

# 改性壳聚糖对 Ni(II) 的吸附性能研究

吴操<sup>1</sup>, 张丽芳<sup>1</sup>, 宋轩宇<sup>2</sup>, 许代兵<sup>1</sup>

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159; 2. 国网辽宁省电力有限公司 营销服务中心, 沈阳 110170)

**摘要:** 为研究改性壳聚糖对水中 Ni(II) 的吸附性能, 以三聚磷酸钠为交联剂, 对经过乙酸-双氧水体系氧化后的壳聚糖进行一步离子交联, 制备改性壳聚糖吸附材料。通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪等对材料的微观形貌、分子结构及物相进行表征; 采用条件实验探究改性壳聚糖吸附性能的影响因素, 并对其吸附热力学进行分析。结果显示: 改性后的壳聚糖呈纳米片状结构, 成功实现了三聚磷酸钠中 P—O 与壳聚糖中 —NH<sub>2</sub> 之间的交联; 在三聚磷酸钠浓度为 10 g/L、双氧水用量为 5 mL、交联温度为 40 °C 条件下制备的改性壳聚糖表现出较好的吸附性能, 当 pH 为 7、吸附时间为 120 min、三聚磷酸钠改性壳聚糖投加量为 50 mg 时, 其对 Ni(II) 的去除率达到 83.71%; 改性壳聚糖对 Ni(II) 的吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型, 吸附过程为自发吸热过程。

**关键词:** 改性壳聚糖; 三聚磷酸钠; 吸附; Ni(II)

中图分类号: X506

文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1251.2024.06.008

## Study on the Adsorption Performance of Modified Chitosan on Ni(II)

WU Cao<sup>1</sup>, ZHANG Lifang<sup>1</sup>, SONG Xuanyu<sup>2</sup>, XU Daibing<sup>1</sup>

(1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;

2. State Grid Liaoning Electric Power Co., Ltd. Marketing Service Center, Shenyang 110170, China)

**Abstract:** To investigate the adsorption performance of modified chitosan on Ni(II) in water, sodium tripolyphosphate was used as a crosslinking agent to ionically crosslink chitosan oxidized by acetic acid-hydrogen peroxide system, and modified chitosan adsorbent was prepared. The micro morphology, molecular structure, and phase of the material were characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray diffraction; the factors affecting the adsorption performance of modified chitosan were explored through conditional experiments, and the adsorption process was thermodynamically analyzed. The results showed that the modified chitosan presented a nanosheet structure, and the crosslinking between P—O in sodium tripolyphosphate and —NH<sub>2</sub> on chitosan was successfully achieved; under the conditions of sodium tripolyphosphate concentration of 10 g/L, hydrogen peroxide volume of 5 mL, and crosslinking temperature of 40 °C, the prepared modified chitosan exhibited good adsorption performance. When the pH was 7, the adsorption time was 120 min, and the dosage of sodium tripolyphosphate-modified chitosan was 50 mg, the removal rate of Ni(II) reached 83.71%; the adsorption behavior of modified chitosan on Ni(II) conformed to the Langmuir isotherm adsorption model, and the adsorption process was a spontaneous endothermic process.

**Key words:** modified chitosan; sodium tripolyphosphate; adsorption; Ni(II)

工业的蓬勃发展带动了经济增长,但源自火力发电、金属冶炼及矿山开采等工业行业的重金属污染问题也日益严重<sup>[1-2]</sup>。重金属本身性质稳定,在自然界中难以降解,往往变为沉积物或在生物体内蓄积,对生态系统及人体健康造成危害<sup>[3-5]</sup>。常见的重金属去除方法大致可分为物理法、化学法和生物法。物理法中膜分离技术<sup>[6]</sup>和吸附法<sup>[7]</sup>最具代表性;化学法中应用最为广泛的化学沉淀法<sup>[8]</sup>和能有效回收重金属的电化学法<sup>[9]</sup>在重金属污染治理领域均发挥了较大作用;生物法<sup>[10]</sup>吸附效率高、费用低,微生物吸附剂是目前的研究热点之一。诸多方法中,吸附法由于具有操作简便、去除效果显著、原材料成本低廉等优点,在废水处理领域得到有效应用,随着新型吸附材料的开发,该方法展现出良好的应用前景。

