

Keggin 型铬取代磷钨杂多阴离子 在 D301R 树脂上的吸附性质*

华英杰¹, 舒火明², 华淑艳¹, 王崇太^{1,3}, 童叶翔⁴

(1. 海南师范大学化学与化工学院, 海南海口 571158; 2. 琼台师范学院, 海南海口 571158;
3. 海南省热带药用植物化学重点实验室, 海南海口 571158;
4. 中山大学化学与化学工程学院, 广东广州 510275)

摘要: 详细研究了 Keggin 型铬取代杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ (PW_{11}Cr) 在 D301R 弱碱性阴离子交换树脂上的吸附行为, 考察了不同 pH 和温度对吸附容量和吸附速率的影响, 根据测定的吸附动力学曲线和吸附等温线, 提出了吸附所遵从的热力学和动力学模型, 并计算了相应的吸附热力学函数和速率常数。结果表明, 在 PW_{11}Cr 稳定存在的 pH 范围内, PW_{11}Cr 的吸附量随溶液 pH 值的升高而增加, 随溶液温度的升高而降低; 吸附动力学符合表面过程控制的准二级吸附模型, 吸附速率常数 k_2 在 298 K 时为 $1.54 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 并随温度的升高而减小; 吸附等温线符合 Freundlich 吸附模型, 吸附热约为 $-37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为物理吸附。

关键词: 阴离子交换树脂 D301R; 铬取代杂多阴离子; 吸附动力学; 吸附等温线

中图分类号: O647.31 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2010)01-0067-06

Adsorption Properties of Keggin-Type Cr (III) Substituted Heteropolytungstates on the D301R Resin

HUA Yingjie¹, SHU Huoming², HUA Shuyan¹, WANG Chongtai^{1,3}, TONG Yexiang⁴

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China;
2. Qiongtai teachers college, Haikou 571158, China;
3. Key Lab of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Hainan Province, Haikou 571158, China;
4. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The adsorption behaviors of Cr (III)-substituted heteropolyanion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ (PW_{11}Cr) on the D301R resin were investigated. Influences of pH and temperature upon PW_{11}Cr adsorption capacity and adsorption rate were also examined, respectively. The adsorption thermodynamic and kinetic equations were simulated and the corresponding parameters were calculated on the basis of adsorption kinetic curves and adsorption isotherms determined at different temperatures. The results showed that the adsorption capacities of PW_{11}Cr on the resin increased with pH increasing from 2 to 8 in the aqueous solution, and decreased with the increase of temperature. The adsorption kinetics followed the pseudo-second-order regime controlled by a surface process. The rate constant k_2 that decreased with the increase of temperature was determined to be $1.54 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ at 298 K. The adsorption isotherms were consistent with Freundlich model and the adsorption enthalpy calculated was about $-37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, indicating a physical adsorption process.

Key words: anion exchange resin D301R; Cr (III)-substituted heteropolyanion; adsorption kinetics; adsorption isotherms

* 收稿日期: 2009-06-03

基金项目: 海南省自然科学基金资助项目(509009); 海南省重点科技资助项目(080305); 海南师范大学省重点学科有机化学开放资金资助项目

作者简介: 华英杰(1966年生), 女, 教授; 通讯作者: 王崇太; E-mail: wct581@sina.com

Keggin 型过渡金属取代杂多阴离子具有独特的结构和一系列特殊的性质如较宽的 pH 稳定存在范围, 抗强氧化作用以及可调节的氧化-还原电位等, 作为环境友好的新型催化剂已经显示出优越的光催化活性和潜在的应用前景^[1-4]。

