季铵化改性壳聚糖纤维吸附溶液中的阿司匹林

刘昕,吴桂萍*,赵玉凤
(中南民族大学 资源与环境学院,湖北 武汉 430074)

摘 要 在碱性条件下以环氧氯丙烷为交联剂,用(3-氯-2-羟丙基)三甲基氯化铵对壳聚糖纤维(CFs)进行季铵化改性,制备了季铵化壳聚糖纤维(QECFs),用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)对其结构进行了表征,并用其吸附溶液中的阿司匹林(ASP).结果表明:相较于原始CFs,QECFs对ASP具有更宽泛的pH适用范围和极快的吸附速率,5 min内可达到平衡吸附量的50%,30 min趋于吸附平衡;Langmuir最大吸附容量由10.02 mg·g^{-1}增加到284.19 mg·g^{-1},增幅达28倍.机理研究表明:QECFs分子链上的季铵基团(R_4N^+)与ASP羧酸根(—COO^-)之间的静电作用是QECFs吸附性能增强的主导机制,质子化氨基(═NH^+—)亦通过静电作用参与吸附.

关键词 壳聚糖;阿司匹林;吸附;纤维
中图分类号 X703.1 **文献标志码** A **文章编号** 1672-4321(2026)05-0587-08
doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20260718

Adsorption of aspirin in solution by quaternary amino-functionalized chitosan fibers

Liu Xin, Wu Guiping*, Zhao Yufeng
(College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, Hubei China)

Abstract Chitosan fibers (CFs) were quaternized under alkaline conditions using (3-chloro-2-hydroxypropyl)-trimethylammonium chloride with epichlorohydrin as a cross-linking agent to synthesize quaternary amino-functionalized chitosan fibers (QECFs). The structure of QECFs was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and their adsorption performance for aspirin (ASP) in solution was systematically evaluated. The results demonstrated that, compared to pristine CFs, QECFs exhibited a broader pH adaptability and significantly faster adsorption kinetics, achieving 50% of the equilibrium adsorption capacity within 5 minutes and approaching adsorption equilibrium within 30 minutes. The Langmuir maximum adsorption capacity increased significantly from 10.02 mg·g^{-1} to 284.19 mg·g^{-1}, representing a 28-fold enhancement. Mechanistic studies revealed that the dominant mechanism for the improved adsorption performance was the electrostatic interaction between the quaternary ammonium groups (R_4N^+) on the QECFs molecular chains and the carboxylate groups (—COO^-) of ASP. Protonated amino groups (═NH^+—) further contribute synergistically via electrostatic interactions.

Keywords chitosan; aspirin; adsorption; fiber

阿司匹林(ASP)是首个被广泛应用的合成非甾体抗炎药,自1897年霍夫曼通过水杨酸乙酰化改良其药效后,逐渐成为全球使用量最大的基础药物之一[1-2].它兼具抗炎、镇痛、解热及抗血小板聚集等多重功效,广泛用于缓解头痛、治疗关节炎以及心血管疾病[3-5].据统计,全球阿司匹林年产量约35000 t,过去百年累计服用量超1万亿剂量,长期稳居全球最畅销药物前列[6-7].研究表明,阿司匹林对污水处理厂微生物活性具有显著抑制作用,常规好氧/厌氧工艺对其去除率不足50%,导致大量残留药物进入

收稿日期 2025-05-23
* **通信作者** 吴桂萍(1975-),女,教授,博士(后),研究方向:废水处理技术及环境功能材料,E-mail: wuguiping@scuec.edu.cn
基金项目 国家自然科学基金资助项目(22106184)

地表水和地下水[8].阿司匹林及其降解产物可通过食物链富集,诱发水生生物的氧化应激、遗传毒性和繁殖障碍,并促进病原微生物耐药基因的传播.因此,亟需开发针对羧酸类非甾体抗炎药的高效去除技术,阻断阿司匹林在环境中的迁移链条并降低其生态毒性[9].

壳聚糖(CTS)是一种来源丰富的聚氨基糖,是由甲壳类动物的外壳中提取的甲壳素经过脱乙酰化反应得到的衍生物,其原料来源广泛且可持续,降解过程不会造成持久性环境污染[10].壳聚糖分子中含有大量的氨基和羟基,为后续改性提供了位点.作为一种绿色吸附剂,壳聚糖凭借其天然来源、环境友好性和独特的理化性质,在废水处理、重金属吸附、染料去除等领域展现出显著优势.近年来,众多研究者通过改性壳聚糖拓宽其应用领域:戊二醛交联的二氧化硅/壳聚糖复合材料去除溶液中的双氯芬酸钠,最大吸附容量为237.8 mg·g^{-1},吸附平衡时间大于2 h[11];用壳聚糖和2-(甲基丙烯氧基)乙基二甲基-(3-硫丙基丙基)氢氧化铵单体合成有效的CS-MEDSP去除药物,吸附平衡时间为3 h[12].(3-氯-2-羟丙基)三甲基氯化铵是一种在水中带强正电荷的低毒性季铵盐,可用于修饰壳聚糖[13],该改性能赋予壳聚糖纤维高密度、pH不敏感的永久正电荷,使其展现出优异的阴离子污染物吸附能力.

