

文章编号:1673-2049(2017)05-0021-10

# 水中重金属离子吸附材料的研究现状与发展趋势

施 周<sup>1,2</sup>, 邓 林<sup>1,2</sup>

(1. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082;

2. 湖南大学 建筑安全与节能教育部重点实验室, 湖南 长沙 410082)

**摘要:**系统介绍了无机吸附材料(碳质类、矿物类、金属氧化物类)、有机高分子吸附材料(纤维素、壳聚糖、农林废弃物、离子交换树脂等)和复合型吸附材料(有机/有机型、无机/无机型、有机/无机型)等重金属离子吸附材料的物化特性和结构特点,对上述材料去除水体典型重金属离子的吸附容量、吸附机理、工程应用进展等进行了综述。阐述了纳米材料、离子选择性材料和可降解生物质材料等新型重金属离子吸附材料的研究现状及发展趋势。结果表明:开发价格低廉、吸附容量高、选择性强、可再生且环境友好的吸附材料是重金属离子吸附研究的重要方向;结合现代化检测技术和分析手段,探索吸附过程中吸附剂与重金属离子间相互作用的本质,对于拓展吸附机理和开发性能优良的吸附材料具有重要的理论和实际意义。

**关键词:**重金属;水污染;吸附材料;研究现状;发展趋势

**中图分类号:** TU502

**文献标志码:** A

## Research Progresses and Trends in Materials for Adsorption of Heavy Metal Ions in Aqueous Phase

SHI Zhou<sup>1,2</sup>, DENG Lin<sup>1,2</sup>

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, Hunan, China; 2. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency of Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, Hunan, China)

**Abstract:** The physicochemical characteristics and structural features of typical heavy metal ions adsorption materials including inorganic materials (carbons, minerals and metal oxides), organic macromolecular materials (cellulose, chitosan, agricultural and forestry waste, ion exchange resin), and composite materials (organic/organic type, inorganic/inorganic type, and organic/inorganic type) were systematically introduced. The adsorption capacity, adsorption mechanism and application progress of typical heavy metal ions in water were reviewed. The research status and development trend of novel heavy metal ion adsorption materials, such as nanomaterials, ion selective materials and biodegradable biomass materials were reviewed. The results show that the development of low price, high adsorption capacity, high selectivity, renewable and environmentally friendly adsorption materials are the important directions of heavy metal ion adsorption research. Combining with modern detection technology and analytical means to explore the nature of interaction between adsorbent and heavy metal ion in adsorption process has important theoretical and practical significance for extending the adsorption mechanism and developing the adsorption materials with good properties.

收稿日期:2017-07-19

作者简介:施 周(1961-),男,湖南长沙人,教授,博士研究生导师,工学博士,博士后,E-mail:zhous61@163.com。

**Key words:** Heavy metal; water pollution; adsorption material; research progress; development trend

0 引言

镉(Cd)、铬(Cr)、铅(Pb)、铜(Cu)、汞(Hg)、砷(As)等重金属离子对人体具有强烈的毒害作用,甚至可致癌、致畸、致突变<sup>[1]</sup>。中国水体重金属污染问题突出,污染事件频发。重金属污染严重影响着人们的生活环境,威胁着人类的健康,成为亟待解决的问题<sup>[2]</sup>。

目前,去除水中重金属离子的有效工艺主要有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、电解法等。然而,上述方法在实际操作过程中均存在不足之处,如化学沉淀法处理过程会产生大量含重金属污泥,难以处置;电解法不适用于处理含低浓度重金属离子废水,且电解法耗电量大,处理成本高;离子交换法和膜分离法受水中杂质、处理环境等因素的影响较大,且后期的维护成本较高。吸附法具有操作简单、高效、节能、吸附剂可再生循环利用、环保等优点,因而在含重金属废水的处理及重金属回收利用等领域得到了广泛的关注和应用<sup>[3-4]</sup>。同时,随着吸附剂再生技术研究的不断深入,更进一步拓宽了吸附法在重金属废水处理中的发展空间和应用前景。

1 重金属离子吸附材料的研究现状

水中重金属离子吸附材料的研究既涉及材料的开发与应用,也涉及相应的吸附机理及动力学和热力学理论,已成为一个环境、物理、化学及材料等多学科交叉的研究热点领域<sup>[5-6]</sup>。

1.1 吸附机理研究概述

吸附机理对于指导从大量的吸附材料中筛选合适的吸附剂,从而进行吸附系统的设计和优化尤为重要。通常重金属离子等污染物作为吸附质在吸附剂表面的吸附可分为 3 个主要步骤:吸附质从水溶液中扩散至吸附剂的表面(外扩散);吸附质在吸附剂颗粒内部的扩散(内扩散);吸附质与吸附位点的结合(表面反应)<sup>[7]</sup>。

吸附剂对重金属离子的吸附过程不仅受重金属离子的化学特性影响,还与吸附剂与吸附质之间的相互作用形式和外界因素有关。根据吸附剂与吸附质之间作用力的不同,可分为物理吸附和化学吸附。物理吸附的作用力为分子间力(范德华力),吸附热为 8~20 kJ·mol<sup>-1</sup>,通常为多层吸附,受扩散控制,

无选择性,物理吸附通常是一种可逆过程,可解吸;化学吸附的作用力为化学键力,吸附热为 40~800 kJ·mol<sup>-1</sup>,升温有利于吸附过程的进行,通常为单层吸附,有选择性,化学吸附一般为不可逆过程,一旦吸附,不易解吸<sup>[8-9]</sup>。

阐述吸附材料对重金属离子的吸附机理可通过吸附动力学和热力学研究来实现。吸附动力学的研究主要是根据吸附材料的瞬间吸附量与时间的关系曲线,利用准一级、准二级、颗粒内扩散等数学模型对试验数据进行拟合,计算吸附过程的速率常数、吸附指前因子等参数,从而说明吸附过程的动力学问题<sup>[10]</sup>。吸附热力学研究基于试验数据的几种常见等温吸附模型(Langmuir 模型、Freundlich 模型、Temkin 模型等)的拟合,进而计算出该吸附体系的焓变、熵变、吸附活化能等热力学参数来解释吸附过程中的热力学问题<sup>[11]</sup>。

