

文章编号:0253-9950(2007)03-0184-05

# 乙二胺改性壳聚糖磁性微球吸附 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{UO}_2^{2+}$

周利民<sup>1,2</sup>, 王一平<sup>2</sup>, 黄群武<sup>2</sup>

1. 东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室, 江西 抚州 344000;

2. 天津大学化工学院, 天津 300072

**摘要:**采用化学交联-种子溶胀法制得乙二胺改性壳聚糖磁性微球(EMCS),考察了其在水溶液中  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附性能。结果表明,EMCS 粒径为  $50\sim 80\ \mu\text{m}$ ,氧化铁质量分数( $w$ )为 16%,该吸附剂在  $\text{pH}<2.5$  时可选择性吸附  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$ ,吸附容量随  $\text{pH}$  升高而增加;其吸附等温线用 Langmuir 方程拟合为:  $c_{\text{eq}}/Q_{\text{eq}} = 0.4405 c_{\text{eq}}/Q_{\text{m}} + 0.5840$  ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $r = 0.9960$ ),  $c_{\text{eq}}/Q_{\text{eq}} = 0.5256 c_{\text{eq}}/Q_{\text{m}} + 1.3434$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $r = 0.9906$ );饱和吸附容量  $Q_{\text{m}}$  分别为 2.27, 1.90 mmol/g,高于磁性壳聚糖微球 MCS 和壳聚糖微球 CS;其吸附动力学可用 Lagergren 方程拟合为:  $\lg(Q_{\text{eq}} - Q) = 0.3612 - 0.0155t$  ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $r = 0.9821$ ),  $\lg(Q_{\text{eq}} - Q) = 0.3027 - 0.0112t$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $r = 0.9925$ );对  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附速率常数( $k_{\text{ad}}$ )分别为 0.036, 0.026  $\text{min}^{-1}$ ;EMCS 可用 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  再生,脱附率大于 90%,有良好的重复使用性。

**关键词:** 改性壳聚糖; 磁性微球;  $\text{Hg}^{2+}$ ;  $\text{UO}_2^{2+}$

中图分类号: O646.8 文献标识码: A

## Adsorption of $\text{Hg}^{2+}$ and $\text{UO}_2^{2+}$ by Ethylenediamine Modified Chitosan Magnetic Microspheres

ZHOU Li-min<sup>1,2</sup>, WANG Yi-ping<sup>2</sup>, HUANG Qun-wu<sup>2</sup>

1. Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment (Ministry of Education), East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

**Abstract:** A novel chitosan magnetic adsorbent was prepared with chemical cross linking and seed swelling method. The adsorption performance of the adsorbent for  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  was investigated. The results show that the diameter of the magnetic adsorbent is  $50\sim 80\ \mu\text{m}$  and the mass fraction of ferric oxide is about 16%. Selective separation of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  is achieved at  $\text{pH}<2.5$ . The adsorption capacity increase with  $\text{pH}$  increase. The adsorption isotherm data are analyzed by the Langmuir equations as:  $c_{\text{eq}}/Q_{\text{eq}} = 0.4405 c_{\text{eq}}/Q_{\text{m}} + 0.5840$  ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $r = 0.9960$ );  $c_{\text{eq}}/Q_{\text{eq}} = 0.5256 c_{\text{eq}}/Q_{\text{m}} + 1.3434$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $r = 0.9906$ ). The values of maximum adsorption capacity ( $Q_{\text{m}}$ ) are 2.27 mmol/g for  $\text{Hg}^{2+}$  and 1.90 mmol/g for  $\text{UO}_2^{2+}$ . The adsorption kinetic data are fitted by the Lagergren equations as:  $\lg(Q_{\text{eq}} - Q) = 0.3612 - 0.0155t$  ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $r = 0.9821$ );  $\lg(Q_{\text{eq}} - Q) = 0.3027 - 0.0112t$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $r = 0.9925$ ). The values of

收稿日期:2006-10-13; 修订日期:2007-04-17

基金项目:江西省自然科学基金资助项目(050002);东华理工大学核资源与环境工程技术中心开放测试基金资助项目(051107)

作者简介:周利民(1970—),男,湖南邵阳邵东人,博士,副教授,主要从事磁性高分子材料的研究。

the adsorption rate constants ( $k_{ad}$ ) are  $0.036 \text{ min}^{-1}$  for  $\text{Hg}^{2+}$  and  $0.026 \text{ min}^{-1}$  for  $\text{UO}_2^{2+}$ . Regeneration of the adsorbent is achieved using  $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  with the desorption efficiency of more than 90%. The reproductive performance of the adsorbent is excellent.

