

吸附除氟材料研究新进展

林 皓¹ 齐小宝¹ 胡家朋^{1*} 刘瑞来^{1,2} 饶瑞晔¹

(1.武夷学院生态与资源工程学院,福建省生态产业绿色技术重点实验室,武夷山 354300;
2.福建师范大学材料科学与工程学院,福建省高分子材料与工程重点实验室,福州 350007)

摘 要 氟是人体内重要的微量元素之一,但在水中如果其浓度过高,将会对人体和环境造成很大危害。如何去除水中的氟备受科研工作者的关注。在众多方法中,吸附法可以简单、有效地去除饮用水中的氟离子,因此得到广泛应用。新型除氟材料成为当前研究的热点。综述了近年来国内外关于除氟材料的最新研究进展,包括天然矿物、金属氧化物、生物材料、类水滑石、树脂类和废弃物等材料,并探讨了各种除氟材料的除氟机理。通过对国内外研究成果的总结与分析,展望了除氟材料进一步研究的发展方向。

关键词 除氟材料,水处理,吸附,综述

Recent research on defluoridation material by adsorption: a review

Lin Hao¹ Qi Xiaobao¹ Hu Jiapeng¹ Liu Ruilai^{1,2} Rao Ruiye¹

(1.College of Ecological and Resource Engineering,Fujian Provincial Key laboratory of Eco-Industrial Green Technology,Wuyi University,Wuyishan 354300;2.College of Material Science and Engineering,Fujian Normal University,Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province,Fuzhou 350007)

Abstract Fluoride is one of the essential element for human,but excess amount of fluoride in drinking water impose a serious threat to human health and environment.Among several treatment technologies applied for fluoride removal,adsorption process has been a simple and effective method,can be widely used for fluoride removal.The novel defluoridation material has become hotspots.Recent advances on the defluoridation material in the domestic and foreign were reviewed.The present status of all kinds of defluoridation materials,such as the nature minerals,metallic oxide,like-hydroxalates,the biology materials,the resin and industrial and agricultural wastes were reviewed in detail.The adsorption mechanism for the mentioned materials was discussed,and the development aspect was also prospected.

Key words defluoridation material,water treatment,adsorption,review

氟是人体内重要的微量元素之一,摄入量过低,会引起龋齿(蛀牙),但是当超过人体正常需要量时,会引起全身性中毒性疾病,即地氟病。氟化物以氟离子的形式,广泛分布于自然界中,氟化物与人体生命活动及牙齿、骨骼组织代谢密切相关。氟是牙齿及骨骼不可缺少的成分,少量氟可以促进牙齿珐琅质对细菌酸性腐蚀的抵抗力,防止龋齿。饮用水中的氟是人体中氟的主要来源,维持饮用水中氟浓度在 0.5~1.0mg/L 之间,有利于适量的氟摄入,可促进人体牙齿和骨骼发育,过量或不足会危害人体健康^[1-2]。

就世界范围来看,几乎没有一个国家不受氟害之苦,而我国含氟地下水分布极广,约有 28 个省、市和自治区,5000 个城镇乡村使用含氟水人口约 8000 万。含氟矿石开采、金属冶炼、铝加工、电子、电镀、化肥和农药等工业废水,常含有高浓度的氟化物,如不加以达标处理排放,将会造成环境水体氟污染。如果饮用水中氟超标,将会导致各种疾病的发生,如氟中毒、骨质疏松症和关节炎等,全世界氟中毒报道事件逐年增加^[3-4]。因此低氟病区生活饮用水及含氟工业废水的处理问题一直受到许多研究者的关注。

基金项目:国家自然科学基金(51406141);福建省高校产学研合作(2018Y4011);福建省自然科学基金(2018J05092);福建省教育厅项目(JAT170595 和 JAT170596);国家大学生创新性实验(201710397014)

