

磁性壳聚糖复合微球的制备及其 Cu^{2+} 吸附性能

李建军^{*,1,2} 鲍旭¹ 吴先锋¹ Islam Nazrul² 刘银¹ 乔尚元¹ 余臻伟² 朱金波¹

(¹ 安徽理工大学, 材料科学与工程学院, 安徽省现代矿业工程重点实验室, 淮南 232001)

(² 伍伦贡大学, 超导与电子材料研究所, 澳大利亚, 新南威尔士州伍伦贡市 2500)

摘要: 以球磨后的粉煤灰磁珠(MS)颗粒为磁核, 通过溶胶凝胶法和反相微乳液法依次包覆 SiO_2 和壳聚糖(CS), 制备了 $\text{MS@SiO}_2\text{@CS}$ 磁性微球。利用扫描电镜及能量色散谱仪、热重分析仪、红外光谱仪、X 射线衍射仪、振动样品磁强计对所得样品的结构和磁性进行了系统表征。结果表明, 磁珠颗粒表面实现了逐层包覆, 较均匀的分散于壳聚糖基体中, $\text{MS@SiO}_2\text{@CS}$ 微球的比饱和磁化强度可达 $7.04 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 Cu^{2+} 离子吸附实验表明, 所得磁性壳聚糖微球对 Cu^{2+} 具有良好的吸附能力, 最大吸附量可达 $11.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 而且可通过磁选法高效固液分离。吸附动力学研究表明, $\text{MS@SiO}_2\text{@CS}$ 微球对 Cu^{2+} 离子的吸附符合准二级动力学模型, 以化学吸附为主。

关键词: 粉煤灰磁珠; 磁性壳聚糖; 吸附; 重金属离子; 磁分离

中图分类号: O647.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)03-0383-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.052

Magnetic Chitosan Micron Spheres: Synthesis and Adsorption Property for Cu^{2+}

LI Jian-Jun^{*,1,2} BAO Xu¹ WU Xian-Feng¹ Islam Nazrul² LIU Yin¹

QIAO Shang-Yuan¹ YU Zhen-Wei² ZHU Jin-Bo¹

(¹Department of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

(²Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, Wollongong NSW 2500, Australia)

Abstract: $\text{MS@SiO}_2\text{@CS}$ magnetic micron spheres were fabricated by successively coating the ball-milled coal fly ash magnetosphere (MS) particles with SiO_2 and chitosan (CS) through a sol-gel and an inverse microemulsion method, respectively. The structures and properties were carefully characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and vibrating sample magnetometer (VSM). The results showed that the MS particles were coated layer by layer of SiO_2 and CS, respectively, and relative evenly distributed in the CS substrate. Since MSs are magnetic, the $\text{MS@SiO}_2\text{@CS}$ samples also show relatively strong magnetism with a specific saturation magnetization of $7.04 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. Adsorption experiments indicated that the magnetic composite microspheres showed the good adsorption capability for Cu^{2+} ions, and the adsorption capacity was up to $11.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. In addition, after Cu^{2+} adsorption, the adsorbents could be separated effectively from water by magnetic separation. According to the adsorption kinetics simulation, the Cu^{2+} adsorption of $\text{MS@SiO}_2\text{@CS}$ corresponds to pseudo second order kinetics, which implies a dominant chemical adsorption.

Keywords: fly ash magnetospheres; magnetic chitosan; adsorption; heavy metal ions; magnetic separation

收稿日期: 2016-11-08。收修改稿日期: 2016-12-15。

国家自然科学基金(No.51374015)、教育部博士点专项基金(No.20133415120004)、安徽省高校自然科学研究重点研究项目(No.KJ2016A189)资助。

