

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.17.016

PEI纳米交联树脂对Pb(Ⅱ)和磺胺二甲嘧啶的吸附

杨其文¹, 王 圃¹, 雷 燕²

(1. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400030; 2. 成都工业学院 材料与环境工程学院,
四川 成都 611730)

摘 要: 通过超声辅助浸渍方式将聚乙烯亚胺(PEI)纳米颗粒成功负载到磺酸基修饰的超高交联树脂上,制备了H-01-PEI纳米复合超高交联树脂,并研究该树脂对Pb(Ⅱ)和磺胺二甲嘧啶(SZ)的吸附性能。Langmuir和Freundlich模型都适合模拟Pb(Ⅱ)的吸附过程,共存的SZ可以增强H-01-PEI树脂对Pb(Ⅱ)的吸附作用,但随着SZ浓度的增大,这种增强作用逐渐减弱。H-01-PEI树脂对SZ的吸附更符合Langmuir模型。在复合体系中,共存Pb(Ⅱ)的浓度会影响H-01-PEI树脂对SZ的吸附,低浓度时有微弱增强作用而高浓度时具有抑制作用。在实际水体中磺胺类抗生素往往以痕量级存在,这种低浓度抗生素的共存可增强H-01-PEI树脂对Pb(Ⅱ)的吸附,所以H-01-PEI纳米吸附树脂能够实现对Pb(Ⅱ)和SZ的同时去除。

关键词: 聚乙烯亚胺(PEI); 超高交联树脂; Pb(Ⅱ); 磺胺二甲嘧啶; 共吸附

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)17-0093-07

Adsorption Performances of Pb(Ⅱ) and Sulfamethazine by Polyethyleneimine Nano Crosslinked Resin

YANG Qi-wen¹, WANG Pu¹, LEI Yan²

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University,
Chengdu 611730, China)

Abstract: Polyethyleneimine (PEI) nanoparticles were loaded onto sulfonic acid groups modified hyper-crosslinked resin by ultrasonic assisted impregnation to prepare H-01-PEI resin, and its adsorption performance of Pb(Ⅱ) and sulfamethazine (SZ) was investigated. Both Langmuir and Freundlich models were suitable for fitting the adsorption process of Pb(Ⅱ). The co-existing SZ enhanced the adsorption of Pb(Ⅱ) by H-01-PEI resin. However, this enhancement effect gradually decreased with the increase of SZ concentration. Langmuir model was more suitable for fitting the adsorption of SZ by H-01-PEI resin. In the composite system, the concentration of co-existing Pb(Ⅱ) affected the adsorption of SZ by H-01-PEI resin, which had a weak enhancement effect at low concentration and an inhibition effect at high concentration. Sulfonamide antibiotics often exist in trace amounts in actual water, and the coexistence of such low concentration of antibiotics could enhance the adsorption of Pb(Ⅱ) by H-01-PEI resin. Therefore, H-01-PEI resin is capable of achieving the simultaneous removal of Pb(Ⅱ) and SZ.

基金项目: 成都工业学院人才引进项目(2021RC004); 教育部春晖计划项目(Z2015140)

通信作者: 杨其文 E-mail: yangqiwen222@126.com; 雷燕 E-mail: leiyannan222@163.com

Key words: polyethyleneimine (PEI); hyper-crosslinked resin; Pb(Ⅱ); sulfadimidine; co-adsorption

抗生素作为抗菌药和促长剂被大量使用,但其机体代谢率低,大部分以母体或代谢物的形式进入水体中,不但会对动植物产生毒性效应,还会诱发和传播各类抗性基因^[1-3]。重金属作为工业和科技发展的重要原材料,被广泛应用于电子电镀、采矿冶炼、造纸、发电和防腐等行业,这些工业废水、废渣的违规和超标排放,必然会污染水体环境^[4-5]。进入水体环境中的抗生素和重金属难以被生物降解,但易吸附在水体沉积物中,还能通过食物链在生物体内富集,具有毒性大、易累积、污染持续时间长等特征,即使低浓度依然会威胁水环境安全和生命健康^[6-7]。水体中的重金属元素为离子态,而抗生素化合物含有带孤对电子的官能团,两者以共享电子对形式发生络合作用,且解离态的抗生素可与重金属离子间发生静电作用。这些复杂的相互作用,无疑都使对两者复合污染的控制比单一组分污染的控制更加困难^[8-9]。