本文选取CTS作为基体材料,通过季铵化改性制备了季铵化壳聚糖纤维(QECFs),用于去除溶液中的ASP.通过考察溶液pH、吸附动力学和等温吸附探究吸附性能影响,并结合FTIR和XPS表征进行机理分析探究吸附机制.

1 实验部分

1.1 主要试剂

壳聚糖(脱乙酰度:86.3%,20 ℃粘度:250 cP):山东海益华生物科技;阿司匹林(纯度>99%)、(3-氯-2-羟丙基)三甲基氯化铵(CHTAC)和甲酸(GR,≥98%):上海阿拉丁生化科技;氢氧化钠(NaOH)和环氧氯丙烷(ECH):国药集团化学试剂;乙腈(GR)和甲醇(GR):德国Sigma.其他药品均为分析纯,实验用水均为超纯水[13].

1.2 季铵功能化壳聚糖纤维的制备

季铵功能化壳聚糖纤维的制备过程如图1所示.

1.2.1 壳聚糖纤维(CFs)制备

将15 g壳聚糖粉末加入到1 L体积浓度为2%的醋酸中,充分搅拌溶解,得到壳聚糖凝胶溶液;将壳聚糖凝胶用针形注射器(内径为140 μm),在0.45 MPa压力下挤压到0.5 mol·L^{-1} NaOH溶液中,形成CFs.然后把CFs浸泡在0.5 mol·L^{-1}的NaOH溶液中3 h进行固定,再用超纯水清洗至中性后在-80 ℃下冷冻干燥备用[14].

1.2.2 交联壳聚糖纤维(ECFs)制备

将1 g CFs浸入100 mL体积浓度为0.05%的ECH溶液中,调节溶液pH至11,在25 ℃下,以120 r·min^{-1}的速度搅拌24 h.然后将交联后纤维用超纯水清洗至中性在-80 ℃下冷冻干燥,得到ECFs.

1.2.3 季铵化壳聚糖纤维(QECFs)制备

将1 g ECFs置于100 mL体积浓度为25%的CHATC溶液中,在85 ℃和pH为11的条件下水浴震荡24 h,之后用超纯水清洗至中性并在-80 ℃下冷

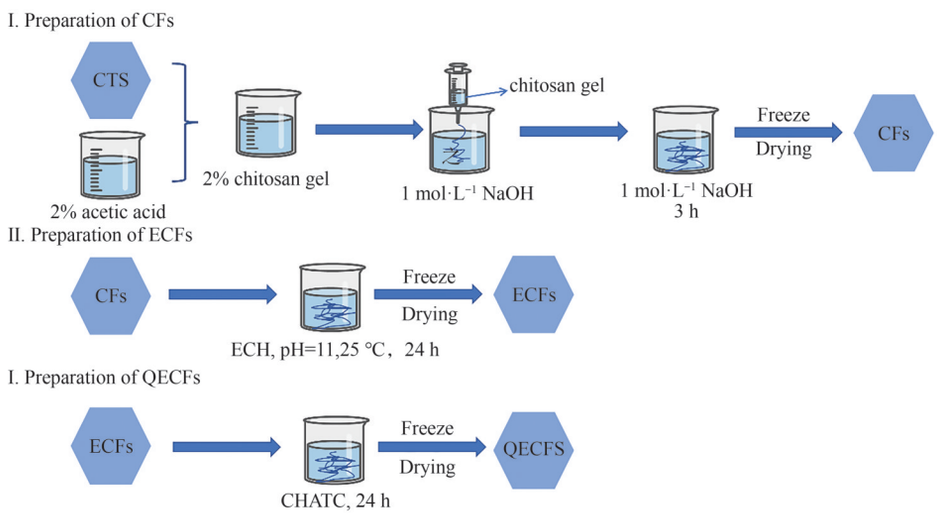


图1 QECFs的制备

Fig. 1 Preparation of QECFs

冻干燥，得到QECFs[15].

1.3　仪器及测试方法

使用原位红外光谱仪（FTIR，INVENIO-R，布鲁克科技有限公司，中国）表征材料表面的官能团，X射线光电子能谱仪（XPS，EscalabXi＋，赛默飞世尔科技有限公司，美国）表征材料的元素组成及化学键，使用Advantage软件对XPS光谱进行拟合，结合能以C 1s光谱中位于284.8 eV处的C—C进行校准.

阿司匹林的浓度利用超高效液相色谱仪（UHPLC，UltiMate 3000，赛默飞世尔科技有限公司，美国）在紫外检测波长为279 nm的条件下进行测定. 色谱柱为Agilent-C18柱（5 μm，4.6 mm×150 mm），流动相为0.1%甲酸和乙腈（体积比50∶50），流速设置为0.8 mL·min^{-1}，调节柱温至30 ℃，进样体积20 μL.

