

分散聚合法製備的磁珠在去除水溶液中重金屬離子的應用

¹吳明立 ²戴秀華

¹南台科技大學生物技術系 副教授

²大仁科技大學藥學系 副教授

摘要

本實驗以分散聚合法製備含 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米粒子之聚(苯乙烯-縮水甘油甲基丙烯酸酯)磁珠，磁珠之粒徑約在 $0.5\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ 範圍，經與磁珠所含的環氧基進行接枝反應而使磁珠表面具有 Iminodiacetic acid (IDA) 螯合官能基，並應用於不同 pH 值水溶液中重金屬離子之回收。磁珠之結構特性以掃描式電子顯微鏡(SEM)、震動式樣品磁量儀(VSM)及熱重量分析(TGA)檢測，並以傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR)及酸鹼滴定鑑定 IDA 在磁珠上的接枝反應及接枝量。磁珠在金屬離子溶液 pH 5.0 時之非競爭性吸附量分別為 Cu^{2+} 0.68 mmol/g、 Cd^{2+} 0.56 mmol/g 及 Co^{2+} 0.52 mmol/g，這些離子的吸附模式符合蘭革牟等溫吸附(Langmuir isotherm)；競爭性吸附動學顯示，磁珠對 Cu^{2+} 具有最高親和性。三種重金屬離子在 pH 4~5 左右呈現吸附量的高原值。此螯合性磁珠經五次吸附/吸附循環證實可有效地重複使用。

關鍵字：分散聚合、亞胺乙二酸、磁珠、回收、重金屬離子

Magnetic Beads Prepared by Dispersion Polymerization for The Recovery of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution

¹Ming-Li Wu, Associate Professor; ²Shiow-Hwa Day, Associate Professor

¹Department of Biotechnology, Southern Taiwan University of Technology

²Department of Pharmacy, Tajen University

Abstract

Poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) magnetic microbeads containing $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with diameter of $0.5\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ were prepared by dispersion polymerization. The particle surface was modified with IDA for the recovery of heavy metal ions from aqueous solutions at different pH values. The structure of the magnetic microbeads was characterized by SEM, VSM, and TGA. Grafting of IDA onto the magnetic microbeads was confirmed by FTIR and their content of IDA was determined by acid-base titration. At pH 5.0 of aqueous solutions, noncompetitive adsorption of heavy metal ions on the chelating magnetic microbeads were determined to be 0.68 mmol/g for Cu^{2+} , 0.56 mmol/g for Cd^{2+} , and 0.52 mmol/g Co^{2+} , respectively. The behavior of their adsorption was in agreement with Langmuir isotherm. The competitive adsorption kinetics showed that magnetic microbeads exhibited the highest affinity of Cu^{2+} . The optimal range for the adsorption of heavy metal ions was shown to be pH 4~5. The chelating microbeads can be repeated use more than five adsorption-desorption cycles without considerable loss of adsorption capacity.

Key words: Dispersion polymerization, IDA, magnetic microbeads, recovery, heavy metal ions



壹、前言

由於科技發達，工業污染日益嚴重，工業廢水導致的河川與土地污染，經植物吸收而導致食材污染的案件屢見不鮮，食品藥物安全因而逐步受到重視。近年來健康食品風行，某些菇類因所含多醣體及微量元素有利於健康而引領風騷，但其中多種食用菇類受種植介質污染的影響而含有過量重金屬的疑慮，例如巴西磨菇。因此，不管是工廠的污染源頭之廢水處理，或土地之重金屬污染，乃至藥食植物或菇類之含過量的重金屬，這些不同狀況的重金屬離子之回收是目前刻不容緩的棘手問題，也因此引發科學家研究出不同的處理方法，包括活性碳吸附法¹、離子交換法^{2,3}、沉澱法⁴及螯合型高分子⁵等。其中，螯合型高分子的多樣化與實用性受到相當的重視，所謂螯合型高分子指高分子主鏈或側基上帶有可提供“未共用電子對”的原子或官能基，能與金屬離子以配位共價方式結合。相較於離子交換樹脂，螯合型高分子與金屬離子有較強的鍵結，且多變的高分子結構對不同金屬離子有不同的螯合選擇性，若以官能基來分類螯合型高分子包括 amine、heterocyclic amine、schiff base、carboxyl acid、pyrrolidone、crown ether、phosphonic acid 等都能螯合水溶液中的重金屬離子⁶⁻¹²。

