

磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面功能化改性及在 废水处理中的应用进展

贾永胜 李恩泽 杜志平* 程芳琴

(低附加值煤基资源高值利用协同创新中心,国家环境保护煤炭废弃物资源化
高效利用技术重点实验室,山西大学资源与环境工程研究所,太原 030006)

摘 要 经过表面功能化改性的磁性纳米材料在自身稳定性提高的同时可以实现功能多样性,从而拓宽在工业中的应用范围。综述了无机材料、有机小分子和有机高分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面功能化改性及其近年来在废水处理中的应用研究进展,总结了各种改性材料的优缺点,对磁性 Fe_3O_4 纳米吸附材料的应用前景进行了展望。指出以磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒为基体兼顾合成高分子和天然高分子材料性能的绿色复合吸附剂的研究和开发是未来废水处理用磁性纳米吸附材料的研究热点。

关键词 磁性,纳米颗粒,表面功能化,废水处理,污染物

Process on surface functionalization of magnetic Fe_3O_4 nanoparticle and the application in wastewater treatment

Jia Yongsheng Li Enze Du Zhiping Cheng Fangqin

(Shanxi Collaborative Innovation Center of High Value-added Utilization of Coal-related Wastes,
State Environmental Protection Key Laboratory of Efficient Utilization Technology of Coal
Waste Resources, Institute of Resources and Environment Engineering, Shanxi University,
Taiyuan 030006)

Abstract Magnetic nanomaterials modified by surface functionalization can achieve functional diversity and increase its application in wastewater treatment while improving its stability. The functional modification of magnetic Fe_3O_4 nano-particles by inorganic materials, small organic molecules, and organic polymer materials were summarized and introduced the application process in wastewater treatment in recent researches, and described the advantages and disadvantages of various modified materials in wastewater treatment, the applications of magnetic Fe_3O_4 nano-adsorbed materials were prospected, and the development of a green composite adsorbent that combines the properties of synthetic-natural polymers with magnetic Fe_3O_4 nanoparticles as the substrate is a major research focus in magnetic materials for wastewater treatment in the future.

Key words magnetism, nanoparticle, surface functionalization, wastewater treatment, pollutant

我国水体污染物主要以重金属和有机物等为主^[1],随着社会经济和现代工农业的发展,水体污染问题日益凸显^[2],加上水质排放标准的提高,现有废水处理工艺的改进以及新技术的开发迫在眉睫,如何科学有效地实现废水的达标排放并实现水体有价物质的回收利用成为研究热点。

近年来,磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒因具有较大的比

表面积,在磁场中可以定向分离等优势引起广泛关注,有关磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒去除废水中污染物的研究较多^[3-5]。但 Fe_3O_4 纳米颗粒易团聚,暴露在空气中容易被氧化等缺陷严重影响其稳定性,所以对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒进行表面功能化改性是提高其性能和拓宽其应用领域的重要手段。结合磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒近几年的研究趋势,笔者介

基金项目: NSFC-山西煤基低碳联合基金重点项目(U1610222)

作者简介: 贾永胜(1992-),男,硕士研究生,从事功能纳米材料制备及其在废水处理方面的研究工作。

联系人: 杜志平(1958-),女,博士生导师,从事废水处理与资源化利用、胶体与界面化学方面的研究工作。

绍了无机小分子材料、有机小分子材料和有机高分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面功能化改性及改性 Fe_3O_4 纳米颗粒在废水处理中的应用。

1 无机小分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面功能化改性

用于磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面功能化改性的无机小分子材料主要有 SiO_2 ^[6-7]、 Al_2O_3 ^[8-9]、石墨烯^[10]等。无机小分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面改性分为 2 种:一种是将 2 种或 2 种以上的无机小分子材料同时加入到含有磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的溶液中,在磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面形成复合离子^[11];另一种是利用气相沉淀法^[12]或微乳液法^[13]将无机金属化合物直接沉积在磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面,得到“包埋式”或“核壳式”结构的复合磁性纳米吸附材料,这种方法更容易控制磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面无机材料的包裹厚度^[14]。