作者简介:林皓(1979-),男,硕士,副教授,主要从事天然高分子材料的研究。

联系人:胡家朋(1980-),男,博士,副教授,主要从事天然高分子材料的研究。

1 饮用水除氟技术

传统方法中饮用水的去除主要利用石灰沉淀法,去除饮用水中的氟离子,此过程中伴随着 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、活性氧化铝和污泥的沉淀和絮凝。除此之外,还可通过离子交换法^[5]、反渗透法^[6]和电化学法^[7]等方法去除饮用水中过量的氟离子。然而以上方法中最大的缺点是操作成本和维护费用高,而且常常会产生二次污染。Ayoob 等^[8]总结和比较了各种除氟材料的优缺点,认为絮凝沉淀法可以简单、有效地去除饮用水中的氟离子,然而除氟后水中氟离子经常超标;膜过滤法不需要其他添加剂,然而安装成本高,且常常出现膜脱离或降解;电化学方法同样存在安装和维修成本高的问题。

吸附法是一种重要的物理化学方法,因操作简单、效率高,可去除低浓度污染物质,在含氟水处理中获得了较多的应用^[9]。目前用于去除氟离子的吸附剂主要有天然矿物吸附剂、金属氧化物吸附剂、生物类吸附剂、类水滑石类吸附剂、离子交换树脂吸附和废物利用吸附剂等。

2 除氟材料

2.1 天然矿物除氟材料

目前天然矿物除氟材料主要包括矾土、铝土矿、锰矿、蒙脱石、黏土、沸石及其他们的改性产物。Mohapatra 等^[10]采用耐火矾土、铝土矿、锰矿和锰矿水合氧化物等各种金属氧化物矿石对含氟废水进行脱氟处理,耐火矾土具有更佳的脱氟性能。刘琼等^[11]利用氯化铁对天然海底铁锰结核进行了活化,并将其应用于除氟实验。吸附表征显示铁锰结核表面附着的大量铁的氧化物或氢氧化物对水中氟离子的去除起到了重要作用。

Tor^[12]利用蒙脱石对含氟废水进行了脱氟研究。在 $\text{pH}=6$ 时,脱氟率最高,主要是由于蒙脱石表面的金属氧化物与氟离子之间的相互作用而进行脱氟。Maliyekkal 等^[13]将矿场中采取的高岭石粘土应用于含氟废水的除氟研究。通过化学改性将高岭石粘土的比表面积由 $15.11\text{m}^2/\text{g}$ 提高到 $32.43\text{m}^2/\text{g}$ 。Hamdi 等^[14]利用突尼斯的黏土对含氟酸性废水进行了脱氟研究。Zhang 等^[15]利用 Zr 改性了 Na 基凹凸棒石黏土(Zr-Na-凹土),研究了 Zr-Na-凹土去除氟离子的吸附性能。

2.2 金属氧化物除氟材料

目前金属氧化物除氟材料主要包括铝基、钙基、

铁基、其他金属基和复合基除氟材料。Farrah 等^[16]研究了无定型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、三水铝矿和活性氧化铝(Al_2O_3)等铝化物,在 $3<\text{pH}<8$ 范围内均能保持良好的除氟性能。顾浩等^[17]将氧化镧负载在氧化铝表面,研究了氧化铝负载镧及其焙烧产物对水溶液中氟离子的吸附性能。结果表明:在 35°C 下,氟离子初始浓度 10mg/L 时, 170°C 下的焙烧产物的除氟容量为 44.9mg/L ,且升温有助于氟离子的吸附。

邓述波课题组分别制备了 Al-Ce 和 Mn-Ce 等无定型结构金属氧化物,表现出较好的除氟能力^[18-19]。Das 等^[20]在恒定的 pH 下,采用共沉淀法制备了 Zn/Al 氧化物,并利用其对含氟废水进行了脱氟研究,发现当 $\text{pH}=6$ 时,在 4h 内达到了最大吸附容量;随着吸附剂量的增大,吸附率逐渐增大;但随着吸附质量的增大,脱氟率逐渐降低。利用 0.01mol/L NaOH 可在 6h 内将 Zn/Al 类水滑石化合物完全解吸。Lv^[21]利用焙烧层状 $\text{MgAl}-\text{CO}_3$ 双氢氧化物(CLDH)对含氟废水进行了脱氟研究,并通过 X 射线衍射和热重-质谱等表征手段验证了脱氟机理。

2.3 生物除氟材料

Ramanaiah 等^[22]利用漆酶发酵过程中产生的真菌微生物来吸附废水中的氟离子。结果表明:生物吸附剂吸附氟离子受到水相 pH 的影响, pH 越低,脱氟率越高。Venkata 等^[23]采用水棉属的绿藻作为氟的吸附剂,对含氟废水进行了脱氟研究,结果显示生物吸附剂具有较强的脱氟能力。

