

功能介孔材料 NTA-MCM-41 对农药恶霉灵的 吸附研究

谭佳, 李冰, 李儒, 鲁奇林*

(渤海大学 化学化工与食品安全学院, 锦州 121013)

摘要: **目的** 合成功能材料 NTA-MCM-41 并研究其对农药恶霉灵的吸附性能。**方法** 采用两步嫁接法先后用 3-氨基三甲氧基硅烷和氨基三乙酸对纯硅源的 MCMC-41 介孔分子筛进行功能化修饰得到新型材料 NTA-MCM-41, 利用正交试验方法找到其对恶霉灵吸附的最优条件。对其等温吸附曲线以及动力学数据进行拟合确定其热力学吸附方式和动力学吸附形式。通过对比实验比较功能化材料与非功能化材料的好处。**结果** 研究表明, 功能化后的材料对恶霉灵的吸附有明显的提高, 恶霉灵的最优吸附条件为初始浓度 5 mg/mL, 吸附温度 70 °C, 吸附时间 9 h。功能化材料吸附恶霉灵的等温吸附曲线符合弗莱特利希(Freundlich)模型, 吸附动力学符合一级反应方程。作为吸附剂的再生能力也非常好。经过五次循环吸附后, 对恶霉灵的去除率仍然达到 50%以上。**结论** 氨基三乙酸的成功嫁接使介孔材料在吸附性方面有很大提高, 在食品安全检测方面有很好的应用前景。

关键词: 氨基三乙酸功能化的分子筛; 吸附; 恶霉灵

Adsorption properties study of hymexazol by functionalized mesoporous material NTA-MCM-41

TAN Jia, LI Bing, LI Ru, LU Qi-Lin*

(Chemical Engineering College, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

ABSTRACT: Objective To study adsorption properties of hymexazol by functionalized mesoporous material NTA-MCM-41. **Methods** MCMC-41 was modified by NTA with two-steps synthesis method based on hydrothermal growth method after the modification by amino. The optimum condition of the experiment about NTA-MCM-41 adsorption of hymexazol was found by the orthogonal method and the models of adsorption approach were established including the thermodynamics and kinetics. The advantage of functional and nonfunctional material was proved by contrast experiments. **Results** The functionalized mesoporous material NTA-MCM-41 was better than MCM-41 in the field of adsorption. The optimum condition was 5 mg/mL, the temperature was 70 °C, and the time of adsorption was 9 h. The adsorption isotherm conformed to the model of Freundlich. The adsorption kinetics fit the first-order equation, and the modified adsorbent had an

基金项目: 辽宁省食品安全重点实验室课题 (LNSAKF 2011018).

Fund: Supported by Key Laboratory Project for Food Safety in Liaoning Province (LNSAKF 2011018).

*通讯作者: 鲁奇林, 教授, 硕士生导师, 主要从事分子筛催化剂研究。E-mail: luqilinn@126.com

*Corresponding author: LU Qi-Lin, Professor, Master's Supervisor, Bohai University, No 19, Keji Road, Songshanxin District, Jinzhou 121013, China. E-mail: luqilinn@126.com

excellent regeneration property. Furthermore, the removal rate of hymexazol can reach 50%. **Conclusion** After NTA modified, the adsorption capacity can be improved obviously. The functionalized mesoporous material NTA-MCM-41 has a promising prospect.

KEY WORDS: NTA-MCM-41; adsorption; hymexazol

1 引言

目前,农药残留对食品安全、生态环保存在很大威胁。介孔分子材料 MCM-41 由于其独有的大比表面积具有优异的吸附性能^[1],在农药残留吸附方面具有很好优势。但是由于其热稳定性和水热稳定性有待提高改善,所以近年来对分子筛改性的研究比较多。氨基三乙酸(NTA)作为一种螯合剂本身就有很好的络合能力,它是同时具有氮和氧两种配位原子的四齿配体^[2]。文献报道用氨基三乙酸作为有机配体时形成的聚合物有着空旷的骨架结构^[3],这个优点显示了它作为良好吸附剂的诱人前景。