1.4　实验方法

吸附动力学实验：用电子天平称取0.1 g的吸附剂加入装有pH为7.0±0.1，体积为100 mL，浓度为100 mg·L^{-1}的ASP溶液离心管中. 以（25±1）℃，180 r·min^{-1}的条件在台式恒温振荡器震荡，在不同时间间隔用注射器抽取部分样品过0.45 μm滤膜后保存在进样小瓶中，由UHPLC测得滤液中ASP的浓度，吸附量由（1）式求得：

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \tag{1}$$

式中：q为吸附剂对ASP的吸附量，mg·g^{-1}；C_0和C_e分别为ASP初始浓度和平衡浓度，mg·L^{-1}；V为反应溶液体积，L；m为吸附剂的质量，g. 分别利用准一级、准二级吸附动力学模型和颗粒内扩散模型对实验数据进行拟合，其表达式分别为式（2）、（3）、（4）：

$$q_t = q_e\left(1 - e^{-k_1 t}\right), \tag{2}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^{\,2} t}{k_2 q_e t + 1}, \tag{3}$$

$$q_t = \alpha t^{\frac{1}{2}} + \beta, \tag{4}$$

式中：q_t为t时刻的吸附量，mg·g^{-1}；q_e为准一级动力学模型中拟合得到吸附平衡时的吸附量，mg·g^{-1}；t为时间，h；k_1为准一级动力学常数，h^{-1}；k_2为准二级动力学常数，g·mg^{-1}·h^{-1}；α为扩散速率常数，mg·g^{-1}·h$^{-1/2}$；β为扩散边界层相关常数，mg·g^{-1}.

等温吸附实验：用电子天平称取0.04 g吸附剂加入装有pH为7.0±0.1，浓度为60、70、80、90、100、110、120 mg·L^{-1}的ASP溶液，以（25±1）℃，180 r·min^{-1}的条件在台式恒温振荡器中震荡，吸附平衡后按照上述方法测量溶液中剩余ASP浓度. 通过Freundlich和Langmuir等温吸附模型拟合实验数据，其表达式分别为式（5）、（6）.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln C_e, \tag{5}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}, \tag{6}$$

式中：K_F为Freundlich吸附平衡常数，mg$^{1-1/n}$·L$^{1/n}$·g^{-1}；n为与吸附强度相关的常数；q_m为最大吸附量，mg·g^{-1}；K_L为Langmuir平衡常数，L·mg^{-1}，它与QECFs和ASP之间的吸附亲和力成正比[16].

pH值影响实验：为探究不同酸碱条件下吸附剂吸附情况，用电子天平称取0.04 g吸附剂加入装有浓度为100 mg·L^{-1}，体积为40 mL的ASP溶液离心管中，用NaOH溶液调节溶液pH至5、7、9、11进行吸附实验，（25±1）℃，180 r·min^{-1}的条件在台式恒温振荡器中恒温震荡，吸附平衡后按照上述方法测量溶液中剩余ASP浓度.

吸附再生实验：分为吸附和再生两个阶段. 吸附实验步骤为：用电子天平称取0.01 g的QECFs加入装有pH为7.0±0.1，浓度为1000 mg·L^{-1}，体积为10 mL的ASP溶液离心管中，以（25±1）℃，180 r·min^{-1}的条件在台式恒温振荡器中恒温震荡，吸附平衡后，用注射器抽取部分样品过0.45 μm滤膜后保存在进样小瓶中，按照上述方法测量溶液中ASP浓度. 收集溶液中的吸附剂，称为负载阿司匹林的季氨化壳聚糖纤维（ASP-Loaded-QECFs）. 将ASP-loaded-QECFs用0.5 mol·L^{-1}NaOH溶液以25 ℃，180 r·min^{-1}的条件在台式恒温振荡器中恒温震荡再生，再使用0.1 mol·L^{-1}盐酸溶液和去离子水洗涤再生的吸附剂，直到pH达到约7，吸附再生实验做5次循环.

2　结果与讨论

2.1　pH值对吸附ASP的影响

溶液pH值会对ASP在溶液中的存在形态和吸附剂的表面性质产生影响，进而影响吸附剂对ASP的吸附性能. 本文考察了CFs和QECFs在不同pH值条件下对ASP的吸附性能，结果见图2.

