

Fe₃O₄@V_C 磁性纳米粒子对 Cr(VI) 的吸附性能

The Study of Adsorption of Cr(VI) Ions Using Magnetic Ascorbic Acid-coated Fe₃O₄ Nanoparticles

阳 晶 李忠海

YANG Jing LI Zhong-hai

(中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

(College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410001, China)

摘要:通过水热法合成 Fe₃O₄@V_C 磁性纳米粒子,采用透射电镜、红外光谱和 X 射线衍射等表征手段对合成的粒子结构进行表征。探讨了 pH 值、吸附时间、吸附剂用量、溶液初始浓度等因素对六价铬 Cr(VI) 吸附的影响,并对 Cr(VI) 的吸附热力学和动力学进行了研究。结果表明,在 pH 为 1.50, 25 °C 条件下,磁性纳米粒子对 Cr(VI) 的饱和吸附量可达 39.12 mg/g,吸附率为 85% 以上。吸附性能试验表明,磁性纳米粒子对 Cr(VI) 的吸附符合 Langmuir 热力学模型和 HO 准二级动力学吸附模型。

关键字: Fe₃O₄@V_C 磁性纳米粒子; 吸附; Cr(VI)

Abstract: Magnetic Ascorbic Acid-coated Fe₃O₄ Nanoparticles were successfully synthesized via a hydrothermal route. The resulting products were characterized by Transmission electron microscope, Fourier transform infrared spectra and X-ray diffraction. Various factors affecting the uptake behavior were discussed, including the pH, adsorption time, adsorbent dosage and initial concentration on the absorption of Cr(VI). Moreover, the thermodynamics and dynamics of the hexavalent chromium ion adsorption were also studied. The results showed that a maximum adsorption capacity was 39.12 mg/g for Cr(VI) at pH 1.50 and the absorption can be up to 85%. The adsorption performance of magnetic nanoparticles in line with both the Langmuir adsorption of Cr(VI) thermodynamic model and HO secondary dynamic adsorption one.

Keywords: Magnetic Ascorbic Acid-coated Fe₃O₄ Nanoparticles; adsorption; Cr(VI)

据调查^[1]发现:铬是目前世界上最主要的重金属污染之

一,其对人体健康和生态环境造成了严重威胁,其中 Cr(VI) 是罪魁祸首。Cr(VI) 毒性很大,几乎是三价铬 Cr(III) 的 500 倍^[2]。Cr(VI) 是国际公认的致癌物,是 33 种高度危险的毒性物质之一^[3-4]。铬的污染问题在国内外引起了相当高的重视。吸附法是目前处理 Cr(VI) 的主要方法,常用的吸附剂主要包括活性炭、硅藻土、膨润土、沸石以及腐殖质树脂等。这些吸附剂只能一次使用,再生性能低而使其应用受到限制。因此,为了有效清除 Cr(VI) 污染,迫切需要开发一种可循环使用的吸附材料来处理 Cr(VI)。磁性纳米材料是将磁效应与物质的纳米效应相结合而形成的材料^[5]。不仅拥有纳米材料的优势如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应以及介电限域效应等,而且具有特殊的磁性能,能够借助外加磁场轻易地从溶液中分离出来,是一种潜在的可循环使用的吸附剂。V_C 修饰的磁性纳米材料 Fe₃O₄@V_C 属于磁性纳米材料的一种,通过一步合成法使 V_C 与 Fe₃O₄ 纳米粒子相结合,形成具有高比表面积的材料,提高了材料本身的稳定性和对 Cr(VI) 的吸附活性^[6-7]。

本试验通过水热法合成 Fe₃O₄@V_C 磁性纳米粒子,系统地研究 pH 值、吸附时间、吸附剂用量、溶液初始浓度等因素对 Cr(VI) 吸附的影响,并对 Cr(VI) 的吸附热力学和动力学进行研究。Fe₃O₄@V_C 能较好地吸附 Cr(VI),成本低且可以重复使用,具有重要的理论研究意义和实际应用价值。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

无水乙醇:分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;
六水合三氯化铁:分析纯,台山市化工厂有限公司;
水合肼 80%:分析纯,上海山浦化工有限公司;
抗坏血酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;
重铬酸钾:分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

作者简介:阳晶,女,中南林业科技大学在读硕士研究生。
通信作者:李忠海(1960—),男,中南林业科技大学教授,博士。
E-mail: lizh11@163.com