恶霉灵作为土壤杀菌剂在农业生产活动中广泛应用,对其吸附性能在现阶段研究较少,本文用 NTA 功能化后的介孔材料对农药恶霉灵进行吸附研究。

2 材料与方法

2.1 主要试剂和仪器

硅酸钠(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯,天津市大茂化学试剂厂);3-氨基三甲氧基硅烷(APTS,分析纯,天津市大茂化学试剂厂);氨基三乙酸(NTA,分析纯,天津市北辰方正试剂厂);甲苯(分析纯,锦西市高桥化学试剂厂);甲醇(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司);碳酸氢钠(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司);盐酸(HCl,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司);浓硫酸(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司);恶霉灵(分析纯,威海韩孚生化药业有限公司);蒸馏水(自制)。

马弗炉(SRJX-8-13,沈阳市电炉厂);电子天平(FA2004,舜宇恒平仪器),集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101Z,郑州天城科工贸有限公司);紫外-可见分光光度计(UV-2550,日本岛津)。

2.2 试验方法

2.2.1 全硅介孔分子筛 MCM-41 的合成

采用传统水热合成法^[4,5],取 25 g 硅酸钠放入小

烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水,用玻璃棒搅拌,加热至完全溶解。滴加硫酸溶液(5 mol/L),将 pH 值调节至 11,用玻璃棒持续搅拌 10 min,直至溶液变为粘稠的透明凝胶状。称取 6.4 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),添加到上述凝胶状物质中作为模板剂,室温下持续搅拌 30 min,直至混合物形成白色凝胶状,转移混合物于反应釜中,130 °C 晶化 72 h,取出后冷却至室温,抽滤,洗涤至中性,烘干。将得到的半成品放入马弗炉中,260 °C 焙烧 2 h,于 600 °C 下焙烧 6 h 除去表面活性剂物质,得到纯硅 MCM-41 介孔分子筛。

2.2.2 功能性介孔材料 NH₂-MCM-41 的合成

使用异相嫁接法^[6-9],将已焙烧过的 MCM-41 放入烘箱内在 105 °C 活化 24 h,除去水分。量取 5 mL APTS,用 45 mL 甲苯溶解,配成 50 mL 的 3-氨基三甲氧基硅烷-甲苯溶液。加入 4 g 活化的 MCM-41 到含有 5 mL APTS 的 50 mL 甲苯溶液中,在 N₂ 保护下 110 °C 水浴锅中回流 24 h。反应完毕后溶液冷却至室温,用离心机进行固液分离。将分离后的固体置于索氏提取器中,用甲苯和甲醇循环洗涤 4 h,然后在真空条件下 110 °C 干燥 8 h,得到白色固体 NH₂-MCM-41。质子化 NH₂-MCM-41 的制备过程如下,取 0.1 g 的 NH₂-MCM-41 放入含有 0.1 mol/L HCL 的 100 mL 溶液中,在常温下酸化 5 h,得到的固体用蒸馏水洗涤 3 次后,在 100 °C 下干燥 24 h,得到的固体记作 NH³⁺-MCM-41。

2.2.3 功能性介孔材料 NTA-MCM-41 的合成

配置 100 mL 1 mol/L 的碳酸氢钠溶液,把制备好的 NH₂-MCM-41 加入到碳酸氢钠溶液中,磁力搅拌 12 h,过滤,用蒸馏水洗涤至表面呈中性,60 °C 下干燥,加入到 100 mL 0.1 mol/L 的 NTA 水溶液中,室温下磁力搅拌 24 h,过滤,蒸馏水洗涤,60 °C 干燥,制得 MCM-41-(CH₂)₃NH₂-NTA。

2.2.4 标准曲线的建立

(1) 标准溶液的配制

准确称取 0.025 g 恶霉灵,用蒸馏水溶解后置于 250 mL 容量瓶中,定容,配置成 0.1 mg/mL 的标准溶

液 A 备用。

(2) 最大波长的确定

量取 1 mL 的标准溶液 A 于 100 mL 的比色管中, 用蒸馏水定容至刻度, 作为对照品待用。在石英比色皿中加入蒸馏水, 放入紫外分光光度计中, 开电源和氙灯预热 20 min, 测定蒸馏水的吸收值。把对照品放入另一石英比色皿中, 在 200~400 nm 范围内测定其最大吸收波长, 得到最大吸收波长为 210 nm。

