

离子液体包水微乳体系制备壳聚糖 纳米微球及吸附水中氟离子的研究

贤凤^{1,2},程婉婷^{1,2},高静^{2*}

(1.广东药科大学公共卫生学院,广东 中山 528458; 2.广东药科大学食品科学学院,广东 中山 528458)

摘要:以壳聚糖水溶液、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[C_4\text{min}]PF_6$)、不同质量比的TX-100和正丁醇为原料构建离子液体包水微乳体系,并对其进行了表征。采用反相微乳液交联技术制备壳聚糖纳米微球,并将其应用于吸附水溶液中的氟离子。结果表明,选取质量比为4:1的TX-100/正丁醇为乳化剂构建稳定的离子液体包水微乳液,粒径范围在10 nm以内,黏度低且稳定。红外光谱分析结果表明,壳聚糖纳米微球成功交联,粒径在200 nm以内,对于去除废水中氟离子具有良好的效果,其中脱氟率达到(60.28±1.96)%,平均吸收量为1.558 mg/g。

关键词:壳聚糖;微乳液;离子液体;脱氟;纳米微球

中图分类号:TB383.1;O613.41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)06-0129-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.026

Preparation of chitosan nanospheres by water in ionic liquid microemulsion system and their adsorption to fluoride ion in water

XIAN Feng^{1,2}, CHENG Wan-ting^{1,2}, GAO Jing^{2*}

(1.School of Public Health, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan 528458, China;

2.School of Food Science, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan 528458, China)

Abstract:An ionic liquid-in-water microemulsion system is constructed with aqueous chitosan solution, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($[C_4\text{min}]PF_6$), and different mass ratios of TX-100/*n*-butanol as raw materials, and characterized. Chitosan nano microspheres are prepared in the constructed system by means of the reverse-phase microemulsion cross-linking technique, and applied to adsorb fluoride ions from aqueous solutions. It is shown that TX-100/*n*-butanol with a mass ratio of 4:1 is selected as the emulsifier to construct stable ionic liquid-in-water microemulsion system with a particle size range within 10 nm, and a low and stable viscosity. The results from infrared spectroscopy analysis show that the chitosan nano microspheres have been successfully cross-linked with a particle size within 200 nm, and show good effects on the removal of fluoride ions from wastewater. The defluorination rate reaches 60.28±1.96% and the average absorption reaches 1.558 mg·g⁻¹.

Key words:chitosan; microemulsion; ionic liquids; defluorination; nanospheres

氟是一种非金属化学元素,在制药、钢铁、冶金等工业中有广泛的应用,然而,生产过程中产生的大量含氟废水会严重危害人们的健康^[1]。目前,用于回收废水中氟离子常用的方法有反渗透法、电凝聚法、吸附法、离子交换法、沉淀法等^[2-3]。其中吸附法被认为是最适用的技术,具有高氟吸附能力的吸附剂有改性氧化铝、金属氧化物、生物质、碳基材料、金属有机骨架等^[4-5]。但是这些材料与废水分离一直很困难且成本昂贵^[6]。因此,高效、简单、低成本的纳米吸附技术被开发出来^[7]。

壳聚糖具有生物相容性、生物可降解性等特性,是一种对环境友好的天然生物材料^[9]。近年来,常

使用壳聚糖及其衍生物复合材料作为一种廉价、易得、环境友好的吸附剂,脱除染料分子及废水中的有害阴离子^[8-10]。如 Riegger 等^[11]将环己烷作为油相,用戊二醛与脱乙酰壳聚糖乳液交联制备壳聚糖纳米粒子。然而,环己烷等有机溶剂具有细胞毒性。

与传统有机溶剂相比,离子液体广泛的分子相互作用力、热稳定性、不易燃、可忽略的蒸汽压、宽液程、稳定的电化学窗口以及对有机/无机物的强溶解能力,是一种可设计溶剂,可以在废水处理过程中替代有机溶剂^[12-13]。离子液体由于表面活性被用作两亲性分子,有助于在水或非水介质中形成微乳液^[14]。目前,利用离子液体微乳液制备壳聚糖纳米

收稿日期:2021-06-10;修回日期:2022-03-31

基金项目:国家自然科学基金(22078070);广东省自然科学基金(2019A1515010640);广东省创新强校项目(230419064)