收稿日期:2017-03-06

1.1.2 主要仪器设备

透射电镜:HT7700 型,日立高新技术公司;
比表面积及孔径分析仪:F-Sorb3400 型,北京金埃谱科技
公司;
傅里叶红外光谱仪:IRTracer-100 型,岛津企业管理有
限公司;
X 射线衍射仪:D/MAX2500 型,日本株式会社理学
公司;
紫外分光光度计:UV-1800 型,北京莱贝赛威科技有
限公司;
气浴恒温恒速振荡器:ZD-85A 型,常州国宇仪器制造有
限公司;
超声波清洗机:KQ-DB300 型,昆山市超声仪器有限
公司;
电子天平:FA1104 型,上海舜宇恒平科学仪器有限
公司;
磁力加热搅拌器:CJJ79-1 型,金坛市环保仪器厂;
酸度计:PHS-3C 型,上海仪器股份有限公司;
聚四氟乙烯高压反应釜:KH-100 型,上海隆拓仪器设
备有限公司;
超纯水机:Z1303008 型,湖南中沃水务环保科技有限公司;
真空干燥箱:DZF-6050 型,上海博迅实业有限公司。

1.2 方法

1.2.1 Fe₃O₄ 粒子的制备 根据改进的共沉淀法来制备
Fe₃O₄^[8],分别称取 4.86 g(0.018 mol)六水合三氯化铁和
1.79 g(0.009 mol)四水合氯化亚铁,放入烧杯中,加入 80 mL
超纯水,用玻璃棒搅拌使其溶解,再边搅拌边加入 10 mL 氨
水,有沉淀产生时,将烧杯放入 80 ℃ 水浴锅中,并加入 0.15 g
(0.000 4 mol)十六烷基三甲基溴化铵,陈化反应 90 min,反
应结束后,把烧杯放于磁铁上加速沉降,用超纯水洗涤至中
性,把沉淀放入真空冷冻干燥机中干燥 18 h,研磨即可得到
Fe₃O₄ 磁纳米粒子。

1.2.2 Fe₃O₄@V_C 磁性纳米材料的制备 根据薛君^[9] 的方
法。称取 1.080 g(0.004 mol)六水合三氯化铁加入到
180 mL 超纯水中,磁力搅拌形成澄清溶液,再依次加入
2.112 g(0.012 mol)V_C和 20 mL 水合肼(50 mL/100 mL),磁
力搅拌 1 h,然后将混合均匀的溶液在聚四氟乙烯高压反应
釜中,于 180 ℃ 下恒温反应 8 h。反应结束后,将灰色产物研
成粉末,用超纯水和乙醇反复洗涤数次。洗涤后,放入真空
干燥箱中,在 60 ℃ 下烘干,标记保存。

1.2.3 Cr(VI)浓度分析 按 GB 7467—87 的二苯碳酰二肼
分光光度法执行。

1.2.4 吸附性能测试 取 30 mL 一定浓度的 Cr(VI)标准溶
液于 100 mL 的锥形瓶中,调节 pH,加入一定量 Fe₃O₄@V_C
磁性纳米粒子,超声分散后,在 25 ℃ 下恒温振荡一定时间,
取出过滤,用紫外分光光度计测定滤液中 Cr(VI)的浓度,按
式(1)、(2)计算吸附量和吸附率。

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{W}, \tag{1}$$

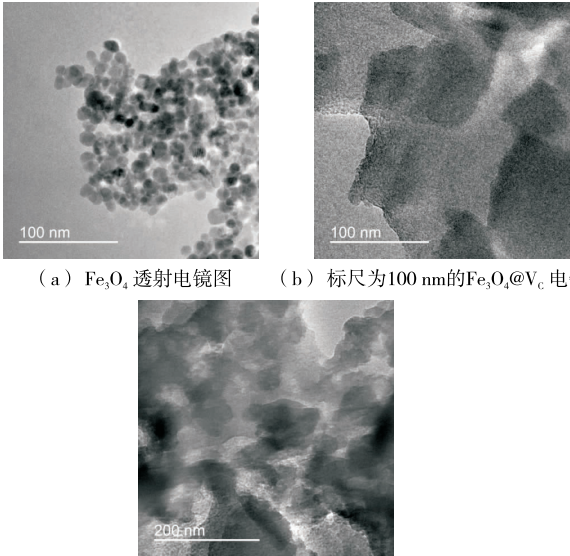
$$\eta_{吸} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \tag{2}$$

