磁性纳米材料 Fe_3O_4 -RGO-NH₂ 对 Ag⁺的吸附性能研究

吴 娟,贺沁婷,程庆霖,任 芳,陈卓涵,赵 雨,曾诗豪,张 莹 (江苏理工学院 化学与环境工程学院,江苏 常州 213001)

摘 要:采用一步溶剂热法成功制备了新型磁性纳米吸附剂 Fe₃O₄-RGO-NH₂,用透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射(XRD)、振动样品磁力计(VSM)及 Zeta 电势对其形貌及晶型结构进行了表征,研究了 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 纳米吸附剂对水溶液中 Ag⁺的吸附性能。结果表明,水溶液 pH 值对 Ag⁺吸 附具有很大影响,pH=4.0 时吸附效果最佳。Ag⁺最大吸附量随着初始浓度及吸附时间的增加而增加, Ag⁺的吸附符合准二级动力学模型。

关键词:磁性;纳米吸附剂;制备;银离子(Ag⁺);捕获性能 中图分类号:TB333 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2021)03-0015-06

Study on adsorption performance of magnetic nano material Fe₃O₄-RGO-NH₂ for Ag⁺

WU Juan, HE Qin-ting, CHENG Qing-lin, REN Fang, CHEN Zhuo-han, ZHAO Yu, ZENG Shi-hao, ZHANG Ying (School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, Jiangsu, China)

Abstract: A new type of magnetic nano-adsorbent Fe_3O_4 -RGO-NH₂ was successfully prepared by one-step solvothermal method. The morphology and crystal structure of the prepared Fe_3O_4 -RGO-NH₂ nano-adsorbent were characterized by transmission electron microscopy(TEM), X-ray diffraction(XRD), vibrating sample magnetometer(VSM) and Zeta potential. The adsorption performance of Fe_3O_4 -RGO-NH₂ nano-adsorbent for Ag^+ in aqueous solution was studied. The results showed that the pH value of the aqueous solution had a major impact on Ag^+ adsorption, and that the adsorption effect was the best when pH=4.0. The maximum adsorption capacity of Ag^+ increases with initial concentration and adsorption time, and the adsorption process of Ag^+ is the pseudo-second-order kinetics model.

Key words: magnetism; nano-adsorbent; preparation; silver ions (Ag⁺); capture performance

随着工业发展,重金属离子污染已成为严重环 境问题。银是一种贵金属,由于其特定的物理和化 学特性被广泛用于各个领域^[1],同时大量含 Ag⁺废 水排放到水中,严重污染水体。对于哺乳动物,银 通常与必需营养素(尤其是硒,铜,维生素 E和维生 素 B12)相互竞争,Ag⁺通过食物链进入人体。若人 体中 Ag⁺含量过高,则会使体内蛋白质和酶退化, 使皮肤变蓝,导致内脏水肿,严重则导致死亡^[2]。大 量银排放会造成白银资源浪费。因此,有效降低废 水中的 Ag⁺浓度对防治水体重金属污染及贵金属流 失具有重要研究意义。

近年来,研究人员已经开发了多种从废水中去除 Ag⁺的方法,例如离子交换、化学沉淀、反渗透、 膜分离和吸附法^[3]。吸附法具有设计和操作简单, 去除效率高,不会产生副产物,运行成本低,是目前最有发展前景的方法之一^[4]。然而,一些传统的 吸附剂如活性炭、矿物等亲和力弱,对重金属离子 的去除能力明显不足。纳米材料的迅速发展有效解 决了这些问题,还原氧化石墨烯(RGO)是一种二维 碳纳米材料,包含各种含氧官能团,例如羟基,羧

收稿日期: 2020-12-17

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51902141);江苏省自然科学青年基金(BK20191038);常州市科技计划项目(CJ20210072);江 苏理工学院人才引进项目(KYY17021);2021年大学生创新创业训练计划江苏省重点项目(202111463009Z)

