

# 功能化磁性纳米粒子在污水处理中的应用进展

马瑶佳, 张 茜, 贾 博, 吕运开

(河北大学化学与环境科学学院 河北省分析科学技术重点实验室, 河北 保定 071002)

**摘 要:** 磁性纳米材料作为一个快速发展的领域,其应用已经渗透到生产生活的方方面面。由于表面积大、表面可功能化、易回收等优越的物理化学性能,磁性纳米材料在污水处理等方面的应用越来越受到关注。在去除水污染物方面,磁性纳米粒子(MNPs)吸附速度快、去除效率高、易分离,与传统吸附剂相比,表现出了极大的优越性。重点介绍了 MNPs 在污水净化,包括重金属离子的吸附、染料、农药的去除及其他有机化合物降解中的重要应用。

**关键词:** 磁性纳米粒子; 重金属离子; 有机污染物

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2018)22-0031-06

## Application Progress of Functionalized Magnetic Nanoparticles in Removing and Degrading Pollutants in Wastewater

MA Yao-jia, ZHANG Xi, JIA Bo, LYU Yun-kai

(Key Laboratory of Analytical Science and Technology of Hebei Province, College of Chemistry & Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

**Abstract:** As a rapidly developing field, the application of magnetic nanomaterials has penetrated into all aspects of production and life. Due to its advantages such as large surface area, surface functionalization, and easy recovery, it has attracted increasing attention in wastewater treatment. In the removal of water pollutants, the magnetic nanoparticles (MNPs) have a fast adsorption rate, high removal efficiency, and easy separation properties. Compared with traditional adsorbents, they show great superiority. This study focused on the important applications of MNPs in wastewater purification, including adsorption of heavy metal ions, removal of dyes, pesticides, and degradation of other organic compounds.

**Key words:** magnetic nanoparticles; heavy metal ion; organic pollutants

纳米材料自发现以来就因其独特的特性而受到关注<sup>[1]</sup>,并且将其改性或功能化用于去除水中的污染物,成为近年的研究热点。纳米材料中最常用的吸附剂是磁性纳米粒子(MNPs)<sup>[2]</sup>,因其表面积大、形状多样性和易功能化以及良好的分离能力,使得 MNPs 可以很好地作为废水处理中的吸附剂,去除

痕量有机污染物以及重金属<sup>[3]</sup>。目前,广泛使用的 MNPs 主要有纳米零价铁(nZVI)、磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )和磁赤铁矿( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )纳米粒子,它们在污水处理、地下水环境修复工程中受到了极大的关注。通过查阅国内外相关研究的最新进展,重点总结了功能化磁性纳米粒子在污水处理中的有效应用及主要影响

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21375032); 河北省自然科学基金资助项目(B2016201213、B2016201210); 河北大学创新训练项目(2017132)

通信作者: 吕运开 E-mail: lyunkai@hbu.edu.cn

因素,并指出磁性纳米粒子在今后发展中所面临的主要挑战。

### 1 磁性纳米粒子用于重金属离子的去除

对于重金属离子,传统的处理技术以物理化学方法为主,将重金属进行沉淀或将其还原成低毒性的物质,然而这些处理技术一般成本较高,而且易引起二次污染。磁性纳米粒子作为一种新型的功能材料,与传统的回收或修复技术相比,具有低成本运行、无二次污染、有选择地吸附重金属离子等优点,因而是非常具有吸引力的一种选择,为重金属废水的处理提供了更广泛的空间。

磁性纳米材料在重金属离子去除中的应用,机理主要有静电引力、还原和络合作用。

#### 1.1 静电引力

当颗粒细化到纳米级后,表面会积累大量的正负电荷,具有非常高的比表面能,表现出强烈的表面效应,导致表面存在较强的静电引力而吸附某些金属离子,达到污水净化的目的。Shen等<sup>[4]</sup>结合表面修饰的共沉淀法和多元醇法制备出了3种不同尺寸的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子,对水中 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 离子均有较好的吸附效果。最优条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的吸附容量高达35.46 mg/g,对于废水中的有毒离子 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{6+}$ ,去除能力分别达到41.86、47.44、45.86、43.59 mg/L。探究影响金属离子吸附的因素时,发现吸附机理主要是靠离子和吸附剂之间的静电引力,且该吸附机制受废水pH值和温度的影响较大。Singh等<sup>[5]</sup>利用静电引力研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子对金属离子的选择性吸附效果,发现功能化的纳米粒子对废水中的 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{As}^{3+}$ 具有很强的亲和力,去除效率几乎达到100%,并且选择性吸附金属离子的过程高度依赖于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的表面官能度和介质的pH值。

