

文章编号:2095-0411(2016)03-0042-06

不同形貌 γ -AlOOH 的制备及刚果红吸附试验研究

雷春生^{1,2}, 朱晓峰¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:以硝酸铝为铝源、尿素、硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵为沉淀剂, 采用水热法分别合成空心微球、针状和层状的 γ -AlOOH。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 N_2 吸附-脱附技术对 γ -AlOOH 样品进行表征测试。结果表明:3 种不同形貌的 γ -AlOOH 均为正交晶相, 其中空心微球状具有分等级孔结构, 比表面积最大, 达到 $82.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附量最大, 达到 $504.54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 而针状和层状主要为狭缝型孔结构。3 种样品对刚果红动力学吸附数据符合准二级动力学模型和离子内扩散模型, 热力学吸附数据符合 Langmuir 等温线模型。

关键词: γ -AlOOH; 空心微球; 分等级结构; 刚果红; 吸附

中图分类号: TQ 316.334

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.03.009

Preparation of Different Morphology of γ -AlOOH and Their Adsorption Performance to Congo Red in Water

LEI Chunsheng^{1,2}, ZHU Xiaofeng¹

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Hollow microspheres, needle-like and lamellar γ -AlOOH were synthesized by hydrothermal method, respectively, using aluminium nitrate as precursors and urea sodium sulfate and CTAB as precipitating agent. The structure, morphology and textural properties of the γ -AlOOH samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and N_2 adsorption-desorption techniques. It was found that all samples were orthorhombic γ -AlOOH; γ -AlOOH hollow microspheres had unique hierarchically porous structure and high specific surface areas ($82.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); It exhibited excellent sorption capacity ($504.54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) for Congo red; Needle-like and lamellar γ -AlOOH were mainly of slit-shape porous structure. The pseudo-second order and intra-particle diffusion model could describe the adsorption kinetics. The Langmuir model showed the better correlation of the experimental data.

Key words: γ -AlOOH; hollow microsphere; hierarchical structure; Congo red; adsorption

近年来, 纳米空心微球、纳米纤维、纳米片层等分等级结构材料逐渐引起研究者的广泛关注。分等级

结构不仅具有纳米结构单元特性, 还具有优异的整体协同性质^[1-2]。因此, 研究分等级结构材料物理化

收稿日期: 2015-06-09。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51208068)。

作者简介: 雷春生(1978—), 男, 湖南衡阳人, 博士生, 副教授, 主要从事纳米吸附材料研究。

学性质对工业应用以及基础学科建设具有重大意义。分级结构的 γ -AlOOH 因独特的化学性质和孔结构,在吸附剂、催化剂载体、复合材料等领域具有广阔的应用前景和潜在的应用价值^[3-4]。一些研究者通过不同方法制备出纳米花状、空心微球状、纳米纤维状、哈密瓜状等不同形态结构的 γ -AlOOH^[4-7],而 γ -AlOOH 作为吸附剂时,其吸附性能的优劣与样品本身形貌、尺寸及孔结构密切相关。目前,对于不同形貌及孔结构 γ -AlOOH 的吸附性能鲜有文献报道。本文以硝酸铝为铝源、尿素、硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵为沉淀剂,通过改变沉淀剂及沉淀剂的用量水热合成空心微球、针状和层状的 γ -AlOOH,比较各自的微观结构特征,并研究其对刚果红吸附性能的差异。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$),硫酸钠(Na_2SO_4),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),无水乙醇,刚果红(CR),上述试剂均为分析纯,使用时不再进一步提纯,购买于国药集团化学试剂有限公司。

仪器:电子天平(JY 302),磁力搅拌器(COLOR SQUID),鼓风干燥箱(DHG-9153A),恒温摇床(ZQZY-70B),离心机(DT5-4)。

1.2 样品制备

1.2.1 空心-AlOOH 的制备

将 3mmol 的硝酸铝和 6mmol 的尿素溶解在 60mL 的去离子水中,搅拌一段时间后,加入 3mmol 的硫酸钠,继续搅拌直至混合液澄清,将混合液倒入聚四氟乙烯反应釜中,在 180℃ 条件下水热 12h,冷却至室温,离心分离,去离子水与无水乙醇各洗 5 次,放入鼓风干燥箱中,在 80℃ 条件下干燥 24h,制得最终样品,命名为空心-AlOOH。