作者简介:贤凤(1996-),女,硕士研究生,研究方向为虾青素生物功能研究,xianfeng0220132@163.com;高静(1985-),女,博士,副教授,研究方向为生物质资源综合利用与绿色萃取技术,通讯联系人,gaojing1231@163.com。

微球的研究及应用仍然缺乏。

鉴于此,笔者以离子液体为油相、壳聚糖水溶液为水相、TX-100 和正丁醇为复合表面活性剂构建微乳液体系。采用拟三元相图确定复合表面活性剂的最佳质量比,并对其微观结构、流变特性及粒径进行表征。采用反相微乳液交联技术制备壳聚糖纳米微球,对壳聚糖纳米微球的结构和形貌进行表征并探讨其对废水中氟离子的吸附效果。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

壳聚糖,脱乙酰度 $\geq 95\%$,黏度为 100~200 mPa·s,上海 Aladdin 化学试剂公司生产;1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[C_4\text{min}]PF_6$),纯度为 99%,上海成捷化学有限公司生产;聚乙二醇辛基苯基醚(TX-100),分析纯,永华化学科技(江苏)有限公司生产;甲基橙(MO),广州化学试剂厂生产;戊二醛(生化试剂),国药集团化学试剂有限公司生产;正丁醇、冰醋酸、无水乙醇、氢氧化钠、液体石蜡、氟化钠,化学纯,广东光华科技股份有限公司生产;盐酸,分析纯,廉江市爱廉化学试剂有限公司生产。

1.2 仪器

AW120 电子天平,日本岛津公司生产;HH-6 数显电子恒温水浴锅,常州国华电器有限公司生产;XW-80A 旋涡混合器,海门市其林贝尔食品制造有限公司生产;DDSJ-308A 电导率仪,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;U-3310 紫外-可见光光度计,日本株式会社日立高新技术生产;Zeta PALS 动态光散射仪,美国 Brookhaven 公司生产;HAKKE MARS III 高级模块化流变仪,美国 Thermo 公司生产;EQUINOX 55 红外光谱仪,德国 Bruker 公司生产;JSM-6330F 扫描电镜,日本电子株式会社生产。

2 实验方法

2.1 离子液体微乳液体系的构建

2.1.1 拟三元相图的绘制

离子液体微乳液体系相图由目测滴定法绘制^[15]。固定 TX-100 与正丁醇质量比(k_m)分别为 2:1、4:1、6:1、8:1,在恒温 25℃ 条件下,固定油相与水相的总质量为 1 g,准确称取 $[C_4\text{min}]PF_6$ 与壳聚糖水溶液按质量比 1:9~9:1 的比例混合,达到热力学平衡后,边振荡边滴加乳化剂,直至体系乳液变为澄清透明,记录各组质量分数,利用 Origin 绘制拟三元相图。

2.1.2 确定离子液体微乳液体系结构区域的制备

固定表面活性剂及助表面活性剂的质量比,分别配置离子液体与乳化剂的质量比(R)为 1:9、1:8、1:7、1:6、1:5 的溶液,逐渐加入壳聚糖水溶液,旋涡混合至均匀,用超声去除气泡。采用电导率法测定离子液体包水微乳液区域^[16]。

2.1.3 极性测定

利用紫外分光光度计测定极性^[17]。配制一定浓度的甲基橙水溶液,加入水质量分数(W)分别为 0.30、0.37、0.42、0.50、0.55 的待测微乳液,充分搅拌均匀并超声,使甲基橙均匀分散在待测溶液中。在 300~600 nm 波长范围内测定吸光度,记录其吸光谱图,每次测量重复扫描 3 次,仪器分辨率为 0.1 nm。

2.1.4 粒径测定

利用 Zeta PALS 动态光散射仪测定样品流体力学尺寸,质量浓度约为 0.5 mg/mL,入射角为 90°,波长为 532 nm。在实验过程中,样品温度保持在 25℃。

2.1.5 流变特性测定

利用 HAKKE MAR III 模块化高级流变仪测定微乳液在不同温度下的流变特性^[18]。为了最大限度地防止样品中溶剂的挥发,在样品上覆盖一层液体石蜡,流动曲线在频率为 0.7 Hz、剪切速率为 1~500 s⁻¹ 的恒定条件下分别在 20、30、40、50、60℃ 下进行测试。

