蔡 琳,江承风,严心雨,等.硅烷偶联剂改性水铁矿对 Pb(Ⅱ)的吸附增效机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6101-6111.
Cai L, Jiang C F, Yan X Y, et al. Mechanism of enhanced lead(II) adsorption by silane coupling agent-modified ferrihydrite [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6101-6111.

硅烷偶联剂改性水铁矿对 Pb(Ⅱ)的吸附增效机制

蔡 琳[1],江承风[2],严心雨[1],熊双莲[1],涂书新[1*] (1.华中农业大学资源与环境学院,湖北 武汉 430070；2.湖北省地质科学研究院(湖北省富硒产业研究院),湖北 武汉 430034)

摘要：以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)改性水铁矿,制备有机硅烷改性水铁矿(KH-Fh),并系统探究其对 Pb(II)的吸附性能与机制.结果表明,改性后 Si–OH 和–NH_2 官能团成功引入,使材料最大吸附容量从 50.51mg/g 跃升至 102.85mg/g,增幅达 103.6%.吸附动力学与等温线研究显示,Fh 和 KH-Fh 对 Pb(II)的吸附符合伪二级动力学和 Langmuir 模型,以化学吸附为主;热力学参数 ΔH>0,表明升温促进反应.相较于原矿,KH-Fh 在 pH 值 3.0~7.0 范围吸附效率更高且稳定,受离子强度与常见共存离子影响小.XPS 分析证实,Pb(II)通过与 Si–OH、Fe–OH 及–NH_2 配位实现固定.研究结果为铁氧化物功能化改性及铅污染修复提供了新的理论见解和实践指导.

关键词：水铁矿；硅烷偶联剂；Pb(Ⅱ)；吸附机制；重金属污染修复
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)11-6101-11

Mechanism of enhanced lead(II) adsorption by silane coupling agent-modified ferrihydrite.

CAI Lin[1], JIANG Cheng-feng[2], YAN Xin-yu[1], XIONG Shuang-lian[1], TU Shu-xin[1*] (1.College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China；2.Hubei Geoscience Research Institute(Hubei Selenium-rich Industry Research Institute), Wuhan 430034, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：6101~6111

Abstract：3-aminopropyltriethoxysilane (KH550) was used to modify Fh, yielding organosilane-modified ferrihydrite (KH-Fh). The Pb(II) adsorption performance and underlying mechanisms of KH-Fh were systematically explored.Results demonstrate that the modification successfully introduced Si-OH and -NH_2 functional groups onto the Fh surface, enhancing the maximum adsorption capacity from 50.51mg/g of the unmodified Fh to 102.85mg/g of KH-Fh, representing a 103.6% increase. Adsorption kinetics and isotherm studies indicate that the adsorption processes of both Fh and KH-Fh for Pb(II) conform to the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model, suggesting that chemisorption is the dominant mechanism. The positive value of the thermodynamic parameter ΔH indicates that elevated temperatures promote the adsorption reaction. Compared with unmodified Fh, KH-Fh maintains higher and more stable adsorption efficiency across a wide pH range (3.0~7.0) and is less affected by ionic strength and common coexisting ions (Na^+, K^+, Ca^{2+}). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis confirms that Pb(II) is immobilized through coordination with Si-OH, Fe-OH, and -NH_2 functional groups on the surface of KH-Fh, significantly enhancing the adsorption stability. These results offer novel theoretical insights and practical guidance for the functional modification of iron oxides and the remediation of Pb(II)-contaminated environments.

Key words：ferrihydrite；silane coupling agent；Pb(II)；adsorption mechanism；heavy metal pollution remediation

随着全球工业化进程的持续推进,重金属污染问题愈发严峻.铅(Pb)作为广泛应用于工业领域的重金属,因其极强的生物毒性和在环境中的长期累积特性,对生态系统与公众健康构成了严重威胁.在我国生态文明建设与绿色发展战略的指引下,加强铅污染防治已成为实现可持续发展的迫切要求[1-3].铅污染主要源于冶炼行业、废旧电池处理、工业废水排放等途径,进入环境后,铅可通过水体迁移并在生物体内富集,进而导致神经系统损伤、血液疾病及多种慢性疾病[4-5].针对铅污染的严峻挑战,研发高效、可持续的修复技术,对保障水生态环境安全至关重要.

目前,针对水体中 Pb(Ⅱ)的去除技术主要包括沉淀法、电化学法、膜分离技术和吸附法等[6-8],其中吸附法因其高效、可控、无二次污染等优势成为研究热点[9-11].吸附剂的选择直接决定了吸附效率和选择性,而自然界中存在的铁氧化物由于其表面大

收稿日期：2025-04-15
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42277392)
* 责任作者, 教授, mikesxtu@hotmail.com

量的微孔结构和高度发达的孔隙通道,被认为是一类极具应用潜力的吸附材料[12-16].其中,水铁矿(Fh)是一种典型的非晶态纳米铁氧化物,具有高比表面积和活性羟基(Fe–OH),是一种良好的吸附剂[17-19].然而,原始 Fh 对 Pb(Ⅱ)的吸附能力有限,尤其在复杂水体中更为明显.这主要是由于竞争离子和 pH 值波动会引起 Fh 团聚[20],降低其比表面积,从而减少对 Pb(Ⅱ)的去除效果.此外,研究发现 Fh 主要通过 Fe–OH 基团与 Pb(Ⅱ)结合[21],但有限的吸附位点和单一的作用方式限制了其吸附能力.因此,如何通过表面改性提高 Fh 对 Pb(Ⅱ)的吸附选择性和稳定性,是当前研究的重要方向.

近年来,有机硅改性技术被广泛应用于金属氧化物的功能化设计,其中硅烷偶联剂改性可在材料表面引入特定官能团(如氨基—NH_2,巯基—SH),增强其与重金属离子的相互作用[22-25].研究表明,含有氨基官能团的吸附剂对 Pb(II)具有高亲和力[26],KH550 等硅烷改性剂不仅能改善材料的水分散性,还能通过配位作用增强对 Pb(Ⅱ)的吸附选择性[27-28],然而,目前关于有机硅改性水铁矿用于铅污染修复的研究较少,尤其是在 Pb(Ⅱ)的吸附热力学,动力学及微观固定机制方面仍缺乏系统解析.