1.2.2 针状-AlOOH 与层状-AlOOH 的制备

将 10mmol 硝酸铝溶解在 70mL 的去离子水中,然后加入 1mmol 的十六烷基三甲基溴化铵,快速磁搅拌,直至混合液澄清,将混合液倒入聚四氟乙烯反应釜中,在 180℃ 条件下水热 12h,冷却至室温,离心分离,去离子水与无水乙醇各洗 5 次,放入鼓风干燥箱中,在 80℃ 条件下干燥 24h,制得最终样品,命名为针状-AlOOH。层状-AlOOH 的制备步骤与

上述过程一致,仅将十六烷基三甲基溴化铵的用量变为 7mmol。

1.3 样品表征

通过 X 衍射分析仪(XRD, Rigaku, Japan)分析样品的物相组成,仪器型号为 D/MAX-RB, X 射线源为 Cu K α ($\lambda=0.154\ 056\text{nm}$),扫描速率为 $0.05^\circ/\text{s}$,加速电压为 40kV,外加电流为 80mA。通过 JSM-6510 钨灯丝扫描电子显微镜(SEM, JEOL, Japan)观察样品形貌。样品比表面积(BET)测试使用的仪器为美国 Micromeritics 公司的粉体氮吸附仪,仪器型号为 TriStar II 3020,测试选用的相对压力范围为 0.05~0.30。孔径分布采用 Barret-Joyner-Halende 方法,即(BJH 法),通过脱附等温线来确定。样品粉末在进行氮气吸附测试前需在 150℃ 真空环境下脱气。依据在相对压力为 0.994 条件下氮气容量,计算样品的平均孔体积以及孔径大小。使用紫外-可见分光光度计(UV-mini1240, Shimadzu, Japan)测试有机偶氮染料 CR 的浓度。

1.4 吸附动力学与热力学实验

吸附动力学实验具体实验步骤如下:将 10 mg 制备的吸附剂样品加入到 250mL 的锥形瓶中,然后加入 50mL 浓度为 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CR 溶液。保鲜膜密封后,将锥形瓶置于恒温摇床中($r=150\text{r}/\text{min}$, $t=25^\circ\text{C}$),在预先设定好的时间间隔取 5mL 溶液,离心取上清液测试 CR 质量浓度,之后将溶液放回。不同时间吸附量 $q_t(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 通过公式(1)计算。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

式中: C_0 为 CR 溶液初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为不同时间间隔质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; W 为吸附剂用量, g。

吸附热力学实验具体实验步骤如下:将 10mg 制备的吸附剂样品加入到 250mL 的锥形瓶中,然后加入 50mL 不同质量浓度的 CR 溶液($40 \sim 300\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。保鲜膜密封后,将锥形瓶置于恒温摇床中($r=150\text{r}/\text{min}$, $t=25^\circ\text{C}$),震荡 24h 后取 5mL 溶液,离心取上清液测试 CR 质量浓度,计算样品平衡吸附量。CR 溶液的 pH 保持在 6~7。样品对 CR 平衡吸附量 $q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 通过公式(2)计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