#### 1.2 还原作用

对于水中重金属离子的去除也可以采用还原的方式,将某些高价金属离子还原为低价态甚至还原为金属单质,使其毒性大大降低,且更好地被磁性纳米粒子吸附。Li等<sup>[6]</sup>利用零价的纳米铁将 $\text{Cr}^{6+}$ 还原为 $\text{Cr}^{3+}$ ,通过研究X射线光电子能谱(HR-XPS)发现,还原后的 $\text{Cr}^{3+}$ 结合到nZVI的羟基氧化铁壳中并形成类似合金的 $\text{Cr}_{61}\text{Fe}$ 氢氧化物。对吸附性能进行测试,结果表明其吸附能力与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒

子相比,得到了极大提升,可达到179 mg/g。

#### 1.3 络合作用

许多试验已经证实在水溶液中大多数金属离子都能同一些离子或有机配体生成各种类型的络合物,从而改变金属离子的某些特性。当水中有毒重金属离子转化为稳定的络合物后,这种毒害的影响就可以减轻。Song等<sup>[7]</sup>利用一步化学氧化聚合合成的聚罗丹明包覆磁赤铁矿纳米粒子(PR-MNPs)从水溶液中除去 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ ,结果表明该吸附剂对 $\text{Hg}^{2+}$ 的去除效率尤其明显,当 $\text{Hg}^{2+}$ 浓度为1.3 mg/L时,吸附效率可以达到94.5%。研究表明,磁性聚合物纳米粒子对重金属离子的吸附活性,随着溶液pH值或初始金属离子浓度的增加而增强。此外,再生性能也是衡量吸附剂质量的一个重要指标,性能优异的吸附剂可以重复使用并且具有良好的再生能力。Tang等<sup>[8]</sup>利用 $\text{SiO}_2$ 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 进行包覆,进一步进行氨基官能化,利用粒子表面的氨基基团与金属离子的络合作用,对水中 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 的去除效率可达到90%以上,而且氨基化后其吸附性能明显优于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2$ 。在HCl或EDTA溶液中,Pb和Cd很容易从吸附剂上解析下来,达到了循环使用的目的。Jiang等<sup>[9]</sup>用 $\text{SiO}_2$ 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 进行双层包覆制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2-\text{SH}$ ,该纳米粒子具有超顺磁性、高的比表面积、大的孔容和活性吸附位点,对 $\text{Hg}^{2+}$ 表现出独特的选择性吸附效果,吸附效率可以达到99.7%。Liu等<sup>[10]</sup>在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的基础上采用纤维素和壳聚糖,增加其生物相容性,通过对多种金属离子的吸附性测试,发现其对 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 具有良好的选择吸附性,其中对 $\text{Fe}^{2+}$ 的吸附量最大,吸附平衡后可达到94.17 mg/g。这可能是因为 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 容易与壳聚糖上的氨基形成金属螯合物,而 $\text{Fe}^{2+}$ 则很容易水解进而氧化生成易被吸附的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

### 2 磁性纳米粒子用于染料的去除、降解

有机染料具有较高的毒性和致癌性,因此对染料废水的有效处理非常必要。目前已经报道了使用裸磁纳米粒子、磁赤铁矿、磁铁矿和铁氧体纳米粒子作为染料去除的新型纳米吸附剂。未经修饰的磁性纳米粒子,粒径较小,易团聚,吸附效果和选择性上也受到一定的限制。因此,利用某些功能化修饰材料对磁性纳米粒子进行涂覆、改性、接枝、包覆等修饰,改变其表面结构和状态,可以提高其对染料的吸