其中铬取代的磷钨杂多阴离子因具有较高的氧化-还原电位而受到关注。Rong 和 Anson^[5]研究了 $PW_{11}Cr$ 在 0.5 mol/L $NaHSO_4$ (pH 1.0) 水溶液中对苯甲醇等间接氧化的电催化作用; 王崇太等^[6]则研究了 $PW_{11}Cr$ 对 4-甲基吡啶间接氧化为吡啶-4-甲酸的电催化作用。在这些研究中, $PW_{11}Cr$ 作为均相电催化剂在反应结束后需要从水溶液进行分离, 为此本文选择阴离子交换树脂 D301R 作为吸附剂, 详细研究了不同 pH 和温度下其对 $PW_{11}Cr$ 的吸附作用, 测定相应的吸附动力学曲线和吸附等温线, 提出吸附的动力学模型并计算饱和吸附量和吸附热力学函数, 为了在水溶液中 $PW_{11}Cr$ 的吸附分离提供实验和理论依据。对于气-固吸附, 人们已经建立了各种吸附模型和吸附理论, 从而能较好地描述气体在固体表面的吸附行为, 但对于液-固吸附, 由于吸附质在液-固表面的吸附情况与在气-固表面的吸附情况相比要复杂得多, 以致于目前还没有成熟和系统的吸附模型和理论, 在处理液-固表面的吸附问题时往往都是借用气-固吸附模型和理论来描述和解释液-固吸附现象, 因此, 液-固吸附模型和理论有待建立, 而本文的研究结果无疑对此也将具有重大的意义。

1 实验

1.1 试剂与仪器

D301R 弱碱性阴离子交换树脂 (南开大学); 钨酸钠 (北京化工厂); 磷酸氢二钠 (天津市化学试剂一厂); 丙酮: (广州化学试剂厂); 硫酸亚铁 (天津市福晨化学试剂厂); 硝酸铬 (广州化学试剂厂)。以上所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

D301R 弱碱性阴离子交换树脂经二次蒸馏水洗涤、并于 323 K 下干燥 24 h 后使用。Keggin 型铬取代杂多酸盐按参考文献 [5] 的方法合成, 并进行了元素分析、热重-差热分析、红外、紫外和循环伏安表征, 结果表明所合成的样品分子式为 $Na_4PW_{11}O_{39}Cr(III)(H_2O) \cdot 11H_2O$ 。

紫外光谱扫描在 TU-1901 紫外-可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司) 上进行; 红外光谱用 AVATAR360 FTIR 红外光谱仪 (天津

市港东科技发展有限公司) 进行扫描; 溶液酸度用 pHs-3C 酸度计 (上海康仪仪器有限公司) 进行调节。

1.2 实验

1.2.1 吸附行为的表征

(1) 室温下于 25 mL 初始浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $PW_{11}Cr$ 水溶液中加入 0.5 g D301R 阴离子交换树脂, 然后在磁搅拌下进行吸附, 每隔一定时间取样, 测定不同时间溶液的紫外吸收光谱。

(2) 按上述步骤进行吸附反应, 待吸附进行 1 h 后, 将树脂分离出来并于 323 K 下烘干 24 h, 然后测其红外光谱。

1.2.2 溶液 pH 对吸附的影响 用稀 NaOH 溶液调节 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2SO_4 - NaHSO_4$ 缓冲溶液的 pH 分别为 2.5、3.5、4.5、5.5 和 7.0。于 25 mL 初始浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $PW_{11}Cr$ 溶液中加入 0.05 g D301R 阴离子交换树脂, 在磁搅拌下吸附 2 h 至平衡, 然后提取清液, 用紫外分光光度计测其吸光度, 按下式计算吸附容量

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{W} \times V \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附容量; c_0 和 c_e 分别为吸附前和吸附平衡时溶液中 $PW_{11}Cr$ 的浓度; V 为溶液体积; W 为吸附剂用量。

1.2.3 吸附动力学 在不同温度下, 于 25 mL 初始浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $PW_{11}Cr$ 水溶液中加入 0.05 g D301R 阴离子交换树脂, 在磁搅拌下进行吸附, 每隔一定时间取样, 用紫外分光光度计测定溶液中 $PW_{11}Cr$ 的吸光度, 按下式计算吸附容量

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{W} \times V \quad (2)$$

式中, q_t 为 t 时刻的吸附容量; c_0 和 c_t 分别为吸附前和 t 时刻时溶液中 $PW_{11}Cr$ 的浓度; V 为溶液体积; W 为吸附剂用量。

1.2.4 吸附热力学 在不同温度下, 于 25 mL 不同初始浓度的 $PW_{11}Cr$ 溶液中加入 0.05 g D301R 阴离子交换树脂, 磁搅拌下吸附 2 h 至平衡, 提取清液, 用紫外分光光度计测定溶液的吸光度, 按公式 (1) 计算吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 $PW_{11}Cr$ 的吸附表征

