

壳聚糖复合树脂对亚硝酸盐氮的吸附性能

张爱丽, 刘玥, 周集体, 金若非*

(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要:采用反相乳液交联法制备了活性炭负载壳聚糖的新型复合树脂, 研究了该树脂对亚硝酸盐氮(NO_2^- -N)的吸附性能. 结果表明, 复合树脂表面具有发达的微孔, 与壳聚糖树脂相比, 活性炭的加入使复合树脂的堆积密度、骨架密度和孔度参数值略有降低. 壳聚糖复合树脂的吸附量远大于活性炭与壳聚糖树脂简单机械组合的吸附量. 当温度低于 40°C 时, 吸附类型是以静电引力为主要作用力的物理吸附, 树脂对 NO_2^- -N 的吸附选择性会受共存阴离子浓度及其所带负电荷数的影响, 吸附平衡时间约为 60 min, 平衡吸附量计算值为 0.479 mg/g , 吸附速率较快, 吸附量较小; 当温度高于 40°C 时, 吸附类型为化学吸附, 吸附热力学特性为吸热、自发、熵增, 吸附平衡时间约为 90 min, 平衡吸附量计算值为 0.700 mg/g , 吸附速率下降, 但吸附量增大. 化学吸附和物理吸附的等温方程符合 Freundlich 模型, 二者的吸附速率方程都更符合二级吸附速率模型.

关键词:壳聚糖; 复合树脂; NO_2^- -N; 吸附动力学; 吸附热力学; 化学吸附

中图分类号:X52 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2009)02-0463-06

Adsorption Property of Chitosan Composite Resin for Nitrite-Nitrogen

ZHANG Ai-li, LIU Yue, ZHOU Ji-ti, JIN Ruo-fei

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A novel composite resin of chitosan supported by activated carbon was prepared using the emulsification cross-linking technique. The adsorption properties of the resin for NO_2^- -N were studied. It is found that there are many developed micropores on the surface of the resin. Due to the addition of activated carbon, the bulk density, skeleton density and void ratio of composite resin are lower than those of the chitosan resin. The adsorption capacity of chitosan composite resin is much greater than the simple compounding made up of activated carbon and chitosan resin. When the temperature is lower than 40°C , the adsorption is a physisorption process primarily caused by electrostatic attraction. The adsorption selectivity of composite resin for NO_2^- -N is affected by the concentration and negative charge number of co-existing anions. The adsorption reaches equilibrium in 60 min with a calculated equilibrium capacity of 0.479 mg/g . The adsorption velocity is high while the adsorption capacity is low. When the temperature is higher than 40°C , the adsorption is a chemisorption process which is endothermic, spontaneous and entropy increasing. The adsorption reached equilibrium in 90 min with a calculated equilibrium capacity of 0.700 mg/g . The adsorption velocity drops while the adsorption capacity increases. The chemisorption and physisorption isotherm equations are conformed to the Freundlich model, and the adsorption process accords with second-order kinetic rate mode.

Key words: chitosan; composite resin; nitrite-nitrogen; adsorption kinetics; adsorption thermodynamics; chemisorption

硝酸盐和亚硝酸盐是广泛存在于水环境中的重要污染物. 亚硝酸盐是氮循环的中间产物, 可氧化成硝酸盐, 可还原成氨. 亚硝酸盐被摄入人体后形成亚硝胺, 不仅会产生强烈的“三致”作用^[1], 还能降低血液输氧能力, 导致高铁血红蛋白症^[2]. 我国分别在 2000 年、2003 年和 2006 年出台了不同类型饮用水中亚硝酸盐的标准限值, 最低限值 0.002 mg/L ^[3-5], 1993 年颁布的地下水水质标准中一类标准对亚硝酸盐的限值为 0.001 mg/L ^[6]. 国外早在 20 世纪 70 年代就对饮用水中的亚硝酸盐氮有明确的限值^[7]. 因此控制饮用水中亚硝酸盐已成为水处理的关键问题之一. 地表水和地下水中的亚硝酸盐主要来源于氮肥的大量使用和生活污水及工业废水的污染. 与饮水密切相关的亚硝酸盐主要来源于供水管

网、小区分质供水等设施的二次污染, 饮水机冷热水反复混合、重复加热的二次污染等. 目前文献中报道的脱除水中亚硝酸盐和硝酸盐的方法有吸附法^[8]、离子交换法^[9]、生物法^[10]、膜分离法^[11]和化学还原法^[12]等, 但吸附法对脱除水中痕量离子较经济^[9].