(3) 标准曲线的绘制

分别准确量取 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL 的标准溶液于 100 mL 的比容量瓶中, 分别定容至 100 mL。放置 15 min, 作标准工作溶液。

把配置好的 7 种工作溶液分别加入石英比色皿中, 在 210 nm 处测定其吸光度。以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

2.2.5 正交法选择 NTA-MCM-41 对恶霉灵的最优吸附条件

NTA-MCM-41 作为一种吸附材料, 根据公式 1 可以看出, 影响吸附量的三个因素分别是温度、浓度和时间。现有文献对这方面的报道较少, 所以在进行正交试验时, 每个因素选定 3 个水平。

$$Q_t = (C_t - C_0)V/m \quad (1)$$

其中 Q_t 为 t 时刻载体 NTA-MCM-41 对恶霉灵的吸附量, mg/g; C_0 为恶霉灵的初始浓度, mg/mL; C_t 为 t 时刻剩余恶霉灵的浓度, mg/mL; V 为溶液体积, mL; m 为载体 MCM-41 的质量单位, g。

如上所述, 在研究 NTA-MCM-41 对恶霉灵的最优吸附条件时, 我们选定温度、浓度和时间为本正交试验的因素, 分别标记为 A、B、C。根据已有文献, 我们选取每个因素中较为理想区域中的 3 个水平。其中温度的 3 个水平为 60、70、80 °C, 浓度的 3 个水平为 4、5、6 mg/mL, 时间的 3 个水平分别为: 7、8、9 h。正交试验的因素水平表如下:

正交试验设计就是利用正交表来安排与分析多种因素试验的一种设计方法。选择合适正交表是比较关键的问题^[10]。我们在本实验中有 3 个 3 水平因素, 综合考虑, 选用 $L_9(3^4)$ 型进行正交表设计。

2.2.6 NTA-MCM-41 对恶霉灵的吸附研究

(1) 等温吸附实验

准确称量 7 份 1.00 g 的恶霉灵分别放置在 7 个锥

表 1 正交试验因素水平表
Table 1 factor level of orthogonal test

水平	试验因素		
	A 温度 (°C)	B 浓度 (mg/mL)	C 时间 (h)
1	60	4	7
2	70	5	8
3	80	6	9

形瓶中。配置浓度分别为 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00 mg/mL 的恶霉灵蒸馏水溶液各 50 mL, 分别倒入 7 个锥形瓶中, 摇匀。调节恒温水浴振荡器的温度为 70 °C, 把锥形瓶放在振荡器中振荡 9 h。分别移取 7 mL 于离心管中, 以 3000 r/min 的转速离心 30 min 后, 用移液枪吸取 100 μL 于石英比色皿中测定吸附量。测定其吸光度并计算平衡吸附量^[11,12]。

(2) 动力学实验

准确称量 0.5 g 恶霉灵, 用蒸馏水溶解并定容到 100 mL, 即浓度为 5 mg/mL。量取 50 mL 置于锥形瓶中, 加入 1 g 的功能化介孔材料 NTA-MCM-41, 在 70 °C 的水浴恒温条件下震荡。在 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 h 的时候, 用移液管量取 10 mL 于离心试管中, 以 3000 r/min 离心 30 min, 用 0.45 μm 的膜配合注射器取其上清液于石英比色皿中在 210 nm 处测量紫外吸光度。对应吸附曲线, 求出浓度。

(3) 吸附剂的循环吸附试验

在 70 °C 的水浴条件下, 称取 1 g 的 NTA-MCM-41, 浸入体积为 50 mL 的 5 mg/mL 的恶霉灵溶液中, 搅拌 8 h。用 0.45 μm 的滤膜过滤溶液, 收集到的固体 NTA-MCM-41 产品在乙醚存在的条件下放置 1 天。用碳酸氢钠溶液浸泡一段时间, 再用蒸馏水洗涤至中性。100 °C 的条件下干燥 5 h, 重生的 NTA-MCM-41 继续用来在同等条件下进行吸附。此次吸附完成, 用紫外-可见分光光度计测量吸光度。然后用差量法求出再生的 NTA-MCM-41 对恶霉灵的吸附量。

