

磁性吸附材料的制备及其在水处理中的应用研究

段建菊,鲁秀国*,黄林长,杨凌焱

(华东交通大学土木建筑学院,江西 南昌 330013)

摘要:结合国内外的研究成果,综述了磁性吸附材料的分类、制备方法以及在水处理中的应用研究,并对磁性吸附材料未来的研究前景进行了展望。

关键词:磁性;吸附材料;水处理

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0015-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.004

Preparation of magnetic adsorption material and its application in water treatment

DUAN Jian-ju, LU Xiu-guo*, HUANG Lin-zhang, YANG Ling-yan

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiao Tong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The research progress of magnetic adsorption materials is reviewed. The classification, preparation methods of magnetic adsorption material and its application in water treatment field are summarized. The research prospects of magnetic adsorption materials in the future are prospected as well.

Key words: magnetic; adsorption material; water treatment

随着城市化和工业化的高速发展,我国的生产力得到了突破性的发展,人们的生活水平也得到了极大地改善,然而水环境生态系统却遭到了质的破坏,尤其是水体中的重金属和有机物的含量大大增加^[1]。针对水体污染的传统治理方法有化学沉淀法、气浮法、电化学法、氧化还原法、生物法等^[2-4],但是这些处理方法耗费成本高,产生的污泥量大,且对环境会造成二次污染等。吸附法操作、管理简单,处理效果好,耗碱量少,处理成本低,对环境造成的二次污染小。磁性吸附材料作为一种新颖的功能化材料,对重金属离子和有毒害作用的有机物具有较高的吸附性能;其最特别的一个特征就是具有磁响应性能,能够快速地从水溶液中固-液分离出来,有利于磁性吸附材料的再生利用,以及污染物的集中处理等^[5-6]。人们着手研究磁性纳米颗粒始于20世纪,最初仅限于合成 Fe_3O_4 纳米颗粒,随后对其改性并应用于各个领域,如环境治理和生物医药等。通过不同种类的官能团将 Fe_3O_4 改性后,能有效去除不同种类的污染物,如针对去除废水中的 Hg^{2+} ,可以选择采用高选择性的中空介孔硅铝酸盐来修饰

Fe_3O_4 纳米颗粒^[7]。

1 磁性吸附材料的分类

磁性吸附材料具有高比表面积、高反应活性、传质阻力小等突出优点。纳米 Fe_3O_4 本身的磁性较强,比表面积较大,因而 Fe_3O_4 纳米颗粒的聚集倾向比较强烈,而对 Fe_3O_4 纳米颗粒进行功能化修饰和包覆处理的目的是为了改善 Fe_3O_4 纳米颗粒的分散性、稳定性、生物相容性和反应活性。目前磁性吸附材料主要包括磁性有机吸附材料和磁性无机吸附材料。

1.1 磁性有机吸附材料

磁性有机吸附材料是通过带正电荷的 Fe_3O_4 粒子与带负电的极性端在库仑力的作用下进行静电吸引,又或是 Fe_3O_4 粒子借助于范德华力和氢键的作用将极性端吸附在其表面,而有机聚合物是分子中的官能团与 Fe_3O_4 的化学键反应。目前,报道使用的有机修饰剂包括聚丙烯酸、壳聚糖、聚吡咯、聚苯乙烯、油酸、多巴胺、聚乙烯醇、淀粉等。Zhou等^[8]通过一步多元醇介质的溶剂热法制备了

收稿日期:2016-03-23;修回日期:2016-09-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51168013);国家科技支撑计划项目(2014BAC04B03)

作者简介:段建菊(1989-),女,硕士生;鲁秀国(1964-),男,博士,教授,研究方向为水污染控制技术,通讯联系人,0791-87046078,149862562@qq.com。

聚丙烯酸包覆的 Fe_3O_4 磁性纳米复合材料,在室温下,具有超顺磁性、高比表面积、高饱和磁化强度。Thin 等^[9]通过环氧氯丙烷交联反应制备得到了磁性壳聚糖纳米粒子,用其吸附废水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。结果表明,在最佳实验条件下,磁性壳聚糖纳米粒子对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的最大吸附量可达到 55.80 mg/g。张娟等^[10]初次选用 γ -PGA 涂层在磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒上制备成一种 γ -聚谷氨酸- Fe_3O_4 磁性纳米颗粒 (PG-M) 复合材料,表征结构显示,PG-M 的形状与 Fe_3O_4 粒子相似,为不规则的层状结构;将 PG-M 吸附废水中的 Pb^{2+} ,在最佳参数下, Pb^{2+} 的最大吸附量为 93.3 mg/g。

