

壳聚糖-*g*-聚丙烯酸/海泡石复合物对 Pb^{2+} 的去除性能研究

郑易安¹, 谢云涛^{1,2}, 王爱勤^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 制备了一种壳聚糖接枝聚丙烯酸/海泡石复合吸附剂, 考察了吸附剂对 Pb^{2+} 吸附的 pH 依赖性、吸附等温线、吸附动力学以及吸附剂的重复使用性能。结果表明, 聚丙烯酸成功接枝到壳聚糖骨架上, 形成有机-无机复合吸附剂。吸附剂表面呈现粗糙多孔、凹凸不平的形貌, 有利于吸附体系更快达到吸附平衡。在 $\text{pH} = 6.00$ 、吸附时间 30 min、 Pb^{2+} 溶液初始浓度 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和吸附剂用量 0.10 g 的条件下, 复合吸附剂对 Pb^{2+} 的平衡吸附量达到 $638.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为海泡石的 3 倍。重复吸附-脱附 5 次, 复合吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量下降到 $489.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 仍可达初始吸附量的 76.6%, 而海泡石使用 3 次之后即对 Pb^{2+} 丧失吸附性能。与海泡石相比, 复合吸附剂具有更高的吸附容量、更快的吸附速率和更好的重复使用性能。

关键词: 复合吸附剂; 海泡石; 壳聚糖; 铅; 吸附

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2575-05

Adsorption of Pb^{2+} onto Chitosan-Grafted-Poly (Acrylic Acid)/Sepiolite Composite

ZHENG Yi-an¹, XIE Yun-tao^{1,2}, WANG Ai-qin¹

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A composite adsorbent chitosan-grafted-poly(acrylic acid)/sepiolite was prepared, and its pH-dependence for removing Pb^{2+} , as well as adsorption isotherm and kinetics were estimated. The results indicate that poly(acrylic acid) has been grafted onto the backbone of chitosan, forming an organic-inorganic composite adsorbent. As-prepared adsorbent shows a coarse, porous and accidented surface, which can contribute to its adsorption kinetics. Under the conditions of $\text{pH} 6.00$, contact time of 30 min, initial Pb^{2+} concentration of $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and amount of adsorbent of 0.10 g, the adsorption capacity of developed adsorbent for Pb^{2+} is found to be $638.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, about three times than that of sepiolite. When five cycles of adsorption-desorption process were carried out, the adsorption capacity decreased to $489.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 76.6% to its original adsorption capacity. However, when sepiolite was used as the adsorbent, no sorption can be observed after three cycles of adsorption-desorption process. Compared to sepiolite, this composite adsorbent presents higher adsorption capacity, faster adsorption rate and better reusable ability.

Key words: composite adsorbent; sepiolite; chitosan; lead; adsorption

壳聚糖是一种取之不尽、用之不竭的天然高分子物质^[1,2]。壳聚糖分子中含有许多活泼氨基和羟基, 可有效除去废水中有毒的金属离子^[2-4], 但在酸性条件下, 壳聚糖会软化流失, 使其应用受到限制。目前研究重点转移至壳聚糖的改性方面(如交联、接枝), 改性后的壳聚糖对水中重金属离子有很好的吸附性能^[1,5-8]。将丙烯酸、(*N*-异丙基)丙烯酰胺等单体与壳聚糖进行接枝共聚, 可得到功能水凝胶^[9-11]。由于存在大量功能性基团及构筑的良好网络结构, 这类水凝胶对水中污染物如亚甲基蓝具有极高的吸附容量和极快的吸附速率^[12], 有望发展成为新型、高性能的吸附材料。

在水凝胶中引入黏土类物质, 不仅可以有效改善所得产物的耐盐性、凝胶强度、热稳定性等性能, 而且可以大大降低水凝胶制备成本。因此, 近年来, 有机-无机复合水凝胶得到快速发展并在水凝胶领

