

# 羧甲基马铃薯渣对水溶液中铅离子吸附性能的优化

周睿<sup>1</sup>, 曹龙奎<sup>1,2</sup>, 鹿保鑫<sup>1</sup>

1. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江大庆 163319
2. 黑龙江省农产品加工工程技术研究中心, 黑龙江大庆 163319

**摘要** 为了更有效解决重金属铅离子对水资源污染的严重问题,对羧甲基马铃薯淀粉渣吸附铅离子的性能进行优化研究。以马铃薯淀粉渣为原料,通过醚化改性工艺,制备了羧甲基化马铃薯淀粉渣吸附剂。在单因素试验的基础上,采用 Box-Behnken 的中心组合试验设计及响应面分析法,研究了吸附剂用量、吸附时间和 pH 值三因素对水溶液中铅离子吸附效果的影响,得出吸附剂对铅离子吸附效果的回归模型。结果表明,最佳吸附工艺参数为吸附剂用量 0.219g, pH 值为 6.6, 吸附时间 42.9min, 羧甲基马铃薯淀粉渣对铅离子吸附容量可达 41.28mg/g, 铅离子去除率达 90.4%。常温下吸附动力学模型符合 Freundlich 等温方程式  $Q=2.5262C^{0.9085}$ ; 采用 1mol/L 盐酸溶液作为解析液, 铅离子回收率可达 90.97%。羧甲基化马铃薯淀粉渣可有效满足工业化污水铅离子处理的要求。

**关键词** 羧甲基马铃薯渣; 吸附; 解析; 响应面分析

**中图分类号** X703

**文献标识码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.05.007

## Adsorption Performance of Optimization Carboxymethyl Potato Pulp for $Pb^{2+}$ from Aqueous Solution

ZHOU Rui<sup>1</sup>, CAO Longkui<sup>1,2</sup>, LU Baoxin<sup>1</sup>

1. College of Food, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, Heilongjiang Province, China
2. Research Center of Engineering Technique on Processing of Agricultural Products, Heilongjiang Daqing 163319, Heilongjiang Province, China

**Abstract** Waste water contaminated from heavy metals is very harmful to the health of human beings. In order to effectively solve the serious problem that lead ions pollute water resources, the carboxymethyl potato pulp synthesis and its adsorption property of lead ions were studied. The effects of reaction time, carboxymethyl potato pulp dose, and pH on the adsorption performance to lead ions in the aqueous solution were studied on the basis of the results of single factor tests, according to Box-Behnken's factorial design principle and response surface methodology analysis, a regression equation of the modification parameters was established. The optimum technology conditions are confirmed as follows: the adsorbent dose is 0.219g, pH value is 6.6, adsorption time is 42.9min, the maximum value of loading capacity is up to 41.28mg/g and the maximum removal rate of  $Pb^{2+}$  could reach 90.4%. The adsorption ability of CCMS adsorbent is conformed to Freundlich's isotherm adsorption equation  $Q=2.5262C^{0.9085}$ . The maximum recovery ratio of  $Pb^{2+}$  is up to 90.97% when 1mol/L HCl aqueous solution is used in the desorption process. The carboxymethyl potato pulp can effectively meet the industrialized demand on removal of  $Pb^{2+}$  from the waste water.

**Keywords** carboxymethyl potato pulp; adsorption; desorption; response surface methodology

### 0 引言

近年来,工业废水中重金属污染对生态环境及人类健康

造成了极大威胁,已引起世界各国科学家的高度重视<sup>[1]</sup>。传统的重金属处理的主要方法有:沉淀法、溶剂萃取法、离子交换

收稿日期: 2010-11-08; 修回日期: 2011-01-20

作者简介: 周睿, 讲师, 研究方向为谷物科学和资源化研究, 电子信箱: bhh626@163.com

法、活性炭和合成树脂吸附法以及生物化学法和植物生态修复等方法<sup>[2]</sup>。但普遍存在成本高、吸附时间长、效果不稳定、易产生二次污染等问题<sup>[3]</sup>。而天然高分子及其衍生物絮凝吸附剂因具有原料来源广、价格低廉、性能优良、无毒、可再生、可生物降解等优点,在水污染处理中得到广泛应用<sup>[4-7]</sup>。