基于此,本研究采用 KH550 改性水铁矿(KH-Fh),探讨其对 Pb(Ⅱ)的吸附性能及作用机制.通过 XRD、FTIR、XPS 等多种光谱及表征手段,分析改性对材料表面化学性质及 Pb(Ⅱ)吸附位点的影响;结合吸附动力学,热力学及环境因素实验,阐明 Pb(Ⅱ)在 KH-Fh 表面的吸附过程及影响因素.本研究结果可为水铁矿的功能化设计及铅污染治理提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 试验材料

所用 Pb(Ⅱ)储备液由硝酸铅($Pb(NO_3)_2$)配制而成.实验所用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)购自阿拉丁试剂公司,纯度达分析纯.此外,实验涉及的其他化学试剂,包括 NaOH、$Fe(NO_3)_3·9H_2O$、HCl、$NaNO_3$、$Ca(NO_3)_2$、KNO_3、Na_2SO_4、NaCl 及 CH_3CH_2OH 均为分析纯,由国药化学试剂有限公司提供.所有溶液均采用电阻率为 18.25MΩ·cm 的超纯水进行配制.

1.2 材料制备

水铁矿的制备:首先配制 0.1mol/L $Fe(NO_3)_3·9H_2O$ 溶液 500mL,在持续搅拌条件下,以 1mol/L NaOH 溶液缓慢滴加至体系中,直至溶液 pH 值稳定在 7~8.搅拌反应持续进行 2h,以促进前驱体的完全沉淀.随后,所得悬浊液经真空过滤分离,沉淀产物用超纯水多次洗涤,直至上清液的电导率降低至 20μS/cm 以下,以去除未反应离子.最终,所得固体经冷冻干燥后,在 4℃条件下密封保存[29],并将其标记为 Fh.

有机硅改性水铁矿的制备:采用 KH550 作为改性剂.首先,取 90mL 乙醇与 10mL 超纯水混合配制成水解液,并加入 5mL3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550).该溶液在超声条件下预处理 2h,以促进 KH550 的均匀分散与部分水解(图 1(a)).随后,将 5.0g 干燥后的 Fh 粉末加入混合液中,持续搅拌 15min,同时通入 N_2,以防止氧化反应的干扰.随后,体系在室温下进行 6h 的冷凝回流,以确保 KH550 能够充分与 Fh 表面羟基反应,实现有效改性(图 1(b)).反应结束后,所得固体经真空过滤,并用乙醇和超纯水交替洗涤数次,以去除未反应的有机硅分子.最终,产物在真空干燥器中彻底干燥,经研磨均匀后密封保存于 4℃,编号为 KH-Fh.

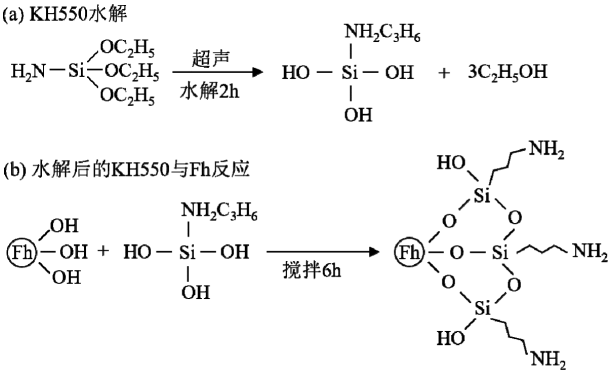


图 1 KH-Fh 制备示意

Fig.1 Schematic diagram of KH-Fh preparation

1.3 吸附热力学

采用不同初始浓度的 Pb(Ⅱ)溶液考察材料对 Pb(Ⅱ)的等温吸附行为.具体操作如下:称取 0.0100g 干燥后的 Fh 或 KH-Fh 样品加入 20mL 不同初始浓度的 Pb(Ⅱ)溶液.为确保实验的准确性,所有样品均密封后放入恒温摇床中,在 25℃条件下恒速

(200r/min)振荡 12h,以使吸附达到平衡.反应结束后,样品经 0.45μm 尼龙膜快速过滤,上清液采用火焰原子吸收光谱仪(AAS)测定 Pb 的平衡浓度.每个实验均设置 3 组平行样.试验过程中,Pb(Ⅱ)溶液浓度分别设置为 5~120mg/L,背景离子强度采用 0.1mol/L 的 $NaNO_3$ 溶液,初始 pH 值为 6.为深入探究 Pb(Ⅱ)在 Fh 和 KH−Fh 表面的吸附特性,同样考察了不同温度条件下(5,25 和 45℃)的吸附行为,并计算相关热力学参数.

为了更深入地解析吸附行为,实验采用 Langmuir[30](式(1))和 Freundlich[31](式(2))等温吸附模型对数据进行拟合,其表达式如下:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{1}$$

$$q_e = \frac{bC_e q_m}{1 + bC_e} \tag{2}$$

式中:q_e 和 C_e 为平衡吸附容量,mg/g;q_m 为吸附剂的最大吸附容量,mg/g;b 为 Langmuir 常数,L/mg;K_f 为 Freundlich 模型常数,mg/g;n 为非均质系数.

吸附自由能变化(ΔG_0),吸附焓变(ΔH_0)及熵变(ΔS_0)等热力学参数依据下式计算:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_c \tag{3}$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H_0}{RT} \tag{4}$$

式中:R 为通用气体常数,8.314J/(mol·K);T 为绝对温度,K;K_c 为吸附平衡常数.通过对不同温度下吸附数据的拟合,计算 ΔH_0 和 ΔS_0 的数值,并分析 Pb(Ⅱ)吸附过程的热力学特性.

1.4　吸附动力学

采用动力学实验分析 Pb(Ⅱ)在 Fh 和 KH−Fh 表面的吸附速率及其控制机制.具体实验步骤如下:称取 1.0000g 干燥后的 Fh 或 KH−Fh 粉末加入 2L 初始浓度为 20mg/L 的 Pb(Ⅱ)溶液中.混合溶液在磁力搅拌器上维持均匀搅拌,并在不同时间点(10~1440min)取样,所有取样液均通过 0.45μm 尼龙膜过滤后采用 AAS 测定 Pb(Ⅱ)浓度.实验过程中,背景离子强度保持 0.1mol/L $NaNO_3$ 溶液,初始 pH 值为 6,以保证吸附环境的一致性.

为进一步解析 Pb(Ⅱ)的吸附过程,实验采用准一级动力学模型(式(5))和伪二级动力学模型(式(6))对数据进行拟合,其表达式如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{5}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{6}$$

式中:q_t 为时间 t 时吸附剂对 Pb(Ⅱ)的吸附量,mg/g;K_1 为准一级动力学速率常数,min^{-1};K_2 为伪二级动力学速率常数,g/(mg·min);q_e 为吸附平衡容量,mg/g.