附或降解性能。

Wang 等<sup>[11]</sup>将氧化石墨烯负载到氧化铁-环糊精复合材料上,将其用于染料废水中孔雀石绿的去。实验发现,它对孔雀石绿的最大吸附量为 990.1 mg/g,3 次吸附后去除效率可以达到 98%,重复利用 5 次后去除效率仍可保持在 80%,这说明该复合材料循环利用性能较好,是去除染料废水中孔雀石绿的良好吸附剂。Zhou 等<sup>[12]</sup>制备出氨基功能化的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  核壳结构的磁性纳米材料,可用于去除酸性橙 10、刚果红、碱性染料亚甲基蓝和吡啶橙,其中对刚果红染料显示出很高的吸附容量,约 0.42 mmol/g。Xin 等<sup>[13]</sup>用  $\text{TiO}_2$  对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行包覆,得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  复合材料,通过对罗丹明 B 的降解实验测试其光催化活性。随着时间的延长,罗丹明 B 的含量逐渐降低,且在照射初期,罗丹明 B 的降解速率很快,之后有所减缓。Xiao 等<sup>[14]</sup>引入甲基橙印迹壳聚糖- $\text{TiO}_2$  核壳复合材料,用于光催化水解降解双染料体系中的甲基橙,并且在甲基橙/日落黄和甲基橙/罗丹明 B 双染料系统中,也得到了甲基橙能够有效去除的结果。通过使用由 N-苄基-O-羧甲基壳聚糖(两性壳聚糖衍生物)和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合制备的磁性纳米粒子,可以从水溶液中去。除亚甲基蓝、结晶紫和孔雀石绿三种阳离子染料,拟合 Langmuir-Freundlich 等温线模型,最大吸附容量分别为 223.58、248.42 和 144.79 mg/g。优化过程中发现,在所评估的条件下,染料的初始浓度对吸附过程的影响比温度更大<sup>[15]</sup>。Song 等<sup>[16]</sup>用一步溶剂热法制备的不同量的聚(4-苯乙烯磺酸-共聚-马来酸)钠盐(PSSMA)改性的磁性胶体纳米晶簇(MCNCs),对阳离子染料亚甲基蓝的去除效率接近 99%,通过系统研究各种因素对吸附效率的影响,发现其主要取决于 PSSMA 的固定量、溶液 pH 值和吸附剂剂量。此外,通过 5 次连续的吸附解析循环,发现亚甲基蓝的去除率仅从 98.65% 降至 84.26%,与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子相比,改性后的吸附剂显示出更好的分离能力和更高效的重复使用性。

### 3 磁性纳米粒子用于农药的去除、降解

磁性纳米粒子由于其优越的吸附纯化性能也可用于水中农药的去除。Xu 等<sup>[17]</sup>制备出负载 Pd/Fe 纳米粒子的磁性多壁碳纳米管(MMCNTs)以吸附 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP),Pd/Fe- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MMCNTs}$  在连续五次的吸附解吸循环中,分别去除了

99.2%、89.6%、92.1%、99.8% 和 99.9% 的 2,4-DCP。在这个新型的纳米材料中,多壁碳纳米管(MWCNTs)作为 Pd/Fe 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的载体,以及污染物的吸附剂,纳米级  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  用于提高 2,4-DCP 的脱氯率和纳米杂化粒子的磁性回收率。实验还证明了该纳米复合材料克服了 nZVI 的聚集,避免了纳米粒子有效磁选的二次污染,大大简化了后续的处理工作。Tian 等<sup>[18]</sup>将制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{HMS}$  微球用于水溶液中二氯二苯基三氯乙烷(DDT)的去除,并对其吸附动力学进行了研究,结果表明吸附是一个快速过程,在最初的 0.25 h 内对 DDT 的吸附率就达到 90%,表现出 DDT 分子与介孔二氧化硅微球之间的高亲和力。