第一作者:吴 娟,女,博士,副教授,研究方向:功能无机纳米材料的制备及其在资源环境领域内的应用。 E-mail: jintanwujuan@163.com

基和环氧基,对各种废水中的重金属、放射性元素 和稀土具有良好的吸附性能^[5-7]。然而,由于π-π相 互作用,二维 RGO 纳米片易发生重新堆叠,虽然通 常采用声化学方法来防止 RGO 堆叠,但金属/非金 属氧化物的 RGO 基复合材料通常被认为是有效防 止重新堆叠的方式,且其在金属离子吸附领域被认 为是最有前途的候选者^[8-9]。

磁性纳米粒子因其独特的磁性在生物学和环境 领域内广泛使用。磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子因其均一的 尺寸,生物相容性,低毒副作用及超顺磁性等特性 在靶向药物递送,基因治疗,金属检测及环境治理 等领域内得到广泛的应用,可以通过适当的附加磁 场将其快速,简单地与溶液分离^[10-11]。因此,通过 将磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子材料与 RGO 复合,可以进一 步促进 RGO 基纳米材料在环境检测和废水处理领 域中的应用。

本文以氧化石墨烯(GO)为原料, 经氧化还原法 制备 RGO, 再经一步水热法制备 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 纳米吸附剂, 用透射电子显微镜(TEM), X 射线衍 射仪(XRD), 振动样品磁力计(VSM)及 Zeta 电势分 析等表征, 通过改变吸附条件(pH、Ag⁺初始浓度等) 研究其对 Ag⁺的吸附性能, 探讨吸附 Ag⁺的机理。

1 实验

1.1 试剂

氧化石墨烯(GO)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、 水 合 肼 (80%)、乙二 醇、六水 合 三 氯 化 铁 (FeCl₃·6H₂O)、二水合柠檬酸三钠、无水乙酸钠、无 水乙二胺、硝酸银、高碘酸钾、氢氧化钾、过硫酸 钾,以上试剂均为分析纯。

1.2 Fe₃O₄-RGO-NH₂磁性纳米吸附剂的制备

1.2.1 RGO 的制备

称取 140 mg GO、140 mg SDBS 于 140 mL 去 离子水中搅拌溶解,超声分散 30 min 后加入 0.5 mL 水合肼。待棕褐色变成亮黑后,转入三颈烧瓶,80℃ 水浴搅拌 24 h。冷却后用去离子水反复抽滤洗涤, 当布氏漏斗下方没有泡沫后继续洗涤 3 次,将产物 RGO 进行冷冻干燥。

1.2.2 Fe₃O₄-RGO-NH₂磁性纳米吸附剂的制备

称取 0.330 g 冷冻干燥的 RGO 超声分散于 50 mL 乙二醇中,形成均匀的棕色悬浮液。依次加入 1.629 g FeCl₃·6H₂O、0.633 g 柠檬酸三钠及 2.521 g 乙酸钠并超声分散 10 min,随后缓慢加入 10 mL 无

水乙二胺,超声分散处理1h。将所得均匀混合液转移到聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,200℃反应 10h后,经磁倾析法用无水乙醇及去离子水反复洗 涤3次,最后经真空干燥箱烘干得Fe₃O₄-RGO-NH₂ 磁性纳米吸附剂。

1.3 表征

1.3.1 形貌分析

用透射电子显微镜(TEM,日本电子 JEM-2100 型)分析实验样品的形貌。将样品加入乙醇中超声分 散均匀后滴加到铜网上,自然晾干后进行测试。 1.3.2 晶型分析

RGO、Fe₃O₄及Fe₃O₄-RGO-NH₂磁性纳米吸附 剂的晶型结构采用 X 射线粉末衍射仪(XRD,美国 安捷伦 Xpert Powder 型)进行分析,Cu 靶 K α 射线, 波长 λ =0.154 nm,扫描范围 10°~80°。

