

羟丙基壳聚糖纳米微粒的制备及其对 Ni^{2+} 的吸附研究*

汪 婷¹ 谢 宇^{1,2*} 赵 杰¹ 陈汝文¹ 胡冬生¹ 陈晓秋¹ 刘 超¹ 宁少华¹

(1. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 江西 南昌 330063;

2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要 通过在碱性条件下将羟丙基引入到壳聚糖分子上, 再利用离子凝胶法制备羟丙基壳聚糖(HCS)纳米微粒。结果表明, HCS溶液的质量浓度为0.8~2.0 mg/mL, 多聚磷酸钠(TPP)的质量浓度为0.4~1.5 mg/mL时, 均可以生成HCS纳米微粒。粒径分布表明, HCS纳米微粒主要粒径约为200~300 nm, 粒径分布较窄。HCS纳米微粒对工业电镀废水中的 Ni^{2+} 吸附性能研究表明, 粒径小的HCS纳米微粒对 Ni^{2+} 的吸附容量要大于粒径大的吸附容量; HCS取代度越高, 则对 Ni^{2+} 吸附容量就越大, 吸附能力越强。脱附实验表明, 4种脱附剂的脱附能力总体为 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{EDTA}$, 前3种酸的脱附能力相当, 都较EDTA脱附能力强, 重现性较好。且使用 H_2SO_4 时, 脱附时间只需30 min便能达到87%以上的脱附率。

关键词 羟丙基壳聚糖 纳米微粒 Ni^{2+} 吸附性能

Preparation of hydroxypropyl-chitosan nanoparticles and their properties for Ni^{2+} absorption WANG Ting¹, XIE Yu^{1,2}, ZHAO Jie¹, CHEN Ruwen¹, HU Dongsheng¹, CHEN Xiaoqiu¹, LIU Chao¹, NING Shaohua¹, (1. School of Environment and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang Jiangxi 330063; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou Guangdong 510640)

Abstract: Hydroxypropyl was introduced into chitosan under the alkaline condition, the hydroxypropyl-chitosan (HCS) nanoparticles was prepared through the ion-gel technologies. Results showed when HCS concentration was 0.8-2.0 mg/mL and sodium tripolyphosphate (TPP) concentration was 0.4-1.5 mg/mL, HCS nanoparticle could be generated. The nanoparticle size was mainly ranged from 200 nm to 300 nm, the size distribution was narrow. Applying the obtained HCS nanoparticles to removal the Ni^{2+} from industrial electroplating wastewater, results showed the smaller nanoparticles had a better adsorption capacity for Ni^{2+} . The higher substitution degrees of HCS, the greater adsorption capacity of HCS nanoparticles to Ni^{2+} . The desorption experiment demonstrated that the performance of 4 desorption agents follow the order of $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{EDTA}$. Applying H_2SO_4 as desorption reagent and desorption for 30 min, the desorption rate could achieve over 87%.

Keywords: hydroxypropyl-chitosan; nanoparticle; Ni^{2+} ; absorption properties

在实际应用于工业废水处理中, 壳聚糖(CS)作为重金属离子吸附剂还存在着许多不足, 如适宜的pH范围较小、在稀溶液中吸附量不高、达到平衡所需时间长及吸附的选择性不好等。因此, 要对CS进行改性以达到较理想的吸附及应用效果^[1-3]。CS分子上存在 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 等活性基团, 可通过化学改性在CS分子上接入某些特殊基团, 从而改善其对重金属离子的吸附性能, 将改性后的高分子聚合物制备成纳米级粒子作为吸附材料是目前研究的热点。TAN等^[4]的研究表明, CS基吸附剂对过渡金属离子和重金属离子有很好的吸附性能, 对二价

重金属离子的吸附容量一般在100~1 000 mg/g。然而大量的研究结果却表明, CS对重金属离子的吸附与CS脱乙酰度的大小、物理状态、溶液的pH、吸附时间、温度以及所吸附重金属离子的种类等有关, 因此对重金属离子的吸附容量与具体的实验条件有关, 不能简单地进行比较^[5-9]。目前, 研究CS及其衍生物对重金属离子吸附作用的报道较多, 但有关羟丙基壳聚糖(HCS)纳米微粒对 Ni^{2+} 吸附性能的研究未见报道。笔者通过在碱性条件下将羟丙基引入到CS分子上, 增强其对重金属离子的配位作用, 再利用离子凝胶法制备HCS纳米微粒, 得到了一种新

