

Fe₃O₄ @ MgO 纳米复合材料的制备及其对 Pb²⁺ 的吸附性能

黄瑞霞¹, 陈大鹏¹, 徐 洋², 乔学亮²

(1. 中国船舶重工集团公司第七一二研究所 湖北 武汉 430064;
2. 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室 湖北 武汉 430074)

摘要:采用两步化学沉淀法制备了 Fe₃O₄ @ MgO 纳米复合材料,研究了纳米复合材料对 Pb²⁺ 的吸附性能。结果表明,所制备的复合材料具有较高的顺磁性和稳定性,其饱和磁化强度为 58.07 emu/g,初始氧化增重温度为 125 °C,对 Pb²⁺ 有较好的吸附能力,在 50 min 内可以达到吸附平衡,最大吸附量为 711.5 mg/g,其吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型。

关键词: Fe₃O₄ @ MgO; 纳米复合材料; 磁性材料; 吸附性能

中图分类号: TB 383 X703 文献标识码: A

DOI:10.19515/j.cnki.1003-1545.2017.03.011

Preparation of Fe₃O₄ @ MgO Nanocomposites and Their Adsorption Properties for Pb²⁺

HUANG Ruixia¹, CHEN Dapeng¹, XU Yang², QIAO Xueliang²

(1. The 712 Research Institute, CSIC, Wuhan 430064, China;
2. Huazhong University of Science and Technology, State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Fe₃O₄ @ MgO nanocomposites were prepared by two-step chemical precipitation method. The adsorption properties of nanocomposites for Pb²⁺ were investigated. The results show that the prepared composites have super paramagnetism and high stability, and the saturation magnetization and the initial temperature of oxidation are 58.07 emu/g and 125 °C, respectively. The as-obtained composites have excellent adsorption performance for Pb²⁺ with the maximum adsorption capacity of 711.5 mg/g, and the adsorption equilibrium can be reached within 50 min. The adsorption process well followed the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model.

Keywords: Fe₃O₄ @ MgO; nanocomposites; magnetic materials; adsorption properties

随着经济和社会的快速发展,来自于电镀行业、采矿和制革厂等工业废水造成的污染越来越严重,其中重金属离子的污染问题亟待解决。常见的重金属离子污染包括 Cr⁶⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺等,这些重金属离子排放到环境中,对人体的健康危害巨大,容易引起累积中毒,诱发癌症、脑损伤等各种疾病^[1]。近些年,Pb²⁺作为一种典型的有毒重金属离子,由其引发的中毒事件更是引起了人们的恐慌。目前,对废水中 Pb²⁺的去除方法很多,如吸附、沉淀、电解沉积、化学

混凝、离子交换、膜分离等方法^[2],在这些方法中,吸附法因其低成本、易操作等优势而被广泛应用和研究。许多吸附剂对水体里的重金属离子具有良好的吸附能力,如活性炭^[3]、膨润土^[4]和壳聚糖^[5]等。

随着纳米技术的快速应用和发展,一些纳米尺度的金属氧化物因具有成本低、环境友好,吸附性能优等诸多优势而引起越来越多的关注^[6]。尤其是纳米 MgO 具有更大的比表面积,更多的表面活性点,因而在废水处理上具有更优异的效

果。Campbell^[7]认为 Pb^{2+} 能够与 MgO 表面的氧空位或镁离子以共价键的形式结合。Mahdavi 等^[8]发现纳米 MgO 比纳米 TiO_2 、 Al_2O_3 等其它类的纳米金属氧化物具有更大的吸附容量。但是这些纳米材料在吸附作用后难以从水体里分离, 易导致二次污染。近些年, 以 Fe_3O_4 为基体的磁性复合材料在治理污水中因便于磁回收而引起人们的极大兴趣。然而, 关于 $Fe_3O_4@MgO$ 纳米复合材料的制备和吸附性能的研究报道却很少。De Matteis L^[9]通过结合共沉淀法和溶胶凝胶法成功制备出包覆有超薄纳米 MgO 膜层的磁性 Fe_3O_4 基纳米复合材料, 但并未对其吸附性能进行研究。