**Key words:** modified chitosan; magnetic microsphere;  $\text{Hg}^{2+}$ ;  $\text{UO}_2^{2+}$

吸附技术不仅可以回收重金属或放射性核素,还可同时治理污染,净化环境。磁性吸附具有传质速率高、固液接触好、压降低的优点,并且吸附剂易于通过外加磁场分离,因此受到关注<sup>[1]</sup>。磁性吸附应用很广泛,如加速生物污泥团聚、吸附牛奶中的放射性核素、吸附印染废水中的有机污染物等<sup>[2-5]</sup>。

壳聚糖的基本组成是 2-胺基葡萄糖,以  $\beta$ -(1,4)-糖苷键相互连接。壳聚糖分子中含有的羟基( $-\text{OH}$ )和氨基( $-\text{NH}_2$ )有良好的反应活性,可以方便地进行功能基接枝和改性。壳聚糖具有亲水性、生物相容性和可降解性,是一种良好的吸附剂。壳聚糖对金属离子(如  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ )的吸附机制包括质子化氨基与金属配阴离子通过静电引力吸引、离子交换机制或通过功能基( $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ )与金属离子配合<sup>[6-7]</sup>。

本工作拟采用化学交联-种子溶胀法制备氧化铁-壳聚糖磁性吸附剂,并通过乙二胺改性增加氨基(功能基)含量,以改善吸附剂对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

低粘度壳聚糖(相对分子质量  $1.3 \times 10^5$ , 脱乙酰度 90%),上海国药集团化学试剂有限公司;氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )和氯化亚铁( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),天津市福晨化学试剂厂,分析纯;氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 体积分数 25%~28%),南昌鑫光精细化工厂,分析纯;戊二醛(质量分数 25%)和环氧氯丙烷,中国上海试剂总厂,均为分析纯;乙二胺,天津市大茂化学试剂厂,分析纯;水为去离

子水,其它试剂均为分析纯。 $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  溶液用相应的氯化物加去离子水溶解后,再稀释定容至所需浓度。

### 1.2 仪器

JEM 1200EX 型扫描电镜,日本电子光学公司;Malvern 3000Hs 型电位仪,英国 Malvern 公司;Perkin-Elmer 550S 光谱仪,美国 Perkin Elmer 公司;Shimadzu TGA-50H 热天平测定仪,日本 Shimadzu 公司,氮气气氛,升温速度  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ;JDM-13 型振动样品磁强计,日本理学公司。

### 1.3 改性磁性壳聚糖微球的制备

**1.3.1 壳聚糖微球(CS)的制备** 5 g 壳聚糖溶于 250 mL 2%的醋酸溶液中,用细针管将壳聚糖溶液逐滴加至 0.2 mol/L NaOH 溶液中,形成凝胶状壳聚糖微珠,过滤、水洗至中性后,加入 100 mL 甲醇及 1.2 mL 25%戊二醛水溶液,于室温下搅拌 4 h,再于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  反应 5 h,产物过滤、洗涤。

**1.3.2 磁性壳聚糖微球(MCS)的制备** 将上述制得的 CS 悬浮于一定浓度的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的混合液中(总铁离子浓度为 0.3 mol/L,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  摩尔比为 2:1),充分溶胀 1.5 h,氮气保护下加  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,使微球成黑色,于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  继续反应 1 h,产物过滤、洗涤。

**1.3.3 乙二胺改性磁性壳聚糖微球(EMCS)的制备** 将上述制得的 MCS 悬浮于 70 mL 异丙醇中,加入 5 mL 环氧氯丙烷(溶于体积比为 1:1 的 100 mL 丙酮-水混合液中),混合物于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  搅拌反应 24 h。分离后的固相产物转入体积比为 1:1 的 100 mL 乙醇-水混合液中,加入 5 mL 乙二胺,混合物于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  搅拌反应 12 h,产物过滤、洗涤、真空干燥。合成路线示于图 1。