目前,国内外关于变性淀粉及纤维素衍生物对重金属离子吸附絮凝的研究已有报道<sup>[2-5,8-9]</sup>。然而以废弃的马铃薯渣为原料,通过醚化改性工艺,制备出一种新型高吸附性能、低成本、环保型羧甲基化马铃薯淀粉粉渣吸附剂的研究却鲜有报道。本研究通过 3 因素 3 水平中心组合试验设计及响应面分析法,优化了羧甲基马铃薯淀粉粉渣对铅离子吸附工艺参数,得出吸附效果的动力学模型,旨在寻求新工艺、新方法,探索吸附机制,实现薯渣的资源化再利用,加快国家节约型农业和循环型可持续发展经济的良好发展。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 原料和试剂

湿马铃薯淀粉粉渣:含水量 83.8%,黑龙江北大荒马铃薯产业集团克山分公司。

EDTA、碳酸钙、硝酸、1-2-吡啶偶氮-2-萘酚(PAN)、硝酸铅、二甲酚橙、三乙四胺、六亚甲基四胺均为分析纯。

#### 1.1.2 仪器

JD1003B-3B 型电子分析天平(沈阳龙腾电子有限公司);SHZW2C 型循环水式多用真空泵(河南巩义市英峪仪器厂);PHS-3CpH 计(上海思龙科学仪器有限公司);DGG-9070A 型电热鼓风干燥机(上海森信实验仪器有限公司);JJ-1 型电磁搅拌器(常州国化电器有限公司);HH-S 型电热恒温水浴锅(金坛市恒丰仪器厂)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 羧甲基马铃薯淀粉粉渣的制备

先将湿马铃薯淀粉粉渣经过除杂、破碎、低温干燥(40℃)、粉碎和筛分(100 目)处理,然后准确称取 16.2g 马铃薯淀粉粉,与 200mL 95%乙醇溶液一同加入带搅拌子的三口烧瓶中,充分搅匀后加入 8g 氢氧化钠粉末,置于水浴锅中 35℃ 下碱化反应 0.5h。将 11.3g 一氯乙酸与 100mL 85%乙醇溶液充分混合均匀后,加入到上述三口烧瓶中,然后快速升温至 47℃ 条件下醚化反应 1.6h。反应结束后,冷却至室温。产品用质量分数为 85%的乙醇水溶液 100mL 洗涤 10min,并加入冰醋酸,调节 pH 值至 7.0 左右,抽滤,用质量分数为 85%的乙醇水溶液洗涤滤饼 2~3 次,直至无氯化钠为止(用硝酸银水溶液检验),滤饼在真空干燥箱中真空度为 -0.08MPa、50℃ 条件下干燥 2~3h,粉碎、筛分(100 目),即得到粉末状羧甲基马铃薯淀粉粉渣。

#### 1.2.2 吸附性能的测定

取  $Pb^{2+}$  标准溶液 100mL 置于 250mL 锥形瓶中,常温

(20℃)条件下分别投加一定量羧甲基马铃薯淀粉粉渣样品充分振荡一定时间,静置、过滤后用络合滴定法<sup>[10]</sup>测定溶液中残留的  $Pb^{2+}$  浓度。吸附容量  $Q$  和吸附率  $E$  的计算公式为

$$Q = \frac{V \cdot (\rho_0 - \rho)}{w} \quad E = \frac{Q}{Q_0} \times 100\%$$

式中, $V$  为金属离子溶液体积,L; $\rho_0$ 、 $\rho$  分别为吸附前后溶液中重金属离子的质量浓度,mg/L; $w$  为羧甲基马铃薯淀粉粉渣的干重,g; $Q_0$  为饱和吸附容量,mg/g; $Q$  为某一时刻吸附容量,mg/g。羧甲基马铃薯淀粉粉渣的吸附动力学模型,采用 Freundlich 吸附等温式<sup>[11]</sup>  $Q = kC^n$  表示( $k$ 、 $n$  均为常数), $C$  为铅离子的质量浓度,mg/L。

