

双硫脲基螯合纤维对 Hg^{2+} 的吸附性能研究

鲁 蓉

(北京森迈检测科技有限公司, 北京 100013)

摘 要 在 $\text{N,N}'$ -羰基二咪唑(CDI)的偶联作用下,将双硫脲(DTA)修饰在聚丙烯酸接枝聚丙烯(PP-g-AA)纤维表面,得到双硫脲基螯合纤维(PP-g-AA-DTA),并探讨了该螯合纤维对 Hg^{2+} 的吸附性能。采用傅里叶红外光谱、X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜等研究了螯合纤维结构、不同吸附条件对 Hg^{2+} 吸附的影响以及选择性吸附特性。结果表明准二级动力学模型和 Langmuir 模型可以很好地描述吸附过程,饱和吸附容量为 66.40 mg/g。该新型螯合纤维可望应用于水体中 Hg^{2+} 的去除领域。

关键词 螯合纤维;双硫脲;Hg;吸附;机理

中图分类号:O652.6

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)01-0038-07

Research of the Adsorption Properties of Dithiobiurea-based Chelating Fiber for Hg^{2+}

LU Rong

(Beijing Senmai Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100013, China)

Abstract In this study, a new 2,5-Dithiobiurea(DTA) modified polypropylene fiber grafted acrylic acid (PP-g-AA-DTA) was prepared by CDI for fast and selective removal of Hg^{2+} from water. The PP-g-AA-DTA fibers were characterized by FT-IR, XPS and SEM, the initial concentration, temperature, pH and adsorption time on the adsorption of Hg^{2+} were discussed. The results showed that, the adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model and equilibrium data were fitted well with Langmuir isotherms with the maximum adsorption capacity of 66.40 mg/g for Hg^{2+} . The chelating fiber held a good of selectivity for Hg^{2+} , and it enhanced the economics of practical applications for the removal of Hg^{2+} from aqueous solution.

Keywords chelating fiber; 2,5-Dithiobiurea; mercury; adsorption; mechanism

引言

随着工业的发展,采矿业、电镀业、制造业等产生了大量的重金属污染物,造成了严重的自然环境问题,严重威胁到人类的健康。其中,汞(Hg)是一

种具有强毒性重金属^[1-2],微量汞进入人体后会造成肝、肾等器官的不可逆损伤^[3-4],因此,含汞废水的治理已成为亟待解决的重大问题。

含汞离子废水的治理技术主要有沉淀、萃取、过滤截留等^[5]。沉淀法可分为化学沉淀和电化学沉

收稿日期:2019-10-28 修回日期:2019-11-21

作者简介:鲁蓉,女,工程师,主要从事环境分析及水质监测研究。E-mail: lurong386@126.com

本文引用格式:鲁蓉. 双硫脲基螯合纤维对 Hg^{2+} 的吸附性能研究[J]. 中国无机分析化学,2020,10(1):38-44.

LU Rong. Research of the Adsorption Properties of Dithiobiurea-based Chelating fiber for Hg^{2+} [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020,10(1):38-44.

积,虽然处理效率较高,但仍存在处理不彻底,易产生大量污泥等缺点;溶剂萃取法易造成二次污染,且成本较高^[6];过滤截留主要通过膜技术实现,但存在着效率低、能耗高等缺点。相对而言,吸附法可从溶液中去低浓度重金属离子,是一种经济、高效的去除重金属废水的方法^[7]。吸附材料是吸附法的关键,壳聚糖、纳米复合材料、活性炭等已广泛应用于汞离子的吸附去除,但这些材料存在重复利用率低、回收困难、易造成二次污染等问题^[8],因此,寻求高效、低成本的吸附材料处理含汞废水仍是当前研究的热点之一。

螯合纤维的功能基团附着在表面,吸附速度快是其最显著的优势^[9],因而受到研究者的高度重视与研究。螯合纤维的吸附性能与其表面螯合官能团有关。在众多的螯合基团中,具有双硫脲结构的螯合基团如硫脲、苯基硫脲等的螯合纤维对汞离子均具有较高的吸附性能^[6,10]。双硫脲含有 N, S 等原子,其自由电子对可与 Hg^{2+} 形成稳定的配合物^[11]。CDI 可通过酰胺化偶联作用将纤维表面的羧基与双硫脲反应,从而实现功能化,而且酰胺基团对重金属离子也具有较强的络合作用^[12]。本文通过 CDI 偶联反应,将双硫脲偶联在聚丙烯纤维表面,制得螯合纤维,在此基础上,研究了螯合纤维的吸附性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR, 珀金埃尔默仪器有限公司);Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM, 赛默费舍尔仪器有限公司);K-alpha 型 X-射线光电子能谱(XPS, 赛默飞世尔仪器有限公司);AFS-9800 型双道原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司)。

