

壳聚糖-沸石杂化膜的制备 及其对甲基橙的吸附

陈 盛¹ 罗志敏¹ 刘 燕²

(1. 福建师范大学福建分校, 福清 350300; 2. 福建师范大学环境科学与工程学院, 福州 350007)

摘 要 采用物理共混法制备了壳聚糖-沸石杂化膜, 用扫描电镜(SEM)和热重分析仪(TGA)对其进行表征, 并系统地研究了壳聚糖-沸石杂化膜对甲基橙的吸附行为。结果表明, 最佳质量配比为(沸石/壳聚糖)为1:20; pH值对吸附的影响最为关键, 在实验浓度的范围内对甲基橙溶液最大吸附量为974.05 mg/g。杂化膜对甲基橙的等温吸附行为符合Langmuir模型, 吸附动力学模式符合准二级动力学方程, 考虑以化学吸附行为为主。杂化膜有良好的再生能力。

关键词 沸石 壳聚糖 甲基橙 吸附

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)05-1613-06

Preparation of chitosan-zeolite hybrid membrane and its adsorption to methyl orange

Chen Sheng¹ Luo Zhimin¹ Liu Yan²

(1. Fuqing Campuses of Fujian Normal University, Fuqing 350300, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract The hybrid membrane was prepared by chitosan and zeolite, then characterized by SEM and TG, and its adsorption performance on methyl orange was described. The best mass proportion (zeolite /chitosan) was 1:20. The pH value was an important factor of the adsorption, the maximum adsorption capacity was up to 974.05 mg/g under the experimental conditions. The absorption isotherm conformed to Langmuir model. The adsorption of methyl orange by hybrid membrane fitted well to the pseudo-second-order model, and indicated a behaviour of chemical adsorption.

Key words zeolite; chitosan; methyl orange; adsorption

偶氮染料是纺织品服装在印染工艺中应用最广泛的一类合成染料, 约占合成染料品种的50%, 用于多种天然和合成纤维的染色和印花, 也用于油漆、塑料、橡胶等的着色。

随着印染工业的蓬勃发展, 染料的使用也给环境带来了严重的污染问题, 如染料废水的COD浓度高, 色度深, 而且在特殊条件下, 有些染料能分解产生20多种致癌芳香胺, 经过活化作用改变人体的DNA结构引起病变和诱发癌症^[1]。甲基橙是一种目前使用较多的阴离子型偶氮染料。

印染废水的常规处理方法有化学氧化、吸附、湿式空气氧化、辐射、催化法、絮凝和生物法等等。其中吸附是深度处理印染废水行之有效的方法。利用泥炭、膨润土、活性炭及其他一些物质作为吸附剂已经有大量的研究报道。

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基的产物。壳聚糖作为

一种来源丰富的天然高分子动物多糖, 含有的-OH、-NH₂使其具有优良的吸附、螯合、交联和架桥作用, 可以使染料废水达到良好的脱色效果, 并具有无毒、不存在二次污染和吸附成本低等优势, 其优越的成膜性能引起人们的极大关注, 因此, 壳聚糖被认为是水处理领域中非常有潜力和价值的新型吸附材料^[2-4]。沸石是一种廉价的矿物, 具有较高的化学和生物稳定性, 吸附性能优良, 可去除水中氨氮、有机污染物, 在废水处理中发挥重要作用^[5-8]。利用壳聚糖良好的成膜性, 将壳聚糖复合上廉价的沸石后制成膜状吸附剂, 不仅可以降低成本, 而且有望

基金项目 福建省教育厅科技项目(JB09240); 福州市科技局项目(2010-G-110)

收稿日期 2010-11-19; **修订日期** 2011-01-12

作者简介 陈盛(1957~), 男, 硕士, 教授, 主要从事生物高分子改性及应用的研究工作。E-mail: chensheng@fjnu.edu.cn

改善膜的性能。将人工沸石经过一定的预处理后, 将其与壳聚糖混合制成膜, 提高膜的一些性能, 并用于对甲基橙溶液的吸附, 并探讨吸附的影响因素、吸附等温线、吸附动力学。