式中 C_e 为平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

X 射线衍射(XRD)用来分析样品的物质组成以及相结构。图 1 为 3 种样品的 X 衍射谱图。由图可知,所有样品在 2θ 值为 13.9° 、 27.7° 、 37.8° 、 45.2° 、 48.7° 、 51.2° 、 54.7° 、 60.1° 、 63.6° 、 64.5° 和 71.6° 处出现较强的衍射峰,衍射峰较好的吻合勃姆石 JCPDS 21-1307 图谱,对应 γ -AlOOH 晶面分别为(020)、(120)、(031)、(131)、(051)、(220)、(151)、(080)、(231)、(002) 和 (171),其晶格参数 $a = 3.69\text{nm}$, $b = 12.24\text{nm}$, $c = 2.86\text{nm}$ 。针状和层状 γ -AlOOH 样品的谱图中存在一些杂峰,可能为样品表面残留的表面活性剂。针状和层状 γ -AlOOH 样品制备过程中加入一定量表面活性剂调节形貌和作为碱源,离心清洗样品过程中并不能保证水热反应残留的表面活性剂被完全洗净。在水热过程中表面活性剂分解,产生不同小分子的无机物,不存在对应的标准 PDF 图谱卡片。因此,采用 XRD 分析并不能判别杂质的成分,但谱图主体的特征峰均为 γ -AlOOH 的衍射峰。因此,由上述分析可知,3 种样品均为正交晶 γ -AlOOH。

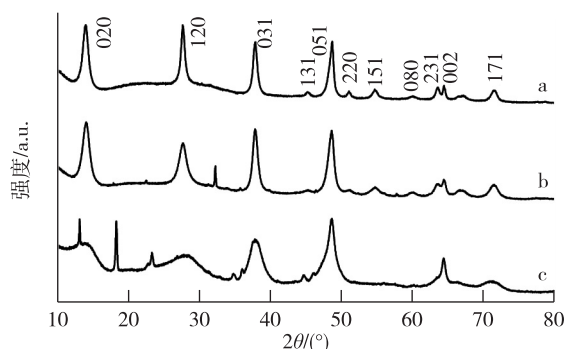


图 1 空心-AlOOH (a)、针状-AlOOH (b) 和层状-AlOOH(c) 样品的 X 衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of the Hollow-AlOOH(a), Acicular-AlOOH(b) and Layer-AlOOH(c) samples

2.2 形貌及孔结构分析

通过扫描电子显微镜观察样品形貌及孔结构特征,结果如图 2 所示。由图 2 可知,3 种样品具有明显的形貌,空心-AlOOH 样品形态为空心微球,微球大小在 $3\ \mu\text{m}$ 左右,空心直径约为 $1.5\ \mu\text{m}$,微球表面为致密的小薄片。针状-AlOOH 样品形态为针状的纤维棒直径约为 $0.2\ \mu\text{m}$,杂乱无章的堆积在一起。层状-AlOOH 样品的外形类似为哈密

瓜状,椭圆球长轴约为 $1\ \mu\text{m}$,表层为几层薄片厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$ 。由上述分析可知,3 种 γ -AlOOH 样品具有 3 种不同的形貌特征,分别为空心微球,针状纤维和哈密瓜状球,空心-AlOOH 样品表层存在致密的薄片,易形成分等级的孔结构,而针状和层状 AlOOH 样品为杂乱纤维堆积和少量的薄片,易形成狭缝型的孔结构。

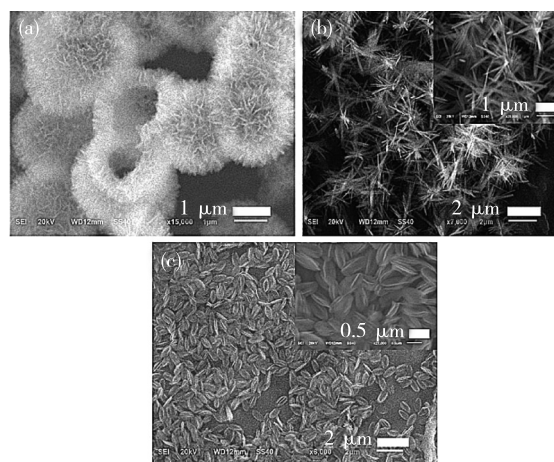


图 2 空心-AlOOH (a)、针状-AlOOH (b) 和层状-AlOOH(c) 样品的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of the hollow-AlOOH(a), acicular-AlOOH(b) and layer-AlOOH(c) samples