聚丙烯酸接枝聚丙烯纤维(接枝率 50%, PP-g-AA),实验室自制;双硫脲(DTA)、N,N'-羰基二咪唑(CDI)、硝酸、氢氧化钠、二甲基亚砷(DMSO)均为分析纯。汞元素标准储备液(国家标准品,天津艾利安电子科技有限公司)。

1.2 螯合纤维的制备

称取 1.0 g PP-g-AA 纤维,0.65 g CDI 加入到含有 100 mL DMSO 的圆底烧杯中,加热至 60 °C,搅拌回流 3 h,使纤维样品得到充分活化;然后加入 0.35 g DTA,在 60 °C 搅拌回流 3 h,反应结束后,分别用去离子水和乙醇洗涤 3 次,真空干燥。

1.3 汞吸附性能实验

1.3.1 pH 值的影响

称取一定量的螯合纤维,将其放入不同 pH 值的汞离子溶液中,在 323 K 下震荡 2 h 取出,测定吸附前后溶液中汞离子的浓度。

平衡吸附量 Q_e

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{1000m} \quad (1)$$

其中, C_0 、 C_e 分别是吸附前、后溶液的浓度, mg/L; V 是溶液的体积, mL; m 是所用螯合纤维的质量, g。

$$\text{去除率}/\% = \frac{(C_0 - C_f)V}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 、 C_f 分别是吸附前、后溶液中汞离子的浓度, mg/L。

1.3.2 接触时间的影响

称取一定量的螯合纤维,将其放入含汞离子的溶液中,在 323 K 震荡条件下吸附,分别在不同时间取出一定体积的溶液,测定吸附前后汞离子的浓度,计算吸附量,考察接触时间对吸附的影响。

1.3.3 温度的影响

称取一定量的螯合纤维,将其放入含汞离子的溶液中,在不同温度下,震荡 2 h,测定吸附前后汞离子的浓度。

1.3.4 汞离子初始浓度的影响

称取一定量的螯合纤维置于不同浓度的汞离子溶液中,在 323 K 下振荡 2 h,测定吸附前后溶液中汞离子的浓度,计算吸附量。

2 结果与讨论

2.1 功能化纤维表征分析

螯合纤维的红外光谱图如图 1 所示。PP-g-AA 纤维中 3 200~3 400 cm^{-1} 处的宽峰对应于羟基吸收峰,2 830~2 950 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于一 CH_2 和一 CH_3 的对称和反对称伸缩振动吸收峰,1 704 cm^{-1} 处的吸收峰为羰基吸收峰,表明已成功制备了聚丙烯酸接枝聚丙烯纤维。通过 CDI 偶联修饰后,PP-g-AA-DTA 螯合纤维在 3 300 cm^{-1} 处出现了 N-H 伸缩振动吸收峰,同时在 1 670 cm^{-1} 处出现了酰胺羰基吸收峰,在 1 560 cm^{-1} 和 1 270 cm^{-1} 处出现了 C-N 键的对称和反对称伸缩振动吸收峰,这些峰证明了通过 CDI 偶联反应已成功将双硫脲修饰在纤维表面,制备了新型螯合纤维。

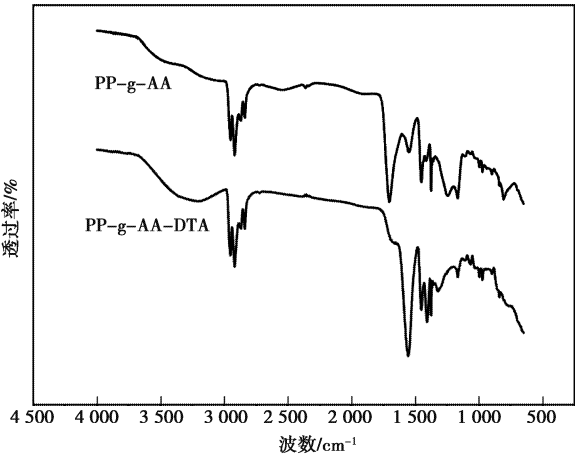


图 1 螯合纤维的红外光谱图

Figure 1 FT-IR spectra of chelate fibers.