1 实验部分

1.1 实验材料

人造沸石(天津大茂化学试剂厂, 40~60目)、壳聚糖(DD=96.4%, 桓台县金湖甲壳制品有限公司)、冰醋酸(国药集团化学试剂有限公司)、甲基橙(国药集团化学试剂有限公司)、盐酸(泉州东海试剂厂)、氢氧化钠(天津福晨化学试剂厂)、蒸馏水等。

1.2 实验仪器

7200型分光光度计(尤尼科(上海)科学仪器有限公司)、pHS-3C数显酸度计(上海雷磁仪器厂)、紫外可见分光光度计(美国PE Lampda 850)、恒温摇床(中国科学院武汉科学仪器厂)、数显鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司医疗设备厂)、磁力搅拌器(江苏省金坛市新航仪器厂)、JSM7500F冷场发射扫描电镜(日本)、热重分析仪(瑞士Mettler-Toledo TGA/SDTA851e)。

1.3 实验方法

1.3.1 壳聚糖-沸石杂化膜的制备

人造沸石用1 mol/L的盐酸按固液比(1:10)浸泡24 h, 过滤后, 用蒸馏水洗至中性, 100℃烘干, 研磨成粉末, 过200目筛; 称取0.05 g的沸石粉末与1.00 g壳聚糖粉末(质量比1:20)用2%的醋酸溶液溶解、充分混合, 用5 mL的移液管移取5 mL该混合物分散于培养皿中, 70℃烘干成膜, 用2.5 mol/L的NaOH溶液脱膜, 再用蒸馏水洗至中性, 烘干备用, 膜的质量约为0.105 g, 膜的表观面积约为30.18 cm²。

1.3.2 壳聚糖膜和杂化膜的表征

利用扫描电镜对所制备的壳聚糖膜(CS)和杂化膜(CZ)的形貌进行测定。通过热重分析仪对膜的热稳定性对行分析。

1.3.3 甲基橙标线的测定

配制一系列pH值不同的甲基橙溶液, 测定相应的pH值下甲基橙的最大吸附波长。配制一系列相应pH值下, 浓度分别为1.67、2.00、2.50、3.33、5.00和10.00 mg/L甲基橙标准溶液, 在相应pH值下最大吸收波长处测定吸光度, 作甲基橙溶液浓度-吸光度的标准曲线。

1.3.4 对甲基橙的吸附实验

在一定温度下, 将沸石与壳聚糖溶胶混合制成的膜, 加入到一系列甲基橙溶液中, 振摇一定时间后, 取出溶液在相应pH值最大吸收波长下测定其吸光度, 利用分光光度法, 由相应标准曲线计算出甲基橙的质量浓度, 根据吸附前后溶液中甲基橙的质量浓度变化, 按照下式计算吸附容量和去除率:

$$q = (C_0 - C)V/m$$

$$\eta = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\%$$

其中: q 为吸附量(mg/g); η 为吸附率; C_0 为吸附开始前的甲基橙溶液浓度(mg/L); C 为吸附结束后的甲基橙溶液浓度(mg/L); V 为甲基橙溶液的体积(L); m 为壳聚糖-沸石杂化膜的质量(g)。

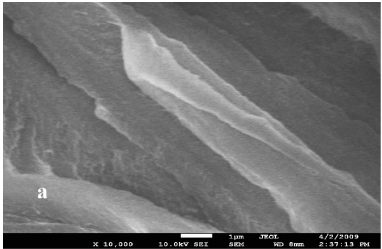
2 结果与讨论

2.1 膜的制备及表征

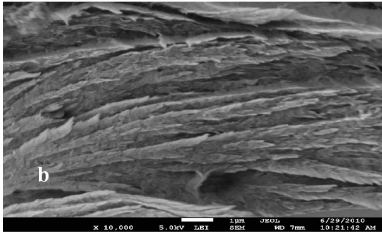
本实验采用物理共混的方式, 溶胶-凝胶法制备了壳聚糖-沸石杂化膜。

2.1.1 SEM

利用扫描电镜对膜的表观形态进行分析, 见图1。在电镜10 000倍放大的情况下, 壳聚糖膜的断面平滑连续, 杂化膜的断面则有更多层次, 这主要是因为加入沸石后, 在杂化膜内部制造了很多孔穴, 增大了吸附的比表面积, 有利于杂化膜对甲基橙的吸附。