吸附法具有简单经济、二次污染小、再生性能好、能够富集回收吸附质等优点,因此该方法被广泛应用于重金属和抗生素废水的处理中。在众多的吸附材料中,功能基修饰的纳米交联吸附树脂因比表面积大、富含极性基团和具有优良的孔道等特性而广受关注^[10-13]。聚乙烯亚胺(PEI)是分子链上含有多胺基的亲水聚合物,高水溶性限制了其实际应用^[14-15],笔者将PEI负载在比表面积高、微孔丰富和刚性骨架的超高交联树脂上,PEI的多胺基可络合吸附重金属离子,同时,树脂的高比面积和功能基还可通过疏水和氢键协同作用分离抗生素污染物。因此,合成的PEI纳米交联复合树脂在抗生素-重金属离子复合污染水体治理方面具有广阔的应用前景。笔者以Pb(Ⅱ)和磺胺二甲嘧啶(SZ)作为复合污染吸附质,研究其在自制纳米交联复合树脂上的吸附性能,旨在为该树脂治理重金属和抗生素复合污染提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器和材料

主要仪器:原子吸收分光光度计、紫外-可见光分光光度计、傅里叶红外光谱(FTIR)仪、扫描电镜

(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)。

主要试剂:1,2-二氯乙烷、正己烷、氯化铝、硝基苯、丙酮等均为分析纯,磺胺二甲嘧啶标准品购自Sigma公司。

1.2 树脂的合成

磺酸基修饰的超高交联吸附树脂的合成:称取30.0 g氯球树脂溶胀于1,2-二氯乙烷和正己烷中静置10 h;然后边搅拌边加入一定体积的硫酸和5.0 g无水氯化铝,在氮气氛、357 K温度下搅拌4 h,再加入3.5 g无水氯化铝搅拌2 h;再升温至377 K搅拌4 h后停止反应;树脂冷却后加入至含1%盐酸的丙酮溶液中搅拌,过滤后继续用丙酮抽提10 h以上;最后烘干制得树脂,命名为H-01。

在三口瓶中加入H-01树脂和聚乙烯亚胺水溶液(两者质量比为1:5)^[14,16],将三口瓶放置在超声波清洗器中,在180 W超声条件下反应3 h,再滴加1%的戊二醛振荡反应10 h,然后漂洗、滤干、再洗涤、烘干,制得的树脂命名为H-01-PEI。

PEI负载在H-01树脂上的原理:PEI通过超声浸渍向H-01树脂内部扩散,H-01树脂表面的磺酸基作为模板定位基,通过静电作用结合PEI纳米粒子上的质子化胺基。同时,通过超声辅助浸渍将PEI分散成更小的纳米颗粒,加速与磺酸基位点的结合,且H-01树脂基体的高交联网状结构限制了PEI的运动和大量聚集,使PEI纳米颗粒快速且均匀稳定地负载。

1.3 吸附实验

1.3.1 pH对吸附的影响

称取20 mg的H-01-PEI树脂放置于锥形瓶中,分别加入单/双组分的Pb(Ⅱ)和SZ溶液,Pb(Ⅱ)和SZ的初始浓度均为0.2 mmol/L,采用NaOH和稀HNO₃调节pH为2~7,温度和转速分别设为298 K和150 r/min,振荡反应24 h,达到吸附平衡后测定溶液中的Pb(Ⅱ)和SZ浓度,计算平衡吸附量。

1.3.2 单/双组分等温吸附实验

Pb(Ⅱ)吸附等温线:取5份25 mg的H-01-PEI树脂于锥形瓶中,分别加入单/双组分的Pb(Ⅱ)和SZ溶液,Pb(Ⅱ)初始浓度为0.05~1.0 mmol/L,控制

双组分溶液中的SZ浓度分别为0.05、0.3 mmol/L,将pH调至5.0左右,温度和转速分别设为298 K和150 r/min,其他实验条件同1.3.1节。

SZ吸附等温线:称取5份25 mg的H-01-PEI树脂于锥形瓶中,分别加入单/双组分的SZ和Pb(II)溶液,SZ的初始浓度设为0.03~0.3 mmol/L,控制双组分溶液中的Pb(II)浓度分别为0.1、0.8 mmol/L,将pH调至5.0左右,温度和转速分别设为298 K和150 r/min,其他实验条件同1.3.1节。

