

# 多胺型螯合树脂的合成及其对 Ag(I) 的吸附

曲荣君 刘春萍 阮文举 孙琳  
(烟台师范学院)

刘庆俭  
(山东师范大学)

**摘要** 合成了五种分子内分别含有  $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$  和  $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n\text{H}$  ( $n=1,2,3$ ) 功能基的螯合树脂, 研究了它们对 Ag(I) 的静态吸附性能. 结果表明, 吸附具有典型的 Langmuir 和 Freundlich 特征; 液膜扩散是吸附的主控步骤; 其对 Ag(I) 的平衡吸附量可分别达 0.773, 0.466, 0.958, 1.398 和 1.947 mmol·g<sup>-1</sup>; 吸附过程伴有缓慢的氧化还原作用.

**关键词** 螯合树脂 合成 吸附 Ag(I)

**分类号** O63

## SYNTHESES OF NOVEL CHELATE RESINS BEARING POLYAMINE AND THEIR SORPTION PROPERTIES FOR Ag(I)

QU Rongjun\* LIU Chunping RUAN Wenju SUN Lin  
(Department of Chemistry, Yantai Teachers College, Yantai 264025)

LIU Qingjian  
(Shandong Normal University)

**ABSTRACT** Five novel chelating resins, with ether bond and such functional groups as  $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ , and  $-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n\text{H}$  ( $n = 1, 2, 3$ ), were separately synthesized, and their static adsorption properties for Ag(I) were investigated. All adsorption processes have typical characteristics of Langmuir and Freundlich; The major controlled step of adsorption rate was liquid film diffusion; The adsorption capacities were 0.773, 0.466, 0.958, 1.398 and 1.947 mmol·g<sup>-1</sup>, respectively; There was slowly oxidation - reduction action in the adsorption process.

**KEY WORDS** chelating resin, synthesis, adsorption, Ag(I)

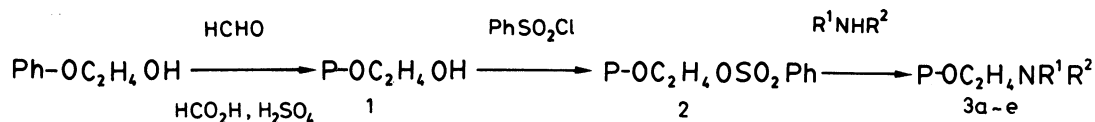
以氮原子为配位原子的螯合树脂, 对贵金属离子及过渡金属离子具有良好的吸附性, 被广泛应用<sup>[1]</sup>. 目前, 该类树脂多以交联聚苯乙烯<sup>[2]</sup>或聚甲基丙烯酸酯<sup>[3]</sup>为母体合成. 但这些母体的骨架都是疏水性的, 引入螯合基团后, 疏水性仍很强, 这对在水溶液中的吸附很不利, 而具

1997年5月12日收到初稿; 1998年7月6日收到修改稿.

本文联系人: 曲荣君, 烟台市 264025, 烟台师范学院化学系

\* To whom correspondence should be addressed

有酚醛树脂骨架的螯合树脂具有良好的亲水性<sup>[4]</sup>. 现通过如下合成路线制备了五种具有酚醛树脂骨架的胺型及多胺型螯合树脂.



其中, P- 聚合物母体; 3a:  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ; 3b:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ; 3c:  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ ; 3d:  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = (\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2\text{H}$ ; 3e:  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = (\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_3\text{H}$  并研究了上述树脂对  $\text{Ag(I)}$  的吸附性能.