Chen 等^[15]首先将磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒放入 HCl 溶液中表面活化,以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源,室温条件下得到外面包裹一层 SiO_2 的磁性纳米颗粒 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 。将制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 重新分散到含有模板剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和 TEOS 的均一溶液中,通过反应得到表面包裹介孔 SiO_2 的核壳结构磁性纳米颗粒 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{m-SiO}_2$ 。结果表明,制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{m-SiO}_2$ 可以实现对罗丹明 B 的有效吸附和可控释放。此外,通过改变 TEOS 的用量可以实现对包裹层厚度的可控调整。Yang 等^[16]用 Al_2O_3 对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面改性,制备了对苯酚具有良好催化降解性能的核壳结构纳米材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Al}_2\text{O}_3$ 。相比单纯的臭氧化处理,在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化作用下臭氧对废水中苯酚的降解率可提高 27.16%。Wei 等^[17]通过自组装工艺合成了外层包裹氧化石墨烯 (GO) 的核壳结构磁性 Fe_3O_4 纳米材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{GO}$ 。结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{GO}$ 在水中具有良好的分散性、高饱和磁化强度和敏感的磁响应性能,对水中大分子有机物表现出良好的吸附性能。

利用磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面 $\text{Fe}-\text{O}$ 键与无机小分子材料接枝,步骤简单,操作方便,经过无机小分子材料表面改性的磁性 Fe_3O_4 纳米材料,其结构稳定性得到增强。近年来在废水处理方面,针对无机改性磁性吸附材料的报道主要倾向于将外层的无机材料做成介孔或微孔结构,利用其较大的比表

面积吸附废水中的污染物。但由于磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面的无机小分子材料对废水中污染物的作用是纯粹的物理吸附过程,导致污染物去除效率有限。因此在工业废水处理过程中,为了保证对污染物具有良好的去除性能,会在无机材料表面进一步接枝有机材料。

2 有机小分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面功能化改性

用于磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面功能化改性的有机小分子材料主要有表面活性剂^[18]和偶联剂^[19]。硅烷偶联剂,如 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTS)、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷 (APTES) 和辛基三乙氧基硅烷 (OTES) 等是常用的表面烷基化改性剂^[20-21]。磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒经过有机小分子材料表面功能化改性后,颗粒的分散性得到提高,并且引入 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 等功能基团,这些基团的加入可以使表面改性的磁性纳米材料对废水中的污染物具有特定的选择性。

Ma 等^[22]采用共沉淀法制备了磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒并将其分散到含有 APTS 的均一溶液中,得到用 APTS 表面改性的磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTS}$ 。由于 APTS 中的活性基团 $-\text{NH}_2$ 可与废水中乳化油发生强相互作用,使得经过 APTS 改性的磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTS}$ 纳米颗粒对乳化油具有良好的处理效果。Lee 等^[23]以 TEOS 为硅源,在磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒外层包裹一层 SiO_2 ,随后加入 APTES 和 OTES,制得表面改性的磁性纳米吸附材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{OTES/APTES}$ 。制备的吸附材料主要用于去除水中微型藻类,由于水中微型藻类带负电荷,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{OTES/APTES}$ 表面的官能团可以赋予磁性吸附剂正 Zeta 电位电荷 (29.6 mV),实现了微型藻类与水的界面分离,从而使微型藻类去除率高达 98.5%。Zhang 等^[24]在碱性条件下以硅酸钠为硅源,在磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒外层包裹一层 SiO_2 ,然后加入 APTS 对制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 表面进行烷基化接枝改性,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{APTS}$ 吸附剂,并研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{APTS}$ 吸附剂对废水中黄酮类化合物的去除效果。研究表明,由于吸附剂表面的 $-\text{NH}_2$ 可与黄酮类化合物中的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CO}$ 有机结合,所以其对黄酮类化合物的选择性吸附去除率可以高达 80% 以上。