第一作者: 汪 婷, 女, 1989年生, 本科, 研究方向为材料化学。* 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No. 20904019); 制浆造纸工程国家重点实验室项目(No. 200928); 江西省自然科学基金资助项目(No. 0620071); 江西省教育厅科技项目(No. GJJ11501)。

型的 Ni^{2+} 的吸附剂,探讨了不同粒径和不同取代度的 HCS 纳米微粒对 Ni^{2+} 的吸附性能、HCS 纳米微粒抗酸性以及 HCS 纳米微粒脱附性。

1 实验材料与仪器

CS,脱乙酰度 $\geq 90.0\%$;环氧丙烷,化学纯;25%(体积分数)四甲基氢氧化铵溶液,分析纯;乙二胺四乙酸(EDTA),分析纯;异丙醇,分析纯;多聚磷酸钠(TPP),分析纯;过硫酸铵,分析纯;酒石酸钾钠,分析纯;丁二酮肟,分析纯;KOH,分析纯;无水乙醇,分析纯;丙酮,分析纯; HNO_3 ,分析纯; H_2SO_4 ,分析纯;HCl,分析纯;醋酸,分析纯; Ni^{2+} 质量浓度为 40.127 8 mg/mL 的工业电镀废水。

DGH-9240A 型电热恒温鼓风干燥箱;HH-4 型数显恒温水浴锅;FD-1B-50 型冷冻干燥机;S500 型激光粒度分析仪;PHS-3TC 型精密数显酸度计;FTIR-Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪;XRD-600 型 X 射线衍射(XRD)仪;UV-3010 型紫外—可见分光光度计;TDZ4-WS 型台式高速平衡离心机;HY-2 型多功能振荡器。

2 实验方法

2.1 HCS 纳米微粒的制备

2.1.1 CS 的改性

准确称取 4.00 g CS,与 60 mL 异丙醇混合搅拌 60 min,加入 6 mL 35%(质量分数)的 KOH 溶液碱化,搅拌 90 min,密封过夜。加入 1.8 mL 的 25% 四甲基氢氧化铵溶液,搅拌均匀,在搅拌过程中加入 40 mL 的环氧丙烷,在室温下反应 60 min,升温到 65 °C 反应 10 h。冷却至室温,调 pH 约为 7,再置于丙酮溶液中搅拌,抽滤,用无水乙醇洗涤数次,60 °C 真空干燥即得 HCS。

2.1.2 HCS 纳米微粒的制备

将 1.00 g HCS 溶解于 pH 为 5~6 的纯水中,搅拌后静置使其充分溶解,用 0.45 μm 滤纸过滤,分别配制成 0.4、0.8、1.0、1.5、2.0、2.5 mg/mL 的 HCS 溶液。取 TPP 溶于纯水中,制成质量浓度分别为 0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、2.0 mg/mL 的 TPP 溶液,以 0.22 μm 滤纸过滤。分别取 0.4、0.8、1.0、1.5、2.0、2.5 mg/mL 的 HCS 溶液 5 mL,于持续磁力搅拌下缓慢滴加 0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、2.0 mg/mL 的 TPP 溶液,滴加速度均为 20~40 滴/min,停止滴加后继续搅拌 5 min,制备 HCS 纳米微粒。

• 20 •

2.2 HCS 纳米微粒对 Ni^{2+} 的吸附研究

2.2.1 不同粒径的 HCS 纳米微粒对 Ni^{2+} 的吸附性能

分别取 0.01 g 不同粒径(150、300、450 nm)的 HCS 纳米微粒加入到 25 mL Ni^{2+} 质量浓度约为 32 mg/mL 的经稀释的工业电镀废水中,调 pH 为 6.5,振荡速度为 110 r/min。待 HCS 纳米微粒达到吸附平衡后,分别取上述溶液 1 mL,12 000 r/min 离心后用紫外—可见分光光度计测定 530 nm 处的吸光度,计算 HCS 纳米微粒对 Ni^{2+} 的吸附容量。

