

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.014



## 磁性壳聚糖微球吸附剂的研究进展

郑怀礼<sup>1a,1b</sup>, 陈笑越<sup>1a,1b</sup>, 向文英<sup>1a</sup>, 龙雨<sup>2</sup>, 陈新<sup>1a,1b</sup>, 王永娟<sup>1a,1b</sup>, 徐斌成<sup>1a,1b</sup>

(1. 重庆大学 a. 城市建设与环境工程学院; b. 重庆市水处理混凝剂工程技术研究中心, 重庆 400045;  
2. 重庆科技学院 化学化工学院, 重庆 401331)

**摘要:**随着现代工业的迅速发展,生产过程中排出的有害重金属离子废水、印染废水等日益增加,寻找更为高效的水处理材料成为环境保护中亟待解决的问题。磁性壳聚糖微球是一种新兴的水处理吸附剂,对多种污染物都具有优良的吸附效果,再加上可回收重复利用的特点,受到了广泛关注。对磁性壳聚糖微球进行改性,可赋予它不同的功能特性。综述了不同交联剂制备磁性壳聚糖微球的研究现状,分别介绍了对壳聚糖外壳和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁核的改性方法、机理及其应用,并对磁性壳聚糖微球未来的研究趋势进行了展望。

**关键词:**磁性壳聚糖微球;吸附剂;改性;水处理材料;吸附

中图分类号:X703.1 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2019)01-0110-10

### Literature review of magnetic chitosan microspheres adsorbents

Zheng Huaili<sup>1a,1b</sup>, Chen Xiaoyue<sup>1a,1b</sup>, Xiang Wenying<sup>1a</sup>,  
Long Yu<sup>2</sup>, Chen Xin<sup>1a,1b</sup>, Wang Yongjuan<sup>1a,1b</sup>, Xu Bincheng<sup>1a,1b</sup>

(1a. School of Urban Construction and Environmental Engineering; 1b. Chongqing Engineering Research Center of Water Treatment Coagulant, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, P. R. China)

**Abstract:** With the rapid development of modern industry, heavy metal ion waste water, printing and dyeing wastewater discharged from the production process are increasing. Thus searching for more efficient water treatment materials has become an urgent issue in environmental protection. Magnetic chitosan microspheres are emerging water treatment adsorbents, which draw lots of attention for their excellent absorption effects on various pollutants and the characteristics of being recovered and reused. More functional properties were introduced by modification. The preparation and relevant studies of magnetic chitosan microspheres, the modification methods, mechanism and application of chitosan and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  are reviewed in this paper. Furthermore, their future development tendency are predicted.

**Keywords:** magnetic chitosan microsphere; adsorbents; modification; water treatment materials; adsorption

收稿日期:2018-06-15

基金项目:国家自然科学基金(21677020);重庆市重点产业共性关键技术创新专项重点研发项目(cstc2017zdcy-zdyfX0015)

作者简介:郑怀礼(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事水处理剂研究,E-mail: zhl@cqu.edu.cn.

Received: 2018-06-15

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 21677020); Chongqing Key Industry Common Key Technological Innovation Projects (No. cstc2017zdcy-zdyfX0015)

Author brief: Zheng Huaili (1957-), professor, doctoral supervisor, main research interest: water treatment materials, E-mail: zhl@cqu.edu.cn.

磁性壳聚糖微球是壳聚糖在交联剂的作用下包裹  $Fe_3O_4$  而生成的一种微米级甚至纳米级的球形吸附剂。磁性壳聚糖微球在磁场的作用下可回收重复利用。壳聚糖是一种常见的天然高分子化合物,是甲壳素脱乙酰基的产物。如图 1,壳聚糖是由  $\beta$ -1,4 糖苷键连接而成的直链高分子多糖化合物,含有羟基和氨基以及一些 N-乙酰氨基等极性基团<sup>[1]</sup>。壳聚糖来源广、易生物降解、抗菌、无细胞毒性,对水溶液中的很多污染物都表现出了比较好的吸附效果。研究发现,磁性壳聚糖微球对污染物的吸附主要依靠其上的一 $NH_2$  或一 $OH$ ,但是氨基和羟基对污染物的吸附能力有限,因此,又出现了很多磁性壳聚糖微球的衍生物,即通过化学或物理改性引入活性基团或功能侧链,并进行可能的分子设计,以得到新颖的改性材料。基于这一目标,笔者综述了磁性壳聚糖微球的研究现状,以及对磁性壳聚糖微球的改性。

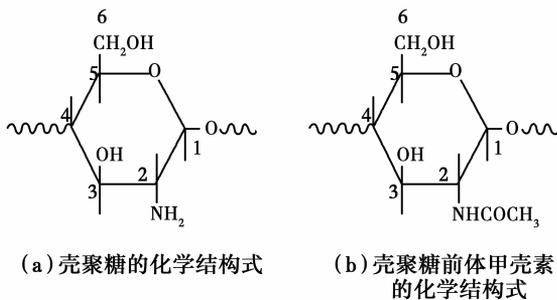


Fig. 1 The chemical structures of chitosan and its precursor chitin

### 1 磁性壳聚糖微球的研究现状

磁性壳聚糖微球最初被应用于医药和生物学领域,后来逐渐应用于水处理领域<sup>[2]</sup>。磁性壳聚糖微球的结构如图 2 所示。 $Fe_3O_4$  作为磁性内核包覆在壳聚糖内部,壳聚糖作为外壳包覆在磁核表面。壳聚糖由于交联剂的作用形成了一种网状结构,这种结构使其在一定酸性条件下也能稳定存在。这些壳聚糖分子中含有很多一 $NH_2$ ,在酸性条件下易与溶液中的  $H^+$  结合,形成一 $NH_3^+$ 。在静电引力的作用下,一 $NH_3^+$  能够吸附多种阴离子污染物<sup>[3-5]</sup>。吸附污染物之后,在磁场的作用下回收,在一定的条件下进行解吸,从而实现重复利用。图 3 是磁性壳聚糖微球的扫描电镜图<sup>[6]</sup>,壳聚糖首先被溶解于 0.5% 的稀盐酸中,随后加入  $Fe_3O_4$  磁核,充分混合,再通过反相乳液交联法,加入戊二醛交联,从图 3 可以看出,磁性壳聚糖微球表面粗糙,多孔,呈球形,粒径为