综上所述,采用有机小分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒进行表面功能化改性制备的吸附材料,其表面富含氨基、环氧基、巯基等官能团。这些基团可为后续的接枝提供活性位点,又可实现对废水中污染物的特定识别及富集。但存在的主要问题是有机小分子材料中功能基团相对单一,针对废水中特定污染物的去除效率可能很高,但是处理大宗污染物时还存在一定难度。

3 有机高分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面功能化改性

有机高分子材料主要包括天然生物高分子和合成高分子两大类,天然生物高分子材料成本较低,来源广泛,在环境中易降解^[25]。壳聚糖^[26-27]、环糊精^[28]和纤维素^[29]等常用于对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒进行表面改性,对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面改性后,在其表面引入活性基团的同时不会对环境造成二次污染。常用于对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面改性的合成高分子材料主要有聚乙二醇^[30]、聚乙烯醇^[31]、聚苯乙烯^[32]、聚丙烯胺^[33]和多肽聚合物等。经过合成高分子材料改性的磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面富含活性基团,对废水中有机物和重金属离子的去除效果较好。

3.1 天然生物高分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面功能化改性

天然生物高分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒改性方法主要分为 2 种:一种是直接修饰在其表面;另一种主要通过引入中间体,然后在中间体的活性基团上进一步接枝天然高分子材料,增加了磁性复合材料表面的活性位点,进而最大程度提高磁性纳米材料与天然高分子材料的接枝率。

Zulfikar 等^[34]将壳聚糖放入质量分数为 1% 的冰乙酸溶液中,待完全溶胀溶解后加入磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒,得到表面被壳聚糖修饰的 Fe_3O_4 -壳聚糖吸附剂。通过考察吸附剂对废水中腐殖酸的吸附性能发现,壳聚糖中胺基与腐殖酸中羧基和苯环基团均能发生作用,其中胺基与苯环基团的相互作用能量最低,具有较强的结合能,使得 Fe_3O_4 -壳聚糖吸附剂在吸附腐殖酸的过程中具有良好的抗干扰能力和较强的吸附性能,其对腐殖酸的吸附量可以达到 44.84mg/g。Chang 等^[35]利用共沉淀法制得磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒,然后将壳聚糖加入到异丙醛和水的均一溶液中使壳聚糖膨胀并碱化。将制备的磁性

Fe_3O_4 纳米颗粒用碳二亚胺活化进行表面处理,然后置于活化后的壳聚糖溶液中,即得到表面被壳聚糖修饰的磁性纳米吸附剂 Fe_3O_4 @壳聚糖。结果表明,在强酸条件下,壳聚糖分子中的羧甲基被活化,致使吸附过程中离子的内扩散阻力减弱,最终使 Fe_3O_4 @壳聚糖对 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的吸附在极短的时间内(1min)即可达到平衡,且去除效果良好。曹向宇等^[36]采用改进氧化沉淀法制备了以磁性纳米 Fe_3O_4 颗粒为核心,外层包覆羧甲基纤维素(CMC)的复合磁性纳米材料 CMC- Fe_3O_4 。CMC- Fe_3O_4 在去除废水 Cu^{2+} 的过程中,溶液中的 Cu^{2+} 首先与 CMC 上的 $=\text{COO}^-$ 基团发生配位反应,强配位作用将 Cu^{2+} 紧紧包裹在配位分子中,结合 CMC- Fe_3O_4 巨大的比表面积使得经过纤维素改性的吸附材料对 Cu^{2+} 的去除率显著提高。