1.2 重金属离子吸附材料的分类及其应用

重金属吸附材料种类繁多,按材料的形态和孔结构可分为多孔吸附材料(如活性炭、碳纳米管、石墨烯、活性铝、吸附树脂、硅胶等)、无孔(少孔)吸附材料(如纤维类、生物类、矿物类等);按化学组成可分为无机吸附材料、有机高分子吸附材料和复合型吸附材料 3 类(图 1)。在实际应用中,可根据不同的环境条件及需求选择不同的吸附材料处理含重金属离子废水。

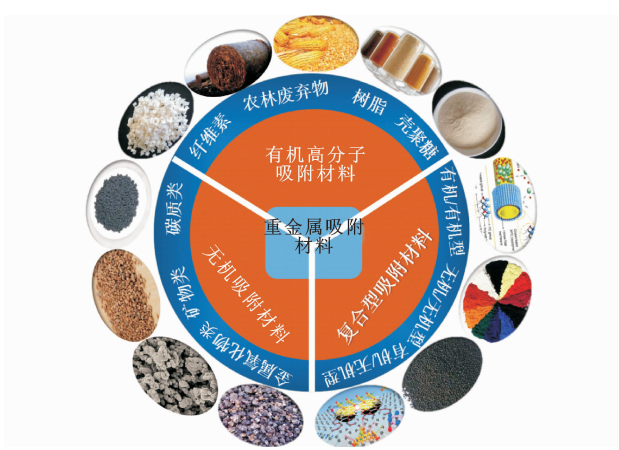


图 1 重金属离子吸附材料的分类  
Fig. 1 Classification for Heavy Metal Ions Adsorption Materials

1.2.1 无机吸附材料

重金属离子无机吸附材料多为多孔结构,通常

比表面积较大,具有离子交换能力。这类材料来源广泛,成本低廉,吸附容量较高,一般可分为碳质类、矿物类、金属氧化物类等。

### (1) 碳质类

碳质类材料主要包括活性炭、碳纳米管等。活性炭是生物有机质(包括石油、煤、沥青等)经炭化、活化等一系列工序制成的一种无定形炭,分为粉末活性炭(PAC)和颗粒活性炭(GAC)2种。活性炭具有稳定的物化性质、发达的孔隙结构和巨大的比表面积,此外,活性炭表面含有大量的含氧官能团(如 $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-CHO$ ,  $-C=O$ 等),具有优良的吸附性能,被广泛用于吸附去除水中的重金属离子<sup>[12]</sup>。颗粒活性炭的吸附能力低于粉末活性炭,但可再生和重复使用,常用于吸附废水中的重金属离子。碳纳米管(CNT)是一种新型的碳质材料(1991年由日本学者首次报道),分为单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT),具有高比表面积、疏水性和化学稳定性,对重金属离子具有一定的吸附能力。

侯晓龙等<sup>[13]</sup>研究了活性炭、人造沸石、草木灰、炉灰、木炭对模拟废水中重金属离子的去除效果,结果表明:在一定的试验条件下,5种吸附剂对6种重金属(Pd, Cd, Mn, Zn, Cr, Ni)均有较好的吸附效果,其中活性炭对Pd, Ni和Cr的吸附率最大,分别达100%, 94.42%和100%。张淑琴等<sup>[14]</sup>采用活性炭吸附去除水中重金属离子 $Pd^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ ,结果表明:活性炭用量为 $2\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 且溶液pH值为4.8时,活性炭对 $Pd^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 的吸附容量分别为 $52.54$ ,  $35.65$ ,  $57.05\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Lu等<sup>[15]</sup>考察了氧化SWCNT, MWCNT及GAC对水中 $Ni^{2+}$ 的去除能力,在相同的试验条件下,上述3种吸附材料对 $Ni^{2+}$ 的最大吸附容量分别为 $47.85$ ,  $38.46$ ,  $26.39\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

施周等<sup>[16]</sup>采用微波辐照协同酸改性活性炭纤维(AFC),制得改性活性炭纤维(M-ACF)用于吸附去除水中重金属离子 $Pd^{2+}$ ,结果表明:当 $pH=6$ , M-ACF的投加量为 $0.2\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, M-ACF对 $Pd^{2+}$ 的最大吸附量高达 $248.5\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,吸附过程符合准二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型,为自发的吸热过程。马燕娜等<sup>[17]</sup>采用5种方法改性活性炭,研究不同改性活性炭对水中Cr(VI)的吸附性能,结果表明,硝酸氧化能增加活性炭表面的酸性基团含量,使活性炭的亲水性增强,从而提高其对Cr(VI)的吸附能力。施周等<sup>[18]</sup>利用多壁碳纳米管、

聚苯胺(PANI)为原材料,采用原位化学聚合法制备了CNT/PANI复合材料,用于电吸附去除低质量浓度重金属 $Cu^{2+}$ ,取得了较好的效果。Yang等<sup>[19-21]</sup>应用等离子体技术联合聚吡咯(PPy)对碳纳米管进行改性,制备复合材料P-CNT-PPy,用于电吸附去除水中的 $Pd^{2+}$ ,结果如图2所示( $C_0$ ,  $C_1$ 分别为初始和最终 $Pd^{2+}$ 质量浓度),计算所得CNT、CNT/PPy和P-CNT-PPy对 $Pd^{2+}$ 的饱和吸附量分别为 $4.54$ ,  $12.85$ ,  $16.55\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

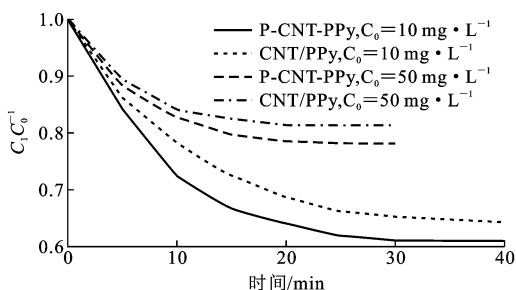


图2 P-CNT-PPy和CNT/PPy吸附去除铅离子的性能对比

Fig. 2 Comparison of P-CNT-PPy and CNT/PPy for Adsorption Removal of Lead Ions

碳质类吸附材料虽具有较大的比表面积,且经改性后对重金属离子具有优异的吸附性能,但较高的制备成本和再生成本限制了其在处理含重金属离子废水领域的应用。

### (2) 矿物类

研究表明,矿物类材料独特的结构组成赋予其对重金属离子良好的吸附能力。目前常见的矿物类吸附材料有沸石、硅藻土、膨润土、高岭土、水滑石等,因其来源广泛,种类多,价格低廉,受到了研究者的重视。