域占据重要地位^[13]。海泡石是一种富镁硅酸盐黏土矿物, 理想结构式为 $8\text{H}_2\text{O} \cdot \{\text{Mg}_8[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4\}$, 呈现微纤维状形貌。海泡石理论比表面积可达 $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 故对水中污染物, 如重金属^[14]、染料^[15,16]、氨氮^[17]以及除草剂^[18]等有一定的吸附能力。基于此, 本实验以丙烯酸为单体, 过硫酸铵-*N*, *N'*-亚甲基双丙烯酰胺作为引发-交联体系, 并向反应体系中引入适量海泡石, 制备了一种有机-无机复合三维网络吸附剂(标记为 Super-III), 系统研究了其对重金属离子 Pb^{2+} 的吸附行为, 并与海泡石进行了对比, 以期开发价廉、高效的新型吸附材料, 并为

收稿日期: 2008-10-26; 修订日期: 2008-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20877077); 甘肃省科技支撑项目(0804GKCA03A)

作者简介: 郑易安(1980~), 女, 硕士, 研究实习员, 主要研究方向为环境友好材料的合成及应用, E-mail: zhengyian@gmail.com
* 通讯联系人, E-mail: aqwang@lzb.ac.cn

水体污染和土壤修复方面的应用奠定实验基础.

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

D-8401WZ 型电动搅拌器(天津市华兴科学仪器厂),81-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器厂),TDL-5-A 型离心机(上海安亭科学仪器厂),Mettler Toledo 320 型 pH 计(梅特勒-托利多仪器上海有限公司),THZ-98A 恒温振荡箱(上海一恒科学仪器有限公司).

丙烯酸(AA),上海山浦化工有限公司,化学纯,减压蒸馏后使用.过硫酸铵(APS),天津市化学试剂一厂,分析纯.*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),上海远帆助剂厂,化学纯.壳聚糖(CTS,相对分子质量 3×10^5),浙江金壳生物化工有限公司.海泡石(ST)选用大连环球矿产公司黏土,阳离子交换容量为 0.22 meq/g,使用时过 320 目.实验室所用其余化学试剂均为分析纯.

铅标准溶液:准确称取一定量分析纯硝酸铅,用适量水溶解配置成 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液.使用时根据需要用去进行适当稀释或用稀 HCl 或 NaOH 溶液调节至合适的 pH 值.若调 pH 值有沉淀,则静置一夜,取其上清液用 EDTA 络合滴定法测定 Pb^{2+} 浓度,并以此浓度作为 Pb^{2+} 实际溶液浓度.

1.2 三维网络吸附剂 Super-III 的制备

三维网络吸附剂的制备参照文献[19].准确称取 0.5 g CTS 溶于 30 mL 1% (体积分数)乙酸溶液中,搅拌溶解后通入氮气 30 min;于 60℃ 加入 0.1 g APS (溶于适量水中)使 CTS 产生自由基;10 min 后,缓慢加入 AA (3.6 g)、MBA (0.15 g)、ST(0.51 g)和适量水的混合液并于 80℃ 反应 3 h;分离水洗后加入一定量 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节最终 pH 为 6~7;甲醇脱水后于 70℃ 烘箱中烘干;研磨过 200 目.

1.3 吸附实验

准确称取 0.1 g 吸附剂样品置于 50 mL 锥形瓶中,加入已知浓度的 Pb^{2+} 溶液 25 mL,盖紧后放入恒温振荡箱中 (30°C , $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),按不同 pH、振荡时间以及 Pb^{2+} 初始浓度等条件进行吸附,离心之后,取上清液用 EDTA 络合滴定法测定残留液中 Pb^{2+} 含量,按式(1)计算所用吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量.

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m \tag{1}$$

式中, q_e 为吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_0 为 Pb^{2+} 初始质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), c_e 为吸附 Pb^{2+} 后平衡质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为 Pb^{2+} 溶液体积(mL), m 为

吸附剂质量(mg).