图 1 是 $PW_{11}Cr$ 在不同浓度下的紫外吸收光谱。从图 1 (a) 中可以看到 $PW_{11}Cr$ 在 200 nm 和 258 nm 处分别有一个很强的吸收带, 归属于 Keggin 型

杂多阴离子的 $O_d \rightarrow W$ 和 O_b , $O_c \rightarrow W$ 荷移跃迁^[7]。取 258 nm 处的吸光度对 $PW_{11}Cr$ 的浓度作图, 得到一条符合朗伯 - 比尔定律的直线 (图 1. (b)), 由该直线的斜率得到其摩尔吸光系数 ϵ 为 $3.68 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。本文中 $PW_{11}Cr$ 的浓度均由 258 nm 处的吸收峰强度来计算。

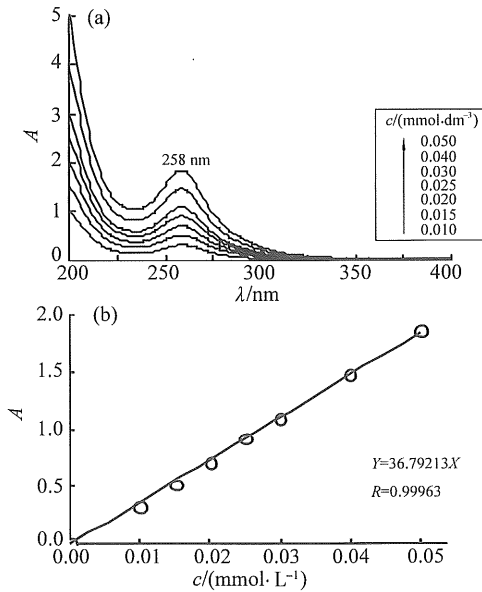


图 1 $PW_{11}Cr$ 的紫外吸收光谱随浓度的变化 (a) 和 258 nm 处吸光度与浓度的关系 (b)
Fig. 1 UV spectra of $PW_{11}Cr$ at different concentration (a) and dependence of absorbance of $PW_{11}Cr$ on concentration at 258 nm (b)

在 25 mL $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $PW_{11}Cr$ 水溶液中加入 0.5 g 的 D301R 阴离子交换树脂后, 测定不同吸附时间的紫外吸收光谱, 得到图 2。由图 2 可知, 当吸附进行至 55 min 时, 258 nm 处的吸收峰强度已几乎接近于零, 表明溶液中的 $PW_{11}Cr$ 已基本被 D301R 树脂完全吸附。

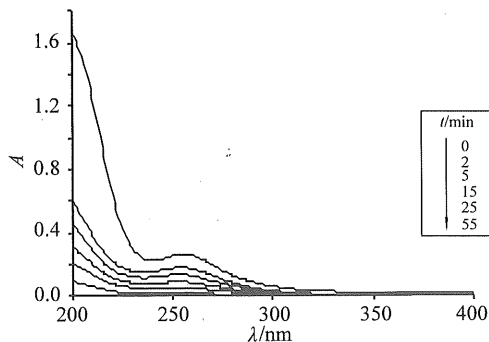


图 2 不同吸附时间 $PW_{11}Cr$ 的紫外吸收光谱
Fig. 2 UV spectra of $PW_{11}Cr$ at different adsorption time

为了进一步表征 D301R 树脂对 $PW_{11}Cr$ 的吸附作用, 我们测定了吸附前后 D301R 树脂的红外光谱, 结果如图 3 所示。从图中可以看到, 吸附 60 min 后, D301R 树脂在 $1054, 884, 790$ 和 958 cm^{-1} 处分别有 4 个振动吸收峰 (曲线 b), 与 $PW_{11}Cr$ 在指纹区 ($700 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) 的红外特征峰 [1055 cm^{-1} ($P-O_a$); 885 cm^{-1} ($W-O_b-W$); 792 cm^{-1} ($W-O_c-W$) 和 967 cm^{-1} ($W=O_d$)]^[5] 基本吻合 (曲线 c), 表明溶液中的 $PW_{11}Cr$ 离子确实被 D301R 树脂吸附, 与紫外光谱的结果一致。

