

磁性聚苯乙烯-苯甲氨二乙酸对 Cu^{2+} 富集性能的研究

张慧娟¹, 刘王玮¹, 吕浩永¹, 刘惠玲^{1,2}

(1 中南民族大学 化学与材料科学学院, 武汉 430074; 2 中南民族大学 实验教学与实验室管理中心, 武汉 430074)

摘要 为制备新型材料用于快速分离富集水中的微量铜元素, 以磁性硅胶微球为核, *N*-(4-乙烯基)-苯甲氨二乙酸为单体, 二乙烯基苯为交联剂, 采用热引发聚合制备了磁性聚苯乙烯-苯甲氨二乙酸复合材料。通过傅里叶红外光谱、透射电镜和热重分析对复合材料的组成和结构特性进行了表征, 并用 Cu^{2+} 研究了其富集性能和相关吸附动力学。结果表明: 具有官能团的聚合物成功地包覆在了 Fe_3O_4 纳米粒子表面。10 mg 吸附剂在 pH 值为 5 的 10 mL Cu^{2+} 溶液 ($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 中, 15 min 达到吸附平衡且吸附率可达 93%。 Cu^{2+} 在 EDTA 溶液 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中 15 min 可快速洗脱, 洗脱率达 95%。 Cu^{2+} 在材料上的吸附行为与准二级动力学模型拟合较好。

关键词 聚苯乙烯-偻苯甲氨二乙酸; 磁性材料; 铜离子; 吸附

中图分类号 O625.5 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2018)01-0025-05

Enrichment of Cu^{2+} by Magnetic Polystyrene-Benzyl Iminodiacetic Acid Composites

Zhang Huijuan¹, Liu Wangwei¹, Lü Haoyong¹, Liu Huiling^{1,2}

(1 College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074;

2 Experimental Teaching and Laboratory Management Center, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074)

Abstract In order to prepare new materials for the rapid separation and enrichment of trace Cu^{2+} in water, magnetic polystyrene-benzyl iminodiacetic acid composites was prepared by thermal polymerization using magnetic silica microsphere as the core, *N*-(4-vinyl)-benzyl iminodiacetic acid as monomer, and divinyl benzene as cross-linker respectively. The composition and structure of the resulting materials were characterized by Fourier infrared spectroscopy, transmission electron microscopy and thermogravimetric analysis. Cu^{2+} was used to study the enrichment performance and related adsorption kinetics. The result showed that the polymer with functional groups was successfully coated on the surface of Fe_3O_4 nanoparticles. Adsorption equilibrium was achieved within 15 min with an adsorption rate of 93% by using 10 mg adsorbent in 10 mL Cu^{2+} solution ($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) at a pH value of 5.0. Cu^{2+} could be quickly eluted using EDTA solution ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) within 15 min, with elution rate of up to 95%. The adsorption behavior of Cu^{2+} on the prepared material fitted well with the pseudo two-order kinetics model.

Keywords polystyrene-benzyl iminodiacetic acid; magnetic material; copper ions; absorption

铜元素是人体蛋白质和酶的重要组成部分, 若缺乏或有过量的铜均会产生不同的病症^[1]。环境中过量的铜离子对人类造成极大的危害, 因此监控环境中的铜离子含量十分重要。目前, 测定痕量铜离子的常用分析方法有分子吸收光度法、原子吸收光谱法^[2]、阳极溶出伏安法^[3]、电感耦合原子发射光谱法^[4]等。这些分析方法容易受到样品基质影响, 通常都需要对样品进行复杂的前处理, 因此发展快速简洁处理水样

中铜离子的固相分离富集材料十分重要。

近年来, 由于磁性固相分离富集材料具有较高的分离效率和重用性得到了广泛应用^[5]。聚合物复合材料在环境保护领域应用显示巨大潜力^[6]。其中聚苯乙烯类材料具有廉价易得^[7]、刚性好、低吸水性、易于合成且耐酸碱的优点^[8], 使磁性聚苯乙烯修饰材料同时具有磁性纳米材料与聚合物的双重优势, 已应用于废水处理^[9]、食品检测^[10]、新兴污染物检测^[11]等领域。