Sujana 等^[24]利用水合铁氧化物负载改性海藻酸盐微珠,除氟实验表明:吸附实验数据满足 Langmuir 吸附等温平衡模型,吸附动力学满足拟二级动力学方程,颗粒内扩散是速率控制步骤。霍亚坤等^[25]研究了稀土基氯化镧与颗粒海藻酸钠结合形成的颗粒海藻酸镧吸附饮用水中氟的去除。Gao 等^[26]制备了 Mg-Al 双层金属氧化物(LDH)负载海藻酸钠微珠,除氟实验表明: pH 对氟离子的吸附有很大的影响, $\text{pH}=5$ 时去除率最高,其对水溶液中氟离子的吸附机理为表面吸附、粒子表面扩散和颗粒内扩散等综合作用结果。

Viswanathan 等^[27]通过氧化铝改性壳聚糖合成了氧化铝/壳聚糖(AlCs)聚合物。将氧化铝融入壳聚糖基体中,制备了粒状、珠状和膜状等各种形式的 AlCs 复合材料。结果表明:AlCs 对氟离子有很强的吸附能力(3.809mg/g),远远大于氧化铝(1.566mg/g)和壳聚糖(0.052mg/g)。Sundaram

等^[28]利用氧化镁(MgO)改性壳聚糖,合成了一种新型除氟材料(MgOC)。对比研究了 MgO 和 MgOC 对水中氟离子的去除情况,达到吸附平衡时,MgOC 的吸附量为 4.440mg/g,而 MgO 的吸附量为 2.175mg/g,表明改性后的 MgOC 具有更强的吸附能力。

2.4 类水滑石除氟材料

范杰等^[29]利用水热法合成的 Mg-Al 型水滑石及其焙烧产物类水滑石(C-LDHs),对水溶液中氟离子进行了吸附研究,结果表明,C-LDHs 对水溶液中氟离子的高吸附性能是因为其具有较强的“记忆效应”。Wang 等^[30]研究了 Mg/Al 类水滑石:焙烧产物(LDHs:LDOs)=3:1(质量比)时对氟离子的去除性能,发现 Mg/Al LDHs 吸附能力较弱,去除率仅为 29.8%,而 LDOs 的吸附率大幅提升,相同条件下达到 75.8%。吸附反应 15min 就可达到吸附平衡,15min 后吸附量趋于稳定。Lv 等^[31-32]系统研究了不同焙烧温度对 Mg/Al LDHs 除氟能力的影响。结果表明,随着焙烧温度的增加,MgAl₂O₄ 相的形成会抑制氟离子的去除,因此 Mg/Al LDHs 去除氟离子需要选择适宜的焙烧温度。Ma 等^[33]利用共沉淀法制备了 Mg-Al-Fe LDHs,当 pH=6,吸附剂量为 0.2g/L 时,其除氟容量最高可达 14mg/g,其吸附作用主要也是利用“记忆效应”来实现。孔垂鹏等^[34]用尿素法制备了 Mg/Al/Fe LDHs,并进行了除氟离子性能研究。研究表明,吸附动力学行为满足拟二级动力学,Langmuir 吸附等温模型能更好地描述氟离子的吸附行为,吸附机理表现为表面吸附和层间吸附。

2.5 树脂类除氟材料

Nasr 等^[35]利用漂莱特 A520E 树脂(Purolite A520E resin)对模拟含氟废水及其实际地下水进行了吸附研究,模拟废水实验表明:反应温度 30℃下,氟离子初始浓度为 5mg/L,吸附容量为 2mg/g 时,实验数据遵循 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温平衡模型。可以将 3.39mg/L 含氟地下水降低到 1.20mg/L,该吸附树脂可以利用 6%(质量分数) NaCl 溶液进行再生,解吸率可以达到 98%,其实际应用成本约为 0.25 元/m³。Samadi 等^[36]利用阴离子交换树脂对水溶液中氟离子进行了吸附研究。结果表明:该吸附行为满足 Freundlich 吸附等温平衡模型,动力学实验数据能够利用拟一级动力学方程拟合,限速步骤是表层扩散。Meenakshi 等^[37]对苯茚二酮(Indion) FR 10(IND)螯合树脂与社瑞泰