粒徑 20 nm 以下之氧化鐵奈米粒子由於磁矩受熱能之干擾，在常溫下呈現超順磁 (superparamagnetism)，但粒子表面不易修飾多樣的官能基。以微米級高分子粒子負載高含量磁性材料顯然為一個可行之策，因粒子中高含量的超順磁性氧化鐵奈米粒子能有效回應外加磁場之作用，當移除外加磁場後，粒子立即恢復絕佳的分散性，許多研究在製備此類磁珠已取得一些成果，並應用於醫療¹³、細胞分離¹³、酵素固定化¹⁴⁻¹⁷、DNA 與蛋白質純化¹⁶⁻¹⁹、及重金屬離子之回收²⁰⁻²⁴。據此，若能同時賦與粒子高強度之磁性與高效率之高分子螯合殼層，不僅能輕易吸附水中之重金屬離子，且在外加磁場下粒子極易回收與再利用，是極容易的操作方法。

本研究先製備長鏈有機酸保護之超順磁性 γ -Fe₂O₃ 氧化鐵奈米粒子使易於分散於有機溶劑(或非極性單體)中，利用乙醇為溶媒、PVP 為分散劑進行分散聚合反應，使 poly(SM-co-GMA) 包覆氧化鐵奈米粒子而形成磁珠，再以含螯合基之 IDA 修飾磁珠表面，並應用於 Cd²⁺、Co²⁺、Cu²⁺ 等重金屬離子之回收。

貳、材料與實驗方法

一、材料

Octanoic acid 為美國 SIGMA 公司 G.R 級試藥。ammonium hydroxide (29%wt) 為英國 Fisher 公司 G.R 級試藥。硝酸鐵 iron(III)-nitrate-nonahydrate (Fe(NO₃)₃·9H₂O) 為德國 Merck 公司 G.R. 級試藥。1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (tertraline) 為德國 R.D.H. 公司 G.R 級試藥。Polyvinylpyrrolidone 為美國 SIGMA 公司 G.R 級試藥。Styrene 為美國 ACROS 公司 G.R 級試藥。Divinyl benzene(DVB)、Styrene(SM) 為瑞士 Fluka 公司 G.R 級試藥。2,2-azobisisobutironitrile (AIBN) 為日本 TCI 公司 G.R 級試藥。Glycidyl methacrylate(GMA) 為美國 Aldrich 司 G.R 級試藥。酒精(純度 95%) 為台糖公司出品。Iminodiacetic acid (IDA) 為 Avocado 試藥級。

二、磁珠之製備

取 6 g 之 iron(III)-nitrate 及 2.14 g Octanoic acid 分別溶於適量乙醇中，兩者混合後強力攪拌混合均勻後，再加入 4 ml NH_{3(aq)} 使之產生沈澱。在離心力 890 g 下，離心 5 分鐘，再用乙醇清洗，重複清洗多次後，陰乾。即可得到前驅物非磁性 FeOH-C₈ 粒子。取乾燥的前驅物 FeOH-C₈ 粒子，加入 tertraline，在氮氣下加熱至沸騰，並持續反應 9 小時後，將氮氣流量加大，利用氣體攜出氣態的 tertraline，直至氣固分離，殘留於底部之固態(γ -Fe₂O₃) 加入適量的丙酮清洗數次，利用強力磁鐵分離奈米氧化鐵粒子 (γ -Fe₂O₃)，置於培養皿中，陰乾，備用。 γ -Fe₂O₃-octanoic acid 奈米粒子 2 g、DVB 0.4 g、GMA 6 g 與 SM 10 g 互溶，置於反應器內。取 PVP 4 g 與酒精 100 ml，加入反應器內使用馬達攪拌分散。充氮氣 20 分鐘，調高溫度至 60 °C、轉速固定 500 rpm。AIBN 0.32 g 先與酒精 10 ml 預溶後，加入反應器內，