2.2.7 MCM-41 的对照吸附实验

纯 MCM-41 的等温吸附曲线、动力学测试、吸附剂的循环吸附试验, 操作条件和 NTA-MCM-41 的完全一样。

3 结果与讨论

3.1 恶霉灵的标准曲线

如图 1 所示, 标准曲线方程为 $Y=0.0831X+0.0219$, $r=0.9994$ 。在浓度低于 $30 \mu\text{g/mL}$ 时, 线性良好。

3.2 恶霉灵最佳吸附条件

对恶霉灵的最佳吸附条件如表 2 所示:

通过计算和比较表明, 功能化材料 NTA-MCM-41 对恶霉灵的吸附性能良好。最佳吸附条件为初始浓度 5 mg/mL , 吸附温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 吸附时间 9 h 。在综合最优情况下, 吸附量能够达到 292.83 mg/g 。

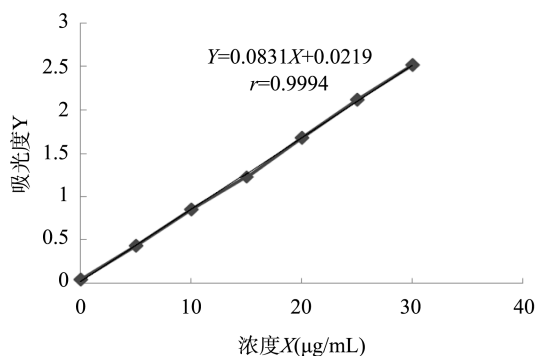


图 1 恶霉灵的标准曲线
Fig. 1 Standard curve of hymexazol

表 2 正交试验设计与结果
Table 2 The designed results of orthogonal test

试验号	因素			吸附量 (mg/g)
	A	B	C	
1	60	4	7	134.09
2	60	5	8	168.64
3	60	6	9	189.77
4	70	4	8	218.18
5	70	5	9	292.83
6	70	6	7	259.09
7	80	4	9	140.91
8	80	5	7	240.53
9	80	6	8	257.55

3.3 功能化前后两种材料的等温吸附曲线

两种材料的等温吸附曲线如图 2、3 所示, 结果表明, 介孔分子筛 MCM-41、NTA-MCM-41 对恶霉灵的吸附量随着恶霉灵的初始浓度的增大在一定的范围内增大, 到达一定吸附量后, 随着恶霉灵初始浓度的增加吸附量随之减少。数据表明, 在恶霉灵初始浓度为 5 mg/mL 时, NTA-MCM-41 对恶霉灵的吸附量达到最大值 292.83 mg/g , MCM-41 对恶霉灵的吸附量达到最大值 273.08 mg/g 。

NTA-MCM-41 对恶霉灵的吸附等温线的相关数据如表 3 所示, 根据下列数据, 采用朗格缪尔 (Langmuir) 和弗莱特利希 (Freundlich) 两种等温式对吸附热力学数据进行拟合^[13,14]。

拟合结果如图 4、5 所示

根据 Langmuir 等温式, 公式(2)结合数据求得 $b=0.34$, $Q_m=125 \text{ mg/g}$, $r=0.9869$ 。根据 Freundlich 等温式, 公式(3)结合数据求得 $n=0.45$, $K=57$, $r=0.995$ 。恶霉灵的等温吸附曲线和弗莱特利希模型拟合的相