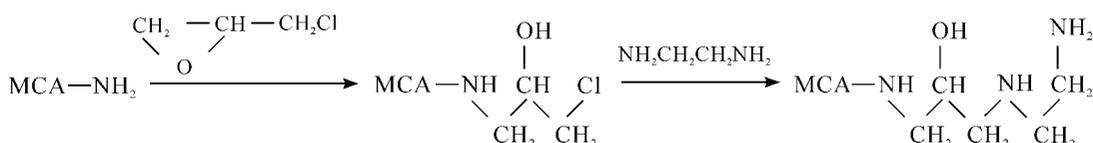


图 1 EMCS 的制备

Fig. 1 Preparation of EMCS

### 1.4 EMCS 中氨基含量的测定

采用体积法将 0.1 g EMCS 加入 20 mL 0.5 mol/L HCl 中,静置 48 h 至反应平衡。溶液中最终 HCl 浓度用 0.05 mol/L NaOH 溶液滴定。氨基含量可由下式计算:

$$c(\text{NH}_2) = (c(\text{HCl})_0 - c(\text{HCl})_1) \times 20 / 0.1.$$

式中,  $c(\text{NH}_2)$  为氨基质量摩尔浓度, mmol/g;  $c(\text{HCl})_0$  和  $c(\text{HCl})_1$  分别为 HCl 初始浓度和最终浓度, mol/L。

### 1.5 吸附实验

吸附条件: 温度 25 °C。加 0.1 mol/L HCl 或 0.1 mol/L NaOH 调节 pH = 1 ~ 6, 选用 Sørensen 缓冲液。实验时除特别说明外, 以 100 mL 5 mmol/L 金属离子溶液中加入 0.1 g 吸附剂, 以 150 r/min 下振荡吸附 2 h, 磁铁分离吸附剂。Hg<sup>2+</sup> 浓度通过 EDTA 络合滴定<sup>[6]</sup> 测定, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 浓度通过重铬酸钾氧化还原滴定<sup>[8]</sup> 测定。吸附容量按下式计算:

$$Q = \frac{c_0 - c_{\text{eq}}}{m} \times V.$$

式中,  $Q$  为吸附容量, mmol/g;  $c_0$  和  $c_{\text{eq}}$  分别为吸附前、后的金属离子浓度, mmol/L;  $V$  为溶液体积, L;  $m$  为吸附剂用量, g。

## 2 结果和讨论

### 2.1 吸附剂表征

经测定, EMCS 和 MCS 中氨基的质量浓度分别为 6.05 mmol/g 和 3.56 mmol/g, 说明乙二醇改性后氨基含量明显提高。EMCS 的形貌示于图 2。由图 2 可看出, EMCS 为球形, 主要粒径为 50 ~ 80 μm。600 °C 热重分析表明, CS 残重  $w(\text{CS}) = 1.4\%$ , 而 EMCS 残重  $w(\text{EMCS}) = 17.6\%$ , 表明 EMCS 中氧化铁含量约 16%。IR 分析显示, 3 404, 1 661, 1 456 cm<sup>-1</sup> 分别对应  $\nu\text{NH}$ ,  $\delta\text{NH}$  及  $\nu\text{C}-\text{N}$  的特征峰, 440, 582 cm<sup>-1</sup> 处的吸收带由 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中的 Fe—O 键产生, 表明 EMCS 中存在 —NH<sub>2</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。磁性测试表明, EMCS 的比饱和磁化强度为  $8.5 \times 10^{-7}$  A · m<sup>2</sup>/kg。

### 2.2 Zeta 电位

在 0.1 mol/L KCl 溶液中测试 MCS 和 EMCS (均为 0.2 g/L) 的 Zeta 电位, 结果示于图 3。MCS 和 EMCS 的 Zeta 电位均为负值, 表明微粒由于 —NH<sub>2</sub> 存在而呈碱性。EMCS 比 MCS 的

