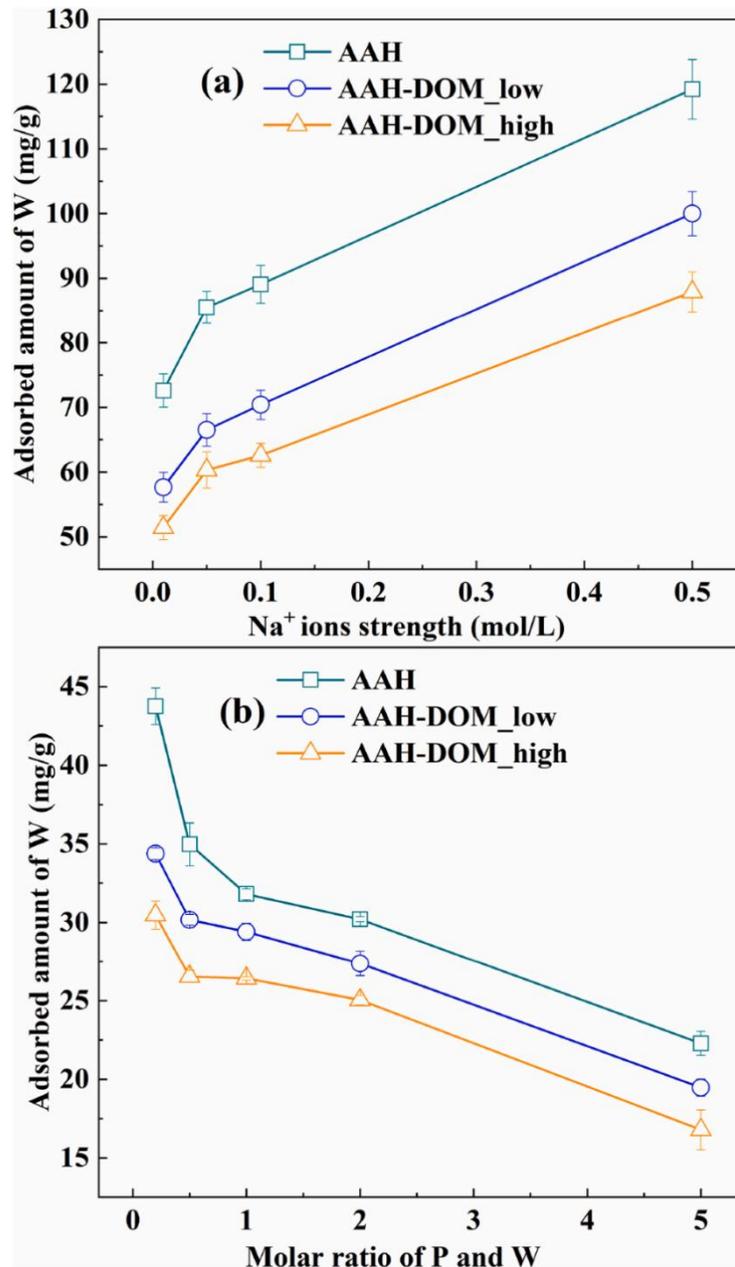


图9 W(VI)在AAH和AAH-DOM共沉淀物上的吸附量随Na⁺离子强度(a)和PO₄³⁻浓度(b)的变化

Fig 9 W(VI) adsorption onto pure Al hydroxide (AAH) and Al hydroxide-DOM coprecipitates as a function of Na⁺ ions strength (a) and PO₄³⁻ concentration (b).

有条件下都会减少W(VI)的吸附，这与图3所示的吸附结果一致。AAH和AAH-DOM共沉淀物对W(VI)的吸附均随着Na⁺离子强度的增加而增强，而PO₄³⁻处理则相反。以下不同的机制可以解释这种差异：1) Na⁺和PO₄³⁻共存对矿物相表面电荷性质的影响完全不同。与W产生相反的静电相互作用；2)阳离子架桥机制的存在：可能是AAH-Na-W络合物^[54]，有利于促进W(VI)在矿物表面的保留。3) 对于PO₄³⁻，由于其相似的地球化学性质，它可以与W氧阴离子强烈竞争AAH表面吸附位点同时PO₄³⁻促进多金属氧