(a) 壳聚糖膜



(b) 杂化膜

图1 扫描电镜图

Fig.1 SEM images

2.1.2 TG 谱图

热分析是测定物质物理性质随温度变化的常用方法,图 2 是壳聚糖膜和杂化膜的热重图。由图 2 可知,加入沸石后,杂化膜的最大分解速率的温度提高了 5℃ 左右,分解后的残余物比壳聚糖膜要略多些。杂化膜的热稳定性比壳聚糖膜有所增强。

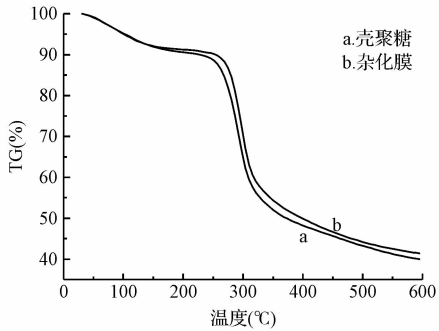


图 2 热重谱图
Fig.2 TG spectrum diagram

2.2 甲基橙标准曲线的测定

由于甲基橙在不同的 pH 值下,呈现不同的颜色。pH < 3.1,甲基橙溶液呈红色;pH 在 3.1 ~ 4.4 之间,甲基橙溶液呈橙色;pH > 4.4,甲基橙溶液呈黄色。将不同 pH 下的甲基橙溶液用紫外分光光度计扫描最大吸收波长,如图 3 所示。

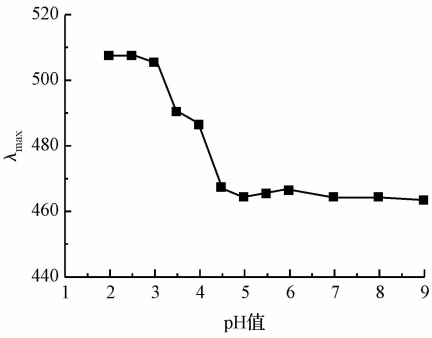


图 3 不同 pH 值下甲基橙的最大吸收波长
Fig.3 λ_{max} of MO at different pH

由图 3 的数据可以看出,甲基橙的最大吸收波长与甲基橙的变色 pH 值范围有关。在不同的 pH 变色区间之间,对应不同的最大吸收波长;而在相应的 pH 变色区间之内,甲基橙溶液相应的最大吸收波长数值相近。因此,不同的 pH 下,甲基橙的标准曲线要在相应的变色 pH 区间内,选择相应的最大吸收波长测定吸光度。

测定相应 pH 值下甲基橙浓度与吸光度的关

系,得到如下方程,见表 1。以下实验根据表 1 相应方程计算甲基橙溶液浓度。

表 1 甲基橙标准曲线方程
Table 1 Methyl orange standard curve equation

pH 值	一元线性回归方程	线性相关系数
3	$y = 0.0962x + 0.007$	$R^2 = 0.9999$
4	$y = 0.0723x + 0.0066$	$R^2 = 0.9999$
5	$y = 0.0761x + 0.0031$	$R^2 = 0.9999$
6	$y = 0.0769x + 0.0004$	$R^2 = 0.9999$
7	$y = 0.0774x + 0.0002$	$R^2 = 1$
8	$y = 0.0786x - 0.0015$	$R^2 = 1$
9	$y = 0.0774x + 0.0003$	$R^2 = 1$

2.3 沸石加入对比对吸附的影响

在室温下固定壳聚糖用量(质量分数浓度 2%),加入不同质量比例的沸石粉末混合制成制备共混液,移取 5 mL 至培养皿制备成膜(以下实验相同),分别放入若干 100 mL、pH 值为 3,浓度为 1 000 mg/L 的甲基橙溶液,在恒温摇床中以 150 r/min 振摇 12 h 后,测定其对甲基橙吸附的影响,见图 4。