#### 1.2.3 解析试验

取 100mg/L  $Pb^{2+}$  水溶液 100mL,加入一定量吸附剂,根据实验条件调整 pH 值,静置、抽滤后,取吸附剂,用 100mL 不同物质的量浓度的盐酸溶液(0.2~1.2mol/L)进行解析实验,在室温下搅拌 40min 后,采用络合滴定法测定溶液中的  $Pb^{2+}$  浓度,计算  $Pb^{2+}$  的回收率。

#### 1.2.4 中心组合试验设计与响应面分析

在单因素试验的基础上,根据 Box-Behnken 的中心组合试验设计原理<sup>[12]</sup>,选取吸附剂用量  $Z_1$ 、pH 值  $Z_2$  和吸附时间  $Z_3$  3 个因素作为试验因素,以吸附剂对模拟含铅废水中铅离子的吸附容量作为吸附效果的响应值,进行 3 因素 3 水平的响应面分析试验。确定 3 因素水平上限和下限,并对每一个因素的水平编码,得到编码表 1。数据处理采用 SAS 8.2 统计软件分析。

表 1 中心组合试验因素水平编码表  
Table 1 Code table of factors and levels

编码值	$Z_1/g$	$Z_2$	$Z_3/min$
1	0.25	7	50
0	0.20	6	40
-1	0.15	5	30
$X_i$	$X_1 = (Z_1 - 0.2)/0.05$	$X_2 = (Z_2 - 6)/1$	$X_3 = (Z_3 - 40)/10$

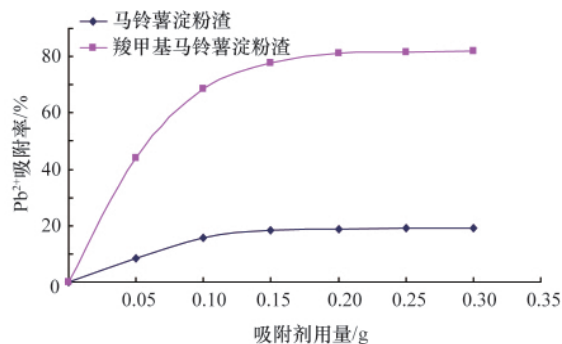
## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素对铅离子吸附效果的影响

#### 2.1.1 不同吸附剂对铅离子吸附率的影响

取质量浓度为 100mg/L 标准  $Pb^{2+}$  水溶液 100mL,分别加入 0.05~0.3g 羧甲基马铃薯淀粉粉渣吸附剂,调整溶液 pH 值至 6.0,吸附时间为 40min,常温条件下(20℃)考查吸附剂用量对铅离子吸附率的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可见,马铃薯淀粉粉渣经醚化改性后,对  $Pb^{2+}$  吸附效果显著提升。随着吸附剂用量的增加,残液中  $Pb^{2+}$  的质量浓度迅速下降,吸附率快速上升。当吸附剂加入量达到 0.2g 以后,吸附容量和去除率上升缓慢,残液中  $Pb^{2+}$  质量浓度变化较小。

图1 吸附剂用量对  $Pb^{2+}$  吸附率的影响Fig. 1 Effect of adsorbents dose on removal rate of  $Pb^{2+}$ 

### 2.1.2 铅离子的初始质量浓度对铅离子吸附容量和吸附率的影响

取标准  $Pb^{2+}$  水溶液 100mL, 加入 0.2g 羧甲基马铃薯淀粉渣, 调节溶液 pH 值至 6.0, 吸附平衡时间 40min, 常温条件下 (20℃) 考查铅离子初始质量浓度对羧甲基马铃薯淀粉渣吸附效果的影响, 结果如图 2 所示。

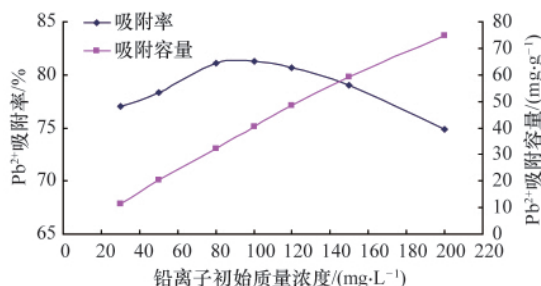


图2 铅离子的初始质量浓度对吸附容量和吸附率的影响

Fig. 2 Effect of Initial viscosity of  $Pb^{2+}$  on loading capacity and removal rate