(Ceralite)IRA 400(CER)阴离子交换树脂,在不同的平衡条件下对氟离子的选择性吸附进行了对比研究。结果表明,螯合树脂比阴离子交换树脂对吸附氟离子更有选择性,并在氟中毒流行的区域采取实际废水,对该树脂的实际应用能力进行了实验研究。Solangi 等^[38]利用结合位点修饰的方法,将硫脲引入芳香环上改性安博莱特(Amberlite)XAD-4TM 树脂。将改性后的树脂(ATU)通过批实验和柱实验对含氟废水进行了脱氟研究。

李轶等^[39]将 H 型 001×7 强酸树脂改性为 Fe 型,利用该树脂对含氟废水进行脱氟研究。红外光谱分析表明,对水溶液氟离子的吸附机理依赖于氟离子取代 Fe³⁺ 原来吸附的配体水而与 Fe³⁺ 生成配位化合物,从而具有一定的除氟能力。Li 等^[40]利用磁性离子交换树脂对水溶液氟离子进行了吸附研究,发现该吸附反应是一个自发放热过程,实验数据遵循 Langmuir 吸附等温平衡模型,最大吸附容量为 13.5mg/g,吸附动力学行为可以用拟二级动力学来描述。

2.6 废弃物类除氟材料

Kemer 等^[41]通过批实验,利用原始污泥(o-WM)、酸活化污泥(a-WM)和共沉淀污泥(p-WM)对含氟废水进行脱氟对比实验研究,发现 p-WM 相比另外两种具有更佳的脱氟效果。该项研究成果验证了污泥(WM)去除水溶液中氟离子的有效性和可行性。Vinitnantharat 等^[42]以水处理淤泥(S)和酸活化水处理淤泥(SH)为原料,利用造粒技术制备了球状吸附剂,并将其应用于含氟废水的脱氟研究,证实 SH 吸附剂具有更好的脱氟效果。

Zhang 等^[43]利用 La(Ⅲ)-Al(Ⅲ)对矿渣材料进行了负载改性,除氟实验表明:材料改性后表面呈现的无定型结构有助于氟离子的吸附。Yadav 等^[44]利用砖粉对地下水进行了脱氟研究。在最佳 pH 和吸附剂用量情况下,分别利用砖粉和市售活性炭吸附剂处理自配含氟样品。

3 结语与展望

综上所述,国内外学者研制了各种经济有效的除氟材料,并且取得了一定的成果。但是,目前的研究工作大多处于实验室研究阶段,在实际应用中都存在一定的局限性,每种除氟材料在运用时需要综合考虑水质情况和被处理的水要达到的标准而定,以寻求最佳的处理方式。而且由于吸附机理的复杂性,对于水溶液氟离子的吸附机理研究还不够深入,