沸石是一种孔径均匀、比表面积大、价格低廉的高效吸附材料,包括天然沸石、方沸石、斜发沸石等。构成沸石骨架的基本结构为硅氧四面体( $SiO_4$ )和铝氧四面体( $AlO_4$ )。该结构中具有大量的孔道和空腔、较大的内比表面积、良好的离子交换和选择吸附性能。Nguyen等<sup>[22]</sup>制备了铁离子包覆沸石(ICZ),用于同步去除水中重金属Cd, Cr, Cu, Pd, Zn,当pH值为6.5时, ICZ对上述重金属的最大吸附量分别为 $4.20$ ,  $4.01$ ,  $4.34$ ,  $6.54$ ,  $3.72\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Kragovic等<sup>[23]</sup>考察了天然沸石和Fe(III)改性沸石对水中 $Pd^{2+}$ 的去除效果,研究发现2种材料对 $Pd^{2+}$ 的最大吸附量分别为 $66\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $133\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

水滑石是由带正电荷的金属氢氧化物和层间带负电荷的平衡阴离子组成的层状双金属氢氧化物,常被称作层状双羟基复合金属氧化物(Layered

Double Hydroxides, LDH), 又被称作阴离子黏土。水滑石的特殊结构组成赋予了其具有许多特有的物理、化学性质, 如酸碱双功能性、层间离子可交换性、记忆效应等, 近年来受到了国内外学者的广泛关注。Deng 等<sup>[24-28]</sup> 对水滑石的吸附性能展开了大量的研究工作, 采用共沉淀法制备了多种水滑石基复合吸附剂, 如高岭土/MgAl-LDH,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$  和  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnAl-EDTA LDH}$  等。吸附试验结果发现上述 3 种新型吸附剂对水中  $\text{Cr(VI)}$  的最大吸附量分别为 15.72, 64.46, 77.22  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸附剂对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附以表面络合作用为主(图 3); 复合吸附剂对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附过程可用准二级动力学模型、Langmuir 吸附等温模型描述。此外, 施周等<sup>[29]</sup> 将  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$  高温煅烧制备镁铝复合氧化物 ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDO}$ ), 用于吸附去除水中  $\text{Cr(VI)}$ , 结果表明: 当初始 pH 值为 2~6 时,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDO}$  对  $\text{Cr(VI)}$  表现出较强的吸附能力, 在吸附时间为 90 min 时, 最大吸附量可达 98.04  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

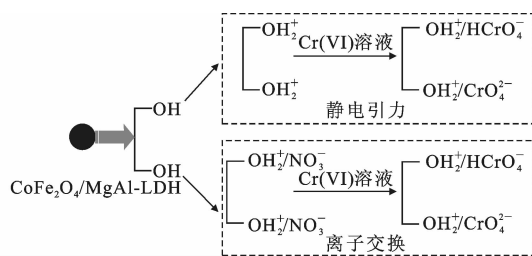


图 3 磁性  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$  吸附  $\text{Cr(VI)}$  的机理

Fig. 3 Mechanism of  $\text{Cr(VI)}$  Adsorption Using Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$

### (3) 金属氧化物类

氧化铁、氧化铝、氧化锰、氧化镁、氧化钛、氧化锆、铁氧体等金属氧化物具有较大的比表面积、特殊的表面特性和反应活性, 常用于去除水中的重金属离子。表面络合理论认为金属氧化物吸附材料的表面羟基参与配体交换和络合反应的程度是决定材料吸附性能的主要因素之一。

Afkhami 等<sup>[30]</sup> 采用化学固定法制备了 2,4-二硝基苯肼(DNPH)修饰的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒, 其粒径和比表面积分别为 75 nm 和 30.38  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 对  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附量分别为 100, 83.33, 100  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸附等温线符合 Freundlich 方程。采用溶剂热法合成了厚度为 10~15 nm 的多孔 ZnO 纳米片, 孔径为 5~20 nm, 比表面积为 147  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 在 25  $^{\circ}\text{C}$  下, 该纳米片对水中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量大于

1 600  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸附等温线符合 Freundlich 方程。Lu 等<sup>[31-32]</sup> 制备了氧化锆纳米纤维(ZCN)和氧化锆纳米线(ZCNs), 分别用于去除水中的重金属锑和砷, 研究表明: ZCN 对  $\text{Sb(III)}$  和  $\text{Sb(V)}$  的最大吸附量分别为 70.83, 57.17  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , ZCNs 对  $\text{As(III)}$  和  $\text{As(V)}$  的最大吸附量分别为 28.61, 106.57  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 1.2.2 有机高分子吸附材料

有机高分子材料包括天然高分子材料和人工合成高分子材料。天然高分子材料通常是指存在于自然界动植物体内的大分子聚合物, 用作重金属离子吸附材料的天然高分子材料主要有纤维素、壳聚糖、淀粉、木质素及各种农林废弃物等, 它们来源广泛, 储量大, 可生物降解, 无污染。已有研究表明, 天然高分子材料具有多种功能基团, 如羟基( $-\text{OH}$ )、羧基( $-\text{COOH}$ )、氨基( $-\text{NH}_2$ )等, 可通过离子交换或螯合作用吸附重金属离子<sup>[33]</sup>。Chen 等<sup>[34]</sup> 利用化学方法对干草进行改性, 研究改性后的干草对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附, 当 pH 值在 5.5~6.0 之间时, 改性干草对  $\text{Cd}^{2+}$  的最大吸附量可达 133.2  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 该吸附过程可用准二级动力学模型描述, 吸附等温线符合 Langmuir-Freundlich 方程。黄金阳等<sup>[35]</sup> 以甘蔗渣为原料, 通过化学改性制备出蔗渣纤维素吸附剂, 该吸附剂对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附容量为 1.7  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