本文拟采用两步沉淀法, 在已制备的纳米 Fe_3O_4 表面水解六水合硝酸镁 ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 制得 $Fe_3O_4@MgO$ 纳米复合材料, 研究所制备的 $Fe_3O_4@MgO$ 复合材料对 Pb^{2+} 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂

硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、氯化铁 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)、硝酸镁 ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、硝酸铅 ($Pb(NO_3)_2$)、柠檬酸钠 ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$)、氨水 ($NH_3 \cdot H_2O$) 和无水乙醇 (C_2H_5OH) 均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 $Fe_3O_4@MgO$ 纳米复合材料的制备

首先, 称取 0.01 mol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 0.02 mol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶于 40 mL 乙醇水溶液 (体积比 1:1) 中, 将混合液倒入三口烧瓶, 通氩气除氧。在机械搅拌下, 升温至 60 ℃ 后, 加入 10 mL 柠檬酸钠溶液, 缓慢滴加 8 mL 氨水和 8 mL 乙醇的混合液, 溶液逐渐生成黑色沉淀。滴完后继续在 60 ℃ 恒温反应 1 h, 混合物用磁铁分离, 并用除氧去离子水清洗 3 次, 直至清洗液呈中性。然后, 用 10 mL 柠檬酸钠溶液分散黑色沉淀物, 加入 20 mL 溶有 0.01 mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的乙醇溶液, 搅拌均匀后再滴加 5 mL 氨水和 5 mL 乙醇的混合液。在氩气保护下, 60 ℃ 恒温反应 2 h。最后, 用磁铁分离出沉淀物, 并用去离子水和无水乙醇分别清洗 3

次, 在真空干燥箱中于 40 ℃ 干燥 24 h。将干燥后的粉体放在管式气氛炉中进行煅烧, 通惰性气体保护, 在 500 ℃ 煅烧 2 h, 即得到 $Fe_3O_4@MgO$ 纳米复合物。

1.3 表征方法

采用 X 射线衍射仪 (XRD, X PERTPRO 型, 荷兰 PANalytical B. V. 公司) 表征样品的晶体结构; 利用扫描电子显微镜 (SEM, SIRION200 型, 荷兰 FEI 公司) 来观察样品的表面形貌和结构; 通过振动样品磁强计 (VSM, JDAW-2000C&D 型, 长春英普磁电技术开发公司) 测量样品的磁学性能。采用热重分析仪 (TGA, STA449F3 型, 德国耐驰公司) 对样品进行热稳定性能测试。采用紫外可见分光光度计 (UV-Vis, UV2800 型, 上海朗珀仪器有限公司) 来测试 Pb^{2+} 的浓度。

1.4 重金属 Pb^{2+} 吸附测试

以二甲酚橙 (Xylenol Orange, XO) 为显色剂, 利用其在 pH 值为 6.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, 与 Pb^{2+} 形成稳定的 1:1 红色配合物, 导致吸光度增强的原理^[10], 来测定 Pb^{2+} 浓度。以硝酸铅为原料制备浓度为 500 mg/L 的 Pb^{2+} 储备液, 通过添加少量的缓冲溶液来调节溶液的初始 pH 值, 在外部磁场的作用下定时取上层清液测量 Pb^{2+} 浓度。为了探讨吸附剂用量对吸附性能的影响, 取 200 mL 浓度为 200 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液作为吸附对象, 吸附剂的用量控制在 50 ~ 400 mg/L 的范围内。其他的吸附实验均采用 100 mg/L 的吸附剂, 100 mL 不同浓度的 Pb^{2+} 溶液。 $Fe_3O_4@MgO$ 纳米复合物对 Pb^{2+} 的吸附效率和吸附量分别由公式 (1) 和 (2) 表示:

$$Removal(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

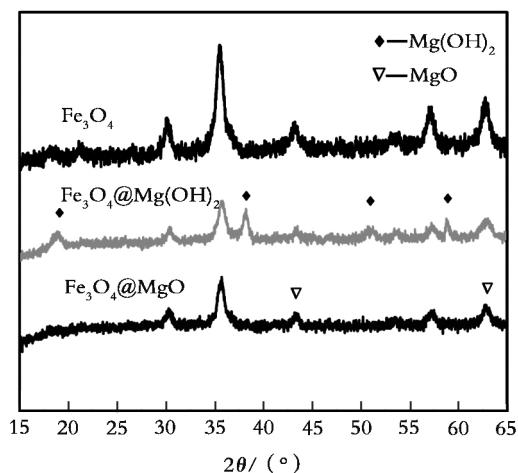
C_0 和 C_t (mg/L) 分别表示 Pb^{2+} 的初始浓度和时间为 t 时的浓度, m (g) 表示 $Fe_3O_4@MgO$ 的质量, V (mL) 表示溶液的体积。在这个方程中, C_e 和 q_e 分别表示吸附达到平衡状态时的 Pb^{2+} 浓度和吸附量。

2 结果与讨论

2.1 物相和形貌分析

图1为 Fe_3O_4 纳米粒子、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物的XRD图谱以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 的SEM图谱。由图1(a)可以看出,图中的特征衍射峰 30.12° 、 35.65° 、 43.30° 、 53.69° 、 57.38° 和 62.85° 均与立方反尖晶石结构的 Fe_3O_4 的标准谱图相吻合,且没有其他的杂质峰出现,说明所制备的粉体为纯的纳米 Fe_3O_4 ^[11]。而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合物的特征衍射峰不仅能与磁铁矿的尖晶石结构相对应,其(001)、(011)、(012)和(003)的布

拉格衍射峰能与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体的标准XRD图谱相吻合^[12]。从 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物的XRD图谱中可观察到 Fe_3O_4 和 MgO 两相的共存。由于 MgO 的存在, Fe_3O_4 相的峰强相对纯 Fe_3O_4 相有所减弱。根据Scherrer公式,以最强的(311)晶面衍射峰相关数据来计算,样品的晶粒平均尺寸为30 nm。图1(b)是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物的SEM图谱,从图中可以看出,样品的颗粒尺寸分布比较均匀,在20~40 nm之间,这与XRD分析的结果一致。然而,大部分颗粒都有聚集现象,这可能是由于 Fe_3O_4 纳米粒子具有大的比表面积、高的表面能和强的磁学性能所导致的^[13]。



(a) XRD

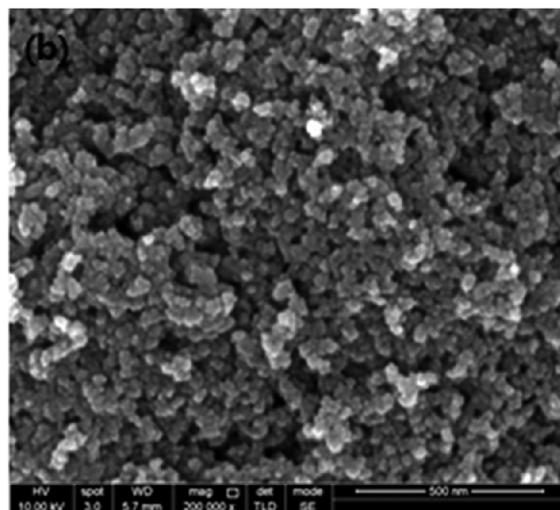
(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 的 SEM

图1 Fe_3O_4 纳米粒子、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物的XRD图谱以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物的SEM图

Fig. 1 XRD patterns of Fe_3O_4 nanoparticles, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Mg}(\text{OH})_2$ nanocomposites, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ nanocomposites (a), and the SEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ nanocomposites (b)