颗粒活性炭是广泛用于水处理的吸附剂, 对有机物显示出很强的吸附能力, 但对无机含氧阴离子的吸附效率较低.

壳聚糖是自然界中贮量仅次于纤维素的可再生天然碱性多糖, 其分子中的氨基、羟基能与重金属离

收稿日期: 2008-03-27; 修订日期: 2008-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(50808029)

作者简介: 张爱丽(1958~), 女, 副教授, 主要研究方向为环境工程水处理技术, E-mail: zal58@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jroufei@dlut.edu.cn

子形成稳定的螯合物,也能通过络合、离子交换等作用对染料、蛋白质、氨基酸、核酸、酚、卤素等进行吸附,能够起到阻断亚硝胺合成或清除亚硝酸根作用^[13],并具有抗菌性.但壳聚糖颗粒用于水处理时存在机械强度差、粒子内扩散传质速率低^[14]、抗酸性差等问题.本研究采用反相乳液交联法^[15]制备了一种新型活性炭负载壳聚糖复合树脂,其具有较高的机械强度、较快的传质速率和良好的抗菌性.旨在开发一种新的水处理剂,处理含有多种成分的复杂水样,关于壳聚糖和活性炭去除水中微量亚硝酸盐的报道较少,因此考察了活性炭负载壳聚糖复合树脂吸附水中微量亚硝酸盐的性能,为壳聚糖复合树脂的进一步研究与应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

壳聚糖,自制^[16],脱乙酰度 88%,相对分子质量 8.7×10^5 ;活性炭粉末、盐酸、氢氧化钠、冰醋酸、乙酸乙酯、甲醛、环氧氯丙烷、液体石蜡、亚硝酸钠、硝酸钠、无水硫酸钠、磷酸二氢钾均为分析纯.

恒温磁力搅拌机(JB-2,上海雷磁新泾仪器有限公司)、电热恒温水浴锅(HH·S 246,江苏省医疗器械)、紫外可见分光光度计(V-560,日本 JASCO 公司)、扫描电子显微镜(FEI Quanta 200,荷兰 FEI 公司)、精密 pH 计(PHS-3C,上海安亭雷磁仪器厂)、水浴振荡器(HZS-HA,哈尔滨市东联电子技术开发有限公司).

1.2 壳聚糖复合树脂的制备

活性炭预处理:用 2 mol/L 盐酸 30℃ 下处理活性炭粉末 2 h,然后洗涤、烘干.再重复上述操作 1 次所得粉末的粒径小于 0.088 mm.

反相乳液交联法制备复合树脂:将预处理活性炭加入到质量浓度 3% 的壳聚糖醋酸溶液中,壳聚糖活性炭质量比为 2:1,再加入制孔剂乙酸乙酯,混合均匀.然后将此混合物逐滴加入悬浮液——液体石蜡中,在磁力搅拌下均匀分散成小颗粒后加入甲醛,60℃ 下预交联 1 h.用 5% NaOH 调节体系 pH 值约为 10,再加入环氧氯丙烷,75℃ 下准交联 2 h,然后过滤、干燥.用石油醚抽提 9 h 后再用 1 mol/L 盐酸处理 9 h,释放吸附位点,最后洗涤干燥得到壳聚糖复合树脂.

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附平衡实验

配置 0.1 ~ 2.0 mg/L 浓度的 NO_2^- -N 溶液(pH 为

5.8 ~ 6.4),将上述溶液 50 mL 和 0.15 g 吸附剂加入 100 mL 锥形瓶中,恒温下水浴振荡 3 h.同时以不加吸附剂的空白溶液做对照.测定上清液 NO_2^- -N 浓度,计算吸附量.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附量(mg/g); c_0 为空白溶液(不加吸附剂)与样品溶液平行操作后的 NO_2^- -N 浓度(mg/L); c_e 为样品溶液(加入吸附剂)中吸附平衡后 NO_2^- -N 浓度(mg/L); V 为吸附溶液的体积(L); m 为加入的吸附剂的质量(g).