Lü 等^[37]用溶剂热法制备了磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒,通过与 TEOS 和 APTES 反应,成功制备表面带有一 NH_2 的吸附材料 Fe_3O_4 @APFS。利用 Fe_3O_4 @APFS 表面的一 NH_2 与戊二醛反应,生成表面带有醛基的 Fe_3O_4 @APFS-G 吸附材料,最后以醛基为活性位点与壳聚糖反应,得到对废水中乳化油具有良好去除性能的磁性吸附材料 Fe_3O_4 @APFS-G-C。结果表明:在酸性和中性条件下, Fe_3O_4 @APFS-G-C 通过静电吸引有效地吸附油滴;而在碱性条件下, Fe_3O_4 @APFS-G-C 中的磁性可以克服静电排斥,并通过油滴天然的疏水作用使得 Fe_3O_4 @APFS-G-C 与溶液中的油滴紧密结合,在磁场中磁性分离后,对废水中乳化油的去除具有良好的效果。Lei 等^[38]采用 Stöber 方法在磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面包裹一层 SiO_2 ,然后利用逐层组装技术将阳离子聚电解质壳聚糖均匀涂覆在 SiO_2 外层,制备了外层包裹壳聚糖的核壳结构纳米磁性复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -C。由于壳聚糖属于天然有机高分子材料,具有巨大的孔网结构,对废水中的颗粒物具有良好的去除效果。

3.2 合成高分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面功能化改性

Masoumi 等^[39]采用共沉淀法制备制备了表面被 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)修饰的磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒。在磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面引入一 NH_2 后,马来酸酐(MA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)形成的共聚物中的酸酐可以与表面富含一 NH_2 的磁性 Fe_3O_4 颗粒发生氨解,得到复合物 Fe_3O_4 @APTMS@MMA-co-MA。 Fe_3O_4 @APTMS

@MMA-co-MA 可与废水中多种金属发生螯合作用,主要用于移除废水中 Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 等重金属离子。贺盛福等^[40]采用溶液分散聚合与 Ca^{2+} 表面交联,制备了聚丙烯酸钠包裹 Fe_3O_4 的磁性交联聚合物 CPAANa@ Fe_3O_4 ,以 CPAANa@ Fe_3O_4 为吸附剂考察其对废水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的静态吸附过程。结果表明:CPAANa@ Fe_3O_4 在 $\text{pH}=2\sim 6$ 范围内吸附性能较好。将该吸附剂用于电解矿浆废水,其对废水中的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 仍有较好的吸附效果,在电解废水处理方面具有较高的实用价值。

3.3 绿色复合高分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面功能化改性

绿色复合高分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒改性是指利用合成高分子和天然高分子材料对磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒进行协同改性,产物同时兼顾 2 种高分子材料的优势。Jiang 等^[41]在利用共沉淀法制备磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的过程中,将铁盐和亚铁盐(两者摩尔比为 2:1)混合溶液加入到含有壳聚糖的醋酸溶液(质量分数 1%)中,天然高分子壳聚糖的引入在提高磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒稳定性的同时极大地提高了吸附材料的分散性能。以壳聚糖改性的 Fe_3O_4 (Fe_3O_4 @CHI)和聚苯胺(PANI)为原料,以过硫酸铵为引发剂,制备出高效吸附材料 Fe_3O_4 @CHI@PANI。通过考察 Fe_3O_4 @CHI@PANI 对焦化废水中苯酚的吸附效果可知,引入的合成高分子材料 PANI 中含有的苯环可以与芳香族化合物中的苯环以 π - π 共轭的形式结合,从而提高了 Fe_3O_4 @CHI@PANI 对废水中芳香类化合物的吸附效果。

经过有机高分子材料改性的磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒有着庞大的聚合构架,结构稳定,所含官能团种类繁多,吸附性能稳定,在工业废水处理中应用较多。但是经过合成高分子材料改性的纳米磁性吸附材料在实际应用中存在一个普遍问题,即在后期对饱和吸附剂处理的过程中易对环境造成二次污染。而天然生物高分子材料改性的吸附材料在结构稳定性方面有一定的缺陷,绿色复合高分子材料同时具备 2 种高分子材料的性能,实现了优势互补,所以在废水处理中优势明显。

4 结语与展望

经过表面功能化改性的磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒在强化自身稳定性的同时,在废水处理方面表现出优异的性能。磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒在磁场中可定

向移动,易于分离,为材料的回收利用提供了可能。经无机小分子、有机小分子、有机高分子材料修饰后,磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面引入活性基团,对废水中污染物的去除效率明显提高,以磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒为基底的表面功能化吸附材料在废水处理领域应用前景广阔。但是现阶段仍存在一些不足,如功能化磁性 Fe_3O_4 纳米吸附材料制备成本较高,表面改性过程复杂,其研究只停留在理论层面,实际的推广应用受到限制。随着科技的进步,未来磁性 Fe_3O_4 纳米吸附材料功能化研究主要集中于以下方面:

(1)开发成熟的制备工艺,简化功能化改性步骤,推动功能化磁性材料的产业化发展,为材料的实际应用推广奠定基础。

(2)针对污水中不同的污染物,有选择性地将对功能基团修饰在磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面,增强表面功能化吸附材料对废水中污染物的选择性吸附性能,为表面功能化磁性 Fe_3O_4 纳米吸附材料的实际应用提供技术保障。

(3)开发绿色复合高分子改性 Fe_3O_4 纳米吸附材料新工艺,探究其对废水中污染物的吸附机理和再生能力。

参考文献

- [1] Lin S, Hsieh I, Huang K M, et al. Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments[J]. Chemical Geology, 2002, 182(25): 377-394.
- [2] 贺敏岚,李伟,苏鑫,等.纳米磁性材料在水处理领域的研究进展[J].化工新型材料,2015,43(11):28-29.
- [3] Schwarz S, Jaegar W, Pauker B, et al. Cationic flocculants carrying hydrophobic functionalities applications for solid/liquid separation[J]. J Colloid Interface Sci, 2007, 111(45): 8649-8654.
- [4] Rostami A, Atashkar B, Gholami H. Novel magnetic nanoparticles Fe_3O_4 -immobilized domino knoevenagel condensation, michael addition and cyclization catalyst[J]. Catalysis Communications, 2013, 37(25): 69-74.
- [5] 段正洋,刘树丽,徐晓军,等.磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备、功能化及在重金属废水中的应用[J].化工进展,2017,36(5): 1791-1801.
- [6] Deng H Y, Qi D W, Zhao D Y. Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe_3O_4 @ SiO_2 core and perpendicularly aligned mesoporous SiO_2 shell for removal of microcystins[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(1): 28-29.
- [7] Zhu Y F, Kockrick Emanuel, Ikoma T, et al. An efficient route