1.3.3 实际地表水的吸附和再生实验

实际地表水的pH为7.15,直接配制Pb(II)-SZ复合污染物会生成沉淀,故将溶液pH调至5.0左右,配制0.05 mmol/L的Pb(II)-SZ复合污染物,称取0.05 g H-01-PEI树脂投加到上述配制的50 mL溶液中,其他实验条件同1.3.1节,吸附平衡后测定溶液中的Pb(II)和SZ浓度。将吸附后的H-01-PEI树脂用稀盐酸溶液进行脱附再生,重复进行6次吸附-脱附实验。

2 结果与讨论

2.1 树脂的结构特征

H-01树脂和H-01-PEI树脂的物化性质如表1所示。可以看出,H-01树脂的比表面积较大,达到了457.2 m²/g,树脂有大量的微孔结构,S元素含量的变化表明了磺酸基团的成功修饰,H-01-PEI中N元素的增加表明PEI已成功负载。由于PEI纳米微粒的孔道沉积、微孔堵塞等原因,使得H-01-PEI树脂的孔径相较H-01树脂稍有下降,但比表面积和微孔面积却有增加,比表面积达到了492.8 m²/g。

表1 树脂的物化性质

Tab.1 Typical properties of resins

树脂	C/%	N/%	O/%	S/%	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔 径/nm	微孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)
H-01	70.85	—	7.82	4.71	457.2	5.29	226.7
H-01- PEI	68.23	6.94	5.39	3.15	492.8	4.02	252.1

两种树脂的热重分析(TGA)曲线如图1(a)所示,两种树脂都有两个热失重平台。H-01树脂两个平台的失重率分别为8.41%和46.96%,其中,8.41%的失重率是H-01树脂上的磺酸基团受热分解所致。H-01-PEI两个平台的失重率分别为10.02%和52.84%,其中10.02%的失重率是树脂上的磺酸基和PEI热分解所致。两种树脂都在

250 °C以上才会发生热分解,热稳定性良好。

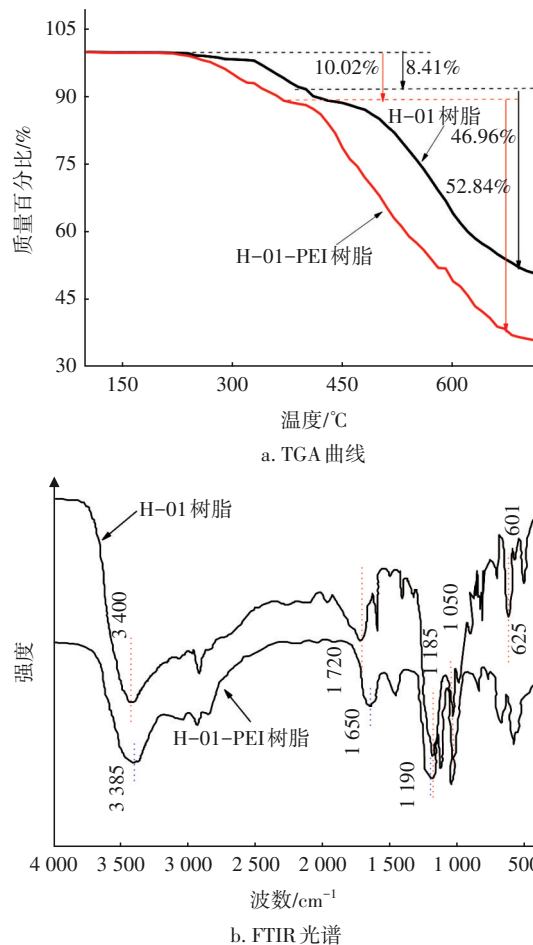


图1 两种树脂的TGA曲线和FTIR光谱

Fig.1 TGA curves and FTIR spectra of two resins

图1(b)为两种树脂的红外光谱。H-01树脂在1 185、1 050、625 cm⁻¹附近有特征吸收峰,表明了磺酸基的成功引入。在601 cm⁻¹处为C—Cl键的特征峰,由于磺酸基的修饰和后交联反应,该C—Cl峰较弱。H-01-PEI树脂在3 385、1 650和1 190 cm⁻¹处有吸收峰,这是N—H键和C—N键的特征吸收峰,表明PEI已成功负载到H-01树脂上。

