

# 壳聚糖改性去除饮用水中氟离子的研究

魏红<sup>1</sup>, 李克斌<sup>2</sup>, 史京转<sup>1</sup>

(1 西安理工大学 环境科学研究所, 陕西 西安 710048; 2 西北大学 化学与材料科学学院,  
合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710069)

**【摘要】**【目的】采用稀土金属镧离子对壳聚糖进行改性, 制备新型除氟吸附材料, 考察其对饮用水中氟离子的去除效果。【方法】利用浸渍法制备负载镧离子量不同的改性壳聚糖, 采用间歇吸附试验研究镧改性壳聚糖对氟离子的去除效率, 确定最佳镧改性壳聚糖的制备条件, 研究吸附平衡时间、氟离子初始质量浓度、溶液 pH、水中共存阴离子对镧改性壳聚糖吸附除氟性能的影响, 并采用 FTIR 分析镧改性壳聚糖的表征。【结果】当  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  与壳聚糖的质量比为 0.25 (记为  $\text{LaCh}_3$ )、氟离子初始质量浓度为 10.0 mg/L 时, 镧改性壳聚糖对氟离子的吸附效果最好, 氟离子的吸附容量为 3.76 mg/g, 去除率达到 75.0%;  $\text{LaCh}_3$  对氟离子的吸附速度较快, 2 h 吸附基本达到平衡; 在氟离子初始质量浓度为 2.0~15.0 mg/L 时, 随着氟离子质量浓度的升高,  $\text{LaCh}_3$  对氟离子的去除率逐渐降低, 而吸附容量逐渐增加; 氟离子初始质量浓度在 4.0~6.0 mg/L 时,  $\text{LaCh}_3$  对氟离子的去除率达到 90% 以上, 水中氟离子质量浓度能够达到国家安全饮用水标准 ( $<1.0$  mg/L);  $\text{LaCh}_3$  对氟离子的吸附容量随溶液 pH 的升高而降低, 其值在饮用水 pH 值范围内变化不大,  $\text{pH} > 10.0$  时, 吸附容量明显降低;  $\text{LaCh}_3$  对氟离子的吸附受水体中  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的影响较大; FTIR 分析显示,  $\text{LaCh}_3$  中的  $\text{La}^{3+}$  主要与壳聚糖中的羟基配位结合。【结论】与纯壳聚糖相比, 镧离子改性后的壳聚糖对氟离子的吸附效果非常明显, 可用于饮用水的脱氟处理。

**【关键词】** 镧改性壳聚糖; 饮用水净化; 除氟; 吸附

**【中图分类号】** TQ424.29; TQ085<sup>+</sup>.411 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1671-9387(2010)11-0209-05

## Experimental study of modified chitosan for removing fluoride ion from drinking water

WEI Hong<sup>1</sup>, LI Ke-bin<sup>2</sup>, SHI Jing-zhuan<sup>1</sup>

(1 Environmental Research Institute, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China; 2 Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Material Science, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China)

**Abstract:** 【Objective】Controlling and removing excess fluoride ion from water is an important task for safe drinking water in our country. In this work the chitosan was modified with rare earth element of lanthanum, in which adsorption performance on fluoride ion in water was evaluated. 【Method】Lanthanum-modified chitosan was prepared by impregnating chitosan power into aqueous solution of lanthanum nitrate, then the batch absorption experiment was employed to examine the removing efficiency of fluoride ion by the synthesized sorbents. The optimum preparation condition of lanthanum-modified chitosan was established. And equilibrium time, the effects of various physico-chemical parameters such as pH, initial concentration of fluoride, and the existence of interfering ions on adsorption fluoride by lanthanum-modified chitosan were discussed. In addition, Lanthanum-modified chitosan was characterized by FTIR spectroscopy as well. 【Result】The results indicate that, when the proportion of Lanthanum nitrate and chitosan was 0.25

\* [收稿日期] 2010-03-31

[基金项目] 陕西省教育厅科研专项(07JK349); 陕西省科技计划项目(2010JQ5008)

