

基于饮用水除氟的改性壳聚糖 制备技术研究进展

孟范平, 李永富, 赵顺顺

(中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 在众多的除氟技术中, 吸附法是最常用的方法。壳聚糖以其无毒、易降解、廉价易得等优点, 成为制备新型除氟剂的理想材料。综述了交联壳聚糖、羧甲基壳聚糖、壳聚糖/稀土配合物、过渡金属改性壳聚糖等衍生物的制备方法、机理及其对水中氟离子的吸附效果, 并对今后的研究方向进行了展望。

关键词: 壳聚糖; 改性; 饮用水; 氟离子; 吸附

中图分类号: S216.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)04-0016-05

Recent research progress of preparation of modified chitosan for defluoridating drinking water

MENG Fan-ping, LI Yong-fu, ZHAO Shun-shun

(Key Laboratory of Environment Science and Ecology of Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Among all the treatments proposed, adsorption technique is the most widely accepted and also an applied method for the removal of fluoride from drinking water. Chitosan is an ideal material for preparation of fluoride removal agents based on its excellent properties such as non-toxicity, biodegradability and low-cost. The preparation methods, mechanisms and adsorption effects of several chitosan derivatives including cross-linking, carboxyl methylation and chitosan metal complexa are reviewed. And the future research directions are also put forward.

Key words: chitosan; modification drinking water; fluoride; adsorption

含有过量 F^- 的饮用水会对人体产生危害。现有的除氟技术主要有吸附法、电渗析、离子交换法、膜处理技术等^[1]。其中, 吸附法应用最为广泛, 适宜于分散式饮用水处理。研制高效、廉价、易再生和使用寿命长的优质吸附剂是吸附法的关键问题。壳聚糖是甲壳素在碱性条件下部分脱乙酰基后的衍生物, 完全脱乙酰化的壳聚糖化学名称为(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡聚糖。作为地球上产量仅次于纤维素的有机高分子化合物, 甲壳素广泛存在于虾、蟹、蛹等动物外壳和真菌、藻类植物的细胞壁中^[2]。壳聚糖的来源十分丰富。壳聚糖分子中含有大量可质子化的一 NH_2 , 可以通过静电引力吸附 F^- 等阴离子, 但由于吸附容量过低^[3]、易流失等缺点, 未改性壳聚糖不适宜直接作为饮用水中 F^- 的吸附剂。更多的研究充分利用了壳聚糖分子链上存在大量的一 OH 、一 NH_2 及 N -乙酰氨基的特点, 制备各种壳聚糖衍生物, 以改进除氟性能。近年来, 利用壳聚糖衍

生物开发新型除氟剂受到了广泛关注, 为使此类吸附剂更好地应用于饮用水除氟, 本文就近年来国内外以水氟吸附为目的的改性壳聚糖制备技术及应用效果进行了评述。

1 交联壳聚糖微球吸附 F^-

为克服粉末状或片状壳聚糖机械强度小、动态吸附时出现压床等缺点, 常采用化学交联法将壳聚糖转化为微球形态; 用于水氟吸附时, 更耐水力剪切和酸性环境, 操作也更为方便。化学交联法是利用戊二醛等作为交联剂, 使壳聚糖分子同一直链的不同链节之间或不同直链间的一 NH_2 与一 NH_2 、一 NH_2 与一 OH 、一 OH 与一 OH 之间发生交联作用, 从而形成立体网状结构, 降低壳聚糖的流动性。在一定的交联度下, 聚合物可不溶于水和有机溶剂(但可溶胀)^[4]。微球的化学结构取决于交联剂的性质和交联度^[5], 交联剂的选择显著影响微球的吸

收稿日期: 2009-12-30

作者简介: 孟范平(1964-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染和控制技术, 0532-66782875, fanpingm@tom.com; 李永富(1985-), 男, 硕士生, 通讯联系人, 0532-66781823, lyf-qingdao@126.com。