壳聚糖是几丁质的脱乙酰产物,含有氨基和羧基官能团,具有出色的吸附性能,同时其适用范围广,具有环境友好性和生物降解性。近年来,壳聚糖及其改性材料受到学者们的广泛关注<sup>[11-13]</sup>。Yang 等<sup>[14]</sup>通过交联及巯基修饰合成了一种壳聚糖基微珠,并用于吸附 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II),吸附量分别达到了 273.7、163.3、183.1 mg/g。Ge 等<sup>[15]</sup>通过接枝合成了含有大量氨基的改性壳聚糖吸附剂,用于吸附 Pb(II) 和 Hg(II),改性壳聚糖的吸附性能均高于壳聚糖。王凤菊等<sup>[16]</sup>采用水热法与环氧化-胺化法制备了胺基改性壳聚糖微球,并用于吸附废水中的低浓度铀,该材料对铀的最大吸附量达到 151.6 mg/g。

为进一步探究改性壳聚糖的制备方法及其吸附性能,本文首先采用乙酸-双氧水体系处理壳聚糖,然后通过一步离子交联制备三聚磷酸钠改性壳聚糖。通过扫描电镜、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪对改性壳聚糖进行表征;将制备的改性壳聚糖用于废水中 Ni(II) 的吸附,考察三聚磷酸钠浓度、双氧水用量、交联温度等制备条件及溶液 pH、吸附剂投加量等吸附条件对其吸附性能的影响。本文制备方法无复杂的化学反应过程,实际操作也较为简便,研究结果可为工业应用提供参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

壳聚糖,商品级,桓台县金湖甲壳制品有限公司;三聚磷酸钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

冰乙酸、30% 过氧化氢(双氧水)、硝酸镍、柠檬酸铵、碘、丁二酮肟、氨水、乙二胺四乙酸二钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 改性壳聚糖的制备

使用电子天平(BSA224S 型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)称取 0.4 g 壳聚糖溶解于装有 50 mL 1% 乙酸溶液的锥形瓶中,置于 45 °C 恒温加热磁力搅拌器(DF-101D 集热型,巩义市予华仪器有限责任公司)中搅拌 30 min。加入一定量双氧水,在 55 °C 恒温水浴振荡器(SHA-C 型,常州国华电器有限公司)中降解 5 h,得到降解后的壳聚糖乙酸溶液。向降解后的壳聚糖乙酸溶液中缓慢滴加 10 mL 一定浓度的三聚磷酸钠溶液,一定温度下交联反应 30 min,然后用去离子水洗涤至中性,经冷冻干燥机(SCIENTZ-10N 型,宁波新芝生物科技有限公司)冷冻干燥后得到三聚磷酸钠改性壳聚糖样品。

#### 1.2.2 改性壳聚糖对 Ni(II) 的吸附

称取 25 mg 三聚磷酸钠改性壳聚糖样品于合适容量锥形瓶中,加入 50 mL 浓度为 20 mg/L 的 Ni(II) 溶液(调节 pH 后),密封,置于温度为 30 °C、转速为 130 r/min 的空气浴振荡器(HZQ-C 型,哈尔滨市东联电子技术开发有限公司)中吸附 120 min。吸附结束后,使用 0.45 μm 滤膜过滤溶液,通过丁二酮肟分光光度法<sup>[17]</sup>测定溶液中残留的 Ni(II) 浓度,并根据如下公式计算改性壳聚糖对 Ni(II) 的去除率和平衡吸附量<sup>[18]</sup>。

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中:R 为改性壳聚糖对 Ni(II) 的吸附去除率,%;C<sub>0</sub> 和 C<sub>e</sub> 分别为 Ni(II) 的初始浓度和吸附平衡浓度,mg/L;q<sub>e</sub> 为改性壳聚糖对 Ni(II) 的平衡吸附量,mg/g;V 为 Ni(II) 溶液体积,L;m 为改性壳聚糖质量,g。

#### 1.2.3 材料的表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM,德国卡尔·蔡司公司,Gemini SEM 300 型)观测改性前后壳聚糖的微观形貌特征;采用比表面与孔隙度分析仪(美国麦克默瑞提克仪器有限公司,ASAP2460 型)对样品进行 BET 测试,预处理温度为 130 °C,时间为 8 h,吸附气体为 N<sub>2</sub>,在 77 K 条件下进行表征测试;采用傅里叶变换红外光谱仪