[作者简介] 魏红(1977—), 女, 陕西大荔人, 副教授, 博士, 主要从事水污染治理与修复研究。E-mail: weihong0921@xaut.edu.cn

by weight, initial concentration of fluoride ion was 10.0 mg/L, the modified chitosan LaCh<sub>3</sub> presented the optimum absorption effect on fluoride, with the absorption capacity of 3.76 mg/g and removing efficiency of 75.0%. Absorption of fluoride by LaCh<sub>3</sub> was rapid, achieve equilibrium within 2 hours. Absorption capacity of LaCh<sub>3</sub> increased with the increase of initial concentration of fluoride in range of 2.0–15.0 mg/L, removing efficiency achieved above 90% between 4.0–6.0 mg/L, then decreased gradually. Absorption capacity of LaCh<sub>3</sub> decreased with the increase of pH value, and changed little in range of drinking water pH value, when pH value was bigger than 10.0, absorption capacity decreased obviously. Absorption effect of LaCh<sub>3</sub> on fluoride ion was much influenced by the coexisting of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions. FTIR spectroscopy showed that lanthanum ion was associated with chitosan via chelation between lanthanum ion and hydroxyl function in chitosan. 【Conclusion】 Lanthanum-modified chitosan showed more obvious absorption capacity on fluoride ion in comparison with chitosan, and which can be exploited to deflouride in water furtherly.

**Key words:** Lanthanum-modified chitosan; purification of drinking water; fluoride removal; absorption

氟是人体必需的一种重要微量元素, 饮用含氟量为 0.4~0.6 mg/L 的水对人体健康有益无害。我国安全饮用水标准中规定, 水中氟离子质量浓度应 <1.0 mg/L, 然而目前我国约有 7 000 多万人饮用含氟量超标的高氟水。长期饮用高氟水, 易患斑釉齿、腰酸背痛等症; 重者会发生氟骨病, 导致患者骨骼变形<sup>[1]</sup>。因此, 控制饮用水中的氟离子含量, 是保证我国城乡居民安全用水的一项重要任务。

目前, 国内外处理含氟水的方法主要有混凝沉淀、电渗析、电凝聚、离子交换、反渗透和吸附等, 相比较而言, 吸附法的适用性较好<sup>[2]</sup>。常用的吸附剂如活性炭、氧化铝、沸石等, 有的成本高, 有的吸附效果不理想。因此, 开发价廉、新型、高效、符合绿色环保要求的吸附材料, 受到人们的普遍关注。

壳聚糖是甲壳素经脱乙酰化反应得到的一种天然阳离子聚合物, 化学性质较活泼, 具有无毒、无味、耐碱、耐热、易生物降解等特点, 被美国环保局批准作为饮用水净化剂, 在给水及饮用水处理中显示出了独特的优越性<sup>[3-7]</sup>。目前, 国内有关改性壳聚糖去除水中氟离子的研究报道较少<sup>[3,8]</sup>。本研究根据路易斯酸碱电子理论的软硬酸碱原理, 采用与氟离子(硬碱)具有强配位能力的三价镧离子(硬酸)改性壳聚糖, 研究其对饮用水中氟离子的去除性能, 分析吸附时间及氟离子初始质量浓度等因素对除氟效率的影响, 并采用红外光谱对改性壳聚糖进行表征分析, 以期对改性壳聚糖在饮用水净化中的应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料

PHS-25 数显酸度计, PF-1Q9 型氟离子选择电极(上海罗素科技有限公司), 恒温振荡器(常州国华

有限公司)。

壳聚糖由西安舟鼎国生物技术有限责任公司提供, 脱乙酰度 >95%, 测得其黏均分子质量约为  $4.56 \times 10^5$ ; La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O、NaF 等其他试剂均为分析纯。

### 1.2 试验方法

1.2.1 改性壳聚糖的制备 准确称取 1.0 g 壳聚糖和一定质量(0.05~0.5 g)的 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O, 加入到 15 mL 蒸馏水中, 搅拌反应 24 h 后过滤, 滤饼在 80 °C 条件下烘干、研磨, 得到 6 个改性壳聚糖样品, 分别记为 LaCh<sub>1</sub>、LaCh<sub>2</sub>、LaCh<sub>3</sub>、LaCh<sub>4</sub>、LaCh<sub>5</sub> 和 LaCh<sub>6</sub>。