## 1 实 验 方 法

### 1.1 树脂的合成

$\beta$ - 苯氧乙醇, 按文献 [5] 方法自制; 其余试剂均为 AR 或 CP 级; 吡啶经氢氧化钾干燥后重蒸.  $\text{AgNO}_3$  溶液浓度由 EDTA 标定后使用. 合成步骤为: 聚合物 1: 将 0.1mol  $\beta$ - 苯氧乙醇溶于含 0.3mol 甲醛的约 30mL 甲酸溶液中, 于室温搅拌下滴加 0.2mol 浓硫酸, 然后在搅拌下水浴加热至 60~80 °C 反应 4~5h, 取出固体产物研碎, 蒸馏水洗至近中性, 在索氏萃取器中用无水乙醇萃取 10h, 干燥后过 30 目筛. 聚合物 2: 将一定量的聚合物 1 悬浮于无水吡啶中, 在冰水浴冷却和搅拌下滴入羟基含量 (由羟基计算) 五倍的苯磺酰氯, 搅拌反应后, 抽滤出固体, 后处理类似聚合物 1 的制备, 得淡黄色粉末状产物. 树脂 3a: 将 3.0g 的聚合物 2 悬浮于 30mL 乙醇胺中, 搅拌升温至 85~90 °C, 持续反应 7h, 冷却后抽滤出固体, 后处理与聚合物 2 的合成相同. 树脂 3b~e: 用类似的方法在二乙醇胺, 乙二胺, 二乙烯三胺, 三乙烯四胺中反应得到, 产物均为淡黄色粉末状固体.

### 1.2 树脂的结构和吸附性能测试

IR 谱用 Nicolet MAGNA-IR-550(Series II) 型红外分光光度计测定, 分辨率为  $4\text{cm}^{-1}$ , 扫描 32 次, 使用 KBr 压片. 聚合物 1 和 2 的羟值均按文献 [6] 方法测定. 吸附容量、吸附时间、溶液浓度、pH 值及温度对吸附性能的影响的测定均按文献 [7] 方法进行. 吸附量  $Q = (C_0 - C)VW^{-1}$ , 其中  $Q$  为吸附量 ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $C_0$ 、 $C$  分别为吸附前后溶液的浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V$  为溶液的体积 (mL),  $W$  为树脂的干重 (g).

## 2 结 果 与 讨 论

### 2.1 聚合物的合成

采用通常合成酚醛树脂的反应条件 - 氢氧化钠或盐酸催化得不到预期的聚合物 1. 因此参照文献 [5], 以浓硫酸为缩合催化剂合成了聚合物 1. 产物的结构与预期相符 (表 1). 但在聚合物 1 的 IR 谱中意外地出现了一个强度为  $1723.64\text{cm}^{-1}$  的新吸收峰, 该峰在聚合物 2 中仍未消失, 但在聚合物 3 中完全消失. 说明它不是由残留的甲酸或甲醛引起的, 可能是羟基与及甲酸反应生成甲酸酯所致. 以下事实证实了上述推测: 将聚合物 1 用过量的 10% 的氢氧化钠溶液于 80~90 °C 下处理 2h, 则  $1723.64\text{cm}^{-1}$  的峰完全消失; 实验表明, 经氢氧化钠处理后, 羟值为  $209.2\text{mgKOH/g}(3.73\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$  聚合物, 而未处理的羟值是  $166.6\text{mgKOH/g}(2.97\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$  聚合物, 这说明经 NaOH 处理后聚合物中有新的羟基游离出来. 但其实测羟值仍远远低于理论羟值