### 4 对其他有机污染物的去除、降解

对于污水中的其他有机污染物,MNPs 因其具有表面电位高、比表面积大、超顺磁性、生物相容性高和易分离等性质,对多种有机物有较强的吸附能力或螯合作用,之后借助超导磁分离技术,可将吸附污染物的纳米粒子从污水中分离出来,从而达到净化污水的目的。除了单独使用外,制备复合型磁性纳米材料并用于吸附或降解有机污染物也成为当前研究的一大热点。

#### 4.1 对酚类物质的吸附、降解

许多研究表明,复合型磁性纳米粒子可以很好地吸附降解水中的酚类物质。Xu 等<sup>[19]</sup>用浸渍法制备了磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  纳米复合材料作为多相芬顿反应的催化剂催化降解 4-氯酚。研究发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  复合材料对 4-氯酚的降解几乎达到了 100%,而且有着很高的重复利用率,其降解可能是催化剂表面  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应产生的羟基自由基( $\cdot \text{OH}$ )以及水溶液中产生的  $\cdot \text{OH}$  所致。Zhou 等<sup>[20]</sup>合成了一种新型核壳共价  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  包覆  $\text{SiO}_2$  的多壁碳纳米管( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2 - \text{MWCNTs}$ )吸附剂用于去除水溶液中的 5-氯苯酚,实验发现其吸收能力强烈地依赖于 pH,在 pH 值为 2.5 时获得最大吸附值(96.4 mg/g),这是因为 5-氯苯酚呈弱酸性( $\text{pK}_a = 4.75$ ),在 pH 值  $< 2.5$  时,以中性分子的形式存在,有更好的疏水性,并与吸附剂之间有更强烈的吸附性能,除此之外,吸附剂表面的羧基更容易与分子状态下的 5-氯苯酚羟基形成氢键,增加了亲和力。这种吸附剂吸附速度很快,在 30 min 内即可达到平衡,是一种潜在的低成本的吸附剂。Wu



等<sup>[21]</sup>制备了一种载有酪氨酸的磁性中孔微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2$ , 良好的磁性为纳米复合材料粘附在磁性载体表面提供了强大的相互作用, 多孔和生物相容性表面有利于具有良好生物活性的酪氨酸酶的负载, 可以提高灵敏度, 将其作为生物传感器用于酚类化合物的检测和降解, 具有响应速度快、线性范围宽、灵敏度高、检测限低、重复性好、稳定性好等优点, 因此, 在酚类的检测和降解中有着广阔的应用前景。

#### 4.2 用于油脂类物质的吸附

复合型磁性纳米粒子对油脂类物质也有较好的吸附效果。Zhao 等<sup>[22]</sup>通过超声辅助的方法制备了表面活性剂修饰的流动层状双氢氧化物包覆的磁性纳米粒子 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{Mg-Al LDH}$ ), 可用于从环境水样中预浓缩邻苯二甲酸酯, 将 30 mg 的吸附剂加入到含有邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二仲辛酯和邻苯二甲酸二辛酯的 400 mL 环境水样中, 回收率分别为 69% ~ 101%、79% ~ 101%、86% ~ 102% 和 63% ~ 100%。该纳米粒子的特殊性在于 Mg-Al 层状双氢氧化物壳的取向和维度层次结构以及大的可膨胀自由空间和表面的正电荷, 使它更容易通过自组装在其表面上形成阴离子表面活性剂胶束, 有效改善离子的表面性能。Chen 等<sup>[23]</sup>利用涂有聚苯乙烯层的磁性中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子选择性吸收水相中的润滑油, 该纳米粒子可漂浮在水上并选择性吸收高达颗粒质量 3 倍的润滑油, 同时完全排斥水, 更重要的是, 通过简单处理可以很容易地将油从粒子的表面除去, 并且纳米粒子仍然保持高度疏水和超亲油性, 表明该材料具有优异的重复利用性, 有望用于大规模回收水中的润滑油。