最常用的人工合成高分子材料是各种功能性树脂, 如离子交换树脂、螯合树脂等, 其中大部分离子交换树脂对水中的重金属离子具有较好的吸附能力。Misra 等<sup>[36]</sup> 利用包含季铵盐官能团的阴离子型大孔树脂吸附去除水中  $\text{Cr(VI)}$ , 发现 pH 值为 5.0 时该树脂对  $\text{Cr(VI)}$  的最大吸附容量达到 0.40  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而且该树脂对  $\text{Cr(VI)}$  的吸附是可逆的。Wang 等<sup>[37]</sup> 以甲基丙烯酸、乙烯等为原料, 合成了一种新型的多孔螯合纤维, 其对水溶液中  $\text{Pd}^{2+}$  的饱和吸附量超过 500  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 可用 EDTA 对该纤维进行再生, 能重复使用 5 次以上。Al Hamouz 等<sup>[38]</sup> 利用交联聚磷酸酯吸附去除水中  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ , 研究发现聚磷酸酯对  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附行为符合准二级动力学模型, 吸附等温线分别符合 Langmuir 和 Freundlich 方程。

### 1.2.3 复合型吸附材料

复合型吸附材料是指将 2 种或多种物化性质不同的材料通过某种方式复合而成的吸附材料。通常, 复合型吸附材料可根据实际需求, 进行多样化的结构构建和设计, 其性能是单一材料所不具备的, 按

复合基材的不同可分为三大类:有机/有机型、无机/无机型、有机/无机型。目前,复合型吸附材料已成为重金属离子吸附及其他环境工程材料领域不可或缺的组成部分。

施周等<sup>[39]</sup>用膨润土、壳聚糖、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为原料,制备了易于分离的磁性膨润土/壳聚糖复合吸附剂用于去除水中 Cu<sup>2+</sup>,静态吸附试验结果表明,复合吸附剂对 Cu<sup>2+</sup>的吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型,是自发吸热过程;当 Cu<sup>2+</sup>溶液 pH 值为 6,吸附剂投加量为 7.2 g · L<sup>-1</sup>时,复合吸附剂对初始质量浓度为 30 mg · L<sup>-1</sup>的 Cu<sup>2+</sup>的去除率高达 98.5%。施周等<sup>[40]</sup>制备了磁性壳聚糖改性硅藻土,用于吸附去除水中 Pd<sup>2+</sup>。研究发现当 Pd<sup>2+</sup>溶液 pH 值为 5,吸附剂投加量为 10 g · L<sup>-1</sup>时,磁性壳聚糖改性硅藻土对初始质量浓度为 10 mg · L<sup>-1</sup>的 Pd<sup>2+</sup>去除率为 96.4%。Zou 等<sup>[41]</sup>利用乙二胺四乙酸(EDTA)对钴铁氧体(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)进行修饰,制备了 EDTA-MNP,用于吸附去除水中 Cu<sup>2+</sup>,发现 EDTA-MNP 对 Cu<sup>2+</sup>的最大吸附量为 73.26 mg · g<sup>-1</sup>,远高于同类型的金属氧化物;吸附机理研究表明,EDTA-MNP 对 Cr(VI)的吸附涉及离子交换和表面络合作用(图 4)。许光眉等<sup>[42]</sup>将氧化铁负载在石英砂滤料上,研究石英砂负载氧化铁(IOCS)对水中锑的去除效果,试验结果表明:IOCS 的比表面积是原砂的 5 倍;相对于未改性石英砂对水中锑的低去除率(低于 10%),在 pH 值为 3~9 范围内,IOCS 对锑的去除率均大于 98%。

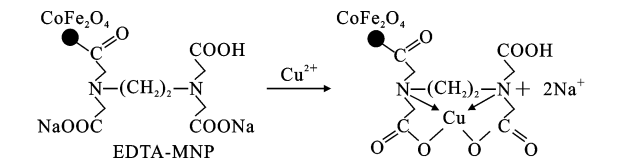


图 4 EDTA-MNP 吸附 Cu(II)的机理

Fig. 4 Mechanism of Cu(II) Adsorption Using EDTA-MNP

## 2 重金属离子吸附材料的发展趋势

在实际应用中,传统重金属吸附材料表现出使用成本高、对低浓度重金属离子去除能力不强、缺乏离子选择性等缺陷。为克服这些问题,并满足人们对特定重金属回收、再利用的要求以及环境对可降解吸附材料的需求,纳米吸附材料、离子选择性吸附材料和可降解吸附材料已成为重金属离子吸附材料研发的三大趋势。

### 2.1 纳米吸附材料

纳米材料是指在三维空间至少有一维处于纳米尺度(0.1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料,具有颗粒尺寸小、比表面积大、表面能高等特点,大致可分为纳米粉末、纳米纤维、纳米膜、纳米块体 4 类。纳米材料因其特殊的结构和性质,一直受到科研人员的极大关注和广泛应用,作为新兴的水处理吸附剂在重金属去除领域已展现出巨大的应用潜力。近年来,大量的试验研究表明纳米基吸附材料对废水中的 Cd(II),Cu(II),Pd(II),Hg(II)等重金属离子表现出优异的吸附效果如表 1 所示。

### 2.2 离子选择性吸附材料

选择性吸附是指吸附材料因化学结构、组成的不同所表现出来的对某些特定重金属离子的优先吸附。吸附材料的选择性越好,越有利于分离与回收特定的重金属。重金属离子吸附材料的选择性主要归结于以下 2 个方面:吸附材料的结构中含有可与特定重金属形成化学配位键的官能团(表 2)<sup>[53]</sup>,如螯合型吸附材料;吸附材料在空间结构上可识别、匹配特定离子,如根据模板离子结构的记忆识别特性制得的离子印迹吸附材料。通常离子选择性吸附材料对重金属具有极强的吸附能力。