2.3 比表面积及孔结构分析

通过对样品做 N_2 吸附-脱附测试,得到样品 N_2 吸附-脱附等温线以及对应的孔径分布曲线,结果如图 3 和图 4 所示。由图 3 可知,按照 IUPAC 分类方法^[8-9],空心-AlOOH 样品等温线中存在 I 型和 IV 型,在相对低压条件下($p \cdot p_0^{-1} < 0.2$),对 N_2 的吸附量较少,表明样品中存在 I 型微孔,而相对压力在 $0.4 \sim 1$ 时,曲线中可以看出存在 H2 和 H3 型滞后环,表明存在介孔($2 \sim 50\text{nm}$)和大孔($50 \sim 100\text{nm}$),主要是由于薄片之间堆积团聚而形成介孔和大孔结构,这与孔径分布曲线展示相一致(图 4)。针状和层状 AlOOH 样品的 N_2 吸附-脱附曲线可归类为 V 型曲线,滞后环为 H3 型滞后环,表明样品中有狭缝型的孔存在,主要是由于针状纤维之间的堆积和哈密瓜状外形表面片层所造成的。这与样品的形貌结构特征相符。表 1 列出了所有样品比表面积,孔体积和平均孔径参数。从表 1 可以看出,样品空心-AlOOH 的比表面积,孔体积和平均孔径均最大,其中比表面积达到 $82.5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,与针状和层状 AlOOH 相比,空心-AlOOH 因为具有空心结构,所以孔体积与孔径较大。针状-AlOOH 样品比表面积略大于层状-AlOOH。通常比

表面积参数是判断吸附剂吸附性能优劣的重要指标,比表面积大的吸附性能优于比表面积小的吸附材料。因此,根据表 1 中样品的物理参数可推测 3 种样品的吸附性优劣,吸附量大小依次为空心-AlOOH、针状-AlOOH、层状-AlOOH。

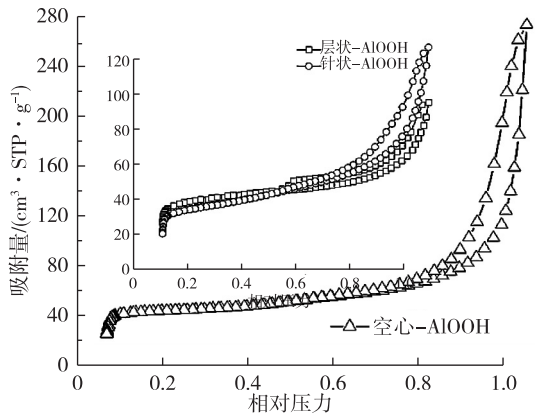


图 3 空心-AlOOH、针状-AlOOH 和层状-AlOOH 样品的氮气吸附-脱附等温线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the hollow-AlOOH, acicular-AlOOH and layer-AlOOH samples

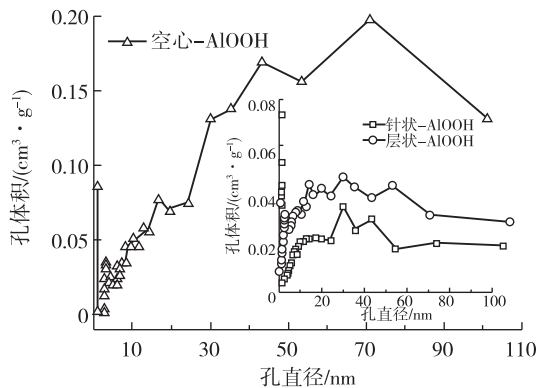


图 4 空心-AlOOH、针状-AlOOH 和层状-AlOOH 样品的孔径分布曲线

Fig.4 The corresponding pore size distribution cures of the hollow-AlOOH, acicular-AlOOH and layer-AlOOH samples

表 1 样品比表面积及孔结构特征

Table 1 The specific surface areas and pore structure characteristics of the as-prepared samples

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
空心-AlOOH	82.50	0.360	16.30
针状-AlOOH	56.10	0.073	5.22
层状-AlOOH	53.08	0.139	10.50