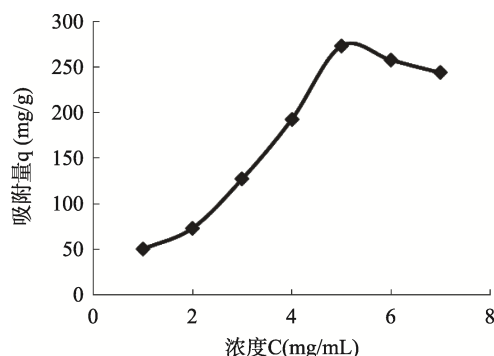


图 2 MCM-41 对恶霉灵的等温吸附曲线
Fig. 2 Adsorption isotherms of MCM-41 for hymexazol

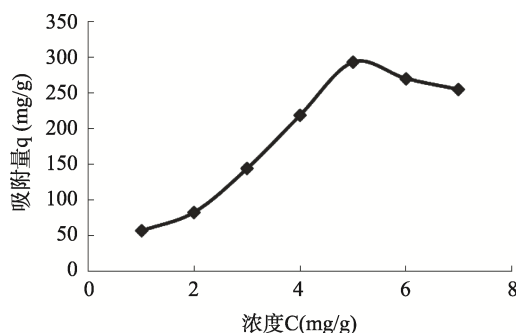


图 3 NTA-MCM-41 对恶霉灵的等温吸附曲线
Fig. 3 Adsorption isotherms of NTA-MCM-41 for hymexazol

表 3 NTA-MCM-41 对恶霉灵的吸附等温线的相关数据
Table 3 The data about adsorption isotherms of NTA-MCM-41 for hymexazol

C_0 (mg/g)	C_e (mg/mL)	Q_e (mg/g)	C_e/Q_e	$\ln C_e$	$\ln Q_e$
1	0.4319	56.81	0.0076025	-0.839561199	4.039712367
2	1.1705	82.92	0.0141109	0.1574310079	4.418238017
3	1.5577	144.23	0.0108001	0.4432103744	4.971409248
4	1.8148	218.52	0.0083050	0.5959752688	5.386877544
5	2.0717	292.83	0.0070748	0.7283695263	5.679592236

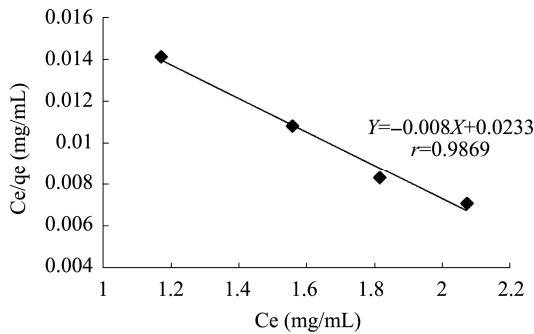


图 4 Langmuir 型线性拟合
Fig. 4 Linear fit of Langmuir

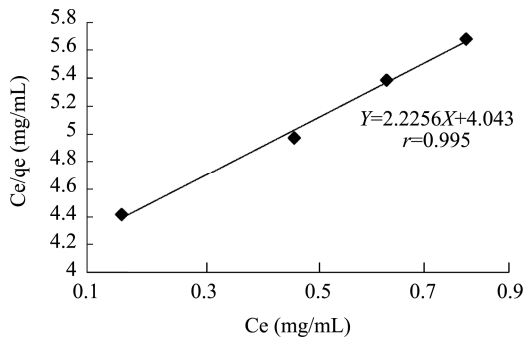


图 5 Freundlich 型线性拟合
Fig. 5 Linear fit of Freundlich

关系数达到 0.99 以上, 得出结论恶霉灵吸附符合弗莱特利希吸附。

$$(C_e/Q_e) = 1/(b * Q_m) + C_e/Q_m \quad (2)$$

$$\ln Q_e = \ln K + (\ln C_e)/n \quad (3)$$

3.4 动力学测试实验

在温度为 50、60、70、80 °C 条件下, 分别研究介孔分子筛 MCM-41 和活化材料 NTA-MCM-41 对相同初始浓度的恶霉灵溶液的吸附过程。图 6~9 为各温度下, 吸附量随时间变化曲线图。