*通信联系人。E-mail: ljhero4@gmail.com

0 引言

壳聚糖(CS, β -1,4-2-氨基葡萄糖)是一种经甲壳素脱乙酰化制得的碱性多糖,是地球上来源最广泛的生物材料之一。由于壳聚糖分子中含有大量的氨基和羟基,能与多种重金属离子,如铜、铬、铅、汞等,结合形成稳定的螯合物,因而对这些重金属离子具有良好的吸附能力,从而使其成为重金属吸附剂的重要备选材料^[1]。经过多年来的持续研究,壳聚糖结构和性能研究取得了显著进展。研究者们通过化学交联、复合改性等方法增强壳聚糖结构强度和耐化学性,较好的克服了其原有的机械强度弱、易在酸性条件下溶解等不足,进一步扩展了其作为重金属吸附剂的应用范围^[2]。近年来,磁性壳聚糖成为了研究热点。由于磁性壳聚糖同时具有磁性和壳聚糖的吸附性,因而在对重金属离子进行吸附后,可经磁分离技术实现高效固液分离^[3-5]。同时,磁性壳聚糖还在靶向药物输送、催化剂载体等领域具有重要应用前景。目前,磁性壳聚糖的合成多以化学合成的纳米 Fe_3O_4 作为磁核,然后将壳聚糖复合在磁核表面^[6]。由于纳米 Fe_3O_4 的合成工艺较复杂、保存条件要求高,增加了磁性壳聚糖吸附剂的使用成本,同时也容易造成二次污染,因此极大的限制了磁性壳聚糖的应用。为此,选择清洁廉价的磁核成为磁性壳聚糖工业化应用的重要前提。

粉煤灰中的磁珠(MS)是一种颇具潜力的备选磁核材料。粉煤灰是工业燃煤产物,是一种典型的工业废弃物^[7]。我国每年排放的粉煤灰总量超过 4 亿吨,其中磁珠的含量占 2%~18%^[8]。磁珠是具有多孔结构的富铁微球,一般粒径为 2.0~110 μm ;同时具有较强磁性,其比饱和磁化强度可达 15~40 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$,满足磁分离的要求^[9]。如果磁珠能与壳聚糖复合,制备磁性壳聚糖吸附剂,将可同时利用磁珠的磁性和壳聚糖对重金属离子的吸附性^[10],从而达到吸附和高效固液分离的目的。然而,磁珠的主要成分是磁铁矿和赤铁矿等碱性氧化物,因此极易与酸反应,而壳聚糖往往以酸溶液的形式参加化学反应,所以磁珠很难直接与壳聚糖复合。如果在磁珠外表面包覆一层 SiO_2 ,可使其满足在酸溶液中反应的要求^[11],同时二氧化硅包覆赋予磁珠表面丰富的硅氧悬挂键,利于其与壳聚糖化学结合。

本文通过溶胶凝胶法和反相微乳液法结合,逐步合成了 $\text{MS@SiO}_2\text{@CS}$ 复合微球,并对其形貌、结

构、磁性以及其对铜离子的吸附性能进行了系统表征分析。结果表明,磁珠表面实现了逐层包覆,所得磁性壳聚糖微球结构稳定,磁性满足磁分离要求,其对 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 离子溶液的最大吸附量可达 11.08 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附过程符合准二级动力学模型。

1 实验部分

1.1 主要试剂

正硅酸四乙酯($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, TEOS), 壳聚糖(脱乙酰度 >90%), 三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 铜试剂), 五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 冰醋酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), 氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 质量分数 5%), 液体石蜡, 司班 80, 戊二醛($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 质量分数 25%), 石油醚, 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)等, 以上试剂均为分析纯, 购于上海国药试剂有限公司; 实验所用粉煤灰来源于大唐淮南洛河发电厂, 实验用水为自制去离子水。

1.2 材料合成

1.2.1 磁珠的预处理

将粉煤灰过 200 目筛, 然后使用磁选管在 200 mT 的磁场下进行湿法磁选, 获得粉煤灰磁珠。利用行星球磨机对磁珠进行球磨处理, 获得最大粒径小于 10 μm 的磁珠颗粒。将所得磁珠颗粒用去离子水洗涤, 烘干备用。

1.2.2 $\text{MS@SiO}_2\text{@CS}$ 微球的合成

采用溶胶凝胶法对磁珠表面进行包硅处理^[12]。将 2 g 磁珠置于三角烧瓶中, 依次加入 40 mL 无水乙醇、2 mL 去离子水和 2 mL 氨水, 混合均匀。随后逐滴加入 2 mL TEOS, 室温下搅拌 12 h。利用磁铁辅助固液分离磁性颗粒, 去离子水清洗后, 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥即获得 MS@SiO_2 。