收稿日期 2017-08-31

作者简介 张慧娟(1980-)女, 副教授, 博士, 研究方向: 现代分离分析科学, E-mail: huistar119@163.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21571192); 中南民族大学开放实验室技改资助项目(CX201601)

但聚苯乙烯材料上能与金属离子发生配位或者离子交换的活性基团较少,因此通过选择性质各异单体制备适用于富集金属离子的磁性聚苯乙烯类材料,对拓展其在有害金属治理及监测方面的应用有一定的实用性和优越性。

基于此,本文以磁性硅胶微球($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -MPS)为基质, N -(4-乙烯基)-苯甲氨二乙酸(VBIDA)为单体, $m(\text{PEG}2000) : m(\text{甲苯}) = 2 : 1$ 的混合溶液为制孔剂,二乙烯基苯为交联剂在偶氮二异丁腈引发下合成了磁性聚苯乙烯-苯甲氨二乙酸($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PS-BIDA}$)材料。通过透射电子显微镜(TEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和热重分析(TG)等对材料的结构和形貌进行了表征,并以 Cu^{2+} 为研究对象,考察了磁性聚苯乙烯-苯甲氨二乙酸材料对金属离子的富集性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

偶氮二异丁腈(AIBN)、亚氨基二乙酸(IDA)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米粒子、正硅酸四乙酯(TEOS)、聚乙二醇(PEG)2000、4-氯甲基苯乙烯(VBC)、二乙烯基苯(DVB)、乙二胺四乙酸(EDTA)、甲苯、无水硫酸铜、氢氧化钾(KOH)、甲醇、乙醚、盐酸(HCl)、异丙醇、乙醇、磷酸、二水合磷酸二氢钠均购自国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯。

智能傅里叶红外光谱仪(NEXUS 470,美国 Thermo Nicolet),热重分析仪(TG-209F3型,德国 NETZSCH)原子吸收分光光谱仪(AA-6300型,日本岛津),透射电子显微镜(JEM-100CX II型,日本 Jeol)。

1.2 复合材料的制备

1.2.1 VBIDA 的制备

将 0.959 g IDA 加入含有 50 mL($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) KOH 的甲醇溶液的三口烧瓶中, 60°C 下搅拌并逐滴加入蒸馏水使之溶解。加入 465 μL VBC 和 10 mL($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) KOH 的甲醇溶液,30 min 后继续加入等量的 VBC。反应 24 h 后,蒸发部分溶剂并用乙醚萃取,取下层溶液,逐滴加入少量盐酸直至生成大量沉淀。将沉淀抽滤后在 50°C 下真空干燥 12 h 后得到产品。

1.2.2 磁性聚苯乙烯-苯甲氨二乙酸材料的制备

合成过程如图 1 所示。称取 1.0 g 制备的 VBIDA,分多次加入 $V(\text{异丙醇}) : V(\text{二甲亚砜}) = 10 : 1$ 的混

合溶液 30 mL,直至完全溶解,并加入 2.5 mL DVB 和 0.96 mL 的 $m(\text{PEG}2000) : m(\text{甲苯}) = 2 : 1$ 的混合溶液,超声 5 min 后转入三口烧瓶。磁性 MPS 修饰硅胶微球的方法参照文献[12]。加入 250 mg 磁性 MPS 修饰硅胶微球和 30 mg AIBN,氮气保护, 70°C 下反应 10 h 后用乙醇洗净并在 50°C 下真空干燥 12 h 得到产品。

