

文章编号:1674-2869(2017)01-0012-07

改性木质素磺酸钠对铅离子的吸附行为研究

王珏珏¹,张越非^{1*},池汝安²,余军霞¹

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074;
2. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074

摘要:研究了过氧化氢化和亚硫酸钠磺化改性后的木质素磺酸钠对水溶液中铅离子的吸附性能.分别考察了溶液pH值、初始浓度、吸附时间、温度对吸附性能的影响.实验结果表明,在溶液pH值为1.5~5时,改性木质素磺酸钠对铅离子的平衡吸附量随着pH值的增大而变大;改性木质素磺酸钠对铅离子的平衡吸附量随着温度的升高增加不明显.在最佳吸附pH值下,改性木质素磺酸钠对铅离子的吸附量随着溶液初始浓度的增加而增大,120 min达到吸附平衡时,铅的饱和吸附量可达到55.22 mg/g.改性木质素磺酸钠对铅离子的静态吸附过程较好地符合Langmuir等温吸附模型,吸附过程符合准一级动力学模型.

关键词:改性木质素磺酸钠;铅离子;吸附

中图分类号:X52 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.01.003

Adsorption Behavior of Lead Ion on Modified Sodium Lignosulfonate

WANG Juejue¹, ZHANG Yuefei^{1*}, CHI Ru'an², YU Junxia¹

1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Lignosulfonate modified by hydrogen peroxide and sodium sulfite on adsorption of lead ion in aqueous solution was studied. Effects of initial metal ion concentration, pH values, adsorption temperature and time on adsorption behaviors were explored. The results show that the equilibrium adsorption capacity of lead ion increases with the pH values rising from 1.5 to 5; while the effect of adsorption temperature is not obvious on the equilibrium adsorption capacity. Under the optimal adsorption condition, the adsorption of lead ion gets adsorption equilibrium at 120 min, and the saturated adsorption amount of lead ion is up to 55.22 mg/g. The results of thermodynamics study demonstrate that the adsorption of lead conforms to Langmuir adsorption isotherm and the pseudo-first-order kinetics equation.

Keywords: modified sodium lignosulfonate; lead ion; adsorption

随着社会经济快速发展,人们对自然资源的渴求和工业产品的需求在逐年增长,随之而生的废弃物对环境的污染也越来越严重,其中废弃重金属污染物因其难消解和剧毒性对环境污染尤

甚.已有报道指出,每年大气中的重金属污染释放铅的含量高达288 700 t~37 600 t;与此同时,含有大量未经适当处理的重金属进入河流,造成不同程度的水污染^[1-2].比如,韶关北江河水中汞的含量

收稿日期:2016-10-16

基金项目:湖北省自然科学基金(2014CFA115)

作者简介:王珏珏,硕士研究生. E-mail:398203307@qq.com

*通讯作者:张越非,博士,副教授. E-mail:yuefeiz@wit.edu.cn

引文格式:王珏珏,张越非,池汝安,等.改性木质素磺酸钠对铅离子的吸附行为研究[J].武汉工程大学学报,2017,39(1):12-18.

WANG J J, ZHANG Y F, CHI R A, et al. Adsorption behavior of lead ion on modified sodium lignosulfonate[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(1): 12-18.

已远超我国地表水体的V类标准^[3];调查发现深圳12个饮用水源地水体及10条主要河流中镉、汞、铅的超标率分别为16.7%和35.7%^[4].重金属污染在日常生活中无孔不入,被动植物吸收同时更会途经食物链传递进入人体,低剂量重金属污染物比如铅、锰、铜等,就能够紊乱机体代谢功能,诱发各种疾病,严重损害人体健康^[5-6].如何处理废弃的重金属是亟待解决的重中之重,不仅受到了全世界的广泛关注,还是科研人员研究的热点.