2.4 吸附动力学研究

吸附动力学研究可预测污染物在吸附过程中的转移速率,吸附平衡时间以及为吸附机理的推测提供必要的数 据。图 5 和 6 分别为 3 种不同形貌的 γ -AlOOH 样品吸附 CR 染料的动力学曲线及对应的准二级拟合曲线。从图 5 可以看出,所有样品在前 5min 表现出极快的吸附速率,在 250min 左右可达到吸附平衡。在实验条件相同的情况下,3 种形貌 AlOOH 的吸附过程有差异,且最终平衡吸附量有区别。空心-AlOOH 样品在吸附 5min 后吸附量已接近 $450\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而针状-AlOOH 和层状-AlOOH 样品的吸附量为 $320\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。最终吸附平衡时,比较 3 种样品对 CR 的吸附量依次为空心-AlOOH、针状-AlOOH 及层状-AlOOH。在比表面积及孔结构分析中曾推测过,比表面积大,吸附量大,吸附动力学数据较好的吻合了这一推测,直接证明了 γ -AlOOH 在与 CR 吸附过程中,比表面积起着巨大的作用。表 2 列出了样品准一级动力与准二级动力学模型的拟合参数^[10]。从表中的数据可知,准二级动力学模型拟合曲线的相关系数(R^2)均达到 0.999,图 6 也直观的展示了准二级动力学曲线对实验数据拟合具有较好的相关性。而准一级动力模型拟合曲线的相关系数(R^2)最大仅为 0.838;比较动力学模型计算出的平衡吸附量与实验实测值,可知利用准一级动力学模型计算出的数值与实测值之间差距很大,而利用准二级动力学模型计算出的数值与实测值之间比较接近。上述分析说明了准二级动力学模型可以较好描述 CR 与 γ -AlOOH 的吸附过程。

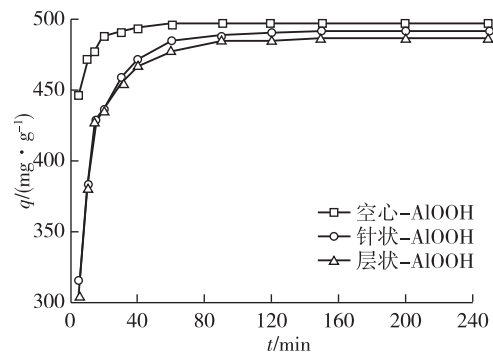


图 5 空心-AlOOH、针状-AlOOH 和层状-AlOOH 样品的吸附动力学曲线

Fig.5 Variation in adsorption capacity with adsorption time for CR on the hollow-AlOOH, acicular-AlOOH and layer-AlOOH samples

为了探究污染物在吸附剂粉末内部扩散情况,

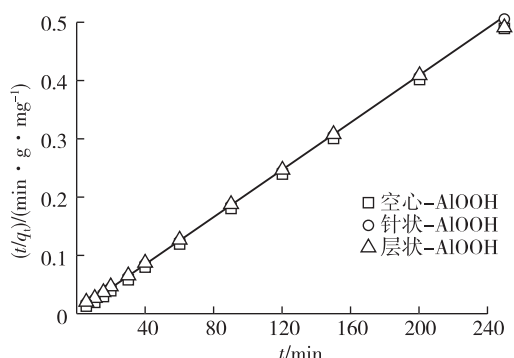


图 6 空心-AlOOH、针状-AlOOH 和层状-AlOOH 样品的准二级动力学拟合曲线

Fig.6 Pseudo-second order kinetics for CR on the hollow-AlOOH, acicular-AlOOH and layer-AlOOH samples