#### 2.2.1 螯合型吸附材料

螯合型吸附材料是利用结构中的配位基团与某些重金属离子形成有机-重金属螯合物而设计制备出来的重金属离子选择性吸附材料。Xiong 等<sup>[54]</sup>用一步法制备聚丙烯腈-2-氨基-噻唑螯合树脂(PAN-ATD),在 Ni<sup>2+</sup>,Cu<sup>2+</sup>,Zn<sup>2+</sup>,Pd<sup>2+</sup>和 Hg<sup>2+</sup>共存的混合液中,该树脂对 Hg<sup>2+</sup>表现出专一的选择性吸附行为,吸附量可达 526.9 mg · g<sup>-1</sup>,而对其他离子无吸附。研究发现螯合树脂中含 N 原子的官能团(-N-H,C-N,C=N 和 -C=CN)对溶液中 Hg<sup>2+</sup>有较强的配位作用,能够从混合离子溶液中选择性吸附 Hg<sup>2+</sup>。Qi 等<sup>[55]</sup>制备了一种新型带磺胺基的螯合树脂 PDP,该螯合树脂对水溶液中 Hg<sup>2+</sup>最大吸附量为 222.2 mg · g<sup>-1</sup>,PDP 表面存在的大量磺胺基在吸附重金属离子过程中起主要作用,其螯合机理如图 5 所示。Chouyyok 等<sup>[56]</sup>用含 N 原子的邻二氮菲单元修饰纳米介孔碳材料制得 Phen-FMC,该吸附材料在含多种重金属离子(Ni<sup>2+</sup>,Zn<sup>2+</sup>,Cu<sup>2+</sup>等)的混合溶液中能选择性吸附 Cu<sup>2+</sup>,去除率高达 99%,而对其他几种离子的去除率均低于 28%。

表 1 纳米吸附材料去除重金属离子性能

Tab. 1 Characteristics of Nano Adsorption Materials for Heavy Metal Ions Removal

吸附剂	粒径/nm	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	目标离子	pH 值	最大吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	数据来源
EDTA-MNP			Cu(II)	6.0	73.26	文献[41]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20~120	48.30	As(V)	3.7	45.66	文献[43]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8~35	46.00~190.00	Cd(II), Cr(II), Ni(II), Cu(II)	6.4~6.8	7.45~35.46	文献[44]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4~52	9.80~351.90	Pd(II)	5.0~7.0	617.30	文献[45]
			Cr(VI)		277.00	
			Cd(II)		223.70	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @壳聚糖	25		Cd(II)		30.70	文献[46]
			Pd(II)		31.60	
			Cu(II)		29.70	
nZVI(零价铁)	60		Cr(VI)		179.00	文献[47]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @凝胶	13~67		Cu(II)	3.6	38.50	文献[48]
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7~12	168.73	As(III)		67.00	文献[49]
			As(V)		95.40	
nZVI@壳聚糖		69.00	As(III)		94.00	文献[50]
			As(V)		119.00	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @腐殖酸	140	64.00	Hg(II)		97.70	文献[51]
			Cd(II)		50.40	
			Pd(II)		92.40	
			Cu(II)		46.30	
氧化石墨烯	5~20	2 630.00	Sb(III)	7.0	34.24	文献[52]

表 2 常见的配位原子及配位基团

Tab. 2 Common Coordination Atoms and Groups

配位原子	配位基团
O	羧基、羰基、醇、酚、醚等
S	磺酸基、硫醇、硫醚、含硫杂环化合物等
N	胺基、羟肟酸、含氮杂环化合物等
P	膦酸、膦化硫等

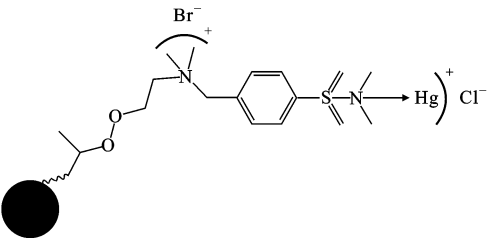


图 5 PDP 吸附 Hg<sup>2+</sup> 的机理

Fig. 5 Mechanism of Hg<sup>2+</sup> Adsorption Using PDP

2.2.2 重金属离子印迹吸附材料

离子印迹技术是制备具有与印迹离子在空间结构和结合位点上相匹配的聚合物的方法,所制备的聚合物对印迹离子具有特异识别和选择性吸附分离等诸多优点。Hou 等<sup>[57]</sup>以壳聚糖、聚苯乙烯、甲基丙烯酸酯等为原料,制备了 4 种形貌不同的银离子印迹颗粒:银离子印迹固体颗粒、银离子印迹空心颗

粒、银离子印迹单孔空心颗粒、银离子印迹各向异性空心颗粒。4 种印迹颗粒对重金属 Ag<sup>+</sup> 均表现出优异的吸附性能,最大吸附量分别为 90.2,124.9,166.0,117.2 mg·g<sup>-1</sup>。Liu 等<sup>[58]</sup>以 Pd<sup>2+</sup> 作为模板离子,以壳聚糖为原料,制备了二硫代氨基甲酸酯-壳聚糖球(Pd-IDMCB),当溶液 pH 值为 6.0,温度为 30 ℃ 时,Pd-IDMCB 在 180 min 内对 Pd<sup>2+</sup> 的吸附量为 359.68 mg·g<sup>-1</sup>,吸附过程符合准二级动力学模型,且经 Langmuir 等温吸附方程计算的理论吸附容量高达 500 mg·g<sup>-1</sup>。

2.3 可降解生物质基吸附材料

将纤维素、木质素、农林废弃物、壳聚糖、细菌和藻类等生物体及其衍生物等可再生生物资源用于重金属离子吸附材料的制备,一方面是由于这类原料来源广泛、孔隙率高;另一方面,生物质分子结构中含有丰富的基团(如羧基、羟基、氨基等),可通过螯合作用、离子交换等方式吸附重金属离子。将天然生物质资源直接用于重金属吸附往往其吸附容量较低,吸附选择性不佳,对环境的适应性不强。为改善此类吸附材料的吸附性能,研究人员往往采用化学修饰、材料复合等手段来制备吸附性能更为优异的可降解吸附材料,这类研究已成为环境功能材料领