1.3.3 磁性能分析

采用振动样品磁强计(VSM, ADE EV7 型)分析 样品磁性能。取一段市售塑料棉签塑料管,一端热 封。称取适量干燥的样品装入所取的塑料管内,压 实后用棉花塞住,将装有样品的塑料管放入仪器内 测量。测量磁矩为-5~5 kOe,敏感度为 0.1 emu,用 Langevia 公式计算饱和磁化强度。

1.3.4 Zeta 电势分析

用Zeta电势仪(BI-90Plus型)分析Fe₃O₄、RGO、Fe₃O₄-RGO和Fe₃O₄-RGO-NH₂的表面电荷。将样品分别超声分散在去离子水中,配成浓度为0.01 mg/L的悬浮液。电势扫描范围为-150~150 mV,每个样品测量3次取平均值。

1.4 吸附实验

1.4.1 溶液配制

硝酸银储备溶液(p(Ag)=0.500 g/L): 准确称取硝 酸银 0.787 g 置于烧杯中用去离子水溶解,待硝酸 银全部溶解后转移到 500 mL 容量瓶中,用去离子 水定容。使用时根据需要用去离子水稀释到所需的 浓度。

氢氧化钾溶液:称取 42.028 g 氢氧化钾放入 500 mL 的烧杯中,用量筒量取 300 mL 去离子水溶解加入烧杯,制得 2.5 mol/L 氢氧化钾溶液。

高碘酸钾溶液(0.0625 mol/L): 称取 3.596 g 高 碘酸钾置于 250 mL 容量瓶中,用 2.5 mol/L 氢氧化 钾溶液定容,制得高碘酸钾溶液,避光保存。

过硫酸钾溶液:称取 10.271 g 过硫酸钾置于 500 mL 容量瓶中,用去离子水定容,制得 2%过硫酸钾 溶液,避光保存。

1.4.2 Ag+的吸附和测定

称取一定量制得的 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 磁性纳米 材料置于 ρ(Ag)=10 mg/L 的 100 mL 银离子溶液中。 用氢氧化钾溶液将 pH 调至 4.0,在 25℃气浴恒温 振荡器中震荡。振荡一定时间后取出,在外加磁场 下使吸附剂从溶液中分离出来。

取 10 mL 上清液于 50 mL 比色管中,加入4 mL 高碘酸钾溶液、4 mL 过硫酸钾溶液,用去离子水定 容后在 95℃水浴中显色 15 min。取出后用流水冷却,

用紫外分光光度计测吸光度,对照标准曲线,计算 出剩余银离子量、Ag⁺吸附量。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

2.1.1 形貌分析 图 1 为样品的 TEM 图像。





从图 1(a)中可以看到, RGO 表现出典型的片状 和褶皱结构,能够有效避免石墨烯层间因为范德华 力作用而发生聚集,有效维持稳定二维结构,表明 经水合肼还原成功制备了 RGO。从图 1(b)中可以看 出,大量球状 Fe₃O₄颗粒附着在 RGO 表面,颗粒大 小均一、分散较均匀,且球形纳米粒子没有很强的 团聚现象,RGO 也越发薄、透。这是因为 RGO 的 褶皱结构有助于降低球状 Fe₃O₄颗粒之间的团聚, 且球状 Fe₃O₄颗粒也能起到隔离作用,进而有效避 免了 RGO 片层的重新堆叠^[12]。

2.1.2 XRD 图谱

样品的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可见, RGO 及 Fe₃O₄-RGO-NH₂纳米吸附剂在衍射角 2*θ* 为 22.27°处的峰均归属于 RGO 的特征峰^[13],对于 Fe₃O₄ 及 Fe₃O₄-RGO-NH₂纳米吸附剂,分别在 30.12°、 35.49°、43.10°、57.08°、62.68°处有 5 个较强的衍射 峰,对比标准 JCPDS 卡片(no.19-629),这 5 个峰依 次对应 Fe₃O₄ 立方晶系的(220)、(311)、(400)、(511)、 (440)晶面。XRD 图谱结果表明经本实验成功制备出 Fe₃O₄-RGO-NH₂纳米吸附剂。

