

# 氨化酵母吸附剂处理盐酸四环素废水研究

高琦<sup>1</sup>, 白波<sup>1</sup>, 王洪伦<sup>2</sup>, 索有瑞<sup>2</sup>

(1. 长安大学环境科学与工程学院, 陕西西安 710054;  
2. 中科院西北高原生物研究所藏药研究重点实验室, 青海西宁 810001)

[摘要] 120 ℃下将废弃酵母与尿素混合, 半干法制备了氨化酵母吸附剂, SEM 分析表明氨化酵母产品呈椭球状, 分散性好, 粒径约为 3 μm。FT-IR 表明在 3 300 cm<sup>-1</sup> 左右出现氨基峰。以盐酸四环素模拟废水为处理对象, 考察了各因素对吸附过程的影响, 研究了吸附动力学和吸附等温模型。实验表明最佳吸附 pH 为 7; 3.0 h 后吸附量达到平衡; 吸附过程遵循准二级动力学方程, 受颗粒内扩散控制。饱和吸附后的氨化酵母吸附剂在强酸条件下可实现再生。

[关键词] 尿素; 酵母; 盐酸四环素; 吸附; 再生

[中图分类号] X703.3 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2016)11-0039-05

## Research on ammoniated yeast adsorbent for the treatment of wastewater containing tetracycline hydrochloride

Gao Qi<sup>1</sup>, Bai Bo<sup>1</sup>, Wang Honglun<sup>2</sup>, Suo Yourui<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. Key Laboratory of Tibetan Medicine Research, Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

**Abstract:** Ammoniated yeast adsorbent has been prepared by semi-dry process, mixing waste yeast with urea at 120 ℃. SEM analysis show that ammoniated yeast is distributed uniformly, and they are in ellipsoidal shape with particle size of about 3 μm, and FT-IR shows that the amino peak appears at around 3 300 cm<sup>-1</sup>. Taking simulated tetracycline hydrochloride as research target, the influences of the factors on adsorption process are investigated, and adsorption kinetics and adsorption isothermal model are studied. The experiments show that the optimal pH of adsorption is about 7. The adsorption capacity reaches equilibrium after 3.0 h. The adsorption process follows the pseudo-second-order kinetics equation, being controlled by intraparticle distribution. The ammoniated yeast adsorbent after saturated adsorption, can be regenerated under strong acidic condition.

**Key words:** urea; yeast; tetracycline hydrochloride; adsorption; regeneration

抗生素是人畜常用药物, 盐酸四环素是抗生素的典型代表。由于新陈代谢的不完全, 部分盐酸四环素会在环境中残留。残留在环境中的少量盐酸四环素为水体生物、动物以及人们生活带来了极大安全风险<sup>[1-3]</sup>。残留在水体中的抗生素会通过食物链不断积累, 最终进入动物或人体内。过量的抗生素摄入则表现出较强的药物毒性, 具有致癌、突变等风险<sup>[4]</sup>。据此, 开发高效处理环境水体中抗生素废水技术是抗生素行业发展的急需。

酵母作为一种优良的吸附剂, 具有价廉、易得、环境友好等特点。长期以来酵母在重金属离子、染料废水的选择性去除方面得到了广泛应用。其显著

优点是表面吸附位点丰富、吸附选择性好、稳定性高、吸附剂再生过程简易等。近年来, 通过表面物化改性, 进一步提高天然酵母的吸附容量和性能是酵母吸附剂利用的重要方向。研究证实, 表面氨化技术可有效提高材料的吸附性能, 其主要原因在于引入的含氮官能团可以很大程度地改善基体表面化学组成, 丰富表面吸附活性位点。已经报道的可改性的基体材料包括碳纤维<sup>[5]</sup>、木质素<sup>[6]</sup>、秸秆等<sup>[7]</sup>。这些材料通过表面氨化处理后, 吸附性能均获得了增强。然而, 氨化酵母技术还未有报道。