式中:
q——吸附量,mg/g;
C₀——吸附前 Cr(VI)浓度,mg/L;
C_e——吸附后 Cr(VI)浓度,mg/L;
W——吸附剂质量,g;
V——所加标准溶液的体积,L;
η_吸——吸附率,%。

2 结果与讨论

2.1 磁性纳米粒子的表征

2.1.1 透射电镜(TEM)分析 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@V_C 的透射
电镜图见图 1。经比表面积和孔径分析仪测定 Fe₃O₄ 和
Fe₃O₄@V_C 的比表面积分别为 27.21,212.42 m²/g,与 Fe₃O₄
相比,Fe₃O₄@V_C 的比表面积增大,有利于吸附。



(a) Fe₃O₄ 透射电镜图 (b) 标尺为 100 nm 的 Fe₃O₄@V_C 电镜图

(c) 标尺为 200 nm 的 Fe₃O₄@V_C 电镜图

图 1 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@V_C 的 TEM 图

Figure 1 TEM images of Fe₃O₄ (a) and Fe₃O₄@V_C (b,c)

2.1.2 红外光谱(FTIR)分析 为了检测磁性纳米粒子的化
学基团,分别对制备的 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@V_C 进行了傅立叶变
换红外光谱分析,结果见图 2。由图 2 可知,在 585.56 cm⁻¹
附近的吸收峰为 Fe₃O₄ 特有的 Fe—O 吸收峰,1 081.78 cm⁻¹
附近的特征峰为 C—O—C 的伸缩振动峰,1 557.78 cm⁻¹ 附
近的特征峰为纳米粒子表面 N—H 的弯曲振动特征峰,
3 220.67 cm⁻¹ 附近较宽的峰可能是 N—H 与 O—H 伸缩振
动的叠加,样品中的 O—H 可能是由洗涤过程中表面残留的
乙醇造成的。

2.1.3 X 射线衍射(XRD)分析 采用 XRD 考察了 Fe₃O₄ 和
Fe₃O₄@V_C 磁性纳米粒子的晶体结构,结果见图 3。由图 3
可知,Fe₃O₄ 纳米粒子分别在 30.30°,35.73°,43.45°,53.56°,
57.13°,62.92° 处有明显的特征峰,分别对应于 Fe₃O₄ 晶体
(220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面,其位置与
Fe₃O₄ 的标准图谱相一致^[10],说明所制备的纳米粒子为具有

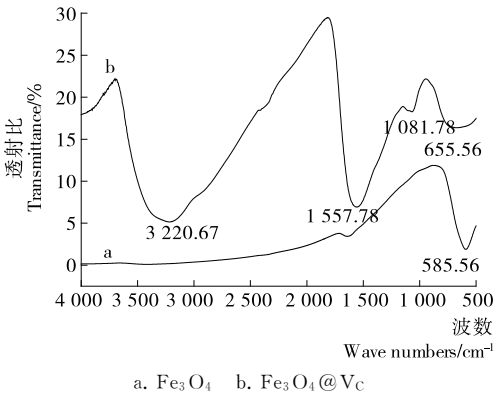


图 2 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@Vc 的红外光谱图

Figure 2 FTIR spectra of Fe₃O₄ and Fe₃O₄@Vc

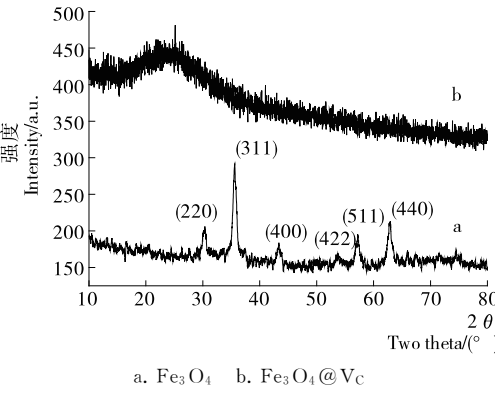


图 3 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@Vc 的 XRD 图

Figure 3 XRD images of Fe₃O₄ and Fe₃O₄@Vc

尖晶石结构的纯 Fe₃O₄ 纳米粒子。Fe₃O₄@Vc 纳米粒子的尖锐衍射峰与 Fe₃O₄ 纳米粒子的峰位重合。与图 3(a) 相比,图 3(b) 的衍射峰强度有所降低,表明合成过程中 Fe₃O₄ 纳米粒子有所损失。