1.5　溶液初始 pH 值对 Pb(II)吸附的影响

为了探究溶液初始 pH 值对 Pb(Ⅱ)吸附的影响,实验分别在不同 pH 值条件下进行吸附实验,以考察 Fh 和 KH−Fh 对 Pb(Ⅱ)的吸附特性变化.具体实验步骤如下:称取 0.0100g 干燥后的 Fh 或 KH−Fh 样品加入 20mL 浓度为 20mg/L 的 Pb(Ⅱ)溶液.通过稀 HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 值,使其初始 pH 值分别设定为 2、3、4、5、6 和 7,以覆盖 Pb(Ⅱ)在环境水体中的常见 pH 值范围.

实验体系在密封后置于恒温摇床中(25℃,200r/min)振荡 12h,以确保吸附达到平衡.反应结束后,所有样品经 0.45μm 尼龙膜过滤,上清液使用 AAS 测定 Pb(Ⅱ)的残余浓度,从而计算吸附容量.试验过程中,所有体系均采用 0.1mol/L $NaNO_3$ 作为背景电解质,以消除离子强度对吸附过程的干扰.每个实验条件均设置 3 组平行试验,以确保数据的可靠性和重复性.

1.6　离子环境对 Pb(II)吸附的影响

为探讨不同离子环境对 Pb(Ⅱ)吸附的影响,分别考察了背景离子强度及共存离子对 Fh 和 KH−Fh 吸附性能的调控作用.

背景离子强度的影响:通过调节 $NaNO_3$ 溶液浓度,研究不同背景离子强度对 Pb(II)吸附的影响.实验过程中,称取 0.0100g 干燥后的 Fh 或 KH−Fh 样品加入 20mL 浓度为 20mg/L 的 Pb(II)溶液.随后,通过添加不同浓度的 $NaNO_3$ 溶液(0~0.2mol/L)调整溶液的离子强度,以模拟实际环境中的离子效应.

共存离子的影响:进一步考察不同共存离子对 Pb(II)吸附的影响.实验方法与离子强度实验相同,但在 Pb(II)溶液中分别加入特定浓度(0.1mol/L)的 $NaNO_3$、KNO_3、$Ca(NO_3)_2$、NaCl、$Na_2(SO_4)$,以研究单一共存离子对 Pb(II)去除性能的影响.

所有实验体系均在 25℃下密封,并置于恒温摇床(200r/min)中振荡 12h,以确保吸附平衡.反应结束后,溶液经 0.45μm 尼龙膜过滤,并采用 AAS 测定溶液中 Pb 的残余浓度,从而计算吸附容量.实验过程中,

初始 pH 值为 6.此外,每个实验条件均设置 3 组平行试验,以确保实验数据的可靠性和可重复性.

1.7 物相表征

为深入分析 Fh 和 KH−Fh 的结构特性及表面理化性质,采用多种表征技术对材料进行系统表征.利用 XRD 测试材料的晶相组成与结晶度,分析改性前后水铁矿的结构变化.采用 FTIR 光谱技术,探究样品表面官能团的变化,特别关注 KH550 改性后材料表面的特征基团,如 Si–OH 和–NH_2 的引入情况.通过测定 Zeta 电位,评估材料在不同 pH 值条件下的表面带电特性,以理解其在水溶液中的稳定性及吸附机理.采用氮气吸附—脱附实验,基于 BET 方程计算材料的比表面积.使用 SEM 观察 Fh 和 KH−Fh 的微观形貌,考察颗粒的形态,表面粗糙度及改性后颗粒的团聚状态.借助 XPS 分析材料表面的元素组成及化学状态,重点考察 Fe、O、Si 和 N 等关键元素的价态变化,以深入解析有机硅改性对材料表面化学特性的调控作用.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

XRD 测试结果(图 2(a))显示,Fh 和 KH−Fh 均在 35°和 62°附近出现宽弥散峰[32],符合标准水铁矿(PDF#29−0712)的低结晶度特征,表明改性处理未显著改变水铁矿的晶相结构.此外,KH−Fh 的衍射峰形态与 Fh 基本一致,未出现新的衍射信号,表明 KH550 的引入未诱导显著的晶体结构变化.从 FTIR 光谱(图 2(b))可见,KH−Fh 在 2926cm^{-1} 和 1213cm^{-1} 处出现明显的新吸收峰,分别归属于–CH_3 的对称伸缩振动和 Si–O–C 键的特征信号[33],这表明 KH550 成功修饰于水铁矿表面.同时,在 938cm^{-1} 处观察到 Si–OH 基团的振动峰增强,而 3400cm^{-1} 处–OH[34]的峰强度亦有所增加,这一现象进一步印证了 KH550 水解后形成的 Si–OH 与水铁矿表面羟基发生了相互作用,从而促进了材料表面的官能团修饰.

SEM 成像结果(图 3)揭示了 Fh 和 KH−Fh 的微观结构特征.Fh(图 3(a))呈现出不规则的纳米颗粒形态,颗粒表面较为粗糙,且存在显著的团聚现象,这与其低结晶度特性相一致.经过 KH550 改性后,KH−Fh(图 3(b))的颗粒形貌发生明显变化,其表面趋于平滑,这可能是 KH550 氨基基团对 Fh 表面进行包覆而形成的较光滑的表面结构[35],同时颗粒间的团聚程度有所降低,表明有机硅修饰对颗粒分散性产生了一定的改善作用.

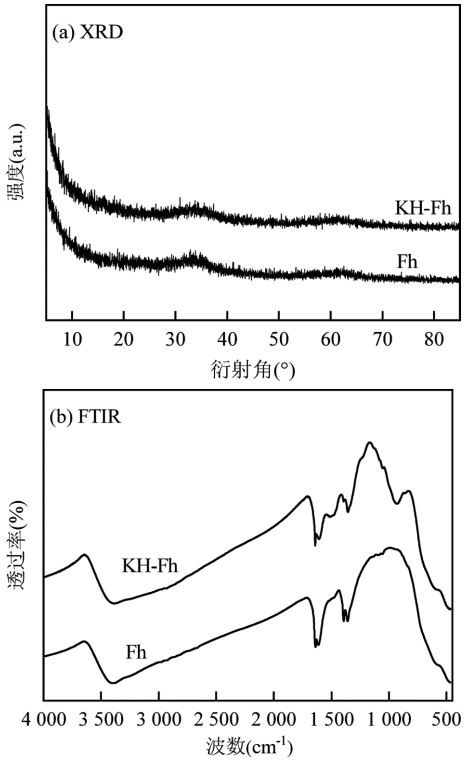


图 2 Fh 和 KH−Fh 的 XRD 图谱(a)及 FTIR(b)