图2(a)为H-01-PEI树脂放大100倍和10 000倍的扫描电镜(SEM)图像,可知,树脂为规整的圆球形,粒径在500 μm左右,放大至10 000倍后可看出树脂是由许多微球聚集而成,树脂内部存在许多微孔。由图2(b)的透射电镜(TEM)图像可以看出,PEI纳米粒子负载到H-01树脂上,PEI的粒径范围在几纳米至几十纳米之间,纳米颗粒易发生团聚而形成数十纳米的小团簇。X射线衍射仪(XRD)的检测结果显示,PEI微粒是无定型的非晶结构。

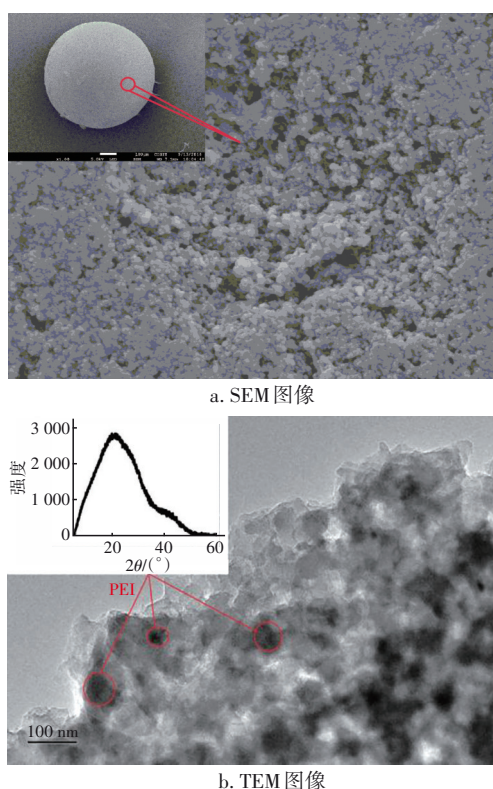


图2 H-01-PEI树脂的SEM和TEM图像

Fig.2 SEM and TEM images of H-01-PEI resin

2.2 pH对吸附行为的影响

不同pH条件下H-01-PEI树脂对Pb(Ⅱ)和SZ的吸附效果如图3所示。

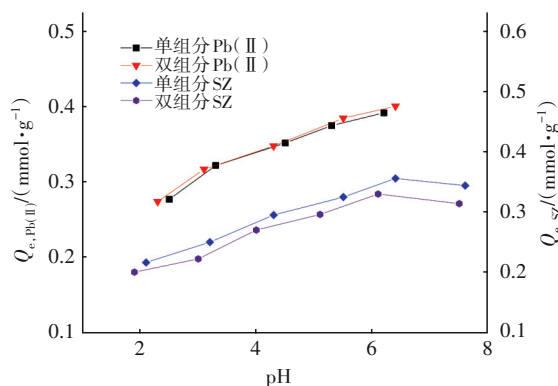


图3 不同pH下H-01-PEI树脂对Pb(Ⅱ)和SZ的吸附效果

Fig.3 Pb(Ⅱ) and SZ adsorption onto H-01-PEI resin at different pH

H-01-PEI树脂对单/双组分的Pb(Ⅱ)的吸附量都随着pH的升高而升高,树脂表面经过修饰后的磺酸基和负载的PEI胺基可对Pb(Ⅱ)进行离子交换和络合吸附。在低pH下,H-01-PEI树脂对Pb(Ⅱ)的吸附量较低,这是由于H⁺与铅离子竞争吸附位点,且引起树脂上的胺基质子化,不利于Pb(Ⅱ)的

络合吸附,并且磺酸基上通过离子交换吸附的Pb(Ⅱ)也可被高浓度的H⁺置换。在双组分中,Pb(Ⅱ)的吸附几乎不受SZ共存的影响,这是由于H-01-PEI树脂中的磺酸基起着Donnan膜效应,使得Pb(Ⅱ)预富集在树脂表面,负载在表面和孔道的PEI纳米颗粒对其进行络合吸附,PEI纳米颗粒和表面磺酸功能基的复合作用大大增强了共存体系中树脂对Pb(Ⅱ)的选择吸附性。随着pH的升高,SZ共存甚至对Pb(Ⅱ)的吸附有微弱促进作用,这可能是SZ和Pb(Ⅱ)的络合作用所致。