域的研究热点<sup>[59]</sup>。

Chauhan 等<sup>[60]</sup>用硫脲等对壳聚糖改性制得希夫碱型壳聚糖,用于吸附去除水中  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , 希夫碱型壳聚糖对上述 2 种重金属的最大吸附量分别可达  $434.8, 666.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Li 等<sup>[61]</sup>用二硫化碳、聚乙烯亚胺和碱木质素制备了一种多孔木质碳素材料,经测试该材料的比表面积和孔径分别为  $22.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $41.3 \text{ nm}$ ,其对水中  $\text{Pd}^{2+}$  的吸附量为  $188 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,较未改性的碱木质素提高了 13 倍。He 等<sup>[62]</sup>采用单向冷冻干燥法,制备了一种新型氧化石墨烯-壳聚糖多孔材料,通过该多孔材料对重金属离子的吸附研究发现,当氧化石墨烯所占质量分数为 5% 时,复合材料对  $\text{Pd}^{2+}$  的最大吸附量为  $99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。高宝云等<sup>[63]</sup>利用巯基对玉米秸秆粉进行改性,制备出巯基改性玉米秸秆粉,考察其对水溶液中重金属离子( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$ )的吸附性能,结果表明:未改性的玉米秸秆粉对水体重金属离子的吸附率不足 5%,而经巯基改性后可达 97% 以上。咎逢宇等<sup>[64]</sup>研究了啤酒酵母对水溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附及解吸行为,结果表明:当  $\text{Cu}^{2+}$  的质量浓度大于等于  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,啤酒酵母对  $\text{Cd}^{2+}$  不产生吸附,对  $\text{Cu}^{2+}$  产生专性吸附。

### 3 结 语

重金属离子吸附材料在水体净化、水污染控制、重金属回收等领域有着广阔的应用前景。开发价格低廉、吸附容量高、选择性高、可再生且环境友好的吸附材料是重金属离子吸附研究的重要方向。目前,对重金属离子吸附材料的吸附机理分析还不够透彻,如何采用现代分析检测技术,结合新的数学模型和计算软件,探索吸附过程中吸附剂与重金属离子间相互作用的本质,对于拓展吸附机理和开发性能优良的吸附材料具有重要的理论和实际意义。

#### 参考文献:

#### References:

- [1] PANDEY N, PATHAK G C, PANDEY D K, et al. Heavy Metals, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd, Produce Oxidative Damage and Evoke Differential Antioxidant Responses in Spinach [J]. Brazilian Society of Plant Physiology, 2009, 21(2): 103-111.
- [2] YANG X Z, SHI Z, LIU L S. Adsorption of Sb(III) from Aqueous Solution by QFGO Particles in Batch and Fixed-bed Systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 444-453.
- [3] MU Y, AI Z H, ZHANG L Z, et al. Insight into Core-shell Dependent Anoxic Cr(VI) Removal with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires: Indispensable Role of Surface Bound Fe(II) [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(3): 1997-2005.
- [4] BADRUZZAMAN M, WESTERHOFF P, KNAPPE D R. Intraparticle Diffusion and Adsorption of Arsenate onto Granular Ferric Hydroxide (GFH) [J]. Water Research, 2004, 38(18): 4002-4012.
- [5] FIOL N, ESCUDERO C, VILLAESCUSA I. Chromium Sorption and Cr(VI) Reduction to Cr(III) by Grape Stalks and Yohimbe Bark [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(11): 5030-5036.
- [6] LIU Y, CHEN M, HAO Y M. Study on the Adsorption of Cu(II) by EDTA Functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nano-particles [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218: 46-54.
- [7] DENG L, SHI Z, PENG X X, et al. Magnetic Calcinated Cobalt Ferrite/Magnesium Aluminum Hydroxide Composite for Enhanced Adsorption of Methyl Orange [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 101-112.
- [8] XU J C, XIN P H, GAO Y Q, et al. Magnetic Properties and Methylene Blue Adsorptive Performance of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Activated Carbon Nanocomposites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 147(3): 915-919.
- [9] ROBATI D, MIRZA B, RAJABI M, et al. Removal of Hazardous Dyes-BR 12 and Methyl Orange Using Graphene Oxide as an Adsorbent from Aqueous Phase [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284(7): 687-697.
- [10] LV L, HE J, WEI M, et al. Uptake of Chloride Ion from Aqueous Solution by Calcined Layered Double Hydroxides: Equilibrium and Kinetic Studies [J]. Water Research, 2006, 40(4): 735-743.
- [11] ZHAO D L, SHENG G D, HU J, et al. The Adsorption of Pb(II) on Mg<sub>2</sub>Al Layered Double Hydroxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(1): 167-174.
- [12] ZHAO Y, CHEN H, LI J, et al. Hierarchical MWCNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI Magnetic Composite as Adsorbent for Methyl Orange Removal [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 450: 189-195.
- [13] 侯晓龙, 刘爱琴, 蔡丽平. 5 种物理吸附剂对模拟废水中重金属的吸附效果 [J]. 亚热带农业研究, 2012, 8(2): 105-112.