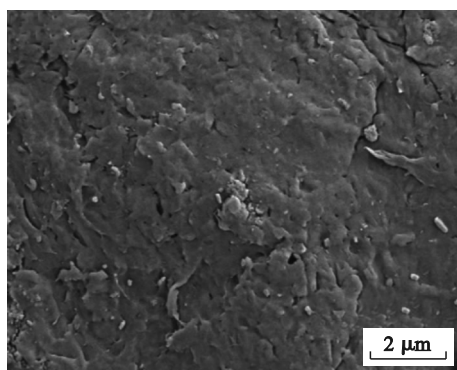
(FTIR, 美国 PE 公司, Frontier 型) 对改性前后壳聚糖及三聚磷酸钠的分子结构进行分析, 测量波数范围为  $4\ 000 \sim 500\ \text{cm}^{-1}$ , 扫描 32 次; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, 日本岛津公司, 6100 型) 对改性前后壳聚糖进行物相分析, 衍射角扫描范围为  $3^\circ \sim 45^\circ$ , 扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

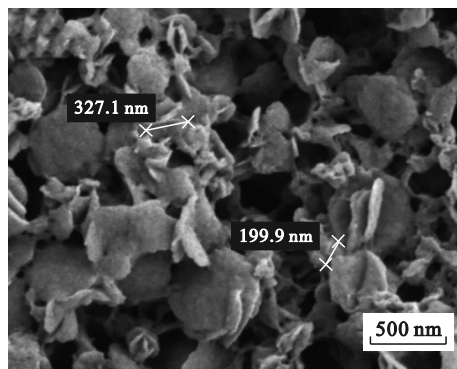
### 2.1 改性壳聚糖的表征

#### 2.1.1 SEM 分析

对壳聚糖及三聚磷酸钠改性壳聚糖进行 SEM 分析, 结果如图 1 所示。



(a) 壳聚糖



(b) 改性壳聚糖

图 1 壳聚糖和改性壳聚糖的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of chitosan and modified chitosan

由图 1(a) 可以看出, 壳聚糖颗粒尺寸为微米级, 整体呈片层状, 外表面较为平整, 有较大起伏, 局部存在裂纹和孔隙。由图 1(b) 可见, 经三聚磷酸钠改性后的壳聚糖呈纳米片状结构, 边缘不规则, 部分颗粒发生团聚, 颗粒直径多在  $150 \sim 700\ \text{nm}$  之间。

通过 BET 分析得到样品的结构参数, 如表 1 所示。可见, 本文方法制备的改性壳聚糖比表面积和孔容均得到了大幅提升。

表 1 样品结构参数

Table 1 Structure parameters of chitosan samples

样品名称	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
壳聚糖	0.901 0	0.005 468
改性壳聚糖	44.546 2	0.277 661

#### 2.1.2 FTIR 分析

对壳聚糖、三聚磷酸钠和三聚磷酸钠改性壳聚糖进行 FTIR 分析, 结果如图 2 所示。

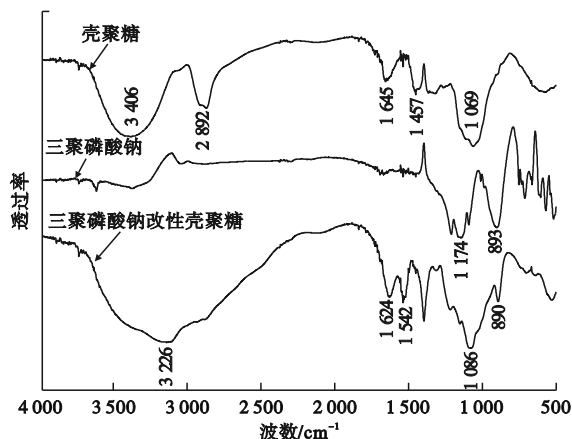


图 2 壳聚糖、三聚磷酸钠和三聚磷酸钠改性壳聚糖的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectra of chitosan, sodium tripolyphosphate and sodium tripolyphosphate modified chitosan

由图 2 可见: 壳聚糖在波数为  $3\ 200 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处由 O—H 伸缩振动峰和 N—H 伸缩振动峰叠加产生宽峰, 由于改性过程中双氧水的氧化作用, 壳聚糖表面暴露的  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{OH}$  增多, 故三聚磷酸钠改性壳聚糖在  $3\ 200 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰变宽变强<sup>[18]</sup>; 三聚磷酸钠在波数为  $1\ 174\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰为 P—O 伸缩振动峰, 在  $893\ \text{cm}^{-1}$  处对应 P—O 弯曲振动峰, 三聚磷酸钠改性壳聚糖在  $1\ 086\ \text{cm}^{-1}$  和  $890\ \text{cm}^{-1}$  处可见相应的 P—O 特征峰, 表明壳聚糖分子链上的  $-\text{NH}_2$  与三聚磷酸钠中的 P—O 成功发生交联作用。