图 2 为 PP-g-AA 和 PP-g-AA-DTA 螯合纤维的 XPS 全谱图。从图上可以看出, PP-g-AA 在 533.08 eV 处出现了 O1s 峰, 表明接枝聚丙烯酸后在纤维表面引入了羧基。CDI 偶联修饰后, 在 PP-g-AA-DTA 纤维中出现了 N1s(401.08 eV) 和 S2p(166.08 eV) 峰, 表明通过 CDI 偶联后, 在螯合纤维

表面引入了 N 和 S 原子, 证明双硫脲通过酰胺化反应修饰在纤维表面。

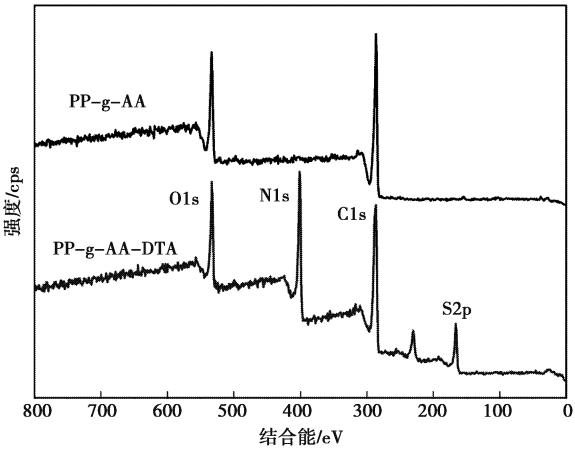


图 2 螯合纤维的 XPS 图

Figure 2 XPS patterns of chelate fibers.

图 3 为 PP-g-AA 和 PP-g-AA-DTA 螯合纤维扫描电镜照片, 只接枝聚丙烯酸的纤维表面较为光滑, 通过 CDI 偶联反应, PP-g-AA-DTA 纤维表面粗糙度显著增加, 并在纤维表面增加大量斑点, 这证明双硫脲被成功修饰在纤维表面。

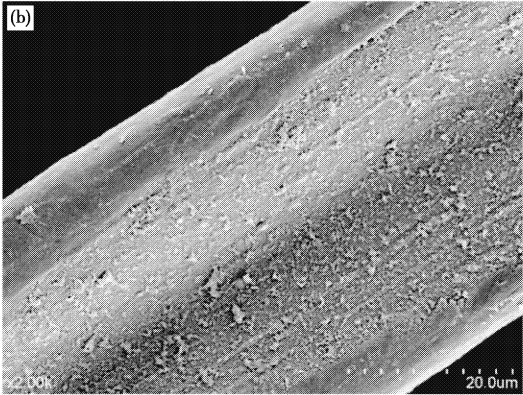
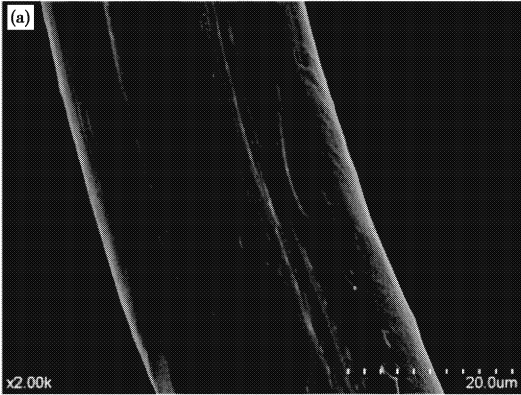


图 3 螯合纤维的扫描电镜照片: (a) PP-g-AA, (b) PP-g-AA-DTA

Figure 3 SEM images of the chelate fibers: (a) PP-g-AA and (b) PP-g-AA-DTA.