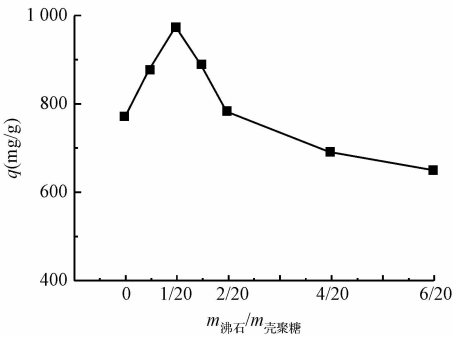


图 4 沸石加入比例对吸附的影响
Fig.4 Effect of addition of zeolite on adsorption

由图 4 可知,壳聚糖中加入的沸石比例(沸石/壳聚糖)为 1:20 时,吸附量最大。沸石加入后,与单一的壳聚糖相比,杂化膜的吸附有明显提升,比未加沸石的吸附量多出约 26%。因此将加入沸石的质量比例定为 1:20。从吸附原理分析,复合吸附剂可发生共同吸附,多组分的吸附剂比单组分吸附剂的吸附容量要大,沸石的加入使膜的比表面积增大,壳聚糖分子中的活性基团能够更高效地与甲基橙作用,而壳聚糖进入沸石的层间,增大了沸石的层间距,使杂化膜的结构优化,更有利于甲基橙进入层间,故吸附性能得到明显提高。

2.4 杂化膜吸附甲基橙的最佳条件实验

2.4.1 pH 值对甲基橙的吸附影响

在室温下,用盐酸调节 pH,在一系列不同 pH 值下,100 mL 浓度为 500 mg/L 的甲基橙溶液中分别加入 1 片杂化膜进行吸附,在恒温摇床中以 150 r/min 振摇 12 h 后,测定结果如图 5 所示。

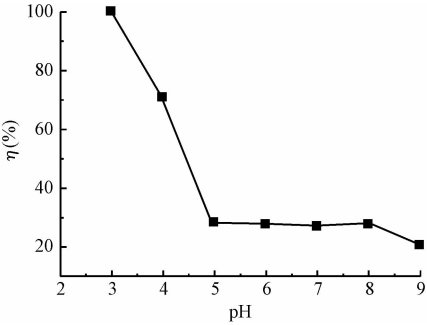


图5 pH 值对吸附的影响
Fig.5 Effect of pH on adsorption

由图 5 可知,随着 pH 值的增大,吸附率快速减小。pH 值为 3 的溶液吸附率接近 100%,pH 值为 5 的吸附率只有 30% 左右,说明 H^+ 在吸附的过程起了很大的作用。吸附后,pH 值为 3 的溶液从原来的深红色(pH = 3)变为黄色(pH > 4.4),从颜色的变化可以看出,吸附后溶液的 pH 值增大了。这说明杂化膜在吸附甲基橙的过程中,溶液中的 H^+ 参与了吸附反应,也就是说 H^+ 在吸附过程中,起了非常大的作用。因此,pH 值越小越有利于杂化膜对甲基橙吸附的进行,但由于壳聚糖不耐酸,酸性过强时,杂化膜在较强酸性溶液(pH < 3)中溶胀溶解,不利于对甲基橙的去除,因此将杂化膜吸附甲基橙的最佳 pH 值定为 3。

2.4.2 吸附时间对吸附的影响

在 pH 值 3 的 100 mL 浓度为 1 000 mg/L 的甲基橙溶液中分别加入 1 片杂化膜,在恒温摇床中以 150 r/min 振摇一定时间后,测定锥形瓶中剩余甲基橙浓度,计算吸附率,结果如图 6 所示。

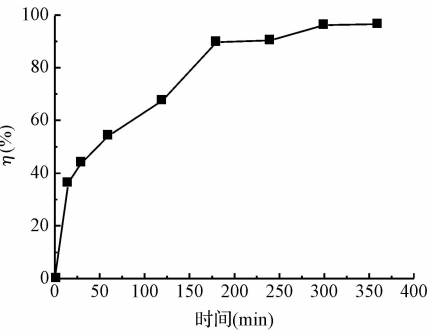


图6 吸附时间对甲基橙吸附的影响
Fig.6 Effect of timing on adsorption

由图 6 可知,随着时间的增加,杂化膜对甲基橙的吸附量也逐渐增大,在 240 min,吸附率达到 90.37%,在 300 min 左右,吸附达到平衡,此时吸附率达到最大值,实验选定吸附时间为 300 min。