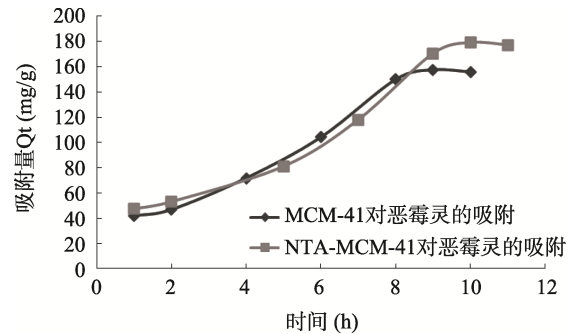


图 6 50 °C 时两种吸附材料对恶霉灵的吸附随时间变化情况

Fig. 6 The change of adsorption with time for 2 kinds of materials at 50 °C

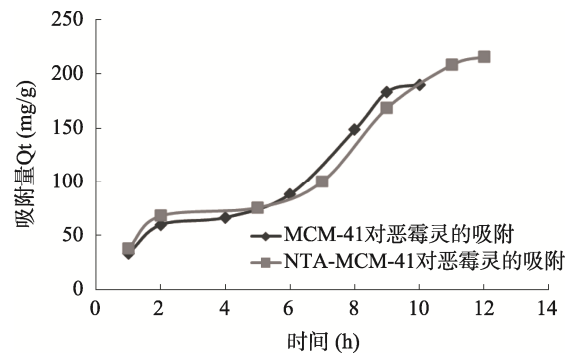


图 7 60 °C 时两种吸附材料对恶霉灵的吸附随时间变化情况

Fig. 7 The change of adsorption with time for 2 kinds of materials at 60 °C

进一步研究功能化材料 NTA-MCM-41 对恶霉灵的吸附, 我们分别使用准一级速率模型公式(4), 和准二级速率模型公式(5)对 3 数据进行拟合^[13,14], 具体见图 10、11。

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg(Q_e) - k_1 t / 2.303 \quad (4)$$

$$t/Q_t = (k_2 Q_e^2)^{-1} + t/Q_e \quad (5)$$

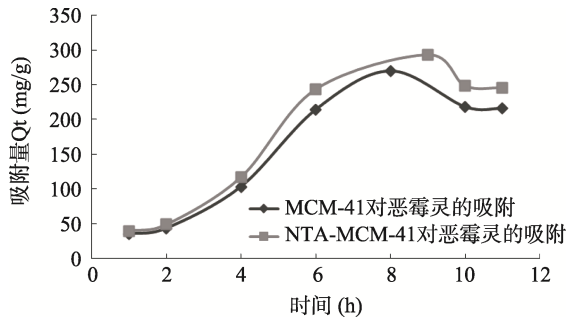


图 8 70 °C 时两种吸附材料对恶霉灵的吸附随时间变化情况

Fig. 8 The change of adsorption with time for 2 kinds of materials at 70 °C

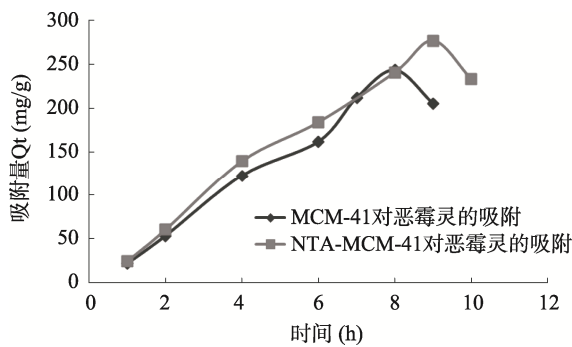


图 9 80 °C 时两种吸附材料对恶霉灵的吸附随时间变化情况

Fig. 9 The change of adsorption with time for 2 kinds of materials at 80 °C

如表 4 所示, 拟合准一级动力学模型计算求得的 Q_e 值更加接近实验值, 且相关系数大于 0.95。因此我们推断功能化材料 NTA-MCM-41 吸附恶霉灵动力学模型为准一级。