2.2 不同因素对吸附性能的影响

2.2.1 pH 对吸附性能的影响 取 30 mL 浓度为 50 mg/L 的 Cr(VI) 溶液 11 份,用浓度为 0.5 mol/L 的盐酸和氨水调节 pH 为 1.07~10.88,加入 0.05 g Fe₃O₄@Vc,超声分散 3 min,于 25 °C 下恒温振荡 1 h,过滤,取滤液,用紫外分光光度计测溶液的吸光度,结果见图 4。由图 4 可知,吸附量随着 pH 值的升高而降低,不同的 pH 值对 Cr(VI) 离子的吸附性能有明显的影

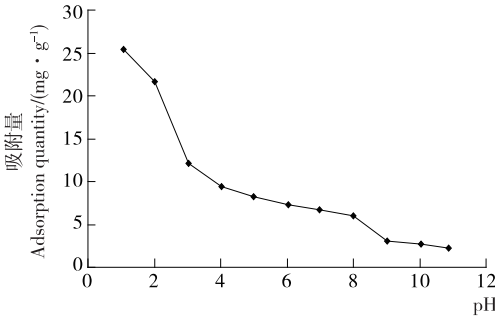


图 4 pH 对吸附量的影响

Figure 4 Effect of pH on the adsorption

环境下更有利于对 Cr(VI) 的吸附。这是因为 pH 在 0.8 以下时,Cr(VI) 主要以 H₂CrO₄ 的形式存在,pH 在 0.8~6.5 时,主要以 HCrO₄⁻ 和 Cr₂O₇²⁻ 的阴离子形式存在,当 pH 大于 6.5 时,主要以 CrO₄²⁻ 的形式存在,根据图 4 中的趋势,在 pH 为 1~2 时最有利于 Fe₃O₄@Vc 对 Cr(VI) 的吸附。

2.2.2 时间对吸附性能的影响 取 7 份 pH 为 1.53 浓度为 50 mg/L 的 Cr(VI) 溶液各 30 mL,Fe₃O₄@Vc 为 0.05 g,超声分散 3 min,于 25 °C 下恒温振荡一定时间,过滤,取滤液,测溶液的吸光度,结果见图 5。由图 5 可知,吸附量随着时间的延长而增加,在前 80 min 内,随时间延长,吸附量逐渐升高,当到达 80 min 时,基本达到吸附平衡(吸附量为 28.44 mg/g),随着时间的继续延长,吸附量基本不变,所以选择 80 min 作为最佳吸附时间。

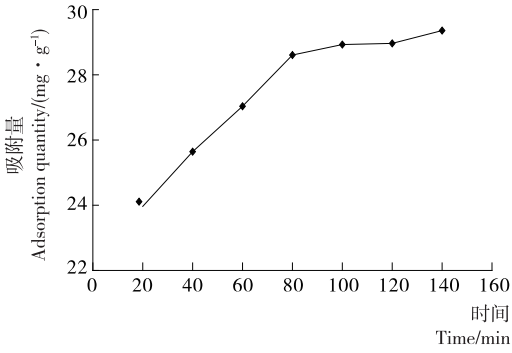


图 5 时间对吸附量的影响

Figure 5 Effect of time on the adsorption

2.2.3 质量对吸附性能的影响 取 8 份 pH 为 1.55 浓度为 50 mg/L 的 Cr(VI) 溶液各 30 mL,Fe₃O₄@Vc 加入量为 0.01~0.08 g,超声分散 3 min,于 25 °C 下恒温振荡 80 min,过滤,取滤液,测溶液的吸光度,结果见图 6。由图 6 可知,随着吸附剂用量的增大,吸附量逐渐减小,吸附率逐渐增大,当吸附剂用量大于 0.06 g 时,吸附率增加较小,趋于平缓,所以为了保证一定的吸附量和吸附率,因此选择最佳投加量为 0.06 g,此时吸附量达到了 22.44 mg/g。

2.2.4 初始浓度对吸附性能的影响 取 9 份不同初始浓度的 Cr(VI) 溶液各 30 mL,调节 pH 为 1.50,Fe₃O₄@Vc 加入量为 0.06 g,超声分散 3 min,于 25 °C 下恒温振荡 80 min,过滤,取滤液,测溶液的吸光度,结果见图 7。由图 7 可知,随着