木质素能形成植物骨架及强化植物组织,是自然界唯一能提供可再生芳基化合物的非石油资源,具有可再生可降解的优点.它在陆地植物中的含量仅次于纤维素,每年产量约为600亿吨.由于木质素分子结构及其复杂且性能一般,所以至今还未被普遍利用^[7].截止目前,木质素多半是以木质素磺酸盐的形式应用于生产生活实践中.木质素磺酸盐主要来自于亚硫酸盐法生产纸浆工艺中,其分子为大约有50个苯丙烷单元组成的近似于球状三维网络结构体,表面含有羧基、羟基磺酸基等丰富的官能团,能为重金属提供活性位点,有吸附重金属离子的潜质^[8-9].典型的针叶木质素分子结构单元如图1所示^[10].

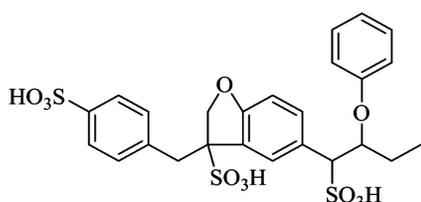


图1 针叶木质素分子结构单元

Fig. 1 Molecular structure unit of coniferous lignin

木质素磺酸盐仅我国目前的年产量就已达到450万吨以上,同时造纸工业的进一步发展还会带动其产量的进一步增长.木质素磺酸盐作为一种阴离子型高分子分散剂,具有价格低廉、来源广泛、产量丰富,适应性好等优点.现已普遍应用于水泥减水剂、水煤浆添加剂、涂料、染料、石油和建筑业等领域^[11-13].但木质素磺酸盐易溶于水,需要通过化学缩合反应,使其分子量增大,不易被溶解,这样才适合作为吸附剂.本文通过氧化和磺化反应对木质素磺酸钠进行改性,并研究了改性后的木质素磺酸钠对铅离子的吸附行为,考察了溶液pH值、初始浓度、吸附时间、温度对吸附性能的影响.通过对改性木质素磺酸盐的吸附铅离子行为的研究,可以实现以废治废,为开发重金属去除方法提供新的思路.

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

EL204分析天平[梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司];DF-101S恒温磁力油浴锅(巩义予华仪器有限公司);DZF-6050真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);GB/T11165 pH计(海梅特勒-托利多仪器有限公司);Anke-1000离心机(上海安亭科学仪器有限公司);SP-3530原子吸收光谱仪(上海光谱仪器有限公司).

改性木质素磺酸钠,自制^[14].硝酸铅、硝酸、硫酸、氢氧化钠等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.

1.2 改性木质素磺酸钠的制备

称取16g的木质素磺酸钠,用400mL去离子水溶解于1L三口烧瓶中,在三口烧瓶中加入4g氢氧化钠再加入12mL质量分数为30%过氧化氢溶液,将烧瓶放入恒温磁力油浴锅中,在50℃下,磁力搅拌40min;然后往烧瓶中加入8mL浓硫酸和5g亚硫酸钠,磁力搅拌80min,待溶液冷却,加入130g氯化钠,磁力搅拌40min后将混合液抽滤,所得沉淀130℃烘干,冷却至室温备用.

1.3 铅离子标准溶液的配制并绘制标准曲线

配制Pb²⁺的标准溶液,其质量浓度分别为0.05mg/L、0.10mg/L、0.15mg/L、0.20mg/L、0.25mg/L.

以质量分数0.2% HNO₃溶液定容,配制质量浓度为0.05mg/L、0.10mg/L、0.15mg/L、0.20mg/L、0.25mg/L的Pb²⁺溶液,在原子吸收光谱仪上测定其吸光度,绘制标准曲线.

Pb²⁺标准曲线的拟合方程为: $Y=0.0071X+0.0178$, $R=0.9988$.

1.4 静态吸附实验

准确称取一定量的改性木质素磺酸钠于离心管中,加入一定体积的铅离子溶液,放入恒温摇床振荡吸附达到平衡后,离心取上层清液在最大波长处测吸光度,根据吸附后溶液C_e(mg/L)计算得到等温平衡吸附量q.

吸附量通过如下公式计算:

$$q = V(C_0 - C_e)/m$$

式中,V为加入离子溶液体积,L;m为改性木质素磺酸钠质量,g;C₀、C_e分别为吸附前后溶液中离子的质量浓度,mg/L;q为吸附量,mg/g.