1.2 磁性无机吸附材料

无机多孔类纳米吸附材料有着很大的比表面积,对金属离子吸附量较高,但是在吸附过后,无机纳米粒子不易从吸附介质中分离出来。而磁性无机纳米吸附材料可以解决这个问题,它可以在外加磁场作用下快速从水中分离出来^[11]。磁性无机纳米吸附材料是通过利用物理或化学方法,将磁性纳米颗粒与无机材料进行结合,制备成无机材料功能化磁性纳米复合吸附材料,无机吸附材料包括活性炭、羟磷灰石、石墨烯、稀土材料等。Wang 等^[12]将氧化石墨烯和磁性介孔硅胶进行结合使其合成一种具有层状结构的复合物 (MMS- GO),再对其用 PEI 进行修饰,制得的复合材料对废水中的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 具有较好的吸附效果,最大吸附量分别为 167、333 mg/g。Li 等^[13]利用 stober 法合成了硫醇修饰的硅包纳米磁性材料 $\text{SH-mSi@Fe}_3\text{O}_4$,用于研究吸附废水中的 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$,结果发现 $\text{SH-mSi@Fe}_3\text{O}_4$ 对这 2 种金属离子的最大吸附量分别为 260、91.5 mg/g,即使在强酸或强碱环境对中 $\text{SH-mSi@Fe}_3\text{O}_4$ 也有不错的吸附能力。

2 磁性吸附材料的制备方法

自 20 世纪 80 年代纳米材料出现后,人们开始着手研制磁性纳米颗粒这种新型的磁性功能化材料,磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒具有较高的比表面积、磁性结构特殊、吸附性能较优异以及良好的稳定性和生物相容性等特点,使得其被选为最常用的磁性材料之一。目前,制备磁性吸附材料的方法有很多种,比较常见的包括共沉淀法、高温水热法、溶剂热法、热分解法、微乳液法和溶胶-凝胶法等^[14-16]。

2.1 共沉淀法

共沉淀法是指在溶液中含有 2 种或多种阳离

子,它们以均相存在于溶液中,然后往溶液中加入合适的沉淀剂,经沉淀反应后,可得到各种成分均一的沉淀物,将沉淀物进行热分解可得到高纯的纳米粉体材料。共沉淀法的反应式为:



共沉淀法的优点包括 2 个方面:一是通过溶液中的各种化学反应直接得到化学成分均一的纳米粉体材料;二是容易制备粒度小且分布均匀的纳米粉体材料。李谦定等^[17]采用共沉淀法制得磁性 Fe_3O_4 粒子,然后在磁性 Fe_3O_4 粒子表面包覆一层 SiO_2 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$,继而对其表面进行修饰改性,以 KH-570 作为表面修饰剂,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA-AM})$ 聚合物复合微球,扫描电镜表征显示,该磁性材料粒径分布较为均一,分散性良好。Liu 等^[14]对 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒表面包覆一层海藻酸钠后,制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{SA}$ 纳米颗粒,分散性较好。

2.2 高温水热法

高温水热法是指在高温条件下,以水溶液或蒸汽等流体作为反应溶剂,通过对反应器进行加热,溶解在常温下难以溶解或不可溶解的物质,然后再重新结晶,从而能够得到理想的产物^[18]。高温水热法具有的优势:合成的 Fe_3O_4 纳米晶体晶粒发育完整,粒度分布均匀,磁性较好;但缺点是操作制备的条件比较严格,需在高温条件下进行,有时候还需要在高压条件下进行。杜庆波等^[19]以 FeCl_3 为铁源,以 PVP 为表面活性剂,采用水热法制备了氧化铁纳米材料,研究了反应时间对产物形貌、尺寸和磁性的影响。结果显示,当反应 12 h 时,产物形状为蚕豆状颗粒;反应 24 h,其形状为准立方体颗粒,且尺寸分布均匀,单分散性较好;反应时间延长至 48 h 时,其粒径减小。