2.2.2 不同取代度的 HCS 纳米微粒对 Ni^{2+} 的吸附性能

分别取 0.10 g 不同取代度(0.726、0.465)的 HCS 加入到 25 mL Ni^{2+} 质量浓度约为 32 mg/mL 的经稀释的工业电镀废水中,调 pH 为 6.5,振荡速度为 110 r/min。待 HCS 达到吸附平衡后,分别取上述溶液 1 mL,12 000 r/min 离心后用紫外—可见分光光度计测定 530 nm 处的吸光度,计算 HCS 对 Ni^{2+} 的吸附容量,再把吸附剂 HCS 换成等质量的 HCS 纳米微粒并计算其对 Ni^{2+} 的吸附容量。

2.2.3 HCS 纳米微粒吸附前后图谱表征

用 XRD 仪测定 HCS 纳米微粒的 XRD 图谱,测定条件为:Cu-K α 射线源,管电压 40 kV,管电流 50 mA,狭缝 DS、SS 均为 0.5°,扫描速率 4°/min,扫描范围为 8°~40°,温度 20 °C。用傅立叶变换红外光谱仪测定 HCS 纳米微粒的红外光谱图,分辨率 4 cm^{-1} ,KBr 压片。

2.2.4 抗酸性实验

分别准确称取 0.10 g CS、HCS 以及 HCS 纳米微粒于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 酸液(0.1 mol/L HCl 或 10%(体积分数)醋酸),磁力搅拌一定时间后静置、抽滤、水洗,50 °C 恒温烘干称量。

2.2.5 HCS 纳米微粒脱附实验

量取 25 mL 调好 pH 为 6.5 的工业电镀废水(吸附前用紫外—可见分光光度计测其吸光度,计算原始溶液浓度)加入到 250 mL 烧杯中,投入 0.10 g HCS 纳米微粒,以 110 r/min 振荡 2 h。待吸附达到平衡后将 HCS 纳米微粒取出,用 5 mL 纯水冲洗,将未被吸附的 Ni^{2+} 洗脱,洗脱液加入到被吸附的工业电镀废水中,用紫外—可见分光光度计测其吸光度并计算吸附后溶液 Ni^{2+} 浓度。然后采用 H_2SO_4 、 HNO_3 、HCl、EDTA 溶液作为脱附剂,分别配制质量分数均为 8% 的 H_2SO_4 、 HNO_3 、HCl 溶液及 50 g/L 的 EDTA 溶液各 10 mL,加入到盛有待脱附的

HCS 纳米微粒烧杯中,观察脱附情况。待脱附完成后,取出 HCS 纳米微粒,并用 5 mL 纯水冲洗,将残余的 Ni²⁺ 洗脱,用紫外—可见分光光度计测脱附后溶液吸光度。Ni²⁺ 的脱附率(η ,%)计算采用式(1)。

$$\eta = c_i V_i / (c_0 V_0 - c_E V_E) \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_i 为脱附后溶液 Ni²⁺ 质量浓度,mg/mL; V_i 为脱附后溶液体积,mL; c_0 为原始溶液 Ni²⁺ 质量浓度,mg/mL; V_0 为原始溶液体积,mL; c_E 为吸附后溶液 Ni²⁺ 质量浓度,mg/mL; V_E 为吸附后溶液体积,mL。

3 结果与讨论

3.1 HCS 的表征

图 1 为 HCS 和 CS 的红外光谱图。从图 1 可以看到,HCS 保留了 CS 在 3 420 cm⁻¹ 处的强吸收峰,这是一 OH 的伸缩振动吸收峰和 N—H 的伸缩振动吸收峰的叠加;HCS、CS 的红外光谱图上,在 1 376、2 970 cm⁻¹ 处均出现了吸收峰,分别是一 CH₃ 的不对称形变和伸缩振动,且在 1 560、1 660 cm⁻¹ 处的 N—H 变形振动吸收峰几乎没有发生变化。CS 经羟丙基化后,位于 1 000~1 200 cm⁻¹ 的吸收峰有不同程度的减弱或消失;HCS 在 1 030 cm⁻¹ 处 C₆—OH 吸收有一定减弱,说明反应主要是在 C₆—OH 上发生。