1.4 重复吸附-脱附实验

将吸附平衡后经离心分离出的吸附剂,加入到 30 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中,在室温下磁力搅拌 1 h 后离心,将所得固体物用蒸馏水洗涤 3 次,烘干后用于再吸附实验.吸附-脱附实验共重复 5 次.

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

海泡石、壳聚糖以及复合吸附剂 Super-III 的红外谱图见图 1.在复合吸附剂 Super-III 红外谱图中,海泡石中归属于 3680 cm^{-1} (ν_{MgOH})、 3621 cm^{-1} ($\nu_{\text{Mg, AlOH}}$)、 3568 cm^{-1} (ν_{OH_2}) 和 1661 cm^{-1} (δ_{OH_2}) 处的红外吸收峰消失,而 Si—O 伸缩振动以及弯曲振动等吸收峰仍然存在,说明在复合过程中,海泡石黏土表面的一 OH 参与了反应.壳聚糖中归属于 1632 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$, 酰胺 I)、 1090 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$, 二级醇羟基)、 1033 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$, 一级醇羟基) 处的红外吸收峰在形成复合物后消失,说明在聚合过程中,壳聚糖中的一 NH_2 、一 OH 参与了反应.此外,Super-III 红外谱图中新出现了 1572 cm^{-1} ($\nu_{\text{反对称COO}^-}$) 和 1409 cm^{-1} ($\nu_{\text{对称COO}^-}$) 吸收峰,证明复合物中聚丙烯酸的存在.红外光谱的以上变化表明反应物间发生了接枝反应,形成有机-无机复合物.

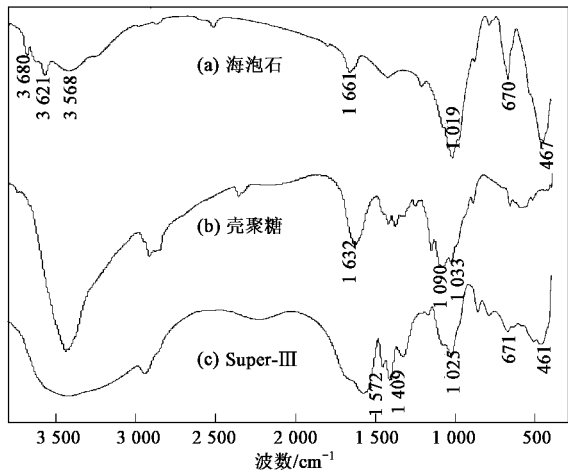


图 1 海泡石、壳聚糖和 Super-III 的红外谱图
Fig.1 FTIR spectra of Sepiolite, CTS, and Super-III

2.2 SEM 表征

复合吸附剂 Super-III 扫描电子显微镜照片示于图 2.可以看出,所制备的复合吸附剂 Super-III 样品表面非常粗糙,且存在大量微孔结构[图 2(a)].在这些微孔边缘和内部则呈现紧密连接的凹凸不平的

形貌[图2(b)].粗糙的表面可增大吸附质溶液的渗透面积,微孔结构的存在则有利于提高吸附质溶液在复合吸附剂中的扩散速度,进而使吸附体系更快达到吸附平衡.