吸附机理研究有待进一步加强,除氟材料的再生、使用寿命和使用周期以及材料性质和结构有待进一步研究,寻找经济节能、环境友好型吸附材料仍是除氟材料研究的一个目标。

参考文献

- [1] Prathibha C, Sharma B, Chunduri L A A, et al. Nano calcium-aluminum mixed oxide: a novel and effective material for defluoridation of drinking water [J]. *Separation Science and Technology*, 2015, 50(13): 1915-1924.
- [2] Nath S K, Dutta R K. Significance of calcium containing materials for defluoridation of water: a review [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 53(8): 2070-2085.
- [3] Mamuse A, Watkins R. High fluoride drinking water in Gokwe, north-west Zimbabwe [J]. *Journal of Water Sanitation and Hygiene for Development*, 2016, 6(1): 55-64.
- [4] Dhanasekaran P, Sai P M S, Anandbabu C, et al. Defluoridation of water by chemical impregnated artocarpus hirsutus sawdust [J]. *Water Science and Technology-Water Supply*, 2016, 16(5): 1297-1312.
- [5] Wei F, Cao C, Huang P, et al. A new ion exchange adsorption mechanism between carbonate groups and fluoride ions of basic aluminum carbonate nanospheres [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(17): 13256-13260.
- [6] Shen J, Richards B S, Schaefer A I. Renewable energy powered membrane technology: case study of St. dorcas borehole in tanzania demonstrating fluoride removal via nanofiltration/reverse osmosis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 170: 445-452.
- [7] Bhadja V, Trivedi J S, Chatterjee U. Efficacy of polyethylene interpolymer membranes for fluoride and arsenic ion removal during desalination of water via electrodialysis [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(71): 67118-67126.
- [8] Ayoob S, Gupta A K, Bhat V T. A conceptual overview on sustainable technologies for the defluoridation of drinking water [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2008, 38(6): 401-470.
- [9] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, et al. Defluoridation of drinking water using adsorption processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 248(4): 1-19.
- [10] Mohapatra D, Mishra D, Mishra S P, et al. Use of oxide minerals to abate fluoride from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275(2): 355-359.
- [11] 刘琼, 郭华明. 活化铁锰结核的除氟性能研究 [J]. *环境科学*, 2009, 30(8): 2263-2270.
- [12] Tor A. Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite [J]. *Desalination*, 2006, 201(1-3): 267-276.
- [13] Maliyekkal S M, Shukla S, Philip L, et al. Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140(1-3): 183-192.
- [14] Hamdi N, Srasra E. Removal of fluoride from acidic wastewater by clay mineral: effect of solid-liquid ratios [J]. *Desalination*, 2007, 206(1-3): 238-244.
- [15] Zhang G, He Z, Xu W. A low-cost and high efficient zirconium-modified-Na-attapulgite adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183(2): 315-324.
- [16] Farrah H, Slavek J, Pickering W F. Fluoride interactions with hydrous aluminum oxides and alumina [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1987, 25(1): 55-69.
- [17] 顾浩, 许昭怡, 李丽媛. 氧化铝负载镧去除水中 F^- 的研究 [J]. *环境科学学报*, 2009, 29(3): 589-593.
- [18] Deng S, Liu H, Zhou W, et al. Mn-Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2-3): 1360-1366.
- [19] Liu H, Deng S, Li Z, et al. Preparation of Al-Ce hybrid adsorbent and its application for defluoridation of drinking water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3): 424-430.
- [20] Das D P, Das J, Parida K. Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 261(2): 213-220.
- [21] Lv L. Defluoridation of drinking water by calcined MgAl- CO_3 layered double hydroxides [J]. *Desalination*, 2007, 208(1-3): 125-133.
- [22] Ramanaiah S V, Mohan S V, Sarma P N. Adsorptive removal of fluoride from aqueous phase using waste fungus (*Pleurotus ostreatus* 1804) biosorbent: kinetics evaluation [J]. *Ecological Engineering*, 2007, 31(1): 47-56.
- [23] Venkata M S, Ramanaiah S V, Rajkumar B, et al. Biosorption of fluoride from aqueous phase onto algal *spirogyra* IO1 and evaluation of adsorption kinetics [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(5): 1006-1111.
- [24] Sujana M G, Mishra A, Acharya B C. Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: adsorption kinetics and equilibrium studies [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 270(12): 767-776.
- [25] 霍亚坤, 丁文明, 黄霞. 颗粒海藻酸钠对饮用水中氟的吸附去除 [J]. *环境科学*, 2010, 31(11): 112818-2823.
- [26] Gao C, Yu X Y, Luo T, et al. Millimeter-sized Mg-Al-LDH nanoflake impregnated magnetic alginate beads (LDH-n-MABs): a novel bio-based sorbent for the removal of fluoride in water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(7): 2119-2128.
- [27] Viswanathan N, Meenakshi S. Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1-3): 226-232.
- [28] Sundaram C S, Viswanathan N, Meenakshi S. Defluoridation