持續反應 20 小時。所得磁珠(m-poly(SM-co-GMA)過濾後，使用酒精反覆清洗沉澱物數次以去除未反應的單體及 PVP，並陰乾。IDA 先以 KOH 鹼化得 IDA-2K。取 m-poly(SM-co-GMA) 3 g 與 IDA-2K 6 g，置於三角燒瓶加入 60 ml 乙醇密封。將三角燒瓶置入加熱震盪器於條件 100 rpm、68 °C 下反應 48 小時，迅速浸入冰水浴終止反應，以磁鐵吸下螯合性磁珠(m-poly(SM-co-GMA)-g-IDA-2K)，先以甲醇清洗數次後，再用超純水清洗，陰乾。

三、重金屬離子之吸附

取 0.2 g 之磁珠分散於 10 ml 超純水中；另取 10 ml 不同濃度之 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 離子，並以 0.01 N 的 NaOH 及 HCl 調整金屬溶液的 pH 值。兩者混合進行吸附反應，由於約 50 min 即達飽和吸附量，故吸附 1 hr 後取樣測試。

四、特性分析

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米粒子及磁珠之粒徑以分別以穿透式電子顯微鏡(TEM)及掃描式電子顯微鏡(SEM)觀測，磁性以震動式樣品磁量儀(VSM)測量，磁珠之 IDA 接枝以傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR)分析，磁珠螯合重金屬離子之吸附量以原子吸收光譜(AA)分析。

參、結果與討論

一、磁珠的性質

如圖 1 所示為 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米粒子之 TEM 圖，其粒徑約 3~7 nm，經 VSM 量測，是具有飽和磁化量 34.3 emu/g 的超順磁奈米粒子。圖 2 為分散聚合所製備的磁珠之 SEM 圖，其平均粒徑 0.5 μm ~ 2 μm ，此微米級的顆粒使環氧基容易暴露於粒子外層而有利於與 IDA-2K 反應。圖 3 之 TGA 分析，磁珠在 385°C 會產生熱裂解，殘餘 22.5% 的物質即為 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米粒子在磁珠中的含量。圖 4 顯示聚(苯乙烯-縮水甘油甲基丙烯酸酯)(簡稱 mPoly(SM-GMA))及 m-Poly(SM-GMA)-g-IDA-2K 磁珠之飽和磁化量分別為 7.3、6.7 emu/g，由於圖 3 顯示高比例的聚合物稀釋了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米粒子的含量，故兩者的飽和磁化量大幅下降，後者降得更低的原因是接上 IDA-2K 的結果，再者，兩曲線皆無磁滯現象顯示磁珠保留了超順磁的特性。