HOU Xiao-long, LIU Ai-qin, CAI Li-ping. Heavy



- Metal Absorption Effect of Five Physical Adsorbents from Simulated Wastewater[J]. Subtropical Agriculture Research, 2012, 8(2): 105-112.
- [14] 张淑琴, 童仕唐. 活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(4): 91-94.  
ZHANG Shu-qin, TONG Shi-tang. The Adsorption Studies of Activated Carbon for Heavy Metal Ions of Lead, Cadmium and Copper[J]. Environmental Science and Management, 2008, 33(4): 91-94.
- [15] LU C, LIU C, RAO G P. Comparisons of Sorbent Cost for the Removal of  $\text{Ni}^{2+}$  from Aqueous Solution by Carbon Nanotubes and Granular Activated Carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 239-246.
- [16] 施 周, 胡慧君, 杨灵芳, 等. 酸性条件下微波改性活性碳纤维对 Pd(II) 的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 2693-2698.  
SHI Zhou, HU Hui-jun, YANG Ling-fang, et al. Adsorption of Pd(II) on Activated Carbon Fiber Modified by Microwave Under Acid Condition[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(6): 2693-2698.
- [17] 马燕娜, 吴慧英, 施 周, 等. 微波改性活性炭及其吸附去除苯胺和 Cr(VI) 的试验研究[J]. 安全与环境学报, 2009, 9(1): 33-35.  
MA Yan-na, WU Hui-ying, SHI Zhou, et al. Study on the Microwave Radiation Modified Active Carbons and Its Adsorption Rate of Aniline and Cr(VI)[J]. Journal of Safety and Environment, 2009, 9(1): 33-35.
- [18] 施 周, 靳兆祺, 邓 林, 等. CNT/PANI 电极吸附去除水中  $\text{Cu}^{2+}$  的研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(12): 3650-3656.  
SHI Zhou, JIN Zhao-qi, DENG Lin, et al. Electrosorption of  $\text{Cu}^{2+}$  in Aqueous Solution Using CNT/PANI Electrodes[J]. China Environmental Science, 2016, 36(12): 3650-3656.
- [19] YANG L, SHI Z. Enhanced Electrosorption Capacity for Lead Ion Removal with Polypyrrole and Air-plasma Activated Carbon Nanotube Composite Electrode [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(14): 93-99.
- [20] YANG L F, SHI Z, YANG W H. Enhanced Capacitive Deionization of Lead Ions Using Air-plasma Treated Carbon Nanotube Electrode[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 251: 122-127.
- [21] YANG L F, SHI Z, YANG W H. Characterization of Air Plasma-activated Carbon Nanotube Electrodes for the Removal of Lead Ion[J]. Water Science & Technology, 2014, 69(11): 2272-2278.
- [22] NGUYEN T C, LOGANATHAN P, NGUYEN T V, et al. Simultaneous Adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an Iron-coated Australian Zeolite in Batch and Fixed-bed Column Studies[J]. 2015, 270: 393-404.
- [23] KRAGOVIC M, DAKOVIC A, SEKULIC Z, et al. Removal of Lead from Aqueous Solutions by Using the Natural and Fe(III)-modified Zeolite[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 3667-3673.
- [24] DENG L, SHI Z. Synthesis and Characterization of a Novel Mg-Al Hydrotalcite-loaded Kaolin Clay and Its Adsorption Properties for Phosphate in Aqueous Solution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 637: 188-196.
- [25] DENG L, SHI Z, PENG X. Adsorption of Cr(VI) onto a Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$  Composite and Mechanism Study[J]. RSC Advances, 2015, 5: 49791-49801.
- [26] DENG L, SHI Z, LI B, et al. Adsorption of Cr(VI) and Phosphate on Mg-Al Hydrotalcite Supported Kaolin Clay Prepared by Ultrasound-assisted Coprecipitation Method Using Batch and Fixed-bed Systems [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(18): 7746-7757.
- [27] DENG L, SHI Z, LUO L, et al. Adsorption of Hexavalent Chromium onto Kaolin Clay Based Adsorbent [J]. Journal of Central South University, 2014, 21(10): 3918-3926.
- [28] DENG L, SHI Z, WANG L, et al. Fabrication of a Novel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Zn-Al}$  Layered Double Hydroxide Intercalated with EDTA Composite and Its Adsorption Behavior for Cr(VI) from Aqueous Solution[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, 104: 79-90.
- [29] 施 周, 彭晓旭, 邓 林, 等.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDO}$  吸附水中的 Cr(VI) [J]. 环境工程学报, 2016, 10(2): 604-610.  
SHI Zhou, PENG Xiao-xu, DENG Lin, et al. Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution by  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDO}$  [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(2): 604-610.
- [30] AFKHAM I A, SABER-TEHRANI M, BAGHERI H. Simultaneous Removal of Heavy-metal Ions in Wastewater Samples Using Nano-alumina Modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/2/3): 836-844.
- [31] LUO J, LUO X, CRITTENDEN J, et al. Removal of Antimonite ( $\text{Sb(III)}$ ) and Antimonate ( $\text{Sb(V)}$ ) from