- of water using magnesite/chitosan composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2-3): 618-624.
- [29] 范杰, 许昭怡, 郑寿荣, 等. Mg-Al 型水滑石对水溶液中 F^- 的吸附[J]. *环境化学*, 2006, 13(4): 425-428.
- [30] Wang H, Chen J, Cai Y, et al. Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products[J]. *Applied Clay Science*, 2007, 35(1-2): 59-66.
- [31] Lv L, He J, Wei M, et al. Treatment of high fluoride concentration water by MgAl- CO_3 layered double hydroxides: kinetic and equilibrium studies [J]. *Water Research*, 2007, 41 (7): 1534-1542.
- [32] Moriyama S, Sasaki K, Hirajima T. Effect of calcination temperature on Mg-Al bimetallic oxides as sorbents for the removal of F^- in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2014, 95 (11): 597-603.
- [33] Ma W, Zhao N, Yang G, et al. Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg-Al-Fe hydrotalcite-like compound[J]. *Desalination*, 2011, 268(1-3): 20-26.
- [34] 孔垂鹏, 聂玉伦, 胡春. Mg/Al/Fe 复合氧化物吸附去除水体中氟化物的研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(1): 110-114.
- [35] Nasr B A, Charcosset C, Ben Amar R, et al. Fluoride removal from aqueous solution by purolite A520E resin: kinetic and thermodynamics study [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(6): 1604-1611.
- [36] Samadi M T, Zarrabi M, Sepehr M N, et al. Removal of fluoride ions by ion exchange resin: kinetic and equilibrium studies [J]. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2014, 13(1): 205-214.
- [37] Meenakshi S, Viswanathan N. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(2): 438-450.
- [38] Solangi I B, Memon S, Bhanger M I. An excellent fluoride sorption behavior of modified amberlite resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1-3): 186-192.
- [39] 李轶, 张林生. 载铁 001×7 改性树脂的除氟性能与机理研究[J]. *环境科学与管理*, 2006, 31(6): 61-63.
- [40] Li Q, Wang B, Li W. Performance evaluation of magnetic anion exchange resin removing fluoride[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, 12(2): 123-128.
- [41] Kemer B, Ozdes D, Gundogdu A, et al. Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2-3): 888-894.
- [42] Vinitnanthar S, Kositchaiyong S, Chiarakorn S. Removal of fluoride in aqueous solution by adsorption on acid activated water treatment sludge[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256 (17): 5458-5462.
- [43] Zhang S, Lu Y, Lin X, et al. Removal of fluoride from groundwater by adsorption onto La(III)-Al(III) loaded scoria adsorbent[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 303(9): 1-5.
- [44] Yadav A K, Kaushik C P, Haritash A K, et al. Defluoridation of groundwater using brick powder as an adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 128(2-3): 289-293.

收稿日期: 2016-11-30

(上接第36页)

- [12] Kumar R, Lee Y O, Bhalla V, et al. Recent developments of thiacalixarene based molecular motifs [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(13): 4824-4870.
- [13] 吴明燕, 胡发露, 江飞飞, 等. 基于 M_4 -硫杂杯[4]芳烃次级构筑单元超分子化合物的自组装[C]. 长沙: 全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会论文集, 2016.
- [14] Dai F R, Qiao Y, Wang Z. Designing structurally tunable and functionally versatile synthetic supercontainers [J]. *Inorg Chem Front*, 2016, 3(2): 243-249.
- [15] Netzer N L, Dai F R, Wang Z, Jiang C. pH-modulated molecular assemblies and surface properties of metal-organic supercontainers at the air-water interface[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(41): 10965-10969.
- [16] Dai F R, Sambasivam U, Hammerstrom A J, et al. Synthetic supercontainers exhibit distinct solution versus solid state guest-binding behavior[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(20): 7480-7491.
- [17] 戴枫荣, 孙成哲, 范新霞, 等. 基于磺酰桥连杯[4]芳烃配位超分子笼的组装及主客体化学研究[C]. 长沙: 全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会论文集, 2016年.
- [18] Li C, Ma J, Zhao L, et al. Molecular selective binding of basic amino acids by a water-soluble pillar[5]arene[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(19): 1924-1926.
- [19] 崔建华, 王魁. 杯吡啶在水溶液中对酸性氨基酸的选择识别[C]. 长沙: 全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会论文集, 2016.
- [20] Zhao S S, Yang J, Liu Y Y, Ma J F. Fluorescent aromatic tag-functionalized MOFs for highly selective sensing of metal ions and small organic molecules[J]. *Inorg Chem*, 2016, 55(5): 2261-2273.
- [21] 赵思思, 陈莉. 杯芳烃在分子和离子识别方面研究[C]. 长沙: 全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会论文集, 2016.
- [22] 杨龙, 叶罕章, 冉鑫, 等. 基于杯[6]芳烃- MnO_2 -石墨烯的竞争性荧光传感平台[C]. 长沙: 全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会论文集, 2016.

收稿日期: 2016-11-19