2.2 壳聚糖纳米微球的制备及表征

2.2.1 制备方法

壳聚糖纳米微球通过反相微乳液交联法制备^[19]。在不同 R 值条件下将一定质量的乳化剂和离子液体混合搅拌均匀后,将质量分数为 0.5% 的壳聚糖醋酸水溶液在恒温水浴 40℃ 条件下搅拌 15 min,使体系均匀,然后对其进行超声。向稳定的微乳液体系中加入一定量的戊二醛,在恒温水浴 40℃ 条件下充分搅拌反应 2 h。交联反应结束后,收集反应瓶底部壳聚糖纳米微球,用无水乙醇反复洗涤 3 次,在室温下干燥。

2.2.2 壳聚糖纳米微球的表征

利用红外光谱对壳聚糖和壳聚糖纳米微球表面官能团结构进行分析。利用扫描电镜观察样品的结构形貌。

2.3 吸附液的制备

为了有效地利用制得的壳聚糖微球中的氨基吸附氟化物,将交联后的壳聚糖微球用浓 HCl

(10 mol/L)处理 30 min,反应完成后,用蒸馏水将质子化的壳聚糖微球洗至中性,在室温下干燥并用于吸附研究。

将 3 mg/L 的氟钠溶液用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 7.0。在 20 mL 氟化钠水溶液中加入 0.020 g 经质子化的壳聚糖纳米微球,室温下在磁力搅拌器上搅拌反应 60 min,抽滤得到清液,用氟离子选择电极法进行电位测量分析^[20]。根据氟离子选择电极法制备标准曲线,计算脱氟率。测定 2 次求平均值。其脱氟率和吸附量的计算式为^[21]:

$$\text{脱氟率} = \frac{(\text{原液的氟质量} - \text{处理后样品的氟质量})}{\text{原液的氟质量}} \times 100\% \quad (1)$$

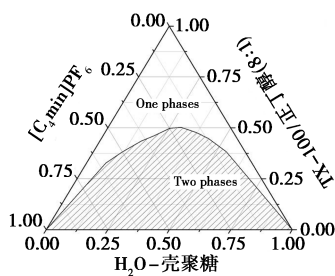
$$\text{吸附量} = \frac{\text{吸附的氟离子质量}}{\text{加入的壳聚糖纳米微球的质量}} \quad (2)$$

3 结果与讨论

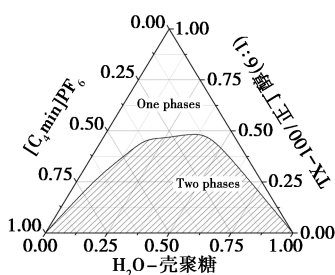
3.1 离子液体微乳液体系的制备

3.1.1 离子液体微乳液体系拟三元相图

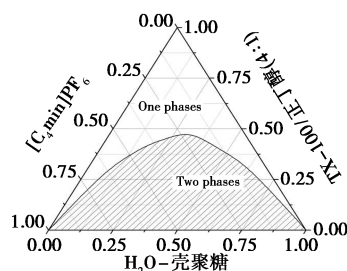
离子液体 $[\text{C}_4\text{min}]\text{PF}_6/\text{TX}-100/\text{正丁醇}/\text{壳聚糖水溶液}$ 体系不同 k_m 值的拟三元相图如图 1 所示。通过对相图面积的比较可知,当 k_m 为 4:1、2:1 时,形成的微乳液的单相区面积较大,再对两者进行比较发现, k_m 为 2:1 时,微乳液中水含量较多,导致乳化剂相对较少,不足以稳定水环境中的油滴和环境中的水滴,这对微乳液的应用造成限制^[22-23]。因此,选用 k_m 为 4:1 的乳化剂条件作进一步探究。