1.2.2 吸附试验 1) 改性壳聚糖除氟效率的评价。准确称取 0.1 g LaCh<sub>1</sub>、LaCh<sub>2</sub>、LaCh<sub>3</sub>、LaCh<sub>4</sub>、LaCh<sub>5</sub> 和 LaCh<sub>6</sub>, 分别加入到 50 mL 氟离子质量浓度为 10 mg/L 的 NaF 水溶液中, 密封后于 25 °C 恒温振荡(150 r/min) 6 h, 至吸附达到平衡, 过滤悬浮液, 测定滤液中残余氟离子的质量浓度。

2) 接触时间对吸附的影响。在一系列 100 mL 塑料瓶中, 分别加入 0.1 g LaCh<sub>3</sub>(或 1.0 g 纯壳聚糖粉末)和 50 mL 氟离子质量浓度为 10.0 mg/L 的 NaF 水溶液(pH 约为 6.0), 密封后在室温下振荡(150 r/min)。每隔一定时间取出 1 个塑料瓶, 过滤分离, 测定滤液中氟离子的质量浓度。

3) 氟离子初始质量浓度对吸附的影响。向 50 mL 氟离子质量浓度分别为 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.5 和 15.0 mg/L 的 NaF 水溶液中, 分别准确加入 0.1 g LaCh<sub>3</sub>, 密封、振荡 6 h 至吸附平衡后, 测定各溶液中氟离子的平衡质量浓度。

4) pH 对吸附的影响。将 0.1 g LaCh<sub>3</sub> 加入 50 mL 氟离子质量浓度为 10.0 mg/L 的 NaF 水溶液

中,pH 通过 NaOH 或 HCl 水溶液调节,其他操作步骤同上。

5)共存阴离子对吸附的影响。将 0.1 g LaCh<sub>3</sub> 与 50 mL 氟离子质量浓度为 10.0 mg/L 的 NaF 水溶液(a)、a+0.01 mol/L NaCl、a+0.01 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、a+0.01 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、a+0.01 mol/L NaHCO<sub>3</sub>、a+0.01 mol/L NaNO<sub>3</sub> 和 a+0.01 mol/L 各种盐的混合溶液接触,其他操作步骤同上,待吸附平衡后,测定各溶液的氟离子平衡质量浓度和 pH。

吸附剂的吸附容量( $q_e$ )和氟离子的去除率( $E$ )分别按照下式计算:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / W, \tag{1}$$

$$E = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%。 \tag{2}$$

式中:  $C_0$  为氟离子的初始质量浓度,mg/L;  $C_e$  为吸附平衡后溶液中氟离子的质量浓度,mg/L;  $V$  为溶液体积,L;  $W$  为吸附剂的用量,g。

1.2.3 分析测试 氟离子质量浓度采用氟离子选择电极测定。壳聚糖和镧改性壳聚糖 LaCh<sub>3</sub> 的红外光谱采用 KBr 压片,在德国布鲁克公司 Eqninox-55 型红外光谱仪上从 400~4 000 cm<sup>-1</sup>扫描。

## 2 结果与分析

### 2.1 镧用量对改性壳聚糖除氟效率的影响

试验考察了不同  $m(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}) : m(\text{壳聚糖})$  条件下,改性壳聚糖对水中氟离子的吸附容量和去除率,结果如表 1 所示。

表 1 不同载镧量改性壳聚糖对氟离子吸附容量( $q_e$ )和去除率( $E$ )的影响

Table 1 Effect of lanthanide ion's loading on absorption capacity ( $q_e$ ) and removal efficiency ( $E$ ) of Lanthanum-modified chitosan to fluoride ion

| 样品编号<br>No. of sample | $m(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}) : m(\text{壳聚糖})$<br>Mass ratio of Lanthanum nitrate to chitosan | $q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$<br>Absorption capacity | $E / \%$<br>Removal efficiency |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| LaCh <sub>1</sub>     | 0.06                                                                                                                   | 1.51                                                           | 30.6                           |
| LaCh <sub>2</sub>     | 0.11                                                                                                                   | 3.20                                                           | 64.0                           |
| LaCh <sub>3</sub>     | 0.25                                                                                                                   | 3.76                                                           | 75.0                           |
| LaCh <sub>4</sub>     | 0.28                                                                                                                   | 3.38                                                           | 66.0                           |
| LaCh <sub>5</sub>     | 0.40                                                                                                                   | 3.51                                                           | 59.9                           |
| LaCh <sub>6</sub>     | 0.53                                                                                                                   | 2.73                                                           | 39.8                           |