附性能。目前,高分子微球制备中使用的交联剂主要有戊二醛(GLA)、环氧氯丙烷(ECH)、乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)、多聚磷酸钠(TPP)等。应用于地下水除氟的壳聚糖微球制备中,使用最多的交联剂是GLA,其分子中的—CHO与壳聚糖的—NH₂生成Schiff碱结构(图1)。由于交联过程占用了壳聚糖分子中的部分—NH₂、—OH等基团,相应地降低了壳聚糖的除氟能力。如果将交联形成的壳聚糖微球用酸处理,使—NH₂发生质子化,则会明显提高对F⁻的吸附能力。Viswanathan等^[6]将壳聚糖质量分数为2%的醋酸溶液滴入0.5 mol/L的NaOH溶液中,胶凝16 h后制得壳聚糖微球(CB)。在中性条件下,将微球与质量分数2.5%的戊二醛按15 mL/g配比混合,交联48 h后,用于吸附处理F⁻质量浓度为10 mg/L的水溶液,最大吸附容量仅为0.052 mg/g。但是,将CB用浓HCl处理30 min后,所形成的质子化壳聚糖微球(PCB)最大除氟容量可增加到1.664 mg/g。化学交联法制备壳聚糖微球的缺点是,GLA等化学交联剂对细胞蛋白质的毒性极大,以其制备的壳聚糖微球在用于饮用水除氟时受到限制。

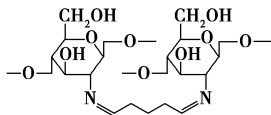


图1 壳聚糖与戊二醛的交联反应示意图

2 羧甲基壳聚糖微球吸附F⁻

为了克服交联壳聚糖微球除氟能力较差的缺陷,可利用氯代烷酸或乙醛酸在壳聚糖的C₆位置上的—OH或—NH₂上引入羧基基团(即壳聚糖的羧基化反应),以增加交联壳聚糖微球的除氟效果。此类除氟剂文献报道最多的是羧甲基壳聚糖。壳聚糖残糖基中有2个—OH(分别位于C₃位和C₆位)和1个氨基(—NH₂),可形成的羧甲基化产物主要为O-羧甲基壳聚糖、N-羧甲基壳聚糖和N,O-羧甲基壳聚糖。与—NH₂相比,由于氧的电负性大于氮的电负性,因而—OH的亲核反应大于—NH₂。与C₆位相比,C₃位上的位阻效应以及C₂位与C₃位之间的分子内氢键,使C₃位上—OH上的H原子不易脱离,因此羧甲基化反应更容易发生在壳聚糖的C₆位上的—OH上。在羧甲基化的壳聚糖分子中,—COOH与F⁻之间可形成氢键,可增强壳聚糖的除氟能力。Viswanathan等^[7-8]首先采用氯乙酸对壳

聚糖微球(CB)进行羧甲基化处理,得到羧甲基化的交联壳聚糖微球(CCB);而后采用浓盐酸处理CCB,得到质子化的羧甲基交联壳聚糖微球(PCCB)。CCB和PCCB对饮用水中F⁻的最大吸附容量分别为1.385 mg/g和1.800 mg/g,均高于之前提到的单纯交联壳聚糖微球(0.052 mg/g)。

此外,羧甲基化引入的—COOH使壳聚糖分子链上的配体数量增多,增强了壳聚糖与金属离子的配位能力^[9-10],由此可将金属离子负载到CCB上,制备得到新型除氟剂。羧甲基壳聚糖分子链中—NH₂、—OH、—COOH均可与金属离子发生配位作用(也可能存在H⁺与金属离子的交换),可通过静电吸附和离子交换将F⁻吸附去除。Viswanathan等^[11-12]利用负载Fe³⁺、La³⁺的CCB吸附处理含氟水,当起始F⁻质量浓度为10 mg/L、pH为7、温度为303 K时,吸附40 min即达到饱和,饱和吸附容量分别为15.38 mg/g和11.90 mg/g。拟二级动力学模型和颗粒内扩散模型表明,吸附过程不仅受到颗粒内扩散的控制,同时也受液膜形成的边界层等因素的影响。