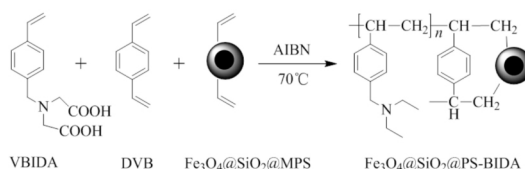


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PS-BIDA}$ 的合成示意图

Fig.1 Synthetic schematic diagram of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PS-BIDA}$

1.2.3 Cu^{2+} 的吸附实验

准确称取一定量的复合材料于刻度试管中,用 5 mL 甲醇活化两次。加入 10 mL 一定 pH 值的 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 标准溶液中, 25°C 下涡旋一定时间后用磁铁分离。用火焰原子吸收分光光度法测定吸附前后溶液中 Cu^{2+} 浓度,依下式计算吸附量 q_t :

$$q_t = \frac{V(\rho_0 - \rho_t)}{m} \quad (1)$$

式中: V 为 Cu^{2+} 溶液体积(mL); m 为吸附剂重量(mg); ρ_0 和 ρ_t 分别为吸附前、吸附 t 分钟后 Cu^{2+} 浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。依下式计算吸附率 η :

$$\eta = \frac{m_t}{m_e} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_t 为不同时间吸附 Cu^{2+} 的质量; m_e 为理论上吸附 Cu^{2+} 的质量。

1.2.4 Cu^{2+} 浓度测定方法

火焰原子吸收分光光度法测定 Cu^{2+} ,仪器检测波长 325 nm,灯电流 2 mA,燃烧头高度 5 mm,空气流量 $2.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,乙炔流量 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,狭缝宽度 0.2 nm。分别配制浓度为 1, 25, 50, 75, 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液,并用火焰原子吸收分光光度法测定溶液的吸光度,以吸光度对 Cu^{2+} 浓度作图得到 Cu^{2+} 工作曲线。线性方程为 $A = 0.02399\rho - 0.00816$,线性方程的相关系数 R^2 为 0.9991。在吸附实验后,可通过测定的吸光度,由线性方程计算对应的 Cu^{2+} 浓度。通过 Cu^{2+} 的浓度利用公式(2)计算吸附率。

1.2.5 Cu^{2+} 的洗脱实验

将吸附后的材料用外磁场收集,用 5 mL 的蒸馏水洗净富集材料,氮气吹干。再加入 2 mL 洗脱液,室温下涡旋震荡 15 min 后在外磁场存在下移走洗脱

液 测定其吸光度值 A 依下式计算洗脱率 D.R:

$$D.R = \frac{m}{m_0} \times 100\% , \quad (3)$$

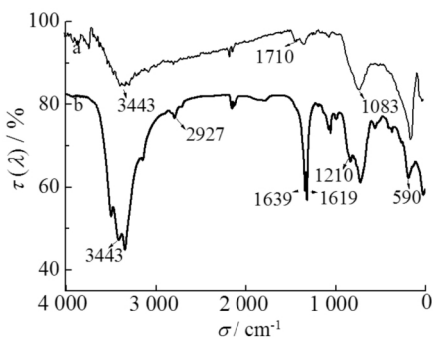
式中:m 为洗脱液中 Cu²⁺ 的质量;m₀为水溶液中 Cu²⁺ 的初始质量.

2 结果与讨论

2.1 磁性聚苯乙烯-苯甲氨二乙酸材料的表征

2.1.1 傅里叶红外光谱

Fe₃O₄@SiO₂MPS 和 Fe₃O₄@SiO₂@PS-BIDA 的红外光谱图见图 2.由图 2 可知:在 Fe₃O₄@SiO₂MPS 中,3443 cm⁻¹处为 OH 的伸缩振动峰,1083 cm⁻¹处为 Si-O 键的不对称伸缩振动峰,1710 cm⁻¹处为 C=O 双键的伸缩振动特征峰,590 cm⁻¹处为 Fe-O 的伸缩振动峰.将 Fe₃O₄@SiO₂@PS-BIDA 的红外谱图与之比较发现:在 2927 cm⁻¹处具有明显峰,这是亚甲基的特征吸收峰;而 3443 cm⁻¹处峰强度明显增大,因为包覆的 VBIDA 上含有两个羧基使得材料上 OH 含量增大,导致峰强度增加.而 1639,1619 cm⁻¹处出现强吸收峰,这是由材料上含有的苯环基团所引起;1210 cm⁻¹的峰则是由 C-N 的伸缩振动引起的.从红外光谱来看,材料具有苯环、叔胺基、羧基等特征基团.