#### 2.1.3 XRD 分析

对壳聚糖和三聚磷酸钠改性壳聚糖进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示。

由图 3 可见, 在衍射角为  $20.18^\circ$  时, 壳聚糖的 XRD 谱线出现强衍射峰, 三聚磷酸钠改性壳聚糖的衍射峰强度明显变弱, 说明壳聚糖经改性后结晶度明显降低<sup>[19]</sup>。双氧水在酸性条件下产生的羟基自由基攻击壳聚糖分子链上的糖苷键, 使主链发生断裂, 同时三聚磷酸钠中 P—O 与壳聚糖

中—NH<sub>2</sub> 的交联反应进一步破坏分子间作用力,因而导致三聚磷酸钠改性壳聚糖的衍射峰强度减弱。

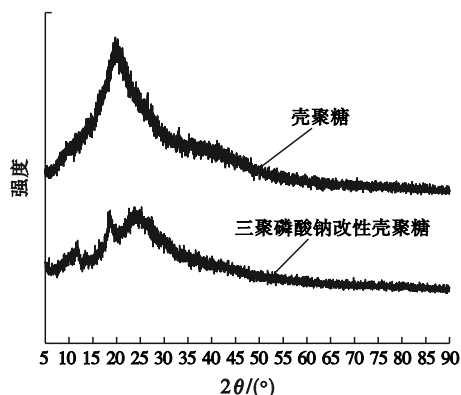


图3 壳聚糖和三聚磷酸钠改性壳聚糖的XRD图

Fig.3 XRD patterns of chitosan and sodium tripolyphosphate modified chitosan

## 2.2 改性条件对去除率的影响

### 2.2.1 三聚磷酸钠浓度

双氧水用量取为2 mL,交联温度为30 ℃,改变三聚磷酸钠浓度(8~18 g/L),制备三聚磷酸钠改性壳聚糖并用于吸附Ni(II),测得三聚磷酸钠浓度对Ni(II)去除率的影响,结果如图4所示。

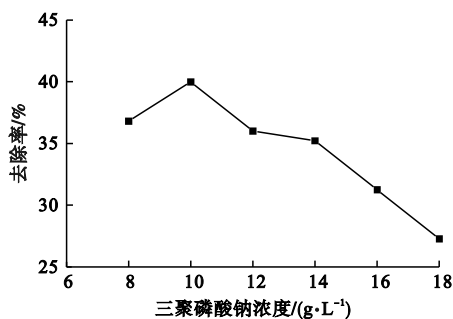


图4 三聚磷酸钠浓度对Ni(II)去除率的影响

Fig.4 Effect of sodium tripolyphosphate concentration on Ni(II) removal rate

由图4可知,随着三聚磷酸钠浓度增大,改性壳聚糖对Ni(II)的去除率先增大后减小。当三聚磷酸钠浓度增至10 g/L时,改性壳聚糖对Ni(II)的去除率达到最高点,为39.98%;继续加大三聚磷酸钠浓度,过量的P—O会与壳聚糖分子链上的—NH<sub>2</sub>发生交联反应,减少吸附可用的活性位点,降低改性壳聚糖的吸附容量<sup>[13]</sup>,去除率反而减小。本实验中三聚磷酸钠交联剂的适宜浓度为10 g/L。

### 2.2.2 双氧水用量

三聚磷酸钠浓度取10 g/L,交联温度为

30 ℃,改变双氧水的用量(0~6 mL),制备三聚磷酸钠改性壳聚糖并用于吸附Ni(II),测得双氧水用量对Ni(II)去除率的影响,结果如图5所示。

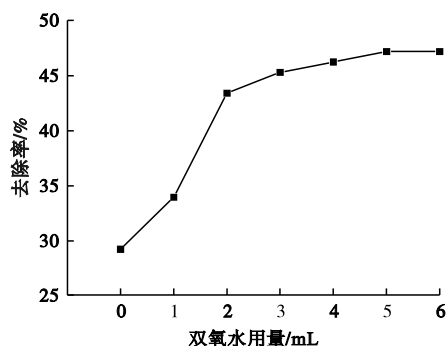


图5 双氧水用量对Ni(II)去除率的影响

Fig.5 Effect of hydrogen peroxide dosage on Ni(II) removal rate

由图5可见,随着双氧水使用量增加,改性壳聚糖对Ni(II)的去除率呈上升趋势。这是由于双氧水用量增加使得壳聚糖分子链上断裂的糖苷键增多,增加了吸附可用位点。双氧水用量由0 mL增加至5 mL时,改性壳聚糖对Ni(II)的去除率由29.15%增长到47.18%;双氧水用量高于5 mL时,改性壳聚糖对Ni(II)的去除率增加趋于平缓。综合考虑,本实验中适宜的双氧水用量取为5 mL。