Fig.2 XRD pattern (a) and FTIR (b) of Fh and KH−Fh

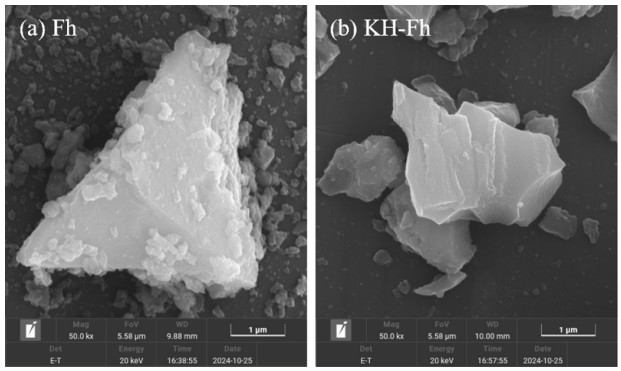


图 3 Fh(a)和 KH−Fh(b)的 SEM 图谱(×50000)

Fig.3 SEM patterns of Fh (a) and KH−Fh (b)(×50000)

KH550 改性后,Fh 的比表面积由 275.43m^2/g 降低至 249.76m^2/g(表 1),表明有机硅修饰在一定程度上覆盖了材料表面活性位点.而 Zeta 电位测试结果显示(表 1),KH−Fh 的 pHpzc 从 5.60 提高至 6.20,说明改性后材料表面正电荷增加,增强了其在水溶液中的分散稳定性和静电吸附能力[36].

表 1　Fh 和 KH−Fh 的孔径分析和表面电位

Table 1　Pore distribution analysis and surface potential of Fh and KH−Fh

样品	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	孔径(nm)	pHpzc
Fh	275.43	0.09	2.47	5.60
KH−Fh	249.76	0.08	2.48	6.20

2.2　等温吸附和热力学特征

测定了不同温度(5,25 和 45℃)下的吸附等温线(图 4).模型拟合结果表明(表 2),KH−Fh 与 Fh 的吸附行为更符合 Langmuir 模型(R^2≥0.99),表明其吸附主要发生在均一表面,遵循单层吸附模式[37-38].由 Langmuir 模型预测的不同温度下,KH−Fh 的最大吸附容量(72.99,102.04,116.28mg/g)均大于 Fh(38.61,50.25,55.56mg/g),分别提高了 89%,103%和 109%(图 4).这一结果表明,KH550 的修饰增强了 Pb(Ⅱ)与材料表面的相互作用,从而提升吸附容量[39].KH−Fh 在 25℃下表现出优异的性能,其最大吸附容量达到 102.04mg/g,超过了多种已报道的吸附材料.例如,Eren 等[40]合成的氧化锰改性膨润土对 Pb^{2+}的最大吸附容量为 58.88mg/g,Vo 等[41]制备的 Fe_3O_4/氧化石墨烯/壳聚糖纳米复合材料对 Pb^{2+}的最大吸附容量为 63.45mg/g,Wang 等[42]制备的磷酸活化活性炭对 Pb^{2+}的吸附容量为 97.01~99.10mg/g.综上所述,KH−Fh 在常温条件下对 Pb^{2+}的吸附性能优于上述材料,显示出其在水处理领域的应用潜力.

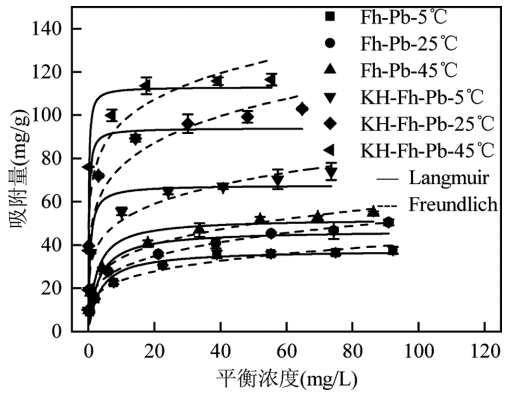


图 4　Fh 和 KH−Fh 不同温度下吸附 Pb(Ⅱ)的等温线拟合

Fig.4　Isothermal fitting of Pb(II) adsorption on Fh and KH−Fh at different temperatures

进一步的热力学分析(表 3)表明,Fh 和 KH−Fh 的 ΔG 均为负值(Fh:–7.33~–5.36KJ/mol;KH−Fh:–15.36~–8.80KJ/mol),表明两者对 Pb(II)的吸附均为自发过程.ΔH 均为正值(Fh:8.10KJ/mol;KH−Fh:36.66KJ/mol),表明 Pb(II)的吸附为吸热反应,吸附过程在较高温度下更有利.值得注意的是,KH−Fh 的 ΔS(163.16J/(mol·K)明显高于 Fh(47.89J/(mol·K),反映出吸附过程中材料—溶液界面的无序度增加,可能与 Pb(II)在表面官能团位点上的重新排列及多重配位结合方式的变化相关.

表 2　Fh 和 KH−Fh 吸附 Pb(Ⅱ)的 Langmuir 和 Freundlich 拟合参数

Table 2　Langmuir and Freundlich fitting parameters for Pb(II) adsorption on Fh and KH−Fh

样品		Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	T(K)	q_m(mg/g)	b(L/g)	R^2	K_f	1/n	R^2
Fh	278	38.61	0.26	1.00	12.31	0.27	0.98
	298	50.25	0.21	0.99	15.58	0.27	0.99
	318	55.56	0.29	1.00	18.02	0.27	0.99
KH−Fh	278	72.99	0.62	1.00	28.28	0.25	0.93
	298	102.04	1.11	1.00	41.62	0.26	0.87
	318	116.28	2.87	1.00	60.30	0.20	0.90

表 3　Fh 和 KH−Fh 吸附 Pb(Ⅱ)的热力学拟合参数

Table 3　Thermodynamic fitting parameters for Pb(Ⅱ) adsorption on Fh and KH−Fh

样品	T(K)	ΔG(KJ/mol)	ΔS(J/(mol·K)	ΔH(KJ/mol)
Fh	278	–5.36	47.89	8.10
	298	–5.82		
	318	–7.33		
KH−Fh	278	–8.80	163.16	36.66
	298	–11.73		
	318	–15.36		

2.3　吸附动力学

采用准一级与伪二级动力学模型对吸附动力学数据进行了拟合分析(图 5).结果显示,伪二级动力学模型(R^2≥0.99)相较于准一级动力学模型(R^2≥0.94)能更准确地描述两种材料的吸附行为(表 4),表明 Pb(Ⅱ)的吸附过程主要受化学吸附机制支配,而非简单的物理扩散作用.KH−Fh 的伪二级模型拟合平衡吸附容量(40.32mg/g)显著高于 Fh(28.09mg/g),进一步表明 KH550 改性显著增强了材料对 Pb(Ⅱ)的结合能力.