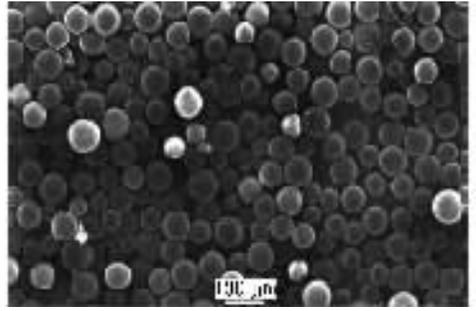


图 2 EMCS 的 SEM 图

Fig. 2 SEM diagram of EMCS

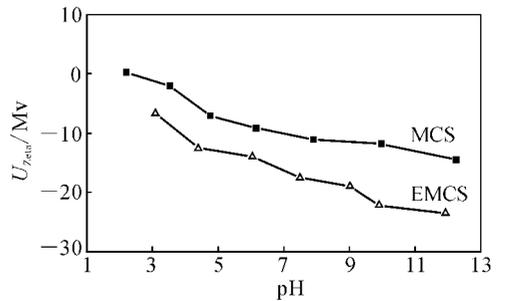


图 3 不同 pH 值下 MCS 和 EMCS 的 Zeta 电位

Fig. 3 Zeta potentials of MCS and EMCS at different pH

Zeta 电位更负, 这是由于 MCS 经乙二醇改性后 —NH<sub>2</sub> 的质量浓度明显提高的缘故。同时, 随着 pH 值的增加, —NH<sub>2</sub> 质子化程度逐渐减弱, 造成 Zeta 电位更负。

### 2.3 pH 对吸附容量的影响

25 °C、金属离子初始浓度 5 mmol/L、吸附剂用量 1 g/L 时, pH 对 EMCS 吸附 Hg<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的影响示于图 4 (忽略铁离子溶出对吸附的影响)。由图 4 看出, 随 pH 升高, 吸附容量增加。pH > 5 时吸附容量快速增加, 这是由于形成金属氢氧化物沉淀的缘故。pH < 2.5 时, EMCS 对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 几乎无吸附, 而对 Hg<sup>2+</sup> 吸附容量仍较高, 因此可选择性分离 Hg<sup>2+</sup> 和 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>。铀离子的存在形态有 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub>(OH)<sup>+</sup>, UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>7</sub><sup>-</sup> 及 (UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>7</sub><sup>+</sup>。pH 影响金属离子在溶液的存在形态, pH < 5 时, 铀离子以 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 和 UO<sub>2</sub>(OH)<sup>+</sup> 为主要存在形态; pH < 2.5 时, 则以 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 为主要存在形态<sup>[8]</sup>。此外, pH 值还影响吸附剂的表面电荷, pH < 2.5 时, EMCS 表面由于功能基 (—NH<sub>2</sub>) 质子化而带正电, 与 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 阳离子产生电荷排斥, 不利于 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 吸附; 此外,

$\text{UO}_2^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  生成的配阴离子 ( $\text{UO}_2\text{Cl}_6^{4-}$ ) 呈六角双锥构型的立体结构,在吸附时位阻较大,造成其吸附困难,因此  $\text{UO}_2^{2+}$  吸附容量相对较低。 $\text{Hg}^{2+}$  在强酸性介质及高  $\text{Cl}^-$  浓度下,主要以离子交换机制进行吸附:

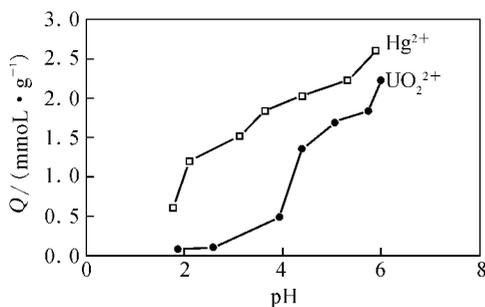
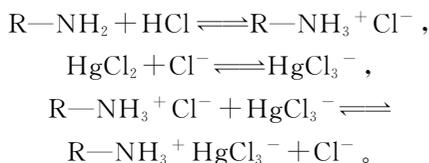


图 4 pH 对 EMCS 吸附  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的影响

Fig. 4 Effect of pH on  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  adsorption by EMCS

## 2.4 吸附等温线

25 °C, pH = 5.0, EMCS 用量为 1 g/L 时, EMCS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附以配合反应机理为主<sup>[9]</sup>, 形成 4 个五元环结构(图 5)。用 Langmuir 吸附方程式拟合(图 6), 即:

$$\frac{c_{\text{eq}}}{Q_{\text{eq}}} = \frac{1}{KQ_m} + \frac{c_{\text{eq}}}{Q_m}$$