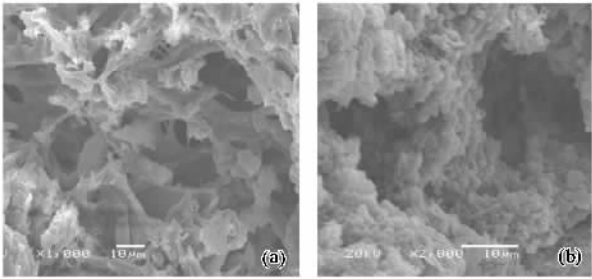


图2 Super-III复合吸附剂的SEM照片

Fig.2 SEM images of composite adsorbent Super-III

2.3 pH对吸附性能的影响

海泡石及其复合物 Super-III 对 Pb²⁺ 吸附量随 pH 值的变化如图 3 所示.海泡石及其复合物 Super-III 对 Pb²⁺ 的吸附量均随 pH 值升高而增大.在相同 pH 条件下,Super-III 对 Pb²⁺ 的吸附量要远高于海泡石.如 pH = 6.00 时,海泡石对 Pb²⁺ 的吸附量为 215.6 mg·g⁻¹,形成复合物 Super-III 之后,其对 Pb²⁺ 的吸附量增加到 638.9 mg·g⁻¹,约为海泡石的 3 倍. pH 对金属离子吸附效果的影响显著依赖于吸附剂的性质^[20,21].在较低 pH 时,金属离子与 H⁺ 之间存在竞争吸附,显著降低了 Pb²⁺ 在海泡石颗粒表面的吸附几率;而 Super-III 中功能基团主要是以 -COOH 的形式存在,分子内及分子间强烈的氢键作用使得 Super-III 对 Pb²⁺ 吸附不利.随 pH 增加,Pb²⁺ 易水解沉淀,进而被黏土等吸持.与此同时,Super-III 中羧基的解离程度加大,负离子间的相互排斥使其在溶液

中高度溶胀,形成的大量羧酸根离子可通过静电吸引、络合作用对 Pb²⁺ 进行吸附.溶胀的网络结构可增加凝胶-水界面上的浓度梯度,使得金属离子从溶液中迅速向凝胶内扩散,加快吸附的速度.与海泡石相比,形成三维网络吸附剂之后,Super-III 对重金属离子 Pb²⁺ 的吸附量和去除率均大大增加.

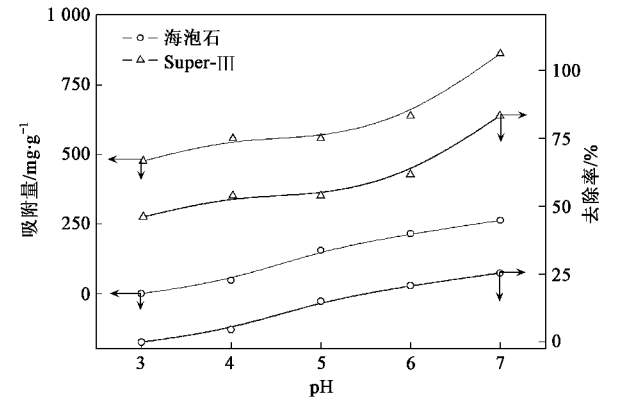


图3 pH对吸附性能的影响

Fig.3 Effect of pH on adsorption capacity

2.4 吸附等温线

图 4 为不同 Pb²⁺ 平衡浓度时,海泡石及其复合物 Super-III 吸附量的变化 (Pb²⁺ 吸附等温线).随着 Pb²⁺ 平衡浓度的增加,海泡石对 Pb²⁺ 的吸附量呈现逐渐增加趋势,而 Super-III 对 Pb²⁺ 的吸附表现为先快速增加后缓慢增加趋势,且吸附量远高于海泡石.这是因为 Super-III 不仅构筑了良好的三维网络结构,更重要的是拥有大量的含羧基功能性阴离子基团,这些基团可显著提高吸附剂对重金属离子的吸附能力^[21].根据 Giles 等^[22]的分类原则,此等温线属于 L 型,表明被吸附分子吸附于吸附剂表面成平行状态,并形成单层覆盖.