由图2可见：在pH为5时，CFs和QECFs对ASP的吸附量最大，分别为18.69 mg·g^{-1}和226.93 mg·g^{-1}. 在中性和强碱性条件下，吸附量有所降低. ASP的酸度系数（pK_a）为3.5，当溶液中pH值大于其pK_a时，溶液中ASP将逐渐带负电. CFs、QECFs的等电荷点分别为6.0和10.4[15]，在中性和强碱性条件下，吸附剂

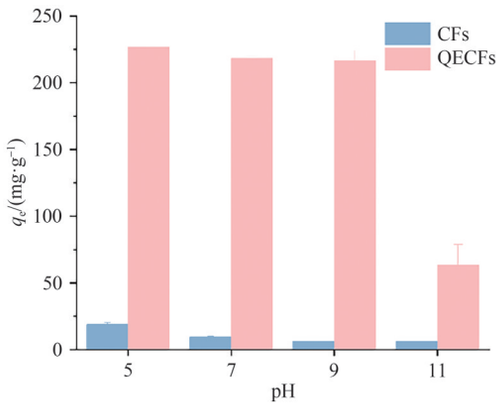


图2 不同pH值下ASP的吸附量

Fig. 2 Adsorption capacity of ASP at different pH values

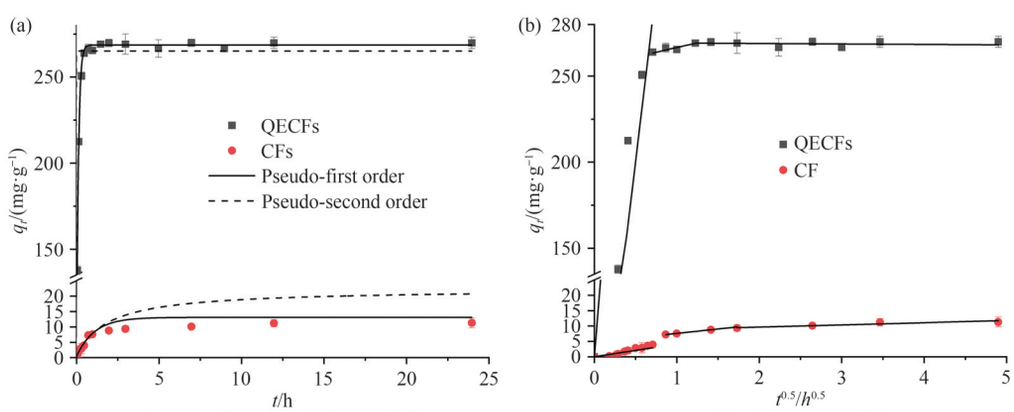
表面带负电荷密度增大,不利于其对ASP的吸附,进而降低了吸附效率.与CFs相比,QECFs的吸附量更大且pH适用范围也更宽泛.

2.2 吸附动力学

CFs、QECFs对ASP的吸附动力学如图3所示.由图3的数据可知:CFs和QECFs吸附ASP的动力学特征相似,在吸附初始阶段吸附量随吸附时间的进行而快速增大,随后缓慢增加,最后趋于吸附平衡.与CFs相比,QECFs的吸附速率更快,在吸附初始的5 min内,QECFs对ASP的吸附量达到平衡吸附量的50%左右,吸附时间为30 min时已基本达到吸附平衡,而CFs吸附ASP在2~10 h时吸附量还在缓慢增大.

用准一级和准二级动力学模型对图3(a)中的实验数据进行拟合,拟合参数见表1.由表1可知:CFs和QECFs对溶液中ASP的吸附过程与准一级动力学、准二级动力学模型都拟合良好,说明该吸附过程比较复杂可能为多阶段吸附.与CFs相比,QECFs的准一级动力学参数k_1(=8.95)>CFs(=0.91),准二级动力学参数k_2(=2.51)>CFs(=0.02),说明QECFs对溶液中ASP吸附速率相较于CFs有较大幅度的提高.

为了进一步阐明改性前后CFs对ASP的吸附过程,采用颗粒内扩散模型对吸附动力学过程进一步研究,拟合结果见图3(b),拟合参数列于表2.由表2可见:CFs、QECFs对ASP的吸附过程主要分为三个阶段,其扩散速率常数大小为$a_1>a_2>a_3$.第一阶段,扩散速率最高,此时ASP含量最高,ASP可以通过自由扩散及静电相互作用快速吸附在材料表面.第二阶段,扩散速率较高,此时扩散阻力变大,导致扩散速率降低.第三阶段,扩散速率最小,由于ASP浓度降低,扩散速率进一步降低.此外,这些曲线没有通过坐标原点,表明外部扩散和内部扩散过程共同控制对ASP的吸附过程.而且QECFs的扩散速率常数(400.78、11.09)显著高于CFs的速率常数(4.15、2.86),表明季铵化改性极大增强了壳聚糖纤维对ASP的吸附速率.