壳聚糖包覆通过反相微乳液法实现^[13]。将 2 g 壳聚糖溶于 20 mL 的醋酸水溶液(2%, V/V)中, 充分搅拌溶解后超声处理以消除气泡。取 0.6 g MS@SiO_2 加入到壳聚糖溶液中, 电动搅拌 20 min。将 100 mL 含 3% 司班 80 的石蜡混合液在搅拌状态下逐滴加入, 经 1 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 高速搅拌形成乳化体系, 持续搅拌 30 min。水浴加热至 50 $^{\circ}\text{C}$, 然后加入 1.2 mL 戊二醛溶液, 恒温交联反应 2 h。加氨水调节 pH=10, 继续搅拌 1 h 结束反应。依次用石油醚、丙酮、去离子水洗涤数次, 用永磁铁分离固体物即获得 $\text{MS@SiO}_2\text{@CS}$ 微球吸附剂。

1.3 性能表征

采用日本 JEOL 公司的 JSM-7001F 场发射扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS),观察样品的整体形态及进行能谱分析,工作电压 20 kV。采用 KBr 固体压片法,在德国布努克公司的红外光谱仪(VEVTR33)上测定样品红外光谱(FTIR),分析样品所带官能团。采用法国 SETAMAR 型热重分析仪,在空气气氛下进行热重分析(TG)分析,升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用日本 Shimadzu 公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构,扫描电压 40 kV,扫描电流 30 mA,辐射源为 Cu 靶 $K\alpha(\lambda=0.154\text{ nm})$,扫描角度范围 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速度 $3^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,并通过 Jade6.0 软件与标准 PDF 卡片进行对比,确定样品特征衍射峰。使用南京大学仪器厂生产的 HH-20 振动样品磁强计(VSM)测量样品的磁性能。利用岛津 UV-2600 型紫外可见分光光度计测量了样品的紫外可见吸收光谱, Cu^{2+} 吸收峰为 452 nm 处。

1.4 吸附性能测试

1.4.1 吸附实验

利用实验室配制的 Cu^{2+} 离子模拟污水检测 MS@ SiO_2 @CS 微球的吸附性能,其中, CuSO_4 水溶液中 $\text{pH}=5.0$, Cu^{2+} 离子的浓度分别为 10.0 和 20.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将 250 mg MS@ SiO_2 @CS 加入到 250 mL 的 CuSO_4 水溶液中,室温下以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速持续电动搅拌,每隔 1 h 取上清液 5 mL 用于测定 Cu^{2+} 离子浓度,12 h 后结束吸附实验。

1.4.2 Cu^{2+} 离子浓度的测定

Cu^{2+} 离子浓度测定采用二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法^[14]。图 1 是以 452 nm 吸收强度为标尺

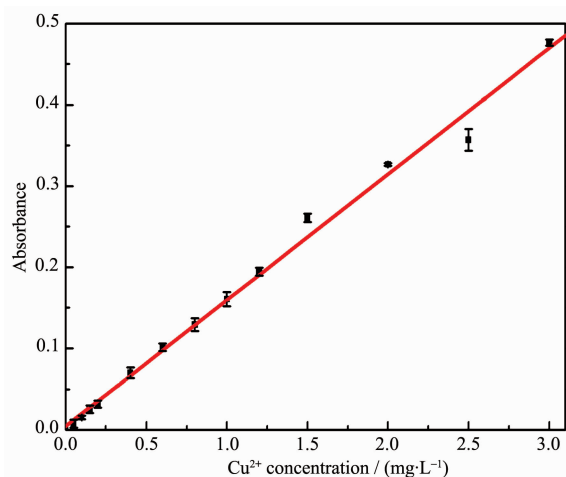


图1 Cu^{2+} 离子的标准曲线测定

Fig.1 Standard adsorption curve of Cu^{2+} ions

获得的标准 Cu^{2+} 离子吸收曲线。标准曲线方程为: $y=0.165x+0.001$, $R^2=0.999$, 为铜离子溶液在 0~3.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内的标准曲线;说明在该检测范围内, Cu^{2+} 离子浓度与 452 nm 处的吸收强度具有良好的线性关系,该浓度为吸附所用浓度的 1/10 倍。