微米级甚至纳米级。目前,制备磁性壳聚糖微球的方法有交联法、喷雾干燥法、光化学法、原位法、聚合物微凝胶模板法、共沉淀法和活性膨胀法<sup>[7]</sup>,其中,用于水处理领域的几乎都是交联法。

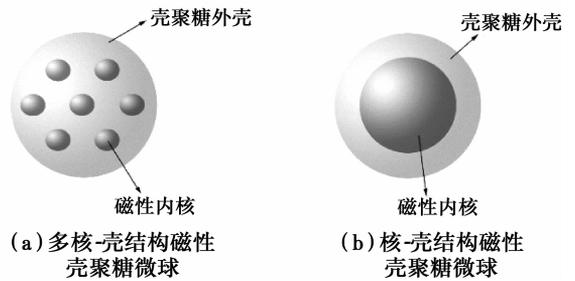


图 2 多核-壳结构磁性壳聚糖微球和核-壳结构磁性壳聚糖微球

Fig. 2 Magnetic core-chitosan shell and magnetic multi-cores homogeneously dispersed in chitosan

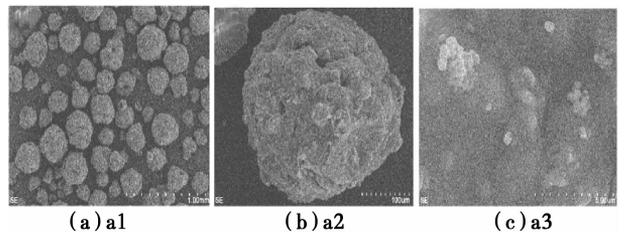


图 3 壳聚糖微球的电镜扫描图<sup>[6]</sup>

Fig. 3 SEM images of magnetic chitosan nanoparticles

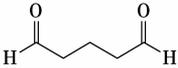
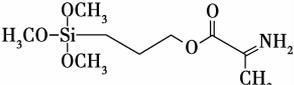
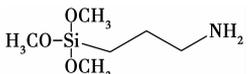
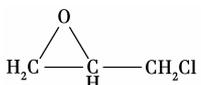
壳聚糖分子上含有氨基和羟基,能够通过氢键、范德华力和配位键的作用与  $Fe_3O_4$  连接起来<sup>[7]</sup>,但是壳聚糖本身是线性分子,这种结合不稳定,因此,需要交联剂形成网状结构,才能形成稳定的壳聚糖磁性微球。表 1 列出了常见的交联剂。

表 1 常见的交联剂

Table 1 The normal cross linker

种类	名称	结构	参考文献
多聚	磷酸盐		[8]
物理交联法	柠檬酸		[9]
	$\kappa$ -卡拉胶		[10]

续表 1

种类	名称	结构	参考文献
	戊二醛		[11-15]
化学 交联法	硅烷		[16]
	硅烷		[17]
	氯甲基环氧乙烷		[18-19]

戊二醛是一种最常见的交联剂,所含的两个羰基与壳聚糖上面的氨基可以发生反应,生成席夫碱<sup>[20]</sup>。戊二醛与壳聚糖上的氨基发生反应,占用了一部分吸附位点,吸附能力有所下降,但是壳聚糖分子链上剩余的一NH<sub>2</sub>依然可以吸附污染物或者进行各种接枝。当戊二醛被应用于交联时,通常是采用乳化交联法,常用的分散剂包括了环己烷、石蜡,表面活性剂包括了司班 80、正己醇。在制备过程中,首先把壳聚糖溶于盐酸或醋酸溶液中,然后与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 均匀混合,把壳聚糖-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 加入到油/水的混合体系中,就会形成油包水的结构,剧烈搅拌下,加入戊二醛,就形成了磁性壳聚糖微球。在制备过程中,搅拌速度即混合的均匀程度对其影响极大,一般粒径越小,吸附效果越好<sup>[7]</sup>。Li 等<sup>[11]</sup>通过乳化交联法,把石蜡作为分散介质,把司班 80 作为表面活性剂,再加入壳聚糖-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的混合体系,形成了油包水结构,再加入戊二醛交联,得到了大约 25 nm 的壳聚糖微球,饱和磁化率为 21.5 emu/g。

硅烷偶联剂也是一种制备磁性壳聚糖微球的交联剂。硅烷偶联剂的分子中含有两种不同性质的基团,常常可以连接有机与无机材料,其化学结构式为 Y-R-SiX<sub>3</sub>,X 可能是卤素、烷氧基、乙酰氧基,可进行水解反应,生成 Si-OH,与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 键合;Y 可能是氨基、环氧基、巯基、乙烯基、氨基,可以与聚合物反应,实现各种分子改性。常见的硅烷包括 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,3-氨基丙基三甲氧基硅烷。硅烷基一端可以与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 键合,另一端可以与壳聚糖连接。这种方式由于成功地把双键氨基等结合在了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上,可以继续发生多种反应,实现其他多种单体的接枝。Liu 等<sup>[16]</sup>以乙醇为分散介质,把磁粉加入到 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧

基硅烷乙醇溶液中,在加热的条件下,形成了乙烯基-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。在无氧条件下,V044 作为引发剂,加入壳聚糖,形成了磁性壳聚糖微球。Kim 等<sup>[17]</sup>把 3-氨基丙基三甲氧基硅烷连接到了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上,形成了氨基-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。再通过接枝甲基丙烯酸和乙二胺,把羧甲基壳聚糖接枝到了微球上。

环氧交联剂也可以通过与壳聚糖上的羟基发生醚化反应,把壳聚糖交联起来。这种方法不占用壳聚糖上的氨基,使得有更多的吸附点位可以与污染物进行反应。Dong 等<sup>[19]</sup>用氯甲基环氧乙烷在碱性的水浴中交联制备出了磁性壳聚糖微球,用于腐殖酸的吸附,发现最大吸附量可以达到 32.561 mg/g。韩德艳等<sup>[21]</sup>把环氧氯丙烷作为交联剂,用于吸附 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>,最大吸附容量分别可以达到 48.3、72.0 mg/g。