a) Fe₃O₄@SiO₂MPS;b) Fe₃O₄@SiO₂@PS-BIDA

图 2 磁性聚合材料的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of magnetic polymer materials

2.1.2 热重分析

为了考察材料的热稳定性和组分,通过热重分析仪对材料进行了表征,结果见图 3.由图 3 可知:制备材料在 100~480 °C 有两个明显失重阶段,223,430 °C 质量损失最明显;当温度升至 223 °C 时,复合物材料上功能基团如羧酸基团分解;430 °C 时,材料上聚苯乙烯基质部分燃烧,引起质量较大损失;948.3 °C 时,仍有质量分数为 46.32%的物质未被分解,因为剩余的磁性粒子和硅胶基质未达到分解温度而残留.

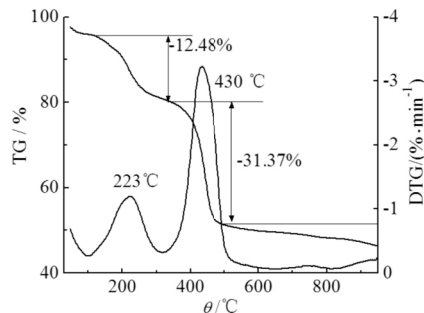


图 3 Fe₃O₄@SiO₂@PS-BIDA 的热重图

Fig.3 TGDTC curves of Fe₃O₄@SiO₂@PS-BIDA

2.1.3 透射电子显微镜

为观察材料的微观形貌特征,利用 TEM 对材料进行了表征,结果见图 4.由图 4 可见:材料呈球状,粒径范围约为 30~120 nm.球状内核深黑色部分为磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子,浅灰色部分为包覆上去的聚合物,证明聚合物已经成功地包覆在了 Fe₃O₄ 纳米粒子表面.

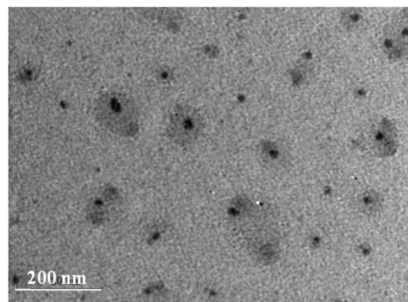


图 4 Fe₃O₄@SiO₂@PS-BIDA 的透射电镜图

Fig.4 TEM image of Fe₃O₄@SiO₂@PS-BIDA

2.2 磁性聚苯乙烯-苯甲氨二乙酸材料吸附及洗脱性能的考察

2.2.1 吸附剂用量对材料吸附性能的影响

不同吸附剂用量对 Cu²⁺ 的吸附性能影响结果见图 5.

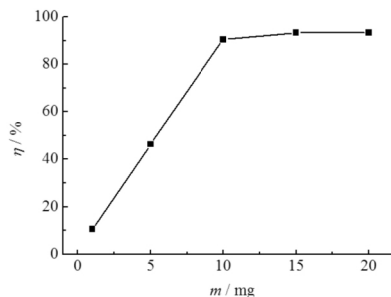


图 5 吸附剂用量对 Cu²⁺ 吸附效果的影响

Fig.5 Effect of adsorbent amount on adsorption of Cu²⁺

图 5 中,当采用 10 mL pH 为 5 的 Cu²⁺ 溶液(25 mg·L⁻¹)时,材料对 Cu²⁺ 吸附率随其用量的增大先增大而后趋于稳定.因为随着吸附剂用量的增加,与 Cu²⁺ 作用的活性位点增多;但当吸附剂用量超过 10

mg 后 材料对 Cu^{2+} 吸附率达 93% 溶液中 Cu^{2+} 基本被完全吸附 再增加吸附剂用量 吸附率不再明显增加. 故吸附剂用量选 10 mg 更合适.