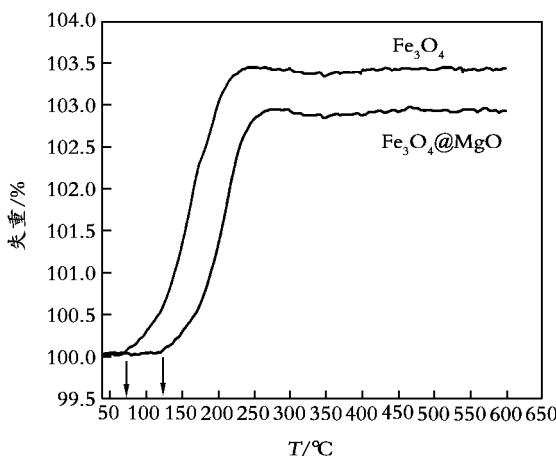
2.2 磁学性能和稳定性分析

图2为 Fe_3O_4 纳米粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物的磁滞回线。从图中可看出,所制备的 Fe_3O_4 纳米粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物均未出现明显的剩磁现象,剩余磁化强度和磁矫顽力均接近于零,说明 MgO 的存在并没有改变磁性纳米复合物的超顺磁性^[14]。纳米 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 的饱和磁化强度分别为67.11和

58.07 emu/g。与包覆前的 Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度相比,包覆 MgO 壳层后的样品的饱和磁化强度有所降低,这主要是由纳米复合物表面的一层非磁性的 MgO 包覆层导致的。

黑色的 Fe_3O_4 纳米粒子在高温下或者长时间放置后容易被氧化成红褐色的 Fe_2O_3 ,从而失去磁学性能^[15]。因此,稳定性对于磁性纳米吸附剂的实际使用具有重要意义。为了研究 Fe_3O_4

@ MgO 纳米复合颗粒在高温下的热稳定性，对样品在空气气氛中做了热重分析，结果如图 3 所示。相比单纯的 Fe_3O_4 纳米粒子，包覆了 MgO 的纳米复合物被氧化增重的初始温度由 74 ℃增加到 125 ℃。显然，样品被氧化的起始温度增加了 51 ℃，说明 MgO 的加入对磁性核起到了一定的保护作用。将包覆前后的纳米颗粒在空气条件下放置 1 个月，然后观察其颜色的变化。从图 3 (b) 能明显看出， Fe_3O_4 纳米粒子的颜色变为了红褐色，而包覆了 MgO 后的样品仍保持为炭黑色。总之， $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物比纯 Fe_3O_4 纳米粒子表现出更好的稳定性。



(a) TG 图

图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物和 Fe_3O_4 纳米粒子的 TG 图及放置 1 个月后的样品颜色对比图

Fig. 3 TG curves of Fe_3O_4 nanoparticles and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ nanocomposites (a), and the color contrast between Fe_3O_4 nanoparticles and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ nanocomposites after 1 month (b).

2.3 反应时间对吸附性能的影响

图 4 为吸附材料对 Pb^{2+} 的吸附容量与反应时间的关系曲线。从图中可看出，纳米复合材料的吸附量在初始 10 min 内快速增加，随后吸附变得平缓，在 50 min 时吸附趋于饱和。在吸附前期，水溶液中的 Pb^{2+} 迅速被吸附剂表面丰富的吸附活性位点捕捉，使得吸附量快速增加^[16]。随着吸附的进行，活性位点数量减少，

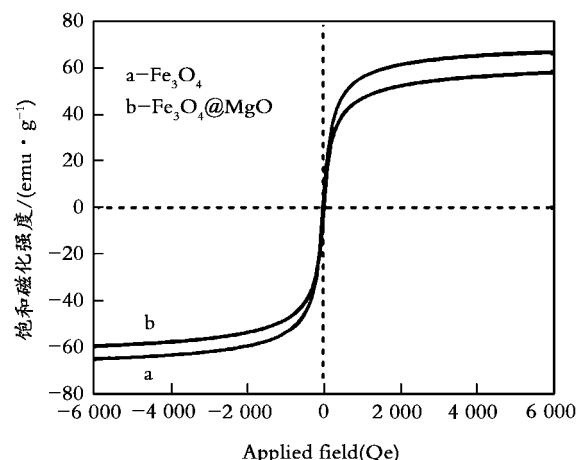
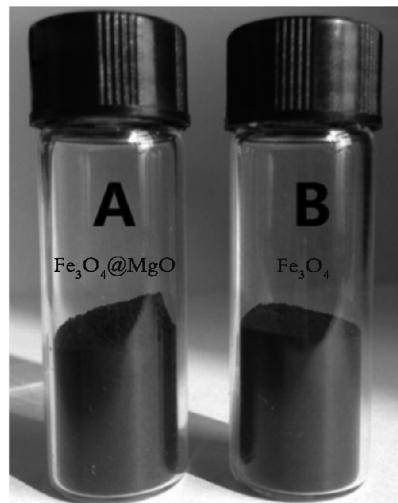
图 2 Fe_3O_4 纳米粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物的 VSM 图谱