表 1 化合物 1~3 的分析数据  
Table 1 Analysis data of resins 1~3

Resin	IR/cm <sup>-1</sup>	S/%	N/%
1	3442.39s( $\nu$ OH); 2926.48s( $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> ); 2837.95s( $\nu_s$ CH <sub>2</sub> ); 1723.64m( $\nu$ C=O); 1612.12m, 1583.03w, 1500.93vs, 1455.27s( $\nu$ C=C); 1249.95vs( $\nu_{as}$ ph-O-CH <sub>2</sub> ); 112.73s( $\nu$ C-OH); 1035.86vs( $\nu_s$ ph-O-CH <sub>2</sub> )	0.04	
2	3429.72m( $\nu$ OH); 2926.50s ( $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> ); 2872.90s( $\nu_s$ CH <sub>2</sub> ); 1718.79.m( $\nu$ C=O); 8.91 1607.27m, 1583.03w, 1500.61vs, 1447.27s( $\nu$ C=C); 1360.00s( $\nu_{as}$ SO <sub>2</sub> ); 1253.33vs( $\nu_{as}$ ph-O-CH <sub>2</sub> ); 1185.45VS, 1173.33vs( $\nu_s$ SO <sub>2</sub> ); 1122.42s( $\nu$ C-OH) 1018.18vs( $\nu$ S-O)		
3a	3395.87m( $\nu$ OH); 3300.97m( $\nu$ NH); 2922.80s( $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> ); 2873.17s( $\nu_s$ CH <sub>2</sub> ); 1609.53, 1585.22w, 1499.43vs, 1455.83s( $\nu$ C=C); 1247.77vs( $\nu_{as}$ ph-O-CH <sub>2</sub> ); 1110.54S( $\nu$ C-OH); 1033.08vs( $\nu_s$ ph-O-CH <sub>2</sub> );	0.05	5.40
3b	3386.33s( $\nu$ OH); 2924.91s( $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> ); 2874.46s( $\nu_s$ CH <sub>2</sub> ); 1609.61m, 1585.27w 1500.01vs, 1455.17s( $\nu$ C=C); 1247.68vs( $\nu_{as}$ ph-O-CH <sub>2</sub> ); 1123.22s, 1110.56s ( $\nu$ C-N + $\nu$ C-OH); 1033.34vs( $\nu_s$ ph-O-CH <sub>2</sub> )	0.05	4.60
3c	3362.50m( $\nu_{as}$ NH); 3300.40m( $\nu_s$ NH); 2927.50s( $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> ); 2875.00s( $\nu_s$ CH <sub>2</sub> ); 1610.78m, 1583.36w, 1501.09vs, 1455.39s( $\nu$ C=C); 1251.25vs( $\nu_{as}$ ph-O-CH <sub>2</sub> ); 1123.28s, 1110.09s( $\nu$ C-N + $\nu$ C-OH); 1037.97vs( $\nu_s$ ph-O-CH <sub>2</sub> )	0.05	8.51
3d	3361.21m( $\nu_{as}$ NH); 3300.86m( $\nu_s$ NH); 2925.19s( $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> ); 2873.46s( $\nu_s$ CH <sub>2</sub> ); 1609.35m, 1585.17w, 1501.09vs, 1455.28s( $\nu$ C=C); 1247.95vs( $\nu_{as}$ ph-O-CH <sub>2</sub> ); 1122.00s, 1110.98s( $\nu$ C-N + $\nu$ C-OH); 1035.40vs( $\nu_s$ ph-O-CH <sub>2</sub> )	0.04	10.39
3e	3365.52m( $\nu_{as}$ NH); 3303.45m( $\nu_s$ NH); 2931.03s( $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> ); 2868.97s( $\nu_s$ CH <sub>2</sub> ); 1824.48s( $\nu_s$ CH <sub>2</sub> ); 1606.23m, 1586.29w, 1501.56vs, 1456.70s( $\nu$ C=C); 1247.95vs ( $\nu_{as}$ ph-O-CH <sub>2</sub> ); 1122.00s, 1110.98s( $\nu$ C-N + $\nu$ C-OH); 1035.40vs( $\nu_s$ ph-O-CH <sub>2</sub> )	0.04	12.36

(6.66mmol·g<sup>-1</sup>), 这是因为部分羟基之间失水生成了醚<sup>[8]</sup>. 至于聚合物 1 中含有硫, 可能是浓硫酸在苯环上磺化引起的. 为保证羟基尽可能多地转化为苯磺酸酯, 聚合物 2 由聚合物 1 与过量的苯磺酰氯反应制得. 为防止苯磺酸酯进一步与催化剂吡啶反应形成烷基吡啶盐, 同时又不使反应速度太慢, 选择反应温度为 0~5 °C. 当反应时间在 2~7h, 羟基的转化率变化不大, 约为 83%. 为使反应完全, 以 4h 为最佳反应时间 (图 1). 根据羟基的转化率计算, 聚合物 2 的理论含硫量应为 8.93%(包括聚合物 1 中原有的硫), 与元素分析结果相吻合, 说明羟基基本上都转化为苯磺酸酯. 因此可以通过测定反应前后羟值的变化得到硫含量或苯磺酸酯化率. 聚合物 2 的 IR 谱中的 1360.00, 1185.45, 1173.33 及 1018.18cm<sup>-1</sup> 峰证明苯磺酸酯的存在. 3429.72cm<sup>-1</sup> 峰证明聚合物分子中仍有部分羟基未被苯磺酸酯化.