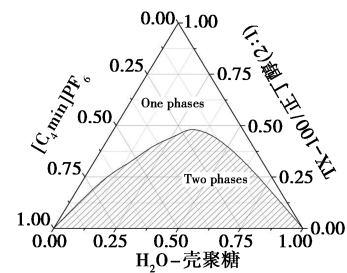
(a) k_m 为 8:1 的拟三元相图



(b) k_m 为 6:1 的拟三元相图



(c) k_m 为 4:1 的拟三元相图



(d) k_m 为 2:1 的拟三元相图

One phases—单相区;Two phases—多相区

图 1 壳聚糖水溶液/TX-100/正丁醇/ $[\text{C}_4\text{min}]\text{PF}_6$ 体系在不同 k_m 值的拟三元相图

3.1.2 离子液体微乳液体系微区划分

根据微乳液微观结构的不同,微乳液的单相区可分为几个亚区,单相区亚区的划分是微乳液结构转变的重要依据^[24]。当 R 为 0.2、 k_m 为 4 时,水/TX-100/正丁醇/ $[\text{C}_4\text{min}]\text{PF}_6$ 体系微乳液电导率随水质量分数的变化曲线如图 2 所示。

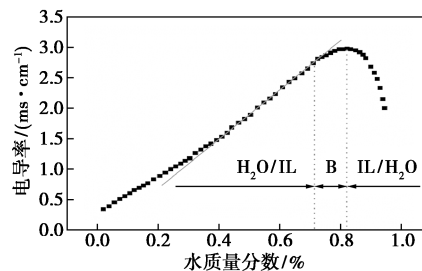


图 2 水/TX-100/正丁醇/ $[\text{C}_4\text{min}]\text{PF}_6$ 微乳液体系电导率随水的质量分数变化曲线

由图 2 中可以看出,随着水质量分数增加,电导率先迅速上升,达到最大值后缓慢下降,再线性下降。这种变化趋势是典型微乳液体系的特征^[25-26]。因此,将单相区微乳液进行微区划分,A~C 分别为离子液体包水区(W/IL)、双连续相(B)区域和水包离子液体(IL/W)区。划分得到的微区与相体积理论相符合^[27]。25℃、 $k_m=4$ 时 $\text{H}_2\text{O}/\text{TX}-100/n\text{-butanol}/[\text{C}_4\text{min}]\text{PF}_6$ 微乳液体系相区划分的拟三元相图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,直线 a 上的 5 个点用于研究离子液体包水微乳液的极性,选择中

间的点所在的区域范围,即直线 *b* 上的点,用于探究微乳液粒径、流变特性及壳聚糖纳米粒子制备。

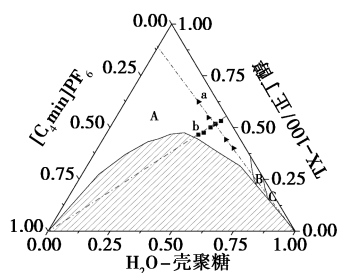
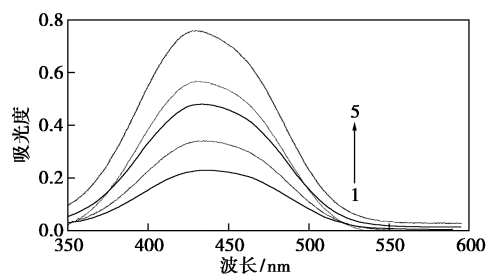


图 3 H₂O/TX-100/正丁醇/[C₄min]PF₆ 微乳液体系相区划分的拟三元相图

3.1.3 离子液体包水微乳液的特性

微乳液的微极性及其粒径是其重要特征之一。吸收强度随甲基橙浓度的变化情况如图 4 所示。直线 *a* 上, *W* 值为 0.30(1)、0.37(2)、0.42(3)、1.50(4)、0.55(5), 1 至 5 的探针浓度分别为 0.68×10^{-5} mol/L、 1.22×10^{-5} mol/L、 1.92×10^{-5} mol/L、 2.87×10^{-5} mol/L、 3.82×10^{-5} mol/L, 最大波长处的吸收强度随着甲基橙的浓度增加而增加, 由 429.5 nm 逐渐增加到 431.5 nm, 最大吸收波长发生红移后保持稳定。结果证实形成了稳定的离子液体包水微乳液, 在油包水区域内随着水质量分数的增加极性不再发生变化。选取图 3 中直线 *a* 与 *b* 的交点, 在 *R* 值为 0.12 时通过 DLS 测定微乳液液滴的粒径如图 5 所示。