2.2 pH 值的影响

pH 值对重金属离子的吸附过程影响较大, 这是因为在不同 pH 值时, 螯合纤维表面官能团的解离会影响其表面电荷状态, 从而影响吸附性能; 另一方面, 金属离子在不同 pH 值时, 在溶液中的存在状态也不同, 也会影响其吸附性能。随 pH 值变化, 汞离子在溶液中以 Hg^{2+} 、 $HgOH^{+}$ 、 $Hg(OH)_2$ 等形式存在。pH 值对 Hg 吸附的影响如图 4 所示。在 $pH < 4$ 时, 随 pH 值增加, $Hg(II)$ 的吸附容量逐渐增

大, 去除率大于 90%。此时汞离子的存在状态为 Hg^{2+} ^[10,13], 由于螯合纤维表面的 N 和 S 原子的质子化, H^{+} 与 Hg^{2+} 竞争吸附活性位点^[14], 随 pH 值增大, H^{+} 竞争作用降低, 吸附容量逐渐增大; $pH > 4.0$ 时, 汞离子的主要形态为 $HgOH^{+}$ 和 $Hg(OH)_2$ ^[10,13], 由于 OH^{-} 与 N、S 原子上自由电子与 Hg^{2+} 竞争作用, 导致吸附容量降低^[15], 因此, 后续研究的吸附 pH 值均采用 4。

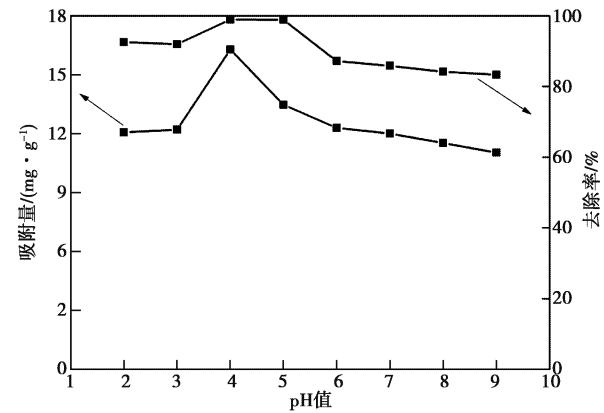


图 4 pH 值对 Hg^{2+} 的吸附容量和去除率的影响
Figure 4 The effect of the pH on the adsorption capacity and removal rate of $\text{Hg}(\text{II})$.

2.3 吸附动力学

图 5 为接触时间对螯合纤维吸附行为的影响。PP-g-AA-DTA 纤维表面含有大量能与 Hg^{2+} 螯合配位的 N、S 等原子,且都分布在纤维表面,因此, Hg^{2+} 的吸附主要由 Hg^{2+} 的扩散控制。在震荡条件下,吸附速度非常快。从图上可以看出,吸附在 3 min 内达到 90%,10 min 内达到平衡,平衡吸附量为 10.06 mg/g,去除率高于 99%。

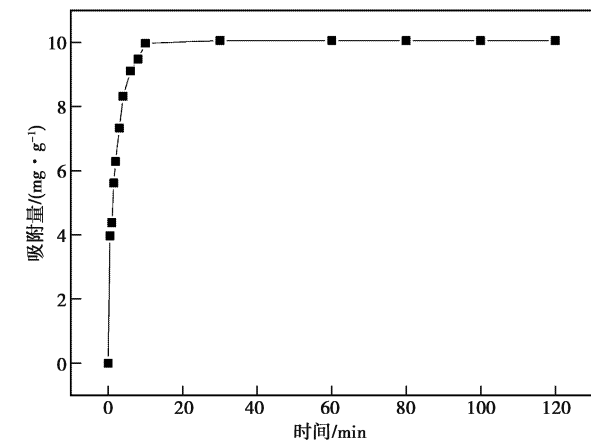


图 5 接触时间对螯合纤维吸附量的影响
Figure 5 The effect of contact time on adsorption capacity of chelate fiber for Hg^{2+} .

采用准一级和准二级动力学吸附模型探究了 PP-g-AA-DTA 纤维吸附汞离子的控制机理,结果如表 1 所示。

准一级动力学模型:
$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \tag{3}$$

准二级动力学模型:
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 k_2} + \frac{t}{Q_e} \tag{4}$$

表 1 准一级动力学和准二级动力学模型拟合结果					
Table 1 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic model fitting results					
动力学模型	$Q_{e, \text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / min^{-1}	$k_2 / [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	$Q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
一级动力学模型	10.06	0.415 91		9.08	0.953 49
二级动力学模型	10.06		0.118 3	10.15	0.999 92