2.3 溶剂热法

溶剂热法是在水热法的基础上进行改进,总结出的一种方法,区别在于溶剂热法所使用的溶剂是有机溶剂而不是水。利用溶剂热法制备出来的纳米颗粒具有单分散性好,形貌均一,且能够控制纳米颗粒的尺寸,但是该方法对设备的要求极高,必须要在高温高压条件下进行。Liu 等^[20]采用溶剂热法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒,并选用十二烷基苯磺酸盐对其进行改性处理。结果表明,制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒是空心结构,具有超顺磁性和分散性,能够快速地从水中分离出来,且吸附性能更强。胡小兵^[21]通过溶剂热法将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙二醇、醋酸钠和聚乙二醇等原材料在 200℃ 反应生成 Fe_3O_4 纳米颗粒。然后

加入浓氨水来催化正硅酸乙酯水解,最后通过缩合生成具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒。该纳米颗粒分散性较好,且 SiO_2 壳层平均厚度约为 273.5 nm。

2.4 热分解法

在制备 Fe_3O_4 纳米颗粒过程中,热分解法是指在封端剂和稳定剂存在的条件下,将有机铁进行高温分解产生铁原子,再由铁原子生成铁纳米颗粒,继而将铁纳米颗粒氧化为 Fe_3O_4 纳米颗粒。艾珂等^[22]对金属草酸盐前驱体进行了热分解,采用一步法合成了不同的摩尔比(Fe/Co)的铁-钴尖晶石型介孔氧化物。表征结果显示,制得的材料是纳米结构,磁性能较好,孔形为蠕虫状介孔且排列有序;材料的比表面积和饱和磁化强度随着铁与钴摩尔比的升高而增加;随着烧结温度增加,材料的结晶度和饱和磁化强度均增加,但比表面积却降低。

2.5 微乳液法

微乳液法是指将2种互不相溶的试剂形成乳液,然后在微泡中进行成核、聚集和成长这3个过程,最后进行热处理即可得到纳米粒子,但是形成乳液过程必须要借助于表面活性剂、助表面活性剂(醇类)的作用力。使用该方法的优点是生产设备简单、易操作,同时能够节能减排;制备的纳米粒子粒径较小、尺寸分布范围较窄、稳定性和分散性均较好等。Vuthichai等^[23]往AOT-*isooctane*微乳液中添加 FeSO_4 的水溶液,然后快速加入 NH_4OH 和AOT-*isooctane*,搅拌一段时间后生成了 Fe_3O_4 胶束,再将OcTS包裹在该胶束表面,使其可以形成一种具有核壳结构的纳米粒子,该产品具有潜在的生物及高密度数据存储等应用前景。

2.6 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶的反应过程主要是无机盐或金属醇盐在溶液中发生化学反应先形成溶胶粒子,继而其粒子之间相互交联后变成凝胶,再将凝胶进行干燥脱去溶剂,最后进行烧结固化得到一种多孔结构的材料。Shuai等^[24]以离子液体为溶剂,采用溶胶-凝胶法合成一种具有纳米孔结构的磁性壳聚糖-纤维素复合微球,该材料结构中存在大量的螯合基团,有利于对废水中 Cu^{2+} 的吸附去除,且环境友好型的磁性壳聚糖-纤维素复合微球有望应用于污染水体中重金属离子的去除。Eken等^[25]采用改进的溶胶-凝胶法制备出一种 Fe_3O_4 纳米膜,该技术的特殊部分在于将涂液以旋涂的方式涂到玻璃基片上,且玻璃基片是先前经过光滑处理的,再经过退火即可得