1—429.5 nm; 2—430.5 nm; 3—431.5 nm; 4—431.5 nm; 5—431.5 nm

图 4 [C₄min]PF₆ 包水微乳液中甲基橙随着水质量分数变化的吸收光谱

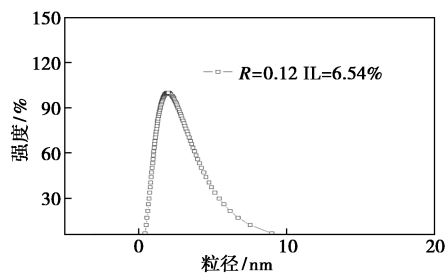
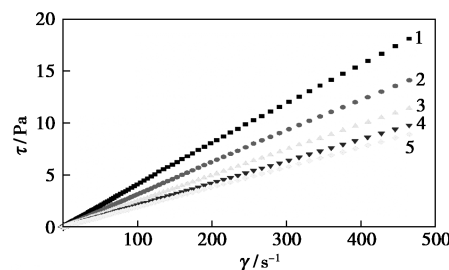


图 5 [C₄min]PF₆ 包水微乳液的粒径及粒径分布图

由图 5 中可见, 该微乳液液滴平均粒径为 2 nm, 粒径分布窄, 可以将其作为壳聚糖纳米微球的反应环境。

3.1.4 流变特性分析

通过流变仪测定不同温度下的流变特性进而判断黏度变化情况, *R* 值为 0.18 状态下的微乳液在不同温度下测得的流动曲线如图 6 所示, 其相关系数如表 1 所示。由图 6 可见, 斜率随温度的升高下降。这是因为随着温度的升高, 分子间的相互作用变弱, 因此黏度降低^[28]。40℃以后黏度系数的下降趋势减缓, 不同 *R* 值条件下的微乳液也有同样的趋势。因此选择 40℃作为壳聚糖进行交联反应的反应温度。



1—20℃; 2—30℃; 3—40℃; 4—50℃; 5—60℃

图 6 *R*=0.18 时 [C₄min]PF₆ 包水微乳液在不同温度下的流动曲线

表 1 *R*=0.18 时流动曲线的相关系数

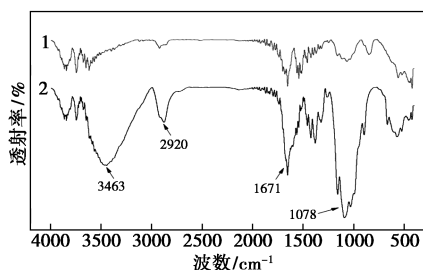
<i>T</i> /℃	<i>k</i>	<i>n</i>	<i>R</i> ²
20	0.0456	0.9738	0.9998
30	0.0294	1.0209	0.9921
40	0.0254	1.0012	0.9986
50	0.0224	0.9917	0.9997
60	0.0214	0.9782	0.9996

当指数 *n*=1 时, 样品为牛顿流体。从表 1 中可以看出, 样品在不同温度条下, 在 1~500 s⁻¹ 的剪切速率范围内, 指数 *n* 均接近于 1。说明微乳液在所选温度测量范围内均接近于牛顿液体, 对不同 *R* 值的其他微乳液样品也进行了详细的研究, 其结论同样适用。

3.2 壳聚糖纳米微球的表征

利用 FT-IR 光谱仪研究了壳聚糖微乳液与戊二醛之间的相互作用, 如图 7 所示。由图 7 中谱线 2 可以看出, 天然壳聚糖在 3 463 cm⁻¹ 处有 1 个明显的峰, 表明氢键之间结合力增强。在 2 920 cm⁻¹ 处也有 1 个强峰, 与壳聚糖的 C—H 伸缩振动有关, 而

在 1671 cm^{-1} 处出现的特征峰分别与 NHCO (酰胺 I) 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动有关。另外,在 1078 cm^{-1} 处醇羟基 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰减弱^[29]。表明壳聚糖的氨基与戊二醛的醛基之间发生交联。



1—戊二醛交联后的壳聚糖纳米微球;2—天然壳聚糖

图7 天然壳聚糖和经过戊二醛交联后的壳聚糖纳米微球的红外光谱图

40°C 、 $R=0.12$ 时经戊二醛交联后的壳聚糖纳米微球的表面形貌及粒径大小可以通过扫描电镜进行分析,结果如图8所示。由图8中可以看出,壳聚糖纳米微球呈大小相对均匀、高度集中的状态,粒径大小为 200 nm 左右。