Fig. 2 VSM curves of Fe_3O_4 nanoparticles (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ nanocomposites (b)



(b) 样品颜色对比图

同时吸附剂表面附着大量 Pb^{2+} ，使得粒子表面显示正电性。由于静电作用，在接下来的吸附过程中， Pb^{2+} 不易接近纳米吸附剂表面，从而使吸附量增速下降，直至吸附平衡。此外，由于解吸附的存在，吸附只能达到动态平衡状态^[17]。为了确保吸附反应能达到完全平衡状态，其他吸附实验的反应时间均设置为 120 min。

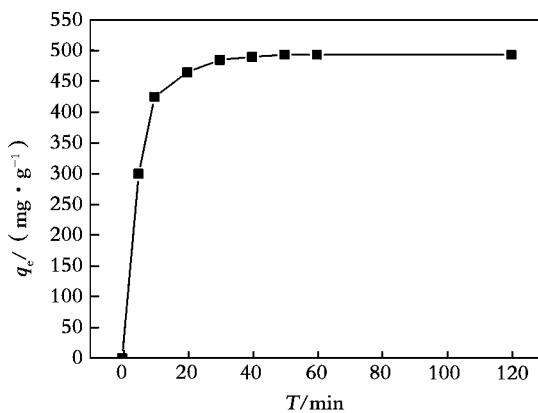


图4 反应时间对纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 吸附 Pb^{2+} 的影响
(吸附剂用量: 100 mg/L; Pb^{2+} 浓度: 50 mg/L;
溶液体积: 100 mL)

Fig. 4 Effect of reaction time on the Pb^{2+} adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ nanocomposites (the dosage of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ nanocomposites: 100 mg/L; the concentrations of Pb^{2+} : 50 mg/L; the solution volume: 100 mL)

2.4 初始 Pb^{2+} 浓度对吸附性能的影响

图5为 Pb^{2+} 初始浓度与吸附剂的吸附效率和吸附容量的关系曲线。由图5可知, 随着 Pb^{2+} 初始浓度的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物对 Pb^{2+} 的吸附效率从 99.75% 逐渐降低到 71.15%。这是因为在 Pb^{2+} 初始浓度较低时, Pb^{2+} 的浓度与吸附剂表面的有效吸附活性位点数的比率较低, 吸附行为不受 Pb^{2+} 浓度的限制。随着 Pb^{2+} 浓度增加, Pb^{2+} 为了与吸附剂表面的有效吸附活性位点结合, 彼此之间存在一定竞争关系, 浓度越高, 竞争越激烈^[18]。

由图5还可看出, 随着 Pb^{2+} 初始浓度的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物对 Pb^{2+} 的吸附量逐渐增大。当初始浓度增加到 80 mg/L 时, 吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附容量达到最大, 为 711.5 mg/g。当 Pb^{2+} 初始浓度继续增加时, 吸附量趋于平衡。其原因可能是: 随着 Pb^{2+} 初始浓度的增加, 增大了 Pb^{2+} 的传质推动力, 减少了吸附阻力, 同时增大了 Pb^{2+} 与吸附活性位点的接触面积, 从而吸附量逐渐增大; 当 Pb^{2+} 初始浓度为 80 mg/L 时, 其吸附容量将达到最大, 为 711.5 mg/g。