2.2.2 pH 值对材料吸附性能的影响

在 pH 3.0~9.0 内考察 pH 值变化对材料吸附 Cu^{2+} 效果的影响 结果见图 6. 由图 6 可见: 材料用量为 10 mg 其他条件不变时 pH 值对材料吸附 Cu^{2+} 影响不大 吸附率均在 80% 以上. 当 pH 值为 4.0~6.0 时 吸附率最大; 当 pH 值较小时 材料上的羧基团不易电离 降低了 Cu^{2+} 与吸附位点之间的离子交换作用力; 随着溶液 pH 值增大至碱性时 溶液中 OH^- 增加 与 Cu^{2+} 形成配合物 影响 Cu^{2+} 与吸附位点结合 不利于材料对 Cu^{2+} 的吸附. 故选择 pH=5.0 作为吸附的最佳 pH 值.

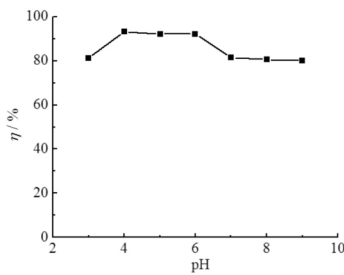


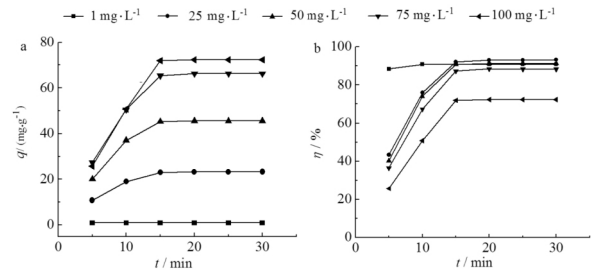
图 6 pH 值对 Cu^{2+} 吸附效果的影响

Fig.6 Effect of pH value on adsorption of Cu^{2+}

2.2.3 Cu^{2+} 初始浓度对材料吸附性能的影响

当材料用量为 10 mg Cu^{2+} 溶液的体积为 10 mL 其他条件不变时 测定了 5 组不同初始浓度下材料的吸附率和吸附量 结果见图 7. 如图 7 所示: 除了浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液外 其余吸附达到平衡的时间约为 15 min; 随 Cu^{2+} 初始浓度的增大 吸附量也随之增大(见图 7a). 因为材料吸附能力较强 当初始浓

度较低时吸附速度很快 达到平衡所需时间短. 随着 Cu^{2+} 浓度增大 材料与 Cu^{2+} 发生吸附的几率增大 吸附量增加. 但材料对 Cu^{2+} 的吸附率基本保持不变(见图 7b) 只有当 Cu^{2+} 的初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 才发生了明显降低 由于材料上的吸附位点在高 Cu^{2+} 浓度下趋于饱和 出现吸附率降低.



a) 不同吸附量; b) 不同吸附率

图 7 Cu^{2+} 的初始浓度对材料吸附能力的影响

Fig.7 Effect of initial Cu^{2+} concentration on material adsorption capacity

2.2.4 吸附动力学研究

采用准一级动力学模型 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

和准二级动力学模型 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ 对制备材料的吸

附动力学进行研究 分析它对金属离子的吸附行为及机理. 模型中 q_e 和 q_t 分别为材料吸附达到平衡时 t (min) Cu^{2+} 的吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 和 k_2 为吸附速率常数 单位分别为 min^{-1} 和 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$. 分别用 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作图 分析两种模型的相关系数 拟合结果如表 1. 由表 1 可知: 在不同初始浓度条件下, Cu^{2+} 在材料上的吸附行为与准二级动力学模型拟合较好 说明材料对 Cu^{2+} 的吸附并非单一的物理吸附, 而是多种吸附机理的共同作用结果.