试验中 Cu^{2+} 浓度可由标准吸收曲线获得。吸附量可通过式 1 计算:

$$Q=(c_0-c_1)V/m \quad (1)$$

式中, Q 为吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_0 和 c_1 分别为溶液中 Cu^{2+} 的初始浓度和吸附平衡后的 Cu^{2+} 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(L); m 为吸附剂的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 结构与性能表征

从 SEM 照片(图 2c,d)可知,所得 MS@ SiO_2 @CS 样品为比较规则的微球,粒径范围介于 60~340 μm 之间。微球表面呈细密均匀的富含纤维的网络结构,说明壳聚糖成功包覆在微球表面^[15]。作为对比,包覆 SiO_2 后的 MS 颗粒的 SEM 照片如图 2b 所示,可以看到其钝化了尖锐的边角,轮廓比较圆滑但不是球形。为研究微球中磁珠颗粒的分布情况,对样品进行了 EDS 面扫描分析,如图 3 所示。从图 3b、c 可以看到碳、氧元素分布遍布 MS@ SiO_2 @CS 微球。由于磁珠本身碳含量极低,因此 EDS 检测到的碳源应该来自于壳聚糖,说明壳聚糖包裹在了磁珠表面。铁、硅、铝是本研究磁珠中除氧元素外含量最丰富的 3 种元素,其中铁含量最高,铝元素最低。从图 3d、e、f 中 3 种元素的分布情况看,磁珠颗粒较均匀

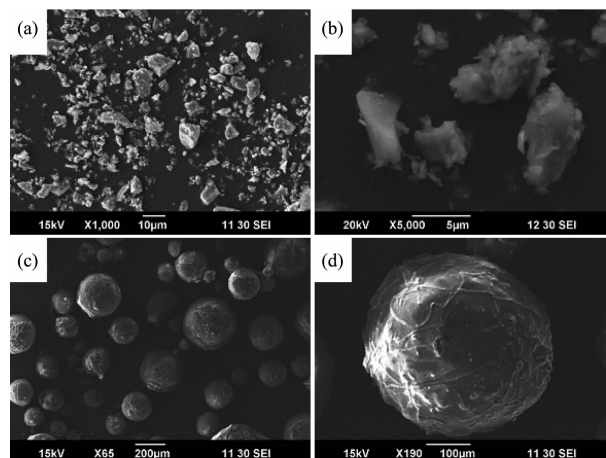


图2 球磨后的 MS (a)、MS@ SiO_2 (b) 和 MS@ SiO_2 @CS 微球 (c、d) 的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of ball-milled MS (a), MS@ SiO_2 (b) and MS@ SiO_2 @CS microspheres (c, d)

的分布在壳聚糖微球中。其中 Fe 和 Si 的分布几乎重合,但与 Fe 元素相比, Si 的分布略显弥散。在磁珠颗粒中 Fe 与 Si 的质量比为 37:11,而在复合微球中,该比例大幅提升为 32:15,由此推测 SiO_2 包裹在了磁珠颗粒的表面。CS 的包覆量可由 TG 结果给出,如图 4 所示,CS 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 后完全分解完毕。排除吸附水,可以推算出 CS 大约占复合微球质量的 66%。