#### 4.3 用于其他有机污染物的吸附、降解

Luo 等<sup>[24]</sup>将 Pd 负载在磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子上作为集成催化剂来降解有机污染物。它的降解机理十分独特, 在电解条件下, 通过化学吸附在 Pd 表面的 H 原子将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  固体中的  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$ , 在  $\text{Fe}^{2+}$  的存在下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解成  $\cdot\text{OH}$ , 对降解有机污染物特别有效。以苯酚为实验对象, 最优条件下 (50 mA, 1 g/L 的 Pd/MNPs, pH = 3 和 20 mg/L 初始浓度), 60 min 内对苯酚的降解效率可以达到 98%。研究催化效率的影响因素时发现, pH 值为 3 时的降解效率随着 Pd 负载量和电流的增加而增大, 随着苯酚初始浓度的增加而降低。此外, 使用 Pd/MNPs 催

化剂进行 10 次重复处理时, 降解效率可以维持在相同的水平, 且处理后催化剂的主要晶体结构和磁性性能变化很小。Zhou 等<sup>[25]</sup>在商业聚苯乙烯阳离子交换树脂中纳入 Fe、Ni 纳米粒子, 形成 Fe/Ni - D072 复合材料, 可以很好地降解水中的三氯乙烯。

### 5 磁性纳米粒子用于水处理影响因素的研究

#### 5.1 背景离子

事实上, 污水的成分十分复杂, 因此, MNPs 在用于污水处理时必须考虑背景离子的影响。Chowdhury 等<sup>[26]</sup>研究表明, 在污染物对纳米粒子的亲和力高于背景电解质的条件下, 背景电解质对 MNPs 去除污染物 (如  $\text{As}^{5+}$ ) 的性能没有显著影响。然而, 他们还发现, 在一些特定的离子如磷酸盐存在下, 砷的吸附受到限制, 吸附剂浓度固定的情况下, 砷的吸附量随着磷酸盐浓度的增加而下降。因此, 将磁性纳米粒子用于污水处理时, 还要认真考察背景离子对吸附目标污染物的影响, 尽可能降低背景离子的干扰作用, 达到最好的吸附效果。

#### 5.2 颗粒度

众多研究表明, 磁性纳米粒子去除水中污染物的能力和反应性能在很大程度上取决于它们的尺寸<sup>[27]</sup>。一般情况下, 吸附剂的颗粒度越小, 表面积就会越大, 表面效应等特性也会更加明显, 吸附效果就会更好。其次, 吸附剂表面积的差异也与达到吸附的平衡时间密切相关, 较大的表面积总是促进吸附的快速平衡。在一项研究中, Shen 等<sup>[28]</sup>报道, 磁铁矿 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 纳米颗粒 (8 nm) 对污染物的去除能力比大颗粒物 (50 nm) 高出 7 倍左右。Lin 等<sup>[29]</sup>对比了纳米 ZVI 和微米 ZVI 对染料的降解效率, 发现纳米 ZVI 的降解速率常数是微米 ZVI 的 50 倍。然而, 一些研究人员还报道, 对于表面积归一化的污染物, 当粒度变化时其去除能力没有太大差异<sup>[30]</sup>, 这可能是由于物理或化学反应发生在液-固界面。

#### 5.3 pH 值

pH 值对吸附效率的影响主要集中在两个方面, 一是对于吸附剂的影响, 在不同的 pH 值下, 吸附剂可能会发生某些改变, 对吸附效率有所影响。例如, 在较低的 pH 值下,  $\text{H}^+$  吸附在吸附剂的表面上, 使得净电荷为正; 在较高的 pH 值下, 吸附剂的表面位置被负电荷配体占据, 使得带负电的 Cr(VI) 与带负电的吸附剂颗粒之间的静电排斥增加。因此, 吸附 Cr(VI) 的效率随着 pH 值的增加而降低<sup>[4]</sup>。其次是

对被吸附污染物的影响,通过改变溶液的 pH 值,可能得到不同存在形式的污染物,吸附剂对污染物的某一种存在形式有着更为强烈的亲和力,或存在特殊的化学作用,从而使吸附效率大大提高。