通过 Weber-Morris 扩散动力学模型对实验数据进

行拟合^[11]。对于吸附剂来说,吸附量相对于时间 $t^{1/2}$ 分布比相对于接触时间 t 分布更加有规律。图 7 为吸附 CR 的 γ -AlOOH 样品内部粒子扩散模型的线性拟合曲线。由图可知,吸附过程被分为 3 个阶段,第 1 阶段由于 CR 初始浓度较高,溶液中发生瞬时吸附,也称为外部吸附,此时吸附速率最快;第 2 阶段吸附速率明显下降,这一阶段被称之为缓慢吸附阶段,由于溶液中 CR 浓度降低限制了吸附速率;最后一个阶段为最终平衡阶段,此阶段溶液中 CR 浓度最低,所以内部扩散速率最小。比较 3 种不同形貌 γ -AlOOH 样品的粒子扩散动力学模型,均分为 3 个阶段,其中针状-AlOOH 与层状-AlOOH 样品的曲线走势比较接近,主要是由于这两种样品比表面积,孔结构比较接近。总之,随着溶液中 CR 浓度的降低,3 种样品的吸附速率均表现出 $K_{d1} > K_{d2} > K_{d3}$ 的现象。

表 2 样品准一级动力学模型与准二级动力学模型参数

Table 2 Pseudo-first order and pseudo-second order adsorption kinetics constants of samples

样品	$q_{e,exp}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_{e,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	$q_{e,cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2 \times 10^{-4}/(\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
空心-AlOOH	497.13	380.46	0.418	0.838	495.62	7.72	0.999
针状-AlOOH	492.10	470.51	0.226	0.519	493.78	26.49	0.999
层状-AlOOH	486.73	380.13	0.144	0.803	485.16	7.81	0.999

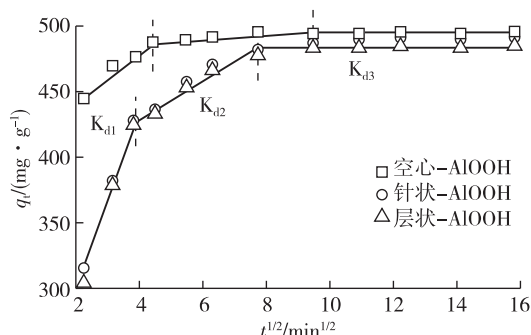


图 7 空心-AlOOH、针状-AlOOH 和层状-AlOOH 样品的吸附刚果红内部粒子扩散模型

Fig.7 Intra-particle diffusion kinetics for adsorption of CR on the hollow-AlOOH, acicular-AlOOH and layer-AlOOH samples

2.5 吸附热力学分析

为比较 3 种样品平衡吸附量,摇床温度控制在 25℃左右,对样品进行吸附热力学研究。图 8 和 9

分别为吸附热力学曲线和 Langmuir 等温线模型拟合曲线^[12-13]。由图可知,3 种样品的热力学曲线走势基本接近,其中空心-AlOOH 的平衡吸附量略高于针状和层状-AlOOH,Langmuir 拟合曲线直观的展示了对热力学数据具有较好的相关性。表 3 列出了 Langmuir 和 Freundlich 热力学模型参数。比较二者的相关性系数(R^2),Langmuir 等温线模型相关性系数均为 0.998 左右,而 Freundlich 等温线模型相关性系数不超过 0.938,通过 Langmuir 等温线模型计算得到的最大吸附量比较接近实测值,其中计算得到空心-AlOOH 样品对 CR 吸附量达到 $504.54 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而针状和层状-AlOOH 对 CR 最大吸附量略低于空心状的分别为 $498.89 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $489.15 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,较好的吻合了在比表面积及孔结构分析中的推测,3 种样品 K_L 均在 0~1 之间。上述分析表明:Langmuir 等温线模型符合样品的热力学实验数据, γ -AlOOH 与 CR 之间属于单分子层吸附,二者之间不存在化学反应。