1.3.2 共存离子影响实验

选择 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- -P 作为与 NO_2^- -N 共存的离子,保持 NO_2^- -N 浓度不变,改变共存离子浓度,配制不同浓度比的二元吸附质溶液,分别加入复合树脂,组成二元溶质吸附体系(表 1),30℃ 下进行吸附平衡实验,考察共存离子影响.

表 1 二元溶质吸附体系

二元吸附质溶液	NO_3^- -N/ NO_2^- -N	SO_4^{2-} / NO_2^- -N	H_2PO_4^- -P/ NO_2^- -N
共存离子浓度 (c_M)/mmol·L ⁻¹	0.295 ~ 1.178	0.69 ~ 2.759	0.301 ~ 1.206
NO_2^- -N 浓度 (c_N)/mmol·L ⁻¹	0.733	1.329	0.684
溶液体积(V) 树脂质量(m)/mL·g ⁻¹	50/0.15	100/0.3	50/0.15

1.4 分析方法

壳聚糖复合树脂的表征:使用扫描电子显微镜来观察其表面形态.树脂的堆积密度、骨架密度和孔度参照文献[17]测定,含水量参照文献[18]的方法测定.

NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- -P 的测定方法依次采用 N -(1-萘基)-乙二胺光度法、紫外分光光度法、铬酸钡光度法、钼锑抗分光光度法^[19].其中 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 以氮计, SO_4^{2-} 以硫酸根计, H_2PO_4^- -P 以磷计.

2 结果与分析

2.1 壳聚糖复合树脂的形貌和树脂参数

壳聚糖复合树脂的典型 SEM 照片如图 1 所示.可以看出,该树脂表面呈现不均匀性,并具有许多发达的微孔.

壳聚糖复合树脂与壳聚糖树脂的堆积密度、骨架密度、孔度和含水量的对比见表 2.表中壳聚糖树

脂 1^[20]和 2^[21]的制备方法与本实验复合树脂的制备方法相同,只是不添加载体活性炭,壳聚糖树脂 1 中也没有添加制孔剂.壳聚糖复合树脂的各参数值是 11 个样品的平均值.堆砌密度是指单位体积(包括树脂的骨架体积、孔洞体积以及球与球之间的间隙体积)的树脂所具有的重量,而骨架密度是指树脂骨架本身的密度;孔度是指树脂内部孔隙的总容积占树脂本身真实容积的百分数;含水量主要由树脂的骨架结构决定,如树脂交联度越低、极性功能基团数目越多则含水量越高.对比 3 种树脂可见,壳聚糖复合树脂的堆积密度、骨架密度、孔度参数值均有降低,可能是由于复合树脂内部活性炭的存在所至.

2.2 复合树脂中各组成部分吸附作用

将预处理后的活性炭粉末、单纯的壳聚糖树脂(制备方法与复合树脂相同只是不添加载体活性炭)和壳聚糖复合树脂分别加入到 2.0 mg/L 的 NO₂⁻-N 溶液中,在 30℃ 和 90℃ 下进行吸附平衡实验,平衡吸附量如表 3 所示.经过分析壳聚糖复合树脂中壳聚糖树脂和活性炭粉末质量分数分别为 65% 和 35%,以此数据为依据计算了壳聚糖复合树脂中预

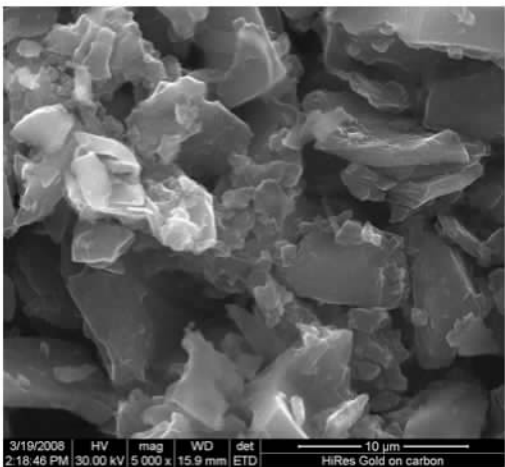


图 1 壳聚糖复合树脂的典型 SEM 照片

Fig.1 Representative SEM image of chitosan composite resin

想的壳聚糖和活性炭机械组合的吸附量.由表 3 可见,实际复合树脂的吸附量大于预想的机械组合的吸附量.因此可以推测该树脂对亚硝酸盐氮的吸附除了壳聚糖树脂和活性炭本身的吸附作用外,还有壳聚糖和活性炭结合后表面或产生新物质的吸附作用.