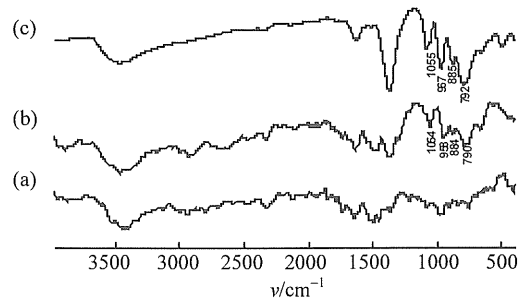


图 3 吸附前后 D301R 树脂及 $PW_{11}Cr$ 的红外光谱
(a) D301R 树脂; (b) 吸附 $PW_{11}Cr$ 后的 D301R 树脂; (c) $PW_{11}Cr$

Fig. 3 FTIR spectra of D301R and $PW_{11}Cr$

2.2 pH 值对 $PW_{11}Cr$ 吸附量的影响

$PW_{11}Cr$ 稳定存在的 pH 值范围为 2 ~ 8, 在此范围内调节 $PW_{11}Cr$ 溶液的 pH, 用 D301R 树脂在不同 pH 下吸附 2 h, 然后以平衡吸附量 q_e 对 pH 作图, 结果如图 4 所示。

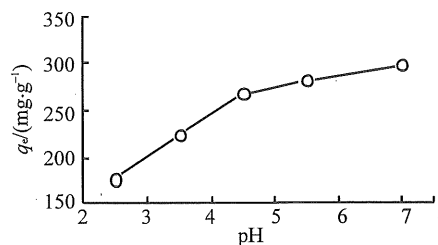
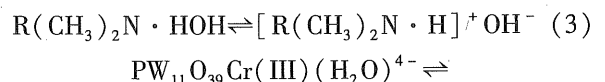
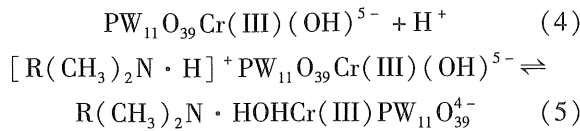


图 4 pH 对吸附的影响
Fig. 4 Effect of pH on adsorption

从图 4 可以看出, 随着溶液 pH 的升高, 吸附容量增大, 当 $pH > 4.5$ 时, 吸附量随 pH 增大的斜率降低, 曲线上出现一个拐点, 这可能与下列平衡有关:





溶液 pH 对吸附容量的影响可归结为对反应 (3) 和 (4) 平衡移动的影响。增大溶液的 pH 有利于平衡 (4) 向右移动但却有利于平衡 (3) 向左移动, 当 $\text{pH} > 4.5$ 时, 平衡 (3) 受抑制作用开始明显, 体现在斜率 $dq_e/d\text{pH}$ 的下降。尽管如此, pH 对平衡 (4) 的影响仍然是主要的, 因为 PW_{11}Cr 的吸附作用是阴离子交换, 取决于弱碱性阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr(III)}(\text{OH})^{5-}$ 的交换作用, 因此 pH 增大平衡吸附量仍然呈增大的趋势, 表明增大 pH 有利于 PW_{11}Cr 的分离。

2.3 吸附动力学

图 5 为水溶液中 D301R 树脂在不同温度下对 PW_{11}Cr 吸附的动力学曲线。从图中可以看出, 在吸附的初始阶段, 溶液中 PW_{11}Cr 的浓度很快下降, 随后逐渐趋于平稳。当温度升高时吸附速率明显下降, 导致这种现象的一种可能原因是吸附为放热过程, 以致于吸附活化能小于脱附活化能, 温度升高使脱附速率增大的程度大于使吸附速率增大的程度, 因此净吸附速率随温度升高而下降。另一种可能原因是吸附为非活化吸附即物理吸附, 作用力的本质是静电力或范德华力, 升高温度使 PW_{11}Cr 的热运动加剧, 吸附作用力下降, 吸附速率变慢而脱附速率加快, 因而净吸附速率下降。

通常用于描述吸附动力学行为的数学模型有 Lagergren 准一级动力学方程 (式 6) 和 HO 准二级动力学方程 (式 7)^[8]

$$\lg(q_e - q_t) = \lg(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

式中, t 为吸附时间, min; q_t 和 q_e 分别为时刻时和吸附平衡时的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为一级吸附反应速率常数, min^{-1} , k_2 为二级吸附反应速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