树脂对单/双组分中SZ的吸附都随着pH的升高而先增后减。SZ为典型的两性化合物,解离常数 $pK_{a1}=2.6$ 、 $pK_{a2}=8.0$ ^[17]。pH会显著改变SZ在溶液中的存在形态,即阳离子态(SZ⁺)、中性分子态(SZ⁰)和阴离子态(SZ⁻),3种形态占比随pH的变化见图4。当 $pH < pK_{a1}$ 时,SZ主要以SZ⁺形态存在,当 $pH > pK_{a2}$ 时主要以SZ⁻形态存在。在上述两个pH范围内,SZ的电性与树脂的电性相同,两者间的静电斥力作用会影响吸附效果。在双组分中,直接的位点竞争使共存的Pb(Ⅱ)抑制了树脂对SZ的吸附,且 $pH > 5$ 后更明显。这可能是由于随着Pb(Ⅱ)吸附量增加,磺酸基的Donnan膜效应使Pb(Ⅱ)占据了较多位点,削弱了与SZ的氢键作用,同时PEI纳米颗粒对Pb(Ⅱ)的专属络合导致树脂微孔堵塞。虽然Pb(Ⅱ)与SZ的络合作用以及Pb(Ⅱ)的架桥作用都可以增加树脂对SZ的吸附,但这种作用较弱,不足以弥补位点竞争和微孔堵塞所引起的SZ吸附量的减少。

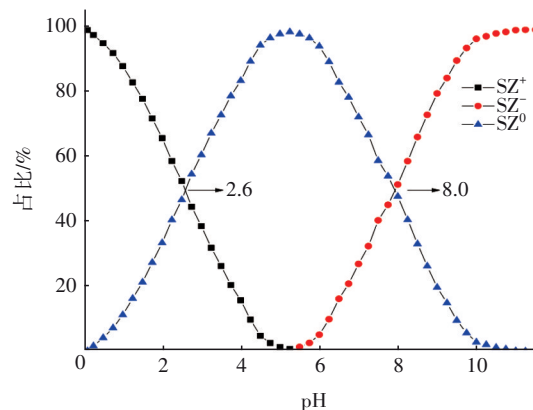


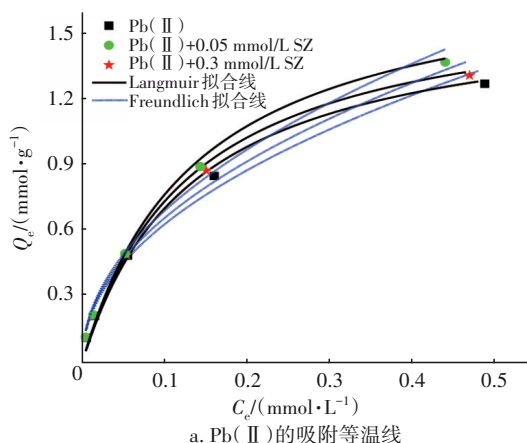
图4 不同pH条件下的SZ形态分布

Fig.4 Species of SZ at different pH

2.3 单/双组分Pb(Ⅱ)和SZ的吸附等温线

H-01-PEI树脂对水溶液中单/双组分Pb(Ⅱ)和SZ的吸附等温线见图5。吸附数据采用Langmuir和

Freundlich 等温吸附模型进行拟合,参数如表2所示。Langmuir 等温吸附模型是典型的单分子层吸附模型,假设吸附剂表面各处均匀,是一种理想的吸附模型,其中的参数 K_L 为 Langmuir 常数,反映吸附作用力的大小;而 Freundlich 等温吸附模型用于拟合非均相吸附过程,认为大多数吸附剂的表面不是均匀的,吸附质优先在活性高的位点被吸附,参数 K_F 和 n 分别反映吸附亲和力与推动力的大小。



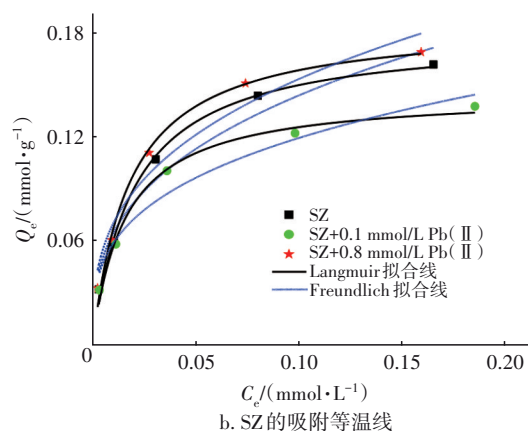
a. Pb(II) 的吸附等温线

表2 H-01-PEI树脂吸附Pb(II)和SZ的Langmuir和Freundlich等温模型参数

Tab.2 Langmuir and Freundlich isotherm model parameters for adsorption of Pb(II) and SZ by H-01-PEI resin