(a) 准一级和准二级动力学模型 (b) 颗粒内扩散模型

图3 改性前后CFs对ASP的吸附动力学曲线

Fig. 3 Adsorption kinetics curves of CFs on ASP before and after modification

表1 改性前后CFs对ASP的吸附动力学模型拟合参数

Tab. 1 Kinetic parameters of CFs to ASP before and after modification

壳聚糖纤维	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	q_e/(mg·g^{-1})	k_1/h^{-1}	R^2	q_e/(mg·g^{-1})	k_2/(g·mg^{-1}·h^{-1})	R^2
CFs	13.11±6.03	0.91±0.47	0.9745	22.34±11.66	0.02±0.02	0.9732
QECFs	268.63±0.43	8.95±0.21	0.9999	265.15±4.79	2.51±1.77	0.9955

2.3 等温吸附实验

利用Freundlich和Langmuir等温吸附模型对ASP在改性前后CFs上的等温吸附过程进行拟合,拟合参数列于表3.

表2　改性前后CFs对ASP的吸附内扩散模型拟合参数

Tab. 2　Intraparticle diffusion parameters of CFs to ASP before and after modification

壳聚糖纤维	阶段Ⅰ		阶段Ⅱ		阶段Ⅲ	
	a_1	R_1^2	a_2	R_2^2	a_3	R_3^2
CFs	4.15±0.57	0.8368	2.86±0.12	0.9951	0.71±0.20	0.8016
QECFs	400.78±27.98	0.9801	11.09±2.03	0.9055	−0.25±0.36	—

表3　改性前后CFs对ASP的等温吸附模型拟合参数

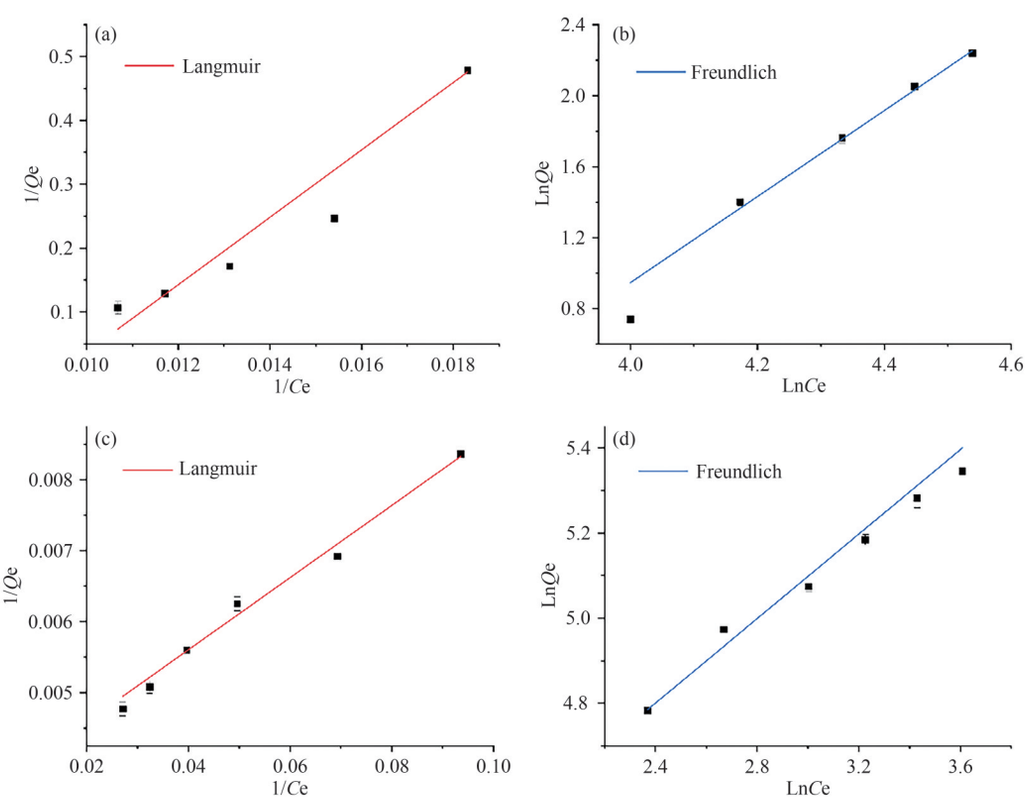
Tab. 3　Isotherm parameters of CFs to ASP before and after modification

壳聚糖纤维	Langmuir			Freundlich		
	q_m/(mg·g^{-1})	K_L/(L·mg^{-1})	R^2	n^{-1}	K_F/(mg·g^{-1})	R^2
CFs	10.02	0.10	0.9981	0.54	1.45	0.9922
QECFs	284.19	0.07	0.9983	0.46	40.06	0.9951

CFs、QECFs吸附水溶液中ASP的等温吸附线如图4所示，模型的R^2值皆大于0.99且彼此差值微小，表明吸附过程可能为混合机制，包括物理作用和化学作用. 根据Langmuir模型拟合结果可知：模型预测QECFs对ASP的最大吸附量为284.19 mg·g^{-1}，相较于CFs（10.02 mg·g^{-1}）有大幅度的提升，是CFs最大吸附量的28倍. CFs和QECFs的Langmuir参数K_L分别为0.1和0.07，都在0~1范围，表明吸附朝着有利的方向进行. 在Freundlich模型中，QECFs吸附溶液中ASP的Freundlich模型参数K_F为40.06，远大于CFs的K_F（1.45），表明QECFs对ASP的吸附能力更强，吸附容量更大，且在处理低浓度废水时更有优势.