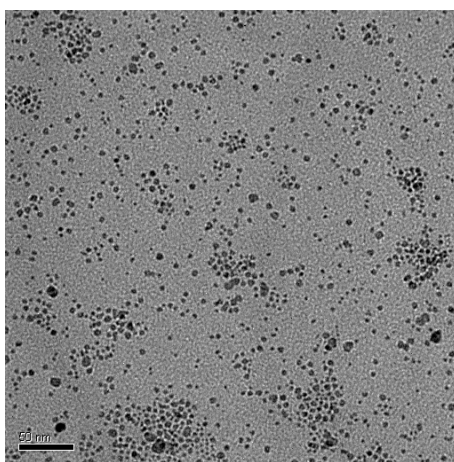


圖 1、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米粒子之 TEM 圖

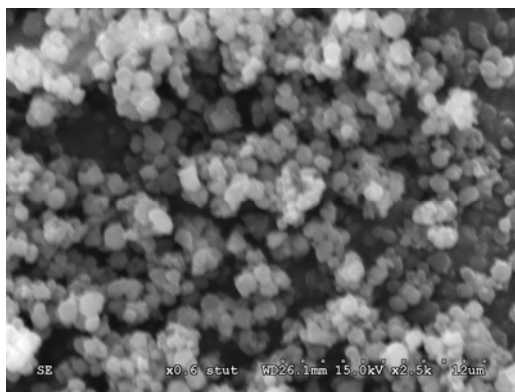


圖 2、m-poly(SM-co-GMA)磁珠之 SEM 圖

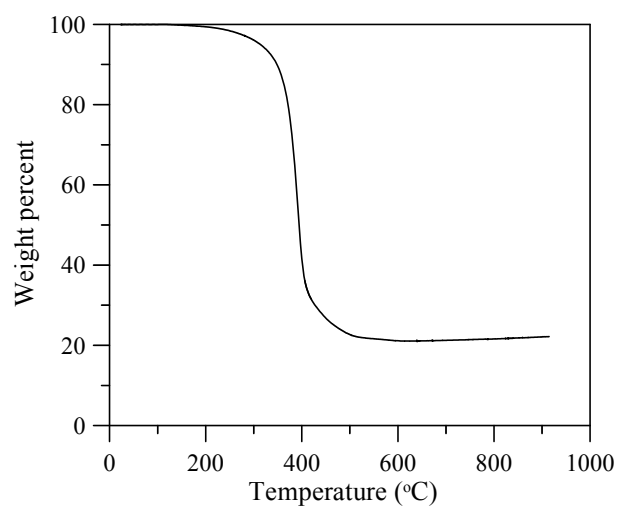


圖 3、m-poly(SM-co-GMA)磁珠之 TGA 曲線

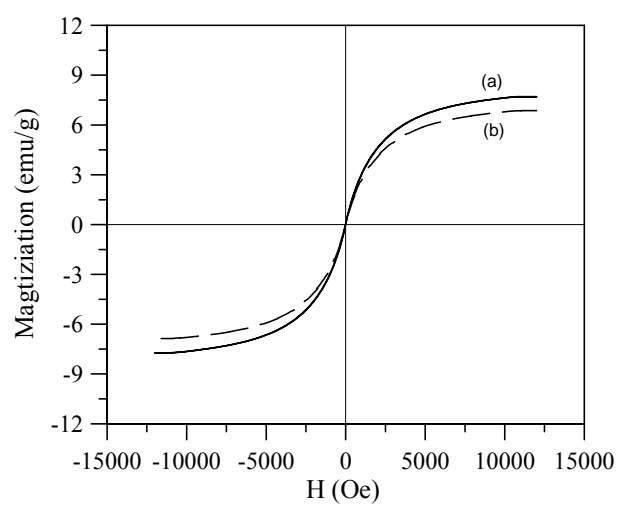


圖 4、(a) m-poly(SM-co-GMA)與(b) m-poly(SM-co-GMA)-g-IDA-2K 之磁化曲線

二、IDA 的接枝反應及含量

圖 5 為 IDA-2K、m-Poly(SM-GMA) 磁珠及 m-Poly(SM-GMA)-g-IDA-2K 磁珠之 FTIR 光譜圖。圖 5(a)顯示 IDA-2K 於 1595 cm^{-1} 及 1400 cm^{-1} 為 COO^- 之非對稱與對稱伸縮震動引起之吸收峰。圖 5(b)顯示 m-Poly(SM-GMA)磁珠表面之環氧基之吸收峰在 1195 cm^{-1} ，GMA 上之 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰則在 1730 cm^{-1} ；此外，於 620 cm^{-1} 處出現之吸收峰則為磁珠內所含之 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之特性峰。圖 5(c)顯示 m-Poly(SM-GMA)磁珠在接枝 IDA-2K 後 GMA 上之 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰(1730 cm^{-1})仍清晰可見，同時亦出現 IDA-2K 上 COO^- 之非對稱與對稱伸縮震動所引起之 1595 cm^{-1} 及 1400 cm^{-1} 吸收峰；此外，由於磁珠內部的環氧基不易反應，故仍然保留環氧基之 1195 cm^{-1} 特性吸收峰，但此環氧基之特性吸收峰已明顯減弱。以上 FTIR 證據顯示，磁珠表層之環氧基確實與 IDA-2K 之胺基反應；又，改質後的磁珠極容易分散於水溶液中，亦間接證明磁珠表面已接上高親水性的 IDA-2K，而 IDA-2K 的含量可經由滴定反應求得，如圖 6，取 0.0872 g 的螯合性磁珠分散於 30 ml 的純水中，並利用超音波振盪分散後，以濃度 0.0435 N 的鹽酸滴定，結果顯示在 $\text{pH } 8.9$ 及 $\text{pH } 5.5$ 出現兩個滴定終點，分別對應 HCl 溶液消耗的體積為 1.3 ml 及 2.8 ml ，取平均值可計算得到每克螯合性磁珠含有 IDA-2K 的量為 0.6984 mmol/g 。