此时, 随着 Pb^{2+} 浓度继续增加, 其浓度相对固定量的吸附活性位点数来说过饱和, 导致单位质量的吸附剂吸附 Pb^{2+} 量不变, 吸附容量逐渐趋于平衡。

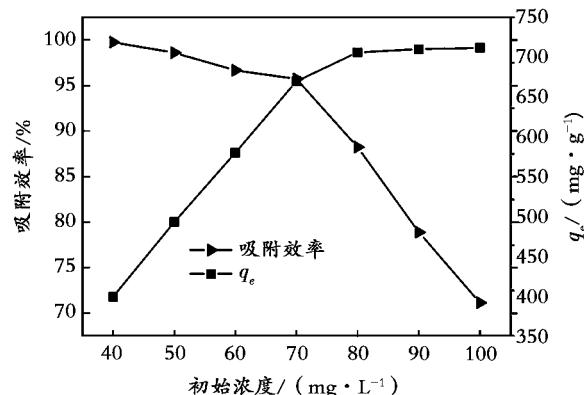
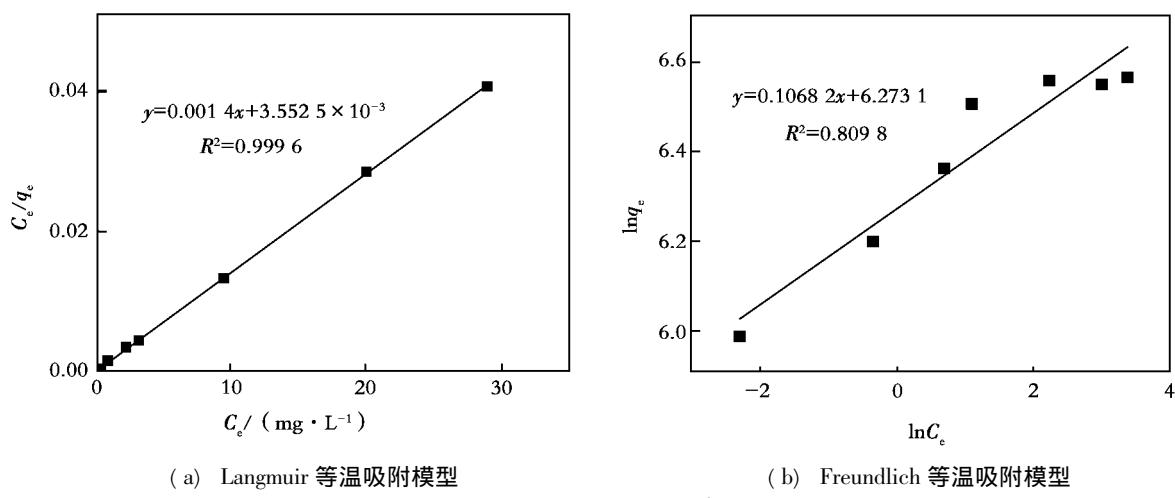


图5 初始 Pb^{2+} 浓度对纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 吸附 Pb^{2+} 的影响 (吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 用量: 100 mg/L; Pb^{2+} 浓度: 40 ~ 100 mg/L; 溶液体积: 100 mL)

Fig. 5 Effect of initial Pb^{2+} concentration on the Pb^{2+} adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ nanocomposites (the dosage of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ nanocomposites: 100 mg/L; the concentrations of Pb^{2+} : 40 ~ 100 mg/L; the solution volume: 100 mL)

2.5 吸附等温线和动力学

分别采用经典的 Langmuir 吸附等温线模型和 Freundlich 吸附等温线模型对 Pb^{2+} 的吸附平衡数据进行拟合与分析。图6是 Pb^{2+} 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物上的吸附等温线拟合图, 通过拟合直线的斜率和截距计算得到的 K_L 、 q_m 、 n 、 K_F 和 R^2 等参数列于表1。从拟合结果可以看出, Langmuir 模型的线性相关系数 R^2 (0.999 6) 比 Freundlich 模型的 R^2 (0.809 8) 更接近于 1。用 Langmuir 方程式计算得到的理论最大吸附量 ($q_m = 714.29$ mg/g) 接近于实验所得到的最大吸附量 ($q_e = 711.5$ mg/g)。这说明了 Langmuir 模型的拟合效果更好。此外, Freundlich 常数 $1/n$ 小于 1, 表明该吸附过程属于 Langmuir 吸附^[19]。因此, 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 对 Pb^{2+} 的吸附属于单层化学吸附。