表 2 壳聚糖复合树脂与壳聚糖树脂性能参数对比

树脂	树脂参数			
	堆砌密度/g·mL ⁻¹	骨架密度/g·mL ⁻¹	孔度/%	含水量/%
壳聚糖复合树脂	0.512 ± 0.031	0.778 ± 0.00	58.5 ± 5.07	64.34 ± 4.82
壳聚糖树脂 1	0.84 ~ 0.94	1.21 ~ 1.38	72 ~ 80	65 ~ 76
壳聚糖树脂 2	0.6 ~ 0.7	1.4	70 ~ 80	60 ~ 70

表 3 实际复合与机械组合吸附量的对比

Table 3 Comparison of adsorption capacity between real composite and machinery compound				
温度/℃	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$			
	预处理活性炭	壳聚糖树脂	壳聚糖复合树脂实际复合	壳聚糖复合树脂机械组合
30	0.059 7	0.474	0.457	0.329
90	0.071 5	0.636	0.624	0.438

2.3 共存离子对 NO₂⁻-N 吸附量的影响

共存离子及其浓度对 NO₂⁻-N 吸附量的影响如图 2 所示.30℃ 时,随着共存离子浓度的增加,即 c_M/c_N 比值增大,复合树脂对 NO₂⁻-N 的吸附量减小,在 NO₃⁻-N / NO₂⁻-N 和 H₂PO₄⁻-P / NO₂⁻-N 二元吸附质溶液中 $q_{\text{NO}_2^--\text{N}}$ 缓慢减小,而 SO₄²⁻ / NO₂⁻-N 二元吸附质溶液中 $q_{\text{NO}_2^--\text{N}}$ 快速减小,说明在二元吸附质溶液中,共存离子的浓度越大、所带的负电荷越多对

NO₂⁻-N 的吸附的影响就越大.

2.4 pH 值对 NO₂⁻-N 吸附的影响

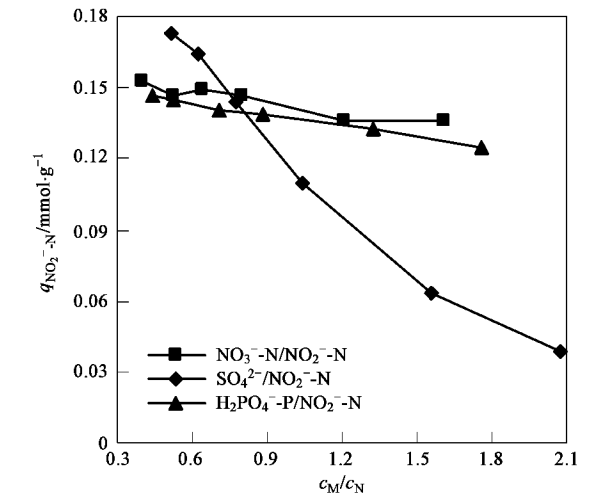


图 2 共存离子对 NO₂⁻-N 吸附量的影响

Fig.2 Effect of co-existing anions on NO₂⁻-N adsorption

对 0.1 mg/L 和 2.0 mg/L 的 NO_2^- -N 溶液, 调节 pH 值 2.5 ~ 11.5, 在 30℃ 和 90℃ 2 个温度下的吸附平衡实验结果如图 3 所示. 由图 3 可见, 30℃ 时, 2 个初始浓度下的吸附量在 pH 值小于 7 时基本稳定, 在 pH 值 7 ~ 10 之间逐渐降低, pH 值大于 10 以后吸附量迅速下降. 说明由于壳聚糖独特的氨基碱性基团的存在, 在水溶液中当其被质子化后对负电性离子有较强的静电作用, 但这种作用在很大程度上受到溶液酸碱性的影响, 在碱性溶液中, 氨基基团产生了去质子化作用^[22], 导致树脂与 NO_2^- -N 的静电作用减弱, 吸附量下降. 90℃ 时 2 个初始浓度下的吸附平衡曲线也有相似的特征, 但 pH 值对此时吸附量的影响并不明显, 这说明在高温下起主要作用的吸附力不是静电力.