上述的交联方法都是通过化学反应,都引入了有毒有害物质,由于对无毒无害水处理剂的需求,出现了制备出环境友好型磁性壳聚糖微球的研究。氨基在酸性条件下会带上正电,这种带正电荷的基团容易通过静电吸附作用与带负电荷的物质连接起来,从而形成网状结构。由此出现了多种物理交联法制备的磁性壳聚糖微球。然而,这种方式常常不稳定,受 pH 影响比较大,制备出的微球大小不均匀<sup>[22]</sup>,还在初步发展阶段。因此,形成更稳定、环境适应范围更广的微球是该种交联方式的研究热点。目前用到的物理交联法交联剂包括了多聚磷酸盐、柠檬酸、κ-卡拉胶、海藻酸盐<sup>[23]</sup>。

Akln 等<sup>[8]</sup>通过滴加多聚磷酸盐到壳聚糖/四氧化三铁的混合溶液中,经过超声,形成了 80~150 nm 的疏松多孔壳聚糖微球 m-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CNs,并研究了其对阴离子染料溴麝香草酚蓝的吸附效果,结果显示,在 pH=5 时可达最优吸附容量 17.9 mg/g。然而,该微球 m-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CNs 只能在 pH=3~5 之间有效,适应范围窄。Yu 等<sup>[9]</sup>以柠檬酸为交联剂,先制备出了柠檬酸嫁接的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,即 SC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,再通过柠檬酸的静电吸引作用,把阳离子壳聚糖结合起来,形成了阳离子磁性壳聚糖微球 CTS-g-PTMAAC/SC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。CTS-g-PTMAAC/SC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 能在 pH=1~10 之间有较好的吸附性能,提高了环境适应范围。然而,加入的阳离子单体,引入了有毒物质 PTMAAC。Karimi 等<sup>[10]</sup>在 70 °C 的环境下,磁性壳聚糖溶液加入到 κ-卡拉胶中,调节 pH,再结合急速冷冻干燥的方法,制备出了磁性壳聚糖微球,该微球在经历 5 次循环使用之后,去除效率依然有 93%,最大吸附容量为 235

mg/g,首次把聚离子型生物聚合物卡拉胶作为交联剂,形成了比用聚磷酸盐交联更为稳定的磁性壳聚糖微球,扩大了 pH 适应范围。

虽然物理交联法表现出了更加绿色、环保的优势,但其环境适应能力差、稳定性差的缺点在一定程度上限制了它的应用,因此,目前研究的热点依然是化学交联法。

## 2 磁性壳聚糖微球的改性

磁性壳聚糖微球对各类污染物的吸附能力有限,对环境的适应能力也有限,因此,有必要对磁性壳聚糖微球进行改性。

磁性壳聚糖微球表面的化学性质决定了其吸附性能。化学性质主要由表面的化学官能团决定。根据表面化学官能团改性的位置不同,分为对壳聚糖的改性和对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的改性。对壳聚糖的改性又分为有机阳离子的改性、有机阴离子改性、非极性有机物改性、分子印迹法改性、金属螯合改性。这些官能团通过静电吸引作用、螯合作用等吸附不同类型的污染物,提高磁性壳聚糖微球的吸附性能。

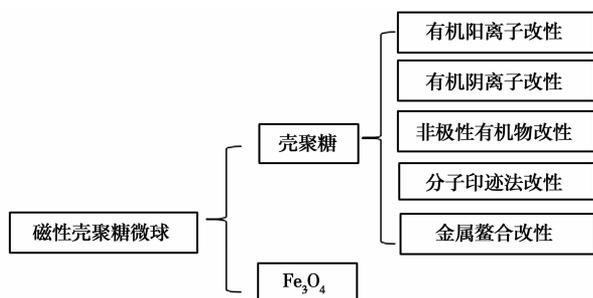


图 4 磁性壳聚糖微球改性方法分类

Fig. 4 The clarification of magnetic chitosan nanoparticles modification methods

### 2.1 对壳聚糖的改性

壳聚糖的糖残基上有两个活性羟基和一个活性氨基:一个是 C6 位的  $-\text{OH}$ ,一个是 C3 位的  $-\text{OH}$ ,另一个是 C2 位的  $-\text{NH}_2$ 。C6 位的  $-\text{OH}$  是一级羟基,从空间构象上来讲,可以较自由地旋转,位阻也较小;C3 位的羟基,空间位阻大一些,不能自由旋转。一般情况下 C6 位  $-\text{OH}$  反应活性的比 C3 位的  $-\text{OH}$  大,所以,一般反应发生在 C6 位的  $-\text{OH}$ 。C2 位  $-\text{NH}_2$  的反应活性强于  $-\text{OH}$ ,易发生化学反应,使得壳聚糖在较温和的条件下进行多种化学修饰,形成不同结构、不同性能的衍生物。

2.1.1 有机阳离子改性 Li 等<sup>[24]</sup>通过醚化反应在磁性壳聚糖微球上接枝 3-氯-2-羟丙基三甲基铵,合成了 3-氯-2-羟丙基三甲基铵磁性壳聚糖

微球 CS-CTA-MCM,CS-CTA-MCM 相对于未改性磁性壳聚糖微球 CS-MCM 有更多氨基吸附位点,更大的电荷密度。CS-CTA-MCM 在被分别用于吸附 Cr(VI)和甲基橙时发现,CS-CTA-MCM 对 Cr(VI)吸附容量是 CS-MCM 的 3 倍,CS-CTA-MCM 对甲基橙最大吸附量为 2.6 mmol/g,CS-MCM 对甲基橙最大吸附量仅为 0.1 mmol/g。在用 CS-CTA-MCM 吸附甲基橙和 Cr(VI)混合体系时发现,Cr(VI)与甲基橙呈竞争性吸附的状态,对 Cr(VI)的吸附效率下降了 41%,对甲基橙的吸附效率下降了 20%,CS-CTA-MCM 对染料的亲和性明显强于对重金属的亲和性。Chen 等<sup>[9]</sup>比较了两种阳离子型磁性壳聚糖微球,即三甲基单烯丙基氯化铵基磁性壳聚糖微球 CTS-g-PTMAAC/SC- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 N-羟丙基三甲基氯化铵磁性壳聚糖微球 CTS-g-HTCC/SC- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,发现 CTS-g-PTMAAC/SC- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  带有更高的正电荷密度,对食物黄 3 吸附效果远好于 CTS-g-HTCC/SC- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。Xu 等<sup>[25]</sup>把过硫酸钾作为引发剂,在无氧的环境下把 2-(二甲基氨基)乙基甲基丙烯酸酯作为阳离子单体,合成了 80~120  $\mu\text{m}$  的 GMCMs,其饱和磁化强度为 14.5 emu/g。GMCMs 由于增加了季铵盐,具有比未改性磁性壳聚糖微球更大的阳离子度,带上了更多的电荷。实验考察了它对分子量几乎相等且都含两个磺酸基的阴离子染料酸性绿 25 和活性蓝 19 的吸附效果。在酸性绿 25 的分子中含有两个仲胺,而活性蓝 19 的分子中含有一个仲胺和一个叔胺。仲胺可以与羰基之间形成氢键,增强吸附能力,而叔胺会与 GMCMs 相互排斥。因此,对酸性绿 25 的最大吸附量可以达到 500 mg/g,而对活性蓝 19 的最大吸附量仅为 165.1 mg/g。Yao 等<sup>[26]</sup>制备出了用三乙胺接枝的磁性壳聚糖微球 QM-chitosan,考察比较了它对 Cr(VI)和 P(V)的吸附效果,结果表明,其特殊的分子结构形态使得它对 Cr(VI)有更强的亲和能力,受  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等环境中常见的离子影响较小,对高离子浓度环境耐受能力强。