为了引入较多的胺基功能基, 3a~e 的合成是在胺大过量的情况下进行的. 胺既是溶 (胀) 剂又是苯磺酸的缚酸剂. IR 谱均显示, 当反应时间超过 7h 以后, 苯磺酸酯的 1360.00, 1185.45 及 1018.18cm<sup>-1</sup> 的特征峰完全消失, 说明苯磺酸酯已基本转化 (表 1). 与一般的氯代物 (如氯球) 在胺化过程中氯不能完全转化不同, 苯磺酸酯能完全转化是因为苯磺酸酯的反应活性比氯代物

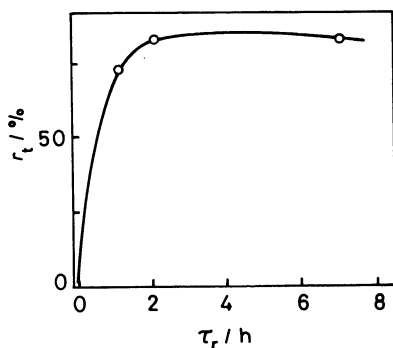


图 1 时间对羟基转化率的影响

Fig.1 Influence of reaction time on the percentage of conversion of hydroxyl group

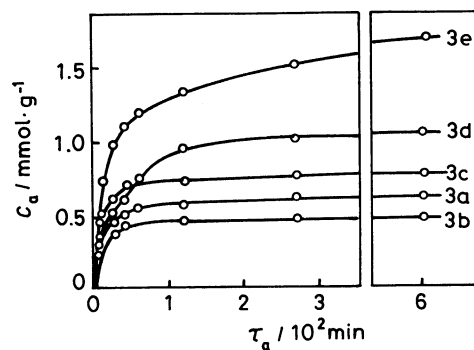


图 2 树脂 3a~e 对 Ag(I) 的吸附动力学

Fig.2 Sorption kinetic capacity  $C_a$  vs sorption time  $\tau_a$  curves of resin 3a~e for Ag(I) (25 °C)

的活性高得多，还因为酚醛树脂骨架有一定的极性，使极性很强的胺容易扩散到聚合物内部，与苯磺酸酯基更充分接触。

与聚合物 2 相比，在 3a 的 IR 谱中，除了  $\nu\text{OH}$  峰由  $3429.72\text{cm}^{-1}$  位移至  $3395.97\text{cm}^{-1}$  处且强度有所增加外，还出现了  $3300.97\text{cm}^{-1}$  处的  $\nu\text{NH}$  新峰，证明分子中有仲胺基存在；在 3b 中， $\nu\text{OH}$  的  $3386.33\text{cm}^{-1}$  峰强度很大，证明分子中有大量新  $-\text{OH}$  引入；3c~e 在  $\sim 3360$  和  $\sim 3300\text{cm}^{-1}$  的吸收分别为 NH 的不对称伸缩和对称伸缩振动峰，证明分子中有大量  $-\text{NH}-$ ；3a~e 分子中的 C-N 吸收为其它吸收峰所掩盖。以上事实证明产物结构与预期相符。如果按每摩尔苯磺酸酯基取代 1mol 多胺分子计算，3a~e 的理论含氮量应为 5.35, 4.58, 10.47, 13.83, 16.15。但分析结果表明除 3a, 3b 的氮含量接近理论值外，其余的氮含量均低于其理论值。这说明与 1mol 多胺反应的苯磺酸酯可能多于 1mol，即形成了多胺交联结构。理论值与实测值的差值反映了交联程度的大小，其交联率为 3c, 18.2%；3d 为 26.8%；3e 为 30.2%。因此 3c~e 的交联程度顺序为  $3e > 3d > 3c$ ，说明多胺的分子链愈长愈易发生内部交联反应。

## 2.2 3a~e 对 Ag(I) 的吸附性能

2.2.1 吸附容量 在自然 pH 值 (=4.5 无缓冲溶液) 下，25 °C 时吸附 23h 后，聚合物 1, 2 及树脂 3a~e 对 Ag(I) 的吸附容量分别为 ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ): 0.032, 0.169, 0.773, 0.466, 0.958, 1.398 和 1.947。可见，聚合物 1 和 2 对 Ag(I) 的吸附容量很小，当引入胺基后吸附量显著增大，氮含量愈高吸附量愈大，说明氮原子是吸附的主要贡献者。