### 2.2.3 交联温度

三聚磷酸钠浓度取10 g/L,双氧水用量取5 mL,在不同交联温度(20~70 ℃)下制备改性壳聚糖并用于吸附Ni(II),测得交联温度对Ni(II)去除率的影响,结果如图6所示。

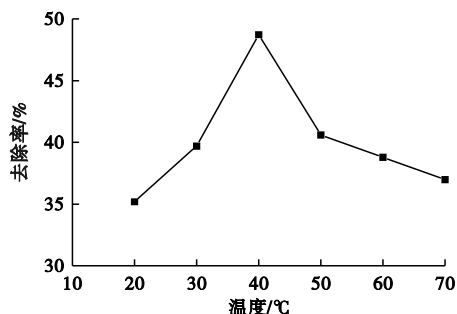


图6 交联温度对Ni(II)去除率的影响

Fig.6 Effect of crosslinking temperature on Ni(II) removal rate

由图6可见,随着交联温度升高,改性壳聚糖对Ni(II)的去除率先增加后降低,当交联温度升至40 ℃时,改性壳聚糖对Ni(II)的去除率最高,达到48.73%。过高的交联温度会破坏改性壳聚

糖的稳定性,造成团聚,减少暴露的吸附位点,使其对 Ni(II) 的去除率降低。本实验中适宜的交联温度取为 40 ℃。

综上可得,在三聚磷酸钠浓度为 10 g/L、双氧水用量为 5 mL、交联温度为 40 ℃ 的条件下,制备的三聚磷酸钠改性壳聚糖对 Ni(II) 的去除率较高,为 48.73%。

### 2.3 初始 pH 对去除率的影响

按照 2.2 中确定的适宜条件制备三聚磷酸钠改性壳聚糖,固定其投加量为 25 mg、吸附温度为 30 ℃,调节 Ni(II) 溶液初始 pH 为 2~8,探究不同 pH 条件下改性壳聚糖对 Ni(II) 的吸附性能,结果如图 7 所示。

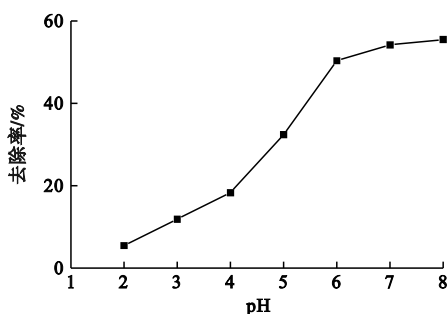


图 7 pH 值对 Ni(II) 去除率的影响

Fig.7 Effect of pH on Ni(II) removal rate

由图 7 可见,随着 Ni(II) 溶液初始 pH 升高,改性壳聚糖对 Ni(II) 的去除率增加。其原因是,pH 升高使溶液中 H<sup>+</sup> 含量降低,减弱了 H<sup>+</sup> 与改性壳聚糖分子链上—NH<sub>2</sub> 发生质子化反应的能力,增强了三聚磷酸根离子的电负性,使得带正电荷的 Ni(II) 更容易被吸附。pH 大于 8 时,Ni(II) 易被沉淀,干扰去除率测定,故本实验中 Ni(II) 溶液初始 pH 取为 7。

### 2.4 吸附剂投加量对去除率的影响

固定吸附温度为 30 ℃、Ni(II) 溶液初始 pH 为 7,改变三聚磷酸钠改性壳聚糖(吸附剂)投加量(10~100 mg),探究其对 Ni(II) 吸附性能的影响,结果如图 8 所示。

由图 8 可见,随着吸附剂投加量增加,改性壳聚糖对 Ni(II) 的去除率也随之增加。当投加量由 10 mg 增加至 100 mg 时,去除率由 18.33% 增加到 95.26%,但吸附剂投加量高于 50 mg 后,改性壳聚糖对 Ni(II) 去除率的增长趋势逐渐减缓。吸附剂投加量增多,可提供更多的吸附位点,故对 Ni(II) 的去除率增加;吸附剂投加量过多时,大部