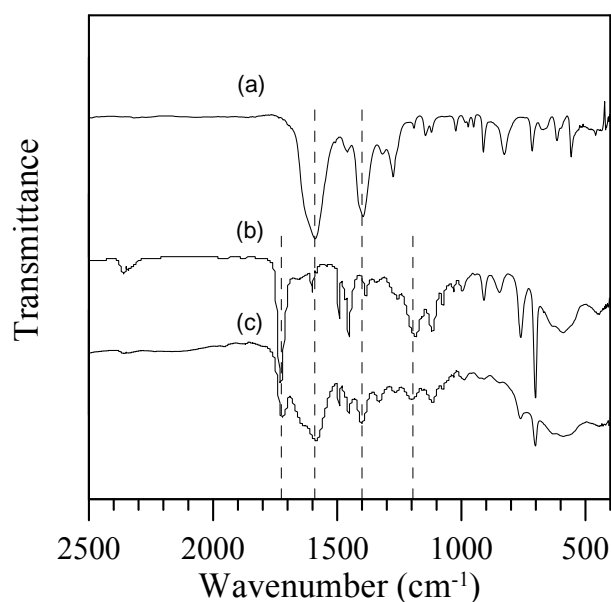


圖 5、(a)IDA-2K、(b)m-poly(SM-co-GMA)與(c)m-poly(SM-co-GMA)-g-IDA-2K 之 FTIR 光譜。



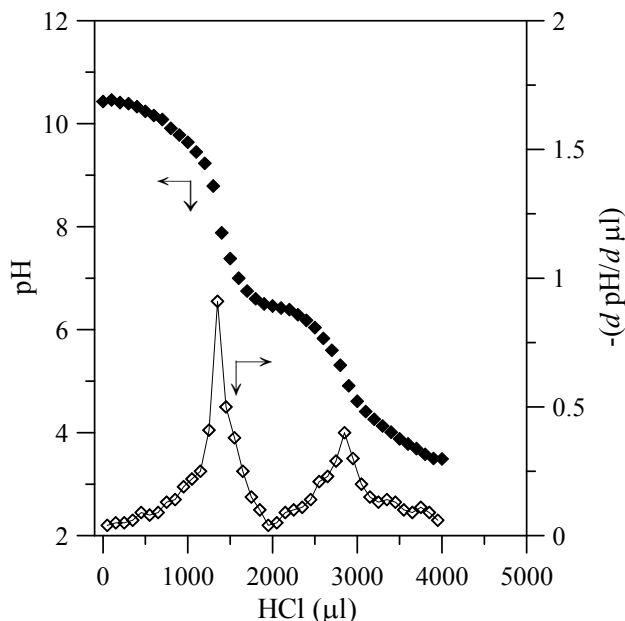


圖 6、0.0435 N HCl 溶液滴定 0.0872 g 螯合性磁珠之滴定曲線

三、溶液中重金屬離子之回收

螯合性磁珠吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 等三種重金屬離子之非競爭性吸附量分別為 0.68、0.56、0.52 mmol/g，顯示此螯合性磁珠對不同離子具選擇性，吸附曲線如圖 7 所示，這些曲線符合 Langmuir isotherm 方程式，並整理於表 1 中，Langmuir isotherm 方程式可表示如下：

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K q_m} + \frac{c_e}{q_m}$$

(1)

其中， C_e (mmol/L)、 q_e (mg/g weight of particles) 分別為平衡時水溶液中重金屬離子濃度及重金屬離子吸附量， q_m 為最大吸附量， K 為 Langmuir 常數。表一顯示最大吸附量大小次序為 $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ ，由於每克螯合性磁珠含有 IDA-2K 的量為 0.6984 mmol/g，且 Wang 等人證實每一個 IDA-2K 僅能吸附一個二價離子^{25,26}，本實驗 Cu^{2+} 之吸附量為 0.68 mmol/g 頗接近螯合性磁珠之飽和吸附量。