由表 1 可见,在  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  和壳聚糖的质量比为 0.25 时,制备的镧改性壳聚糖对氟离子的吸附容量和去除率均最大,故在后续试验中选择 LaCh<sub>3</sub> 作为吸附剂。

### 2.2 接触时间对 LaCh<sub>3</sub> 除氟效率的影响

图 1 为壳聚糖和改性壳聚糖 LaCh<sub>3</sub> 对氟离子吸附容量的影响结果。由图 1 可以看出,LaCh<sub>3</sub> 对氟离子吸附 2 h 基本达到平衡。吸附 6 h 时,壳聚糖对氟离子的吸附容量为 0.1 mg/g,而 LaCh<sub>3</sub> 的吸附容量为 3.76 mg/g,较未改性前提高了 37.6 倍。由此可见,镧离子改性大大提高了壳聚糖对氟离子的吸附性能。

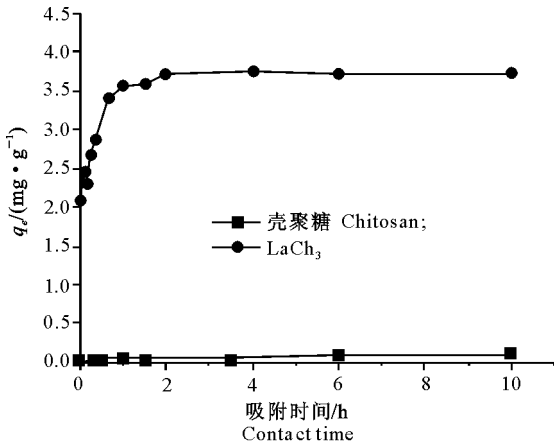


图 1 吸附时间对壳聚糖及 LaCh<sub>3</sub> 吸附氟离子的影响  
Fig. 1 Effect of contact time on fluoride uptake by chitosan and LaCh<sub>3</sub>

### 2.3 氟离子初始质量浓度对 LaCh<sub>3</sub> 除氟效率的影响

图 2 反映了氟离子初始质量浓度对 LaCh<sub>3</sub> 吸附去除氟离子的影响。由图 2 可以看出,在本试验考察的氟离子初始质量浓度范围内,LaCh<sub>3</sub> 对氟离子的去除率随着氟离子初始质量浓度的升高而逐渐降低,氟离子初始质量浓度为 4.0~6.0 mg/L 时,氟离子的去除率达到 90% 以上,可使水中含氟量降至 1.0 mg/L 以下,达到了国家安全饮用水标准。氟离子初始质量浓度为 4.0 mg/L 时,氟离子的去除率最高,为 92.52%。LaCh<sub>3</sub> 的吸附容量随着氟离子初始质量浓度的升高而增加,氟离子初始质量浓度从 2.0 mg/L 增加到 15.0 mg/L 时,LaCh<sub>3</sub> 的吸附容量从 0.91 mg/g 增加到 4.05 mg/g,后者是前者的 4.45 倍。为了进一步考察 LaCh<sub>3</sub> 对较高质量浓度含氟水的去除效果,在考察其他影响因素的试验中,选择氟离子的初始质量浓度为 10.0 mg/L。

### 2.4 pH 对 LaCh<sub>3</sub> 除氟效率的影响

pH 对 LaCh<sub>3</sub> 吸附效率的影响结果如图 3 所示。图 3 表明,水溶液的 pH 值越小,LaCh<sub>3</sub> 对氟离子的吸附容量越大,pH=2.89 时,平衡吸附容量为 5.30 mg/g;pH=10.09 时,平衡吸附容量仅为 0.95

mg/g。pH 处于 6.01~8.89 时,LaCh<sub>3</sub> 对氟离子的吸附容量为 3.43~3.76 mg/g。我国《生活饮用水卫生标准》规定饮用水的 pH 值为 6.5~8.5,因此,