式中,  $Q_m$  为饱和吸附容量, mmol/g;  $c_{\text{eq}}$  和  $Q_{\text{eq}}$  分别为溶液中金属离子平衡浓度 (mmol/L) 和对应的吸附容量 (mmol/g);  $K$  为吸附平衡常数, L/mmol。  $c_{\text{eq}}/Q_{\text{eq}} - c_{\text{eq}}$  呈线性, 拟合方程为:  $c_{\text{eq}}/Q_{\text{eq}} = 0.4405 c_{\text{eq}}/Q_m + 0.5840$  ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $r = 0.9960$ );  $c_{\text{eq}}/Q_{\text{eq}} = 0.5256 c_{\text{eq}}/Q_m + 1.3434$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $r = 0.9906$ )。由此可求出 EMCS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的  $Q_m$  分别为 2.27 和 1.90 mmol/g,  $K$  分别为 0.75, 0.39 L/mmol。  $\text{Hg}^{2+}$  的  $K$  值比  $\text{UO}_2^{2+}$  的高, 说明  $\text{HgCl}_3^-$  (Lewis 碱) 与质子化氨基 (Lewis 酸) 之间存在更强的 Lewis 酸碱作用。相同测试条件下, MCS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的饱和吸附容量  $Q_m$  分别为 1.4, 1.1 mmol/g, CS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的  $Q_m$  为 1.6, 1.2 mmol/g (测试方法与 EMCS 吸附时相同, 见 1.5 节)。因此, 就吸附容量而言, EMCS 的吸附性能优于 MCS 和 CS。

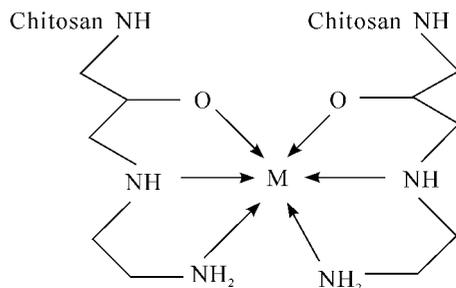


图 5  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  与 EMCS 形成的配合物结构

Fig. 5 Complex structure of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  with EMCS

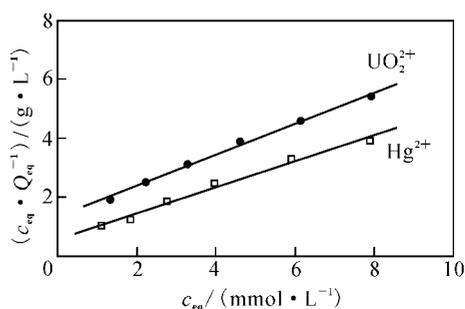


图 6 EMCS 吸附  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的 Langmuir 模型拟合曲线

Fig. 6 Langmuir curves for  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  adsorption by EMCS

## 2.5 吸附动力学

实验结果表明, 吸附 90 min 后基本达到平衡。25 °C, pH = 5, 金属离子初始浓度 5 mmol/L 时, 用 Lagergren 方程拟合(图 7):

$$\lg(Q_{\text{eq}} - Q) = \lg Q_{\text{eq}} - (k_{\text{ad}} / 2.303) t$$

式中,  $t$  为吸附时间, min;  $Q_{\text{eq}}$  和  $Q$  分别为吸附平衡时和吸附时间为  $t$  时的吸附容量, mmol/g;  $k_{\text{ad}}$ , 吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ 。由图 7 可见,  $\lg(Q_{\text{eq}} - Q) - t$  呈线性。拟合方程为:  $\lg(Q_{\text{eq}} - Q) = 0.3612 - 0.0155 t$  ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $r = 0.9821$ );  $\lg(Q_{\text{eq}} - Q) = 0.3027 - 0.0112 t$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $r = 0.9925$ )。由直线斜率可计算出 EMCS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的  $k_{\text{ad}}$  为 0.036, 0.026  $\text{min}^{-1}$ 。  $\text{Hg}^{2+}$  的  $k_{\text{ad}}$  比  $\text{UO}_2^{2+}$  的大, 因此  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附速率较快。

## 2.6 吸附剂的再生和重复使用

于 pH = 5 条件下吸附  $\text{Hg}^{2+}$  或  $\text{UO}_2^{2+}$  饱和后的 EMCS, 经真空干燥后取 0.1 g 分别与 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混合, 振荡 1.5 h 至平衡。试验结果表明, 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  对  $\text{Hg}^{2+}$  或  $\text{UO}_2^{2+}$  的脱附率分别