1.5 最佳吸附条件的选择

按照静态吸附实验的操作步骤,分别对改性

木质素磺酸钠的质量、铅离子初始浓度、吸附时间、溶液 pH 值、温度等变量进行优化,确定最佳吸附条件.

1.6 吸附动力学实验

配制一批 pH 值为 5, 铅离子的质量浓度为 200 mg/L 的硝酸铅溶液 25 mL, 加入 0.1 g 改性木质素磺酸钠, 25 °C 下恒温摇床振荡, 分别在 5 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、70 min 时取样, 测定吸附后溶液中铅离子浓度, 并计算改性木质素磺酸钠对铅离子的吸附量.

将 0.1 g 改性木质磺酸钠加入到含铅离子质量浓度为 200 mg/L, 体积 25 mL, pH 为 5 的溶液中, 振荡, 测量在不同时刻下的铅离子溶度.

2 结果与讨论

2.1 改性木质素磺酸钠的制备及表征

木质素磺酸钠由于分子中含有丰富的磺酸基团, 因此在水中具有很好分散性, 不适宜做为吸附剂, 因此需要通过改性降低其在水中的可溶性, 本论文采用过氧化氢对其氧化改性及亚硫酸钠磺化改性, 增加分子中羧基、磺酸基等亲水性基团含量, 在酸性条件下加热木质素磺酸钠发生缩聚反

应, 增大其交联度, 提高难溶性. 其反应原理如图 5 所示.

由图 5 可知, 改性木质素磺酸钠在 $3\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 处羟基吸收峰明显增强, 表明了氧化过程存在脱甲基作用, 部分可能转化为羟基^[18]; 改性后木质素磺酸钠在 $1\ 760\ \text{cm}^{-1}$ 处, 出现了碳氧双键特征峰, 而未改性木质素在此位置无吸收峰, 表明了由于氧化作用使木质素磺酸钠酚羟基进一步氧化成羧基; 此外, 改性木质素磺酸钠在 $1\ 216\ \text{cm}^{-1}$ 处出现明显吸收峰, 此峰为羧酸、酯和醚等基团上碳氧键的伸缩振动峰, 此吸收峰的增强进一步说明木质素磺酸钠被过氧化氢氧化后羧基增加, 同时在酸性高温下缩聚生成酯、醚类和磺化物(如图 2、图 3 所示); 改性木质素磺酸钠在 $1\ 520\ \text{cm}^{-1}$ 芳香环骨架振动处的吸收峰相比未改性木质素磺酸钠有所增强, 可能发生了缩聚反应, 因为在高温下, 木质素磺酸钠分子中的羧基、磺酸基和羟基能发生缩合反应生成酯、醚类物质; $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处宽而强的吸收带是磺酸基的特征吸收峰, 由图看出磺化改性比未改性的木质素磺酸钠峰值明显增强, $1\ 040\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰是由磺酸基 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动引起的, 是磺酸基团和烷氧醚键振动的混合峰^[15-18].