LaCh<sub>3</sub> 对饮用水的除氟效率受 pH 值的影响不大。图 3 还表明,可以考虑在强碱性条件下对 LaCh<sub>3</sub> 进行再生。

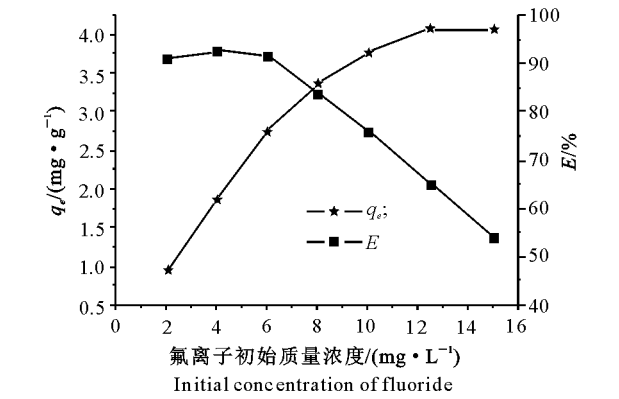


图 2 氟离子初始质量浓度对 LaCh<sub>3</sub> 除氟效率的影响  
Fig. 2 Effect of fluoride initial concentration on LaCh<sub>3</sub>'s removal efficiency on fluoride ion

2.5 共存阴离子对 LaCh<sub>3</sub> 除氟效率的影响

饮用水中含有 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等阴离子,为了分析这些常见离子对 LaCh<sub>3</sub> 除氟效率的影响,在氟离子初始质量浓度为 10.0 mg/L、吸附剂 LaCh<sub>3</sub> 用量为 2.0 g/L 的条件下,测定了 0.01 mol/L 的上述阴离子对 LaCh<sub>3</sub> 吸附氟离子容量的影响,试验方案见表 2,试验结果如图 4 所示。

| 表 2 几种阴离子对 LaCh <sub>3</sub> 除氟效果影响的试验方案                                      |                 |                               |                               |                               |                              |                       |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Table 2 Experimental scheme of several anions on LaCh <sub>3</sub> absorption |                 |                               |                               |                               |                              |                       |
| 共存离子<br>Coexisting anions                                                     | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 混合离子<br>Mixing anions |
| 浓度(mol·L <sup>-1</sup> )<br>Concentration                                     | 0.01            | 0.01                          | 0.01                          | 0.01                          | 0.01                         | 0.01                  |
| pH                                                                            | 5.42            | 5.51                          | 10.85                         | 9.14                          | 6.83                         | 9.97                  |

图 4 表明,上述阴离子中,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对 LaCh<sub>3</sub> 的吸附性能影响较大,在这 2 种阴离子的影响下,LaCh<sub>3</sub> 对氟离子的吸附容量从 3.70 mg/g 分别降低到 0.126 和 0.867 mg/g。

图 4 结果还表明,这些阴离子与氟离子存在竞争吸附。不同阴离子的抑制程度可能与其同镧离子的配位能力(F<sup>-</sup>>OH<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>)有关<sup>[9]</sup>。另外,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对溶液 pH 值的影响,也可能是其导致 LaCh<sub>3</sub> 对氟离子吸附容量降低的一个重要原因。2.4 节的研究结果显示,LaCh<sub>3</sub> 对氟离子的吸附随着 pH 值的升高逐渐降低。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对氟离子的吸附存在较强的抑制竞争作用。因此,当

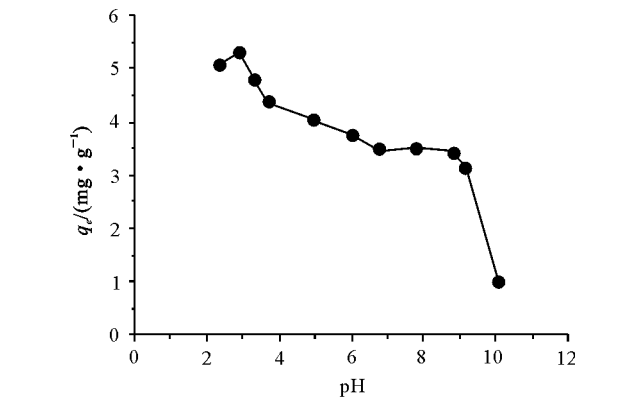


图 3 pH 值对 LaCh<sub>3</sub> 除氟效率的影响  
Fig. 3 Effect of pH value on LaCh<sub>3</sub>'s absorption efficiency