2.2.2 吸附动力学 图 2 表明，含氮量最高的 3e 的吸附速度最快，而含氮量最低的 3d 最慢，证明了氮原子对吸附的贡献。在约 100min 时 3a, 3b, 3c 的吸附基本达到平衡。继续增加时间，3b 的吸附量不再增加，而 3a 和 3c 的吸附量仍呈上升趋势，只是缓慢得多，直至  $\sim 10\text{h}$  才不再增加；在  $\sim 300\text{min}$  时，3d 的吸附已基本达到平衡，约 20h 后完全达到平衡；在 600min 时 3d 的吸附量仍呈上升趋势，亦需  $\sim 20\text{h}$  达到完全平衡。以上事实说明，除 3b 外，3a, 3c, 3d, 3e 对 Ag(I) 的吸附除螯合吸附外还可能存在其他吸附 (见 2.3)。

根据 G.E.Boyd 方程  $-\ln(1-Q_t \cdot Q_\infty^{-1}) = kt^{[9]}$ , [ $Q_t$ ,  $Q_\infty$  分别为  $t$  时间和平衡时 (23h) 的吸附

量 ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $t$  为吸附时间 (min);  $k$  为吸附速度常数] 对图 2 的数据进行回归处理可求得吸附速度常数  $k$  及相关系数  $r$ (表 2).

表 2 速度常数  $k$  和相关系数  $r$   
Table 2 Rate constants  $k$  and regression coefficients  $r$

Resin	$k/10^{-4}$	$r$
3a	1.2325	0.9876
3b	1.2367	1.0010
3c	1.3835	0.9978
3d	2.8300	1.0187
3e	2.7778	0.9960

由  $-\ln(1-Q_t \cdot Q_\infty^{-1})-t$  之间的良好的线性关系可知, 液膜扩散是 3a~e 对 Ag(I) 的吸附过程的主控步骤<sup>[8]</sup>. 具有三个配位氮原子的树脂 3d 比具有四个和两个氮原子的 3e, 3c 更适合于对 Ag(I) 的吸附.

2.2.3 浓度对吸附量的影响 3b~e 在浓度不同的溶液中的吸附性能曲线(图 3)属 Brunauer I 型<sup>[10]</sup>, 单分子层吸附, 具有典型的 Langmuir 特征.

根据图 3 数据,  $C \cdot Q^{-1} \sim C$  和  $\lg Q \sim \lg C$  均呈直线关系, 分别符合 Langmuir [ $CQ^{-1} = CQ_0^{-1} + (Q_0b)^{-1}$ ] 和 Freundlich ( $\lg Q = n^{-1}\lg C + \lg K$ ) 等温方程. 其中,  $Q$  为吸附量 ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $C$  为平衡浓度 ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $Q_0$  为饱和吸附量 ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $b$  为经验参数;  $n^{-1}$  为 Freundlich 常数;  $K$  为反映树脂对 Ag(I) 的亲能力的结合能常数. 经计算机处理得到各常数值, 列于表 3.

表 3 各 Langmuir 和 Freundlich 方程常数  
Table 3 Constants of Langmuir and Freundlich isothermal equations of 3b~e

Resin	$Q_0$	$(Q_0b)^{-1}$	$r_L$	$n$	$\lg K$	$r_F$
3b	0.22	154.87	0.9995	2.72	0.029	0.9993
3c	0.57	22.81	0.9989	3.89	0.17	1.0383
3d	1.07	7.59	1.0340	5.35	0.43	0.9967
3e	2.20	18.93	0.9987	2.43	0.23	0.9917

可见,  $n$  值均在 2~10 之间, 说明 3b~e 对 Ag(I) 的吸附均容易进行<sup>[11]</sup>;  $K$  值大小的顺序为 3d>3e>3c>3b, 说明 3d 与 Ag(I) 的结合能最大, 吸附最牢固, 这一顺序与吸附速率常数的大小顺序一致, 从而证实了 2.2.2 中关于 3d 更适合于对 Ag(I) 的吸附的结论.

2.2.4 pH 值对吸附量的影响 以稀硝酸和氢氧化钠调整 pH 值, 发现在 pH 值  $\approx 4.5$  时吸附效果最好(图 4); 当 pH>6 时会引起 Ag(I) 水解而未作考察; 在 pH 值较低时, 因氮原子会被质子化  $\text{NH}^+$  失去与 Ag(I) 的配位能力, 因而吸附量较低.