3 壳聚糖/稀土配合物吸附F⁻

在众多的除氟材料中,稀土化合物由于吸附量大、毒性低等优点受到广泛关注。其中,水合稀土氧化物除氟的机理是氧化物表面羟基与F⁻发生离子交换^[13]。按照Lewis酸碱理论,稀土离子属于硬酸类,与属于硬碱的氧、氟、氮等配位原子有较强的配位能力。如果将稀土离子负载到机械强度高、易成型的载体上,既能利用稀土离子的优良吸氟性能,又可使吸附剂重复使用。壳聚糖分子结构中含有大量的—NH₂和—OH,可作为稀土离子的好载体。关怀民等^[14-15]研究发现,在pH为5.0~5.5条件下制备的负载La³⁺或Nd³⁺的高分子质量壳聚糖中,—NH₂和C₃位上的—OH都参与了配位作用。依据红外光谱分析、光电子能谱分析和电导率测定结果推算,1个稀土离子可与5个残糖基的氨基N原子和C₃位上的羟基O原子形成10个配位键。姚瑞华^[16]制备了负载镧系元素(La³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺)的壳聚糖稀土配合物,红外光谱分析表明,壳聚糖分子链中的C₃位上的—OH和—NH₂均参与配位。也有研究表明^[17],低聚壳聚糖与Ce(III)形成的配合物中,壳聚糖发生配位作用的基团主要是—OH而不是一NH₂。

有学者提出^[18]壳聚糖/稀土配合物的除氟机理

为:Ln(H₂O)_n³⁺ 与壳聚糖分子形成不饱和配合物,作为配体的 F⁻ 可与吸附剂空腔内水分子的 OH⁻ 发生交换,从而实现 F⁻ 的吸附(图 2)。介质 pH 对壳聚糖/稀土配合物除氟效果的影响规律可支持这个观点,即:pH 过高或过低均不利于吸附的发生。pH 过高时,发生 OH⁻ 与 F⁻ 的竞争吸附,降低了 F⁻ 与吸附位点的接触几率;pH 过低时,壳聚糖易溶出,同时形成 HF 酸,使除氟率下降。壳聚糖/稀土配合物吸附 F⁻ 的适宜 pH 因壳聚糖的形态而变化,例如负载 La³⁺ 的壳聚糖微球在 pH = 5 时有最大的除氟率^[18],而负载 La³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺ 的粉末状壳聚糖在 pH = 6.7 时除氟率最高^[16,19-21]。此外,壳聚糖稀土配合物对 F⁻ 的吸附性能还因稀土离子的种类不同而存在差异。姚瑞华等^[19-21]测定负载 La³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺ 的壳聚糖(CTS-La、CTS-Pr、CTS-Nd)对含氟水的吸附效果,发现在相同吸附条件下(pH = 7,温度 303 K),F⁻ 饱和吸附容量由大到小依次为:CTS-La > CTS-Pr > CTS-Nd。这种差异可能与稀土离子半径差异即镧系收缩有关。壳聚糖/稀土配合物对 F⁻ 的吸附过程符合拟二级动力学方程,表明吸附速度主要受到颗粒内扩散过程的控制。

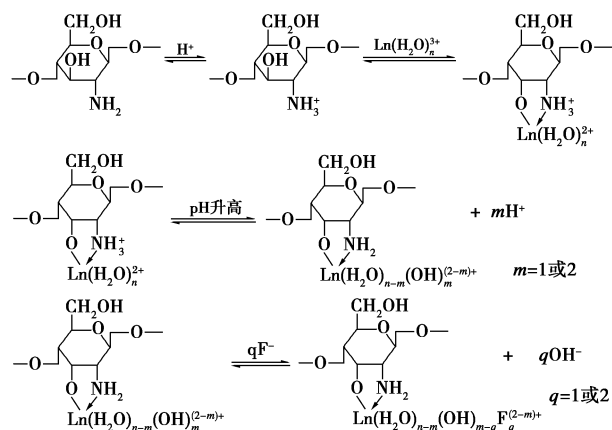


图 2 负载镧系金属的壳聚糖吸附氟离子的过程^[18]

壳聚糖/稀土配合物在除氟方面有 2 个显著优点:一是较高的吸附性能。与传统除氟剂如活性氧化铝、骨炭、沸石相比,壳聚糖/稀土配合物的饱和吸附容量更高(见表 1),可节省吸附成本。二是对 F⁻ 的高度选择性。由于配位反应只能发生在 F⁻ 与稀土离子之间,因此溶液中大多数共存离子如 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻ 等对除氟效果影响较小^[18-21,25]。但是,溶液中的 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 能够显著影响壳聚糖/稀土配合物对 F⁻ 的吸附能力^[18,25],这可能与介质 pH 的改