2.4　吸附再生实验

吸附剂的再生及重复利用性能是评估其实际利用性能的关键因素之一，为了评估QECFs的循环利用性能，对其吸附ASP进行了五次循环实验，结果见图5. 由图5可知：再生之后的QECFs对ASP的吸附能力有一定程度的降低，第5次循环利用的QECFs对溶液中ASP吸附量仍能达到原始QECFs的75%，表明QECFs重复利用性能良好.



（a）CFs的Langmuir等温曲线；（b）CFs的Freundlich等温曲线；（c）QECFs的Langmuir等温曲线；（d）QECFs的Freundlich等温曲线

图4　改性前后CFs对ASP的等温吸附线

Fig. 4　Adsorption isotherms of CFs on ASP before and after modification

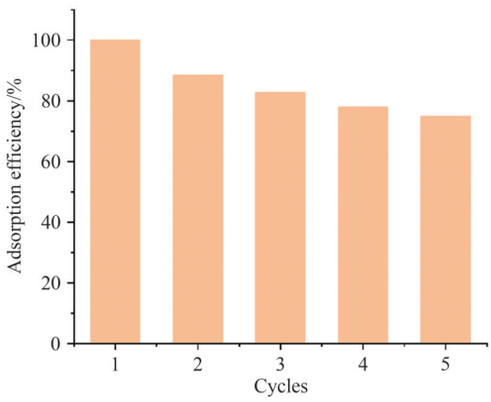


图5 QECFs吸附ASP的循环利用性能

Fig. 5 Recycling performance of QECFs adsorbed ASP

2.5 吸附剂的表征

2.5.1 FTIR分析

QECFs改性前后、吸附前后的红外光谱如图6所示.由图6可见:CFs的FTIR光谱图中在1593[17]、1373[18]、1263[19]和669 cm^{-1}[20]附近吸收峰分别归因于—NH_2的弯曲振动、—N—H、C—OH拉伸振动和O—H弯曲.在QECFs光谱中,与季铵基团峰(R_4N^+)对应的峰出现在1494 cm^{-1}处[21],而—NH_2、—N—H、C—OH和O—H的峰偏移至1587、1377、1251和661 cm^{-1}处,且强度有所降低,可能是改性剂CHATC与壳聚糖上的—NH_2和—OH的相互作用引起.QECFs吸附ASP后,在光谱上出现了新的峰,2837 cm^{-1}处的峰归因于ASP上羧基的O—H伸缩振动,在1458、860、807、771、707 cm^{-1}处的是芳香环骨架振动峰,且R_4N^+从1494 cm^{-1}红移至1487 cm^{-1}处,表明QECFs上的R_4N^+对ASP的吸附起作用.

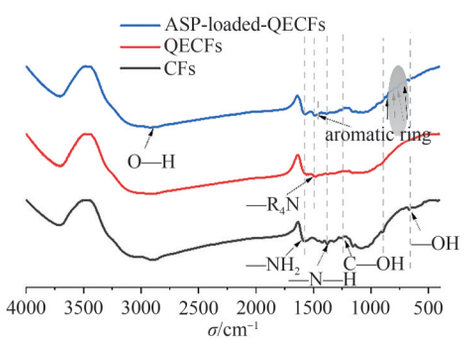


图6 改性、吸附前后QECFs的FTIR光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of QECFs before and after modification and adsorption

2.5.2 XPS分析

通过XPS可以分析材料表面元素含量及化学价态,结果见图7.由图7可见:CFs的O 1s谱在531.26、532.76和533.98 eV处分别是C—O、C—OH、O—C—O特征峰.季铵化改性后,QECFs的C—OH的峰从532.76 eV移至532.36 eV,表明壳聚糖分子链上的C—OH基团为R_4N^+改性提供了活性位点.吸附ASP后,ASP-loaded-QECFs在532.89 eV时出现的C═O特征峰,可归属为ASP上羧酸基团的典型响应.CFs的N 1s谱可分解为三个特征峰,399.11 eV处的═N—[22]结构,399.66 eV处的—NH—/—NH_2基团[23]和401.46 eV处的═NH^+—特征峰.季铵化改性后,QECFs在402.35 eV处出现R_4N^+特征峰,证实CHTAC成功接枝至壳聚糖分子链上.结合—NH—/—NH_2峰位的蓝移(399.66 eV→399.35 eV)及其含量显著降低(63.85%→17.34%),证实该基团是CFs季铵化改性的主要作用位点.吸附ASP后,═NH^+—的峰从401.12 eV偏移到400.2 eV、且═NH^+—的峰含量从9.47%减少到2.18%,表明质子化氨基(═NH^+—)可能通过静电作用参与ASP的吸附,R_4N^+的峰也从402.35 eV轻微移至402.28 eV,表明R_4N^+在ASP吸附过程中亦发挥作用.