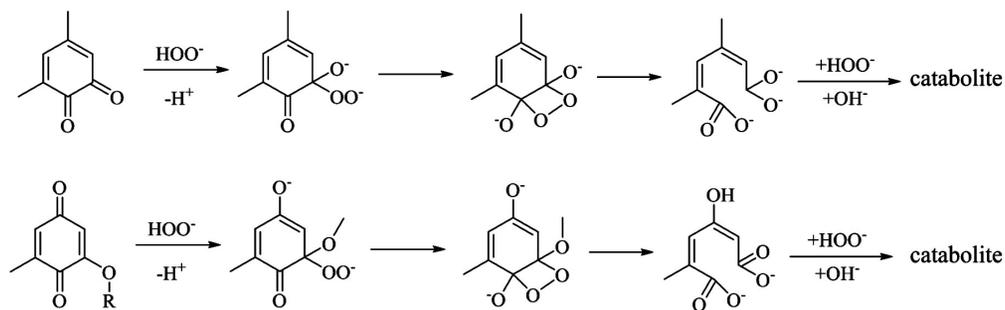


图 2 过氧化氢与木质素结构单元苯环反应

Fig. 2 Reaction between hydrogen peroxide and lignin structure of benzene unit

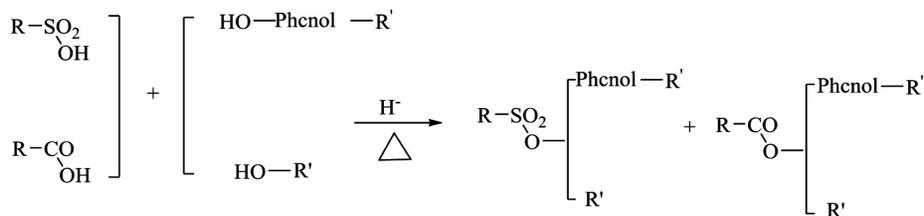


图 3 羟基和羧基缩合反应

Fig. 3 Condensation reaction between hydroxyl and carboxyl groups

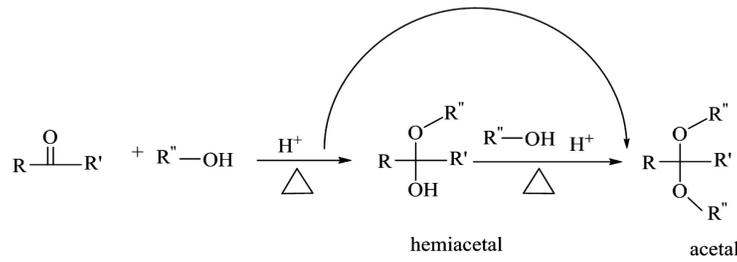


图 4 酮基和羟基缩合反应

Fig. 4 Condensation reaction between ketone and hydroxyl groups

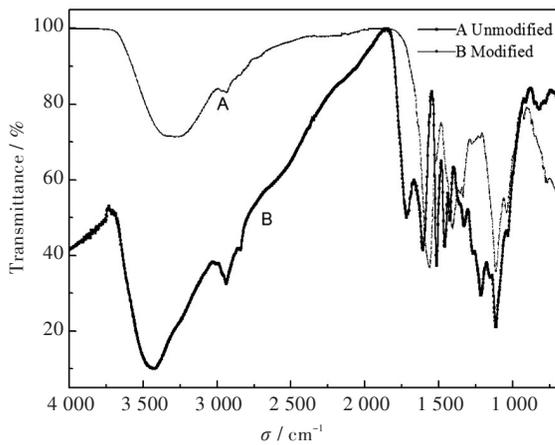


图 5 (A)木质素磺酸钠和(B)改性木质素磺酸钠的红外光谱

Fig. 5 FTIR spectra of (A) unmodified and (B) modified sodium lignosulfonate

木质素磺酸钠在氧化过程中存在着聚合与降解两种反应,但在酸性加热缩聚反应后,明显粘度增大,与文献^[16]研究的结果类似,因此判断交联度增大,分子量提高。

2.2 溶液 pH 值对铅离子吸附的影响

配制不同 pH 值,浓度为 200 mg/L 铅离子溶液若干瓶,分别加入 0.1 g 改性木质素磺酸钠,在室温下振荡 4 h. 吸附量随 pH 值变化如图 6 所示。