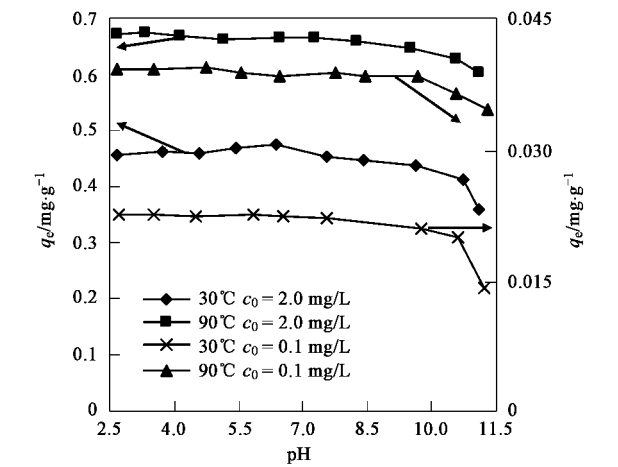


图 3 pH 对 NO_2^- -N 吸附量的影响
Fig.3 Effect of pH on NO_2^- -N adsorption

2.5 吸附平衡及热力学方程

改变 NO_2^- -N 溶液浓度从 0.2 mg/L 到 2.0 mg/L, 分别在 30、40、50、70 和 90℃ 下进行了 5 组吸附平衡实验. 绘制了不同温度下的吸附等温线, 见图 4. 通过 Freundlich 等温吸附方程对其进行了拟合, 见表 4. Freundlich 方程为:

$$\lg q_e = (1/n) \lg c_e + \lg K_f \tag{2}$$

式中, K_f 、 n 为 Freundlich 方程常数.

K_f 与吸附剂的种类, 特性及温度有关, 反映了吸附能力的相对大小, 对于同一种树脂, K_f 越大则吸附能力就越大^[23]. n 是与温度有关的常数, 反映了吸附驱动力的大小及吸附位点能量分配的大小^[24]. 由表 4 可以看出, 在 5 个温度下的等温吸附方程的线性相关度 (R^2) 很好. 系数 K_f 值在 40℃ 时最

小, n 值也有相同的趋势, 因此 40℃ 附近有可能是 2 种吸附类型的温度转折点.

吸附热力学函数包括焓变 ΔH 、吉布斯自由能 ΔG 、熵变 ΔS , 分别采用下列 (3)、(4)、(5) 式计算.

$$\ln c_e = - \ln(b) + \Delta H/RT \tag{3}$$

$$\Delta G = - nRT \tag{4}$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \tag{5}$$

式 (3) 为 Clausius-Clapeyron 方程, 式中, R 为气体常数 [8.314 J/(mol·K)], T 为绝对温度 (K), b 为方程常数. 式 (4) 中, n 为 Freundlich 方程中的常数. 式 (5) 为 Gibbs-Helmholtz 方程^[25].

根据图 4 给出一定温度下的平衡吸附量 q_e , 再根据表 4 中拟合的 Freundlich 方程求得该温度下的 c_e , 由式 (3) 绘制 $\ln c_e$ 与 $1/T$ 的关系曲线, 由得到的直线斜率计算 ΔH ^[26].