2.1.2 有机阴离子改性 Xu 等<sup>[6]</sup>通过自由基引发反应,成功地把聚 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸接枝到磁性壳聚糖微球 MCMs 上,得到了 PMCMs。PMCMs 由于增加了多个磺酸基团,带上了更多的负电荷,并且随着 pH 的增加,这种负电荷逐渐增强,去除率也逐渐升高。实验发现,PMCMs 在 30  $^\circ\text{C}$ 、pH=9 时对亚甲基蓝的最大吸附容量可以达到 1 000 mg/g。Yan 等<sup>[27]</sup>通过自由基反应成功地把

丙烯酸接枝到了磁性壳聚糖微球上,这种微球大小在  $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ ,饱和磁化强度为  $13.0 \text{ emu/g}$ ,在  $\text{pH}=5.5$  时,对  $\text{Cu}^{2+}$  可以达到最大吸附量  $174.0 \text{ mg/g}$ ,明显提高了其吸附效果。Ren 等<sup>[28]</sup>利用 1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺(EDAC)使乙二胺四乙酸(EDTA)的  $-\text{COO}^-$  和壳聚糖的  $-\text{NH}_2$  之间形成了酰胺键,制备出了 EDCMS,对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  进行吸附,最大吸附容量分别为  $0.699$ 、 $0.596$ 、 $0.563 \text{ mmol/g}$ 。Yan 等<sup>[29]</sup>利用谷氨酸对其改性,制备出 CS-Glu-MCM,对多种阳离子染料,发现 CS-Glu-MCM 的吸附容量是 CS-MCM 的 4~6 倍,发现对亚甲基蓝、结晶紫、阳离子浅黄色 7GL 的最大吸附容量分别为  $0.6$ 、 $0.9$ 、 $0.4 \text{ mmol/g}$ 。

**2.1.3 非极性有机物** Zhou 等<sup>[30]</sup>通过先在壳聚糖上接枝氯甲代氧丙环,再接枝乙二胺,制备出了 EMCR。EMCR 的粒径为  $80 \sim 250 \mu\text{m}$ ,通过乙二胺上的仲胺、叔胺以及氧原子的螯合作用,在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  时,对  $\text{Hg}^{2+}$  的最大吸附容量可达到  $2.69 \text{ mmol/g}$ ,明显高于未接枝的壳聚糖微球。Roto 等<sup>[31]</sup>通过硅烷基化反应,把 3-巯基丙基三甲氧基硅烷引入到了壳聚糖上,这种含硫醇基的微球被用于吸附  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,最大吸附容量可以达到  $115 \text{ mg/g}$ 。Tao 等<sup>[32]</sup>利用谷氨酰胺改性了壳聚糖磁性微球,谷氨酰胺上的羰基和氨基增加了微球的吸附位点,对汞离子和酸性绿 25 都表现出了更强的吸附能力和吸附速度。谢亚平等<sup>[33]</sup>把三聚磷酸钠和环氧氯丙烷作为交联剂,利用离子交联法制备出了  $\beta$ -环糊精改性磁性壳聚糖微球, $\beta$ -环糊精具有疏水结构,能包络识别有机物,在  $\text{pH}=8$ 、温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  时,对亚甲基蓝可以达到最大吸附量  $123.70 \text{ mg/g}$ 。Li 等<sup>[34]</sup>利用硝酸铈铵作为引发剂,成功地把丙烯酰胺接枝到了壳聚糖磁性微球(CS-MCM)上,制备出了 CS-PAM-MCM。CS-PAM-MCM 含有丰富的羰基,这些羰基是富电子亲核基团,可以与金属离子螯合。实验考察了 CS-PAM-MCM 对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  的单一金属体系、二元金属体系、三元金属体系的吸附效果。结果表明,CS-PAM-MCM 不仅提高了吸附效果,还提高了对  $\text{Hg}^{2+}$  相对于  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的选择性。Iordache 等<sup>[35]</sup>成功地把三种丙烯酸烷基酯接到了壳聚糖上,比较了丙烯酸正丁酯(BA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、正己基丙烯酸丁酯(HA)对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附效果,呈现出分子链越长吸附位点越多、吸附效果越好的趋势,即  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CSg-HA} > \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CSg-BA} > \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CSg-BMA}$ ,最

大吸附量分别为  $121.96$ 、 $104.17$ 、 $101.01 \text{ mg/g}$ 。

**2.1.4 分子印迹法** 分子印迹技术是一种模仿酶与底物、受体与抗体之间结合的一种的技术,在化学上有着广泛的应用。常用分子印迹聚合物的合成方法有本体聚合法、沉淀聚合法、微乳液聚合法、悬浮聚合法、原位聚合法、多步溶胀聚合法以及原位电聚合法等。现在分子印迹逐渐又被应用于磁性壳聚糖微球的制备上,用来提高磁性壳聚糖微球的选择性吸附能力。