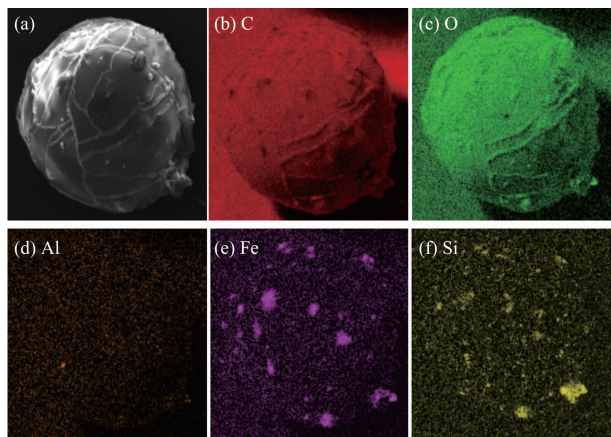


图 3 MS@SiO₂@CS 微球的 EDS 面扫描图像

Fig.3 EDS surface scan images of MS@SiO₂@CS microspheres

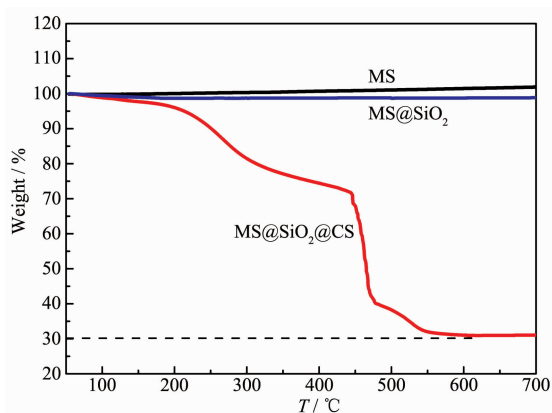


图 4 MS、MS@SiO₂ 和 MS@SiO₂@CS 微球的 TG 图

Fig.4 TG curves of MS, MS@SiO₂ and MS@SiO₂@CS microspheres

图 5 为 MS 和 MS@SiO₂@CS 的红外光谱图。其中, 3 450 cm^{-1} 是样品吸附的水分子的振动吸收峰, 1 635 cm^{-1} 是样品所吸附的水羟基(-OH)的弯曲振动。1 100 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动吸收峰, 470 cm^{-1} 是 Si-O 弯曲振动峰, 来源于磁珠本身具有的和磁珠颗粒表面包覆的 SiO_2 。在磁珠的谱线上, 585 cm^{-1} 是 Fe-O 特征振动吸收峰^[16], 而 MS@SiO₂@CS 样品的 Fe-O 特征峰从 585 cm^{-1} 偏

移到了 613 cm^{-1} , 发生了一定“蓝移”。说明 SiO_2 以化学键合的形式包裹在磁珠表面上。在 MS@SiO₂@CS 的谱线中, 2 926 cm^{-1} 是 C-H 烷烃伸缩振动吸收峰, 2 850 cm^{-1} 是壳聚糖残糖基上 -CH₃ 伸缩振动吸收峰^[17], 1 556 cm^{-1} 是 -NH₂ 变形振动吸收峰。结合 EDS 面扫描结果, 可以判断壳聚糖成功修饰在 MS@SiO₂ 表面。从 XRD 衍射图 (图 6) 看, MS 和 MS@SiO₂@CS 微球的主要衍射峰位重合, 但后者的衍射强度较前者明显降低; 同时 MS@SiO₂@CS 微球的衍射图中并未出现新的衍射峰。这说明, 微球的复合过程并未影响 MS 的晶体结构; 复合微球中包裹的 SiO_2 和壳聚糖为无定型结构。

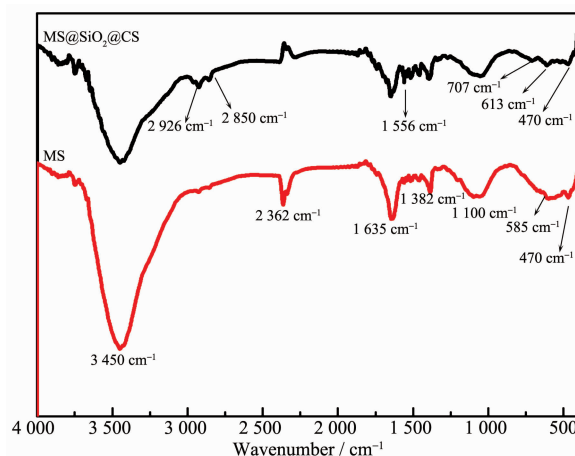
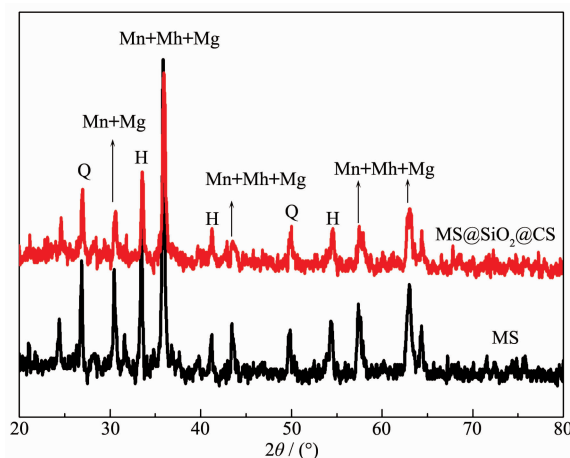