Fig. 6 Isotherm adsorption models of the Pb^{2+} adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ nanocomposites:

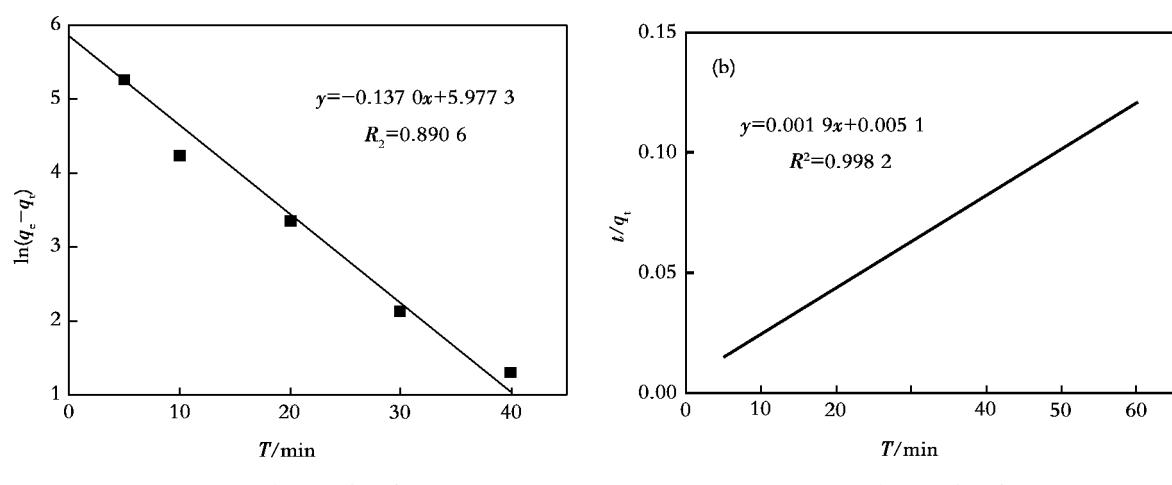
(a) Langmuir isotherm adsorption model; (b) Freundlich isotherm adsorption model

表 1 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线的相关参数
Table 1 The parameters of Langmuir and Freundlich isotherm adsorption models

T/K	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_F / (\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$	n	R^2
298	0.39	714.29	0.9996	530.12	9.36	0.8098

利用准一级动力学和准二级动力学模型对吸附实验数据进行线性拟合, 图 7 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物对吸附 Pb^{2+} 的吸附数据的动力学拟合线性图, 其相关参数列于表 2 中。从拟合结果可以看出, 准二级动力学模型拟合后的线性相关系数 R^2 (0.9982) 相对准一级动力学拟合的相关系数 R^2 (0.8906) 高, 更接近于

1。另一方面, 准二级动力学模型计算出吸附容量的理论值 $q_{e,\text{cal}}$ (526.32 mg/g) 更接近于实验值 $q_{e,\text{exp}}$ (493.5 mg/g)。由此可以判断, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合物对 Pb^{2+} 的吸附行为符合准二级动力学模型, 为速率控制步骤, 主要受吸附剂的表面活性位点浓度的影响^[20]。

Fig. 7 Kinetic curves of the Pb^{2+} adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ nanocomposites:

(a) pseudo-first-order model; (b) pseudo-second-order model

表2 准一级动力学和准二级动力学模型的相关参数

Table 2 Kinetic adsorption parameters of pseudo - first - order and pseudo - second - order models