据此, 笔者尝试以酵母为基体, 与尿素混合, 经半干法在 120 ℃下制备了氨化酵母吸附剂, 利用

[基金项目] 国家自然科学基金项目(21176031); 陕西省自然科学基金项目(2015JM2071); 中央高校基本科研业务费专项资金(310829162014)

SEM、FT-IR 对氯化酵母形貌、尺寸等进行表征。盐酸四环素废水是传统生物处理技术难以应对的废水之一,实验选择盐酸四环素溶液为吸附处理对象,评价了氯化酵母的吸附去除性能。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

主要试剂:废弃酵母,青岛啤酒厂;尿素,天津市科密欧化学试剂开发中心;乙醇,天津市富宇精细化工有限公司;氢氧化钠,盐酸,西安化学试剂厂。

主要仪器:多功能磁力搅拌器,上海第一仪器分析厂;TE124S 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;101-1AB 恒温干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司;TDL-60B-W 台式高速离心机,湖南星科仪器有限公司;S-4800 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;Spectrum Two 红外光谱分析(FT-IR),珀金埃尔默公司,扫描范围 420~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ;752N 型紫外分光光度计,上海光谱仪器有限公司。

#### 1.2 氯化酵母样品的制备

称取 3.0 g 的干酵母,分别用水和无水乙醇清洗、离心 3 次,随后将处理后的酵母与 9.0 g 尿素充分混合;随后将混合物转移到 50 mL 的不锈钢聚四氟乙烯反应釜中,在一定温度下于烘箱中加热 5 h,当冷却到室温后,将得到的产品分别用蒸馏水和无水乙醇清洗 3 次,然后放入 80  $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中干燥,最终所得的产品为氯化酵母固体粉末。

#### 1.3 盐酸四环素的吸附试验

在室温条件下,通过去除水中的盐酸四环素来评估样品的吸附去除性能。用天平称取一定量的盐酸四环素固体,放入烧杯用适量的蒸馏水溶解,再将烧杯中的溶液注入到 1 L 的容量瓶中,轻微振荡,使溶液充分混合,制得一定质量浓度的盐酸四环素溶液。将 0.1 g 的原始酵母或氯化酵母置于盛有 100 mL 的盐酸四环素溶液的烧杯中,磁力搅拌 30 min 使悬浮液达到吸附平衡,之后每隔 30 min 取少量悬浮液以 3 000 r/min 离心 5 min 取上层清液测吸光度( $\lambda_{\text{max}}=360 \text{ nm}$ ),计算盐酸四环素的最终浓度。分别用式(1)~式(3)计算吸附量和去除率。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

其中: $q_e$ ——平衡吸附量,mg/g;

$q_t$ —— $t$  时刻的吸附量,mg/g;

$\eta$ ——去除率,%;

$C_0, C_e$ ——分别是吸附过程中盐酸四环素的初始、平衡质量浓度,mg/L;

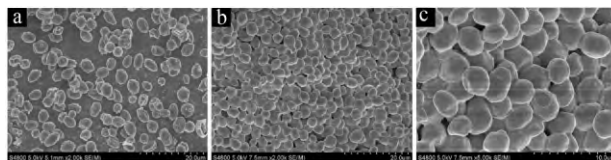
$V$ ——盐酸四环素溶液的体积,L;