3 结论

(1)在碱性条件下以ECH为交联剂,用CHATC对CFs进行季铵化改性,制备了QECFs吸附溶液中的ASP.其吸附速率大幅提升,5 min可达到平衡吸附量的50%,30 min吸附趋于平衡.循环5次后QECFs对ASP的吸附效率仍保持在75%以上.

(2)与CFs比较,QECFs吸附溶液中ASP时,pH适用范围更宽泛,在pH为5~9范围内吸附量无明显变化,但在pH=11条件下吸附量大幅降低至原有吸附量的27.8%;吸附速率快,QECFs的动力学参数远大于CFs;吸附容量大幅提升,Langmuir模型预测QECFs对ASP的最大吸附量为284.19 $mg\cdot g^{-1}$,是CFs最大吸附量(10.02 $mg\cdot g^{-1}$)的28倍.QECFs吸附ASP的Freundlich模型参数K_F为40.06,远大于CFs的K_F(1.45).

(3)QECFs分子链上的R_4N^+与ASP之间的静电作用是QECFs吸附性能增强的主导机制,═NH^+—亦通过静电作用参与吸附.

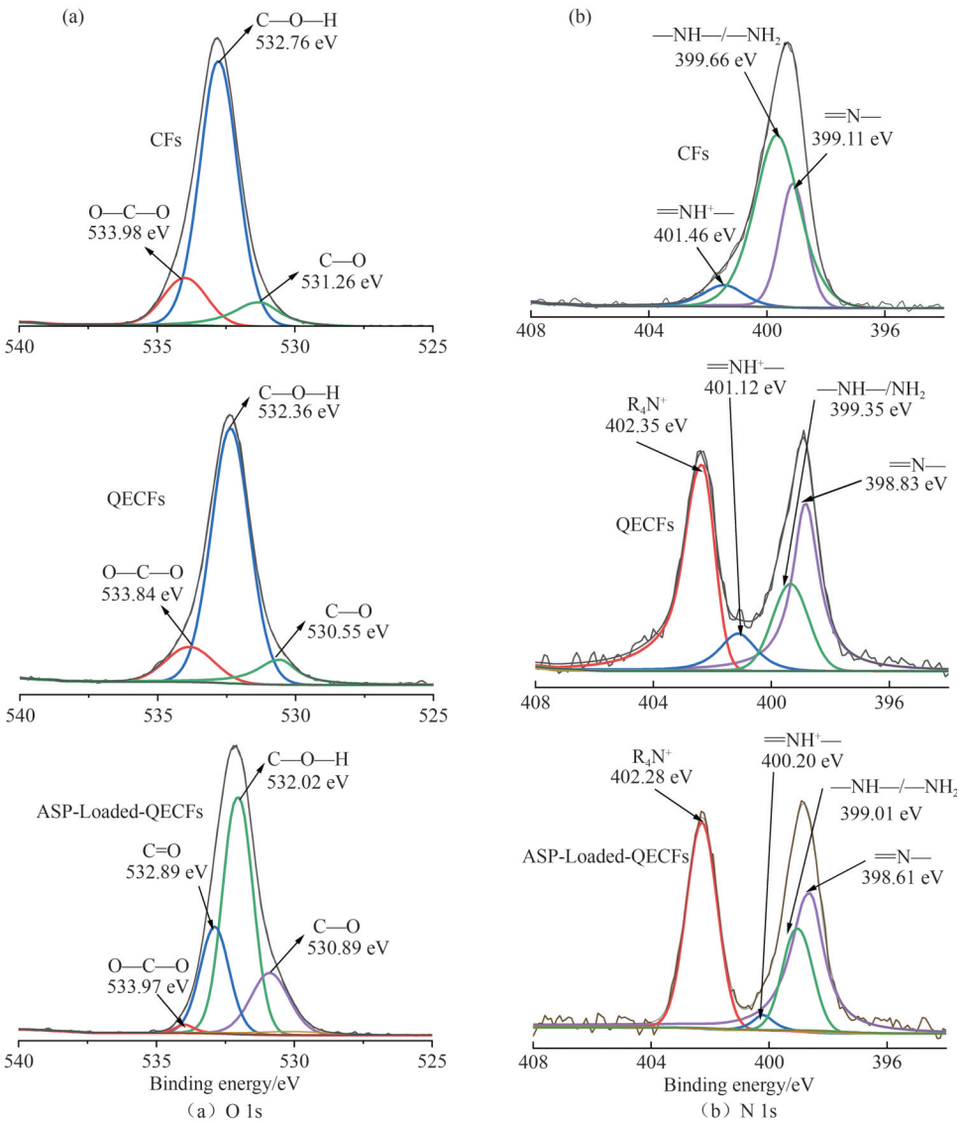


图 7　改性、吸附前后 QECFs 的 XPS 谱图

Fig. 7　XPS spectra of QECFs before and after modification and adsorption

参　考　文　献

[1] Ardelean R, Popa A, Visa A, et al. Synthesis, characterization and applications of poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized with aminophosphinic acid pendant groups as high-performance adsorbents for acetylsalicylic acid[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(10): 8783-8809.