3.5 吸附剂的循环吸附试验

材料 NTA-MCM-41-NH₂ 的 5 次循环吸附的结果如表 5 所示。

吸附剂再生性能的良好与否是衡量吸附剂性能

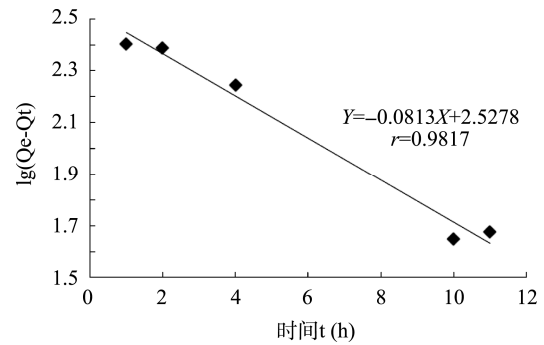


图 10 恶霉灵吸附的一级拟合
Fig. 10 The adsorption simulated by first order reaction

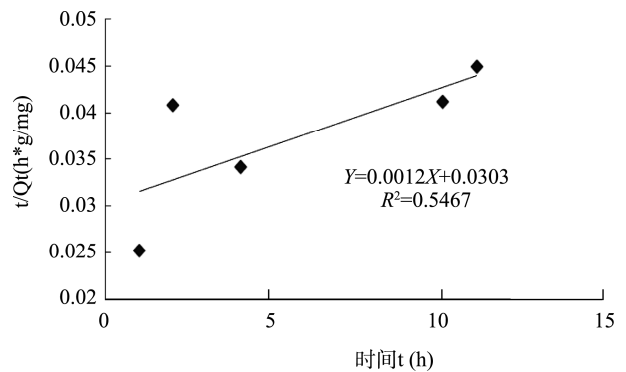


图 11 恶霉灵吸附的二级拟合
Fig. 11 The adsorption simulated by second order reaction

的一个重要指标^[15]。从表 5 可以看出, 功能化介孔材料 NTA-MCM-41-NH₂ 作为吸附剂的再生能力非常好。经过 5 次循环吸附后, 对恶霉灵的去除率仍然达到 50% 以上, 而 MCM-41 再生后对恶霉灵的去除率明显降低, 经过 5 次循环后, 只达到 35.6%。这主要是由于再生后的 MCM-41 比表面积减少、晶格结构被破坏, 导致再生后对恶霉灵的吸附量降低。而改性后的 MCM-41 表面亲水性羟基变为疏水性的硅氧基团, 其憎水性能明显提高, 从而提高其水热稳定性, 再生后, 骨架结构不易被破坏, 吸附性能良好。

表 4 不同温度和浓度下的动力学模型
Table 4 The kinetics models for different chroma and temperature

Q_e (mg/g) 实验值	准一级动力学模型				准二级动力学模型		
	Q_e (mg/g) 计算值	k_1	r	Q_e (mg/g) 计算值	k_2	r	
292.83	337	0.43	0.9817	833	4.79×10^{-5}	0.5467	

表5 NTA-MCM-41-NH₂的循环吸附结果
Table 5 The results of regeneration adsorption experiments of NTA-MCM-41-NH₂

次数	恶霉灵的去除率(%)	
	NTA-MCM-41-NH ₂	MCM-41
1	58.47	54
2	57.31	48.3
3	55.67	43.6
4	55.21	40.1
5	52.98	35.6

4 结论

功能化后的材料在对恶霉灵吸附方面展现了优势, 鉴于恶霉灵在蔬菜种植方面有广泛应用, 功能材料可以用于处理蔬菜上恶霉灵残留问题。另外, 现阶段检测恶霉灵含量时, 富集处理方面有待提高, 功能材料在恶霉灵检测富集方面的应用指日可待。