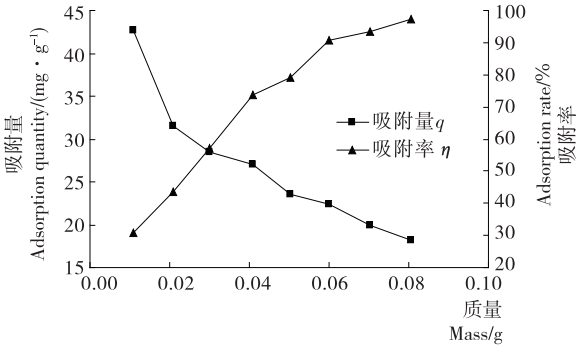


图 6 质量对吸附量的影响

Figure 6 Effect of dosages on the adsorption

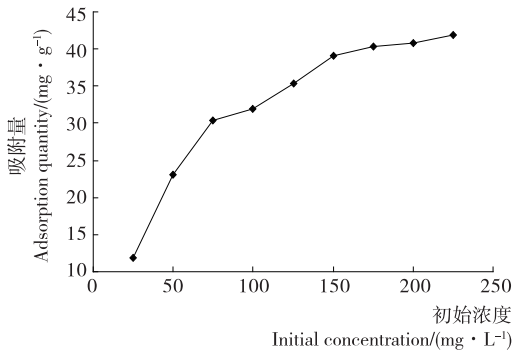


图 7 初始浓度对吸附量的影响

Figure 7 Effect of initial concentration on the adsorption

Cr(VI)初始浓度的增大,吸附量逐渐增加,当 Cr(VI)离子浓度增加到 150 mg/L 后,随着浓度的继续增加,吸附量增加较小,趋于平缓,所以选定初始浓度为 150 mg/L,此条件下的吸附量为 39.12 mg/g。

2.3 再生性能研究

取 30 mL 浓度为 150 mg/L 的 Cr(VI)溶液于 100 mL 的锥形瓶中,调节 pH 值为 1.50,加入 0.06 g Fe₃O₄@V_C,超声分散 3 min,25 ℃下振荡 80 min,取出静置于磁铁上,去除上清液,将吸附了 Cr(VI)的 Fe₃O₄@V_C用超纯水清洗 2 次,加入 10 mL 溶液为 0.25 mol/L 的盐酸解析 30 min,测吸光值,进行吸附剂的多次吸附—解析重复试验,结果见图 8。由图 8 可知,重复操作 6 次后,Fe₃O₄@V_C磁性纳米粒子对 Cr(VI)的回收率仍在 85%以上,表明 Fe₃O₄@V_C磁性纳米粒子具有良好的再生使用能力。

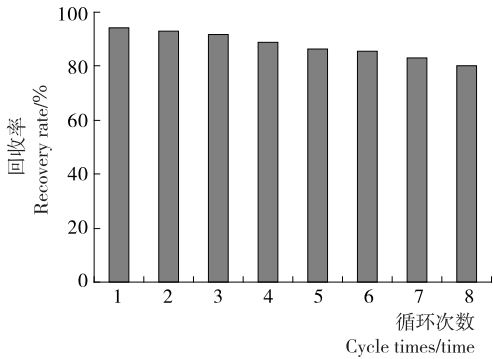


图 8 Fe₃O₄@V_C的循环利用

Figure 8 Cyclicutilization of Fe₃O₄@V_C

2.4 吸附热力学分析

配制浓度为 30,60,90,120,150 mg/L 的 Cr(VI)溶液各 100 mL,调节 pH 为 1.50,均取 30 mL 的各浓度的溶液于 100 mL 的锥形瓶中,向盛有溶液的锥形瓶中均加入 0.06 g 的 Fe₃O₄@V_C磁性纳米材料,在 298,308,318 K 下恒温振荡 80 min,过滤取滤液,测定吸附平衡后溶液浓度 C_e,由 C₀和 C_e计算出平衡吸附量 q_e。以 q_e对 C_e作图,见图 9。由图 9 可知,随着温度的升高,Fe₃O₄@V_C对 Cr(VI)的吸附量逐渐升高。

为了进一步研究吸附热力学,分别使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对其进行拟合。Langmuir 模型^[11]:

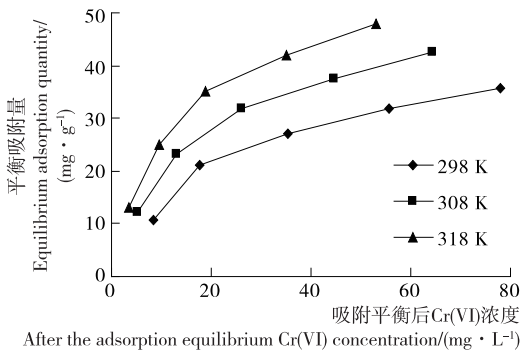


图 9 不同温度下 Fe₃O₄@V_C对 Cr(VI)的吸附等温线
Figure 9 Adsorption isotherms of Cr(VI) on Fe₃O₄@V_C at different temperatures