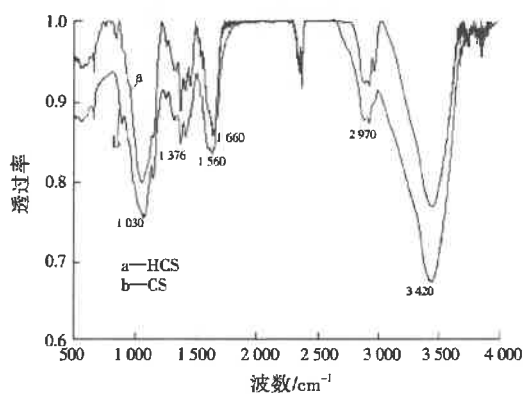


图 1 HCS 和 CS 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of hydroxypropyl-chitosan and chitosan

3.2 HCS 纳米微粒制备条件与表征

表 1 表示了不同质量浓度的 HCS 与 TPP 的反应结果,其中反应后溶液呈现乳光就表明有 HCS 纳米微粒生成。由表 1 可知,当 HCS 为 0.8~2.0 mg/mL、TPP 为 0.4~1.5 mg/mL 时,可生成 HCS 纳米微粒。

图 2 为 HCS 纳米微粒的粒径分布。由图 2 可以看出,HCS 纳米微粒主要粒径约为 200~300 nm,粒径分布较窄,平均粒径为 260 nm。

表 1 不同质量浓度 HCS 和 TPP 的反应结果¹⁾

Table 1 The results of the reaction between hydroxypropyl-chitosan and sodium polyphosphate

HCS /(mg · mL ⁻¹)	TPP/(mg · mL ⁻¹)					
	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
0.4	▲	▲	▲	▲	▲	▲
0.8	○	○	○	○	○	▲
1.0	○	○	○	○	○	▲
1.5	○	○	○	○	▲	▲
2.0	○	○	○	○	▲	▲
2.5	▲	▲	▲	▲	▲	▲

注:1)○表示反应后呈现乳光;▲表示反应后生成沉淀。

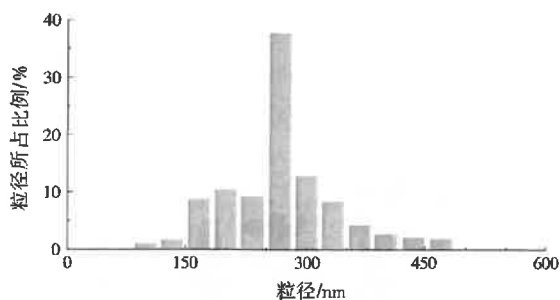


图 2 HCS 纳米微粒的粒径分布

Fig. 2 Size distribution of HCS nanoparticles

3.3 不同粒径 HCS 纳米微粒对 Ni²⁺ 吸附性能比较

当取代度为 0.726 时,不同粒径 HCS 纳米微粒对 Ni²⁺ 吸附性能影响见表 2。由表 2 可以看出,粒径小的 HCS 纳米微粒对 Ni²⁺ 的吸附容量要大于粒径大的吸附容量,这是因为粒径越小,裸露在表面的一 NH₂、—CH₂OCH₂CH(OH)CH₃ 官能团越多,与重金属离子接触的比表面积就越大,吸附容量也就越大。

表 2 不同粒径 HCS 纳米微粒对 Ni²⁺ 吸附性能影响

Table 2 Effect of different size of HCS nanoparticles on adsorption performance to Ni²⁺

粒径 /nm	Ni ²⁺ 初始 质量浓度 /(mg · mL ⁻¹)	Ni ²⁺ 平衡 质量浓度 /(mg · mL ⁻¹)	吸附容量 /(mg · g ⁻¹)
450	33.927 8	30.097 5	957.575 0
300	33.927 8	28.077 8	1 462.500 0
150	33.927 8	27.648 1	1 569.925 0