酸盐的形成。如 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ，其与各种土壤矿物的亲和低于钨酸盐单体^[13]。

3.6 地球化学和环境影响

DOM 是水溶性有机质，比固体有机质含有更多的反应位点^[55]。因此，它对钨在矿物-水界面的迁移和命运起着至关重要的作用。本实验是以溶解的钨酸氧阴离子进入一个水铝矿与 DOM 相互作用的环境，我们发现，在酸性至中性 pH (4-7) 条件下，与环境共存的一定浓度下的 DOM 可以抑制 W(VI)在矿物表面的滞留。阳离子或阴离子的存在可以产生完全不同的影响，因此也应该被认为是一个重要的影响因素。同时，钨的吸附过程伴随着钨酸盐的聚合，多钨酸盐对矿物相的吸附亲和性比单钨酸盐低，这可能会显著改变钨的稳定性和最终的命运。此外，天然 DOM 的存在不影响 W 的价态。因此，在预测 W 的迁移和生物利用度时，价态的变化不是必要的因素。与以往的研究相比，我们的研究首次为天然 DOM 在矿物-水界面上 W 的流动性方面提供了直接证据。这提醒我们，在土壤孔隙水中，DOM 可能是促进钨迁移的关键因素，最终可能增加生物毒性和恶化地下水水质。总的来说，在预测钨在自然环境中的迁移率和命运时，DOM 和涂有 DOM 的矿物应该值得考虑。然而，进一步的研究应更多地关注 DOM 的不同来源及其在天然含水层中对钨的吸附和迁移作用。

4 结论

本实验研究了在不同环境条件下，在存在和不存在天然 DOM 的情况下，水铝矿对 W(VI)的吸附。理化性质表明，DOM 可以促进 AAH 的聚集，减少表面吸附位点的数量。宏观吸附结果表明，在酸性至中性条件下 (pH 为 4-7)，DOM 抑制 W(VI)在 AAH 上的吸附，同时存在 Na^+ 或 PO_4^{3-} 产生不同的影响。XPS 和 FTIR 测量表明，在共沉淀物的 AAH 和 DOM 组分上都形成了 W 表面络合物，并且没有发现 W 的价态变化。此外，吸附的钨氧阴离子可以在 AAH 和 AAH-DOM 共沉淀物的表面聚合。我们的研究结果首次揭示了天然溶解性有机物在提高钨酸盐迁移率和改变其在矿物-水界面的形态方面的作用。因此，在预测钨在自然环境中的迁移和归宿时，应该考虑 DOM。

参考文献

- [1] 赵中伟, 孙丰龙, 杨金洪, et al. 我国钨资源、技术和产业发展现状与展望[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(09): 1902-1916.
- [2] Bostick B C, Sun J, Landis J D, et al. Tungsten Speciation and Solubility in Munitions-Impacted Soils[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(3): 1045-1053.