$m$ ——氯化酵母的质量,g。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 SEM 分析

原始酵母、100  $^{\circ}\text{C}$  氯化后的酵母的 SEM 分析如图 1 所示。



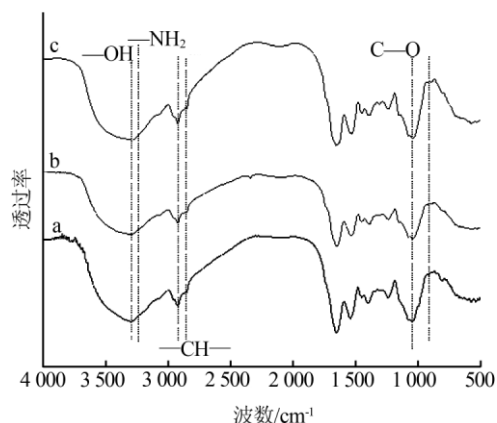
(a)原始酵母 (b)低倍下氯化酵母 (c)高倍下氯化酵母

图 1 SEM 分析

从图 1(a)可以看出,原始酵母是一个椭圆形球体,具有良好的分散性和大小均一的粒径,粒径在 2.5~4.5  $\mu\text{m}$  之间。由图 1(b)可以看出,氯化后的酵母依然维持了椭球形形貌,粒径大小 2.0~3.5  $\mu\text{m}$ ,且分散性较好。其与原始酵母相比粒径减小了大约 10%,这可能是由于高温加热作用使得酵母表面形成了具有松散交叉的链接结构。而在高倍下氯化酵母的扫描电镜图中,可以明显观察到氯化酵母颗粒大小均一、粒径分布窄,其呈分散形态,表面光滑,形貌呈椭球状。

#### 2.2 FT-IR 分析

图 2 为原始酵母、100  $^{\circ}\text{C}$  氯化后的酵母、120  $^{\circ}\text{C}$  氯化后的酵母的相应的 FT-IR 光谱曲线。



a—原始酵母;b—100  $^{\circ}\text{C}$  氯化酵母;c—120  $^{\circ}\text{C}$  氯化酵母。

图 2 FT-IR 光谱

在图 2(a)中,可以看到在 3 303  $\text{cm}^{-1}$  处出现一

个宽而强的吸收峰,是由酵母的—OH 伸缩振动形成的<sup>[8]</sup>。氨基峰的峰值在 3 300~3 500  $\text{cm}^{-1}$  之间,且会和—OH 出现重合的现象。在 2 923  $\text{cm}^{-1}$  和 2 852  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰对应于— $\text{CH}_2$ —的对称和不对称伸缩振动。1 053  $\text{cm}^{-1}$  处所出现的吸收峰归结于 C—O 基团的伸缩振动。在图 2(b)、(c)中,与原始酵母相比较,可以发现 100  $^{\circ}\text{C}$  和 120  $^{\circ}\text{C}$  氯化后的酵母的光谱曲线上的特征吸收峰都出现了轻微的移动,据此可以推测— $\text{NH}_2$  已经成功地通过化学键负载到酵母上<sup>[9]</sup>。

### 2.3 pH 影响

盐酸四环素溶液的 pH 在静态吸附实验中起重要作用,pH 不仅控制着吸附剂的表面特性,而且极大地影响了水溶液中四环素分子的电离程度<sup>[10-11]</sup>。实验中,用 NaOH 和 HCl 调节初始质量浓度为 20  $\text{mg/L}$  的盐酸四环素溶液的 pH 分别为 3、5、7、9、11,分别将 0.1 g 的原始酵母和 100  $^{\circ}\text{C}$  氯化后的酵母加入到相同浓度的盐酸四环素溶液中,振荡吸附。

结果表明,在相同 pH 条件下氯化酵母相比于原始酵母对盐酸四环素的吸附量有显著提升,其主要原因在于氯化后的酵母引入了大量含氮官能团,丰富了其表面吸附活性位点。另外当溶液的 pH 从 3 增加到 7 时,吸附剂的  $q_e$  从 10.1  $\text{mg/g}$  增加到 27.5  $\text{mg/g}$ ;当 pH 大于 7 时, $q_e$  在 pH=9 时下降到 22.8  $\text{mg/g}$ 。在 pH 较低的溶液中,盐酸四环素的吸附量较低的原因可能是:低 pH 水溶液中存在丰富的水合质子( $\text{H}_3\text{O}^+$ ),氯化酵母表面富含电子的  $\pi$  键吸附缺电子的  $\text{H}_3\text{O}^+$  而发生质子化,形成表面正电荷,同种电荷之间的斥力导致其吸附量降低。