以 3a 和 3d 为例, 当温度升高时吸附量和分配系数均增大. 根据温度系数方程<sup>[12]</sup>:  $\lg K_d = -0.434\Delta H(RT)^{-1} + C$ , 由  $\lg K_d \sim T^{-1}$  的斜率求出 3a 和 3d 吸附 Ag(I) 的  $\Delta H$  分别为 +67.45 和 +8.65  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H$  均为正值说明吸附为吸热过程.

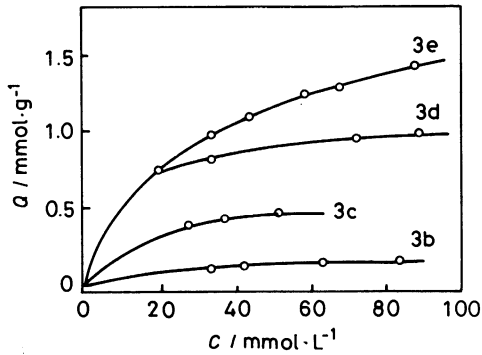


图 3 3b~e 对 Ag(I) 的等温吸附

Fig.3 Sorption isotherms of quantity  $Q \sim$  equilibrium content  $C$  curve of 3b~e for Ag(I) (25 °C)

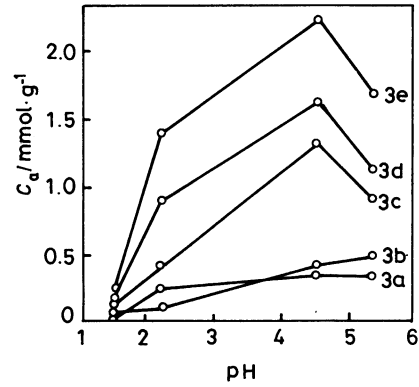


图 4 pH 值对吸附量的影响

Fig.4 Influence of pH value on sorption capacity  $C_a$  at 15 °C

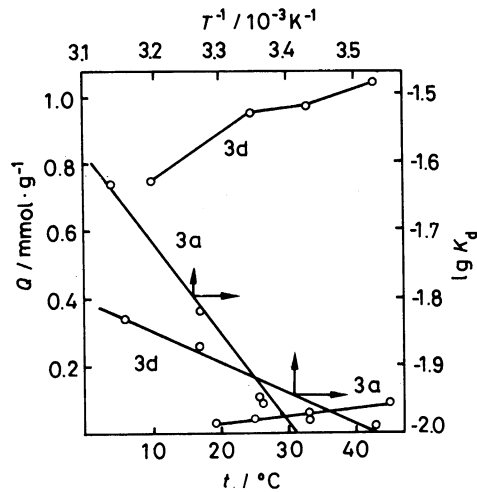


图 5 温度对吸附量及分离系数的影响

Fig.5 Influence of temperature on sorption capacity and distribution coefficient

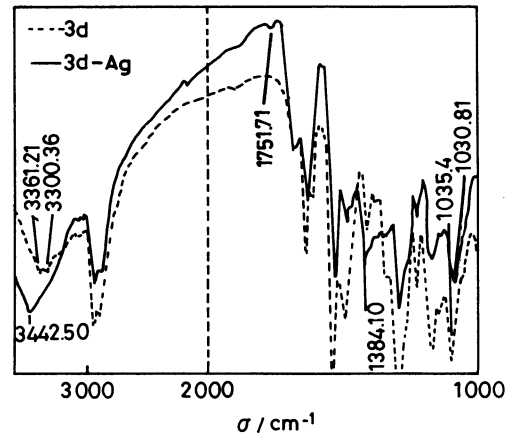


图 6 吸附前后 3d 树脂的红外光谱

Fig.6 IR spectra of resins 3d before and after sorption for Ag(I)

### 2.3 关于吸附机理的探讨

以 3d 为例, 吸附后  $3361.21$  和  $3300.36\text{cm}^{-1}$  处的  $\nu\text{N-H}$  均消失, 而  $3442.50\text{cm}^{-1}$  处的  $\nu\text{O-H}$  显露出来 (图 6), 说明氨基参与了配位;  $1030.81\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{pH-CH}_2$  吸收移向  $1035.40\text{cm}^{-1}$  处说明醚键氧原子亦参与了配位. 因此, 3d 对 Ag(I) 的吸附属于螯合吸附. 3e、3c 和 3d 均具有类似的结构和相同的配位原子, 因此对 Ag(I) 的吸附亦属于螯合吸附. 3d-Ag 的 IR 谱的  $1751.77\text{cm}^{-1}$  处出现的弱吸收, 以及在吸附过程中树脂之逐渐变黑的现象均说明, 吸附的同时伴