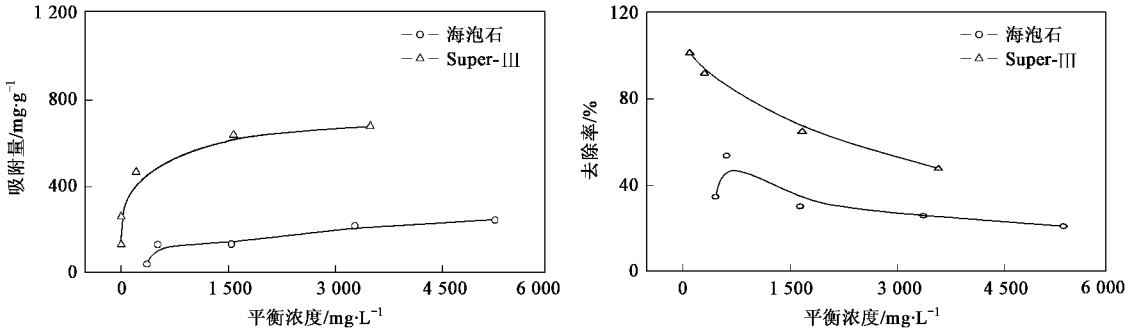


图4 Pb²⁺ 吸附等温线

Fig.4 Pb²⁺ adsorption isotherm

2.5 吸附动力学

海泡石及其复合物 Super-III 对 Pb²⁺ 的吸附速率

可通过考察各自的吸附动力学得到.结果发现,Super-III 对 Pb²⁺ 的吸附很快,30 min 内即达吸附平

衡,而海泡石则需 2 h 才基本达到吸附平衡,之后吸附量随着时间的延长还在继续缓慢增加.这是因为 Super-Ⅲ是一种水凝胶,含有大量的亲水性官能团,可与 Pb^{2+} 进行配位吸附;同时网络结构中粗糙的表面使其在水溶液中能够快速溶胀,进而增大凝胶-水界面上的浓度梯度,使得 Pb^{2+} 从溶液中迅速向凝胶内扩散并被复合物网络中的功能基团所“固定”.因此,外界溶液中的 Pb^{2+} 不断向凝胶内扩散,使吸附体系很快达到吸附平衡.而海泡石对 Pb^{2+} 的吸附主要是通过阳离子交换和表面络合作用^[23],这些作用使其达到吸附平衡的时间相对较长.此外,在实验过程中发现,随着吸附时间的延长,吸附后体系的 pH 值明显降低,如图 5 所示.这一现象可从一定程度上排除吸附过程中沉淀机制的干扰.

通常,描述重金属离子等的吸附过程的动力学方程如下^[24,25].

一级方程: $q = a[1 - \exp(-bt)]$ (2)

二级方程: $q = abt/(1 + bt)$ (3)

双常数方程: $q = at^b$ (4)

Elovich 方程: $q = a + b \ln t$ (5)

表 1 4 种动力学模型的参数和回归系数

吸附剂	一级方程			二级方程			双常数方程			Elovich 方程		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
海泡石	160.0	1.269	0.974 2	177.3	1.867	0.976 0	113.4	2.09E-1	0.841 0	112.2	29.76	0.971 4
Super-Ⅲ	559.8	8.681	0.999 9	561.9	118.6	0.999 9	554.1	8.05E-3	0.998 6	538.4	15.21	0.937 5

海泡石及其复合物 Super-Ⅲ对 Pb^{2+} 的重复吸附-脱附性能如表 2 所示.脱附率为吸附剂脱附的 Pb^{2+} 量与吸附的 Pb^{2+} 量之比.对海泡石来说,随使用次数的增加,其对 Pb^{2+} 的吸附量和脱附量依次下降且幅度很大,第 3 次之后对重金属 Pb^{2+} 失去吸附性能.而形成复合物 Super-Ⅲ之后,其对 Pb^{2+} 的吸附量

表 2 海泡石及其复合物 Super-Ⅲ对 Pb^{2+} 的重复吸附-脱附性能
Table 2 Reusable ability of sepiolite and Super-Ⅲ for removing Pb^{2+}