- [3] Clausen J L, Korte N. Environmental fate of tungsten from military use[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(8): 2887-2893.
- [4] 祝红丽, 张丽鹏, 杜龙, et al. 钨的地球化学性质与华南地区钨矿成因[J]. *岩石学报*, 2020, 36(01): 13-22.
- [5] 杜辉辉, 刘新, 李杨, et al. 土壤中钨的环境行为与潜在风险: 研究进展与展望[J/OL]. *土壤学报*:1-13[2022-05-11].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20210207.1059.002.html>.
- [6] Allard P, Darnajoux R, Phalyvong K, et al. Effects of Tungsten and Titanium Oxide Nanoparticles on the Diazotrophic Growth and Metals Acquisition by *Azotobacter vinelandii* under Molybdenum Limiting Condition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(4): 2061-2068.
- [7] 马东升. 钨的地球化学研究进展[J]. *高校地质学报*, 2009, 15(01): 19-34.
- [8] Oburger E, Vergara Cid C, Preiner J, et al. pH-Dependent Bioavailability, Speciation, and Phytotoxicity of Tungsten (W) in Soil Affect Growth and Molybdoenzyme Activity of Nodulated Soybeans[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(11): 6146-6156.
- [9] Hobson C, Kulkarni H V, Johannesson K H, et al. Origin of tungsten and geochemical controls on its occurrence and mobilization in shallow sediments from Fallon, Nevada, USA[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127577.
- [10] Datta S, Vero S E, Hettiarachchi G M, et al. Tungsten Contamination of Soils and Sediments: Current State of Science[J]. *Current Pollution Reports*, 2017, 3(1): 55-64.
- [11] Witten M L, Sheppard P R, Witten B L. Tungsten toxicity[J]. *Chem Biol Interact*, 2012, 196(3): 87-8.
- [12] Oburger E, Cid C V, Schwertberger D, et al. Response of tungsten (W) solubility and chemical fractionation to changes in soil pH and soil aging[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 731.
- [13] Sun J, Bostick B C. Effects of tungstate polymerization on tungsten(VI) adsorption on ferrihydrite[J]. *Chemical Geology*, 2015, 417: 21-31.
- [14] Hur H, Reeder R J. Tungstate sorption mechanisms on boehmite: Systematic uptake studies and X-ray absorption spectroscopy analysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 461: 249-260.
- [15] 杜辉辉. Cd(II)、Pb(II)在土壤矿物—有机互作界面的分子结合机制[D]. 华中农业大学, 2017.
- [16] 康凯丽. 蒙脱石、针铁矿—细菌—腐殖酸复合体对 Cd(II) 的吸附机理初探[D]. 华中农业大学, 2013.
- [17] Cao Y, Guo Q, Shu Z, et al. Tungstate removal from aqueous solution by nanocrystalline iowaite: An iron-bearing layered double hydroxide[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 118-127.

- [18] Du H H, Xu Z L, Hu M, et al. Natural organic matter decreases uptake of W(VI), and reduces W(VI) to W (V), during adsorption to ferrihydrite[J]. *Chemical Geology*, 2020, 540.
- [19] Iwai T, Hashimoto Y. Adsorption of tungstate (WO₄) on birnessite, ferrihydrite, gibbsite, goethite and montmorillonite as affected by pH and competitive phosphate (PO₄) and molybdate (MoO₄) oxyanions[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 143: 372-377.
- [20] 杜辉辉, 陶洁, 聂宁, et al. α -氧化铝 - 细菌二元复合胶体对铈的吸附研究[J]. *土壤学报*, 2021, 58(03): 704-711.
- [21] Xu N, Christodoulatos C, Braida W. Modeling the competitive effect of phosphate, sulfate, silicate, and tungstate anions on the adsorption of molybdate onto goethite[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1325-33.
- [22] Rakshit S, Sallman B, Dayantes A, et al. Tungstate (VI) sorption on hematite: An in situ ATR-FTIR probe on the mechanism[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 685-691.
- [23] Sallman B, Rakshit S, Lefevre G. Influence of phosphate on tungstate sorption on hematite: A macroscopic and spectroscopic evaluation of the mechanism[J]. *Chemosphere*, 2018, 213: 596-601.
- [24] Weng L, Temminghoff E J M, Lofts S, et al. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(22): 4804-10.
- [25] Xue Q, Ran Y, Tan Y, et al. Arsenite and arsenate binding to ferrihydrite organo-mineral coprecipitate: Implications for arsenic mobility and fate in natural environments[J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 103-110.
- [26] 翟航. 原子力显微镜原位观察镉和砷在环境矿物界面固定的动力学及有机-矿物作用的单分子机制[D]. 华中农业大学, 2020.
- [27] Du H, Nie N, Rao W, et al. Ferrihydrite-organo composites are a suitable analog for predicting Cd(II)- As(V) coexistence behaviors at the soil solid-liquid interfaces*[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 290.
- [28] Fang L, Cai P, Li P, et al. Microcalorimetric and potentiometric titration studies on the adsorption of copper by *P. putida* and *B. thuringiensis* and their composites with minerals[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 181(1-3): 1031-1038.
- [29] Qu C, Chen W, Hu X, et al. Heavy metal behaviour at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors[J]. *Environment International*, 2019, 131.