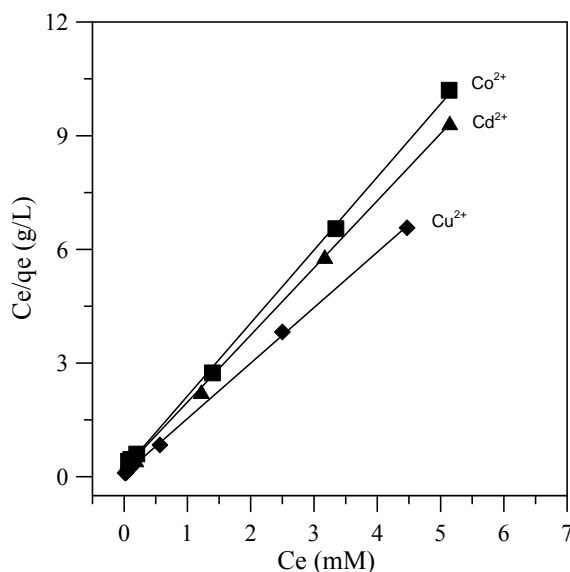


圖 7、25 °C 及 pH 5.0 條件下，螯合性磁珠吸附重金屬離子之 Langmuir 等溫吸附

表 1、25 °C 及 pH 5.0 條件下，螯合性磁珠吸附重金屬離子之吸附容量與 Langmuir 常數

| 重金屬離子 | 吸附容量 q_m (mmol/g) | Langmuir 常數 K (L/mmol) |
|------------------|------------------------|-----------------------------|
| Cu ²⁺ | 0.68 | 21.31 |
| Cd ²⁺ | 0.56 | 9.10 |
| Co ²⁺ | 0.52 | 9.09 |

四、pH 值的影響及競爭吸附

關於 pH 值對於螯合性磁珠吸附重金屬離子的影響，如圖 8 所示，在整個實驗範圍的 pH 值內 Cu²⁺ 離子比其餘兩種離子有較大吸附量，這可能導因於 Cu²⁺ 離子在螯合時的穩定度較高的關係；三種離子在 pH 4~5 時呈現最大的吸附量，更高的 pH 值則會使重金屬離子產生氫氧化物沉澱，尤其 Cu²⁺ 離子在 pH 大於 5.5 時即有沉澱發生。在低 pH 值時，由於磁珠上的 IDA-2K 之 -COO⁻ (carboxyl groups) 及 -C-N < (amino groups) 產生質子化，H⁺ 離子堵住了可提供電子對 (electron pairs) 給金屬離子的官能基而降低了螯合吸附量，因此，pH 值越低，質子化程度越高，螯合吸附量越低。

圖 9 為三種重金屬離子之競爭性吸附動力曲線，Cu²⁺ 離子之吸附量遠超過 Cd²⁺、Co²⁺ 兩種離子，且隨時間增加而增加；而 Cd²⁺、Co²⁺ 兩種離子在達到吸附峰值後，其吸附量隨即下降；此顯示被吸附於磁珠上的 Cd²⁺、Co²⁺ 離子會被 Cu²⁺ 離子取代，亦即 Cu²⁺ 離子之吸附明顯優於其餘兩種離子，由於 Langmuir 常數 K 等於 k_a/k_d 比值 (k_a 為吸附常數、 k_d 脫附常數)，表一顯示 Cu²⁺ 離子具有最大的 K 值可解釋此一現象。

螯合性磁珠在吸附金屬離子上除了易於操作外，經由脫附程序後可再重複使用 (以 1 M 之 HNO₃ 溶液為脫附劑，脫附 1 小時)，這是因為高濃度的 H⁺ 離子可脫附被吸附的重金屬離子。本實驗所製備的螯合性磁珠對 Cu²⁺ 離子之吸附與脫附程序重複使用五次，每次重複使用之 Cu²⁺ 離子吸附量皆達 97 % 以上。

肆、結論

功能性磁珠應用於分離程序具有操作迅速與選擇性之優點，本實驗製備之含 IDA 磁珠對重金屬離子的吸附模式符合 Langmuir isotherm，吸附量 Cu²⁺ > Cd²⁺ > Co²⁺，並由競爭吸附動力學佐證 Cu²⁺ 具最大的親和性；此外，三種重金屬離子之吸附量皆隨著 pH 值增加而增加，並在 pH 4~5 左右呈現吸附量的高原值；此螯合性磁珠經五次吸附與脫附程序，證實仍可有效地重複使用。