表 1 磁性聚苯乙烯苯甲氨二乙酸材料对 Cu^{2+} 的吸附动力学

Tab.1 Adsorption kinetic of Cu^{2+} onto $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PS-BIDA}$ materials

| $\rho_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | k_1 / min^{-1} | R_1^2 | $k_2 / [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$ | R_2^2 |
|--|-------------------------|---------|--|---------|
| 25 | 0.3303 | 0.9554 | 0.0389 | 0.9918 |
| 50 | 0.4752 | 0.9115 | 0.0199 | 0.9904 |
| 75 | 0.3934 | 0.9115 | 0.0132 | 0.9820 |
| 100 | 0.5113 | 0.8599 | 0.0115 | 0.9607 |

2.2.5 共存离子对吸附性能的影响

为考察共存离子对 Cu^{2+} 吸附性能的影响 将 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 和一定浓度的共存离子混合 在最佳吸附条件下 测定 Cu^{2+} 的吸附率 结果如表 2 所示. 由表 2 可知: 不同共存离子对 Cu^{2+} 吸附率的干扰程度不同; Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 对吸附率影响较小 其他 4 种离子影响略大. 但总体来说 在复杂金属离子环境中 材料对 Cu^{2+} 的富集具有较大优势 同时推测材料对其他金属

离子也具有一定的富集能力.

表 2 共存离子对 Cu^{2+} 吸附的影响 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

Tab.2 Effect of coexisting ions on Cu^{2+} adsorption

| 共存离子 | $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | $\eta(\text{Cu}^{2+}) / \%$ |
|------------------|--|-----------------------------|
| Na^+ | 60 | 76 ± 0.5 |
| K^+ | 40 | 76 ± 0.5 |
| Ca^{2+} | 40 | 70 ± 1.6 |
| Mg^{2+} | 40 | 70 ± 1.6 |
| Mn^{2+} | 40 | 85 ± 0.2 |
| Zn^{2+} | 40 | 90.7 ± 0.1 |

2.2.6 洗脱条件的考察

分别以 HCl 和 EDTA 为洗脱液,其他条件不变,洗脱 15 min,考察了它们对制备材料的洗脱能力,结果见图 8.如图 8 所示:0.1 mol · L⁻¹的 EDTA 相比于 1 mol · L⁻¹HCl 和 0.01 mol · L⁻¹ EDTA,在洗脱能力上具有明显优势;当第 2 个 1 mL 的洗脱液洗脱时,0.1 mol · L⁻¹的 EDTA 洗脱率达到了 95%,而 1 mol · L⁻¹ HCl 和 0.01 mol · L⁻¹的 EDTA 的洗脱率分别为 59% 和 15%;需要 4 mL HCl 才能将 83%的目标物洗脱.因此选择 2 mL EDTA(0.1 mol · L⁻¹)作为洗脱液.

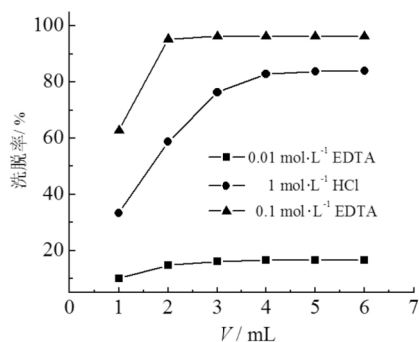


图 8 不同洗脱剂对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PS-BIDA}$ 洗脱效果的考察

Fig.8 Eluting effect of different eluent for $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PS-BIDA}$