分 Ni(II) 被去除后,吸附剂的利用率下降,去除率增加不明显。综合考虑,适宜的改性壳聚糖投加量为 50 mg,此时改性壳聚糖对 Ni(II) 的去除率为 83.71%。

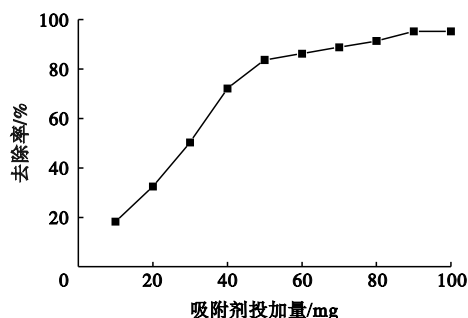


图 8 吸附剂投加量对 Ni(II) 去除率的影响

Fig.8 Effect of adsorbent dosage on Ni(II) removal rate

### 2.5 等温吸附模型

固定其他实验参数,考察吸附温度为 25、30 和 35 ℃ 时,不同 Ni(II) 溶液初始浓度下改性壳聚糖的吸附性能,测得等温吸附曲线如图 9 所示。

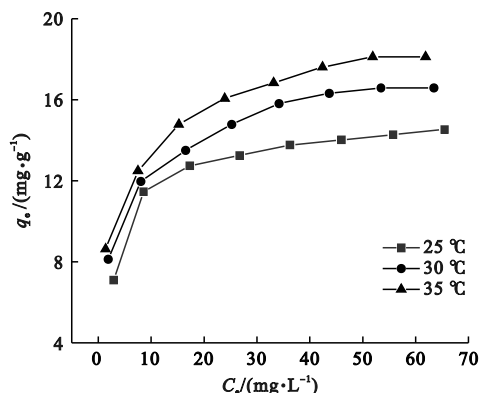


图 9 改性壳聚糖对 Ni(II) 的等温吸附曲线

Fig.9 Isothermal adsorption curves of modified chitosan to Ni(II)

采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型<sup>[18]</sup> 对测得的等温吸附数据进行拟合,两者的线性方程表达式分别为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad (3)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

式中:q<sub>0</sub> 为改性壳聚糖对 Ni(II) 的饱和吸附量,mg/g;K<sub>F</sub>、b、n 均为吸附常数。

计算 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的相关参数,结果如表 2 所示。

表2 Langmuir 模型和 Freundlich 模型相关参数

Table 2 Related parameters of Langmuir and Freundlich models

温度/ ℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$b/$ ( $L \cdot mg^{-1}$ )	$q_0/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
25	0.303	15.14	0.999 6	4.63	13.88	0.861 2
30	0.322	16.97	0.991 7	5.40	16.55	0.974 2
35	0.335	18.86	0.997 5	5.30	18.12	0.988 8

由图9可知: Ni(II) 溶液初始浓度一定时,随着温度升高,改性壳聚糖对 Ni(II) 的平衡吸附量增加;吸附温度一定时,随着 Ni(II) 溶液初始浓度增大,改性壳聚糖对 Ni(II) 的平衡吸附量亦增加。由表2中的相关系数  $R^2$  可知,三个吸附温度下,Langmuir 模型拟合的线性相关性明显优于 Freundlich 模型,说明改性壳聚糖对 Ni(II) 的吸附行为更符合 Langmuir 模型。

## 2.6 吸附热力学

利用等温吸附数据,根据如下公式<sup>[18]</sup>计算三聚磷酸钠改性壳聚糖吸附 Ni(II) 的热力学性质变化。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (6)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

式中:  $\Delta G^0$  为吸附过程的吉布斯自由能变化, J/mol;  $R$  为理想气体常数, J/(mol·K);  $T$  为热力学温度, K;  $K$  为热力学平衡常数;  $\Delta H^0$  为吸附过程的焓变, J/mol;  $\Delta S^0$  为吸附过程的熵变, J/(mol·K)。

计算得到吸附热力学相关数据,结果如表3所示。由表3可知:25、30和35℃下,改性壳聚糖对 Ni(II) 吸附过程的  $\Delta G^0$  均小于0,说明该过程自发进行;  $\Delta S^0$  大于0,说明吸附过程为熵增过程;  $\Delta H^0$  大于0,说明吸附过程为吸热过程,随着温度