3.4 不同取代度 HCS 纳米微粒对 Ni²⁺ 吸附性能比较

通过缩短反应时间来获得取代度较低的 HCS,不同取代度 HCS 和 HCS 纳米微粒对 Ni²⁺ 吸附性能影响见表 3。从表 3 可以看出,HCS 取代度越高,则对 Ni²⁺ 吸附容量就越大,吸附能力越强。这是因为取代度越高,裸露在表面的一 NH₂、—CH₂OCH₂CH(OH)CH₃ 官能团越多,与重金属离子接触的比表面积就越大,吸附容量也就越大。同时,也说明了一 NH₂、—CH₂OCH₂CH(OH)CH₃ 官能团对 Ni²⁺ 发生了络合作用而对其产生了吸附。

从表3还可以明显看出,在取代度低时 HCS 纳米微粒对 Ni^{2+} 的吸附效果能明显好于 HCS 对 Ni^{2+} 的吸附效果,前者吸附容量显著增大,这也说明了将 HCS 制备成 HCS 纳米微粒后比表面积的增加对吸附效果有明显改善。随着取代度的提高,两者吸附效果的差距明显缩小,说明引入的羟丙基越多对 Ni^{2+} 的吸附效果越具有改善的作用。

表3 不同取代度 HCS 和 HCS 纳米微粒对 Ni^{2+} 吸附性能影响

Table 3 Effect of substitution degrees of HCS nanoparticles on adsorption performance to Ni^{2+}

取代度	Ni^{2+} 初始质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Ni^{2+} 平衡质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
0.726	33.927 8	30.101 5	956.560 0 ¹⁾
	33.927 8	28.077 8	1 462.500 0 ²⁾
0.465	33.927 8	31.875 8	513.000 0 ¹⁾
	33.927 8	29.175 6	1 188.050 0 ²⁾

注:1)表示 HCS 对 Ni^{2+} 的吸附容量;2)表示 HCS 纳米微粒(300 nm)对 Ni^{2+} 的吸附容量。

3.5 HCS 纳米微粒与镍配合物图谱表征

图3为 CS、HCS、HCS 吸附 Ni^{2+} 后(HCS- Ni^{2+})、HCS 纳米微粒吸附 Ni^{2+} 后(HCS 纳米微粒- Ni^{2+})的 XRD 图谱。由图3可见,CS 在 2θ 为 12° 、 22° 处出现2个强的吸收峰,尤其是 22° 处;随着羟丙基在 CS 上的引入使得 HCS 在 2θ 为 12° 处的吸收峰消失,在 22° 附近处吸收峰显著变宽;而随着 HCS 吸附少量 Ni^{2+} 后,分子的无定形态程度继续增加,因此在 22° 附近处吸收峰变得更宽;HCS 纳米微粒吸附大量 Ni^{2+} 后在 $23^\circ \sim 24^\circ$ 处出现一个尖锐的吸收峰,这是由于 Ni^{2+} 在细小的 HCS 纳米微粒中参与了分子内的配位,使得分子的无定形态程度下降,部分分子又开始呈现晶体的形态。XRD 图谱表明, HCS 纳米微粒能较 HCS 吸附更多的 Ni^{2+} ,且吸附得更加牢固,并对形成的新晶形有显著贡献。

表4 不同时间下的酸溶性

Table 4 Acid dissolving under different time

吸附剂	0.1 mol/L HCl				10% 醋酸			
	1 h	2 h	4 h	12 h	1 h	2 h	4 h	12 h
CS	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
HCS	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
HCS 纳米微粒	不溶	不溶	微溶	微溶	不溶	不溶	不溶	微溶

表5 不同脱附时间下的脱附率

Table 5 Desorption effect under different time

脱附剂(15 min)	脱附率/%		脱附剂(30 min)	脱附率/%	
	第1次试验	第2次试验		第1次试验	第2次试验
H_2SO_4	69.15	67.35	H_2SO_4	88.52	87.39
HNO_3	61.10	59.86	HNO_3	78.85	72.38
HCl	60.82	58.45	HCl	85.15	80.32
EDTA	27.85	26.30	EDTA	54.83	47.56