## 6 结语

水污染不仅影响环境和人类健康,而且也影响经济和社会价值。随着技术的进步,多种商业和非商业的方式已经日益推进来解决这个问题。各种功能化的 MNPs 在污水处理方面表现出了极大的潜力,与传统吸附剂相比,其具有高表面积、可功能化、高吸附效率、易分离等特性,可以有效地去除有毒金属离子、染料、农药及其他有机污染物。然而,这些纳米粒子部分具有毒性,因此应该用生物相容性良好的配体涂覆。此外,MNPs 的合成和表面工程涉及复杂的化学、物理和物理化学多重相互作用,理解详细的合成机制是另一个挑战。裸露或表面功能化的 MNPs 的磁性和功能取决于它们的物理性质(尺寸和形状)及其微观结构和存在的化学相。因此,如何在极端环境条件下提高功能化 MNPs 的稳定性和可用性,如何开发高效有序的磁性微纳米组装或纳米组装结构,以及如何实现大规模或工业化合成,这些问题都亟需解决。尽管如此,通过表面功能化和修饰 MNPs 来引入附加功能将受到越来越多的关注。此外,具有设计活性位点的多功能磁性氧化物复合纳米粒子体系将有望用于各种场合,如磁记录、生物分离、生物检测等。这方面的工作未来可能集中在研究有机化合物的毒性和降解性,并通过绿色化学制备 MNPs 以尽可能减少环境污染。

## 参考文献:

- [1] Ul-Islam M, Shehzad A, Khan S, *et al.* Antimicrobial and biocompatible properties of nanomaterials[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14(1): 780 – 791.
- [2] Meng J, Shi C, Wei B, *et al.* Preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{PANI}$  magnetic microspheres for the extraction and analysis of phenolic compounds in water samples by gas chromatography – mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(20): 2841 – 2847.
- [3] Heidari H, Razmi H. Multi-response optimization of magnetic solid phase extraction based on carbon coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles using desirability function approach for the determination of the organophosphorus pesticides in aquatic samples by HPLC-UV [J]. *Talanta*, 2012, 99(18): 13 – 21.
- [4] Shen Y F, Tang J, Nie Z H, *et al.* Preparation and application of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for wastewater purification [J]. *Sep Purif Technol*, 2009, 68(3): 312 – 319.
- [5] Singh S, Barick K C, Bahadur D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 192(3): 1539 – 1547.
- [6] Li X, Cao J, Zhang W. Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI): A study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR – XPS) [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(7): 2131 – 2139.
- [7] Song J, Kong H, Jang J. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 359: 505 – 511.
- [8] Tang Y, Liang S, Wang J, *et al.* Amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous composite microspheres for Pb(II) and Cd(II) removal[J]. *J Environ Sci*, 2013, 25(4): 830 – 837.
- [9] Jiang Y J, Li X T, Gao J, *et al.* One-pot synthesis of hybrid nanospheres with multistructure for selective adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  [J]. *J Nanopart Res*, 2011, 13(3): 939 – 945.
- [10] Liu Z, Wang H, Liu C, *et al.* Magnetic cellulose-chitosan hydrogels prepared from ionic liquids as reusable adsorbent for removal of heavy metal ions [J]. *Chem Commun*, 2012, 48(59): 7350 – 7352.
- [11] Wang D, Liu L, Jiang X, *et al.* Adsorption and removal of malachite green from aqueous solution using magnetic  $\beta$ -cyclodextrin-graphene oxide nanocomposites as adsorbents [J]. *Colloid Surf A*, 2015, 466(6): 166 – 173.
- [12] Zhou L, He B, Huang J. One-step synthesis of robust amine- and vinyl-capped magnetic iron oxide nanoparticles for polymer grafting, dye adsorption, and catalysis [J]. *Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(17): 8678 – 8685.
- [13] Xin T, Ma M, Zhang H, *et al.* A facile approach for the synthesis of magnetic separable  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  core-shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 288: 51 – 59.
- [14] Xiao G, Su H, Tan T. Synthesis of core-shell bioaffinity chitosan- $\text{TiO}_2$  composite and its environmental applications [J]. *J Hazard Mater*, 2015, 283: 888 – 896.
- [15] Debrassi A, Corrêa A F, Baccarin T, *et al.* Removal of