2.1.3 磁性能分析

图 3 为样品磁强度分析数据。由图 3 可见,常



图 2 RGO、Fe₃O₄及 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 纳米 吸附剂的 XRD 图谱



温下 Fe₃O₄ 及 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 纳米吸附剂的 VSM 曲线均出现磁滞回线,表明两种纳米材料均属于铁 磁性材料。Fe₃O₄ 及 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 纳米吸附剂的 饱和磁化强度分别为 73.90 emu/g 和 41.76 emu/g, 该强度足够在实际应用中实现磁分离。

图 3 插图展示了 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 纳米吸附剂 的分离效果。在没有磁场的作用下,纳米吸附剂均



匀地分散在水中;放置磁铁 30s 后可以看见上层液体已经变得澄清,纳米吸附剂在烧杯底部聚集。表明所制得的纳米吸附剂具有很好的磁响应性能。这有助于 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 纳米吸附剂在后期的水处理应用中通过外磁场的作用顺利从处理体系中分离出来,不会造成二次污染。

2.1.4 Zeta 电势分析

用 Zeta 电势仪对 Fe₃O₄、RGO、Fe₃O₄-RGO 和 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 进行表面电荷分析,结果列于表 1。

表1 各样品平均 Zeta 电势值(n=3)

Tab.1 Average Zeta	potential value	es of each sample	(<i>n</i> =3)
--------------------	-----------------	-------------------	----------------

产物	Zeta 电势/mV
Fe ₃ O ₄	- 33.07
RGO	- 40.35
Fe ₃ O ₄ -RGO	- 35.43
Fe ₃ O ₄ -RGO-NH ₂	+10.22

表1中,Fe₃O₄纳米粒子、RGO及Fe₃O₄-RGO的表面电势分别为-33.07、-40.35及-35.43 mV,均为负值。这是由于在单独制备材料时均加入了阴离子表面活性剂。相比较下,Fe₃O₄-RGO-NH₂纳米吸附剂制备过程中加入了乙二胺,Zeta电势从Fe₃O₄-RGO的-35.43 mV变为+10.22 mV,表明通过乙二 胺的修饰,成功制备了Fe₃O₄-RGO-NH₂纳米吸附剂。

2.2 吸附 Ag+的性能研究

2.2.1 pH 值影响

在重金属的吸附过程中 pH 值的变化起到关键 的作用。为此研究了不同 pH 值下 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 纳米吸附剂对 Ag⁺的吸附效果,采用的吸附剂浓度 为 50 mg/L,吸附时间 180 min,结果如图 4 所示。



Fig.4 The effect of pH value of the solution on the Ag^+ adsorption effect

由图 4 可见, 当溶液的 pH=2~3 时, Ag⁺吸附量 相对较低; 当 pH=3 变到 pH=4 时, 对 Ag⁺的吸附量 迅速增大, 并在 pH=4 时达到最大值。这是因为 pH 过低时, 溶液中含有大量的 H⁺, 使得 Fe₃O₄-RGO-NH₂上的氨基官能团质子化,转化为-NH₃⁺形式存在, 导致了只有少量的-NH₂与 Ag⁺结合^[14]。随着 pH 增 加, -NH₂质子化反应减弱,使得吸附剂表面有更多 的-NH₂与 Ag⁺结合,吸附量增加。当 pH=4~6 时, Ag⁺吸附量没有明显增加,这可能与-NH₂ 的质子化 反应达到平衡有关。

2.2.2 Ag+初始浓度影响

固定 pH=4.0,吸附剂浓度为 50 mg/L,吸附时 间 180 min,考察 Ag⁺初始浓度的对吸附量的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,Fe₃O₄-RGO-NH₂ 对 Ag⁺有比较强的吸附能力。Ag⁺初始浓度为10~200 mg/L 范围,吸附能力随着初始浓度上升而迅速上升; Ag⁺初始浓度为 200~500 mg/L 时,吸附量上升很慢; Ag⁺初始浓度为 500 mg/L 时吸附量达到最大,为 233.45 mg/g。由此可见,Fe₃O₄-RGO-NH₂ 磁性纳米