式中, Q_t 和 Q_e 分别是 t 时刻和吸附平衡时的吸附量,mg/g; t 是吸附时间,min; k_1 和 k_2 分别是准一、二级吸附速率常数,g/(mg·min)。

由表 1 可知,准二级动力学模型对吸附过程的拟合相关系数高于准一级动力学模型的拟合结果,且拟合所得的理论吸附量与实测值相近,表明螯合纤维对 Hg^{2+} 的吸附过程可以采用准二级动力学模型进行描述。

2.4 温度的影响

吸附时的温度是影响吸附过程的重要参数之一,通过对吸附过程的热力学研究,可获得吸附过程的焓变、熵变及吉布斯自由能等相关参数,从而深入理解吸附行为。吸附过程中的 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 可由方程(5)~(7)计算得出:

$$K_C = \frac{C_{ad}}{C_e} \tag{5}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \tag{6}$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{7}$$

式中, K_C 是吸附平衡常数, C_{ad} 是平衡时吸附在纤维上的 Hg^{2+} 的浓度,mg/g; C_e 是吸附后溶液中 Hg^{2+} 浓度,mg/L, R 是气体常数(8.314 J/mol·K)。

在温度的倒数 ($1/T$) 与 $\ln K_C$ 的拟合曲线中,通过斜率和截距可得到吸附过程的 ΔH^0 和 ΔS^0 。在 288~318 K 范围内 ($1/T$) 与 $\ln K_C$ 的拟合结果如图 6 所示,拟合所得的相关参数如表 2 所示。从表中可知,在各温度下,吸附过程的 ΔG^0 均为负值,并随温度升高而降低,表明吸附过程是热力学自发行为,且温度升高对吸附过程不利。在各个温度下的 ΔH^0 和 ΔS^0 值均为负数,表明该吸附过程是熵降的放热过程^[16],熵值降低提示吸附过程是将溶液中无规则分布的 Hg^{2+} 离子转化为螯合纤维表面相对有序的过程^[17]。综上所述,螯合纤维对 Hg^{2+} 的吸附是自发的放热吸附,与大多数重金属离子的吸附行为相符^[18]。

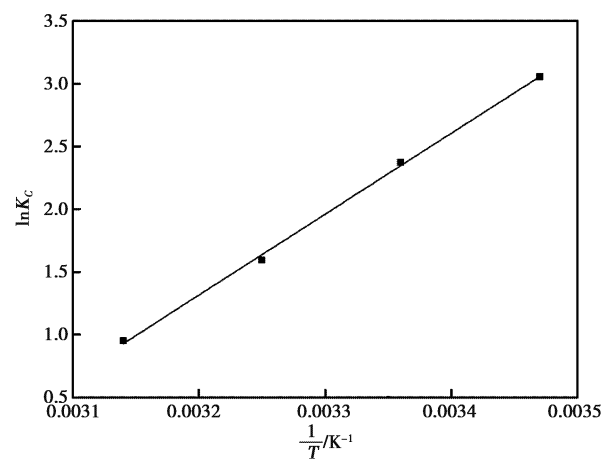


图 6 温度的倒数 (1/T) 与 lnK_C 的拟合曲线
Figure 6 Linear fit plot of 1/T and lnK_C.

表 2 螯合纤维吸附 Hg²⁺ 的热力学拟合参数

Table 2 Thermodynamic fitting parameters of the adsorption of Hg ²⁺ on chelat fiber				
T/K	288	298	308	318
K _C	3.533	2.859	8.420	24.41
−ΔG ⁰ /(kJ·mol ^{−1})	3.022	2.603	5.456	8.447

2.5 吸附等温线

吸附等温线模型是探索吸附机理的重要方法，可描述 Hg²⁺ 在螯合纤维表面的吸附相互作用以及吸附活性位点的结构特征。在众多模型中，Langmuir 和 Freundlich 等温模型应用最为广泛。

Langmuir 等温吸附模型方程：

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$
 (8)

Freundlich 等温吸附模型方程：

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n_F} \lg C_e$$
 (9)