图 5 MS 和 MS@SiO₂@CS 微球的红外光谱

Fig.5 FTIR spectra of MS and MS@SiO₂@CS microspheres



Mn: magnetite, Mh: maghemite, Mg: magnoferrite, Q: quartz, H: hematite

图 6 MS 和 MS@SiO₂@CS 微球的 XRD 衍射图

Fig.6 XRD patterns of MS and MS@SiO₂@CS microspheres

$\text{MS@SiO}_2\text{@CS}$ 复合微球具有显著的铁磁性。如图 7 所示,MS 的比饱和磁化强度为 $22.18 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经过 SiO_2 和壳聚糖包覆后,MS@SiO₂@CS 微球中磁性物质相对含量减少,复合微球的比饱和磁化强度相应下降为 $7.04 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。根据 TG 结果,复合微球中 MS 的占比大约为 30.4%,说明微球的磁性与球体中包含 MS 的量成比例。MS@SiO₂@CS 的磁性虽然较磁珠颗粒明显减弱,但完全满足磁分离的要求,可实现快速固液分离(补充材料,图 S1)。

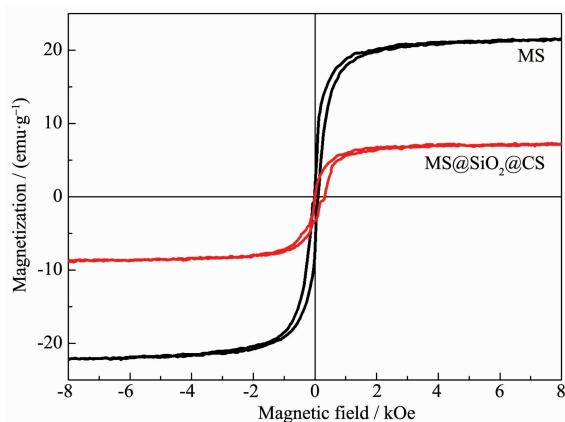


图 7 MS 和 MS@SiO₂@CS 微球的磁滞回线

Fig.7 Magnetic hysteresis loops of MS and MS@SiO₂@CS microspheres

2.2 样品的 Cu^{2+} 离子吸附性能

2.2.1 吸附性能对比

图 8 为 MS、MS@SiO₂ 和 MS@SiO₂@CS 微球对不同浓度 Cu^{2+} 离子溶液的吸附曲线。从图中可以看出,MS 和 MS@SiO₂ 在 10 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铜离子溶液中的吸附量均较小。在 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铜离子溶液中,其最大吸附量分别为 2.17 、 $1.98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;而 MS@SiO₂@CS 微球的最大吸附量可达 $11.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,分别较 MS 和 MS@SiO₂ 提高 4.1 和 4.6 倍。这是因为复合微球表面的壳聚糖分子中 $-\text{NH}_2$ 易与 Cu^{2+} 形成配合物,形成特异性吸附^[18]。值得注意的是,将所得 MS@SiO₂@CS 吸附剂加入到不同浓度的 Cu^{2+} 离子溶液中,所获得的最终平衡浓度不同。这说明 Cu^{2+} 离子初始浓度对所得磁性吸附剂的吸附量具有重要影响。如图 8 所示,当溶液里含 Cu^{2+} 离子浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,MS@SiO₂@CS 微球样品的最大吸附量为 $8.63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;而初始浓度提升为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,最大吸附量为 $11.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。MS@SiO₂@CS 吸附剂在低初始浓度的 Cu^{2+} 溶液中具有更高的铜去除率,说明该