参考文献

- [1] 孙启元. 介孔 MCM-41 分子筛的制备及其吸附性能的研究[D]. 锦州: 辽宁工业大学, 2014.
Sun QY. Study on the preparation of mesoporous MCM-41 molecular sieve and its adsorption properties [D]. Jinzhou: Liaoning University of Technology, 2014.
- [2] 刘婷. 表面活性剂和螯合剂洗脱多环芳烃/重金属单一及复合污染黄土研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2014.
Liu T. Washing single or combined polycyclic aromatic hydrocarbons/heavy metals contaminated loess by surfactants and Chelating Agents [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014.
- [3] 王君, 王钰, 张向东, 等. 稀土-氨基多羧酸配合物的配位结构及变化规律 I 氨基三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)和反式-1,2-环己二胺四乙酸(CYDTA)系列[J]. 结构化学, 2004, 23(10): 1167-1176.
Wang J, Wang Y, Zhang XD, *et al.* Coordinate structures and change laws of rare earth metal complexes with aminopolycarboxylic acids I, NTA, EDTA and CYDTA series [J]. Chin J Struct Chem, 2004, 23(10): 1420-1431.
- [4] Kresge CT, Leonomicz ME, Roth WJ, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359, 710-712.
- [5] Xu YQ, Cao Y, Xia ZN. Microwave radiation one-pot synthesis of chloropropyl-functionalized mesoporous MCM-41 [J]. Cent South Univ. 2012, 19: 2130-2135.
- [6] 高国华, 周文娟, 何鸣元. 磺酸基功能化 MCM-41 有机-无机杂化材料的合成与表征[J]. 催化学报, 2005, 26(5): 357-359.
Gao GH, Zhou WJ, He MY. Synthesis and characterization of MCM-41-SO₃H organic-inorganic hybrids [J]. Chin J Catal, 2005, 26(5): 357-359.
- [7] 柯昌美, 汪厚植, 赵惠忠, 等. 聚合物基有机-无机杂化材料的制备研究[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2005, 28(03): 231-234.
Ke CM, Wang HZ, Zhao HZ, *et al.* Preparation of polymeric organic-inorganic hybrid materials [J]. J Wuhan Univ Sci (Nat Sci Ed), 2005, 28 (03): 231-234.
- [8] 曹渊, 王晓, 白英豪, 等. 氨基修饰 MCM-41 的制备及载药释药性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(5): 833-836.
Cao Y, Wang X, Bai YH, *et al.* Study the performance of drug loading and release on aminopropyl modified MCM-41-(CH₂)₃NH₂ [J]. J Funct Mater, 2010, 41(5): 833-836.
- [9] 何京馨. 常压下 MCM-41 分子筛的合成及其催化性能研究[J]. 科技风, 2014, (4): 56.
He JX. Synthesis of MCM-41 mesoporous molecular sieve and its catalytic activity at constant pressure [J]. Technol Wind, 2014, (4): 56.
- [10] 张玉军, 莫志江. 文献中正交试验的常见问题分析和解决方法[J]. 中国现代应用药学, 2013, 30(6): 696-700.
Zhang YJ, Mo ZJ. Common mistakes made in some literatures when performing orthogonal experiments and solutions [J]. Chin J Mod Appl Pharm, 2013, 30(6): 696-700.

- [11] 陈圆圆, 杨骏, 王雪雷, 等. 功能化介孔硅分子筛吸附剂除磷性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(4): 508–513.
Chen YY, Yang J, Wang XL, *et al.* Removal of phosphate from water by functionalized mesoporous silica adsorbent [J]. Chem Res Appl, 2014, 26(4): 508–513.
- [12] 黄成群, 徐彦芹, 曹渊, 等. EDTA 修饰 MCM-41 的合成及其对水中 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. 材料导报, 2011, 25(2): 119–122.
Huang CQ, Xu YQ, Cao Y, *et al.* Synthesis of modified MCM41 with EDTA and adsorption of Cu^{2+} from an aqueous solution [J]. Mater Rev, 2011, 25(2): 119–122.
- [13] 柏珊珊. 介孔分子筛的表面修饰及其对重金属离子的吸附性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
Bai SS. Study on the modification of mesoporous molecular sieve and thire adsorption properties of heavy metals [D]. Harbin: Harbin Institute of technology, 2011.
- [14] 秦庆东, 马军, 傅大放. 甲基化 MCM-41 吸附水中硝基苯类化合物的研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(11): 2387–2393.
Qin QD, Ma J, Fu DF. Uptack of nitroaromatic compounds from aqueous solution by methylated MCM-41 [J]. Acta Sci Circum, 2011, 31(11): 2387–2393.
- [15] 褚超. 功能化介孔材料 $\text{CH}_3\text{-MCM-41-NH}_2$ 的合成及其在五氯硝基苯固相微萃取中的应用研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2013.
Chu C. Synthesis of functional mesoporous material $\text{CH}_3\text{-MCM-41-NH}_2$ and its application study in solid phase microextraction of quintozene(PCNB) [D]. Jinzhou: Bohai University, 2013.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



谭 佳, 读研究生, 主要研究方向为分子筛催化剂方向。
E-mail: tj505929577@163.com



鲁奇林, 教授, 主要研究方向为分子筛催化剂方向。
E-mail: luqilinn@126.com