对实验数据分别按 Lagergren 准一级动力学方程和 HO 准二级动力学方程进行拟合, 结果表明, 拟合符合二级动力学模型 ($R > 0.99$), 相应的动力学方程和参数列于表 1 中。因此, 吸附为表面过程控制, 而非吸附质扩散过程控制。从表 1 的数据可以看出, 吸附速率常数随温度的升高而减小, 表明 PW_{11}Cr 的吸附属于上述的第二种情况即物理吸附。

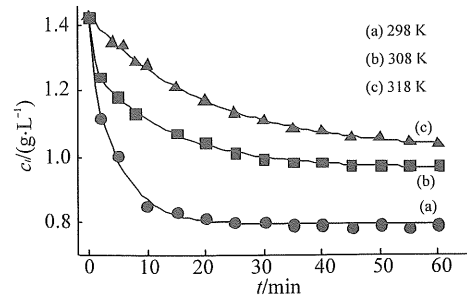


图 5 PW_{11}Cr 在 D301R 上吸附的动力学曲线
Fig. 5 Kinetic curves of PW_{11}Cr adsorption on D301R

表 1 PW_{11}Cr 吸附的准二级动力学参数
Table 1 Pseudo-second-order kinetic parameters for PW_{11}Cr adsorption onto D301R

T/K	准二级动力学方程	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R
298	$t/q_t = 0.00594 + 0.00302t$	1.54×10^{-3}	0.99969
308	$t/q_t = 0.01983 + 0.00404t$	8.23×10^{-4}	0.99923
318	$t/q_t = 0.08247 + 0.00372t$	1.68×10^{-4}	0.99739

2.4 吸附等温线及吸附热力学函数

为了考察温度对 PW_{11}Cr 吸附量的影响, 测定了 PW_{11}Cr 在 D301R 树脂上的吸附等温线, 结果如图 6 (a) 所示。从图中可以看到, 温度越高, 达到吸附平衡时的吸附量越小, 表明 PW_{11}Cr 在 D301R 树脂上的吸附是放热过程^[9]。

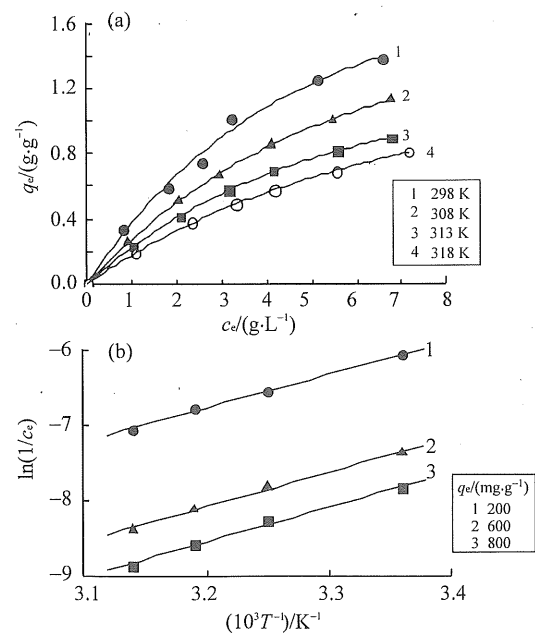


图 6 PW_{11}Cr 在 D301R 树脂上吸附的
吸附等温线 (a) 和吸附等量线 (b)
Fig. 6 Adsorption isotherms of PW_{11}Cr onto
D301R (a) and relationship between $\ln(1/c_e)$ and
 T^{-1} under condition of isosteric adsorption (b)

对于液-固体体系的吸附热力学性质,一般可借用气-固体体系的 Langmuir 或 Freundlich 吸附等温式来描述^[10]。两种吸附等温式分别表示为

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{(K_L \cdot q_m)} + \frac{c_e}{q_m} \quad (8)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (9)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, q_m 为饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, c_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数, n 为常数。

对实验数据分别按 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程进行拟合,结果表明, PW_{11}Cr 的吸附较好地符合 Freundlich 吸附等温式,拟合方程和有关参数列于表 2。从表 2 中可以看到,吸附平衡常数随温度的升高而降低,表明升高温度有利于脱附而不利于吸附,这与动力学的结果一致。拟合参数 n 大于 1,说明吸附是优惠吸附^[11]。