表3 吸附热力学相关数据

Table 3 Related parameters of adsorption thermodynamic

温度/ ℃	$K$	$\Delta G^0/$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$\Delta S^0/$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )	$\Delta H^0/$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )
25	4.41	-3.675		
30	5.34	-4.223	95.48	24.50
35	6.07	-4.621		

升高,  $\Delta G^0$  逐渐减小,也表明升高温度有利于吸附的进行。

## 3 结论

1) 通过 SEM、FTIR、XRD 对三聚磷酸钠改性壳聚糖进行表征分析,结果显示:壳聚糖改性后颗粒尺寸大幅减小,变为纳米片状,比表面积和孔容均明显增大;壳聚糖分子链上的  $-NH_2$  与三聚磷酸钠中的 P—O 成功交联;改性壳聚糖衍射峰强度明显变弱,结晶度明显降低。

2) 在三聚磷酸钠浓度为 10 g/L、双氧水用量为 5 mL、交联温度为 40℃ 的条件下,通过一步离子交联制备的三聚磷酸钠改性壳聚糖吸附材料,在 Ni(II) 溶液初始 pH 为 7、吸附剂投加量为 50 mg 时,对 Ni(II) 的去除率可达到 83.71%。

3) 三聚磷酸钠改性壳聚糖对 Ni(II) 的吸附行为更符合 Langmuir 模型,吸附热力学分析表明该吸附过程为自发吸热过程。

## 参考文献 (References):

- [1] 李贺,王书航,车霏霏,等.巢湖、洞庭湖、鄱阳湖沉积物重金属污染及来源的 Meta 分析[J]. 中国环境科学,2023,43(2):831-842.  
LI H, WANG S H, CHE F F, et al. Meta analysis of heavy metal pollution in sediments of Chaohu Lake, Dongting Lake and Poyang Lake[J]. China Environmental Science, 2023, 43(2):831-842. (in Chinese)
- [2] HAMA AZIZ K H, MUSTAFA F S, OMER K M, et al. Heavy metal pollution in the aquatic environment; efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity; a review[J]. RSC Advances, 2023, 13(26):17595-17610.
- [3] LU J, LIN Y C, WU J, et al. Continental-scale spatial distribution, sources, and health risks of heavy metals in seafood: challenge for the water-food-energy nexus sustainability in coastal regions?[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(45):63815-63828.
- [4] AHMED R S, ABUARAB M E, IBRAHIEM M M, et al. Assessment of environmental and toxicity impacts and potential health hazards of heavy metals pollution of agricultural drainage adjacent to industrial zones in Egypt[J]. Chemosphere, 2023, 318:137872.
- [5] SONONE S S, JADHAV S, SANKHLA M S, et al. Water contamination by heavy metals and their toxic effect on aquaculture and human health through food chain[J]. Letters in Applied NanoBioScience, 2020, 10(2):2148-2166.
- [6] FEI Y H, HU Y H. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: a comprehensive review[J]. Chemosphere, 2023, 335:139077.
- [7] CHAKRABORTY R, ASTHANA A, SINGH A K, et al. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2022, 102(2):342-379.
- [8] 樊红梅. 化学沉淀法在水质处理中的应用与优化[J]. 化工