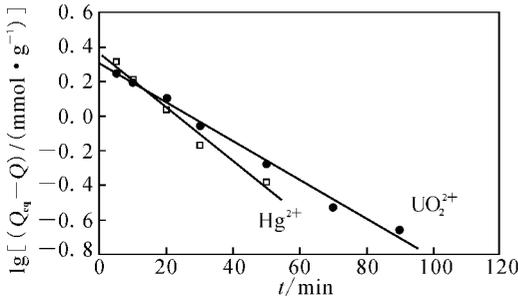


图 7 EMCS 吸附  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的 Lagergren 方程速率曲线

Fig. 7 Lagergren rate curves for  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  adsorption by EMCS

为 90.5% 和 92.7%。 $\text{UO}_2^{2+}$  还可用 2 mol/L HCl 脱附, 脱附率为 91.2%。 $\text{Hg}^{2+}$  不能用盐酸脱附, 因为  $\text{Hg}^{2+}$  易与  $\text{Cl}^-$  形成配阴离子 ( $\text{HgCl}_3^-$ ), 以离子交换机理发生吸附(见 2.2 节)。EMCS 重复使用 5 次后, 对  $\text{Hg}^{2+}$  或  $\text{UO}_2^{2+}$  的饱和吸附容量仅约下降 10%, 说明 EMCS 有良好的重复使用性。

### 3 结 论

(1) 采用化学交联-种子溶胀法制得球形磁性吸附剂 EMCS, 粒径为 50~80  $\mu\text{m}$ 。IR 表明 EMCS 中存在  $-\text{NH}_2$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。热重分析表明 EMCS 中氧化铁质量分数为 16%。比饱和磁化强度为  $8.5 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 。

(2) EMCS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  有较好的吸附性能。吸附容量随 pH 升高而增加。EMCS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的饱和吸附容量  $Q_m$  分别为 2.27, 1.90 mmol/g, 高于 MCS 和 CS。

(3) 采用 Lagergren 方程拟合, EMCS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附速率常数分别为 0.036, 0.026  $\text{min}^{-1}$ 。

(4)  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  可用 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  脱附,  $\text{UO}_2^{2+}$  也可用 2 mol/L HCl 脱附, 脱附率大于

90%, EMCS 有良好的重复使用性。

### 参考文献:

- [1] 杨超雄, 吴锦远, 杜光军. 磁性树脂的研究: 纤维素基聚氨酯树脂[J]. 离子交换与吸附, 1994, 10(6): 523-537.
- [2] Oliveira L C A, Petkowicz D I, Smaniotto A, et al. Magnetic Zeolites: a New Adsorbent for Removal of Metallic Contaminants From Water[J]. Water Research, 2004, 38(17): 3 699-3 704.
- [3] Booker N A, Keir D, Priestley A, et al. Sewage Clarification With Magnetite Particles [J]. Water Sci Technol, 1991, 23(7): 1 703-1 712.
- [4] Safarik I, Safarikova M, Buricova V. Sorption of Water Soluble Organic Dyes on Magnetic Poly (Oxy-2, 6-Dimethyl-1, 4-Phenylene) [J]. Collect Czech Chem Commun, 1995, 60(9): 1 448-1 456.
- [5] Oliveira L C A, Rachel V R A, Jose D, et al. Clay-Iron Oxide Magnetic Composites for the Adsorption of Contaminants in Water [J]. Applied Clay Science, 2003, 22(4): 169-177.
- [6] Jeon C, Holl W H. Chemical Modification of Chitosan and Equilibrium Study for Mercury Ion Removal [J]. Water Research, 2003, 37(19): 4 770-4 780.
- [7] Chassary P, Vincent T, Marcano J S, et al. Palladium and Platinum Recovery From Bicomponent Mixtures Using Chitosan Derivatives [J]. Hydrometallurgy, 2005, 76(1-2): 131-147.
- [8] Hennig C, Reich T, Dahn R, et al. Structure of Uranium Sorption Complexes at Montmorillonite Edge Sites [J]. Radiochimica Acta, 2002, 90 (9-11): 653-657.
- [9] Vieira R S, Beppu M M. Interaction of Natural and Crosslinked Chitosan Membranes With Hg(II) Ions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2006, 279 (1-3): 196-207.