饮用水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度较高时,去除氟离子前应考虑预先去除 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 或者适当增加吸附剂用量。

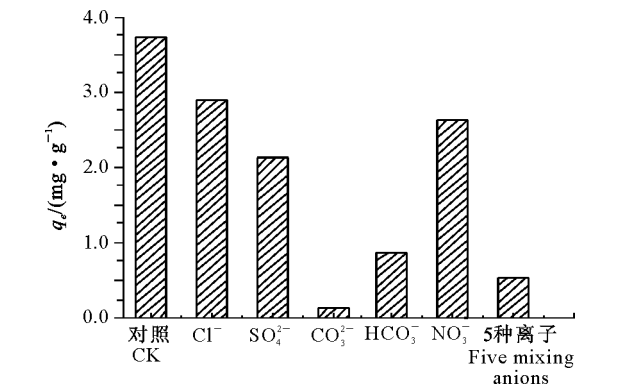


图 4 水溶液中共存阴离子对 LaCh<sub>3</sub> 除氟效率的影响  
Fig. 4 Effect of co-existing anions on LaCh<sub>3</sub>'s absorption efficiency

2.6 壳聚糖和 LaCh<sub>3</sub> 的红外光谱分析

图 5 为未改性壳聚糖和改性壳聚糖 LaCh<sub>3</sub> 的红外光谱图。由图 5 可以看出,两者谱图基本相似,只是改性前后壳聚糖的某些峰形和吸收强度稍有变化。壳聚糖位于 3 444 cm<sup>-1</sup> 处的一NH<sub>3</sub> 和一OH 伸缩振动吸收峰及 1 030~1 200 cm<sup>-1</sup> 处的伯、仲羟基吸收谱带,在壳聚糖与 La<sup>3+</sup> 反应后峰形增宽,吸收强度减弱;而壳聚糖 1 600 cm<sup>-1</sup> 处的一NH<sub>3</sub> 剪式振动峰和 1 380 cm<sup>-1</sup> 的一CN 收缩振动峰,在其与 La<sup>3+</sup> 反应后未发生明显变化。由此推测,La<sup>3+</sup> 主要与壳聚糖中的羟基配位,与文献[10-12]报道的基本一致。