### 2.4 接触时间和盐酸四环素初始浓度对吸附的影响

图 3 为在室温,pH=7 的条件下氯化酵母对不同初始浓度的盐酸四环素在不同时刻的吸附量。

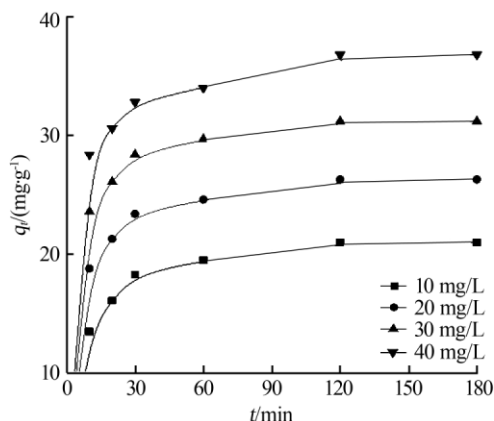


图 3 接触时间和染料初始浓度对吸附的影响

由图 3 可以看出,随着盐酸四环素浓度的增加,吸附剂的吸附速率明显提高,吸附量逐步上升。这是因为随着盐酸四环素浓度的增加,溶液与吸附剂之间的驱动力增强,四环素分子与吸附剂之间的碰撞几率增大,有效碰撞次数增加。另外,由图 3 可知,在 60 min 之内,氯化酵母对盐酸四环素的吸附速率较快,吸附量增长快,这是由于吸附剂表面存在的结合位点较多。随着吸附时间的延长,吸附速率变缓,是因为随着吸附量的增大,氯化酵母吸附的盐酸四环素分子与溶液中的盐酸四环素分子发生排斥,使吸附剂表面剩余的结合位点较难被占据。

### 2.5 吸附等温模型

吸附等温曲线是描述在一定温度下溶质分子在两相界面上进行的吸附过程达到平衡时它们在两相中浓度之间的关系曲线<sup>[12]</sup>。在本实验中,分别用 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型对吸附过程中的数据进行拟合。

Langmuir 等温吸附模型,非线性表达式见式(4)。

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4)$$

式中: $q_e$ ——平衡时吸附质的吸附容量, $\text{mg/g}$ ;

$q_{\max}$ ——单层吸附容量, $\text{mg/g}$ ;

$C_e$ ——平衡时吸附质的质量浓度, $\text{mg/L}$ ;

$b$ ——Langmuir 常数, $\text{L/mg}$ 。

Freundlich 等温吸附模型,非线性方程表达式见式(5)。

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中: $K_f$ ——与吸附量和吸附强度有关的常数, $\text{mg/g}$ ;

$1/n$ ——测量吸附强度的经验参数;

$q_e$ ——平衡时吸附质的吸附容量, $\text{mg/g}$ ;

$C_e$ ——平衡时吸附质的质量浓度, $\text{mg/L}$ 。

获得相关系数如表 1 所示。

表 1 氯化酵母吸附四环素的等温吸附曲线的拟合常数

模型	参数	温度		
		293.15 K	303.15 K	313.15 K
Langmuir	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	32.9	37.7	50.5
	$b(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.171 9	0.139 3	0.140 6
	$R^2$	0.983 6	0.995 4	0.993 6
Freundlich	$K_f/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	32.77	15.19	24.25
	$1/n$	0.098 6	0.056 1	0.094 1
	$R^2$	0.869 6	0.789 2	0.945 9

吸附质的平衡吸附容量( $q_e$ )与染料浓度之间的关系见图 4。

从等温吸附实验结果可知,氯化酵母吸附盐酸四环素的数据对 Langmuir 吸附等温方程拟合良好( $R^2 > 0.95$ ),表明氯化酵母对于盐酸四环素的吸附是