Fathi 等<sup>[36]</sup>分别用环氧氯丙烷和戊二醛交联制备出了 Calcon 染料分子印迹磁性壳聚糖微球 EHC/CIMC、GA/CIMC,如图 5 所示。把它与用环氧氯丙烷和戊二醛交联但是未印迹的磁性壳聚糖微球 EHC/NIMC、GA/NIMC 对比,结果表明 EHC/CIMC、GA/CIMC、EHC/NIMC、GA/NIMC 对阴离子染料 Calcon 的最大吸附量分别为  $51.7$ 、 $39.23$ 、 $25.84$ 、 $23.68 \text{ mg/g}$ 。图 6 是 EHC/CIMC、GA/CIMC、EHC/NIMC、GA/NIMC 对多种染料的吸附情况,可以看出印迹后的磁性壳聚糖微球表现出了很强的选择性。马立成等<sup>[37]</sup>以  $\text{Cu}^{2+}$  为模板离子,制备出了  $\text{Cu}^{2+}$  印迹磁性壳聚糖微球,该吸附剂在  $\text{pH}=5$  时,表现出了最佳的吸附效果。实验选择了相同电荷数和离子半径的  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  作为竞争离子,配置了  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  3 种二元混合体系,测得的相对选择系数分别为  $2.07$ 、 $2.59$ 、 $3.44$  均大于 2,选择性良好。

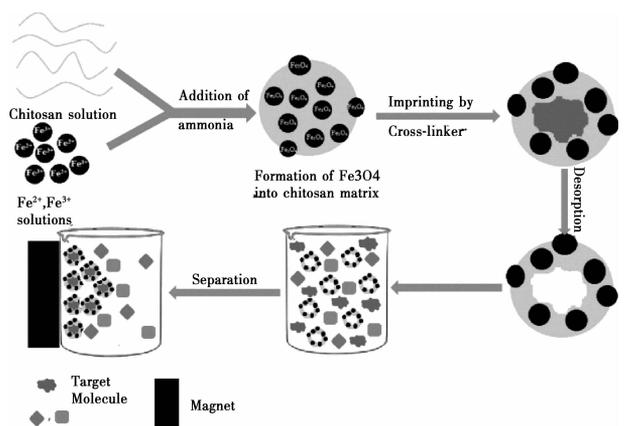


图 5 CIMC 的合成与在磁场条件下的应用<sup>[36]</sup>

Fig. 5 Synthesis route of CIMC and its application for removal of calcon using an external magnetic field

**2.1.5 金属螯合改性** 近年来,金属结合的聚合物由于具有很强的化学稳定性和高的吸附容量,引起了广泛关注<sup>[38-40]</sup>。Shen 等<sup>[41]</sup>通过螯合作用把  $\text{Fe}^{3+}$  结合到了壳聚糖上,形成了一种六配位的以  $\text{Fe}^{3+}$  为核心的螯合结构,这种结构由两分子的壳聚糖分子

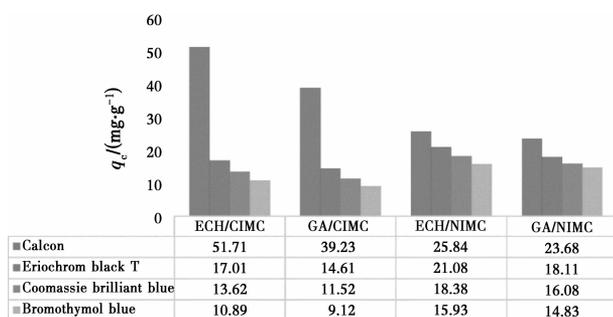


图 6 EHC/CIMC、GA/CIMC、EHC/NIMC、GA/NIMC 对染料的最大吸附容量<sup>[36]</sup>

Fig. 6 The maximum adsorption capacity of dyes onto EHC/CIMC, GA/CIMC, EHC/NIMC and GA/NIMC

通过氨基和羟基与  $\text{Fe}^{3+}$  结合,剩下的两个位点结合了  $\text{H}_2\text{O}$ ,如图 7 所示。将它加入到染料溶液中,染料分子会替换出水分子,形成更稳定的结构。制备出的这种壳聚糖微球在碱性条件下,对活性染料和酸性染料都表现出了较强的吸附能力,而且对环境的适应能力强。考察它对酸性红 73 的吸附,结果表明,在  $\text{pH}=12$  时可以达到饱和和吸附容量  $294.5 \text{ mg/g}$ ,并且吸附平衡时间小于  $10 \text{ min}$ ,不受  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^-$  等水溶液中常见离子的影响,具有很高的实际应用价值。Hu 等<sup>[42]</sup>把  $\text{Al}^{3+}$  进行螯合,制备出了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{Al}(\text{OH})_3$  的磁性壳聚糖微球,考察  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的含量、 $\text{pH}$  以及共存离子的影响,表明它具有良好的吸附效果。

法是合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的主要方法,设备简单、反应条件温和,生成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  平均粒径小于  $10 \text{ nm}$ ,但是离子团聚比较严重,粒径不好控制。胶束合成法合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分散性好,不易团聚,但是产量低,表面活性剂不易去除。而剩余的几种合成方法因为过程较复杂,在磁性壳聚糖微球上应用较少。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  在酸性条件下会溶解、易发生团聚的性质阻碍了磁性壳聚糖微球的应用。目前采用的主要方法是在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面包裹上一层  $\text{SiO}_2$ ,以减少它的团聚以及增强在酸性条件下的适应能力。Roto 等<sup>[31]</sup>首先通过共沉淀法合成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,然后把  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分散于去离子水中, $\text{NaSiO}_3$  逐滴加入到混合溶液中, $\text{pH}$  保持在 6,其中  $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{NaSiO}_3$  保持在  $1:4$ ,在无氧环境下合成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 。 $\text{SiO}_2$  具有更强的耐酸能力,与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  形成的核壳结构,增强了磁性壳聚糖微球的稳定性和分散性。

### 3 磁性壳聚糖微球在环境污染物去除中的应用

磁性壳聚糖微球及其衍生物可被用于吸附去除水中的多种有机物、无机物。磁性壳聚糖微球及其衍生物主要是通过离子交换、物理吸附、化学键、范德华力等达到对环境污染物去除的目的。磁性壳聚糖微球本身就含有丰富的基团,使其在未改性的情况下就表现出优良的去除效果<sup>[44-48]</sup>。Chang 等<sup>[49]</sup>、Zhou 等<sup>[50]</sup>分别报道了磁性壳聚糖微球通过螯合作用、静电吸附作用实现了  $\text{Co}^{2+}$ 、以及食品染料食品蓝 1 和食品黄 5 的去除,吸附效果良好。