项 目	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$Q_{\max}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
Pb(II)	1.538	4.569	0.986	1.882	2.904	0.980
Pb(II)+0.05 mmol/L SZ	1.594	3.891	0.988	2.139	3.245	0.975
Pb(II)+0.3 mmol/L SZ	1.561	4.168	0.990	1.966	3.103	0.979
SZ	0.184	1.982	0.991	0.523	2.081	0.946
SZ+0.1 mmol/L Pb(II)	0.193	2.026	0.992	0.554	2.302	0.947
SZ+0.8 mmol/L Pb(II)	0.165	1.359	0.993	0.528	2.234	0.941

图5(a)是H-01-PEI树脂对单/双组分Pb(II)的吸附等温线,双组分体系中共存的SZ促进了树脂对Pb(II)的吸附,这是由于树脂上的磺酸基通过离子交换作用对Pb(II)预富集,这种类似于Donnan膜效应的作用加强了PEI上胺基对Pb(II)的络合作用,这些功能基团与Pb(II)的作用强于其与SZ的氢键作用,所以SZ的位点竞争对Pb(II)的吸附影响不显著。SZ主要是依靠 π - π 键、疏水等物理吸附机制进行吸附,并且吸附到树脂上的SZ还能通过弱络合作用为Pb(II)提供新的吸附位点。但随着共存SZ浓度的增大,这种增强去除Pb(II)的作用减弱,这可能是由于高浓度的SZ吸附在树脂表面阻碍了PEI胺基和Pb(II)络合,虽然SZ也能与Pb(II)形成络合物,但两者络合能力较低,不足以弥补SZ位



b. SZ的吸附等温线

图5 H-01-PEI树脂对Pb(II)和SZ的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms of Pb(II) and SZ by H-01-PEI resin

点覆盖所引起的Pb(II)吸附量的减少。由表2可知,Langmuir和Freundlich模型都可以拟合Pb(II)在H-01-PEI树脂上的吸附过程,Pb(II)的饱和吸附量 Q_{\max} 的排序为:双组分(SZ=0.05 mmol/L)>双组分(SZ=0.3 mmol/L)>单组分,即SZ的共存增强了树脂对Pb(II)的吸附,且低浓度的促进作用更强,共存SZ浓度为0.05 mmol/L时Pb(II)的饱和吸附量可达到1.594 mmol/g。所有吸附过程的特征指数 $n>1$,表明吸附易于进行,属于优惠吸附过程。

图5(b)是H-01-PEI树脂对单/双组分SZ的吸附等温线。低浓度的Pb(II)共存对SZ的吸附有微弱促进作用,而高浓度的Pb(II)共存会抑制SZ的吸附。共存Pb(II)的浓度较低时,Pb(II)的吸附主要依靠树脂上磺酸基的交换作用和PEI胺基的络合

作用,由于量少并不会引起微孔堵塞,并且还能形成 $\text{Pb}(\text{II})$ 桥键联树脂,与SZ形成 $\text{R-Pb}(\text{II})\text{-SZ}$ 三元络合物的形式,增加SZ的吸附量。但随着共存 $\text{Pb}(\text{II})$ 浓度的增加,由于 $\text{Pb}(\text{II})$ 与功能基的配位作用强于与SZ的氢键作用,从而占据了更多的吸附位点,并且高浓度的 $\text{Pb}(\text{II})$ 与PEI纳米微粒络合作用会导致微孔堵塞,从而抑制H-01-PEI树脂对SZ的吸附。由表2的 R^2 值可知,Langmuir模型更适合模拟SZ的吸附过程。SZ的饱和吸附量 Q_{\max} 的排序为:双组分 $[\text{Pb}(\text{II})]=0.8\text{ mmol/L}]<$ 双组分 $[\text{Pb}(\text{II})]=0.1\text{ mmol/L}]<$ 单组分,当 $\text{Pb}(\text{II})$ 的共存浓度为 0.1 mmol/L 时,H-01-PEI树脂对SZ的饱和吸附量可达到 0.193 mmol/g 。H-01-PEI树脂对SZ的吸附效果较好,且磺胺类抗生素在实际水体中一般是痕量微污染,低浓度的抗生素共存可以促进H-01-PEI树脂对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附,所以该树脂可以实现对实际微污染水体中 $\text{Pb}(\text{II})$ 和SZ的共去除。