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}, \tag{3}$$

式中:

C_e——平衡浓度,mg/L;

q_m——最大的单层吸附容量,mg/g;

q_e——平衡浓度下单位重量的吸附剂对吸附质的吸附量,mg/g;

K_L——Langmuir 常数。

Freundlich 模型^[12]:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n \ln C_e}, \tag{4}$$

式中:

K_f——Freundlich 常数;

n——Freundlich 系数;

其他参数与 Langmuir 模型相同。

采取两种模型所得的拟合曲线分别见图 10、11。

由图 10、11 可得相应的拟合曲线方程,根据拟合曲线方程可以得到模型的相关参数,见表 1。由表 1 可知,Langmuir 等温方程的拟合程度优于 Freundlich 等温方程,在不同的试验温度条件下,Langmuir 等温方程的相关系数均比 Freundlich 等温方程的相关系数大。

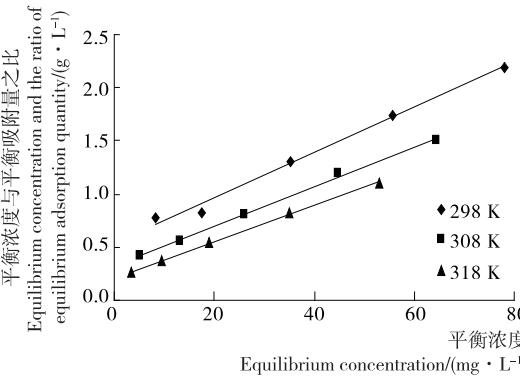


图 10 不同温度下 Fe₃O₄@V_C对 Cr(VI)的 Langmuir 拟合曲线

Figure 10 Langmuir isotherms fitted to the adsorption data of Cr(VI) on Fe₃O₄@V_C at different temperatures

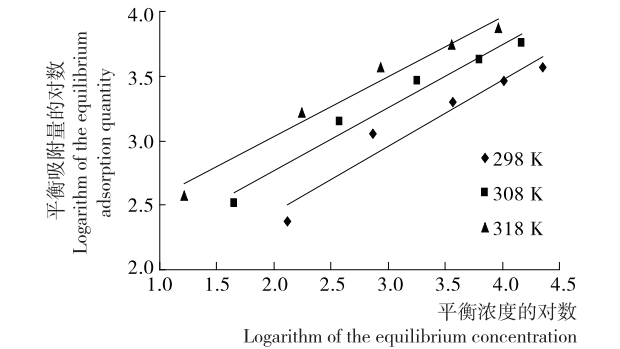


图 11 不同温度下 Fe₃O₄@V_C对 Cr(VI)的 Freundlich 拟合曲线
Figure 11 Freundlich isotherms fitted to the adsorption data of Cr(VI) on Fe₃O₄@V_C at different temperatures

表 1 Fe₃O₄@V_C吸附 Cr(VI)的不同模型的等温方程参数
Table 1 Parameters for Cr(VI) adsorption by Fe₃O₄@V_C according to different equilibrium

T/K	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_L	R^2	K_f	n	R^2
298	46.95	0.039 5	0.992 8	4.129 7	1.952 0	0.942 6
308	53.48	0.057 7	0.998 3	6.011 7	2.053 8	0.970 6
318	58.48	0.080 1	0.998 9	8.104 3	2.140 6	0.972 7

2.5 吸附动力学分析

分别取初始浓度为 150 mg/L 且 pH 为 1.55 的 Cr(VI) 溶液各 30 mL 于 6 个 100 mL 的锥形瓶中,向锥形瓶中分别加入 0.06 g Fe₃O₄@V_C磁性纳米材料,在 298,308,318 K 下恒温振荡 30~80 min,过滤,测定滤液中吸附后的 Cr(VI)浓度 C_e 。计算单位吸附量 q_t ,绘制 Fe₃O₄@V_C对 Cr(VI)的吸附动力学曲线,见图 12。由图 12 可知,在相同的吸附时间内,Fe₃O₄@V_C对 Cr(VI)的吸附量随温度的升高而增大。