Li 等<sup>[51]</sup>通过亲核取代反应合成了活性红 120-磁性壳聚糖微球接枝化合物,通过活性红 120 的螯合作用去除了溶解酵素。Yang 等<sup>[52]</sup>制备出了  $\alpha$ -酮戊二酸接枝的磁性壳聚糖微球  $\alpha\text{-KA-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ ,其上含有羧基、羰基以及氨基等基团,能够吸附  $\text{Cd}^{2+}$ ,吸附效果受  $-\text{NH}_2$  电荷的影响。另外,这种微球具有网状结构, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分布均匀,这进一步加强了它的吸附效果。Monier 等<sup>[53]</sup>制备出了磁性壳聚糖-二酮二氢吡啶微球 CSIS。CSIS 上含有丰富的含氮基团,其上的偶氮甲亚胺、胺、酰胺的螯合作用对吸附  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  起主要作用,离子交换和物理吸附作用也促进了金属离子的吸附。Monier 等<sup>[54]</sup>研究了磁性壳聚糖-苯硫脲微球对  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的去除,苯硫脲上的巯基促进了金属离子的吸附。杨美琪等<sup>[55]</sup>制备出了磁性羧甲基壳聚糖-葡萄糖,发现正价铵离子的电荷吸附及羟基的偶极配位,葡萄糖的三维结构提升了对  $\text{F}^-$  的吸附能

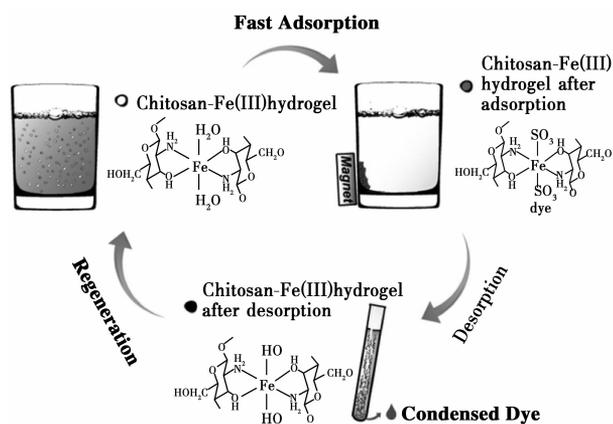


图 7 染料与磁性壳聚糖-Fe(III)微球的作用机理<sup>[41]</sup>

Fig. 7 Proposed interactions mode between dyes and chitosan-Fe(III) hydrogel

## 2.2 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的改性

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有强超顺磁性,无毒,易合成,成为最常见的磁性内核。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁性能够让吸附剂快速收集,得以重复利用。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的合成方法有共沉淀法、热分解法、还原法、胶束合成法、热液合成法、声化学合成法以及激光高温分解法<sup>[43]</sup>。化学共沉淀

力。田欣欣等<sup>[56]</sup>以丙烯酸改性磁性微球来去除养殖废水中的氨氮,  $-\text{COO}^-$  能够与  $-\text{NH}_4^+$  发生化学反应, 从而实现氨氮的去除。Zhou 等<sup>[57]</sup>以乙二胺与磁性壳聚糖微球反应, 制备出了 EMCN, 用于去除酸性橘 7 和酸性橘 10, 其上的氨基与染料分子上的磺酸基通过静电吸附作用达到去除的目的, 性能明显优于磁性壳聚糖本身。

## 4 磁性壳聚糖微球的再生

磁性壳聚糖微球的再生在其应用中有着重要作用, 不同的磁性壳聚糖微球对不同的污染物有着不同的再生方法, 但大部分都通过调节 pH、加入更强的络合剂或通过调节离子强度来实现污染物的脱附再利用。

杨金辉等<sup>[58]</sup>把 0.1 mol/L 的 NaOH 作为解吸液, 对磁性壳聚糖微球进行重复利用, 4 次解吸后对  $\text{AsO}_4^{3-}$  的去除率依然在 95% 以上, 且吸附剂没有明显的变形和破损, 重复利用成本低、操作简单。张轶等<sup>[59]</sup>对比了 0.5、1、1.5 mol/L 的 NaCl 溶液和 NaOH 溶液对吸附了马铃薯淀粉的磁性壳聚糖微球的脱附效果, 发现 1 mol/L 的 NaOH 的脱附效果最好, 可以到达 75% 以上。这是因为, 强碱改变了磁性壳聚糖微球核蛋白质之间的带电性, 同时, 离子强度的增加影响了蛋白质的构象, 使蛋白质的疏水作用减弱, 从而促进了蛋白质的脱附。周利民<sup>[60]</sup>用 0.5 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  对乙二胺改性的磁性壳聚糖微球进行脱附, 脱附率可达 95% 以上。同时, 周利民<sup>[61]</sup>用强络合剂 EDTA 对吸附  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的硫脲改性磁性壳聚糖微球进行脱附实验, EDTA 具有良好的络合能力, 与金属离子(M)形成 EDTA-M 的络合物, 实现了脱附。

## 5 结论

磁性壳聚糖微球及其衍生物在已经有了许多研究。但磁性壳聚糖微球的应用还受到很多限制, 使用过程中影响因素较多, 很难做到完全无毒无害。因此, 对于磁性壳聚糖微球还有很多需要深入研究的领域。