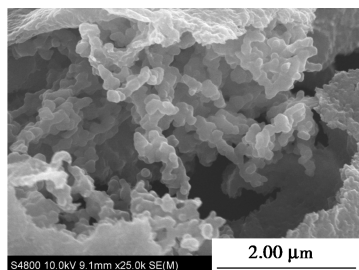


图8 经戊二醛交联后的壳聚糖微球的扫描电镜图

3.3 壳聚糖纳米微球的脱氟研究

氟的测定中,通过氟离子选择电极法测得的氟的标准曲线为 $y = -46.115x + 240.46$, $R = 0.9992$, 可得到测定样品中氟质量浓度如表2所示。

表2 不同 R 值下制备的壳聚糖纳米微球的脱氟率

样品编号	氟质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		脱氟率/%	吸附量/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
	1	2		
$R=0.06$	1.257	1.389	54.96 ± 10.10	1.544 ± 0.037
$R=0.12$	1.137	1.389	57.00 ± 36.64	1.674 ± 0.032
$R=0.18$	1.389	1.460	51.50 ± 2.93	1.514 ± 0.003
$R=0.28$	1.389	1.389	52.71 ± 0	1.369 ± 0.063
$R=0.34$	1.137	1.195	60.28 ± 1.96	1.688 ± 0.005

从表2中可以得出,质子化经交联后的壳聚糖有良好的吸附氟的能力,在所选定的油包水区域范

围内,在不同 R 值条件下制备的壳聚糖之间的差异不大,稳定性良好。实验中制备出的壳聚糖纳米微球的平均吸氟量为 1.558 mg/g ,即处理 $1\text{ L } 10\text{ mg/L}$ 的氟化钠水溶液,根据理论值,加入 6.42 g 经交联质子化的壳聚糖即可完全除去水溶液中的氟化物,加入的壳聚糖的质量(g)与所要处理的水溶液的体积(mL)比为 0.642% ,是良好的氟吸附剂。

4 结论

以1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[\text{C}_4\text{min}]\text{PF}_6$)、壳聚糖、不同质量比的TX-100和正丁醇为原料,通过构建离子液体微乳液对离子液体包水型微乳液进行表征,并在该区域内制备壳聚糖纳米微球。当TX-100和正丁醇质量比为4:1时,构建了稳定的离子液体包水微乳液体系,液滴的平均粒径为 2 nm ,微乳液表现为牛顿液体,黏度较低,且保持稳定。FT-IR光谱分析为壳聚糖与戊二醛进行交联反应提供依据,SEM分析结果表明,壳聚糖纳米微球粒径在 200 nm 左右。交联后的壳聚糖纳米微球对氟离子具有良好的吸附效果,最大脱氟率达到 $(60.28\pm 1.96)\%$,吸附量为 $(1.688\pm 0.005)\text{ mg/g}$ 。因此,壳聚糖纳米微球是一种非常理想的吸附剂,在去除废水中的氟离子方面具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] Corral-capulin N G, Vilchis-neslor A R, Gutiérrez-Segura E, et al. The influence of chemical and thermal treatments on the fluoride removal from water by three mineral structures and their characterization[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2018, 213: 42-50.
- [2] 耿超,程伟,刘志红.回水中无机离子对钙锶质磷矿石正反浮选的影响[J]. 矿冶工程, 2020, 40(4): 38-41.
- [3] 张小东,赵飞燕,王永旺,等.废水除氟技术研究现状[J]. 无机盐工业, 2019, 51(12): 6-9, 19.
- [4] 欧阳石保,湛志新,陈若葵,等.用氢氧化铝从高氟废水中去除氟[J]. 湿法冶金, 2021, 40(3): 245-248.
- [5] Wan K, Huang L, Yan J, et al. Removal of fluoride from industrial wastewater by using different adsorbents: A review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 773: 145535.
- [6] Chai W S, Cheun J Y, Kumar P S, et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 296: 126589.
- [7] He J, Yang Y, Wu Z, et al. Review of fluoride removal from water environment by adsorption[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(6): 104516.