变有关。

表 1 壳聚糖/稀土配合物与传统吸附剂对 F⁻ 的饱和吸附容量比较

吸附剂	饱和吸附容量/mg·g ⁻¹	参考文献	吸附剂	饱和吸附容量/mg·g ⁻¹	参考文献
CTS-La	42.3	[16]	活性氧化铝	0.74	[22]
CTS-Pr	39.7	[16]	骨炭	3.113	[23]
CTS-Nd	39.5	[16]	载铁沸石	0.703	[24]

有研究表明,利用壳聚糖/稀土配合物除氟时,会有少量稀土元素的溶出^[18]。由于目前人们对于稀土元素的生物学毒性所知不多,因此在壳聚糖/稀土配合物实际应用于饮用水除氟之前,评价其潜在溶出量及毒性效应十分必要。

4 过渡金属改性壳聚糖吸附 F⁻

壳聚糖分子中含有大量-NH₂ 和-OH,可借氢键或盐桥形成类似网状结构的笼形分子,对金属离子有稳定的配位作用。壳聚糖分子链上的-NH₂ 是主要的配位功能团,但并不是唯一的吸附位点。有研究表明,不同金属离子与壳聚糖之间形成配位键的配位原子并不完全相同^[26]。过渡元素常具有未充满的 d 轨道,可以成为配合物的中心离子,例如 Fe³⁺ 可以作为中心离子与 F⁻ 结合形成无色的配离子[FeF₆]³⁻,通过将 F⁻ 束缚到中心原子上达到除氟的目的。

此类除氟剂中,研究最多的是磁性壳聚糖微球,一般采用磁性 Fe₃O₄ 粒子与壳聚糖溶液高速混匀后,通过凝胶过程制备得到。黄可龙等^[27]采用双氧水氧化水热法制备磁性纳米 Fe₃O₄ 颗粒,同时用乳液交联法对磁性颗粒进行壳聚糖表面改性。根据红外光谱分析推测,微球内 Fe₃O₄/壳聚糖复合的作用机理为:Fe 原子的 3d 空轨道与氨基 N 原子上的孤对电子或羟基 O 原子作用形成配位键。X 射线衍射分析显示,Fe₃O₄ 纳米粒子被壳聚糖包覆后,晶型结构保持不变。Ma 等^[28]按照 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的摩尔比为 3:2 将 FeCl₃·6H₂O 溶液和 FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O 溶液混合,用 NaOH 调节 pH 至 9,制备 Fe₃O₄ 胶体溶液,然后将其与含有壳聚糖的 CaCl₂ 溶液混合,再加入 2% 的海藻酸钠进行共沉淀,将沉淀物水洗至中性后于 110 ~ 120℃ 烘干,经过 0.2 ~ 0.4 T Nd-Fe-B 磁场分选后得到磁性壳聚糖。这种吸附剂在 pH = 9 时,对 F⁻ 的吸附量最大(20.96 ~

23.98 mg/g)。热力学和动力学分析表明,该吸附属单分子层物理吸附,吸附剂的主要作用基团为—NH (RNH₂、RNH₃)和Fe—O基。吸附饱和后的磁性化壳聚糖可用0.8%~1.0%的NaOH溶液清洗,吸附能力可以恢复到98%~99%。

在过渡金属中,除利用磁性Fe₃O₄粒子对壳聚糖改性外,亦有利用Ti(IV)、Zr(IV)改性的研究报道。Jagtap等^[29]采用壳聚糖与异丙醇钛在均相条件下配位,制备新型除氟剂用于含氟水的处理。红外光谱、扫描电镜和X射线衍射分析表明,除氟剂表面存在致密的微孔结构,Ti(IV)使壳聚糖的结晶结构变化且表面羟基化,溶液中的F⁻与Ti(IV)表面—OH发生交换而被除去。当除氟剂用量为1 g/L、钛负载量15%、pH为7、温度为303 K时,除氟效果最好,饱和吸附容量为30 mg/g。HCO₃⁻和CO₃²⁻的存在对除氟性能有显著影响。热力学分析表明,载Ti(IV)壳聚糖对F⁻的吸附为吸热的自发反应。为了增加除氟剂的稳定性,充分利用壳聚糖分子链上—OH,Viswanathan等^[30]将羧甲基交联壳聚糖微球(CCB)与Zr(IV)进行螯合反应,制得新型除氟剂(Zr-CCB),零电点由3.18升高到7.88。在pH为7时,Zr-CCB对F⁻的吸附容量达到最大(4.85 mg/g),pH和共存离子对吸附效果的影响不显著。由于pH为7时,吸附剂表面带有负电荷,与F⁻之间不存在静电引力,因此F⁻的去除主要是通过形成Zr-F配合物而实现的。