2.4.3 温度对吸附的影响

在 pH 值 3 的 100 mL 浓度为 1 000 mg/L 的甲基橙溶液中分别加入 1 片杂化膜,在恒温摇床中以 150 r/min 振摇,测定锥形瓶中剩余甲基橙浓度,分别在 25、37 和 43℃ 3 个温度下测定温度对吸附的影响,计算吸附量,结果如图 7 所示。

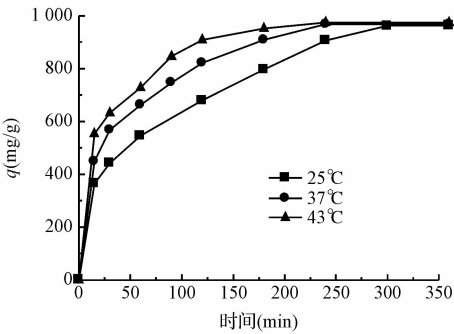


图7 温度对吸附的影响
Fig.7 Effect of temperature on adsorption

由图 7 可知,温度越高,吸附速率越大,吸附越快达到平衡,升高温度有利于吸附的进行。但在 3 个温度下,杂化膜对甲基橙的平衡吸附量基本一致,可见温度对吸附的最终结果没有太大影响,吸附对温度无特殊要求,可适用不同温度对甲基橙废水的处理。

2.4.4 甲基橙初始浓度对吸附的影响

在室温下,在 100 mL 不同浓度的甲基橙溶液中分别加入 1 片杂化膜,调节 pH 值为 3,温度为 25℃,在恒温摇床中以 150 r/min 振摇 300 min 后,测定锥形瓶中剩余甲基橙浓度,计算吸附量,结果如图 8 所示。

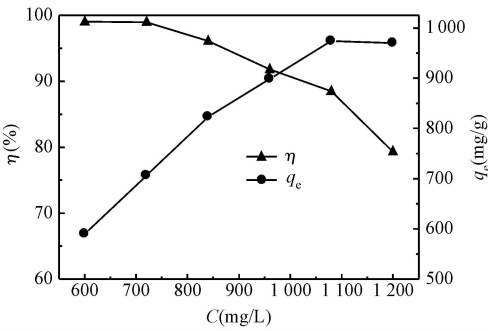


图8 甲基橙初始浓度对吸附的影响
Fig.8 Effect of initial concentration of methyl orange on adsorption

由图 8 可知,当吸附剂用量一定时,随着甲基橙初始浓度的增大,甲基橙的扩散强度增大,杂化膜对甲基橙的吸附量也增大,当吸附剂的吸附量达到饱和时,吸附量基本不再随着初始浓度的增大而增大;另一方面,吸附率却随着初始浓度的增大而逐渐减小。在温度为 25℃ 时,在实验的浓度范围内,吸附剂的最大吸附量达到 974.05 mg/g。当甲基橙浓度低于 1 000 mg/L 时,吸附率可维持在 90% 以上。

2.5 等温吸附模型

在吸附平衡研究中,描述吸附等温线最经典的两个模型为 Langmuir 等温吸附和 Freundlich 等温吸附。为了考察 CZ 膜对甲基橙的吸附过程,用这两个模型来研究其吸附机理。

Langmuir 线性方程为: $C_e/q_e = (1/Q)C_e + 1/(bQ)$;

Freundlich 线性方程为: $\lg q_e = (1/n)\lg C_e + \lg K$ 。

其中: C_e 为吸附平衡浓度 (mg/L); q_e 为吸附平衡时的吸附量 (mg/g); Q 为饱和吸附时的吸附量 (mg/g); b 、 n 、 k 为等温吸附常数。

由图 8 数据可得 2 个方程的吸附等温线,数据如表 2 所示。

表 2 甲基橙的等温吸附平衡参数

染料	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	b (L/mg)	Q (mg/g)	R^2	$1/n$	k	R^2
甲基橙	0.40	1 000	0.9991	0.129	711.54	0.858