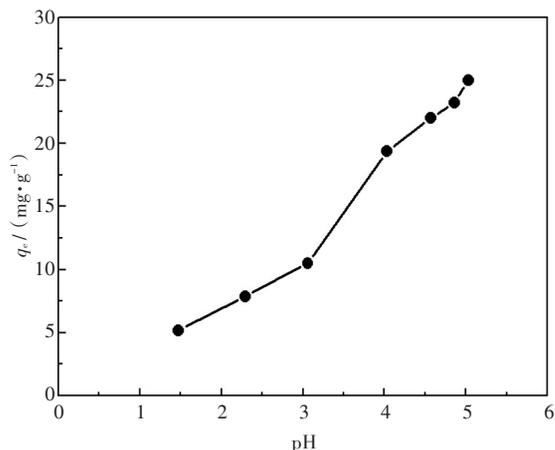


图 6 溶液 pH 值对铅离子吸附的影响

Fig. 6 Effect of pH on adsorption of lead ion

图 6 表明,随着 pH 值增大,改性木质素磺酸钠对铅离子的吸附量是增大的。当 pH 值较小时,溶液中含有大量 H⁺,H⁺易与铅离子争夺吸附位点,当 pH 值逐渐增大,溶液中的 H⁺逐渐减小,吸附位点增多,有利于铅离子的吸附,因此吸附量会增大;同时,-COOH 电离成 -COO⁻是随着 pH 值的增加而增大的,这也有利于改性木质素磺酸钠与铅离子产生静电吸附,增大吸附量。当 pH 值大于 5 时,铅离子易水解,此时对 pH 值的考察已失去意义。

2.3 铅离子初始浓度对铅离子吸附的影响

配制 pH 值为 5,质量浓度为 100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L、500 mg/L、600 mg/L 铅离子溶液各 100 mL,分别加入 0.1 g 改性木质素磺酸钠,在 25 °C 下恒温摇床振荡 4 h. 吸附量随初始浓度的变化如图 7 所示。

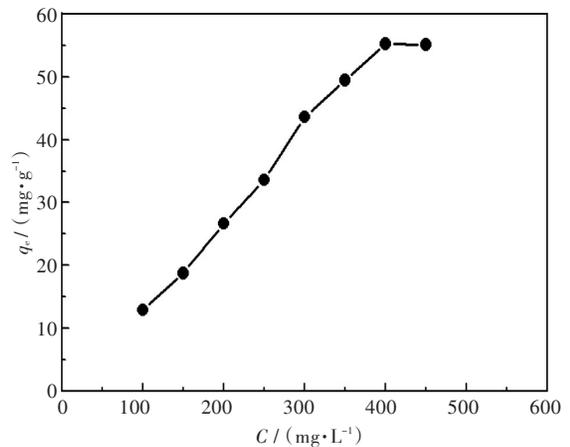


图 7 初始浓度对铅离子吸附的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration on adsorption of lead ion

由图 7 可以看出,在质量浓度低于 400 mg/L 时,吸附量会随着铅离子的初始浓度增加而增大;当质量浓度高于 400 mg/L 时,吸附量不再增加。这是因为,随着铅离子浓度的增大,增大了铅离子的传质推动力,减少了吸附阻力,同时增大了铅离子与吸附位点的接触,也会促使吸附量的增多。

2.4 铅离子的等温吸附线分析

Langmuir 等温吸附模型是一个理想的吸附模

型,该模型假设吸附是发生在均一的表面上,且被吸附的分子之间无相互作用,是单分子层吸附情况下的平衡规律,其吸附方程为(1):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

式中, C_e 为吸附平衡时溶液中铅离子的质量分数, mg/g; q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_m 为吸附剂的最大吸附量, mg/g; b 为 Langmuir 常数。

Freundlich 吸附模型就是一种典型的多分子层吸附模型,该模型认为固体吸附剂发生吸附的吸附热是不均匀分布的,在吸附剂的表面会发生不均一的多分子层吸附, Freundlich 等温式是一个经验公式,其方程式为(2)

$$\ln q_e = \ln a + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

式中: a 和 $1/n$ 均为经验常数,如果 $1/n$ 的值在 0.1~0.5 范围内,则表示吸附容易进行,如果大于 2,则吸附难以进行; C_e 和 q_e 同上。

对图 7 曲线的平衡浓度和吸附量进行 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合,其结果见图 8~图 9,表 1。