Fig.5 The effect of initial Ag⁺ concentration on the adsorption

吸附剂对 Ag⁺具有很好的吸附性能,这可能是因为 修饰在材料表面的-NH2基团与Ag⁺形成了稳定的螯 合物。

2.2.3 吸附时间影响

固定 pH=4.0,吸附剂浓度为 50 mg/L, Ag⁺初始 浓度分别为 50、100 和 200 mg/L,考察吸附时间的 对吸附量的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可见, 不同的 Ag⁺初始浓度在吸附时间为 180 min 时均达 到了吸附平衡。在初始吸附阶段,在约 20 min 内对 Ag⁺的吸附量就达到了平衡吸附量的 50%;随着时



Fig. 6 The effect of time on the adsorption

间延长,吸附量逐渐增加,180 min 时吸附量达到最 大值; Ag⁺初始浓度为 50、100 和 200 mg/L 时, Fe₃O₄-RGO-NH₂ 的最大吸附量分别为 150.27、 187.13 和 226.30 mg/g。吸附的最初阶段只需短短几 分钟,对整体吸附效果有重要影响,这个阶段的快 速吸附机理主要归因于静电吸附及离子交换作用。

2.3 吸附机理探讨

使用准一级动力学模型和准二级动力学模型, 分析 Fe₃O₄-RGO-NH₂纳米材料对 Ag⁺的吸附动力学。 准一级动力学^[15]及准二级动力学模型^[16]分别如式 (1)和(2)所示:

$$\log(Q_{e_1} - Q_t) = \log Q_{e_1} - \frac{k_1 t}{2.303}$$
(1)

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e2}^2} + \frac{t}{Q_{e2}}$$
(2)

式中, t 为时间, min, Q_t 是不同时间纳米材料对 Ag⁺ 的吸附量, mg/g, k_1 为准一阶动力学平衡速率常数, min⁻¹, Q_{e1} 为准一阶动力学最大吸附量(mg/g)。 k_2 为 准二阶动力学平衡速率常数, g·mg⁻¹·min⁻¹, Q_{e2} 为准 二阶动力学最大吸附量, mg/g。对实验(pH=4.0)动力 学数据进行线性拟合,结果如图 7 所示。



Ag⁺ adsorption on Fe₃O₄-RGO-NH₂ magnetic nano-adsorbent

由图 7 可以看出,在所有的初始 Ag+浓度下, 经拟合计算出的准二阶模型相关系数(R²)的值分别 为 0.9947、0.9939 及 0.9959,均高于准一阶模型相 关系数(0.9631、0.9629 及 0.9723),可见准二阶动力 学模型拟合与实验结果更吻合。结果表明所制得的 纳米吸附剂 Fe₃O₄-RGO-NH₂对 Ag⁺的吸附主要是化 学吸附^[16]。

3 结论

本文采用溶剂热法制备了 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 纳 米复合材料,具有良好的晶型结构及磁响应性能, 这有助于其在吸附 Ag⁺的过程中不造成二次污染。 Fe₃O₄-RGO-NH₂ 纳米吸附剂对 Ag⁺的吸附性能研究 表明,不同 Ag⁺初始浓度 50、100 和 200 mg/L 的最 大吸附量分别为150.27、187.13 和226.30 mg/g,吸附过程遵循准二级动力学,证明该吸附过程主要为化学吸附。Fe₃O₄-RGO-NH₂纳米吸附剂制备方法在大规模工业化生产纳米复合材料领域内具有较好的应用潜能,所制备的Fe₃O₄-RGO-NH₂纳米吸附剂有望用于实际废水净化中。

参考文献:

- 李桂华,胡家琨,刘雪松,等. 沉淀方式对纯银中 As 和 Hg 测定回收率的影响[J]. 贵金属,2018,39(4):65-69.
 LI G H, HU J K, LIU X S, et al. Effect of precipitation methods on recovery rates of As and Hg in pure silver [J].
 Precious Metals, 2018, 39(4): 65-69.
- [2] GUMPU M B, SETHURAMAN S, KRISHNAN U M, et al. A review on detection of heavy metal ions in water an electrochemical approach [J]. Sensors & Actuators: B. Chemical, 2015, 213: 515-533.
- [3] 高长生,罗沿予,夏娟. 重金属废水处理技术研究[J]. 绿色科技, 2012(2): 132-134.
 GAO C S, LUO Y Y, XIA J. Research on treatment technology of heavy metal wastewater [J]. Journal of Green Science and Technology, 2012(2): 132-134.
 [4] 杨浠雯. 亲水性磁性纳米复合粒子的制备和普通铼的
- [4] 初神交. 示尔住槛住纳尔发白粒 1 的时番和音通保的标记实验[D]. 南京: 南京理工大学, 2011. YANG X W. Research on treatment technology of heavy metal waste water [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2011.
- [5] ALFONZ K, ANDREA R, ZOLTÁN K. Long-term effect of graphene oxide on the aerobic granular sludge wastewater treatment process [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104853.
- [6] 程小豹,刘峥,杨永强,等.基于石墨烯在环保领域应用的探讨[J].环境与发展,2020,32(5):233-234.
 CHENG X B, LIU Z, YANG Y Q, et al. Discussion based on the application of graphene in the field of environmental protection [J]. Environment and Development, 2020, 32(5): 233-234.
- [7] 宋文哲,石利泺.石墨烯在水处理中的应用[J].炭素技术,2019,38(1):41-45.
 SONG W Z, SHI L L. Application of graphene in water treatment [J]. Carbon Technology, 2019, 38(1): 41-45.
- [8] 牟铭,顾宝珊,王仕东,等.石墨烯及其复合材料在水

处理中的研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(12): 16-21.

MOU M, GU B S, WANG S D, et al. Research progress of graphene and its composite materials in water treatment [J]. New Chemical Materials, 2019, 47(12): 16-21.

- [9] 曾斌,曾武军,刘万锋.通用法制备石墨烯/硫化铜微 米花和石墨烯/硫化亚锡微米花及在水污染处理中的应 用[J].人工晶体学报,2019,48(3):494-498.
 ZENG B, ZENG W J, LIU W F. Graphene/CuS microflower and graphene/SnS microflower prepared by general method and its application in the water treatment [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(3): 494-498.
- [10] 罗维, 郭茹瑶, 薛冰纯, 等. Fe₃O₄ 磁性纳米材料在水处 理中的应用研究进展[J]. 分析科学学报, 2020, 36(5): 690-694.

LUO W, GUO R Y, XUE B C, et al. Research progress of Fe₃O₄ magnetic nanomaterials in water treatment [J]. Journal of Analytical Science, 2020, 36(5): 690-694.

- [11] 张盼青, 王利军. 磁性纳米 Fe₃O₄ 的制备及其对 Cr⁶⁺的 吸附[J]. 净水技术, 2020, 39(6): 112-120.
 ZHANG P Q, WANG L J. Preparation of magnetic nano-Fe₃O₄ and the aAdsorption on Cr⁶⁺ [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(6): 112-120.
- SHEN J F, HU Y Z, SHI M, et al. One step synthesis of graphene oxide-magnetic nanoparticle composite [J].
 Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(3): 1498-1503.
- [13] WU J, ZHU B, ZHAO Y, et al. One-step eco-friendly synthesis of Sg-reduced graphene oxide nanocomposites for antibiofilm application [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29: 2551-2559.
- [14] GUO X, DU B, WEI Q, et al. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from contaminated water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 211-220.
- [15] OUYANG K, ZHU C, ZHAO Y, et al. Adsorption mechanism of magnetically separable Fe₃O₄/graphene oxide hybrids [J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 562-569.
- [16] BADRUDDOZA A Z M, SHAWON Z B Z, TAY W J D, et al. Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 322-332.