T/K	$q_{e, \text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		k_1 / min^{-1}	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 (\times 10^{-3}) / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
298	493.5	0.137	394.4	0.8906	0.708	526.3	0.9982

3 结论

所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合材料具有较高的顺磁性和稳定性, 其饱和磁化强度为 58.07 emu/g, 氧化增重的初始温度为 125 °C, 对 Pb^{2+} 有较强的吸附能力, 在 50 min 内就可以达到吸附平衡, 最大吸附容量为 711.5 mg/g; 其吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学吸附模型, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgO}$ 纳米复合材料对 Pb^{2+} 的吸附是单层化学吸附, 吸附主要受表面活性位影响。

参考文献:

- [1] Liu F, Jin Y, Liao H, et al. Facile self - assembly synthesis of titanate/ Fe_3O_4 nanocomposites for the efficient removal of Pb^{2+} from aqueous systems [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1 (3): 805—813.
- [2] Barakat M A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2011, 4 (4): 361—377.
- [3] Sekar M, Sakthi V, Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 279 (2): 307—313.
- [4] Eren E, Afsin B, Onal Y. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161 (2): 677—685.
- [5] Wan M W, Kan C C, Rogel B D, et al. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80 (3): 891—899.
- [6] Della Puppa L, Komárek M, Bordas F, et al. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 399 (3): 99—106.
- [7] Campbell C T, Starr D E. Metal adsorption and adhesion energies on MgO (100) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124 (31): 9212—9218.
- [8] Mahdavi S, Jalali M, Afkhami A. Heavy metals removal from aqueous solutions using TiO_2 , MgO , and Al_2O_3 nanoparticles [J]. Chemical Engineering Communications, 2013, 200 (3): 448—470.
- [9] De Matteis L, Custardoy L, Fernández-Pacheco R, et al. Ultrathin MgO coating of superparamagnetic magnetite nanoparticles by combined coprecipitation and Sol - Gel Synthesis [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24 (3): 451—456.
- [10] 杜恒宇, 张中旗, 张永宁, 等. 二甲酚橙与铅(II)配合物显色反应的研究及应用 [J]. 宝鸡文理学院学报: 自然科学版, 2009, 29 (1): 35—40.
- [11] Ge S, Shi X, Sun K, et al. Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113 (31): 13593—13599.
- [12] Lu Y, Jiang H, Jing B N, et al. Synthesis and characterisation of magnesium hydrate microspheres [J]. Materials Technology: Advanced Functional Materials, 2014, 29 (A1): A28—A33.
- [13] Hui C, Shen C, Yang T, et al. Large-scale Fe_3O_4 nanoparticles soluble in water synthesized by a facile method [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112 (30): 11336—11339.
- [14] Kim D K, Zhang Y, Voit W, et al. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 225 (1): 30—36.
- [15] Gupta A K, Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications [J]. Biomaterials, 2005, 26 (18):

- 3995—4021.
- [16] Yantasee W , Warner C L , Sangvanich T , *et al.* Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology , 2007 , 41 (14) : 5114—5119.
- [17] Asçıl Y , Nurbas M , Açıkel Y S. Investigation of sorption/desorption equilibria of heavy metal ions on/from quartz using rhamnolipidbiosurfactant [J]. Journal of environmental management , 2010 , 91 (3) : 724—731.
- [18] Qin Q , Wang Q , Fu D , *et al.* An efficient approach for Pb (II) and Cd (II) removal using manganese dioxide formed in situ [J]. Chemical Engineering Journal , 2011 , 172 (1) : 68—74.
- [19] Liu Y , Liu Z , Gao J , *et al.* Selective adsorption behavior of Pb (II) by mesoporous silica SBA-15-supported Pb (II) -imprinted polymer based on surface molecularly imprinting technique [J]. Journal of Hazardous Materials , 2011 , 186 (1) : 197—205.
- [20] Donia A M , Atia A A , Elwakeel K Z. Recovery of gold (III) and silver (I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties [J]. Hydrometallurgy , 2007 , 87 (3) : 197—206.

(编辑: 房 威)