到所需材料,且制得的 Fe_3O_4 纳米膜表面均匀,无裂纹。

3 磁性吸附材料在水处理中的应用

磁性吸附材料由于其独特的物理结构和化学性质,对多种无机离子及有机物具有较强的吸附能力,使磁性吸附材料应用于水处理成为最具前景的研究方向之一。

3.1 重金属废水中的应用

重金属废水含有一些特征:毒性持续性强、难以生物降解以及容易发生富集现象等,同时通过食物链作用在人体内积累,从而产生各种疾病和紊乱人体的各项机能。这种重金属离子不仅会对水环境和土壤造成严重的污染,甚至直接影响了人类正常的饮用水卫生状况。李文文等^[26]对枯竹子进行微波辐照制备了一种新型的磁性竹基炭(BBMC),将该磁性材料用于吸附废水中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} ,并对其吸附特性与吸附机理进行研究。实验结果表明,BBMC对金属离子的吸附过程的拟合结果符合Langmuir等温模型,属于单分子吸附,准二级动力学吸附方程能够更为真实地反映出金属离子在BBMC上的吸附行为;在BBMC吸附动力学中,发现其吸附机理是离子交换作用,主要是磁性竹基炭表面上的 H^+ 与金属阳离子之间进行离子交换,且金属离子半径的大小对吸附效果有影响,吸附趋势是 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ 。

3.2 有机染料废水中的应用

有机染料废水中的具体组分比较复杂,色度较深,有机物含量较高,毒性较强,无机盐的浓度较高,生化降解比较困难,因此,对于这类废水的处理一直是个难点问题,同时也是化工环保行业及研究人员关注的热点。亚甲基蓝是染料中较为常见的一种,很多学者开展对亚甲基蓝的吸附性能研究。Fan等^[27]研发磁性壳聚糖/GO复合材料,吸附试验结果发现,该复合吸附剂对甲基蓝有很好的去除能力,最大吸附容量为95.16 mg/g,比纯磁性壳聚糖的吸附容量高出约35 mg/g。舒小铭等^[28]采用纳米Ni/Fe吸附材料处理染料废水中的AOX和色度,其去除效果随反应时间的延长而得到改善,且能够快速、有效地去除废水中的有毒有害物质,例如氯代苯胺类、卤代烷烃类和硝基苯胺类等。

3.3 废水中细菌及抗生素的应用

近年来,随着医学界的不断发展,大量的医用废水不断地排入水体,其中包括一些转基因药物等,致

使废水中存在细菌及抗生素,且低浓度的细菌及抗生素也会对人类的健康造成威胁。因此对于这类废水的处理激起了广大学者的研究兴趣,着手用磁性吸附材料来处理废水中的细菌及抗生素^[29]。Huang 等^[30]利用自制的氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米颗粒处理废水中的细菌,结果显示,该材料对 8 种细菌的去除效率很高,细菌包括革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌在内;其作用机制包括 2 个方面:一是氨基功能化的 Fe_3O_4 纳米颗粒表面所带的正电荷与细菌表面所带的负电荷进行静电吸引;二是磁性材料与细菌之间存在较强的亲和力。鲍晓磊等^[31]通过将分子筛 MCM-48 包裹在 CoFe_2O_4 的表面,制备了一种新型的磁性纳米复合材料 CoFeM48 ,且该复合材料具有核壳结构,将其处理废水中含有的磺胺类抗生素,结果显示,对这类抗生素的吸附过程由物理吸附所控制,且氢键在该吸附过程中起主导作用,而抗生素与分子筛外壳有序的二氧化硅结构形成了 $\pi-\pi$ 共轭电子对,促进其吸附过程的进行。

4 结论与展望

磁性吸附材料作为一种新型的功能性材料,具有快速、高效、超强磁分离及可再生等优点因而备受人们关注。在处理污染物的过程中,磁性吸附材料所起的作用主要体现的是催化降解、磁絮凝、吸附等作用,对于重金属废水及有机染料废水的处理,去除效果均较显著,但也可以广泛应用于生物医药方面。但现阶段磁性吸附材料仍处于发展和理论时期,在实际应用过程中并未得到大规模应用。对于磁性吸附材料未来的发展趋势可以从以下几个方面考虑。

(1) 改善其吸附容量。可以结合离子交换、表面络合、静电吸附、氧化还原等作用来提高磁性吸附材料对污染物的去除效果。

(2) 选择经济、合理的表面修饰剂。根据污染物的性质,选择不同的物质对磁性材料进行修饰,以达到可以同时分解多种有机污染物的目的。

(3) 提高磁性吸附材料对外界环境的耐受性。污染水体组分复杂,酸碱度较高,选择合理的生产工艺,使得磁性吸附材料能够抵抗住外界环境因素的影响。

参考文献

[1] 付欣,吉娜,陈群,等.零价铁去除水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的研究[J].化工进展,2016,35(2):629-634.
[2] Huang H M, Song Q W, Wang W J, et al. Treatment of anaerobic di-

gester effluents of nylon wastewater through chemical precipitation and a sequencing batch reactor process[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 101: 68-74.