2.4 树脂对地表水中 $\text{Pb}(\text{II})\text{-SZ}$ 的吸附和再生

采用H-01-PEI树脂对地表水中的 $\text{Pb}(\text{II})\text{-SZ}$ 复合污染物进行吸附和再生实验,结果如图6所示。H-01-PEI树脂对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和SZ的平均去除率分别为92.25%和96.94%,该树脂可以同时吸附去除实际地表水中的 $\text{Pb}(\text{II})$ 和SZ。另外,在6次循环吸附-脱附实验中,H-01-PEI树脂对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和SZ的吸附量没有明显的下降,表明H-01-PEI树脂具有优异的再生性能,在实际应用中具有良好的稳定性。

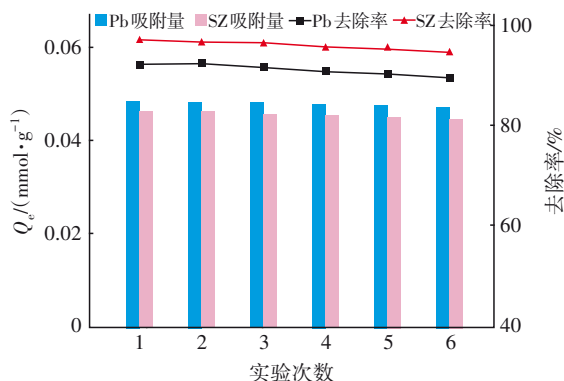


图6 H-01-PEI树脂对地表水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 和SZ的吸附-脱附
Fig.6 Adsorption-desorption of $\text{Pb}(\text{II})$ and SZ in surface water by H-01-PEI resin

3 结论

① 通过超声辅助浸渍将PEI纳米粒子成功负载到磺胺基修饰的超高交联树脂上,制备了H-01-

PEI纳米超高交联树脂。H-01-PEI树脂的比表面积高达 $492.8\text{ m}^2/\text{g}$,微孔结构丰富,含有磺胺基和PEI胺基两种复合功能基,负载其上的PEI为纳米级无定型非晶结构。

② Langmuir和Freundlich模型都可以拟合 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附过程。共存的SZ可增强H-01-PEI树脂对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附,但随着SZ浓度的增大,此增强去除作用逐渐减弱。共存的SZ浓度为 0.05 mmol/L 时, $\text{Pb}(\text{II})$ 的饱和吸附量可达到 1.594 mmol/g 。H-01-PEI树脂对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附主要依靠磺胺基的离子交换和PEI多胺基的络合作用,且磺胺基对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的预富集加强了多胺基对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的络合,增强了吸附的选择性。

③ H-01-PEI树脂对SZ的吸附作用更符合Langmuir模型。低浓度的 $\text{Pb}(\text{II})$ 共存对SZ的吸附具有微弱促进作用,而高浓度的 $\text{Pb}(\text{II})$ 共存则会抑制SZ的吸附。树脂对SZ的吸附主要依靠 $\pi\text{-}\pi$ 键、疏水和氢键吸附综合作用。 $\text{Pb}(\text{II})$ 和SZ在实际水体中多是痕量级存在,所以H-01-PEI树脂对两者能实现稳定共去除。

参考文献:

- [1] 伍婷婷,张瑞杰,王英辉,等. 邕江南宁市区段表层沉积物典型抗生素污染特征[J]. 中国环境科学, 2013, 33(2): 336-344.
WU Tingting, ZHANG Ruijie, WANG Yinghui, et al. Investigation of the typical antibiotics in the sediments of the Yongjiang River, Nanning City, South China [J]. China Environmental Science, 2013, 33(2): 336-344 (in Chinese).
- [2] HOU J, WAN W N, MAO D Q, et al. Occurrence and distribution of sulfonamides, tetracyclines, quinolones, macrolides, and nitrofurans in livestock manure and amended soils of Northern China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(6): 4545-4554.
- [3] 葛林科,任红蕾,鲁建江,等. 我国环境中新兴污染物抗生素及其抗性基因的分布特征[J]. 环境化学, 2015, 34(5): 875-883.
GE Linke, REN Honglei, LU Jianjiang, et al. Occurrence of antibiotics and corresponding resistance genes in the environment of China [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(5): 875-883 (in Chinese).
- [4] ZHANG H X, MAO Z X, HUANG K, et al. Multiple