吸附循环数	吸附剂	吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	脱附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	脱附率/%
1	海泡石	215.6	32.8	15.2
	Super-Ⅲ	638.9	555.5	86.9
2	海泡石	51.8	3.8	7.3
	Super-Ⅲ	604.3	497.8	82.4
3	海泡石	6.5	0.4	6.2
	Super-Ⅲ	497.9	423.1	85.0
4	海泡石	—	—	—
	Super-Ⅲ	500.1	417.2	83.4
5	海泡石	—	—	—
	Super-Ⅲ	489.2	385.6	78.8

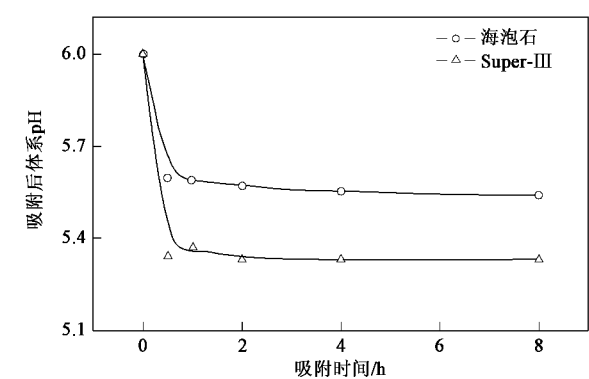


图 5 吸附过程中 pH 随时间的变化
Fig.5 Changes in pH values during the adsorption process

式中, q 是 Pb^{2+} 在吸附剂上的平衡吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), t 是吸附时间 (h), 其余参数为各自的动力学常数. 这些常数可通过对实验数据进行非线性拟合得到, 结果列于表 1. 相关系数 R^2 表明对海泡石来说, 一级、二级和 Elovich 方程可以很好描述吸附实验数据; 而对 Super-Ⅲ来说, 一级、二级和双常数方程能够很好描述吸附实验数据.

2.6 重复吸附-脱附性能

和脱附量随着使用次数的增加, 虽略有下降但幅度很小. 重复使用 5 次之后, 吸附量从 $638.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $489.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 脱附量从 $555.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $385.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 因此, Super-Ⅲ具有很好的重复使用性能.

3 结论

(1) Super-Ⅲ对 Pb^{2+} 的吸附容量很高. 在 $\text{pH} = 6.00$ 、吸附时间 30 min、 Pb^{2+} 溶液初始浓度 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和吸附剂用量 0.10 g 的条件下, Super-Ⅲ对 Pb^{2+} 的平衡吸附量达到 $638.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 约为海泡石的 3 倍.

(2) Super-Ⅲ对 Pb^{2+} 的吸附速度很快, 30 min 即达吸附平衡, 吸附体系的快速平衡缘于构建的良好三维网络结构. 而海泡石对 Pb^{2+} 的吸附速度很慢, 需 2 h 才基本达到吸附平衡.

(3) 反复吸附-脱附 5 次之后, Super-Ⅲ对 Pb^{2+} 的吸附能力仍高达 $489.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 为初始吸附量的

76.6%.而海泡石在第 3 次使用之后即对重金属 Pb²⁺ 失去吸附能力.

(4) Super-Ⅲ作为一种水凝胶,具有很好的吸水持水作用,加之其对重金属 Pb²⁺ 的良好吸附性能和组分中壳聚糖良好的生物相容性以及可降解性使得这类吸附剂将在重金属污染土壤修复方面有很好的应用前景.

参考文献:

[1] 王爱勤. 甲壳素化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

[2] Gerente C, Lee V K C, Le Cloirec P, *et al.* Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review[J]. Crit Rev Env Sci Tec, 2007, **37**: 41-127.

[3] 缪茜. 壳聚糖吸附剂的制备及吸附镉(Ⅱ)性能研究[D]. 北京: 北京化工大学硕士毕业论文, 2002.

[4] Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment[J]. Prog Polym Sci, 2005, **30**: 38-70.