- Aqueous Solution Using Carbon Nanofibers That Are Decorated with Zirconium Oxide ( $\text{ZrO}_2$ ) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (18): 115-124.
- [32] LUO J, LUO X, HU C, et al. Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) Embedded in Carbon Nanowires Via Electrospinning for Efficient Arsenic Removal from Water Combined with DFT Studies [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(29): 18912-18921.
- [33] O'CONNELL D W, BIRKINSHAW C, O'DWYER T F. Heavy Metal Adsorbents Prepared from the Modification of Cellulose: A Review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15): 6709-6724.
- [34] CHEN L, LV L, SHAO W, et al. Kinetics and Equilibria of Cd(II) Adsorption onto a Chemically Modified Lawn Grass with H [BTMP] [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56 (4): 1059-1068.
- [35] 黄金阳, 王伟艺. 蔗渣改性吸附剂对 Cr(VI) 的吸附研究 [J]. *中国资源综合利用*, 2010, 28(5): 26-28.  
HUANG Jin-yang, WANG Wei-yi. Adsorption of Cr(VI) on a Modified Bagasse Cellulose Adsorbent [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2010, 28(5): 26-28.
- [36] MISRA R K, JAIN S K, KHATRI P K. Iminodiacetic Acid Functionalized Cation Exchange Resin for Adsorptive Removal of Cr(VI), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from Their Aqueous Solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 1508-1512.
- [37] WANG J, CHENG C, YANG X, et al. A New Porous Chelating Fiber: Preparation, Characterization, and Adsorption Behavior of Pb(II) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52 (11): 4072-4082.
- [38] AL HAMOUZ O C S, ALI S A. Novel Cross-linked Polyphosphonate for the Removal of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  from Aqueous Solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(43): 14178-14187.
- [39] 施周, 刘立山, 杨秀贞, 等. 磁性壳聚糖/膨润土复合吸附剂吸附  $\text{Cu}^{2+}$  [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(12): 5677-5682.  
SHI Zhou, LIU Li-shan, YANG Xiu-zhen, et al. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  Using Magnetic Chitosan/Bentonite Composite [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(12): 5677-5682.
- [40] 施周, 袁明洋, 杨秀贞, 等. 磁性壳聚糖改性硅藻土吸附去除水中的铅离子 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(2): 787-792.  
SHI Zhou, YUAN Ming-yang, YANG Xiu-zhen, et al. Adsorptive Removal of  $\text{Pb}^{2+}$  Using Magnetic Chitosan Modified Diatomite [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(2): 787-792.
- [41] ZOU Z, SHI Z, DENG L. Highly Efficient Removal of Cu(II) from Aqueous Solution Using a Novel Magnetic EDTA Functionalized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(9): 5195-5205.
- [42] 许光眉, 施周, 邓军. 石英砂负载氧化铁的表征及其除铈吸附性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26(4): 607-612.  
XU Guang-mei, SHI Zhou, DENG Jun. Characterization of Iron Oxide Coated Sand and Its Adsorption Properties in Antimony Removal [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(4): 607-612.
- [43] TU Y J, YOU C F, CHANG C K, et al. Arsenate Adsorption from Water Using a Novel Fabricated Copper Ferrite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 198-199: 440-448.
- [44] SHEN Y F, TANG J, NIE Z H, et al. Preparation and Application of Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles for Wastewater Purification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 68(3): 312-319.
- [45] AHMED M A, ALI S M, EL-DEK S I, et al. Magnetite-hematite Nanoparticles Prepared by Green Methods for Heavy Metal Ions Removal from Water [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2013, 178(10): 744-751.
- [46] HU J, LO I M C, CHEN G. Fast Removal and Recovery of Cr(VI) Using Surface-modified Jacobsite ( $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_4$ ) Nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2005, 21 (24): 11173-11179.
- [47] LI X Q, CAO J S, ZHANG W X. Stoichiometry of Cr(VI) Immobilization Using Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI): A Study with High-resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47 (7): 2131-2139.
- [48] BANERJEE S S, CHEN D H. Fast Removal of Copper Ions by Gum Arabic Modified Magnetic Nano-adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(3): 792-799.
- [49] TANBOONCHUY V, HSU J C, GRISDANURAK N, et al. Impact of Selected Solution Factors on Arsenate and Arsenite Removal by Nanoiron Particles [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2011, 18(6): 857-864.
- [50] GUPTA A, YUNUS M, SANKARARAMAKRISH-

- NAN N. Zerovalent Iron Encapsulated Chitosan Nanospheres — A Novel Adsorbent for the Removal of Total Inorganic Arsenic from Aqueous Systems [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(2): 150-155.
- [51] LIU J, ZHAO Z, JIANG G. Coating  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18): 6949-6954.
- [52] YANG X, SHI Z, YUAN M, et al. Adsorption of Trivalent Antimony from Aqueous Solution Using Graphene Oxide: Kinetic and Thermodynamic Studies [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(3): 806-813.
- [53] 张 文, 叶 钢, 陈 靖. 铀的复合吸附材料 [J]. *化学进展*, 2012, 24(12): 2330-2341.  
ZHANG Wen, YE Gang, CHEN Jing. Composite Materials for Uranium Adsorption [J]. *Progress in Chemistry*, 2012, 24(12): 2330-2341.
- [54] XIONG C, LI Y, WANG G, et al. Selective Removal of  $\text{Hg}(\text{II})$  with Polyacrylonitrile-2-amino-1,3,4-thiadiazole Chelating Resin: Batch and Column Study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 257-265.
- [55] QI Y, JIN X, YU C, et al. A Novel Chelating Resin Containing High Levels of Sulfamine Group: Preparation and Its Adsorption Characteristics Towards *p*-toluenesulfonic Acid and  $\text{Hg}(\text{II})$  [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 233: 315-322.
- [56] CHOUYYOK W, SHIN Y, DAVIDSON J, et al. Selective Removal of Copper(II) from Natural Waters by Nanoporous Sorbents Functionalized with Chelating Diamines [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6390-6395.
- [57] HOU H, YU D, HU G. Preparation and Properties of Ion-imprinted Hollow Particles for the Selective Adsorption of Silver Ions [J]. *Langmuir*, 2010, 31: 1376-1384.
- [58] LIU B, LV X, MENG X, et al. Removal of  $\text{Pb}(\text{II})$  from Aqueous Solution Using Dithiocarbamate Modified Chitosan Beads with  $\text{Pb}(\text{II})$  as Imprinted Ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 412-419.
- [59] LIU X W, HU Q Y, FANG Z, et al. Magnetic Chitosan Nanocomposites: A Useful Recyclable Tool for Heavy Metal Ion Removal [J]. *Langmuir*, 2009, 25(1): 3-8.
- [60] CHAUHAN D, JAISWAL M, SANKARARAJA MAKRISHNAN N. Removal of Cadmium and Hexavalent Chromium from Electroplating Waste Water Using Thiocarbamoyl Chitosan [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(2): 670-675.
- [61] LI Z L, XIAO D, GE Y Y, et al. Surface-functionalized Porous Lignin for Fast and Efficient Lead Removal from Aqueous Solution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(27): 15000-15009.
- [62] HE Y Q, ZHANG N N, WANG X D. Adsorption of Graphene Oxide/Chitosan Porous Materials for Metal ions [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2011, 22(7): 859-862.
- [63] 高宝云, 邱 涛, 李荣华, 等. 巯基改性玉米秸秆粉对水体重金属离子的吸附性能初探 [J]. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2012, 40(3): 185-190.  
GAO Bao-yun, QIU Tao, LI Rong-hua, et al. Investigation of Heavy Metal Ions Adsorption Ability by Thiol-modified Corn Stalk Powder [J]. *Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition*, 2012, 40(3): 185-190.
- [64] 管逢宇, 霍守亮, 席北斗, 等. 啤酒酵母吸附去除水中  $\text{Cd}^{2+}$  的影响因素 [J]. *化工进展*, 2010, 29(2): 365-369, 374.  
ZAN Feng-yu, HUO Shou-liang, XI Bei-dou, et al. Influence Factors for the Biosorption of  $\text{Cd}^{2+}$  by *Saccharomyces Cerevisiae* [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(2): 365-369, 374.