在吸附剂表面上发生的单分子层吸附。

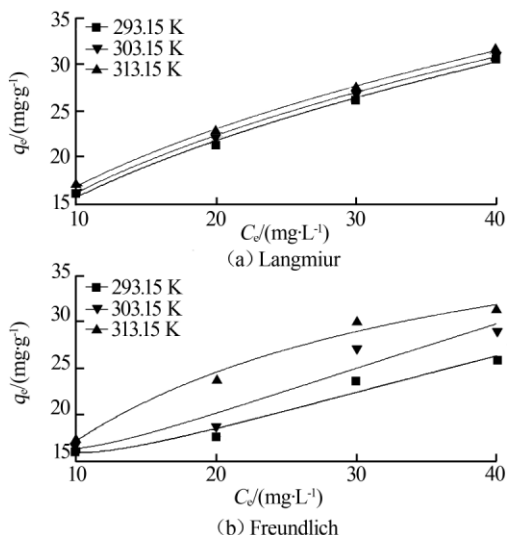


图4 不同温度下吸附盐酸四环素的等温线图

2.6 吸附动力学

为了证明吸附过程中吸附质在吸附剂表面的吸附机理,使用一级动力学和二级动力学模型对实验数据进行拟合,其一级、二级动力学模型分别见式(5)、式(6)。

一级动力学模型:  $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$  (5)

二级动力学模型:  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$  (6)

式中:  $k_1$ ——一级动力学平衡速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  
 $k_2$ ——二级动力学平衡速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ;  
 $q_e$ ——平衡时吸附质的吸附容量,  $\text{mg}/\text{g}$ ;  
 $q_t$ —— $t$ 时刻吸附质的吸附容量,  $\text{mg}/\text{g}$ 。

根据式(5)、式(6)绘制  $\ln(q_e - q_t)$ 对  $t$  与  $t/q_t$ 对  $t$  的数据如图5所示,相应的动力学常数总结见表2。

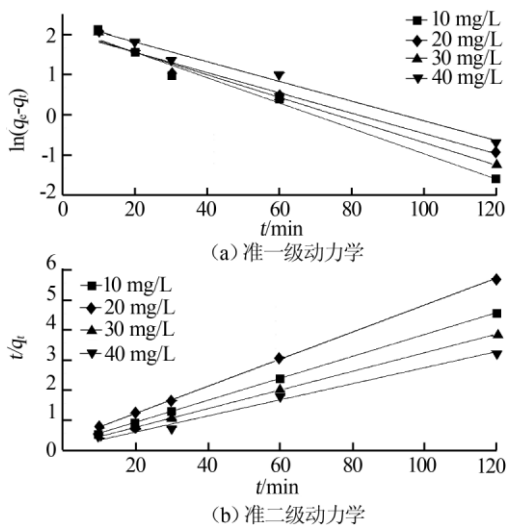


图5 氯化酵母对不同浓度盐酸四环素吸附动力学的拟合

表2 动力学线性拟合常数

动力模型	动力常数	初始质量浓度			
		10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L	40 mg/L
准一级	$k_1 \times 10^3 / \text{min}^{-1}$	3.730	4.549	2.930	3.607
	$q_{e, \text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	17.83	37.09	57.42	75.12
	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	7.21	21.83	24.69	39.46
	$R^2$	0.985 4	0.973 4	0.917 8	0.978 1
准二级	$k_2 \times 10^3 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	30.11	17.09	7.639	6.400
	$q_{e, \text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	17.83	37.09	57.42	75.12
	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	17.65	37.41	57.96	75.43
	$R^2$	0.999 5	0.999 6	0.999 7	0.999 3

由表2可以看出,在所研究的浓度下,二级动力学相关系数明显高于一级动力学相关系数;另外,将计算所得数据  $q_{e, \text{cal}}$  的值与实验所得数据  $q_{e, \text{exp}}$  进行比较,可以发现在二级动力学模型中,两者数据几乎相等。据此,可以得出此吸附过程符合准二级动力学模型,而且是一个化学吸附。为了查明影响吸附过程的扩散机理和速率控制步骤,进一步将动力学数据用粒内扩散模型来分析,其表达式见式(7)。