- [3] Yin Y, Liang C H, Pei Z J. Effect of greenhouse soil management on soil aggregation and organic matter in northeast China[J]. Catena, 2015, 133: 412-419.
- [4] Miretzky P, Cirelli A F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1/2/3): 1-19.
- [5] 张聪璐,胡筱敏,赵研,等.磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为[J].环境科学,2015,36(1):221-226.
- [6] 展思辉,张宇,朱丹丹,等.磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用[J].环境工程学报,2016,10(1):1-11.
- [7] Wang J H, Zheng S R, Liu J L, et al. Tannic acid adsorption on amino-functionalized magnetic mesoporous silica[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(1): 10-16.
- [8] Zhou C J, Zhang W J, Xia M X, et al. Synthesis of poly(acrylic acid) coated- Fe_3O_4 superparamagnetic nano-composites and Their fast removal of dye from aqueous solution[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, 13(7): 4627-4633.
- [9] Thinh N N, Hanh P T B, Ha L T T, et al. Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. Materials Science and Engineering: C, 2013, 33(3): 1214-1218.
- [10] 张娟,邓慧萍,藪谷智规,等.新型磁性聚谷氨酸吸附剂对水中 Pb^{2+} 的吸附去除[J].环境科学,2011,32(11):3348-3356.
- [11] Yang H, Hao L J, Zhao N, et al. Hierarchical porous hydroxyapatite microsphere as drug delivery carrier[J]. Cryst Eng Comm, 2013, 15(29): 5760-5763.
- [12] Wang Y, Liang S, Tang Y. Synergistic removal of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and humic acid by Fe_3O_4 @ mesoporous silica-graphene oxide composites[J]. PLoS One, 2013, 8(6): e65634.
- [13] Li G, Zhao Z, Liu J, et al. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(1): 277-283.
- [14] Liu X, Chen X, Li Y F, et al. Preparation of superparamagnetic Fe_3O_4 @ alginate/chitosan nanospheres for candida rugosa lipase immobilization and utilization of layer-by-layer assembly to enhance the stability of immobilized lipase[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(10): 5169-5178.
- [15] Xiong Q Q, Tu J P, Lu Y, et al. Synthesis of hierarchical hollow-structured single-crystalline magnetite (Fe_3O_4) microspheres: The highly powerful storage versus lithium as an anode for lithium ion batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(10): 6495-6502.
- [16] Lemine O M, Omri K, Zhang B, et al. Sol-gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and their magnetic properties[J]. Superlattices & Microstructures, 2012, 52(4): 793-799.
- [17] 李谦定,王甜甜,孟祖超,等. Fe_3O_4 @ SiO_2 /P(MA-AM) 复合微球调剖剂的制备及性能研究[J].现代化工,2015,35(12): 67-70.
- [18] 展思辉,张宇,朱丹丹,等.磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用[J].环境工程学报,2016,10(1):1-11.

甲酸组成。③Ⅲ型。负载热变形温度 $< 240^{\circ}\text{C}$ ，在结构中大量使用了脂肪族链，典型代表产品是 Rodrum，由对羟基苯甲酸和聚对苯二甲酸乙二醇酯组成。

2 LCP 的研究进展

LCP 在美国、日本等先进国家的研究、开发、生产已经很成熟，而我国的 LCP 的发展较先进国家还存在很大的差距，没有拥有具备一定竞争力的产品^[3]。研究人员一直致力于通过各种化学或者物理的手段来降低 LCP 的成本，降低制件的各向异性，改善加工性能、平衡耐热性和机械性能。

2.1 合成方法研究

LCP 的合成方法主要是均聚、共聚。

(1) 均聚

均聚指由一种有机单体进行的聚合物。由于均聚法所得到的产品性能明显弱于共聚法，应用受到限制，只在 LCP 的发展初期得到关注^[4]。

(2) 共聚

共聚即在聚合物链中引入体积不等的聚合单元，减小分子结构的规整性，减低分子间的作用力，使得聚合物的熔点降低到分解温度以下。主链型 LCP 常采用缩聚法来合成。缩聚法主要有溶液缩聚法、熔融缩聚法，其分类如图 1 所示。