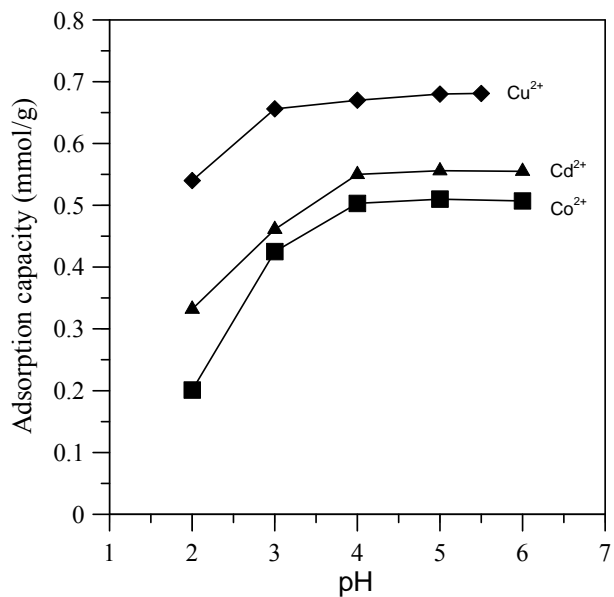


圖 8、25 °C 條件下，pH 值對螯合性磁珠吸附重金屬離子之吸附容量的影響(重金屬離子初濃度為 7.87 mM)

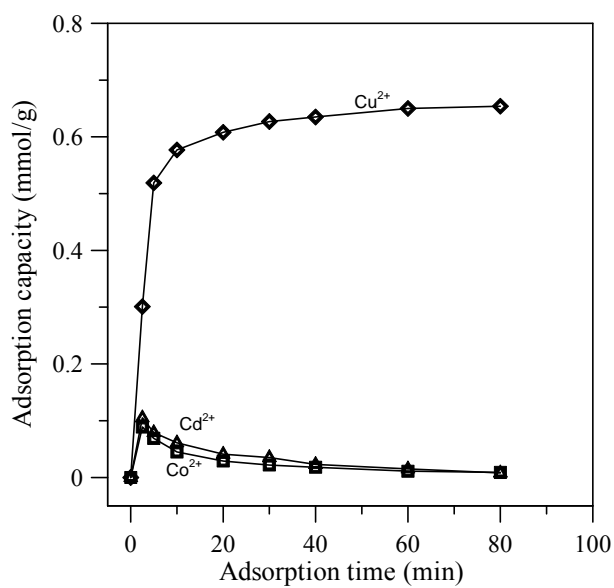


圖 9、25 °C 條件下，螯合性磁珠吸附重金屬離子之競爭吸附動力曲線(所有重金屬離子初濃度皆為 7.87 mM)