表 3 吸附的动力模型参数

Table 3 Kinetic model parameters									
温度 (℃)	pH	C_0 (mg/L)	平均平衡吸附量 q_{eqex} (mg/g)	准一级模型			准二级模型		
				k_1 (min ⁻¹)	q_{eq} (mg/g)	R^2	k_2 (g/(mg·min))	q_{eq} (mg/g)	R^2
25	3	1 000	962.61	1.15×10^{-2}	789.59	0.9373	1.80×10^{-5}	1 111.11	0.9901
37	3	1 000	967.94	1.36×10^{-2}	664.81	0.9834	2.86×10^{-5}	1 111.11	0.9962
43	3	1 000	974.23	1.82×10^{-2}	615.89	0.9916	5.52×10^{-5}	1 000	0.9987

3 杂化膜的再生

取浓度为 1 000 mg/L 的甲基橙溶液 100 mL,放入一片杂化膜,吸附至饱和。吸附后的杂化膜用 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液进行解吸,解吸时间为 24 h,再生 5 次后的杂化膜对甲基橙的去除率都还在 95% 左右,第 6 次再生吸附率为 91% 左右,主要是膜经过多次再生后,膜有一定的破损,而且甲基橙的洗脱越来越不容易了。

在碱性条件下,杂化膜被去质子化,与甲基橙的

根据表 2 可知,用 Langmuir 方程拟合的线性相关系数 R^2 达到 0.9991,其吸附饱和和吸附量非常大,计算出 Q 为 1 000 mg/g,根据图 7 可知,在实验的浓度范围内,实际饱和和吸附量为 974.05 mg/g, q_e 和 Q 基本一致。同样的数据用 Freundlich 方程拟合时,可得 $0.1 < 1/n < 0.5$,表明吸附很容易进行,但其相关系数 R^2 较小,说明在 pH 值为 3 的条件下,杂化膜对甲基橙的吸附等温线更符合 Langmuir 吸附模型,主要是单分子层吸附,属于化学吸附控制^[9]。

2.6 吸附动力学

为了了解吸附过程中的速率控制情况,必须建立其动力学模型,本文采用常见的 2 种动力学模型进行分析:

(1) 准一级动力学模型 (Pseudo-first-order Lagergren),此模型可用下式来表达: $\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t/2.303$;

(2) 准二级动力学模型 (Pseudo-first-order Kinetic),此模型可用下式表示: $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$ 。

其中: q_e 为吸附平衡时的吸附量 (mg/g); q_t 为时间 t 时甲基橙在杂化膜上的吸附量 (mg/g); k_1 、 k_2 为模型常数。

线性回归得到 2 个动力模型的参数,见表 3。从表 3 中可以看出,线性相关系数数据说明杂化膜对甲基橙的吸附更符合准二级动力模型,这也说明杂化膜对甲基橙的吸附是化学吸附^[10,11]。准二级方程计算出的平衡吸附量与测量值更接近。

静电作用减弱,被吸附的甲基橙脱离吸附活性中心。将再生后的杂化膜在同样条件下进行吸附实验,可反复进行多次。实验结果表明,杂化膜经过六次再生后,吸附率仍可达到 90.28%。杂化膜用于吸附甲基橙具有可再生回收、多次反复使用的优点。

4 吸附机理分析

从实验结果分析,在吸附过程中,溶液中发生的可能是下列反应: $MO - SO_3^- + \text{聚壳糖} - NH_3^+ \rightarrow MO - SO_3^- \cdots NH_3^+ - \text{聚壳糖}$;

$\text{MOH}_2^+ + \text{MO} - \text{SO}_3^- \rightarrow \text{MO} - \text{SO}_3^- \cdots \text{MOH}_2^+$; 从这一观点出发,便可以很容易地解释杂化膜的吸附容量随 pH 值的变化关系。壳聚糖分子中的游离氨基与甲基橙中的磺酸基相结合形成盐键,使溶液中的染料得以脱除;而溶液 pH 值的降低有利于壳聚糖、沸石发生质子化,形成更多的阳离子,使之更容易与带负电的磺酸根离子结合,吸附容量自然提高^[12]。沸石的加入,不仅有其自身的离子交换能力,而且具有多孔的结构,同时增大了膜的比表面积,使甲基橙与壳聚糖分子的游离氨基更充分地接触,从而增大了膜的吸附容量。

5 结 论

(1) 采用物理共混法制备壳聚糖-沸石杂化膜,对甲基橙有优越的吸附能力。在最佳实验条件下 (pH = 3, 沸石与壳聚糖质量比为 1:20 的配比,杂化膜的投加量约为 0.105 g/mL,吸附平稳时间为 5 h),在实验浓度范围内,杂化膜的饱和吸附量可达到 974.05 mg/g。杂化膜还有良好的再生能力。