表 2 Freundlich 吸附等温方程拟合参数

Table 2 The parameter equations for Freundlich adsorption isotherms

T/K	$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln c_e$	K_F	n	R
298	$\ln q_e = 1.25693 + 0.68723 \ln c_e$	3.5146	1.4551	0.99397
308	$\ln q_e = 0.50933 + 0.74624 \ln c_e$	1.6642	1.3401	0.99592
313	$\ln q_e = 0.37330 + 0.75595 \ln c_e$	1.4525	1.3230	0.99484
318	$\ln q_e = -0.10122 + 0.77163 \ln c_e$	0.9037	1.2960	0.99538

表 3 D301R 在水溶液中对 PW_{11}Cr 的吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamics parameters of PW_{11}Cr adsorption on D301R in water

$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$			
		298 K	308 K	313 K	318 K	298 K	308 K	313 K	318 K
200	-37.13	-3.61	-3.43	-3.44	-3.43	-112.48	-109.42	-107.64	-105.97
600	-37.92	-3.61	-3.43	-3.44	-3.43	-115.13	-111.97	-110.16	-108.46
800	-38.24	-3.61	-3.43	-3.44	-3.43	-116.21	-113.02	-111.18	-109.47

3 结 论

实验表明, D301R 树脂对 PW_{11}Cr 具有很好的吸附作用,吸附动力学符合表面过程控制的准二级吸附模型,吸附速率常数随温度的升高而减小;吸附等温线符合 Freundlich 吸附模型,吸附热约为 $-37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为物理吸附。

根据 Clapeyron 方程可得^[12]:

$$\ln \left(\frac{1}{c_e} \right) = \frac{\Delta H}{RT} + \ln K \quad (10)$$

式中, c_e 为吸附平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ΔH 为等量吸附焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, R 为摩尔气体常数, T 为绝对温度, K 为常数。在不同的等吸附量下以 $\ln(1/c_e)$ 对 $1/T$ 作图,得到 3 条等量吸附直线 [图 6 (b)], 由等量吸附直线的斜率可得 3 个等量吸附焓 (见表 3)。

根据吸附自由能公式与 Freundlich 吸附等温式,可得^[12]

$$\Delta G = -nRT \quad (11)$$

式中, ΔG 为吸附自由能, n 为 Freundlich 方程中的常数。由此可计算得到不同温度下的 ΔG 。再根据 Gibbs-Helmholtz 方程 (式 12) 计算各温度下的吸附熵,其结果与 ΔG 一起列于表 3 中。

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (12)$$

从表 3 可以看到,水溶液中 PW_{11}Cr 在 D301R 树脂上吸附的 $\Delta H < 0$, 表明吸附是放热过程,与吸附量随温度升高而降低的实验结果相一致。吸附热的大小在物理吸附的吸附热范围 ($8.37 \sim 62.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 内^[13], 因此, PW_{11}Cr 的吸附为物理吸附,与上述的动力学结果一致,并且 $\Delta G < 0$, 说明吸附过程是自发进行的。 PW_{11}Cr 吸附后被束缚在二维的树脂表面,体系的混乱度减少,因此 $\Delta S < 0$ 。

参考文献:

- [1] JORGENSEN K A. Transition-metal-catalyzed epoxidations[J]. Chem Rev, 1989, 89: 431-458.
- [2] JORGENSEN K A, SCHISTT B. Metallaoxetanes as intermediate in oxygen-transfer reactions-reality or fiction [J]. Chem Rev, 1990, 90: 1483-1506.
- [3] DRAGO R S. Homogeneous metal-catalyzed oxidations by O_2 [J]. Coord Chem. Rev, 1992, 117: 185-213.

(下转第 74 页)