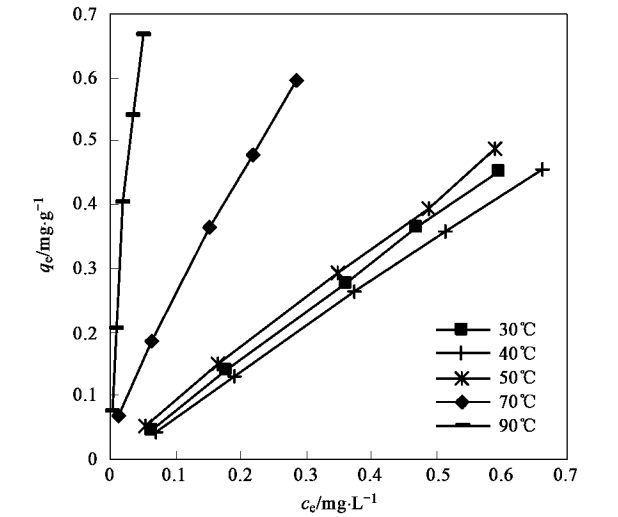


图 4 壳聚糖复合树脂对 NO_2^- -N 的吸附等温线
Fig.4 Adsorption isotherms of chitosan composite resin for NO_2^- -N

50 ~ 90℃ 范围内计算的吸附热力学函数见表 5. 可见, ΔH 值在 50 ~ 65 kJ/mol 之间, 属于化学吸附热范围^[27]. ΔH 值随吸附量的增加略有降低, 这是由于复合树脂表面的不均匀性引起的, 在吸附量较小时吸附热的产生主要取决于复合树脂和 NO_2^- -N 之间的作用, 树脂表面的不均匀性使 NO_2^- -N 优先占据了能量有利位点, 随着吸附量的增加, 复合树脂表面覆盖程度增大, 则树脂与 NO_2^- -N 之间的作用逐渐被吸附在树脂上的 NO_2^- -N 和溶液中的 NO_2^- -N 作用所取代, 所以吸附热逐渐下降^[28]. ΔG 是吸附驱动力的表现, 其绝对值越大则驱动力越大, 由表 5 数据可以看出, 随着温度的升高, 吸附驱动力呈上升趋势. $\Delta S > 0$ 说明吸附在树脂上的 NO_2^- -N 分子数小于脱附

下来的水分子数,导致混乱度增大即熵增大^[24], ΔS 随温度的升高而逐渐降低,这也与吸附剂表面以及孔径的不均匀性有关^[29].总的来说,当温度高于40℃时,壳聚糖复合树脂对 NO_2^- -N的吸附是一个吸热($\Delta H > 0$)、自发($\Delta G < 0$)、熵增($\Delta S > 0$)的化学吸附过程.

表 4 Freundlich 等温方程拟合结果

Table 4 Regression equations for Freundlich isotherms				
温度/℃	拟合 Freundlich 方程	K_f	n	R^2
30	$\lg q_e = 1.025 5 \lg c_e - 0.103 7$	0.787 6	0.975 1	0.999 4
40	$\lg q_e = 1.033 5 \lg c_e - 0.143 2$	0.719 1	0.947 5	0.997 9
50	$\lg q_e = 0.935 9 \lg c_e - 0.102 3$	0.790 1	1.068 5	0.999 5
70	$\lg q_e = 0.716 7 \lg c_e + 0.150 8$	1.415 1	1.395 3	0.997 6
90	$\lg q_e = 0.713 \lg c_e + 0.783 5$	6.074 4	1.402 5	0.995 1

表 5 吸附热力学函数

Table 5 Adsorption thermodynamic functions							
q_e /mg•g ⁻¹	ΔH /kJ•mol ⁻¹	ΔG /kJ•mol ⁻¹			ΔS /J•(mol•K) ⁻¹		
		50℃	70℃	90℃	50℃	70℃	90℃
0.2	60.03	- 2.87	- 3.98	- 4.23	194.65	186.54	176.95
0.3	57.26				186.07	178.46	169.32
0.4	55.34				180.13	172.61	164.04

2.6 吸附动力学方程

NO_2^- -N 浓度为 2.0 mg/L,进行 30℃和 90℃下的吸附动力学实验,吸附量随时间的变化如图 5 所示.可见,在 30℃下树脂对 NO_2^- -N的吸附在 60 min 内迅速达到平衡,在 90℃下约 90 min 达到吸附平衡.按一级和二级吸附速率模型建立了吸附速率方程,见表 6.吸附速率模型公式如下.