3 结语

本文以 *N*-(4-乙烯基)-苯甲氨二乙酸为单体,以二乙烯基苯为交联剂, *m*(PEG2000) : *m*(甲苯) = 2 : 1 的混合溶液为致孔剂,在偶氮二异丁腈引发下合成了磁性聚苯乙烯-苯甲氨二乙酸材料.通过透射电镜、傅里叶红外光谱和热重分析表征证实了聚合物成功地包覆在 Fe_3O_4 纳米粒子表面,材料呈球状,有一定的机械强度.当 Cu^{2+} 溶液浓度为 25 mg · L⁻¹、体积为 10 mL, pH 值为 5 时,10 mg 吸附剂在 15 min 达到吸附平衡且吸附率可达 93%.采用 2 mL (0.1 mol · L⁻¹) 乙二胺四乙酸溶液在 15 min 可对其完成小体积快速洗脱,洗脱率可达 95%. Cu^{2+} 在材料上的吸附行为与准二级动力学模型拟合较好,其吸附由多种机理共同作用.该材料作为固相分离富集材料在水体中金属离子的检测中具有较好的应用前景,后期可对材料进行改性,利用金属亲和蛋白质和氨基酸的作用将材料的应用范围拓宽.

参 考 文 献

[1] Huang D, Kong J, Seng Y. Effects of the heavy metal Cu^{2+}

on growth, development, and population dynamics of *Spodoptera litura* (Lepidoptera: Noctuidae) [J]. J Econ Entomol 2012, 105(1): 288-294.

- [2] Al Othman Z, Unsal Y E, Habila M, et al. Determination of copper in food and water by dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry [J]. Anal Lett 2015, 48(11): 1738-1750.
- [3] Liang Y, Liu Y, Guo X, et al. Phytate functionalized multi-walled carbon nanotubes modified electrode for determining trace Cu (II) using differential normal pulse anodic stripping voltammetry [J]. Sensor Actuat B-Chem 2014, 201(4): 107-113.
- [4] Yilmaz V, Arslan Z, Hazer O, et al. Selective solid phase extraction of copper using a new Cu (II)-imprinted polymer and determination by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) [J]. Microchem J 2014, 114: 66-72.
- [5] Tang S C N, Lo I M C. Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications [J]. Water research 2013, 47(8): 2613-2632.
- [6] Fan J, Zhang S. Facile preparation of Fe_3O_4 /mesoporous TiO_2 nanoparticles shell on polystyrene beads and its effective absorption of cyanobacteria in water [J]. J Polym Res 2015, 22(9): 1-5.
- [7] 陈慧慧, 李林, 张道洪. 表面功能化聚苯乙烯纳米球的制备及其性能 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版) 2017, 36(3): 6-9
- [8] Yan X, He Q, Zhang X, et al. Magnetic polystyrene nanocomposites reinforced with magnetite nanoparticles [J]. Macromol Mater Eng 2014, 299(4): 485-494.
- [9] Gu H, Lou H, Ling D, et al. Polystyrene controlled growth of zerovalent nanoiron/magnetite on a sponge-like carbon matrix towards effective Cr (VI) removal from polluted water [J]. RSC Adv 2016, 6(111): 110134-110145.
- [10] Yu Y, Fan Z. Determination of Rhodamine B in beverages using a polystyrene-coated magnetite nanocomposite for magnetic solid phase extraction [J]. Anal Lett 2016, 49(12): 1835-1846.
- [11] Gu H, Lou H, Tian J, et al. Reproducible magnetic carbon nanocomposites derived from polystyrene with superior tetrabromobisphenol A adsorption performance [J]. J Mater Chem A 2016, 4(26): 10174-10185.
- [12] 胡静荣, 吕浩永, 刘惠玲, 等. 磁性聚苯乙烯-氯甲基苯乙烯材料的合成及其对葱的吸附性能研究 [J]. 分析测试学报 2017, 36(4): 464-470.

(责任编辑 刘 钊)