$q_t = K_{\text{id}} \cdot t^{0.5} + C$  (7)

式中:  $K_{\text{id}}$ ——粒内扩散常数,  $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$ ;  
 $C$ ——与边界层厚度相关的常数;  
 $q_t$ —— $t$ 时刻的吸附容量,  $\text{mg}/\text{g}$ 。

$K_{\text{id}}$ 和常数  $C$  的值可以通过  $q_t$ 与  $t$  所绘制的图6的斜率和截距所得,所得数据见表3。

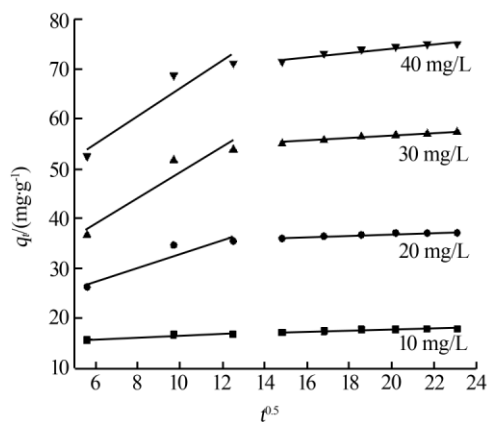


图6 氯化酵母对不同浓度盐酸四环素的分子内扩散模型

表3 在不同初始浓度下粒子间扩散速率常数和扩散系数

$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$k_{\text{id}, 1} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	$k_{\text{id}, 2} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	$C$	$R^2$
10	0.173	0.087 2	15.94	0.814 3
20	1.383	0.137 4	34.09	0.881 8
30	2.561	0.282 1	50.98	0.974 2
40	2.791	0.429 3	65.64	0.909 6

从图6观察到不同浓度下的颗粒内扩散拟合曲线均未通过原点,说明内扩散并不是唯一的控速步骤,边界层扩散对吸附速率有影响。另外由图6可知吸附过程分为两阶段,第一阶段表示四环素主要通



过吸附剂的外表面和边界层进行扩散; 第二阶段表示四环素通过吸附剂的孔隙进行缓慢的粒内扩散。由表 2 可知, 扩散速率常数  $K_{id,1}$  值均高于  $K_{id,2}$  值, 这说明随着时间的增加, 吸附剂孔道可能被四环素分子堵塞, 导致有效路径减少, 吸附速率降低。此外, 随着初始浓度的增加, 常数  $C$  也随之增大。这说明随着盐酸四环素溶液浓度的增加, 边界层吸附的厚度增大, 边界层影响效应增大。

### 2.7 吸附剂再生

为避免二次污染和循环利用吸附剂, 必须采取适当的方法使吸附剂再生。由前面的分析可知, pH 对吸附有很大影响, 当溶液的 pH 较低时, 氯化酵母吸附盐酸四环素的效果很差。这是因为在较强酸性条件下, 盐酸四环素主要以阳离子  $TCH_3^+$  形式存在,  $H^+$  与  $TCH_3^+$  竞争吸附剂表面的结合位置, 导致吸附量较低。本次实验通过加入盐酸来降低溶液 pH 从而使吸附剂再生。结果表明, 经酸再生循环使用第 1 次、第 2 次、第 3 次时对应的吸附率分别为 74.3%、65.8%、58.4%; 而未经再循环使用第 1 次、第 2 次、第 3 次时对应的吸附率分别为 56.1%、42.6%、21.7%, 其原因在于吸附次数越多, 吸附剂表面的活性位点被越多的盐酸四环素分子占据, 导致吸附剂的吸附能力减弱<sup>[13]</sup>。