一级吸附速率方程:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{K_1}{2.303} t \tag{6}$$

表 6 不同温度下的吸附动力学方程

Table 6 Adsorption kinetics equations under different temperature						
温度/℃	一级速率方程	R^2	K_1	二级速率方程	R^2	K_2
30	$\lg(q_e - q_t) = -0.015 t - 0.434 2$	0.993 8	1.000	$t/q_t = 2.087 1 t + 31.909$	0.999 3	0.136 5
90	$\lg(q_e - q_t) = -0.015 1 t - 0.312 4$	0.964 1	0.719	$t/q_t = 1.428 t + 17.418$	0.998 7	0.117

3 结论

(1)采用反相乳液交联法,通过一次预交联、再次准交联最后释放吸附位点的方法制备活性炭负载壳聚糖复合树脂.扫描电镜发现复合树脂表面具有不均匀性,并有许多发达的微孔.与壳聚糖树脂相比,由于载体活性炭的加入,复合树脂的堆积密度、

二级吸附速率方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \tag{7}$$

式中, q_e 是吸附平衡量, q_t 是任一时间 t 的吸附量, K_1 、 K_2 分别为一级、二级吸附速率系数, K_1 、 K_2 值越大说明吸附速率越快.

由表 6 中方程的线性相关度 R^2 可以看出,2 个温度下的吸附速率曲线都更符合二级吸附速率方程,90℃下的 K_2 比 30℃下的 K_2 小,说明化学吸附速率较低.30℃和 90℃下由二级吸附速率方程计算出来的平衡吸附量 q_e 分别为 0.479 mg/g和 0.700 mg/g.温度升高后,吸附速率降低、平衡吸附量变大,这是高温下发生化学吸附的结果.

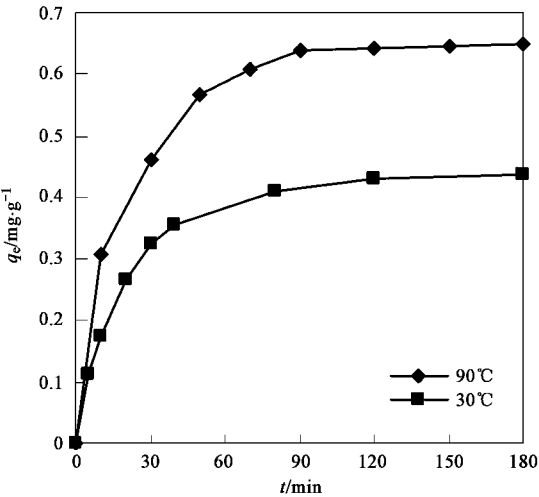


图 5 不同温度下树脂对 NO_2^- -N的吸附速率曲线
Fig.5 Adsorption velocity curves of the resin for NO_2^- -N under different temperature

骨架密度和孔度参数值略有降低.

(2)壳聚糖复合树脂对 NO_2^- -N的吸附除了壳聚糖树脂和活性炭本身的吸附作用外,还有壳聚糖和活性炭结合后表面或产生新物质的作用.复合树脂对 NO_2^- -N的吸附受共存离子的影响,离子浓度越大,所带负电荷越多,则该树脂对 NO_2^- -N的吸附所受影响就越大.30℃时复合树脂对 NO_2^- -N的吸附作

用力主要为静电引力,受 pH 值影响较大,而 90℃ 下起主要作用的吸附力不是静电力,吸附作用受 pH 值影响不大.

(3)在 30 ~ 90℃ 范围内,吸附等温方程符合 Freundlich 模型.当温度低于 40℃ 时吸附类型主要为物理吸附,大于 40℃ 时主要为化学吸附,此时的吸附是一个吸热、自发、熵增的热力学过程.

(4)30℃ 和 90℃ 下的吸附速率方程更符合二级吸附速率模型,与 30℃ 下的物理吸附相比,90℃ 下的化学吸附速率减小,平衡吸附量变大.