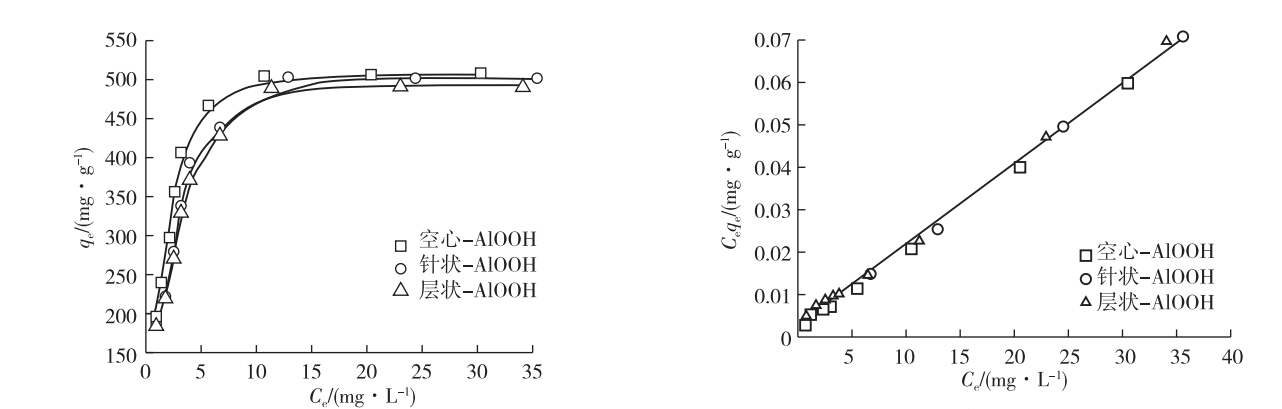


图 8 空心-AlOOH、针状-AlOOH 和层状-AlOOH 样品的吸附刚果红热力学曲线

Fig.8 Adsorption isotherms for adsorption CR on the hollow-AlOOH, acicular-AlOOH and layer-AlOOH samples

图 9 Langmuir 等温线模型拟合曲线

Fig.9 Langmuir isotherms model on the hollow-AlOOH, acicular-AlOOH and layer-AlOOH samples

表 3 样品的吸附等温线参数

Table 3 Adsorption isotherms of as-prepared samples

样品	Langmuir 等温线模型			Freundlich 等温线模型		
	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L \times 10^{-2}/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_L/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	R^2
空心-AlOOH	504.54	0.189	0.999	0.249	0.448	0.923
针状-AlOOH	498.89	0.222	0.999	0.266	0.473	0.931
层状-AlOOH	489.15	0.215	0.998	0.266	0.469	0.938

3 结 论

1)通过简单的水热法制备出 3 种 γ -AlOOH,样品均属于正交晶相,且具有不同的形貌特征和孔结构,空心微球状的 γ -AlOOH 为分等多孔结构,而针状和层状 γ -AlOOH 主要为狭缝型孔结构,空心-AlOOH 样品比表面积最大,达到 $82.5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2)吸附动力学研究表明,准二级动力学模型能够较好的吻合样品对 CR 分子的动力学吸附数据,内部粒子内扩散模型拟合曲线证明了吸附过程吸附速率由内部扩散速率决定。

3) 吸附热力学研究表明, 吸附过程符合 Langmuir 等温线模型,属于单层吸附,其中空心结构的 γ -AlOOH 样品对 CR 的吸附量最大,高达 $504.54\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

[1]HU J S, ZHONG L S, SONG W G, et al. Synthesis of hierarchically structured metal oxides and their application in heavy metal ion removal[J]. Advanced Materials, 2008, 20: 2977-2982.

[2]孟范成,张晓磊,任海深,等. 核桃状 3D 分级结构 γ -

AlOOH 无模板水热合成及对刚果红吸附性能研究[J]. 人工晶体学报,2014,43(5): 1274-1279.

[3]FENG Y L, LU W C, ZHANG L M, et al. One-step synthesis of hierarchical cantaloupe-like AlOOH superstructures via a hydrothermal route[J]. Crystal Growth & Design, 2008, 8: 1426-1429.

[4]YU X X, YU J G, CHENG B. Synthesis of hierarchical flower-like AlOOH and $\text{TiO}_2/\text{AlOOH}$ superstructures and their enhanced photocatalytic properties[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 17527-17535.

[5]TANG Z, LIU Y Q, LI G C, et al. Ionic liquid assisted hydrothermal fabrication of hierarchically organized γ -AlOOH hollow sphere[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47: 3177-3184.