分析还表明,两种材料的吸附过程均经历了初期快速吸附阶段(0~6h)与后续缓慢平衡阶段(6~24h).在前 6h 内,Fh 和 KH−Fh 的 Pb 去除率分别为 52.50%

和 98.74%.随着时间的延长,两种材料的吸附速率逐渐减缓,并在 24h 后趋于稳定.快速吸附阶段主要受材料表面活性位点的控制,而后期吸附速率下降,则可能受到 Pb(Ⅱ)在孔隙内部扩散的限制.此外,KH−Fh 的平衡时间(~3h)短于 Fh(~5h),表明改性后材料对 Pb(Ⅱ)的吸附速率更快,这可能与其表面额外引入的 Si–OH 和–NH_2 基团有关,这些官能团通过配位作用提供了更强的金属离子结合能力,从而提高了吸附效率[39].

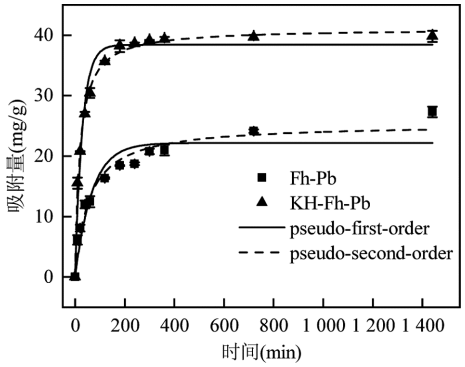


图 5 Fh 和 KH−Fh 吸附 Pb(Ⅱ)的准一级和伪二级动力学拟合

Fig.5 Pseudo−first−order and pseudo−second−order kinetic fitting of Pb(II) adsorption by Fh and KH−Fh

表 4 Fh 和 KH−Fh 吸附 Pb(Ⅱ)的准一级和伪二级动力学拟合参数

Table 4 Pseudo−first−order and pseudo−second−order kinetic fitting parameters for adsorption of Pb(II) by Fh and KH−Fh

样品	准一级动力学			伪二级动力学		
	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
Fh	17.12	0.30	0.97	28.09	0.03	0.99
KH−Fh	18.99	1.28	0.94	40.32	0.10	1.00

2.4 环境因素对 Fh 和 KH−Fh 吸附 Pb(Ⅱ)的影响

2.4.1 pH 值的影响 随着溶液 pH 值的升高,Fh 和 KH−Fh 对 Pb(Ⅱ)吸附容量均呈现先增加后减小的趋势(图 6).在 pH 2~3 范围内,Fh 和 KH−Fh 的 Pb 吸附容量均较低(分别为 0.88~5.93mg/g 和 1.41~10.47mg/g),表明吸附受 H^+竞争性抑制,此时在 KH−Fh 中–NH_2 质子化程度较高,材料表面与 Pb(Ⅱ)之间存在静电斥力[43].随着 pH 值升高至 4~6,Fh 和 KH−Fh 的 Pb 吸附容量迅速增加(分别最高达 28.85mg/g 和 42.97mg/g),其中 KH−Fh 吸附能力表现更稳定且更高,这表明 KH−Fh 中–NH_2 被去质子化而获得更多的吸附位点,其化学配位作用更强,受 H^+干扰较小[44].在 pH 值为 7 时,两种材料的吸附量均明显下降(Fh 降至 12.88mg/g,KH−Fh 降至 15.91mg/g),这主要是由于 Pb(Ⅱ)在碱性环境下易形成 $Pb(OH)_2$ 沉淀,减少了溶液中可供吸附的 Pb(Ⅱ)离子[45].

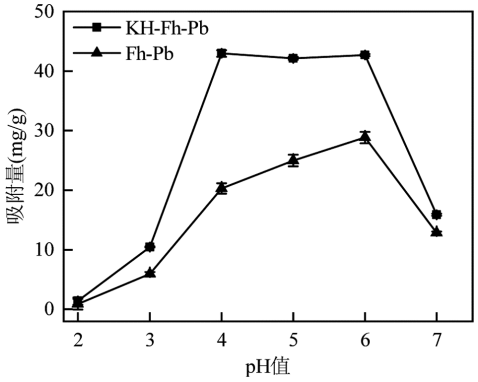


图 6 pH 值对 Fh 和 KH−Fh 吸附 Pb(Ⅱ)的影响

Fig.6 Influence of pH on the adsorption of Pb(Ⅱ) by Fh and KH−Fh

2.4.2 离子强度及种类的影响 如图 7(a)所示,随着离子强度的提高,两种材料对 Pb(II)的吸附显著提高.与 0mol/L $NaNO_3$ 相比,在 0.2mol/L 条件下,Fh 和 KH−Fh 对 Pb(Ⅱ)的吸附量分别提升了 3501.40%和 50.92%.其中 Fh 的提升最多,这反映了静电作用对 Fh 吸附过程的影响较大,而 KH−Fh 的吸附机制更多依赖于配位结合,而非静电作用[46].

本实验条件下,添加不同共存阳离子和阴离子,除阴离子 SO_4^{2-}外,均显著提高两种材料 Fh 和 KH−Fh 对 Pb(Ⅱ)的吸附量(图 7(b)).如,在 Na^+,K^+和 Ca^{2+}存在时,Fh 的吸附量分别提高了 9.19、7.09 和 7.31 倍,KH−Fh 分别提高了 45.59%、45.15%和 16.99%(图 7(b)).相比之下,阳离子对 Fh 的促进作用远大于 KH−Fh,这主要是由于共存阳离子能有效压缩双电层,减少 Fh 表面对 Pb(Ⅱ)的静电排斥,从而显著提升吸附量[46].

而在 KH−Fh 体系中,Pb(Ⅱ)的吸附主要依赖化学键合作用,因此外界阳离子(Na^+,K^+,Ca^{2+})对其静电环境影响较小,吸附量提升不明显,表明其对 Pb(Ⅱ)存在吸附选择性[47].

另外,Cl^-和 NO_3^-促进 Fh 和 KH−Fh 对 Pb(Ⅱ)吸附作用(图 7(c)),可能是通过降低静电排斥实现的.本实验 SO_4^{2-}的抑制作用可能主要是因其竞争络合位点并形成 $PbSO_4$ 沉淀,显著抑制了 Pb(Ⅱ)吸附.