- [30] 王锐, 朱朝菊, 向文军, et al. 针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性[J]. 环境科学, 2017, 38(11): 4860-4867.
- [31] 王锐, 许海娟, 魏世勇, et al. 针铁矿和针铁矿—胡敏酸复合体对 Se(IV)吸附机制[J]. 土壤学报, 2018, 55(02): 399-410.
- [32] Christl I, Kretzschmar, R. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, Acta 65: 3435–3442.
- [33] Xiong J, Koopal L K, Weng L, et al. Effect of soil fulvic and humic acid on binding of Pb to goethite-water interface: Linear additivity and volume fractions of HS in the Stern layer[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 457: 121-130.
- [34] Tang W W, Zeng G M, Gong J L, et al. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review[J]. *Sci Total Environ*, 2014, 468-469: 1014-27.
- [35] Aiken G R, Hsu-Kim H, Ryan J N. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(8): 3196-201.
- [36] 闫晓寒, 文威, 解莹, 等. 溶解性有机物特性及在国内的污染研究现状[J]. 环境科学与技术, 2020: 169-178.
- [37] Otero-Farina A, Fiol S, Arce F, et al. Effects of natural organic matter on the binding of arsenate and copper onto goethite[J]. *Chemical Geology*, 2017, 459: 119-128.
- [38] Mikutta R, Lorenz D, Guggenberger G, et al. Properties and reactivity of Fe-organic matter associations formed by coprecipitation versus adsorption: Clues from arsenate batch adsorption[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 144: 258-276.
- [39] Xia X, Yang J, Yan Y, et al. Molecular Sorption Mechanisms of Cr(III) to Organo-Ferrihydrite Coprecipitates Using Synchrotron-Based EXAFS and STXM Techniques[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(20): 12989-12997.
- [40] Zhang F, Li X, Duan L, et al. Effect of different DOM components on arsenate complexation in natural water[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 270.
- [41] Williams C J, Frost P C, Morales-Williams A M, et al. Human activities cause distinct dissolved organic matter composition across freshwater ecosystems[J]. *Global Change Biology*, 2016, 22(2): 613-626.
- [42] Xu J, Koopal L K, Fang L, et al. Proton and Copper Binding to Humic Acids Analyzed by XAFS Spectroscopy and Isothermal Titration Calorimetry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(7): 4099-4107.

- [43] Du H, Huang Q, Lei M, et al. Sorption of Pb(II) by Nanosized Ferrihydrite Organo-Mineral Composites Formed by Adsorption versus Coprecipitation[J]. *Acs Earth and Space Chemistry*, 2018, 2(6): 556-564.
- [44] Jones D, Willett V. Experimental evaluation of methods to quantify dissolved organic nitrogen (DON) and dissolved organic carbon (DOC) in soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38(5): 991-999.
- [45] Du H, Huang Q, Zhou M, et al. Sorption of Cu(II) by Al hydroxide organo-mineral coprecipitates: Microcalorimetry and NanoSIMS observations[J]. *Chemical Geology*, 2018, 499: 165-171.
- [46] Neil C W, Ray J R, Lee B, et al. Fractal aggregation and disaggregation of newly formed iron(III) (hydr)oxide nanoparticles in the presence of natural organic matter and arsenic[J]. *Environmental Science-Nano*, 2016, 3(3): 647-656.
- [47] Liang P, Li Y-C, Zhang C, et al. Effects of salinity and humic acid on the sorption of Hg on Fe and Mn hydroxides[J]. *Journal of hazardous materials*, 2013, 244: 322-328.
- [48] Zhang P, Liu A, Huang P, et al. Sorption and molecular fractionation of biochar-derived dissolved organic matter on ferrihydrite[J]. *Journal of hazardous materials*, 2020, 392.
- [49] Gu B, Schmitt J, Chen Z, et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(1): 38-46.
- [50] Yang R, Li Z, Huang M, et al. Characteristics of fulvic acid during coprecipitation and adsorption to iron oxides-copper aqueous system[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 274: 664-672.
- [51] Cui M, Johannesson K H. Comparison of tungstate and tetrathiotungstate adsorption onto pyrite[J]. *Chemical Geology*, 2017, 464: 57-68.
- [52] Schild D, Marquardt C M. Analysis of Th(IV)-humate by XPS[J]. *International Journal for Chemical Aspects of Nuclear Science & Technology*, 2000, 88(9-11/2000): 587---591.
- [53] Jiang W, Cai Q, Xu W, et al. Cr(VI) Adsorption and Reduction by Humic Acid Coated on Magnetite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14): 8078-8085.
- [54] Redman A D, Macalady D L, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13): 2889-96.
- [55] Li Q, Guo X, Chen L, et al. Investigating the spectral characteristic and humification degree of dissolved organic matter in saline-alkali soil using spectroscopic techniques[J]. *Frontiers of Earth Science*, 2017, 11(1): 76-84.