- cationic dyes from aqueous solutions using N-benzyl-O-carboxymethylchitosan magnetic nanoparticles[J]. Chem Eng J, 2012, 183: 284 – 293.
- [16] Song Y B, Lv S N, Cheng C J, *et al.* Fast and highly-efficient removal of methylene blue from aqueous solution by poly ( styrenesulfonic acid-co-maleic acid )-sodium-modified magnetic colloidal nanocrystal clusters [ J ]. Appl Surf Sci, 2015, 324: 854 – 863.
- [17] Xu J, Cao Z, Liu X, *et al.* Preparation of functionalized Pd/Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs nanomaterials for aqueous 2,4 – dichlorophenol removal: Interactions, influence factors, and kinetics [ J ]. J Hazard Mater, 2016, 317: 656 – 666.
- [18] Tian H, Li J, Shen Q, *et al.* Using shell-tunable mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HMS and magnetic separation to remove DDT from aqueous media [ J ]. J Hazard Mater, 2009, 171 ( 1/3 ) : 459 – 464.
- [19] Xu L, Wang J. Magnetic nanoscaled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4 – chlorophenol [ J ]. Environ Sci Technol, 2012, 46 ( 18 ) : 10145 – 10153.
- [20] Zhou L, Pan S, Chen X, *et al.* Kinetics and thermodynamics studies of pentachlorophenol adsorption on covalently functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-MWCNTs core-shell magnetic microspheres [ J ]. Chem Eng J, 2014, 257: 10 – 19.
- [21] Wu S, Wang H, Tao S, *et al.* Magnetic loading of tyrosinase-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/mesoporous silica core/shell microspheres for high sensitive electrochemical biosensing [ J ]. Anal Chim Acta, 2011, 686: 81 – 86.
- [22] Zhao X, Liu L, Wang P, *et al.* Surfactant-modified flowerlike layered double hydroxide-coated magnetic nanoparticles for preconcentration of phthalate esters from environmental water samples [ J ]. J Chromatogr A, 2015, 1414: 22 – 30.
- [23] Chen M, Jiang W, Wang F, *et al.* Synthesis of highly hydrophobic floating magnetic polymer nanocomposites for the removal of oils from water surface [ J ]. Appl Surf Sci, 2013, 286: 249 – 256.
- [24] Luo M, Yuan S, Tong M, *et al.* An integrated catalyst of Pd supported on magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles : Simultaneous production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup> for efficient electro-Fenton degradation of organic contaminants [ J ]. Water Res, 2014, 48: 190 – 199.
- [25] Zhou Z, Ruan W, Huang H, *et al.* Fabrication and characterization of Fe/Ni nanoparticles supported by polystyrene resin for trichloroethylene degradation [ J ]. Chem Eng J, 2016, 283: 730 – 739.
- [26] Chowdhury S R, Yanful E K. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal [ J ]. J Environ Manage, 2010, 91 ( 11 ) : 2238 – 2247.
- [27] Rivero-Huguet M, Marshall W D. Reduction of hexavalent chromium mediated by micro- and nano-sized mixed metallic particles [ J ]. J Hazard Mater, 2009, 169 ( 1/3 ) : 1081 – 1087.
- [28] Shen Y F, Tang J, Nie Z H, *et al.* Tailoring size and structural distortion of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the purification of contaminated water [ J ]. Bioresour Technol, 2009, 100 ( 18 ) : 4139 – 4146.
- [29] Lin Y, Weng C, Chen F, *et al.* Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron [ J ]. Sep Purif Technol, 2008, 64 ( 1 ) : 26 – 30.
- [30] Tratnyek P G, Johnson R L. Nanotechnologies for environmental cleanup [ J ]. Nano Today, 2006, 1 ( 2 ) : 44 – 48.



作者简介:马瑶佳(1997 – ), 女, 河北定州人, 本科在读, 研究方向为高效富集与分子印记。

E – mail: mayaojia12@163. com

收稿日期: 2018 – 04 – 18