式中，Q_e、Q_m 分别是螯合纤维的平衡吸附量和最大吸附量，mg/g；C_e 是吸附后的平衡浓度，mg/L；K_F 和 n_F 是平衡吸附常数。

研究了 25℃ 时螯合纤维对不同浓度 Hg²⁺ 的等温吸附行为，结果如图 7 所示。从图中可知，随溶液中汞离子浓度升高，螯合纤维对 Hg²⁺ 的吸附量逐渐增加，当汞离子浓度高于 100 mg/L 后，吸附量趋于稳定，这可能是因为螯合纤维表面的活性吸附位点全部被汞离子占据，吸附达到饱和。采用上述两种等温吸附模型对所得数据进行了拟合分析，相关参数如表 3 所示。由表 3 可知，Langmuir 模型拟合的相关系数高于 Freundlich 模型，表明螯合纤维对 Hg²⁺ 的吸附遵循 Langmuir 模型的单分子层吸附

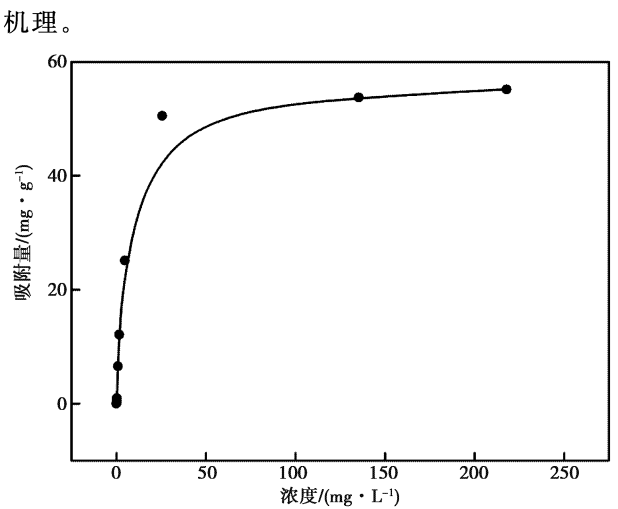


图 7 螯合纤维对 Hg²⁺ 的平衡吸附等温拟合曲线
Figure 7 Adsorption isotherm fitting curve of chelating fiber for Hg²⁺.

表 3 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合结果

Table 3 Langmuir and Freundlich isotherm fitting results					
Langmuir 模型		R ²	Freundlich 模型		
Q _m / (mg·g ^{−1})	K _L / (L·mg ^{−1})		lgK _F	n _F	R ²
66.40	0.1046	0.9995	1.116	19.06	0.9841

2.6 吸附选择性

吸附选择性是吸附材料的重要指标，为了考察螯合纤维对汞离子的选择性吸附行为，选择了水中常见的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子以及常见的重金属离子如 Cr⁶⁺、Cu²⁺ 等，研究了共存离子对 Hg²⁺ 吸附的影响。结果显示，即使共存干扰离子与汞离子相同浓度(10 mg/mL)，螯合纤维对 Hg²⁺ 的吸附量仍高达 9.201 2 mg/g，表明共存干扰离子对 Hg²⁺ 的吸附影响较小，因此，螯合纤维对 Hg²⁺ 的吸附选择性较高。

2.7 吸附机理研究

XPS 常用于分析重金属离子的吸附机理。为了研究螯合纤维吸附 Hg²⁺ 的机理，测定了吸附前后螯合纤维的 XPS 谱图，并对 N1s、S2p 元素进行分峰处理，结果如图 8 所示。

由图 8a 中可以看出，位于 399 eV 和 401.3 eV 处的峰分别对应于 −NH− 和质子化 −NH₂⁺ 的 N1s 谱图^[19]。吸附后(图 8b)，螯合纤维的 N1s 谱图出现了位于 400eV 的新峰，该峰可归因于螯合纤维中 N 原子与汞离子的配位作用(−NH₂⋯Hg 或 >NH⋯Hg)^[20-21]，表明 N 原子与 Hg²⁺ 之间形成了化学配位键，配位使得 N 原子中的自由电子向 Hg²⁺ 偏移，导致 N1s 结合能增大。图 8c 中，S2p 的

结合能为 165.0 eV,对应于螯合纤维表面的 S 原子的质子化,吸附后(图 8d),S2p 的结合能提高到 166 eV,表明 S 原子中的自由电子向 Hg^{2+} 转移,形