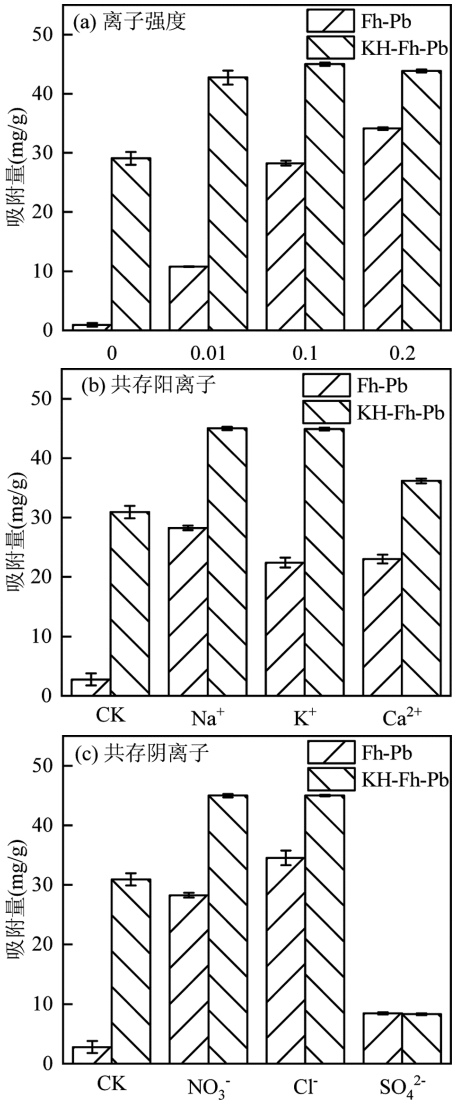


图 7　离子强度、共存阳离子和阴离子对 Fh 和 KH−Fh 吸附 Pb(Ⅱ)的影响

Fig.7　Influence of ionic strength, coexisting cationsand anion on the adsorption of Pb(Ⅱ) by Fh and KH−Fh

2.5　Fh 和 KH−Fh 对 Pb(Ⅱ)的吸附机理分析

2.5.1　吸附 Pb(Ⅱ)对材料结构和表面官能团的影响　为探讨 Pb(Ⅱ)吸附对材料结构及表面官能团的影响,采用 XRD 和 FTIR 进行了表征(图 8).XRD 结果显示,Fh 和 KH−Fh 吸附 Pb(Ⅱ)前后均保持无定形结构,未出现 $Pb(OH)_2$ 或 $PbCO_3$ 沉淀的衍射峰[48-49],表明 Pb(Ⅱ)非沉淀沉积方式被固定(图 8(a)).FTIR 光谱分析进一步揭示了吸附过程中官能团的变化,如图 8(b)所示.吸附 Pb(Ⅱ)后,Fh 和 KH−Fh 在 3400cm^{-1} 处的–OH 伸缩振动峰强度降低,表明 Fe–OH 和 Si–OH 基团参与了 Pb(Ⅱ)络合作用.此外,KH−Fh 在 938cm^{-1} 处的 Si–O 特征峰明显减弱,表明 Si–OH 在 Pb(Ⅱ)吸附过程中发挥了重要作用.同时,1210cm^{-1} 处 Si–O–C 峰的变化,表明 Pb(Ⅱ)可能与 Si–O–Fe 键形成稳定络合物.此外,KH−Fh 的 –NH_2 特征峰(3080~3715cm^{-1})发生偏移,表明氨基可能通过配位作用增强了 Pb(Ⅱ)的固定能力[45].

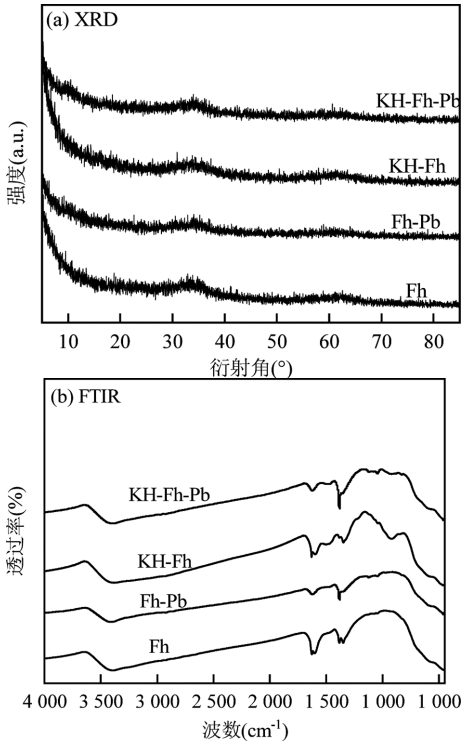


图 8　Fh 和 KH−Fh 吸附 Pb(Ⅱ)前后的 XRD 图和傅里叶红外光谱图

Fig.8　XRD patternsand Fourier transform infrared spectra of Fh and KH−Fh before and after adsorption of Pb(Ⅱ)

2.5.2　吸附 Pb(Ⅱ)后对材料表面形貌及元素分布的影响　为探讨 Pb(Ⅱ)吸附对材料表面形貌及元素分布的影响,采用 SEM−EDS 进行表征(图 9).吸附前,Fh 呈现不规则纳米颗粒聚集状态,表面粗糙且团聚明显(图 3(a)),而 KH−Fh 的颗粒分布密集,表面较为光滑(图 3(b)).吸附 Pb(Ⅱ)后,两者表面均附着颗粒,整体形貌变得更为粗糙,表明 Pb(Ⅱ)可能主要通过表面络合固定在材料上(图 9).EDS 分析显示,Fh 主要由 Fe 和 O 组成(图 9(a)),而 KH−Fh 中 Si 分布均匀,表明 KH550 成功修饰水铁矿表面.吸附 Pb(Ⅱ)后,两者均检测到 Pb 信号,验证了 Pb(Ⅱ)的成功固定.值得注意的是,KH−Fh 在吸附 Pb(Ⅱ)后 Si 元素的分布密度降低(图 9(b)右),结合 FTIR 光谱中 Si–O–C 和 Si–O 吸收峰强度的减弱(图 8(b)),表明 Si–OH 基团可能通

过配位作用参与了 Pb(Ⅱ)的吸附.此外,Pb 的分布在 KH−Fh 上较 Fh 更均匀,说明 KH550 改性后,材料的 Pb(Ⅱ)吸附位点更丰富,吸附能力更强.然而,在 Pb(Ⅱ)吸附过程中,功能化层中的 Si 和 S 含量均出现下降,这可能意味着部分有机硅分子在吸附过程中因与 Pb(Ⅱ)络合或界面反应发生脱落,从而降低了表面可用活性位点的数量.基于这一观察,材料的再生能力需要进一步的试验观察.