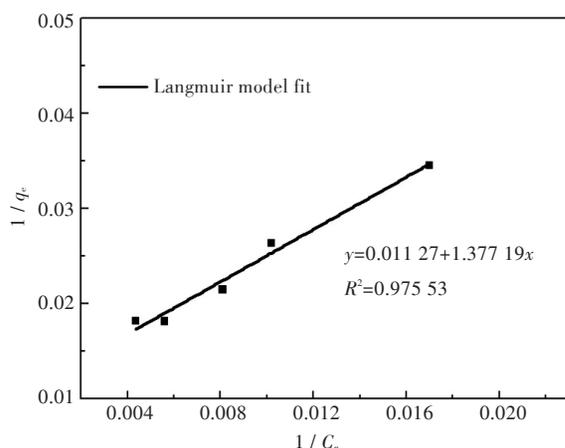


图 8 Langmuir 等温吸附拟合图

Fig. 8 Fitting curve of Langmuir adsorption isotherm

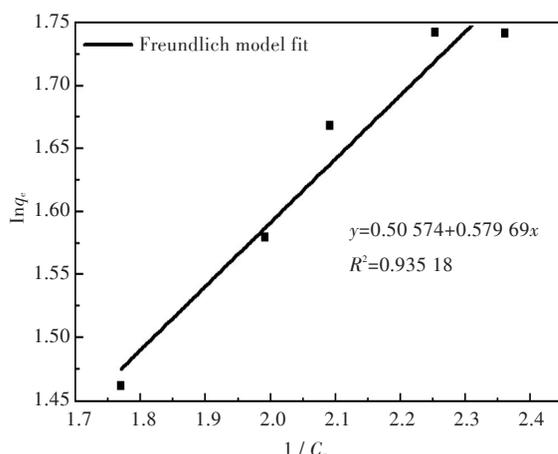


图 9 Freundlich 等温吸附拟合图

Fig. 9 Fitting curve of Freundlich adsorption isotherm

表 1 改性木质素磺酸钠对铅离子的等温吸附拟合参数
Tab. 1 Fitting parameters of adsorption isotherms of modified sodium lignosulfonate on lead ion

朗格缪尔模型 Langmuir model			弗伦德里希模型 Freundlich model		
$q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b /$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	a	n	R^2
88.97	0.008	0.975 53	1.73	3.2	0.935 18

由拟合系数 R^2 可知,比较两种模拟, Langmuir 等温线的相关系数为 $R^2=0.97$, 改性木质素磺酸钠对铅离子的吸附更符合 Langmuir 等温吸附模型。

2.5 温度对铅离子吸附的影响

配制 pH 值为 5, 质量密度为 200 mg/L 铅离子溶液 100 mL, 加入 0.1 g 改性木质素磺酸钠, 分别在 20 °C、30 °C、40 °C 下振荡 4 h. 吸附量随温度变化如图 10 所示。

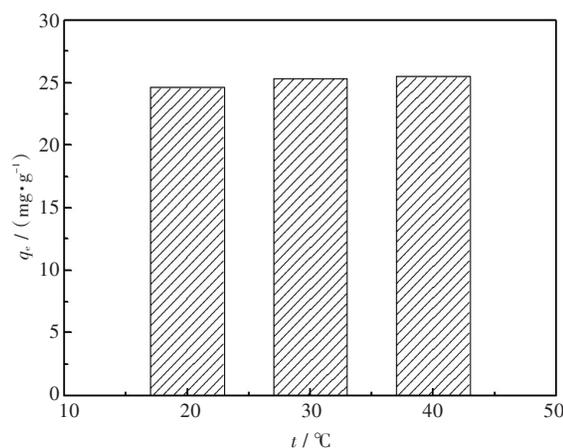


图 10 温度对铅离子吸附的影响

Fig. 10 Effect of temperature on adsorption of lead ion

改性木质素磺酸钠对铅离子的平衡吸附量随着温度的升高略有增大,但是增幅不明显,说明该反应主要发生的是化学吸附。

2.6 吸附时间对铅离子吸附的影响

由图 11 可知,在吸附反应开始的 50 min 内,吸附速率都非常快,几乎达到了吸附平衡的 90% 以上,这是一个快速的吸附过程,主要是由于吸附反应初期,吸附剂表面大量的活性位点没有被占据,故此吸附反应速率快。但 70 min 后,随着活性位点的减少,吸附速率逐渐变慢,直至 100 min 处达到最后平衡。这说明吸附剂表面的活性位点数是影响吸附剂吸附速率的重要因素之一。