成新的配位键,导致结合能增大^[22]。上述结构表明螯合纤维与 Hg^{2+} 的吸附过程中,配位络合作用是主要作用机理。

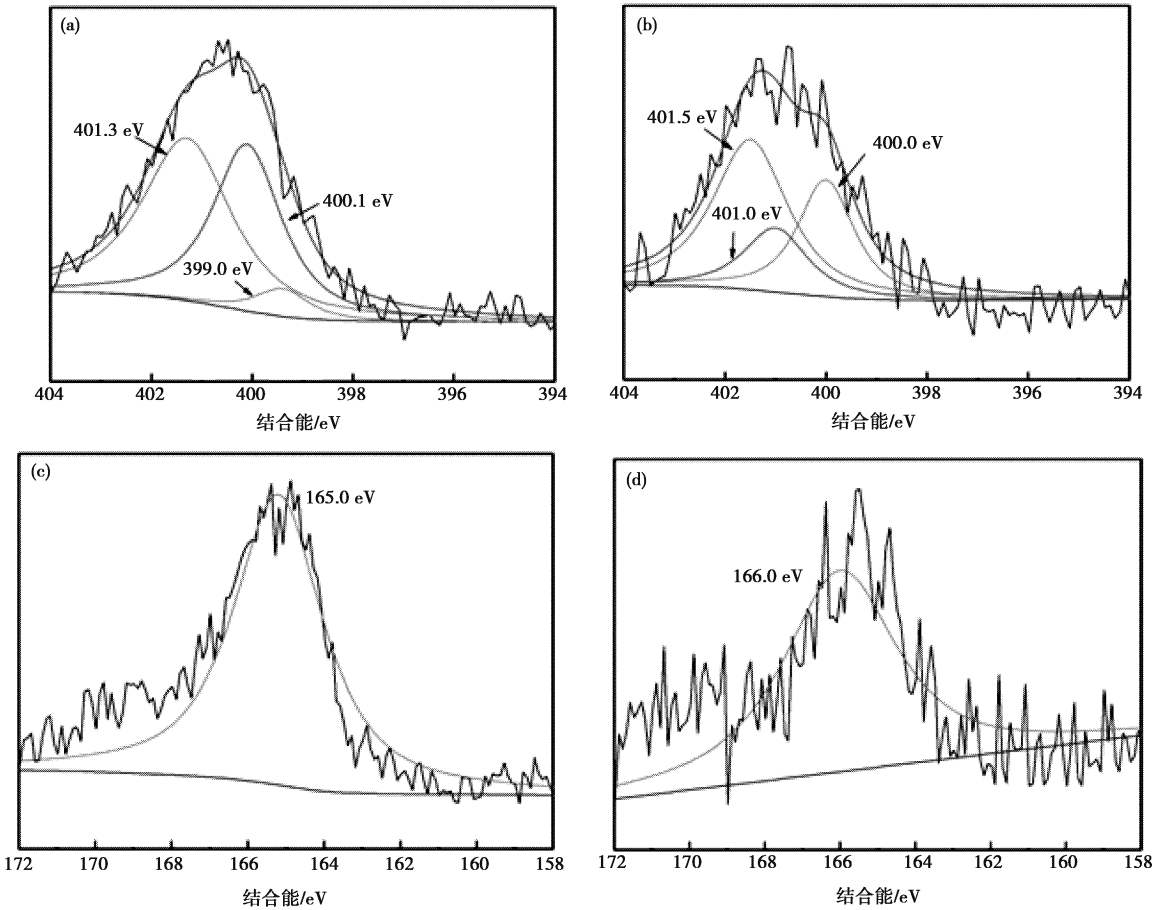


图 8 螯合纤维的 N1s 和 S2p 的 XPS 谱图:(a)吸附前和(b)吸附后 N1s 谱图;(c)吸附前和(d)吸附后的 S2p 谱图
Figure 8 XPS spectra of N1s and S2p of chelat fibers: N1s spectra of (a) before and (b) after adsorption of Hg^{2+} ; S2p spectra of (c) before and (d) after adsorption of Hg^{2+} .

3 结论

螯合纤维 PP-g-AA-DTA 对 Hg^{2+} 表现出优良的吸附性能,准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型可以较好地描述吸附过程,吸附过程是自发的放热反应,其中 N 和 S 原子与汞离子之间的螯合配位作用是吸附的主要作用机理。螯合纤维的饱和吸附容量为 66.40 mg/g,并表现出较高的吸附选择性。该螯合纤维有望应用于溶液中重金属离子的吸附去除。

参考文献

[1]DARBHA G K, SINGH AK,RAI US, et al. Selective detection of mercury (II) ion using nonlinear optical properties of gold nanoparticles [J]. Journal of the American Chemical Society,2008, 130(25): 8038-8043.