2.5.3 吸附 Pb(Ⅱ)后对材料的表面化学态的影响 为探究 Pb(Ⅱ)吸附对材料表面化学态的影响,采用 XPS 分析吸附前后 Fh 和 KH−Fh 的元素价态变化(图 10).Fe2p 谱图分析表明,Fe(III)和 Fe(II)的含量比值随 Pb(II)的吸附发生变化(图 10(a)).吸附 Pb(II)后,Fh 的 Fe(III)含量从 70.20%增加至 74.41%,Fe(II)含量从 29.80%下降至 25.59%,同样,KH−Fh 的 Fe(III)含量由 73.74% 增加至 74.47%,Fe(II)由 26.26%降低至 25.53%(表 5),推测 KH−Fh 表面的≡Si–OH 和–NH_2 基团与 Pb^{2+}形成络合物,可能改变了 Fe(II)的局部电子环境,使其更容易被氧化为 Fe(III),这表明 Pb(II)的吸附伴随部分 Fe(II)的氧化.

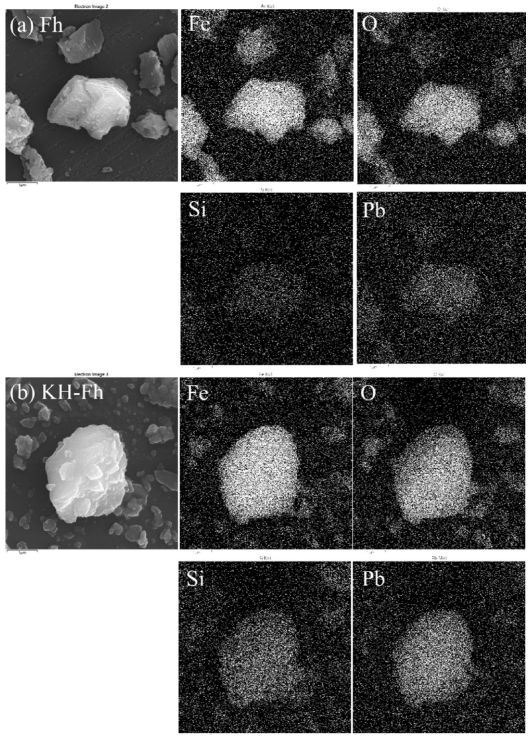
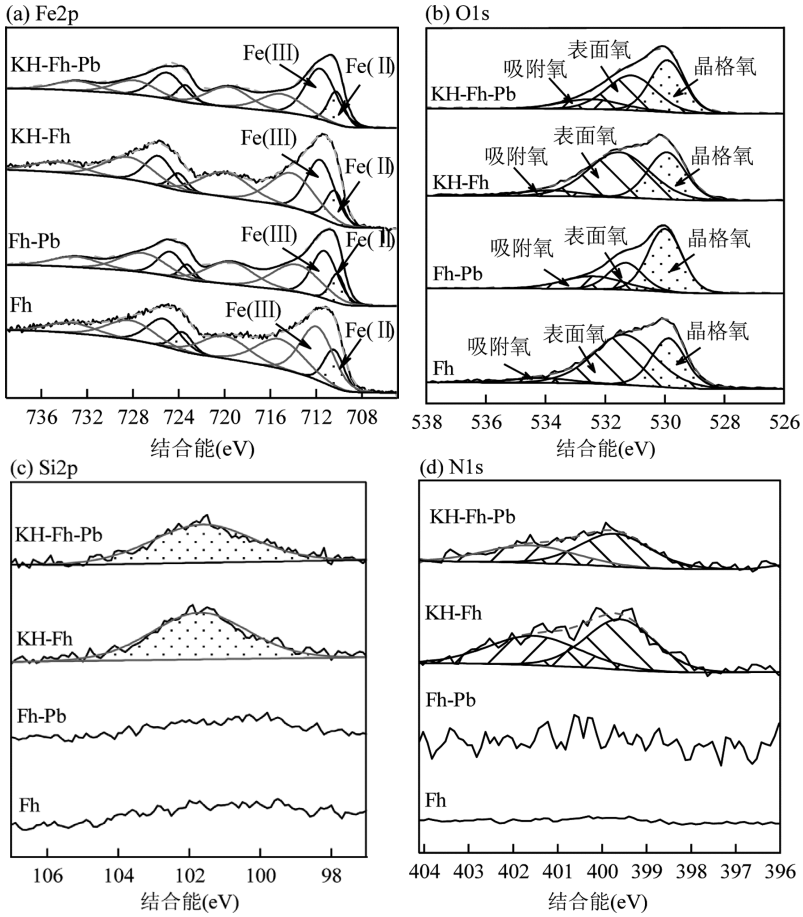


图 9 Fh(a)和 KH−Fh(b)吸附 Pb(Ⅱ)前后的 SEM−EDS 图谱(×50000 倍)

Fig.9 SEM−EDS spectra of Fh(a) and KH−Fh(b) before and after adsorption of Pb(II)



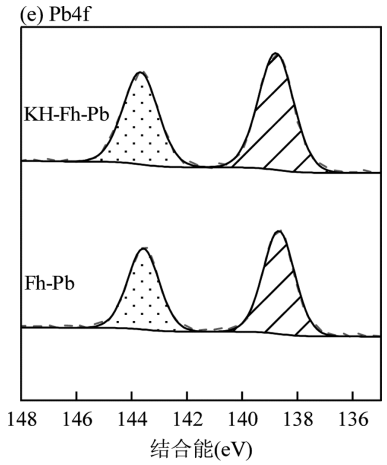


图 10　Fh 和 KH−Fh 吸附 Pb(Ⅱ)后的 Fe2p、O1s、Si2p、N1s、Pb4fXPS 图谱

Fig.10　XPS spectra of Fe2p, O1s, Si2p, N1s, and Pb4f for Fh and KH−Fh after Pb(II) adsorption

表 5　Fh 和 KH−Fh 吸附 Pb(Ⅱ)的 Fe2p、O1sXPS 谱参数拟合

Table 5　XPS spectral fitting parameters of Fe2p and O1s for Fh and KH−Fh after Pb(II) adsorption %

样品	Fe2p		O1s		
	Fe(Ⅲ)	Fe(Ⅱ)	晶格氧	表面氧	吸附氧
Fh	70.20	29.80	31.72	58.13	5.48
Fh−Pb	74.41	25.59	55.78	23.99	20.24
KH−Fh	73.74	26.26	36.29	56.74	6.97
KH−Fh−Pb	74.47	25.53	43.55	41.67	14.78