5 共混改性壳聚糖吸附F⁻

稀土元素、过渡元素之外的某些无机材料可以与壳聚糖共混形成新除氟剂,既能显著增加比表面积^[31],同时又能充分利用壳聚糖、共混材料与F⁻之间的静电引力、离子交换等作用,使吸附能力得以改善。例如,硝酸钙、磷酸二氢铵和壳聚糖经过共沉淀和煅烧等过程后,可制得纳米级羟基磷灰石/壳聚糖复合物^[32],当起始F⁻质量浓度为10 mg/L、pH为3、温度为303 K时,羟基磷灰石/壳聚糖复合物吸附30 min达到饱和,F⁻的饱和吸附容量为1.56 mg/g,高于羟基磷灰石对F⁻的饱和吸附容量(1.296 mg/g)。再如,将氧化镁与壳聚糖按质量比3:2混合,在水中反应24 h,再经过400℃煅烧制成氧化镁/壳聚糖复合物^[33],对F⁻的饱和吸附容量达到4.44 mg/g。

6 结语与展望

壳聚糖是一种来源广泛、无毒、易降解、廉价易

得的天然高分子材料,其分子中含有大量的—OH和—NH₂活性功能团,虽然质子化的—NH₂可以通过静电引力吸附F⁻,但是由于存在机械强度小、动态吸附压床、饱和吸附容量低等缺点,不宜直接作为高氟饮用水的吸附剂。采用交联、羧甲基化、螯合过渡金属元素、螯合稀土元素以及无机材料共混等方法对壳聚糖实施改性后,可将不同性质的官能团引入壳聚糖分子中,强化F⁻的吸附效果。其中,包覆Fe₃O₄纳米粒子的壳聚糖、负载稀土离子的壳聚糖、螯合Ti(IV)的壳聚糖改性效果最为明显,对F⁻的饱和吸附容量均大于10 mg/g,在饮用水除氟方面有较好的应用潜力。目前,该领域存在的主要问题和进一步的研究方向为:

(1)作为一种高分子材料,壳聚糖的高级结构对其功能具有重要影响。有研究表明,壳聚糖的来源不同,其空间构象和结晶度不同,吸附特性也存在差异^[34-35]。目前对改性壳聚糖除氟剂的研究仅局限于初级结构,今后应研究改性方法与高级结构之间的关系,为选择除氟效果更好的改性方法提供依据。

(2)吸附剂用于饮用水除氟时,不仅要求具有良好的除氟性能,而且不能造成新的污染。目前的壳聚糖成球大多采用戊二醛等化学交联剂,如果应用前不能有效清除未反应的残余交联剂,则可能在饮用水中溶出;改性过程中与壳聚糖结合的稀土离子、Zr⁴⁺、Fe³⁺也可能溶出。目前的研究尚未涉及到这些物质在除氟过程中的溶出量及其长期接触对人体的毒性,因此今后应注重这方面的研究;同时,应采用无毒交联剂替代戊二醛等化学交联剂用于壳聚糖微球的制备,充分保证除氟水的饮用安全。

(3)目前的研究多集中在改性壳聚糖除氟的静态吸附效果,距离实际应用还有一定距离。今后的研究应将静态吸附效果较好的改性壳聚糖用于动态吸附,获得相关的吸附工艺参数,为改性壳聚糖实际应用于饮用水除氟提供依据。

参考文献

- [1] Meenakshi, Maheshwari R C. Fluoride in drinking water and its removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137 (1): 456-463.
- [2] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 4-5.
- [3] Menkouchi Sahli M A, Annour S, Tahaik M, et al. Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electro dialysis [J]. *Desalination*, 2007, 212 (1/2/3): 37-45.