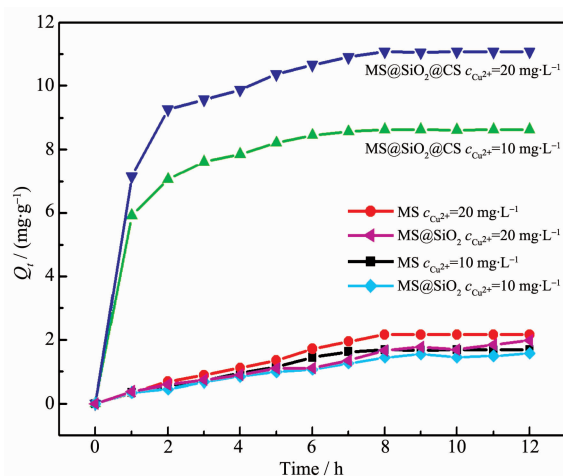


图 8 MS、MS@SiO₂ 和 MS@SiO₂@CS 微球对不同浓度 Cu^{2+} 溶液的吸附曲线

Fig.8 Adsorption-time curves of MS, MS@SiO₂ and MS@SiO₂@CS microspheres

吸附剂在低浓度含铜废水中表现出更好的特异性吸附^[19]。

2.2.2 吸附动力学研究

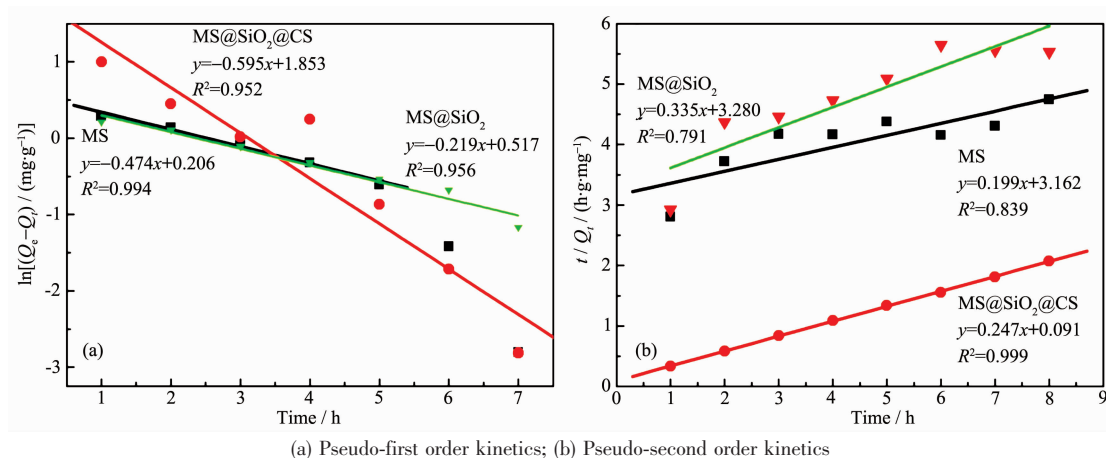
为进一步探讨 MS@SiO₂@CS 微球对 Cu^{2+} 的吸附动力学特性^[20],选用准一级动力学方程(式 2)和准二级动力学方程(式 3)对吸附动力学数据进行拟合^[21]。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/Q_t = q/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (3)$$

式中, Q_t 为 t 时刻的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); Q_e 为平衡吸附量; k_1 为一级吸附速率常数 (h^{-1}), k_2 为二级吸附速率常数 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。

由图 9 可知,MS@SiO₂@CS 微球在吸附 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 离子过程中,按准二级动力学模型拟合得到的 R^2 为 0.999,明显大于准一级动力学模型所得 R^2 (0.952),这表明准二级动力学方程比准一级动力学方程能更好地描述 MS@SiO₂@CS 微球在室温下对 Cu^{2+} 离子的吸附。而 MS 和 MS@SiO₂ 对 Cu^{2+} 离子的吸附的准一级动力学方程的 R^2 分别为 0.994 和 0.956,准二级动力学方程的 R^2 分别为 0.839 和 0.791,说明两者是准一级动力学占主导位置,属物理吸附。准一级动力学模型主要描述物理吸附,而准二级动力学模型适用于化学吸附,主要通过吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移来实现吸附。以上结果表明 MS@SiO₂@CS 对 Cu^{2+} 离子的吸附过程以化学吸附过程为主,而 MS 和 MS@SiO₂ 的吸附过程主要是物理吸附。