[5] 彭长宏, 汪玉庭, 程格, 等. 接枝羧基壳聚糖的合成及其对重金属离子的吸附性能[J]. 环境科学, 1998, **19**(5): 29-33.

[6] Chen A H, Liu S C, Chen C Y, *et al.* Comparative adsorption of Cu(Ⅱ), Zn(Ⅱ), and Pb(Ⅱ) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin[J]. J Hazard Mater, 2008, **154**: 184-191.

[7] Sun S, Wang A. Adsorption kinetics of Cu(Ⅱ) ions using *N*, *O*-carboxymethyl-chitosan[J]. J Hazard Mater B, 2006, **131**: 103-111.

[8] 施晓文, 杜予民, 覃采芹, 等. 交联羧甲基壳聚糖微球的制备及其对 Pb²⁺ 的吸附性能[J]. 应用化学, 2003, **20**(8): 715-718.

[9] 蔡红, 张政朴, 孙平川, 等. 壳聚糖与 *N*-异丙基丙烯酸酰胺接枝共聚凝胶的辐射合成及性能研究[J]. 高分子学报, 2005, **5**: 709-713.

[10] 陈煜, 陆铭, 王海涛, 等. 壳聚糖接枝聚丙烯酸高吸水性树脂的合成工艺[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, **21**(5): 266-269.

[11] Xie Y, Wang A. Study on superabsorbent composites XIX. Synthesis, characterization and performance of chitosan-*g*-poly(acrylic acid)/vermiculite superabsorbent composites[J]. J Polym Res, 2009, **16**: 143-150.

[12] Wang L, Zhang J, Wang A. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-*g*-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite[J]. Colloids Surface A, 2008, **322**: 47-53.

[13] 王爱勤, 张俊平. 有机-无机复合高吸水性树脂[M]. 北京: 科学出版社, 2006.

[14] Álvarez-Ayuso E, García-Sánchez A. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc[J]. Sci Total Environ, 2003, **305**: 1-12.

[15] Alkan M, Demirbaş Ö, Çelikçapa S, *et al.* Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite[J]. J Hazard Mater B, 2004, **116**: 135-145.

[16] Alkan M, Çelikçapa S, Demirbaş Ö, *et al.* Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite[J]. Dyes Pigments, 2005, **65**: 251-259.

[17] 张林栋, 王先年, 李军, 等. 海泡石的改性及其对废水中氨氮的吸附[J]. 化工环保, 2006, **26**(1): 67-69.

[18] Akçay G, Akçay M, Yurdakoç K. Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by partially characterized organophilic sepiolite: thermodynamic and kinetic calculations[J]. J Colloid Interf Sci, 2005, **281**: 27-32.

[19] Zhang J, Wang L, Wang A. Preparation and properties of chitosan-*g*-poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent nanocomposite via in situ intercalative polymerization[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, **46**: 2497-2502.

[20] 余贵芬, 蒋新, 吴泓涛, 等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响[J]. 环境科学, 2002, **23**(5): 109-112.

[21] 郑易安, 杨效和, 王爱勤. 高吸水性树脂 Super-Ⅰ对 Pb²⁺ 的吸附性能研究[J]. 精细化工, 2008, **25**(11): 1045-1048.

[22] Giles C H, MacEwan T H, Nakhwa S N, *et al.* Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherm, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas in solids[J]. J Chem Soc, 1960, **3**: 3973-3993.

[23] 罗道成, 易平贵, 陈安国, 等. 改性海泡石对废水中 Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ 吸附性能的研究[J]. 水处理技术, 2003, **29**(2): 89-91.

[24] 倪晓宇, 吴涓. 铅离子的生物吸附动力学及吸附热力学研究[J]. 生物技术, 2008, **18**(2): 29-32.

[25] Ye H, Chen F, Sheng Y, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites[J]. Sep Purif Technol, 2006, **50**: 283-290.