由图 2 可知, 吸附剂对溶液中  $Pb^{2+}$  的吸附容量随着  $Pb^{2+}$  质量浓度的增大而增大, 而吸附率随着  $Pb^{2+}$  质量浓度的增大呈现先增加后减小的趋势。在达到吸附平衡时, 吸附质在液相中的浓度与其在固相中的吸附量适用于吸附等温式描述。对于溶液中重金属的吸附, Freundlich 等温式是最常用的吸附动力学模型<sup>[9]</sup>。常温下羧甲基马铃薯淀粉渣对溶液中铅离子的吸附动力学模型符合 Freundlich 等温式  $Q=2.5262C^{0.9085}$ , 相关系数  $R^2=0.9522$ , 表明方程拟合性较好。从吸附反应动力学角度看, 吸附效果优良。

### 2.1.3 pH 值对铅离子吸附容量和吸附率的影响

取 100mg/L 标准  $Pb^{2+}$  水溶液 100mL, 加入 0.2g 羧甲基马铃薯淀粉渣吸附剂, 调整溶液 pH 值为 2~8, 吸附时间为 40min, 常温条件下 (20℃) 考查 pH 值对铅离子吸附容量和吸附率的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可见, pH 值较低时, 吸附剂对铅离子的吸附效果较小。随着溶液中 pH 值的上升, 吸附剂对铅离子的吸附容量及吸附率快速上升, 吸附效果明显提高。当 pH 值达到 6.0 以

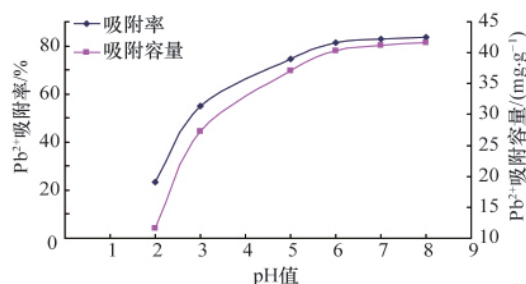


图3 pH 值对吸附容量和吸附率的影响

Fig. 3 Effect of pH on loading capacity and removal rate of  $Pb^{2+}$ 

后, 吸附容量和去除率上升缓慢。这是由于在一定的 pH 值范围内, 随着 pH 值的增大, 铅离子水解能力增强, 聚合度加大, 形成了双核和多核络合物, 络合物正电荷大的组分增多, 有利于带负电荷的吸附剂 ( $-CH_2COO^-$ ) 与带正电荷的铅络合物的结合, 羧甲基 ( $-CH_2COO^-$ ) 进入铅络合物内界取代不稳定的小配体  $H_2O$ , 并与中心原子发生交联配位形成了结构更加稳定的络合物或螯合物<sup>[6]</sup>, 直至到达吸附剂的饱和吸附量。

### 2.1.4 吸附时间对铅离子吸附容量和吸附率的影响

取 100mg/L 标准  $Pb^{2+}$  水溶液 100mL, 加入 0.2g 羧甲基马铃薯淀粉渣吸附剂, 调整溶液 pH 值为 6.0, 吸附时间为 5~60min, 常温条件下 (20℃) 考查吸附时间对铅离子吸附容量和去除率的影响, 结果如图 4 所示。

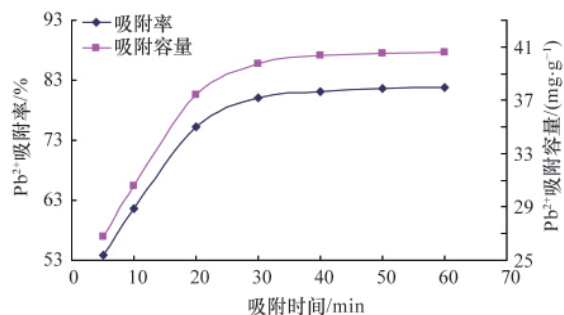


图4 吸附时间对吸附容量和吸附率的影响

Fig. 4 Effect of adsorption time on loading capacity and removal rate of  $Pb^{2+}$ 