- to rattle-type $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ hollow mesoporous spheres using colloidal carbon spheres templates[J]. *Chem Mater*, 2009, 21(6): 2547-2553.
- [8] Chai L, Wang Y, Zhao N, et al. Sulfate-doped $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles as a novel adsorbent for fluoride removal from drinking water[J]. *Water Res*, 2013, 47(12): 4040-4049.
- [9] Liu J C, Tsai P J, Lee Y, et al. Affinity capture of uropathogenic escherichia coli using pigeon ovalbumin-bound $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ magnetic nanoparticles[J]. *Anal Chem*, 2008, 80(6): 5425-5432.
- [10] Han Q, Wang Z, Xia J, et al. Facile and tunable fabrication of Fe_3O_4 /graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples[J]. *Talanta*, 2012, 101(3): 88-95.
- [11] Bamnolker H, Nitzan B, Gura S, et al. New solid and hollow magnetic and non-magnetic, organic-inorganic monodispersed hybrid microspheres synthesis and characterization[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 16(24): 1412-1415.
- [12] Liu J, Yu B, Zhang Q, et al. Synthesis and magnetic properties of Fe_3C -C core-shell nanoparticles[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(8): 85-90.
- [13] Zhang W J, Zhang H F, Li D Z. Preparation of Fe_3O_4 magnetic fluid by one-step method with a microemulsion reactor[J]. *Frontiers of Chemistry in China*, 2006, 1(3): 272-276.
- [14] Jun B, H, Noh M, S, Kim J, et al. Multifunctional silver-embedded magnetic nanoparticles as SERS nanoprobe and their applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 6(1): 119-125.
- [15] Chen X C. Core/shell structured silica spheres with controllable thickness of mesoporous shell and its adsorption, drug storage and release properties[J]. *Colloids and Surface A*, 2013, 428(22): 79-85.
- [16] Yang Z D, Lv A H, Hu C. Catalytic ozonation performance and surface property of supported Fe_3O_4 catalysts dispersions[J]. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 2013, 7(3): 451-456.
- [17] Wei H, Yang W S, Xi Q, et al. Preparation of Fe_3O_4 @graphene oxide core-shell magnetic particles for use in protein adsorption[J]. *Materials Letters*, 2012, 82(4): 224-226.
- [18] Zhu L, Pan D, Ding L, et al. Mixed hemimicelles SPE based on CTAB-coated $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ NPs for the determination of constituents from biological samples[J]. *Talanta*, 2010, 80(5): 1873-1880.
- [19] Pan Sh D, Zhang Y, Shen H Y, et al. An intensive study on the magnetic effect of mercapto-functionalized nano-magnetic Fe_3O_4 polymers and their adsorption mechanism for the removal of $\text{Hg}(\text{II})$ from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210(12): 564-574.
- [20] Zhang Q K, Kang J Q, Yang B, et al. Immobilized cellulase on Fe_3O_4 nanoparticles as a magnetically recoverable biocatalyst for the decomposition of corn cob[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(3): 389-397.
- [21] Nikje M, Akbar R, Ghavidel R, et al. Preparation and characterization of magnetic rigid polyurethane foam reinforced with dipodal silane iron oxide nanoparticles Fe_3O_4 @APTS/GPTS[J]. *Cellular Polymers*, 2015, 34(3): 137-156.
- [22] Ma M, Zhang Y, Yu W. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2003, 212(45): 219-226.
- [23] Lee K, Na J G, Seo J Y, et al. Magnetic-nanofloculant-assisted water-nonpolar solvent interface sieve for microalga harvesting[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(33): 18336-18343.
- [24] Zhang B, Xing J M, Lang Y Q, et al. Synthesis of amino-silane modified magnetic silica adsorbents and application for adsorption of flavonoids from *Glycyrrhiza uralensis* Fisch[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, 51(2): 145-151.
- [25] 周春琼, 邓先和, 刘海敏. 无机-有机高分子复合絮凝剂研究与应用[J]. *化工进展*, 2004, 23(12): 1277-1284.
- [26] Kumar V, Jahan F, Raghuvanshi S, et al. Immobilization of rhizopus oryzae lipase on magnetic Fe_3O_4 -chitosan beads and its potential in phenolic acids ester synthesis[J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2013, 18(4): 787-795.
- [27] Tran H V, Bui L T, Dinh T, et al. Graphene oxide/ Fe_3O_4 /chitosan nanocomposite: a recoverable and recyclable adsorbent for organic dyes removal[J]. *Mater Res Express*, 2017, 4(7): 25-33.
- [28] 孙琳琳, 周叶红, 王斐, 等. 羧甲基- β -环糊精功能化的四氧化三铁磁性纳米复合物对罗丹明 B 的吸附性能[J]. *应用化学*, 2015, 32(1): 110-117.
- [29] 王艳, 张继国, 李淑君, 等. Fe_3O_4 -羧甲基纤维素-聚乙烯亚胺微球的制备及对 Cd^{2+} 的吸附性能[J]. *化学学报*, 2014, 2(45): 02094-02100.
- [30] Yu L, Xue W, Cui L, et al. Use of hydroxypropyl-beta-cyclodextrin/polyethylene glycol 400 modified Fe_3O_4 nanoparticles for congo red removal[J]. *Int J Biol Macromol*, 2014, 64(23): 3-9.
- [31] Kim S, Ramaraj B, Yoon K R. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-grafted Fe_3O_4 magnetic nanoparticles through glutaraldehyde[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2012, 44(9): 1238-1242.
- [32] Liu D, Zhang L, Li M, et al. Magnetic Fe_3O_4 -PS-polyacetylene composite microspheres showing chirality derived from helical substituted polyacetylene[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33(8): 672-677.
- [33] Song W C, Liu M C, Hu R, et al. Water-soluble polyacrylamide coated- Fe_3O_4 magnetic composites for high-efficient enrichment of U(VI) from radioactive wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246(12): 268-276.