- exposure pathways and health risk assessment of heavy metal (loid)s for children living in fourth-tier cities in Hubei Province [J]. *Environment International*, 2019, 129: 517–524.
- [5] LIU C M, WU P X, ZHU Y J, *et al.* Simultaneous adsorption of Cd^{2+} and BPA on amphoteric surfactant activated montmorillonite [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1026–1032.
- [6] NAIR V, PANIGRAHY A, VINU R. Development of novel chitosan-lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 491–502.
- [7] ZHANG Y, CAI X Y, LANG X M, *et al.* Insights into aquatic toxicities of the antibiotics oxytetracycline and ciprofloxacin in the presence of metal: complexation versus mixture [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 166: 48–56.
- [8] PAN B C, XU J S, WU B, *et al.* Enhanced removal of fluoride by polystyrene anion exchanger supported hydrous zirconium oxide nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 9347–9354.
- [9] 凌晨, 刘福强, 韦蒙蒙, 等. Cu(II)、Ca(II)共存对IRC748树脂吸附四环素的影响与机制[J]. *环境化学*, 2016, 35(5): 884–892.
- LING Chen, LIU Fuqiang, WEI Mengmeng, *et al.* Effect of co-existing Cu(II)/Ca(II) on the adsorption of tetracycline onto IRC748 resin [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(5): 884–892 (in Chinese).
- [10] 张全兴, 李爱民, 潘丙才. 离子交换与吸附树脂的发展及在工业废水处理与资源化中的应用[J]. *高分子通报*, 2015(9): 21–43.
- ZHANG Quanxing, LI Aimin, PAN Bingcai. The development of ion exchange and adsorption resin and its application in industrial wastewater treatment and resource reuse [J]. *Polymer Bulletin*, 2015(9): 21–43 (in Chinese).
- [11] 承玲, 许正文, 韩青, 等. 超高交联树脂的功能基化及应用研究进展[J]. *高分子通报*, 2014(3): 23–29.
- CHENG Ling, XU Zhengwen, HAN Qing, *et al.* The review of preparation performance and application of chemical modified hyper-cross-linked resin [J]. *Polymer Bulletin*, 2014(3): 23–29 (in Chinese).
- [12] NIE G Z, PAN B C, ZHANG S J, *et al.* Surface chemistry of nanosized hydrated ferric oxide encapsulated inside porous polymer: modeling and experimental studies [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(12): 6201–6209.
- [13] YANG W L, YU Z, PAN B C, *et al.* Simultaneous organic/inorganic removal from water using a new nanocomposite adsorbent: a case study of *p*-nitrophenol and phosphate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 399–407.
- [14] CHEN Y L, PAN B C, LI H Y, *et al.* Selective Removal of Cu(II) ions by using cation-exchange resin-supported polyethyleneimine (PEI) nanoclusters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3508–3513.
- [15] 滕巧巧, 刘江, 吕科翰, 等. 聚苯乙烯接枝聚乙烯亚胺树脂合成及 Cu^{2+} 吸附[J]. *化工进展*, 2019, 38(12): 5420–5426.
- TENG Qiaoqiao, LIU Jiang, LÜ Kehan, *et al.* Synthesis of polyethyleneimine grafted polystyrene resin and its adsorption of Cu^{2+} [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(12): 5420–5426 (in Chinese).
- [16] 李延斌. 基于PEI的亚胺乙酸型复合螯合材料IAA-PEI/SiO₂的制备及其应用研究[D]. 太原: 中北大学, 2011.
- LI Yanbin. A Study on the Preparation and Application of Imido-Acetic Acid-type Composite Chelating Adsorption Material IAA-PEI/SiO₂ Based on PEI [D]. Taiyuan: North University of China, 2011 (in Chinese).
- [17] 张钱新, 陈平, 王枫亮, 等. g-C₃N₄在可见光下协同PDS降解磺胺二甲嘧啶的机制研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(10): 3772–3779.
- ZHANG Qianxin, CHEN Ping, WANG Fengliang, *et al.* Photocatalytic degradation mechanism of sulfamethazine using PDS/g-C₃N₄ under visible light irradiation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(10): 3772–3779 (in Chinese).

作者简介: 杨其文(1981–), 男, 四川成都人, 博士, 高级工程师, 研究方向为废水处理及资源化综合技术。

E-mail: yangqiwen222@126.com

收稿日期: 2020-10-15

修回日期: 2020-11-30

(编辑: 刘贵春)