(2) 通过对 2 种经典的吸附模型比较得出,Langmuir 模型能更好地反映出杂化膜对甲基橙的吸附。动力学模型比较得出此吸附过程更遵循准二级动力学模型。杂化膜对甲基橙的吸附属于化学吸附。

(3) 制备壳聚糖-沸石杂化膜,不仅有助于解决了壳聚糖密度小、使用成本高、在酸中易溶解流失的问题,也能克服单纯使用粉末吸附后回收吸附剂的困难,而且增大了膜的吸附比表面积。杂化膜不影响水的本底成分,故能用于饮用水净化及污水处理。杂化膜与单一的沸石或壳聚糖相比,该吸附剂的吸附能力强,因此具有良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 侯文俊,余健. 印染废水处理工艺进展. 工业用水与废水, **2004**, 24(2): 105-107
Hou W. J., Yu J. Development of printing and dyeing wastewater treatment processes. *Industrial Water & Wastewater*, **2004**, 24(2): 105-107 (in Chinese)
- [2] 丁世敏,封享华,汪玉庭. 交联壳聚糖多孔微球对染料的吸附平衡及吸附动力学分析. 分析科学学报, **2005**, 21(2): 127-130
Ding S. M., Feng X. H., Wang Y. T., et al. Equilibrium and kinetic analysis of adsorption for dyestuff by cross-linked chitosan porous microbeads. *Journal of Analytical Science*, **2005**, 21(2): 127-130 (in Chinese)
- [3] 田艳,张敏,程爱民. 壳聚糖及其衍生物在工业污水处理中的应用. 工业废水处理, **2007**, 27(3): 7-9
Tian Y., Zhang M., Cheng A. M. Researches and applications of chitosan and its derivatives to the treatment of industrial wastewater. *Industrial Water Treatment*, **2007**, 27(3): 7-9 (in Chinese)
- [4] Park G. I., Park H. S., Woo S. I. Influence of pH on the adsorption of uranium ions by oxidized activated carbon and chitosan. *Separation Science and Technology*, **1999**, 34(5): 833-854
- [5] Rodrigo S. V. Mercury ion recovery using natural and crosslinked chitosan membranes. *Adsorption*, **2005**, 11(1): 731-736
- [6] 何少华,黄仕元,金必慧. 沸石在水和废水处理中的应用. 矿业工程 **2004**, 2(1): 24-27
He S. H., Huang S. Y., Li B. H. The applications of zeolite in water and wastewater treatment. *Mining Engineering*, **2004**, 2(1): 24-27 (in Chinese)
- [7] 朱俊,王宁. 天然沸石在环保中的应用. 矿物学报, **2003**, 23(3): 250-254
Zhu J., Wang N. Applications of natural zeolites to environmental protection. *Acta Mineralogica Sinica*, **2003**, 23(3): 250-254 (in Chinese)
- [8] 张秀兰,曹书勤,栗印环. 沸石微波改性及对废水中甲基橙的吸附性研究. 南阳师范学院学报, **2008**, 30(7): 46-48
Zhang X. L., Cao S. Q., Li Y. H. Study on absorption methyl orange in wastewater of zeolite modified by microwave and hydrochloric acid. *Journal of Nanyang Normal University*, **2008**, 30(7): 46-48 (in Chinese)
- [9] Ehrani-Bagha A. R., Nikkar H., Mahmoodi N. M. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination*, **2011**, 266(1-3): 274-280
- [10] Ho Y. S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, **2006**, 40(1): 119-125
- [11] Nie Huali, Chen Tianxiang, Zhu Limin. Adsorption of papain on dye affinity membranes: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Separation and Purification Technology*, **2007**, 57(1): 121-125
- [12] 黄中华,孙秀云,李燕,等. 壳聚糖的吸附行为及其 FT-IR 光谱研究. 光谱学与光谱分析, **2005**, 25(5): 698-700
Huang Z. H., Sun X. Y., Li Y., et al. Adsorption behaviors of chitosan and the analysis of FTIR spectra. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2005**, 25(5): 698-700 (in Chinese)