有氧化还原反应, Ag(I) 被还原成黑色的  $\text{Ag}^0$ , 而树脂分子中的某些基团被氧化成了羰基 ( $-\text{CO}-$ ), 从吸收峰的位置可知, 氧化产物不是  $-\text{CONH}-$ , 而可能是  $-\text{CO}_2\text{H}$ . 在 3e、3c、3a 的吸附过程中均伴随着氧化还原反应, 但 3b 是例外 (图 7), 这可能是由于 3b 吸附的 Ag(I) 较少, 氧化还原作用较弱的缘故. 因吸附是在避光条件下进行的, 可以排除光致  $\text{AgNO}_3$  分解的可能性. 在相同条件下, 树脂变黑的速度大小的顺序是  $3e > 3d > 3c > 3a$ , 这一结果证明氧化还原反应与光无关, 而与吸附量有关. 由于存在着缓慢的氧化还原作用, 3e、3d 的吸附达到平衡所需的时间较长 (见 2.2.2).

### 3 结 论

合成的酚醛型系列树脂对 Ag(I) 具有良好的吸附性能, 其吸附量可分别达 0.773, 0.466, 0.958, 和  $1.947 \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ . 同时在吸附过程中伴有氧化还原反应, 某些基团被氧化成  $-\text{CO}_2\text{H}$ , 而 Ag(I) 则被还原成单质 Ag.

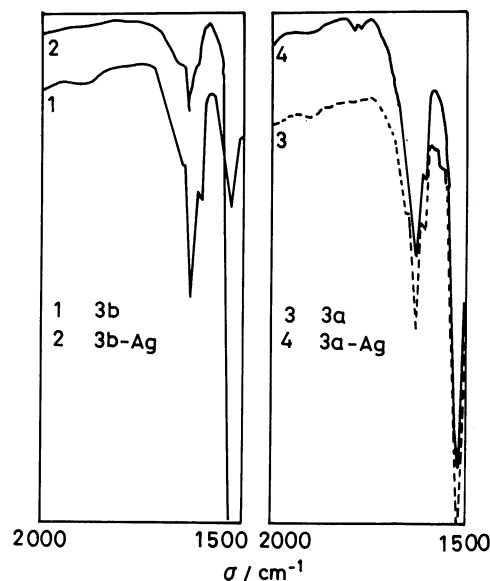


图 7 树脂 3a~b 以及 Ag(I) 络合物的红外光谱

Fig.7 IR spectra of 3a~b and their complexes of Ag(I)

### 参 考 文 献

- 1 MA Jianbiao, HE Binglin, Ion Exchange and Adsorption, **9**(3), 250(1993)
- 2 HE Binglin, ZHOU Qinxin, Polymer Communication, **3**, 207(1982)
- 3 HE Binglin, MA Jianbiao, ZONG Fang, Chem. J. Chinese Universities, **14**(7), 1023(1993)
- 4 CHEN Yiyong, *Functional Polymers* (Shanghai, Science and Technology Press, 1988) p.331
- 5 SU Jiayou, LI Tong, ZENG Fansheng, Acta Polymerica Sinia, **3**, 271(1991)
- 6 GONG Yunbiao, SHI Anfu, *Handbook of Synthetic Resin and Plastics* (Shanghai, Science and Technology Press, 1993) p.415
- 7 QU Rongjun, XU Yibin, WANG Chunhua, LIU Qingjian. Environmental Chemistry, **15**(3), 214(1996)
- 8 曲荣君, 刘春萍, 阮文举, 孙琳, 光谱学与光谱分析, **17**(5), 29(1997)
- 9 HE Huanjie, WNAG Xiushan, YANG Zichao, J. Shanxi Normal University, **22**(3), 47(1994)
- 10 HE Binglin, HUANG Wenqiang, *Resin of Ion Exchange and Adsorption* (Shanghai, Science Technical Education Press, 1995) p.395
- 11 WANG Naidong, Xong Chunhua, JI Fugen, Chem. J. Chinese Universities, **7**(9), 767(1996)
- 12 MO Jianjun, XONG Chunhua, WU Xiangmei, Chinese Rare Earths, **17**(3), 3(1996)