[2] Dong Y, Yu P, Sun Q, et al. Grafting of MIPs from PVDF membranes *via* reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization for selective removal of p-hydroxybenzoic acid[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2018, 34(6): 1051-1057.

[3] Hu Y, Wang Y, Wang Y, et al. Investigation on the steered adsorption of aspirin through a constructed electronic transport tunnel by incorporating Ti into graphene with DFT approach [J]. Applied Surface Science, 2021, 541: 148420.

[4] Hoppen M I, Carvalho K Q, Ferreira R C, et al. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(1): 102862.

[5] Nattagh F, Hosseini S, Esrafili M D. Effects of B and N doping/codoping on the adsorption behavior of C60 fullerene towards aspirin: A DFT investigation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 342: 117459.

[6] Nordin A H, Ngadi N, Nordin M L, et al. Spent tea waste extract as a green modifying agent of chitosan for aspirin adsorption: Fixed-bed column, modeling and toxicity studies [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 126501.

[7] Xiao M, Liu P. Adsorption of acetylsalicylic acid on the

aluminum nitride nanotube in both gas and solvent medium: A DFT study[J]. Journal of Molecular Modeling, 2020, 26(10): 271.

[8] Ni W, Xiao X, Li Y, et al. DETA impregnated attapulgite hybrid ZIF-8 composite as an adsorbent for the adsorption of aspirin and ibuprofen in aqueous solution[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(12): 5637-5644.

[9] Njeumen C A, Ejuh G W, Assatse Y T, et al. Application of carbon nanostructures toward acetylsalicylic acid adsorption: A comparison between fullerene ylide and graphene oxide by DFT calculations[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2023, 1227: 114221.

[10] Elgarahy A M, Eloffy M G, Guibal E, et al. Use of biopolymers in wastewater treatment: A brief review of current trends and prospects[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 64: 292-320.

[11] Machado T S, Crestani L, Marchezi G, et al. Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 277: 118868.

[12] Malesic-Eleftheriadou N, Evgenidou E, Lazaridou M, et al. Simultaneous removal of anti-inflammatory pharmaceutical compounds from an aqueous mixture with adsorption onto chitosan zwitterionic derivative [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 619: 126498.

[13] 薛发生, 蒋实, 鲍健, 等. Bi_2MoO_6/MIL-101(Cr)复合光催化剂的制备及其可见光催化降解双氯芬酸性能[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2025, 44(4): 447-454.

[14] Lin X, Tran D T, Choi J W, et al. Ionic liquid-modified chitosan fibers for Au(I) recovery from waste printed circuit boards bioleachate: Preparation, adsorption mechanism, and application [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306: 122533.

[15] Lin X, Song M H, Li W, et al. Optimized design of quaternary amino-functionalized chitosan fibers for ultra-high diclofenac adsorption from wastewater [J]. Chemosphere, 2024, 357: 141970.

[16] 杨晨, 金舜铂, 李鹏飞, 等. 老化方式对聚苯乙烯与阿米替林吸附性能的影响[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2022, 41(3): 305-311

[17] Yang Y, Zeng L, Lin Z, et al. Adsorption of Pb^{2+}, Cu^{2+} and Cd^{2+} by sulfhydryl modified chitosan beads [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 274: 118622.

[18] Lin X, Wang L, Jiang S, et al. Iron-doped chitosan microsphere for As(III) adsorption in aqueous solution: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36(7): 1102-1114.

[19] Yoo S H, Kang J K, Lee S C, et al. Analysis of adsorption characteristics of diclofenac to sucrose-derived carbon spheres from aqueous solutions [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106573.

[20] Yazdani M R, Virolainen E, Conley K, et al. Chitosa-Zinc(II) complexes as a bio-sorbent for the adsorptive abatement of phosphate: Mechanism of complexation and assessment of adsorption performance [J]. Polymers, 2017, 10(1): 25.

[21] Lin X, He X, Lei L, et al. Development of ionic liquid filled chitosan capsules to remove Cr(VI) from acidic solution: Adsorption properties and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(4): 108081.

[22] Geng Y, Li J, Lu W, et al. Au(III), Pd(II) and Pt(IV) adsorption on amino-functionalized magnetic sorbents: Behaviors and cycling separation routines[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122627.

[23] Won S W, Park J, Mao J, et al. Utilization of PEI-modified *Corynebacterium glutamicum* biomass for the recovery of Pd (II) in hydrochloric solution [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(4): 3888-3893.

(责编&校对 刘钊)