【參考文獻】

1. Chen, J. P., & Wang, X. (2000). Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns. *Sep. and pur. Tech.*, *19*, 157-167.
2. Hebeish, A., Waly, A., Abdel-Mohdy, F. A., & Aly, A. S. (1997). Synthesis and characterization of cellulose ion exchangers. I. Polymerization of glycidyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, and acrylic acid with cotton cellulose using thiocarbonate-H₂O₂ redox system. *J. Apply. Polym. Sci.*, *66*, 1029-1037.
3. Lehrfeld, J. (1994). Preparation of modified poly(vinyl chloride) containing N,N-di(β-hydroxyethyl)dithiocarbamate and its reaction with metal ions. *J. Apply. Polym. Sci., Part A*, *22*, 1787-1796.
4. Jolivet, J.-P. (2000). *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*, New York, Wiley.
5. Matejka, Z., & Zitkova, Z. (1997). The sorption of heavy-metal cations from EDTA complexes on acrylamide resins having oligo(ethyleneamine) moieties. *React. And Funct. Polym.*, *35*, 81-88.
6. Yantasee, W., Warner, C., Sangvanich, T., Addleman, R. S., Carter, T. G., Wiacek, R. J., Fryxell, G. E., Timchalk, C., Warner, M. G., et al. (2007). Use of Field Data to Support European Water Framework Directive Quality Standards for Dissolved Metals. *Environ. Sci. Technol.* *41*, 5114-5021.
7. Chanda, M., & Rempel, G. L. (1993). Polyethyleneimine adduct of poly(vinyl benzaldehyde): A highly selective sorbent for iron(III). *React. Polym.* *19*, 213-223.
8. Pekel, N., & Guven, O. (2004). Separation of heavy metal ions by complexation on poly (N-vinyl imidazole) hydrogels. *Colloid Polym. Sci.* *51*, 307-314.
9. Godjevargova, T., Simeonova, A., & Dimov, A. (2001). Adsorption of lead and copper on modified polyacrylonitrile bead. *J. Appl. Polym. Sci.* *79*, 283-290.
10. Hebeish, A. & El-Hilw, Z. H. (1998). Preparation of DEAE cotton-g-poly(methacrylic acid) for use as ion exchanger. *J. Appl. Polym. Sci.* *67*, 739-747.
11. Janus, L., Morcellt, J., Delporte, M., & Morcellet, M. (2000). Preparation of pyrazole compounds for attachment to chelating resins. *Eur. Polym. J.* *36*, 1885-1892.
12. Peng, C., Wang, Y., & Tang, Y. (1998). Synthesis of crosslinked chitosan-crown ethers and evaluation of these products as adsorbents for metal ions. *J. Appl. Polym. Sci.* *70*, 501-508.
13. Hafeli, U., Schutt, W., Teller, J., & Zborowski, M. (1997). *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, New York, Plenum Press.
14. Tsang, S. C., Yu, C. H., Gao, X., & Tam, K. (2006). Silica-Encapsulated Nanomagnetic Particle as a New Recoverable Biocatalyst Carrier. *J. Physic. Chem. B*, *110*, 16914-16922.
15. Zhang, Y., Li, J., Han, D., Zhang, H., Liu, P., & Li, C. (2008). An efficient resolution of racemic secondary alcohols on magnetically separable biocatalyst. *Biochemical and Biophysical Research Communications* *365*, 609-613
16. Yang, H.-H., Zhang, S.-Q., Chen, X.-L., Zhuang, Z.-X., Xu, J.-G., & Wang, X.-R. (2004). Magnetite-Containing Spherical Silica Nanoparticles for Biocatalysis and Bioseparations. *Anal. Chem.* *76*, 1316-1321.
17. Herdt, A. R., Kim, B.-S., & Taton, T. A. (2007). Encapsulated Magnetic Nanoparticles as Supports for Proteins and Recyclable Biocatalysts. *Bioconjugate Chemistry*, *18*, 183-189.
18. Tong, X.-D., Xue, B., & Sun, Y. (2001). A Novel Magnetic Affinity Support for Protein Adsorption and Purification. *Biotechnol. Prog.*, *17*, 134-139
19. Ozturk, N. M., Gunay, E., Akgol, S., & Denizli, A. (2007). Silane-Modified Magnetic Beads: Application to Immunoglobulin G Separation. *Biotechnol. Prog.*, *23*, 1149-1156
20. Ma, Z. Y., Guan, Y. P., Liu, X. Q., & Liu, H. Z. (2005). Synthesis of Magnetic Chelator for High-Capacity



- Immobilized Metal Affinity Adsorption of Protein by Cerium Initiated Graft Polymerization. *Langmuir*, 21, 6987-6994.
21. Lee, Y., Rho, J., & Jung, B. (2003). Preparation of magnetic ion-exchange resins by the suspension polymerization of styrene with magnetite. *J. Applied Polymer Science*, 89, 2058-2065.
 22. Zhang, C., Li, X. & Pang, J. (2001). Synthesis and adsorption properties of magnetic resin microbeads with amine and mercaptan as chelating groups. *J. Applied Polymer Science*, 82, 1587-1592.
 23. Denizli, A., Ozkan, G., & Arica, M. Y. (2000). Preparation and characterization of magnetic polymethylmethacrylate microbeads carrying ethylene diamine for removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II), and Hg(II) from aqueous solutions. *J. Applied Polymer Science*, 78, 81-89.
 24. Say, R., Tuncel, A., & Denizli, A. (2001). Adsorption of Ni²⁺ from aqueous solutions by novel polyethyleneimine-attached poly(*p*-chloromethylstyrene) beads. *J. Appl. Polym. Sci.* 83, 2467-2473.
 25. Wang, C. C., Chen, C. Y. & Chang, C. Y. (2002). Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application. *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 1353-1362
 26. Wang, C. C., & Chen, C. Y. (2002). Detection of lead ion binding on bifunctional chelating/ion-exchange resins by cross-polarization/magic-angle spinning solid-state nuclear magnetic resonance. *J. Appl. Polym. Sci.* 85, 919-928