1) 目前, 对于磁性壳聚糖微球的研究大部分集中于接枝不同的基团, 去除不同的污染物, 但在制备过程中常常用到有毒有害物质, 而对环保绿色材料研究较少。

2) 大量研究表明, 磁性壳聚糖及其衍生物已经对多种物质有比较好的吸附效果, 但对不同物质吸附的对比研究还比较少。

3) 近年来的研究都局限于实验室规模, 还缺乏工业化实践, 应该加强这类吸附剂对实际废水吸附效果的研究。

4) 大多数磁性壳聚糖及其衍生物的使用范围还比较窄, 很有必要开发能够同时去除多种污染的磁性壳聚糖微球。

## 参考文献:

- [1] 李永明, 唐玉霖. 壳聚糖絮凝剂在水处理中的应用研究进展[J]. 水处理技术, 2011, 37(9): 11-14.  
LI Y M, TANG Y L. The application of chitosan in the water treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(9): 11-14. (in Chinese)
- [2] 王楠楠, 柴云, 董发才. 磁性壳聚糖微球的制备和应用[J]. 化学研究, 2016, 27(3): 395-402.  
WANG N N, CHAI Y, DONG F C. Review of preparation and application of magnetic chitosan microspheres [J]. Chemical Research, 2016, 27(3): 395-402. (in Chinese)
- [3] 王家宏, 郑寿荣, 刘凤玲, 等. 磁性壳聚糖去除水中腐殖酸的研究[J]. 无机化学学报, 2010(10): 1761-1767.  
WANG J H, ZHENG S R, LIU F L, et al. Removal of aqueous humic acid by magnetic chitosan microspheres [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010(10): 1761-1767. (in Chinese)
- [4] 张海真. 磁性壳聚糖微球的改性表征及吸附行为研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2008.  
ZHANG H Z. Modification and characterization of magnetic chitosan microspheres and adsorption behaviour [D]. Wuhan: South-Central University for Nationalities, 2008. (in Chinese)
- [5] 韩志刚, 陈卫. 磁性壳聚糖在水处理中的应用[J]. 净水技术, 2009(1): 15-19.  
HAN Z G, CHEN W. Application of magnetic chitosan in water treatment [J]. Water Purification Technology, 2009(1): 15-19. (in Chinese)
- [6] XU B, ZHENG H, WANG Y, et al. Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) grafted magnetic chitosan microspheres: preparation, characterization and dye adsorption [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 112: 648-655.
- [7] 宋艳艳, 孔维宝, 宋昊, 等. 磁性壳聚糖微球的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(2): 345-354.  
SONG Y Y, KONG W B, SONG H, et al. Research progress in magnetic chitosan microspheres [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(2): 345-354. (in Chinese)
- [8] AKIN D, YAKAR A, GÜNDÜZ U. Synthesis of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan nanoparticles by ionic gelation

- and their dye removal ability [J]. *Water Environment Research*, 2015, 87(5): 425-436.
- [9] YU C, GENG J, ZHUANG Y, et al. Preparation of the chitosan grafted poly (quaternary ammonium)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and its adsorption performance for food yellow 3 [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 152: 327-336.
- [10] KARIMI M H, MAHDAVINIA G R, MASSOUMI B, et al. Ionically crosslinked magnetic chitosan/ $\kappa$ -carrageenan bioadsorbents for removal of anionic eriochrome black-t [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 113: 361-375.
- [11] LI G Y, JIANG Y R, HUANG K L, et al. Preparation and properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan nanoparticles [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2008, 466(1): 451-456.
- [12] ZHI J, WANG Y, LU Y, et al. In situ preparation of magnetic chitosan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanoparticles in tiny pools of water-in-oil microemulsion [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66(12): 1552-1558.
- [13] HU X, WANG J, LIU Y, et al. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 306-314.
- [14] ZHU Y, HU J, WANG J. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221/222: 155-161.
- [15] FAN L, LUO C, LV Z, et al. Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn<sup>2+</sup> from aqueous solutions [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 88(2): 574-581.
- [16] LIU B, CHEN X, ZHENG H, et al. Rapid and efficient removal of heavy metal and cationic dye by carboxylate-rich magnetic chitosan flocculants; role of ionic groups [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 327-336.
- [17] KIM H R, JANG J W, PARK J W. Carboxymethyl chitosan-modified magnetic-cored dendrimer as an amphoteric adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 608-616.
- [18] HUANG G, ZOU L, SU Y, et al. Adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using cross-linked magnetic chitosan beads [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 307(2): 1135-1140.
- [19] DONG C, CHEN W, LIU C, et al. Synthesis of magnetic chitosan nanoparticle and its adsorption property for humic acid from aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 446: 179-189.
- [20] 付雅南. 基于席夫碱键的壳聚糖空心微球载药体系研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017.
- FU Y N. Study on chitosan hollow microspheres based on Schiff-base bond as efficient drug carrier [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017. (in Chinese)
- [21] 韩德艳,蒋霞,谢长生. 交联壳聚糖磁性微球的制备及其对金属离子的吸附性能[J]. *环境化学*, 2006, 25(6): 748-751.
- HAN D Y, JIANG X, XIE Z S. Preparation of crosslinked chitosan magnetic microspheres and its adsorption properties for metal ions [J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(6): 748-751. (in Chinese)
- [22] SHU X Z, ZHU K J. Chitosan/gelatin microspheres prepared by modified emulsification and ionotropic gelation [J]. *Journal of Microencapsulation*, 2001, 18(2): 237-245.
- [23] FACCHI D P, CAZZETTA A L, CANESIN E A, et al. New magnetic chitosan/alginate/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> hydrogel composites applied for removal of Pb(II) ions from aqueous systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 595-608.
- [24] LI K, LI P, CAI J, et al. Efficient adsorption of both methyl orange and chromium from their aqueous mixtures using a quaternary ammonium salt modified chitosan magnetic composite adsorbent [J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 310-318.
- [25] XU B, ZHENG H, ZHOU H, et al. Adsorptive removal of anionic dyes by chitosan-based magnetic microspheres with pH-responsive properties [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 256: 424-432.
- [26] YAO W, RAO P, LO I M C, et al. Preparation of cross-linked magnetic chitosan with quaternary ammonium and its application for Cr(VI) and P(V) removal [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(12): 2379-2386.
- [27] YAN H, YANG L, YANG Z, et al. Preparation of chitosan/poly (acrylic acid) magnetic composite microspheres and applications in the removal of copper (II) ions from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229/230: 371.
- [28] REN Y, ABBOOD H A, HE F, et al. Magnetic edta-modified chitosan/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbent: preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226: 300-311.
- [29] YAN H, LI H, YANG H, et al. Removal of various