[6]陆光伟,杨琪,邓意达,等. 水热法制备一维纳米 γ -AlOOH 的形态结构[J]. 无机材料学报,2009,24(3): 463-468.

[7]CAI W Q, CHEN S G, YU J G, et al. Template-free solvothermal synthesis of hierarchical boehmite hollow microspheres with strong affinity toward organic pollutants in water[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 138: 167-173.

- [12] MISHRA S, TRIPATHI R D, SRIVASTAVAS, et al. Thiol metabolism play significant role during cadmium detoxification by *Ceratophyllum demersum* L. [J]. *Biore-source Technology*, 2009, 100 (7):2155-2161.
- [13] FASSLER E, PLAZA S, PAIRRAUD A, et al. Expression of selected genes involved in cadmium detoxification in tobacco plants grown on a sulphur amended metal-contaminated field [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2011, 70:158-165.
- [14] 陈建勋, 王晓峰. 植物生理学实验指导 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2006.
- [15] 张以顺, 黄霞, 陈云凤. 植物生理学实验教程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [16] 张蜀秋. 植物生理学实验技术教程 [M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [17] 王娅玲, 李维峰, 苏志龙, 等. 大叶种普洱茶幼苗对镉胁迫的生理响应 [J]. *安徽农业科学*, 2014, 42 (26): 8873-8874, 8877.
- [18] 金璘, 叶亚新, 徐蕊. 复合稀土对 Cd 胁迫下玉米保护酶系统的影响 [J]. *安徽农业科学*, 2009, 37 (17): 7928-7931.
- [19] 刘俊, 廖柏寒, 周航, 等. 镉胁迫对大豆花荚期生理生态的影响 [J]. *生态环境学报*, 2009, 18 (1):176-182.
- [20] 韦江玲. 镉胁迫对苕荳生理生态特征的影响 [J]. *安徽农业科学*, 2011, 39 (20):12125-12128.
- [21] 王聪, 朱月林, 杨立飞, 等. NaCl 胁迫对菜用大豆种子抗坏血酸-谷胱甘肽循环的影响 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2010, 16 (5):1209-1216.
- [22] 张佩, 周琴, 孙小芳, 等. 抗坏血酸对镉胁迫下油菜幼苗生长的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27 (6): 2362-2366.
- [23] 许丙军, 施国新, 徐勤松, 等. 外源抗坏血酸对镉胁迫下黑藻抗氧化系统的保护作用 [J]. *应用生态学报*, 2006, 17 (9):1768-1770.
- [24] 田丹, 赵文, 王媛, 等. 镉胁迫对两种海洋微藻生长和抗氧化系统的影响 [J]. *大连海洋大学学报*, 2010, 25 (5):417-421.
- [25] SETH C S, CHATURVEDI P K, MISRA V. The role of phytochelutins and antioxidants in tolerance to Cd accumulation in *Brassica juncea* L. [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, 71:76-85.
- [26] DI BACCIO D, KOPRIVA S, SEBASTIANI L, et al. Does glutathione metabolism have a role in the defence of poplar against zinc excess [J]. *New Phytologist*, 2005, 167 (1):73-80.
- [27] YU F M, TANG Y T, QIUR L, et al. Antioxidative responses to cadmium stress in the hyperaccumulator *Arabis paniculata* Franch [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30 (2):409-414.

(责任编辑:李艳)

【上接第 47 页】

- [8] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57: 603-619.
- [9] GREEGG S J, SING K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity [M]. London: Academic Press, 1982.
- [10] LIU H H, CAI X Y, WANG Y, et al. Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water [J]. *Water Research*, 2011, 45: 3499-3511.
- [11] CHEN L, BAI B. Equilibrium, kinetic, thermodynamic, and in situ regeneration studies about methylene blue adsorption by the raspberry-like TiO_2 @yeast microspheres [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52: 15568-15577.
- [12] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40: 1361-1403.
- [13] FREUNDLICH H M F. Über die adsorption in losungen [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1906, 57: 385-470.

(责任编辑:李艳)