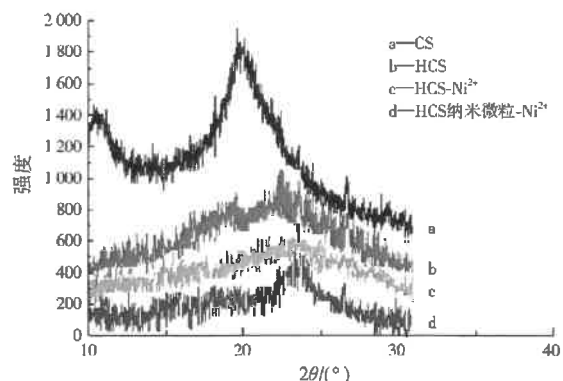


图3 CS、HCS、HCS- Ni^{2+} 、HCS 纳米微粒- Ni^{2+} 的 XRD 图谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns

3.6 抗酸性比较

CS、HCS 以及 HCS 纳米微粒分别浸泡于 20 mL 0.1 mol/L HCl 或 10% 醋酸中,经过 1、2、4、12 h 观察,其酸溶性见表4。从表4可以看出,HCS 纳米微粒无论在 0.1 mol/L HCl (pH 约为 1)还是在 10% 醋酸(pH 为 2.3),12 h 内都没有出现明显的溶解现象,较 CS 和 HCS 的抗酸性大大提高,表明制备的 HCS 纳米微粒可以在较苛刻的酸性环境中仍起到吸附剂的作用。

3.7 HCS 纳米微粒脱附比较

脱附时间为 15、30 min 时,分别比较 H_2SO_4 、 HNO_3 、HCl、EDTA 4 种不同脱附剂对 HCS 纳米微粒的脱附率,见表5。通过实验观察发现,随着脱附剂的加入,淡绿色的 HCS 纳米微粒逐渐变成淡黄色,说明附着在 HCS 纳米微粒表面上的 Ni^{2+} 在不断脱除。由实验结果对比可知,4 种脱附剂的脱附能力总体为 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{EDTA}$,前 3 种酸的脱附能力相当,都较 EDTA 脱附能力强,重现性较好,且使用 H_2SO_4 时,脱附时间只需 30 min 便能达到 87% 以上的脱附率。

4 结 论

(1) 通过离子凝胶法制备 HCS 纳米微粒, 结果表明, 当 HCS 为 0.8~2.0 mg/mL、TPP 为 0.4~1.5 mg/mL 时, 均可生成 HCS 纳米微粒。粒径分布表明, HCS 纳米微粒主要粒径约为 200~300 nm, 粒径分布较窄。

(2) HCS 纳米微粒对工业电镀废水中的 Ni^{2+} 吸附性能研究表明, 粒径小的 HCS 纳米微粒对 Ni^{2+} 的吸附容量要大于粒径大的吸附容量, 这表明粒径越小, 裸露在表面的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 官能团越多, 与重金属离子接触的比表面积就越大, 吸附容量也就越大; HCS 取代度越高, 则对 Ni^{2+} 吸附容量就越大, 吸附能力越强, 这是因为 HCS 取代度越高, 裸露在其表面的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 官能团越多, 与重金属离子接触的比表面积就越大, 吸附容量也就越大。

(3) XRD 图谱表明, HCS 纳米微粒能较 HCS 吸附更多的 Ni^{2+} , 且吸附得更加牢固, 并对形成的新晶形有显著贡献。

(4) HCS 纳米微粒无论在 0.1 mol/L HCl (pH 约为 1) 还是在 10% 醋酸 (pH 为 2.3), 12 h 内都没有出现明显的溶解现象, 较 CS 和 HCS 的抗酸性大大提高, 表明制备的 HCS 纳米微粒可以在较苛刻的酸性环境中仍起到吸附剂的作用。

(5) 脱附实验表明, 4 种脱附剂的脱附能力总体为 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{EDTA}$, 前 3 种酸的脱附能力相当, 都较 EDTA 脱附能力强, 重现性较好, 且使用 H_2SO_4 时, 脱附时间只需 30 min 便能达到 87% 以上的脱附率。

参考文献:

- [1] 范建凤, 王保鱼. 壳聚糖对化学镀镍废液中 Ni^{2+} 吸附[J]. 工业水处理, 2007, 27(12): 46-48.
- [2] 杨晋青, 郭祀远. 交联化羟丙基壳聚糖对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附与结构分析[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(3): 248-255.
- [3] ZOU Kaihuang, ZHANG Lixue, ZHOU Sannv, et al. Syntheses and crystal structures of 4-amino-3-(3-hydroxypropyl)-1H-1, 2,4-triazole 5(4H)-thione and 6-(4-biphenyl)-3-(3-hydroxypropyl)-7H-1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4] thiadiazine[J]. Chin. J. Struct. Chem., 2006, 25(12): 1517-1523.
- [4] TAN Tianwei, HE Xiaojing, DU Weixia. Adsorption behavior of metal ions on imprinted chitosan resin[J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2001, 76(2): 191-195.
- [5] BEPPUA M M, ARRUDA E J, VIEIRA R S. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ on porous chitosan membranes functionalized with histidine[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 240(1/2): 227-235.
- [6] SCHMUHL R, KRIEG H M, KEIZER K. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$

and $\text{Cr}(\text{VI})$ ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies[J]. Water SA, 2001, 27(1): 1-7.

- [7] KURITA K. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin[J]. Prog. Polym. Sci., 2001, 26(9): 1921-1971.
- [8] 柯火仲, 吕禹泽. 壳聚糖氨基含量对铜吸附量和氨基酸回收率的影响[J]. 化学世界, 1991(4): 158-160.
- [9] WAN NGAH W S, KAMARI A, FATINATHAN S, et al. Adsorption of chromium from aqueous solution using chitosan beads[J]. Adsorption, 2006, 12(4): 249-257.

编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2011-05-20)

(上接第 4 页)

(2) 2 种沉积物对磷的吸附均符合线性方程, 吸附过程主要在前 2.0 h 内快速进行, 然后在 4.0 h 时趋于稳定, 达到慢吸附平衡过程。

(3) 沉积物中磷释放量主要来自于第 1 次提取, 之后随着提取次数增加, 磷释放缓慢并趋于平衡。

(4) 温度升高促进了 2 种沉积物中磷的释放。

(5) 不同 pH 条件下最大磷释放量顺序为酸性 > 碱性 > 中性。

参考文献:

- [1] 王圣瑞, 金相灿, 庞燕. 湖泊沉积物对磷的吸附特征及其吸附热力学参数[J]. 地理研究, 2006, 25(1).
- [2] 汤鸿霄. 微界面水质过程的理论与模式应用[J]. 环境科学学报, 2000, 20(1): 1-10.
- [3] 孟春红, 赵冰. 东湖沉积物中氮磷形态分布的研究[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 1831-1837.
- [4] 隋少峰, 罗启芳. 武汉东湖底泥释磷特点[J]. 环境科学, 2001, 22(1).
- [5] 刘忠翰, 贺彬, 王宜明, 等. 滇池不同流域类型降雨径流对河流氮磷入湖总量的影响[J]. 地理研究, 2004, 23(5): 593-604.
- [6] 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [7] 李悦, 乌大年, 薛永先. 沉积物中不同形态磷提取方法的改进及其环境地球化学意义[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(2): 15-20.
- [8] 丘耀文, 王肇鼎, 高红莲. 大亚湾养殖海区沉积物中营养盐的解吸-吸附[J]. 热带海洋, 2000, 19(1): 76-80.
- [9] TORRENT J, SCHWERTMANN U, BARRON V. Fast and slow phosphorus sorption by goethite-rich natural materials[J]. Clays and Clay Minerals, 1992, 40(1): 14-21.
- [10] MANSELL R S, SELIM H M, FISKELL J G A. Simulated transformations and transport of phosphorus in soil[J]. Soil Science, 1977, 124(2): 102-109.
- [11] WHITE R E, BECHETT P H T. Studies on the phosphate potentials of soils. Part 1. The measurement of phosphate potential[J]. Plant and Soil, 1964, 20(1): 1-16.
- [12] HENNING S J, FREDE S A. Important of temperature, nitrate and pH for phosphate release from aerobic sediments of shallow, eutrophic lakes[J]. Limnol. Oceanogr., 1992, 37(3): 577-589.
- [13] 宋金明. 中国近海沉积物海水界面化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1997: 102-112.

编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2011-05-20)