- cationic dyes from aqueous solutions using a kind of fully biodegradable magnetic composite microsphere [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223(3): 402-411.
- [30] ZHOU L, LIU Z, LIU J, et al. Adsorption of Hg(II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres [J]. *Desalination*, 2010, 258(1): 41-47.
- [31] ROTO R, YUSRAN Y, KUNCAKA A. Magnetic adsorbent of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 377: 30-36.
- [32] TAO X, LI K, YAN H, et al. Simultaneous removal of acid green 25 and mercury ions from aqueous solutions using glutamine modified chitosan magnetic composite microspheres [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 209: 21-29.
- [33] 谢亚平, 杨刚, 邢卫红.  $\beta$ -环糊精改性磁性壳聚糖微球对亚甲基蓝吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2017(6): 191-194.
- XIE Y P, YANG G, XING W H. Study on adsorption property of methylene blue by the magnetic chitosan microspheres modified with  $\beta$ -cyclodextrin [J]. *New Chemical Materials*, 2017, (6): 191-194. (in Chinese)
- [34] LI K, WANG Y, HUANG M, et al. Preparation of chitosan-graft-polyacrylamide magnetic composite microspheres for enhanced selective removal of mercury ions from water [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2015, 455: 261-270.
- [35] IORDACHE M L, DODI G, HRITCU D, et al. Magnetic chitosan grafted (alkyl acrylate) composite particles: synthesis, characterization and evaluation as adsorbents [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, 74(867): 28-32.
- [36] FATHI M R, NASAB S H. Synthesis of calcon-imprinted magnetic chitosan nanoparticles as a novel adsorbent and its application in selective removal of calcon dye from aqueous solutions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 114: 1151-1160.
- [37] 马立成, 郑其, 车小奎, 等. Cu<sup>2+</sup>印迹磁性壳聚糖微球的表征及吸附性能 [J]. *高校化学工程学报*, 2016, 30(1): 174-181.
- MA L C, ZHENG Q, CHE X K, et al. Characterization and properties of Cu<sup>2+</sup> ion-imprinted magnetic chitosan beads and their Cu<sup>2+</sup> adsorption performance [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2016, 30(1): 174-181. (in Chinese)
- [38] DOS SANTOS H H, DEMARCHI C A, RODRIGUES C A, et al. Adsorption of As (III) on chitosan-Fe-crosslinked complex (Ch-Fe) [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(2): 278-283.
- [39] ZIMMERMANN A C, MECABÔ A, FAGUNDES T, et al. Adsorption of Cr (VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1): 192-196.
- [40] HU Q, CHEN N, FENG C, et al. Nitrate removal from aqueous solution using granular chitosan-Fe(III)-Al(III) complex: Kinetic, isotherm and regeneration studies [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 63: 216-225.
- [41] SHEN C, SHEN Y, WEN Y, et al. Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe (III) hydrogel [J]. *Water Research*, 2011, 45(16): 5200-5210.
- [42] HU H, YANG L, LIN Z, et al. Preparation and characterization of novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan/Al(OH)<sub>3</sub> beads and its adsorption for fluoride [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 114: 256-262.
- [43] WU W, HE Q, JIANG C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2008, 3(11): 397.
- [44] CHANG Y C, CHEN D H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2005, 283(2): 446-451.
- [45] SURESHKUMAR V, DANIEL S C G K, RUCKMANI K, et al. Fabrication of chitosan-magnetite nanocomposite strip for chromium removal [J]. *Applied Nanoscience*, 2016, 6(2): 277-285.
- [46] ABDOLLAHI M, ZEINALI S, NASIRIMOGHADDAM S, et al. Effective removal of As (III) from drinking water samples by chitosan-coated magnetic nanoparticles [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2015, 56(8): 2092-2104.
- [47] REDDY D H, LEE S M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2013, 201/202(4): 68-93.
- [48] SANLIER S H, AK G, YILMAZ H, et al. Removal of textile dye, direct red 23, with glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan beads [J]. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 2013, 43(2): 163-176.
- [49] CHANG Y C, CHANG S W, CHEN D H. Magnetic

- chitosan nanoparticles; studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66(3): 335-341.
- [50] ZHOU Z, LIN S, YUE T, et al. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles [J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 126(1): 133-141.
- [51] LI Z, CAO M, ZHANG W, et al. Affinity adsorption of lysozyme with reactive red 120 modified magnetic chitosan microspheres [J]. *Food Chemistry*, 2014, 145: 749-755.
- [52] YANG G, TANG L, LEI X, et al. Cd(II) removal from aqueous solution by adsorption on  $\alpha$ -ketoglutaric acid-modified magnetic chitosan [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 292: 710-716.
- [53] MONIER M, AYAD D M, WEI Y, et al. Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1): 962-970.
- [54] MONIER M, ABDEL-LATIF D A. Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for adsorption of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209/210(1): 240-249.
- [55] 杨美琪,孙雪菲,王曙光. 羧甲基壳聚糖-葡聚糖微球对氟离子吸附性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(12): 4562-4568.
- YANG M Q, SUN X F, WANG S G. Preparation of carboxymethyl chitosan-glucan composite microspheres and its adsorption behavior to fluorine ion [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(12): 4562-4568. (in Chinese)
- [56] 田欣欣,黄惠莉. 丙烯酸改性壳聚糖磁性颗粒处理模拟废水中氨氮 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(12): 4874-4880.
- TIAN X X, HUANG H L. Ammonia nitrogen removal from simulate wastewater by acrylic acid-modified magnetic chitosan particles [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(12): 4874-4880. (in Chinese)
- [57] ZHOU L, JIN J, LIU Z, et al. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2): 1045-1052.
- [58] 杨金辉,杨斌,包正奎,等. 磁性壳聚糖微球吸附水中As(III)的实验研究 [J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(6): 76-79.
- YANG J H, YANG B, BAO Z L, et al. Experimental study on the adsorption of As(III) in water by magnetic chitosan microspheres [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(6): 76-79. (in Chinese)
- [59] 张轶,杨大林,韩杰,等. 磁性壳聚糖微球吸附马铃薯淀粉废水中蛋白的应用研究 [J]. *食品工业科技*, 2010(9): 251-253.
- ZHANG Y, YANG D L, HAN J, et al. Study on application of adsorbing protein in potato starch waste water by magnetic chitosan microspheres [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2010(9): 251-253. (in Chinese)
- [60] 周利民,王一平,黄群武,等. 改性磁性壳聚糖微球对 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附性能 [J]. *物理化学学报*, 2007, 23(12): 1979-1984.
- ZHOU L M, WANG Y P, HUANG Q W, et al. Adsorption properties of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  by modified chitosan microspheres [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(12): 1979-1984. (in Chinese)
- [61] 周利民,黄群武,刘峙嵘. 硫脲改性磁性壳聚糖微球对 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2008, 24(6): 556-561.
- ZHOU L M, HUANG Q W, LIU Z R. Adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  by thiourea modified magnetic chitosan microspheres [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2008, 24(6): 556-561. (in Chinese)

(编辑 胡英奎)