由图 4 可见, 吸附时间在 30min 以内时, 随着吸附时间的增加, 吸附量和吸附率快速上升, 之后吸附曲线上升缓慢; 当吸附时间达到 40min 以后, 吸附量和吸附率几乎恒定不变。这是由于在吸附初期, 羧甲基马铃薯淀粉渣吸附剂分子链段上含有大量未络合配位的“空白”阴离子羧甲基基团, 吸附速率加快; 随着时间的迁移, 由于吸附在固相和液相  $Pb^{2+}$  之间的静电斥力作用, 残余的“空白”区域对  $Pb^{2+}$  的吸附变得越来越困难, 直至最终达到吸附平衡状态。

## 2.2 中心组合试验设计及响应面分析

### 2.2.1 中心组合试验结果和方差分析

试验结果和统计分析如表 2、表 3 所示。以羧甲基马铃薯

表 2 中心组合试验方案和结果  
Table 2 Results of experiments

编号	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y/(mg \cdot g^{-1})$
1	-1	-1	0	32.28
2	-1	0	-1	37.14
3	-1	0	1	35.42
4	-1	1	0	37.82
5	0	-1	-1	31.20
6	0	-1	1	33.25
7	0	1	-1	38.60
8	0	1	1	39.11
9	1	-1	0	31.09
10	1	0	-1	35.81
11	1	0	1	39.76
12	1	1	0	40.01
13	0	0	0	40.15
14	0	0	0	40.52
15	0	0	0	40.67

淀粉渣对水溶液中铅离子的吸附容量为  $Y$  值, 得出吸附剂用量、吸附时间及 pH 值的编码值为自变量的三元二次回归方程为

$$Y=40.45+0.5013X_1+3.465X_2+0.5988X_3-1.827X_1^2+0.8450X_1X_2-3.3196X_2^2+1.4175X_1X_3-0.385X_3X_2-1.587X_3^2$$

回归方程检验表明,  $F_1=110.75>F_{0.01}(9, 5)=4.7$ , 差异极显著。相关系数  $R^2=S_{回}/S_{总}=0.9950$ 。失拟性检验  $F_2=3.25<F_{0.05}(3, 2)=19.16$ , 差异不显著, 说明回归方程与实际情况拟合较好。将各因素编码代入后, 得到所求回归模型:

$$Y=-125.15+87.558Z_1+41.46Z_2+0.9935Z_3-730.8333Z_1^2+16.90Z_1Z_2-3.3195Z_2^2+2.835Z_1Z_3-0.0385Z_3Z_2-0.01587Z_3^2$$

$F$  方差分析表明, 方程的一次项、二次项和交互项的影响均达极显著水平 ( $P<0.01$ )。各因素对吸附容量影响的重要性依次为 pH 值>吸附剂用量>反应时间。

### 2.2.2 交互效应及响应面分析

将其中一个因素固定为 0 水平 (即编码水平为  $X_i=X_j=0$ ), 通过对模型进行降维分析, 得到两个因素对吸附容量的关

表 3 方差分析表

Table 3 Results of  $F$ -test variance analysis

来源	自由度	偏差平方和	均方和	$F$ 值	$F_{0.05}$	$F_{0.01}$
一次项	3	0.006539	0.00218	151.90**		
二次项	3	0.003243	0.001081	75.33**		
交互项	3	0.000785	0.000262	18.22**		
回归	9	0.010567	0.001174	81.82**	4.7	10.16
剩余	5	0.000071750	0.000014350			
失拟	3	0.000063750	0.000021250	5.31 <sup>(N)</sup>	19.16	99.17
误差	2	0.000008000	0.000004000			
总和	14	0.010639	0.00076			

注: \*\* 表示极显著 ( $P<0.01$ )。

Note: \*\* means extremely remarkable.