为了进一步研究 Fe₃O₄@V_C对 Cr(VI)的吸附动力学,分别采用准一级和准二级动力学模型对其进行模拟。准一级动力学模型^[13]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t,$$
 (5)

式中:

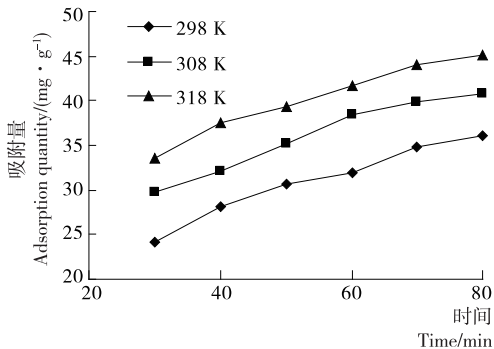


图 12 Fe₃O₄@V_C吸附 Cr(VI)的动力学曲线
Figure 12 Effect of contact time on the uptake of Cr(VI) by Fe₃O₄@V_C

q_e ——磁性纳米粒子对 Cr(VI)的平衡吸附量,mg/g;
 q_t —— t 时刻磁性纳米粒子对 Cr(VI)的吸附量,mg/g;
 K_1 ——准一级动力学模型的一级速率常数。
准二级动力学方程^[14]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e},$$
 (6)

式中:

K_2 ——准二级动力学模型的二级速率常数;
其它参数与准一级动力学模型相同。
两种模型所得的拟合曲线分别见图 13、14。

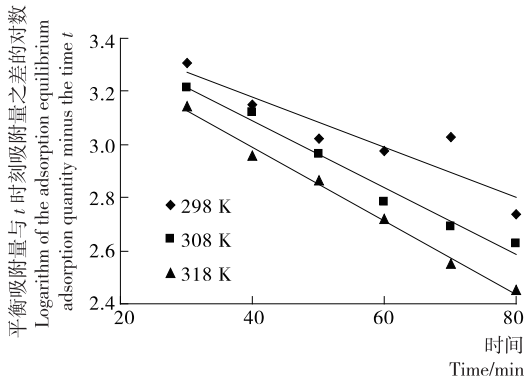


图 13 Fe₃O₄@V_C吸附 Cr(VI)的 Lagergren 准一级动力学方程曲线
Figure 13 Lagergren first-order kinetic plot for the sorption of Cr(VI) ions on Fe₃O₄@V_C

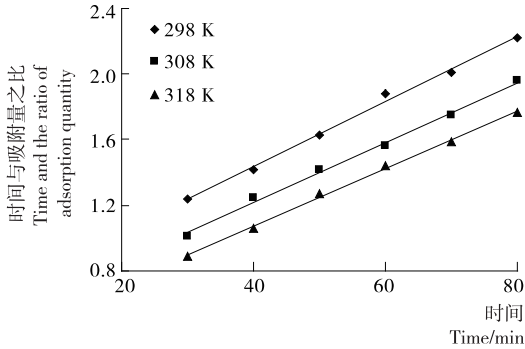


图 14 Fe₃O₄@V_C吸附 Cr(VI)的 HO 准二级动力学方程曲线
Figure 14 Second-order kinetic plots for the sorption of Cr(VI) ions on Fe₃O₄@V_C

由图 13、14 可得相应的拟合曲线方程,根据拟合曲线方程可以得到模型的相关参数,见表 2。由表 2 可知,Fe₃O₄@V_C对 Cr(VI)吸附回归结果更符合 HO 准二级动力学模型($R^2 > 0.99$)。这表明 Fe₃O₄@V_C对 Cr(VI)的吸附由化学吸附控制,而非扩散控制。

2.6 Fe₃O₄@V_C吸附能力与其它吸附剂比较

由于试验条件不同,Fe₃O₄@V_C直接与其他吸附剂相比比较困难。表 3 将 Fe₃O₄@V_C对 Cr(VI)的吸附量与其他吸附剂进行了简单的比较。可以看出 Fe₃O₄@V_C对 Cr(VI)具有较好的吸附能力。

表 2 Fe₃O₄@V_C 吸附 Cr(VI) 的动力学参数

T/K	Lagergren 准一级动力学			HO 准二级动力学		
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_2/min^{-1}	R^2
298	34.82	0.009 3	0.842 9	50.51	$6.068\ 5 \times 10^{-4}$	0.995 6
308	36.39	0.012 6	0.979 3	54.64	$6.870\ 7 \times 10^{-4}$	0.994 9
318	34.44	0.013 8	0.993 1	56.82	$8.400\ 9 \times 10^{-4}$	0.998 1