## 3 结论

(1) 以酵母为基体, 尿素为氯化剂, 通过半干法制备了氯化酵母吸附剂。氯化酵母维持了酵母球形形貌, 颗粒大小均一, 粒径大小 2.0~3.5  $\mu\text{m}$ , 且分散性良好, 无明显团聚现象。

(2) 氯化酵母吸附剂吸附去除盐酸四环素废水的研究表明, 随着盐酸四环素溶液的 pH 从 3 增大到 7, 氯化酵母对四环素的平衡吸附量也逐渐增大, 当 pH 为 7 时,  $q_e$  达到最大值 27.5 mg/L; 随着吸附剂投加量的增加, 吸附量减小; 接触时间和染料初始浓度的增大, 吸附量增大。吸附过程遵循准二级动力学方程, 对 Langmuir 吸附等温方程拟合良好。强酸环境下吸附剂可再生循环使用 3 次, 吸附效率下降不明显。

(3) 酵母本身是一种天然微生物, 我国废弃酵母资源数量巨大。以酵母为原料制备氯化酵母吸附剂有效地利用了废弃酵母。该吸附剂处理抗生素类废水具有成本廉价, 可循环利用等优势, 具有广阔的商

业开发潜力。

### 参考文献

- [1] Fernández C, Alonso C, Babin M M, et al. Ecotoxicological assessment of doxycycline in aged pig manure using multispecies soil systems [J]. Science of the Total Environment, 2004, 323 (1/2/3): 63-69.
- [2] Sarmah K A, Meyer T M, Boxall A B A, et al. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment [J]. Chemosphere, 2006, 65 (5): 725-759.
- [3] Majewski M. A current opinion on the safety and efficacy of doxycycline including parenteral administration: A review [J]. Polish Annals of Medicine, 2014, 21 (1): 57-62.
- [4] 李晓平, 吴凤清. 纳米  $TiO_2$  光催化降解水中有机污染物的研究与发展 [J]. 功能材料, 1999 (3): 242-245.
- [5] 胡培贤, 温月芳, 杨永岗, 等. 氯化处理对碳纤维表面性能及其复合材料的影响 [J]. 纺织学报, 2009, 30 (2): 18-23.
- [6] 张洁, 孙艳, 黄建礼, 等. 氯化木质素处理油田污泥的实验研究 [C] // 第九届中国油田化学品开发应用研讨会暨全国油田化学品行业联合会年会论文集. 西安: 中国化工学会, 2010: 5-7.
- [7] 刘澜. 改性稻秆吸附剂表征及处理亚甲基蓝溶液的吸附性能研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- [8] Tian Yu, Ji Chuyi, Zhao Maojun, et al. Preparation and characterization of baker's yeast modified by nano- $Fe_3O_4$ : Application of biosorption of methyl violet in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165 (2): 474-481.
- [9] 罗建斌, 陈顺强, 吕金豆, 等. 碳纳米管表面的胺基化 [J]. 西南民族大学学报: 自然科学版, 2009, 35 (1): 124-126.
- [10] Saikia J, Sikdar Y, Saha B, et al. Malachite nanoparticle: A potent surface for the adsorption of xanthene dyes [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1 (4): 1166-1173.
- [11] Mahmoud D K, Salleh M A M, Karim AW A K, et al. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181/182: 449-457.
- [12] Pal S, Ghorai S, Das C, et al. Carboxymethyl tamarind-g-poly (acrylamide)/silica: A high performance hybrid nanocomposite for adsorption of methylene blue dye [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (48): 15546-15556.
- [13] Kyzas G Z. Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions [J]. Materials, 2012, 5 (10): 1826-1840.

[作者简介] 高琦 (1993—), 硕士。电话: 13259775258, E-mail: 568555271@qq.com。通讯作者: 白波, 博士生导师, 主要从事纳米复合物的制备及应用。E-mail: baihochina@163.com。

[收稿日期] 2016-08-12 (修改稿)