采用准一级吸附动力学方程(3)及准二级吸附动力学方程(4)分别对图 11 进行拟合:

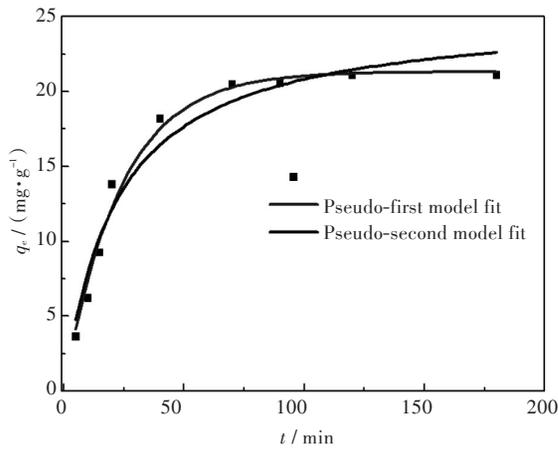


图 11 吸附动力学曲线方程拟合图

Fig. 11 Adsorption kinetic and fitted curves of lead adsorption

表 2 改性木质素磺酸钠对铅离子的吸附拟合参数

Tab. 2 Fitting parameters of adsorption kinetics of lead on modified sodium lignosulfonate

准一级模型拟合 pseudo-first model			准二级模型拟合 pseudo-second model		
$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_1 / (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
21.316 7	0.043 11	0.983 68	25.304 2	0.046 37	0.954 88

3 结 语

以过氧化氢为氧化剂,亚硫酸钠为磺化剂对木质素磺酸钠进行化学改性.在氧化作用下,木质素磺酸钠的三维结构被打开,活性位点增多;磺化反应,引入了更多磺酸基,提高了木质素磺酸钠的磺化度,亲水基团含量增加,这都有利于吸附铅离子.

实验表明,溶液 pH 值对改性木质素磺酸钠吸附铅离子有较大的影响,pH 小于 5 时,平衡吸附量随着 pH 增加而增大;pH 等于 5 时,平衡吸附量最大.铅离子的平衡吸附量随着铅离子的初始浓度增加而增大,当铅离子初始质量浓度达到 400 mg/L 时,吸附量达到饱和.改性木质素磺酸钠对铅离子的吸附量随着溶液初始质量浓度增加而增大,随着温度的升高变化不明显,选用室温即可.在最佳吸附 pH 值下,120 min 达到吸附平衡时,铅的饱和吸附量可达到 55.22 mg/g.改性木质素磺酸钠对铅离子的静态吸附过程较好地符合 Langmuir 等温吸附模型,吸附过程满足准一级动力学模型.

参考文献:

[1] 贾广宁. 重金属污染的危害与防治[J]. 有色矿冶, 2004(1):39-42.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

其中, q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

由表 2 拟合系数 R^2 可知,改性木质素磺酸钠对铅离子的吸附更符合准一级吸附动力学方程,相关系数为 $R^2=0.98$. 在即定的条件下,改性后的木质素磺酸钠对铅离子的吸附速率主要受吸附剂表面的活性位点数的影响.

JIA G N. Harm and defence of heavy metals [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2004(1): 39-42.

[2] 焦伟, 卢少勇, 李光德, 等. 环太湖主要进出河流重金属污染及其生态风险评价[J]. 应用与环境生物学报, 2010(4):577-580.

JIAO W, LU S Y, LI G D, et al. Heavy metal pollution of main inflow and outflow rivers around the Taihu lake and assessment of its potential ecological risk[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2010(4): 577-580.

[3] 周淑婷, 罗莹华, 胡金妹, 等. 韶关北江河水质重金属污染调查与评价[J]. 安徽农业科学, 2015(3): 277-279.