- [8] Bakshi P S, Selvakumar D, Kadirvelu K, *et al.* Chitosan as an environment friendly biomaterial—a review on recent modifications and applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 150: 1072–1083.
- [9] Aramesh N, Bagheri A R, Bilal M. Chitosan-based hybrid materials for adsorptive removal of dyes and underlying interaction mechanisms [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 399–422.
- [10] Sohni S, Hashim R, Nidaullah H, *et al.* Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 132: 1304–1317.
- [11] Burillo J C, Ballinas L, Burillo G, *et al.* Chitosan hydrogel synthesis to remove arsenic and fluoride ions from groundwater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126070.
- [12] Riegger B R, Bäurer B, Mirzayeva A, *et al.* A systematic approach of chitosan nanoparticle preparation via emulsion crosslinking as potential adsorbent in wastewater treatment [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 180: 46–54.
- [13] 张香平, 白银鸽, 闫瑞一, 等. 离子液体萃取分离有机物研究进展 [J]. *化工进展*, 2016, 35(6): 1587–1605.
- [14] Khraisheh M, Almomani F, Inamdar M, *et al.* Ionic liquids application for wastewater treatment and biofuel production: A mini review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 337: 116421.
- [15] Hejazifar M, Lanaridi O, Bica-Schröder K. Ionic liquid based microemulsions: A review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 303: 112264.
- [16] Li T, Han X, Bao R, *et al.* Preparation and properties of water-in-oil shiitake mushroom polysaccharide nanoemulsion [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 140: 343–349.
- [17] Chiappisi L, Noirez L, Gradzielski M. A journey through the phase diagram of a pharmaceutically relevant microemulsion system [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 473: 52–59.
- [18] Sandhu R K, Kaur A, Kaur P, *et al.* Solubilization of surfactant stabilized gold nanoparticles in oil-in-water and water-in-oil microemulsions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 336: 116305.
- [19] Guo L, Fang Y, Liang X, *et al.* Influence of polysorbates (tweens) on structural and antimicrobial properties for microemulsions [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2020, 590: 119939.
- [20] Yanat M, Schroën K. Preparation methods and applications of chitosan nanoparticles; with an outlook toward reinforcement of biodegradable packaging [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 161: 104849.
- [21] 陈晓强, 潘伟斌, 孙捷颖. 过硫酸盐对全氟辛酸的脱氟效果及其动力学模型 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(7): 2995–3002.
- [22] 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.
- [23] Chiappisi L, Noirez L, Gradzielski M. A journey through the phase diagram of a pharmaceutically relevant microemulsion system [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 473: 52–59.
- [24] Morales E, Burgos-Díaz C, Zúñiga R N, *et al.* Effect of interfacial ionic layers on the food-grade o/w emulsion physical stability and astaxanthin retention during spray-drying [J]. *Foods*, 2021, 10(2): 312.
- [25] Yuan X, Li Z, Feng Y, *et al.* Phase behavior and microstructure of azobenzene ionic liquids based photo-responsive microemulsions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 277: 805–811.
- [26] Liu W, Pan N, Han Y, *et al.* Solubilization, stability and antioxidant activity of curcumin in a novel surfactant-free microemulsion system [J]. *LWT*, 2021, 147: 111583.
- [27] Xu J, Yin A, Zhao J, *et al.* Surfactant-free microemulsion composed of oleic acid, *n*-propanol, and H₂O [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(1): 450–456.
- [28] Hemmat Esfe M, Afrand M, ROSTAMIAN S H, *et al.* Examination of rheological behavior of mwcnts/zno-sae40 hybrid nano-lubricants under various temperatures and solid volume fractions [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2017, 80: 384–390.
- [29] Bajpai A K. Facile preparation of ionotropically crosslinked chitosan-alginate nanosorbents by water-in-oil (w/o) microemulsion technique: Optimization and study of arsenic(v) removal [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100920. ■
- [30] Pandit M A, Sai Hemanth Kumar D, Billakanti S, *et al.* Chalcopyrite with magnetic and dielectric properties: An introductory catalyst for 4-nitrophenol reduction [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124: 18010–18019.
- [31] Narayanan R K, Devaki S J. Brawny silver-hydrogel based nanocatalyst for reduction of nitrophenols: Studies on kinetics and mechanism [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54: 1197–1203.
- [32] Xu H, Sang Y, Xu B, *et al.* Immobilization of gold nanoparticles on poly(4-vinylpyridine)-grafted carbon nanotubes as heterogeneous catalysts for hydrogenation of 4-nitrophenol [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3: 12169–12177. ■

(上接第 128 页)