本科阶段的研究成果与奖励

已发表论文:

Lu L[#], **Rao W[#]**, Song Y, Lei M, Tie B, Du H*. Natural dissolved organic matter (DOM) affects W(VI) adsorption onto Al(hydr)oxide: Mechanisms and influencing factors. Environmental Research, 2022, 205, 112571. <http://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112571>

获奖:

第六届全国大学生生命科学创新创业大赛“三等奖”，2021，国家级，参与学生：**饶文凯**、卢磊、宋雨嫣、谭小雨、彭锦程

项目:

大学生创新创业训练计划项目“Cd、As 在针铁矿-微生物复合体上的共吸附机理初探”，2021，省级，项目编号：S202110537035，参与学生：**饶文凯** 谭小雨 彭唐鑫 柳开颜

致 谢

四年求学之路将尽，思绪万千。人的一生行色匆匆，有许多个四年要度过，但承载着青春和理想主义的是大学的四年，我很庆幸这黄金的四年我很充实，并在朴诚、奋勉、求实、创新的湖南农业大学度过。

落其实者思其树，学其成时念吾师。幸得恩师杜辉辉副教授传道授业解惑，更习得温、良、恭、俭、等品行。杜老师是我专业课《人文地理》和《第四纪环境变化》的授课老师。依稀记得，我最喜欢坐在第一排的右边位置，也就是讲台正下，杜老师上课喜欢与同学交流和探索，班上同学都非常积极与老师进行讨论。庆幸地是，在大二上学期开学前，当时怀着对科研的满腔热血便加入杜老师课题组进行学习。在学习上，杜老师是一位良师，从科研的选题、实验步骤、实验作图、写作等各个方面对我进行指导，培养我创新的科研能力；在生活和工作上，杜老师也是一位益友，在本科阶段中的些许困难都会帮我分析和排忧解难。歌德曾经说过：“才能不是天生的，可以任其自便，而要钻研艺术请教良师，才会成材。”我特此感谢杜辉辉老师的栽培之恩，感谢您的关怀，感谢您的帮助，感谢您为我所做的一切。祝您工作顺利，家庭美满幸福，桃李满门。

每忆同行之挚友，轻重自在心头。特别感谢聂玲、刘新、李杨、罗子佩、薛沁等师姐们对我科研路上的帮助，他们每次都会耐心地教会我实验室内基本仪器的使用，每次上机测样都是师姐们带着我。感谢徐泽林、卢磊学长对我帮助，不管是科研还是生活上，他们就是照亮我航行的灯塔，每次能够站在第一线为我排忧解难，薄云散雾。感谢李蜜蜜师兄在大四时期的一路陪伴，有你的生活是那么的充实和美好。感谢与我一同实验的同班同学宋雨嫣，她每次能在实验最需要的时候打上一剂加强针，彼此地相互鼓励是我们前进的动力。感谢班主任聂庆溢老师和辅导员江雪老师以及全体同学对我的帮助，指导，鼓励和保护。

每逢佳节倍思亲。特别感谢我的家人在背后地默默鼓励和支持，他们是我坚强的后盾。

我还想感谢马坡岭下、浏阳河边的校园。湘农满足了我对大学的一切期待，我领略枫叶林上绘色的红叶和人海，定格图书馆门下的耕读书院，尝遍红旗市场的每一处美食，散步在情人坡和东西田径场上。在这里的每一次瞬间，我都很幸福地享受着，他唤醒了我的灵魂中自有又无用的部分。

最后我想感谢这四年的自己，因为他有在成为一个更好的人，我很放心。

夜至，文毕，祝诸君平安喜乐，万事如意。