- 64 - 71.
- [2] SOARES A, PEARSON J. Short-term physiological responses of mosses to atmospheric ammonium and nitrate [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, 93: 225 - 254.
- [3] PEARCE I S K, WOODIN S J, VAN DER WAL R. Physiological and growth responses of the montane bryophyte *Racomitrium lanuginosum* to atmospheric nitrogen deposition [J]. *New Phytologist*, 2003, 160: 145 - 155
- [4] LEE J A, CAPORN S J M. Ecological effects of atmospheric reactive nitrogen deposition on semi-natural terrestrial ecosystems [J]. *New Phytologist*, 1998, 139: 127 - 134.
- [5] SKRINDO A, ØKLAND R H. Effects of fertilization on understorey vegetation in a Norwegian *Pinus sylvestris* forest [J]. *Applied Vegetation Science*, 2002, 5: 167 - 172.
- [6] TOMASSEN H B M, SMOLDERS A J P, LAMERS L P M, et al. Stimulated growth of *Betula pubescens* and *Molinia caerulea* on ombrotrophic bogs: role of high levels of atmospheric nitrogen deposition [J]. *Journal of Ecology*, 2003, 91: 357 - 370.
- [7] 刘滨扬, 刘蔚秋, 雷纯义, 等. 三种苔藓植物对模拟 N 沉降的生理响应 [J]. *植物生态学报*, 2009, 33 (1): 141 - 149.
- [8] KAUTSKY H, HIRSCH A. Neue Versuche zur Kohlenstoffassimilation [J]. *Naturwissenschaften*, 1931, 19: 96
- [9] 刘雄恩, 王伯荪. 黑石顶自然保护区植被分类系统和主要类型及分布 [J]. *生态科学*, 1987(1/2): 19 - 34.
- [10] LI Z H, PIIPPO S. Preliminary list of bryophytes of Heishiding Nature Reserve, Guangdong Province, China [J]. *Tropical Bryology*, 1994, 9: 35 - 41.
- [11] VAN HEERDEN P D R, STRASSER R J, KRÜGER G H J. Reduction of dark chilling stress in N₂-fixing soybean by nitrate as indicated by chlorophyll a fluorescence kinetics [J]. *Physiologia Plantarum*, 2004, 121: 239 - 249.
- [12] 李鹏民, 高辉远, STRASSER R J. 快速叶绿素荧光诱导动力学分析在光合作用研究中的应用 [J]. *植物生理学与分子生物学学报*, 2005, 31 (6): 559 - 566.
- [13] STRASSER R J, SRIVASTAVA A, GOVINDJEE. Polyphasic chlorophyll a fluorescence transient in plants and cyanobacteria [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1995, 61 (1): 32 - 42.
- [14] LAMBERS H, STUART CHAPIN I I I F, PONS T L. *Plant physiological Ecology* [M]. New York: Springer-verlag, 1998: 10 - 95.
- [15] 樊后保, 黄玉梓. 陆地生态系统氮饱和对植物影响的生理生态机制 [J]. *植物生理与分子生物学学报*, 2006, 32 (4): 395 - 402.

(上接第 71 页)

- [4] SADAKANE M, STECKHAN E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts [J]. *Chem Rev*, 1998, 98: 219 - 237.
- [5] RONG C Y, ANSON F C. Simplified preparations and electrochemical behavior of two Chromium-substituted heteropolytungstate anions [J]. *Inorg Chem*, 1994, 33: 1064 - 1070.
- [6] 王崇太, 华英杰, 李高仁, 等. Cr(III) - 取代磷钨杂多配合物对 4 - 甲基吡啶的电催化氧化作用 [J]. *化学学报*, 2008, 66(8): 835 - 840.
- [7] 华英杰, 王崇太, 杨雪, 等. DR301 树脂对 Keggin 型铁取代杂多阴离子的吸附性能研究 [J]. *化学学报*, 2009, 67(5): 355 - 360.
- [8] WINTER M J. *d-Block chemistry* [M]. New York: Oxford University Press, 1994: 42.
- [9] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂 [M]. 上海: 科技教育出版社, 1995: 121 - 134.
- [10] 邹卫华, 陈宗璋, 韩润平, 等. 锰氧化物/石英砂 (MOCS) 对铜和铅离子的吸附研究 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(6): 779 - 782.
- [11] 王小梅, 彭江鸣, 赵晨曦, 等. 大孔交联聚(对乙烯基苄基苯胺)树脂对苯酚的吸附 [J]. *化学学报*, 2008, 66(8): 990 - 994.
- [12] 黄贱苟, 徐满才, 李海涛, 等. 非水体系中大孔交联酰胺基树脂的吸附热力学 [J]. *物理化学学报*, 2003, 19(3): 208 - 211.
- [13] LI A M, ZHANG Q X, CHEN J L, et al. Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4 [J]. *React Funct Polym*, 2001, 49: 225 - 230.