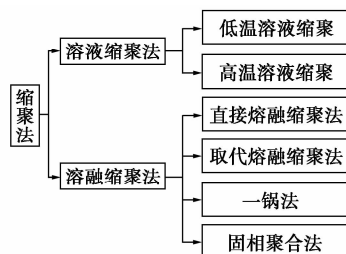


图 1 缩聚法的分类图

夏英等^[4]通过溶液缩聚法将以苯二酚、复合二元酰氯、4-羟基萘偶氮对苯磺酸钠聚合，成功将离子基团引入到 LCP 中，制得的液晶离聚物为向列型，具有良好的热稳定性和较宽的液晶态温度。Lukasz 等^[5]缩聚合成了 2 种新型 LCP，P2 与 P3，分别含有偶氮苯与亚胺链，P2 为近晶相 LCP，而 P3 在不同的温度呈现不同的液晶态，使得其液晶相更加宽。王江伟^[6]通过固相聚合法制备含磷液晶聚芳酯，研究了固相聚合法对 LCP 的性能影响，结果显示，固相聚合法使 LCP 的分子质量增大，聚合度增大，晶相结构发生改变，晶型转变为正交晶系。

侧链型 LCP、甲壳型 LCP 的制备常通过自由基聚合来实现。自由基聚合是一种在自由基的引发下使高分子链不断增长的聚合反应，包括链引发、链增长、链终止 3 个阶段。李乌云塔娜等^[7]以偶氮二异丁腈为引发剂，将 6 种含薄荷基的甲基丙烯酸酯类手

(上接第 18 页)

[19] 杜庆波,蔡红,朱军,等. 水热法制备 Fe_2O_3 微纳米材料及其磁性研究[J]. 硅酸盐通报,2015,34(11):3287-3291.

[20] Liu Y, Wang Y, Zhou S, *et al.* Synthesis of high saturation magnetization superparamagnetic Fe_3O_4 hollow microspheres for swift chromium removal [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9):4913-4920.

[21] 胡小兵. Fe_3O_4 @ SiO_2 核壳结构磁性纳米颗粒的制备研究[J]. 应用化工,2016,45(2):387-389.

[22] 艾珂,徐建梅,董金,等. 热分解法制备磁性介孔铁钴氧化物[J]. 功能材料,2015,46(6):6143-6147.

[23] Vuthichai E, Yusuke K J. Synthesis and characterization of core-shell type Fe_3O_4 nanoparticles in poly (organosilsequioxane) [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2009, 332(2):389-393.

[24] Shuai P, Meng H, Yong O, *et al.* Nanoporous magnetic cellulose-chitosan composite microspheres: Preparation, characterization, and application for $\text{Cu}(\text{II})$ Adsorption [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(6):2106-2113.

[25] Eken A E, Ozenbas M. Characterization of nanostructured magnetite thin films produced by sol-gel processing [J]. *Journal of Sol-Gel*

Science and Technology, 2009, 50(3):321-327.

[26] 李文文,李梦蕊,赵广超. 磁性竹基炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 与 Cu^{2+} 的吸附机理研究[J]. 环境科学学报,2014,34(4):938-943.

[27] Fan L, Luo C, Li X, *et al.* Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215/216(10):272-279.

[28] 舒小铭,徐灿灿,刘锐,等. 纳米 Ni/Fe 用于去除染料生产废水二级生物处理出水中 AOX 和色度的研究[J]. 环境科学,2016, 37(2):655-661.

[29] Liu Q C, Dai J M, Zi Z F, *et al.* Preparation, characterization and application in electromagnetic wave adsorption of core-shell C/ Fe_3O_4 nanocomposites [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 239/240/241/242:1725-1730.

[30] Huang Y F, Wang Y F, Yan X P. Amine-functionalized magnetic nanoparticles for rapid capture and removal of bacterial pathogens [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(20):7908-7913.

[31] 鲍晓磊,强志民,贲伟伟,等. 磁性纳米复合材料 CoFeM48 对水中磺胺类抗生素的吸附去除研究[J]. 环境科学学报,2013, 33(2):401-407. ■