- 管理,2024(2):32-35.
- FAN H M. Application and optimization of chemical precipitation method in water quality treatment [J]. *Chemical Engineering Management*,2024(2):32-35. (in Chinese)
- [9] YANG L M, HU W B, CHANG Z W, et al. Electrochemical recovery and high value-added reutilization of heavy metal ions from wastewater: recent advances and future trends [J]. *Environment International*,2021,152:106512.
- [10] ZHAO D H, CHEAH W Y, LAI S H, et al. Symbiosis of microalgae and bacteria consortium for heavy metal remediation in wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*,2023,11(3):109943.
- [11] YANG J J, HAN Y J, SUN Z W, et al. PEG/sodium triphosphate-modified chitosan/activated carbon membrane for rhodamine B removal [J]. *ACS Omega*,2021,6(24):15885-15891.
- [12] SARODE S, UPADHYAY P, KHOSA M A, et al. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*,2019,121:1086-1100.
- [13] 鲁秀国,官伟,陈晶.壳聚糖化学改性吸附水中重金属的研究进展[J].*化工新型材料*,2022,50(12):236-241,254.
- LU X G, GUAN W, CHEN J. Research progress on adsorption of heavy metals in water by chemical modification of chitosan [J]. *New Chemical Materials*,2022,50(12):236-241,254. (in Chinese)
- [14] YANG Y R, ZENG L, LIN Z K, et al. Adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  by sulfhydryl modified chitosan beads [J]. *Carbohydrate Polymers*,2021,274:118622.
- [15] GE H C, DU J. Selective adsorption of  $Pb(II)$  and  $Hg(II)$  on melamine-grafted chitosan [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*,2020,162:1880-1887.
- [16] 王凤菊,宋艳,李子明,等.胺基改性壳聚糖吸附材料的制备及其对轴的吸附性能研究[J].*湿法冶金*,2024,43(1):99-104.
- WANG F J, SONG Y, LI Z M, et al. Preparation of amino-modified chitosan adsorbent and its adsorption properties for uranium [J]. *Hydrometallurgy of China*,2024,43(1):99-104. (in Chinese)
- [17] 国家环境保护局.水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法:GB/T 11910—1989[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [18] 张丽芳,武欢,张乐.  $Fe_3O_4$  改性壳聚糖对水中  $Cr(VI)$  的吸附研究[J].*沈阳理工大学学报*,2022,41(6):26-33.
- ZHANG L F, WU H, ZHANG L. Study on adsorption of  $Cr(VI)$  from aqueous solution by  $Fe_3O_4$  modified chitosan [J]. *Journal of Shenyang Ligong University*,2022,41(6):26-33. (in Chinese)
- [19] 孙立革,杜予民. N-羧甲基壳聚糖的制备表征及性能研究[J].*环境科学与技术*,2010,33(11):62-65.
- SUN L P, DU Y M. Preparation, characterization and properties of N-carboxymethyl chitosan [J]. *Environmental Science & Technology*,2010,33(11):62-65. (in Chinese)
- (责任编辑:宋颖韬)

#### (上接第47页)

- [11] 赵昌龙,杨俊宝,李明,等.轴类零件表面激光熔覆再制造技术的研究进展[J].*制造技术与机床*,2023(7):32-37.
- ZHAO C L, YANG J B, LI M, et al. Advances in surface laser cladding remanufacturing technology for shaft parts [J]. *Manufacturing Technology & Machine Tool*,2023(7):32-37. (in Chinese)
- [12] 高强,王文珍,易戈文,等.热处理对  $Ni/Ti_2AlC$  复合材料显微组织和摩擦学性能的影响 [J].*摩擦学学报*,2022,42(2):242-253.
- GAO Q, WANG W Z, YI G W, et al. Influences of annealing on microstructures and tribological properties of  $Ni/Ti_2AlC$  composites [J]. *Tribology*,2022,42(2):242-253. (in Chinese)
- [13] 陈冠秀,安立周,王硕,等.激光熔覆技术的研究概况及其发展趋势[J].*机电产品开发与创新*,2022,35(5):15-18,41.
- CHEN G X, AN L Z, WANG S, et al. Research overview and development trend of laser cladding technology [J]. *Development & Innovation of Machinery & Electrical Products*,2022,35(5):15-18,41. (in Chinese)
- [14] ZHOU L, MA G Z, ZHAO H C, et al. Research status and prospect of extreme high-speed laser cladding technology [J]. *Optics Laser Technology*,2024,168:109800.
- [15] 张伟,姚建华,张利春.激光熔覆原位生成  $VC-Fe_3C/Fe-Ni$  复合涂层的组织与性能 [J]. *复合材料学报*,2017,34(1):142-151.
- ZHANG W, YAO J H, ZHANG L C. Microstructure and properties of in situ synthesized  $VC-Fe_3C/Fe-Ni$  composite coating made by laser cladding [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*,2017,34(1):142-151. (in Chinese)
- [16] WANG H N, CHENG Y H, WAN Y X, et al. Influence of scanning speed on microstructure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings by high-speed laser cladding [J]. *Surface & Coatings Technology*,2024,479:130449.
- [17] GUO S R, LIU Y Y, CUI L J, et al. In-situ capture of melt pool signature in high-speed laser cladding using fully convolutional network [J]. *Optics and Lasers in Engineering*,2024,176:108113.
- [18] 葛通,陈兰,谷朋飞,等.超高速激光熔覆  $TiC/Inconel 625$  复合涂层的组织和性能提升研究 [J].*激光与光电子学进展*,2023,60(5):149-156.
- GE T, CHEN L, GU P F, et al. Microstructure and properties improvement of  $TiC/Inconel 625$  composite coatings using extreme high-speed laser cladding [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*,2023,60(5):149-156. (in Chinese)
- (责任编辑:宋颖韬)