图 9 MS、MS@SiO₂ 和 MS@SiO₂@CS 的动力学模型Fig.9 Kinetic model of MS, MS@SiO₂ and MS@SiO₂@CS microspheres

3 结 论

以磁珠颗粒为磁核,利用溶胶凝胶法与反相微乳液法,分步骤制备了 MS@SiO₂@CS 磁性壳聚糖吸附剂。系统的结构与物性表征表明,复合微球结构稳定,磁珠颗粒较均匀地分布在壳聚糖基体中,MS 外层包覆的 SiO₂ 和壳聚糖均为非晶结构;所得复合微球比饱和磁化强度可达 7.04 emu·g⁻¹,满足磁分离要求。Cu²⁺离子吸附实验表明,当 Cu²⁺初始浓度为 20 mg·L⁻¹ 时,MS@SiO₂@CS 微球对 Cu²⁺离子的最大吸附量为 11.08 mg·g⁻¹,比 MS 提高 4.1 倍;初始 Cu²⁺离子浓度对吸附率具有显著影响。吸附动力学研究表明,MS@SiO₂@CS 微球对 Cu²⁺离子的吸附符合准二级动力学模型。

采用粉煤灰磁珠颗粒作为磁核制备磁性壳聚糖,解决了以往采用纳米材料磁核造成的工艺复杂、成本高和保存条件苛刻,且易造成二次污染等难题,有助于实现磁性壳聚糖的绿色工业生产和推广应用。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Cheng K C, Kong X Y, Goh T L, et al. *Carbohydr. Polym.*, **2016**,**138**:16-26
- [2] Fan C, Li K, Wang Y, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**6**(4):2678-2686
- [3] Ren Y, Abbood H A, He F, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**226**:300-311
- [4] Zhu Y, Hu J, Wang J. *Prog. Nucl. Energy*, **2014**,**71**:172-178
- [5] Monier M, Ayad D M, Wei Y, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **177**(1/2/3):962-970
- [6] Cho D W, Jeon B H, Chon C M, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**,**28**:60-66
- [7] WU Xian-Feng(吴先锋), LI Jian-Jun(李建军), ZHU Jin-Bo(朱金波), et al. *Mater. Rev.*(材料导报), **2015**,**29**(23):103-107
- [8] Pan J M, Yao H, Li X X, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**190**(1/2/3):276-284
- [9] Sun X, Li Q, Yang L, et al. *Particuology*, **2016**,**26**:79-86
- [10] Xu Y Y, Dang Q F, Liu C S, et al. *Colloids Surf. A*, **2015**, **482**:353-364
- [11] PENG Hong-Xia(彭红霞), HU Chuan-Yue(胡传跃), WU Teng-Yan(吴腾宴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(7):1154-1160
- [12] Peng S, Meng H C, Yong O Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**,**53**:2106-2113
- [13] Park J, Hong Y K, Kim S G, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2014**,**355**:1-6
- [14] YANG Run-Ping(杨润萍), LI Xiao-Xia(李晓霞), CHEN Wei(陈微), et al. *Chin. J. Health Lab. Technol.*(中国卫生检验杂志), **2007**,**12**(17):2217-2219
- [15] LIU Yun-Fang(刘云芳), REN Sen(任森), WU Ri-Liang(吴日良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(12):2373-2378
- [16] WANG Jun(王珺), CAI Wei-Quan(蔡卫权), WU Xuan-Jun(吴选军). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(11):2564-2570
- [17] Lu C, Yu S, Yao T, et al. *J. Porous Mater.*, **2015**,**22**(5):1255-1263
- [18] Cai Y, Zheng L, Fang Z. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(118):97435-97445
- [19] Wei P, Xie Z, Ge C, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2015**,**294**:9-16
- [20] Negm N A, Sheikh R E, El-Farag A F, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**,**21**:526-534
- [21] Goze B, Evirgen O A, Acikel Y S. *Desalin. Water Treat.*, **2014**,**57**(9):4059-4072