系。以图 1 为例, 令  $X_2=0$ , 得到吸附剂用量和吸附时间交互效应方程为

$$Y_{13}=40.45+0.5013X_1+0.5988X_3-1.827X_1^2+1.4175X_1X_3-1.587X_3^2$$

采用相同的方法, 可建立吸附容量与其他任意两个因素间的交互效应关系, 其结果如图 5 所示。由图 5 可知, 当吸附剂用量在编码范围值 (-1, 0.25), 吸附时间在编码范围值 (-1, 0.3) 时, 两者存在显著增效作用。当吸附剂用量吸附在编码值为 0.25, 吸附时间在编码值为 0.3 时, 两者协同作用达到最佳。当吸附剂用量处于编码范围值 (0.25, 1), 吸附时间的编码范围值 (0.3, 1) 时, 两者对吸附容量有明显的拮抗作用。

等高线图表明, 在同一椭圆性的区域里, 吸附容量相同。在图形中间的椭圆型区域里, 吸附容量最大, 吸附容量由中心向两边逐渐减小。

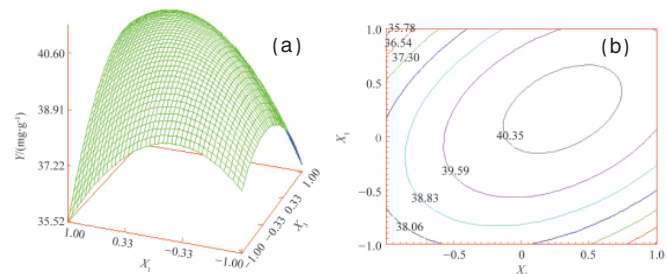


图 5 吸附时间与吸附剂用量对吸附容量影响的响应面图 (a) 与等高线图 (b)

Fig. 5 Response surface graph (a) and contour map (b) of adsorption time and starch adsorbents dose on adsorption capacity

### 2.2.3 吸附工艺参数的优化与验证

采用 3 因素 2 次旋转设计, SAS 统计分析软件分析, 试验

结果见表 4。

表 4 吸附工艺参数优化值和验证结果

Table 4 Verification result and optimal value of adsorption technological parameter

因素	编码值	实际值	吸附容量理论	吸附容量实
			预测最大值 $I/(mg \cdot g^{-1})$	测平均值 $I/(mg \cdot g^{-1})$
吸附剂用量/g	0.3777	0.219		
pH 值	0.5531	6.55	41.59	41.28
吸附时间/min	0.2902	42.90		

注:3 次吸附容量的实测值分别为 41.22、41.30、41.32mg/g。

Notes: Three measured values of adsorption capacity were 41.22, 41.30, 41.32mg/g, respectively.

由表 4 可见,铅离子吸附效果的最佳工艺参数为吸附剂用量 0.219g,pH 值为 6.6,吸附时间为 42.9min,羧甲基马铃薯淀粉渣实际最大吸附容量达 41.28mg/g,铅离子去除率达到 90.4%。

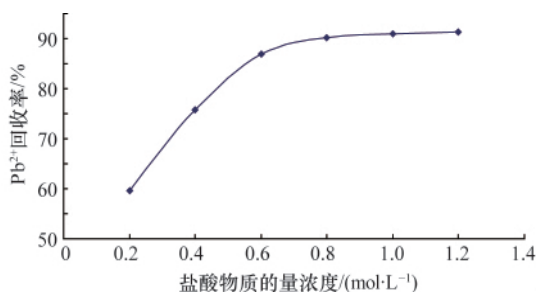


图 6 盐酸物质的量浓度对铅离子回收率的影响

Fig. 6 Effect of HCl concentration on recovery rate of Pb<sup>2+</sup>

### 2.3 解析试验

采用不同浓度的盐酸溶液,对上述最佳吸附工艺条件获得的饱和吸附剂再进行解析试验,在室温下搅拌解析 40min 后,测定溶液中 Pb<sup>2+</sup>的浓度,并计算回收率,结果如图 6 所示。

由图 6 可见,当盐酸物质的量浓度在 0.8mol/L 以内时,Pb<sup>2+</sup>回收率随着盐酸物质的量浓度的增加而快速上升;之后上升趋势变缓。当盐酸浓度达 1mol/L 后,Pb<sup>2+</sup>回收率趋于恒定。这是因为在一定 pH 值范围内,随着 pH 值的减小,H<sup>+</sup>增加,H<sup>+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>与羧甲基(-CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)形成了竞争性离子交换吸附,羧甲基与 Pb<sup>2+</sup>交联配位能力减弱,吸附剂与 Pb<sup>2+</sup>络合物的亲和力变小,络合能力降低,配聚体发生解聚现象,回收率提高<sup>[6]</sup>。因此本文选用 1mol/L 盐酸溶液作为解析液,Pb<sup>2+</sup>回收率达 90.97%。