表 3 各种吸附剂对 Cr(VI) 吸附能力的比较

吸附剂	$q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	pH	参考文献
浸铝粉煤灰	1.80	2.0	[15]
壳聚糖	7.94	3.0	[16]
商业活性炭	13.79	2.0	[17]
蒙脱石支撑磁纳米粒子	15.30	2.5	[18]
纳米 Fe ₃ O ₄	19.20	2.5	[19]
氨基功能化纳米 Fe ₃ O ₄	25.58	2.5	[20]
Fe ₃ O ₄ @V _C	39.12	1.5	本试验

3 结论

通过水热法合成了 Fe₃O₄@V_C 磁性纳米粒子,用于探索其对水中 Cr(VI) 的吸附性能,结果表明:在 pH 为 1.50,振荡时间为 80 min,吸附剂质量为 0.06 g,溶液初始浓度为 150 mg/L 的条件下,磁性纳米粒子对 Cr(VI) 的饱和吸附量可达 39.12 mg/g,吸附率为 85% 以上。可循环次数为 6,说明 Fe₃O₄@V_C 磁性纳米粒子具有较强的循环使用能力。吸附性能试验表明,磁性纳米粒子对 Cr(VI) 的吸附符合 Langmuir 热力学模型和 HO 准二级动力学吸附模型。

参考文献

[1] ZHANG Run-hu, WANG Bo, MA Hong-zhu. Studies on chromium (VI) adsorption on sulfonated lignite[J]. Desalination, 2010, 255(1): 61-66.

[2] SARIN V, PANT K K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(1): 15-20.

[3] 黄丹丹, 孟超, 单宏权, 等. 铬(VI)离子印迹聚合物的研究进展[J]. 天津化工, 2015, 29(5): 5-8.

[4] 张润虎. 磺化褐煤、硫酸掺杂聚苯胺纤维、紫茎泽兰活性炭对六价铬离子的吸附性能研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2012: 3-5.

[5] 单小璇. 磁性纳米材料的化学法制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 1-4.

[6] 孙海平. 磁性纳米粒子的表面修饰及功能化[D]. 扬州: 扬州大学, 2008: 7-20.

[7] NIU Hong-yun, ZHANG Di, ZHANG Sheng-xiao, et al. Humic acid coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as highly efficient Fenton-like catalyst for complete mineralization of sulfathiazole[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/2/3): 559-565.

[8] SHEN Xing-can, FANG Xiu-zhong, ZHOU Ying-hua, et al. Synthesis and Characterization of 3-Aminopropyltriethoxysilane-Modified Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles[J]. Chemistry Letters, 2004(11): 1 468-1 469.

[9] 薛君. 功能化磁性纳米材料的制备及其在废水污染治理中的应用研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2014: 57-58.

[10] MONTAGNE F, MONDAIN-MONVAL O, PICHOT C, et al. Preparation and characterization of narrow sized (o/w) magnetic emulsion[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 250: 302-312.

[11] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part II.—Liquids [J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 38(5): 102-105.

[12] 保佳媛, 李俊峰, 张钱丽. 活性炭纤维对亚甲基蓝的吸附动力学和热力学研究[J]. 苏州科技学院学报, 2015, 32(3): 30-35.

[13] AZIZIAN S. Comment on “kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport”[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(33): 514-525.

[14] AZIZIAN S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis [J]. J Colloid Interface Sci, 2004, 276(1): 47-52.

[15] JOSHI M V. Removal of Cr(VI) and Hg(II) from Aqueous Solutions Using Fly Ash and Impregnated Fly Ash[J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(7): 1 611-1 629.

[16] Aydın Y A, Aksoy N D. Adsorption of chromium on chitosan: optimization, kinetics and thermodynamics[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151(1/2/3): 188-194.

[17] LIU S X, CHEN X, CHEN X Y, et al. Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 315-319.

[18] YUAN Peng, FAN Ming-de, YANG Dan, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions[J]. J. Hazard. Mater., 2009, 166(2/3): 821-829.

[19] HU Jing, CHEN Guohua, LO IMC. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles [J]. Water Research, 2005, 39(18): 4 528-4 536.

[20] 赵永纲, 沈昊宇, 李劼, 等. 氨基功能化纳米 Fe₃O₄ 磁性高分子吸附剂对废水中 Cr(VI) 的吸附研究[J]. 化学学报, 2009, 67(13): 1 509-1 514.