参考文献:

- [1] Choi S Y, Chung M J, Lee S J, *et al.* N-nitrosamine inhibition by strawberry, garlic, kale, and the effects of nitrite-scavenging and N-nitrosamine formation by functional compounds in strawberry and garlic[J]. *Food Control*, 2007, **18** (5):485-491.
- [2] Yang H W, Cheng H F. Controlling nitrite level in drinking water by chlorination and chloramination[J]. *Sep Purif Technol*, 2007, **56** (3): 392-396.
- [3] 汪光焘,肖绍雍,宋仁元,等.城市供水行业 2000 年技术进步发展规划[M].北京:中国建筑工业出版社,1993.14.
- [4] GB 17324-2003,瓶(桶)装饮用纯净水卫生标准[S].
- [5] GB 5749-2006,生活饮用水卫生标准[S].
- [6] GB/T 14848-93,地下水质量标准[S].
- [7] 夏青,张旭辉.水质标准手册[M].北京:中国环境科学出版社,1990.247-249.
- [8] Neşe Ö, Ennil K T. A kinetic study of nitrite adsorption onto sepiolite and powdered activated carbon[J]. *Desalination*, 2008, **223** (1): 174-179.
- [9] Afkhami A, Madrakian T, Karimi Z. The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions[J]. *J Hazard Mater*, 2007, **144**(1): 427-431.
- [10] Schipper L A, Vojvodić -Vuković M. Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamics in a denitrification wall[J]. *Water Res*, 2001, **35**(14):3473-3477.
- [11] Zhu X S, Choo K H, Park J M. Nitrate removal from contaminated water using polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration[J]. *Desalination*, 2006, **193**(1): 350-360.
- [12] Hu H Y, Goto N, Fujie K. Effect of pH on the reduction of nitrite in water by metallic iron[J]. *Water Res*, 2001, **35**(11):2789-2793.
- [13] 孙艳辉,董英.壳聚糖对亚硝酸盐清除作用的研究[J]. *食品科学*, 2005, **26**(12):71-73.
- [14] Cheung W H, Szeto Y S, McKay G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan[J]. *Bioresour Technol*, 2007, **98**(15): 2897-2904.
- [15] Rokhade A P, Shelke N B, Patil S A, *et al.* Novel interpenetrating polymer network microspheres of chitosan and methylcellulose for controlled release of theophylline[J]. *Carbohydr Polym*, 2007, **69** (4): 678-687.
- [16] 张爱丽,柳玉肖,周集体.常压和加压浸渍法制备壳聚糖性能对比[J]. *化工进展*, 2007, **26**(4):546-549.
- [17] 王永健,孙彦.适于蛋白质吸附的交联壳聚糖树脂的制备[J]. *天津大学学报*, 2001, **34**(6):819-822.
- [18] 余艺华,孙彦,何炳林.交联壳聚糖树脂的制备工艺及性能表征[J]. *天津大学学报*, 2000, **33**(1):113-117.
- [19] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.164-274.
- [20] 袁彦超,陈炳稔,王瑞香.甲醛、环氧氯丙烷交联壳聚糖树脂的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, **20**(1):53-58.
- [21] 柳玉肖.壳聚糖的制备及其用于吸附 NO₃⁻ 的改性研究[D].大连:大连理工大学,2006.44-49.
- [22] Yan W L, Bai R B. Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads[J]. *Water Res*, 2005, **39**(4):688-698.
- [23] Hameed B H. Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay[J]. *Colloids Surf A*, 2007, **307**(3):45-52.
- [24] Xie X F, Gao L, Sun J. Thermodynamic study on aniline adsorption on chemical modified multi-walled carbon nanotubes[J]. *Colloids Surf A*, 2007, **308**(3):54-59.
- [25] 朱思佳,吕秀阳,何世伟,等.大孔树脂对甘油的静态吸附及其热力学研究[J]. *化工时刊*, 2006, **20**(11):5-8.
- [26] 唐树和,王京平.超高交联吸附树脂吸附对硝基苯乙酮的热力学研究[J]. *离子交换与吸附*, 2004, **20**(5):452-457.
- [27] 任广军,宋恩军,张春丽,等.二氧化钛柱撑膨润土对染料甲基橙的吸附行为[J]. *现代化工*, 2005, **25**(1):142-144.
- [28] 李明愉,曾庆轩,冯长根,等.离子交换纤维吸附儿茶素的热力学[J]. *化工学报*, 2005, **56**(7):1164-1168.
- [29] 张根成,费正皓.超高交联树脂对苯胺的吸附机理研究[J]. *离子交换与吸附*, 2002, **18**(6):536-542.