[2]姚晶,任蓉,樊婷,等. 原子荧光光谱法同测粮食中砷汞总量的条件选择及干扰控制[J]. 中国无机分析化学,2019, 9(4):1-7.
YAO Jing, REN Rong, FAN Ting, et al. Selection of working conditions and interference control for simultaneous trace analysis the content of As and Hg in grain by AFS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(4):1-7.
[3]OZER A, PIRINCCI HB. The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran [J]. Journal of Hazardous Materials,2006, 137(2): 849-855.
[4]王昊. 直接测汞仪-土壤标准物质绘制工作曲线法测定土壤中汞[J]. 中国无机分析化学,2019,9(3):10-12.
WANG Hao. Determination of mercury in soils by direct mercury determination method-drawing working curve of soil standard material[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(3):10-12.

- [5] RAPTIS, POURNARA A, SARMA D, et al. Selective capture of hexavalent chromium from an anion-exchange column of metal organic resin-alginic acid composite[J]. Chemical Science, 2016, 7(3): 2427-2436.
- [6] FU L, WANG S, LING, et al. Post-functionalization of UiO-66-NH₂ by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole for the high efficient removal of Hg(II) in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 368: 42-51.
- [7] GUIBAL E, SWEENEY N V, ZIKAN M C, et al. Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2001, 28(5): 401-408.
- [8] YU J G, YUE B Y, WU X W, et al. Removal of mercury by adsorption: a review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(6): 5056-5076.
- [9] GAO J, SUN S P, ZHU W P, et al. Chelating polymer modified P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for high efficient heavy metal removal[J]. Water Research, 2014, 63: 252-261.
- [10] 王会才, 姚晓霞, 马振华, 等. N-苯基硫脲改性螯合纤维对水溶液中 Hg(II) 的吸附性能[J]. 功能材料, 2016, 47(7): 7092-7097.
- WANG Huicai, YAO Xiaoxia, MA Zhenhua, et al. Research of the adsorption properties for Hg(II) from aqueous solution using N-phenylthiourea functionalized chelating fiber [J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(7): 7092-7097.
- [11] MZ L, RL Z, QW H. Adsorption of Hg²⁺ ions onto thiourea-modified Fe₃O₄/chitosan microspheres [J]. Polym. Mater. Sci. Eng., 2010, 26(4): 78-81.
- [12] YOSHITAK E H, YOKOI T, TATSUM I T. Adsorption of chromate and arsenate by amino-functionalized MCM-41 and SBA-1 [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(11): 4603-4610.
- [13] PUANNGA M M, UNOB F. Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1-3): 578-587.
- [14] LONG H, WU P, YAN G L, et al. Efficient removal of cesium from aqueous solution with vermiculite of enhanced adsorption property through surface modification by ethylamine[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 428: 295-301.
- [15] SARIA, TUZEN M. Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 170: 155-163.
- [16] ZHANG Y, CHEN Y, WANG G C, et al. Immobilization of 5-aminopyridine-2-tetrazole on cross-linked polystyrene for the preparation of a new adsorbent to remove heavy metal ions from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 276: 129-137.
- [17] MONIER M, KENAW Y I, HASHEM M. Synthesis and characterization of selective thiourea modified Hg(II) ion-imprinted cellulosic cotton fibers[J]. Carbohydrate polymers, 2014, 106: 49-59.
- [18] WANG J, XU L, CHENG C, et al. Preparation of new chelating fiber with waste PET as adsorbent for fast removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from water: Kinetic and equilibrium adsorption studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 193: 31-38.
- [19] DAMBIE S L, GUIMON C, YIACOUM I S, et al. Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 177(2-3): 203-214.
- [20] LINBAIR B. A novel amine-shielded surface cross-linking of chitosan hydrogel beads for enhanced metal adsorption performance [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44 (17): 6692-6700.
- [21] LIU C, BAI R, HONG L. Diethylenetriamine-grafted poly (glycidyl methacrylate) adsorbent for effective copper ion adsorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 303(1): 99-108.
- [22] TRAN L, WU P X, ZHU Y J, et al. Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by mercaptoethylamine/mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 445: 348-356.