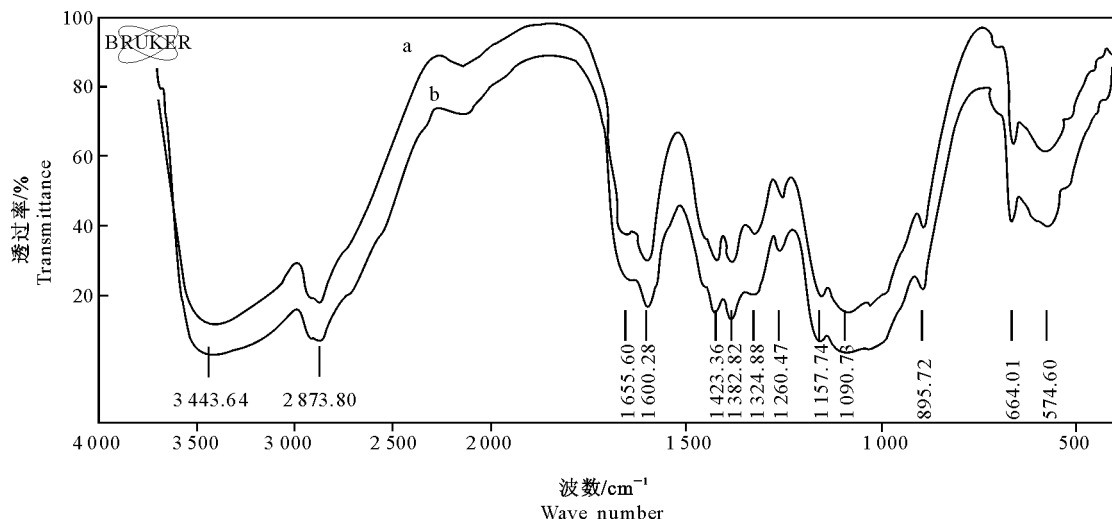


图 5 未改性壳聚糖和改性壳聚糖 LaCh<sub>3</sub> 红外光谱图的比较

a. 壳聚糖; b. LaCh<sub>3</sub>

Fig. 5 Infrared spectrum of chitosan and LaCh<sub>3</sub>

a. Chitosan; b. LaCh<sub>3</sub>

### 3 结 论

1) 本研究结果表明,与未改性的壳聚糖相比,镧离子改性后的壳聚糖对氟离子的吸附效果非常明显,吸附容量、氟离子的去除率均大大提高。红外光谱分析表明,La<sup>3+</sup> 主要与壳聚糖中的羟基配位。

2) 镧用量对改性壳聚糖的吸附性能有较大影响,当 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O 和壳聚糖的质量比为 0.25、氟离子的初始质量浓度为 10.0 mg/L 时,改性壳聚糖 LaCh<sub>3</sub> 对氟离子的吸附效果最好,氟离子的去除率为 75.0%,吸附容量达到 3.76 mg/g。

3) 在氟离子初始质量浓度为 2.0~15.0 mg/L 时,随着氟离子质量浓度的升高,LaCh<sub>3</sub> 对氟离子的去除率降低,而吸附容量增加。

4) LaCh<sub>3</sub> 对氟离子的吸附容量随 pH 的升高而减小,在《生活饮用水卫生标准》规定的饮用水 pH 范围内,pH 对改性壳聚糖去除水中氟离子的影响不大。pH>10.0 时,改性壳聚糖 LaCh<sub>3</sub> 的吸附效果明显降低,在碱性条件下可以考虑改性壳聚糖的再生。

5) 水中 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与氟离子存在竞争吸附,抑制程度可能与其同镧离子的配位能力有关。其中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的影响较明显,Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的影响较小。

### 〔参考文献〕

[1] 孙殿军,沈雁峰,赵新华,等. 中国大陆地方性氟中毒病情动态与现状分析 [J]. 中国地方病学杂志,2001,20(6):429-433.  
Sun D J, Shen Y F, Zhao X H, et al. Analysis on the disease

trend and present state of endemic fluorosis in China mainland [J]. Chinese Journal of Endemiology, 2001, 20(6): 429-433. (in Chinese)

[2] 孟紫强,耿 红,刘海龙. 6 种吸附材料饮水除氟效果的比较研究 [J]. 中国地方病学杂志,2002,21(5):373-376.  
Meng Z Q, Geng H, Liu H L. Comparative research on removing effects of six absorptive materials on fluoride from drinking water [J]. Chinese Journal of Endemiology, 2002, 21(5): 373-376. (in Chinese)

[3] Kamble S P, Jagtap S. Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 129: 173-180.

[4] Babel S, Kurniawan T A. Low-cost absorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review [J]. J Hazard Mater B, 2003, 97: 219-243.

[5] Yao J, Sunt, Zhou D X, et al. Antioxidant activity of carboxymethyl chitosan with different substituted degrees [J]. Agricultural Science & Technology, 2008, 9(1): 57-59.

[6] 田国鹏,张 雯,魏 刚,等. 壳聚糖-铁絮凝剂的制备及其絮凝性能 [J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2008,35(4):47-51.  
Tian G P, Zhang W, Wei G, et al. Preparation and flocculation behavior of iron-chitosan flocculant [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2008, 35(4): 47-51. (in Chinese)

[7] 耿 兵,李铁龙,金朝晖,等. 壳聚糖稳定纳米铁的制备及其对地表水中 Cr(VI) 的去除性能 [J]. 高等学校化学学报,2009, 30(4): 796-799.  
Geng B, Li T L, Jin Z H, et al. Synthesis of chitosan-stabilized nanoscale zero-valent iron for removal of hexavalent chromium from surface water [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(4): 796-799. (in Chinese)