ZHOU S T, LUO Y H, HU J M, et al. Heavy metal pollution survey and evaluation of Beijiang river in Shaoguan[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2015(3): 277-279.

[4] 吴攀, 刘丛强, 张国平, 等. 黔西北炼锌地区河流重金属污染特征[J]. 农业环境保护, 2002(5):443-446.

WU P, LIU C Q, ZHANG G P, et al. Characteristics of heavy metal pollution in stream zine smelting area northwest of Guizhou [J]. Agro-environmental Protection, 2002(5): 443-446.

[5] 邱学青, 周明松, 杨东杰. 麦草碱木素高效水煤浆分散剂的应用性能[J]. 中国造纸学报, 2007(2):31-34.

QIU X Q, ZHOU S M, YANG D J. Evaluation of utiliza-

- tion performance of modified wheat straw alkali lignin as a dispersant of coal-water slurry [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2007(2): 31-34.
- [6] 周明松, 邱学青, 杨东杰, 等. 不同来源木质素磺酸钠的结构特征及用作水煤浆分散剂[J]. *化工学报*, 2006, 10: 2445-2449.
- ZHOU M S, QIU X Q, YANG D J, et al. Molecular structure of sodium lignosulphonate from different materials and their properties as dispersant of coal-water slurry [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, 10: 2445-2449.
- [7] 朱媛媛. 木质素基树脂的制备及其对重金属离子的吸附性能[J]. *化工新型材料*, 2009(7): 68-72.
- ZHU Y Y. Study on the preparation of lignin-based resin and its adsorption on heavy metal ion [J]. *New Chemical Materials*, 2009(7): 68-72.
- [8] GORING D A I, VUONG R, GANCET C, et al. The flatness of lignosulfonate macromolecules as demonstrated by electron microscopy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 24(4): 931-936.
- [9] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [10] 刘晓秋. 木质素的改性及应用研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2008.
- [11] 周道兵, 储富祥. 木质素磺酸盐的接枝改性及应用研究进展[J]. *林产化学与工业*, 2005(1): 171-174.
- ZHOU D B, CHU F X. Progress of studies on grafting modification and application of lignosulfonate [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2005(1): 171-174.
- [12] 潘学军, 谢来苏, 隆言泉. 苇木素磺酸镁的分散性能研究[J]. *中国造纸学报*, 1993(1): 44-48.
- PAN X J, XIE S L, LONG Y L. Dispersing properties of reed magnesium lignosulfonate [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 1993(1): 44-48.
- [13] 查瑞涛, 程仁道, 胡惠仁, 等. 木质素类吸附剂的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2009(5): 475-480.
- CHA R T, CHENG R D, HU H R, et al. Progress in research of adsorbent materials based on lignin [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2009(5): 475-480.
- [14] XIANG Y J, XU W J, OU E, et al. Preparation and characterization of strongly swellable modified-lignosulfonate hydrogel particles[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2013, 22(10): 749-756.
- [15] 赖玉荣, 张曾, 黄干强. 木素在过氧化氢漂白条件下的反应[J]. *中国造纸学报*, 2005(2): 203-206.
- NAI Y R, ZHANG Z, HUANG G Q. The reactions of lignin with hydrogen peroxide [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2005(2): 203-206.
- [16] 黄进军. 木质素磺酸氧化与络合产物分子结构研究[J]. *油田化学*, 1992(2): 104-109.
- HUANG J J. A study on the molecular structures of oxidation products and metal complexes of lignosulfonic acid [J]. *Oilfield Chemistry*, 1992(2): 104-109.
- [17] 陈亚鹏. 木质素磺酸盐改性研究[D]. 济南: 济南大学, 2012: 1-3.
- [18] 蒋新元, 朱媛媛. 木质素基树脂的制备及其对重金属离子的吸附性能[J]. *化工新型材料*, 2009(7): 68-72.
- JIANG X Y, ZHU Y Y. Study on the preparation of lignin-based resin and its adsorption on heavy metal ion [J]. *New Chemical Materials*, 2009(7): 68-72.

本文编辑: 张 瑞