### 3 结论

(1) 当铅离子初始质量浓度为 100mg/L,初始铅离子溶液体积 100mL,常温条件下羧甲基马铃薯淀粉渣对水溶液中铅离子吸附效果的最佳工艺参数为吸附剂用量 0.219g,pH 值

6.6,吸附时间 42.9min,羧甲基马铃薯淀粉渣吸附容量可达 41.28mg/g,铅离子去除率达到 90.4%。

(2) 3 因素对羧甲基马铃薯淀粉渣吸附容量影响的重要性先后顺序为 pH 值>吸附剂用量>反应时间。

(3) 常温下羧甲基马铃薯淀粉渣对溶液中铅离子吸附动力学模型符合 Freundlich 等温式  $Q=2.5262C^{0.9085}$ ,相关系数  $R^2=0.9522$ ,方程极显著,吸附效果优良。

(4) 选用 1mol/L 盐酸溶液作为解析液,铅离子回收率可达 90.97%,适合工业化污水处理的要求。

### 参考文献 (References)

- [1] 马前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(7): 10-14.  
Ma Qian, Zhang Xiaolong. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(7): 10-14.
- [2] Xu S, Feng S, Peng G, et al. Removal of Pb (II) by crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 60(3): 301-305.
- [3] 王俊丽, 扶雄, 杨连生, 等. 淀粉基吸附剂对污水中重金属离子吸附研究的最新进展[J]. 现代化工, 2006, 26(S1): 103-107.  
Wang Junli, Fu Xiong, Yang Liansheng, et al. *Modern Chemical Industry*, 2006, 26(S1): 103-107.
- [4] Amal A. Preparation, characterization and evaluation of anionic starch derivatives as flocculants and for metal removal[J]. *Starch/Staerke*, 2006, 58(8): 391-400.
- [5] 周睿, 曹龙奎, 包鸿慧. 交联羧甲基玉米淀粉对水溶液中铅离子吸附性能的优化研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(10): 1793-1799.  
Zhou Rui, Cao Longkui, Bao Honghui. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(10): 1793-1799.
- [6] 袁怀波, 曹树青, 张宁, 等. 交联羧甲基木薯淀粉对 Pb<sup>2+</sup>的吸附特性研究[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(4): 42-45.  
Yuan Huaibo, Cao Shuqing, Zhang Ning, et al. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 8(4): 42-45.
- [7] Xu S M, Xu S M, Zhang S F, et al. Study on adsorption behavior between Cr(VI) and crosslinked amphoteric starch[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003,89(1): 263-267.
- [8] 郝红英, 邵自强, 何孟常. 植物秸秆纤维素物理化学改性及其吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(3): 1138-1141.  
Hao Hongying, Shao Ziqiang, He Mengchang. *Journal of Agro - Environment Science*, 2007, 26(3): 1138-1141.
- [9] Kim B S, Lim S T. Removal of heavy metal ions from water by cross linked carboxymethyl corn starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 39(3): 217-223.
- [10] 李方文, 魏先勋, 李彩亭, 等. 络合滴定法测定废水中铅离子的浓度 [J]. 工业水处理, 2002, 22(10): 38-39.  
Li Fangwen, Wei Xianxun, Li Caiting, et al. *Industrial Water Treatment*, 2002, 22(10): 38-39.
- [11] 相波, 李义久. 吸附等温式在重金属吸附性能研究中的应用[J]. 有色金属, 2007, 59(1): 77-80.  
Xiang Bo, Li Yijiu. *Nonferrous Metals*, 2007, 59(1): 77-80.
- [12] Box G E P, Hunter W G. Statistics for experiments: An introduction to design, data analysis and model building [M]. New York: Wiley, 1990: 28-38.

(责任编辑 吴晓丽)