- [4] Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(1): 38-70.
- [5] Chiou M S, Li H Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(8): 1095-1105.
- [6] Viswanathan N, Sundaram C S, Meenakshi S. Removal of fluoride from aqueous solution using protonated chitosan beads[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 423-430.
- [7] Viswanathan N, Sundaram C S, Meenakshi. Sorption behaviour of fluoride on carboxylated cross-linked chitosan beads[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, 68(1): 48-54.
- [8] Viswanathan N, Sundaram C S, Meenakshi S. Development of multi-functional chitosan beads for fluoride removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 325-331.
- [9] 丁德润. 低分子量壳聚糖及其衍生物与金属离子配合物研究[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(8): 1249-1252.
- [10] 林友文, 陈伟, 罗红斌. 羧甲基壳聚糖对铅离子吸附性能研究[J]. *离子交换吸附*, 2001, 17(4): 333-338.
- [11] Viswanathan N, Meenakshi S. Selective sorption of fluoride using Fe(III) loaded carboxylated chitosan beads[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2008, 129(6): 503-509.
- [12] Viswanathan N, Meenakshi S. Enhanced fluoride sorption using La(III) incorporated carboxylated chitosan beads[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 322(2): 375-383.
- [13] Raichur A M, Jyoti Basu M. Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 24(1/2): 121-127.
- [14] 关怀民, 程贤, 童跃进. 壳聚糖镍和壳聚糖镧配位聚合物的配位数研究[J]. *功能高分子学报*, 1999, 12(4): 431-435.
- [15] 关怀民. 钷(III)与壳聚糖镧配位反应的研究[J]. *稀土*, 1999, 20(1): 27-30.
- [16] 姚瑞华. 基于镧系金属改性壳聚糖的脱氟新技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [17] 王科军, 温和瑞, 刘芳, 等. 低聚壳聚糖稀土钷(III)配合物的合成与光谱表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(7): 1277-1280.
- [18] Bansawal A, Thakre D, Labhsetwar N, *et al.* Fluoride removal using lanthanum incorporated chitosan[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, 74(1): 216-224.
- [19] 姚瑞华, 孟范平, 张龙军, 等. 负载金属镧的壳聚糖对含氟水的处理[J]. *水处理技术*, 2008, 34(12): 81-84.
- [20] 姚瑞华, 孟范平, 张龙军, 等. 负载金属镧的壳聚糖对含氟水的处理[J]. *武汉大学学报: 理学版*, 2008, 54(4): 421-426.
- [21] Yao R H, Meng F P, Zhang L J, *et al.* Defluoridation of water using neodymium-modified chitosan[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 454-460.
- [22] Ghorai S, Pant K K. Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 98(1/2): 165-173.
- [23] Sundaram C S, Viswanathan N, Meenakshi S, *et al.* Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1/2): 206-215.
- [24] 赵良元, 胡波, 朱迟, 等. 沸石的载铁改性及饮用水除氟试验研究[J]. *环境科学研究*, 2008, 21(1): 168-173.
- [25] Kamble S P, Jagtap S, Labhsetwar N K, *et al.* Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 129(1/2/3): 173-180.
- [26] 丁纯梅, 岳文瑾, 苏云, 等. 壳聚糖与Cd(II), Pb(II), Ce(III), Zr(IV)配合物的制备及光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(6): 1185-1187.
- [27] 黄可龙, 陈洁, 刘素琴, 等. 磁性Fe₃O₄/壳聚糖的化学修饰及包覆机理研究[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(8): 1491-1495.
- [28] Ma W, Ya F Q, Han M, *et al.* Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1/2): 296-302.
- [29] Jagtap S, Thakre D, Wanjari S, *et al.* New modified chitosan-based adsorbent for defluoridation of water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 332(2): 280-290.
- [30] Viswanathan N, Meenakshi S. Synthesis of Zr(IV) entrapped chitosan polymeric matrix for selective fluoride sorption[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, 72(1): 88-93.
- [31] Wilson Jr O C, Hull J R. Surface modification of nanophase hydroxyapatite with chitosan[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2008, 28(3): 434-437.
- [32] Sundaram C S, Viswanathan N, Meenakshi S. Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite[J]. *Biore-source Technology*, 2008, 99(17): 8226-8230.
- [33] Sundaram C S, Viswanathan N, Meenakshi S. Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2/3): 618-624.
- [34] 赵国骏, 姜涌明, 孙龙生, 等. 不同来源壳聚糖的基本特性及红外光谱研究[J]. *功能高分子学报*, 1998, 11(3): 403-407.
- [35] 胡健, 康貽军, 梅丽娟, 等. 不同来源及脱乙酰度壳聚糖对铜离子吸附特性的研究[J]. *扬州大学学报: 农业与生命科学版*, 2008, 29(4): 76-79. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话:010-64444105-839, e-mail: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)