O1s 光谱数据(表 5)中发现,Fh 的晶格氧(Fe–O)含量由 31.72%增至 55.78%,表面羟基氧(Fe–OH)比例由 58.13%降至 23.99%,同样 KH−Fh 的晶格氧(Fe–O)含量由 36.29%增至 43.55%,表面羟基氧(Fe–OH/Si–OH)比例由 56.74%降至 41.67%(表 5)[52],表明 Pb(Ⅱ)通过与 Fe–OH 发生配位反应(≡Fe–OH+Pb^{2+}→≡Fe–O–Pb^{+}+H^{+})[52-53],KH−Fh 中的硅羟基(≡Si–OH)在部分脱氢生成硅氧负离子(≡Si–O^{-}),进而与 Pb^{2+}形成表面络合物(≡Si–OH+Pb^{2+}→≡Si–O–Pb^{+}+H^{+}),导致羟基氧消耗及晶格氧信号增强.Pb4f 谱图显示,吸附 Pb(Ⅱ)后,两种材料均出现 $Pb4f_{7/2}$ 和 $Pb4f_{5/2}$ 特征峰,结合结合能分析可推测 Pb 主要以 Pb^{2+}的形式吸附在材料表面[54],未形成 $Pb(OH)_2$ 或 $PbCO_3$ 沉淀(图 10(c)).KH−Fh 的 Si2p 信号在吸附 Pb(Ⅱ)后有所减弱,这与 FTIR(图 8(b))及 SEM−EDS(图 9)的结果一致,说明 Si–OH 基团在 Pb(Ⅱ)固定过程中发挥了重要作用(图 10(d)).此外,N1s 谱图显示在结合能 399.5eV 和 401.5eV 处的两个峰分别对应–NH_2 和–NH_3^{+},吸附 Pb(Ⅱ)后两峰的信号出现位置偏移和强度减弱的现象(图 10(e)),氨基(–NH_2)具有孤电子对,在与 Pb^{2+}相互作用时,可以直接作为配位基团形成配位键,反应可表示为:–NH_2+Pb^{2+}→–NH_2–Pb^{2+}[55](图 11).

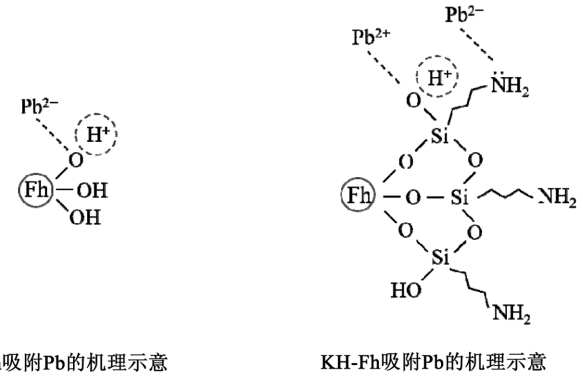


图 11　机理示意

Fig.11　Mechanism schematic diagram

3　结论

3.1　KH−Fh 较 Fh 具有更高的 Pb(Ⅱ)吸附容量,在 25℃条件下,其最大吸附量是 Fh 的 2.04 倍,表明改性显著增强了 Pb(Ⅱ)的去除能力.吸附等温线符合 Freundlich 模型(R^2≥0.97),表明吸附行为主要发生在非均质表面,且以化学吸附为主导.动力学分析表明吸附符合伪二级动力学模型(R^2≥0.99),进一步表明 Pb(Ⅱ)的固定主要受化学相互作用控制,而非单纯的物理吸附或扩散作用.

3.2　KH−Fh 在较宽 pH 值范围内均保持较高的 Pb(Ⅱ)去除能力,且受共存离子干扰较小,尤其对 Na^{+}和 K^{+}单价阳离子影响不敏感,而 SO_4^{2-}可通过络合竞

争及 $PbSO_4$ 沉淀作用显著降低 Pb(Ⅱ)吸附量.

3.3 机理分析表明,Pb(Ⅱ)主要通过 Si–OH,Fe–OH 和–NH_2 等官能团的络合作用被 KH−Fh 固定,XPS 分析进一步验证了 Pb(Ⅱ)的化学吸附特征,说明改性增强了材料表面的配位结合能力,提高了 Pb(Ⅱ)去除的稳定性.

参考文献:

[1] 肖龙恒,唐续龙,卢光华,等.重毒性铅污染土壤清洁高效修复研究进展 [J]. 工程科学学报, 2022,44(2):289−304.
Xiao L H, Tang X L, Lu G H, et al. Research progress in cleaning and efficient remediation of heavy, toxic, lead−contaminated soil [J]. Chinese Journal of Engineering, 2022,44(2):289−304.

[2] Jarup L. Hazards of heavy metal contamination [J]. British Medical Bulletin, 2003,68:167−82.

[3] Walter K. What is lead poisoning? [J]. JAMA,2023,329(12):1040.

[4] Needleman H. Lead poisoning [J]. Annual Review Medicine, 2004, 55:209−22.

[5] Boskabady M, Marefati N, Farkhondeh T, et al. The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms, a review [J]. Environment International, 2018,120:404−420.

[6] 林美琪.工业废水中重金属去除法研究综述 [J]. 环境保护前沿, 2024,14(4):791−800.
Lin M Q. Review on the removal of heavy metal from industrial wastewater [J]. Advances in Environmental Protection, 2024,14(4):791−800.

[7] Mojiri A, Razmi E, Karimidermani B, et al. Adsorption methods for arsenic removal in water bodies:A critical evaluation of effectiveness and limitations [J]. Frontiers in Water, 2024,6:1301648.

[8] Wang J Y, Zhang T P, Li M, et al. Arsenic removal from water/ wastewater using layered double hydroxide derived adsorbents,a critical review [J]. RSC advances, 2018,8(40):22694−22709.

[9] Chowdhury I R, Chowdhury S, Mazumder M A J, et al. Removal of lead ions (Pb^{2+}) from water and wastewater:A review on the low−cost adsorbents [J]. Applied Water Science, 2022,12:185.

[10] 刘日辉,姜彬慧,陈江伟,等.吸附法处理含 Pb(Ⅱ)废水的研究进展 [J]. 环境保护前沿, 2014,4(2):32−39.
Liu R H, Jiang B H, Chen J W, et al. Research advances of Pb(Ⅱ) contaminated wastewater treatment by adsorption method [J]. Advances in Environmental Protection, 2014,4(2):32−39.

[11] Oladoye P. Natural, low−cost adsorbents for toxic Pb(II) ion sequestration from (waste)water:A state−of−the−art review [J]. Chemosphere, 2022,287:132130.

[12] 邓天天,马 培,李晗晟.蒙脱石,铁氧化物及其复合体对水中 As(Ⅲ)的吸附效果 [J]. 生态与农村环境学报, 2017,33(3):252−259.
Deng T T, Ma P, Li H S. As(Ⅲ) adsorption effects of montmorillonite, iron oxides and their complex [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2017,33(3):252−259.

[13] 粘雅鑫,吴慧英,江凯兵,等.铁氧化物的改性及其吸附重金属的研究进展 [J]. 应用化工, 2021,50(12):3477−3481.
Nian Y X, Wu H Y, Jiang K B, et al. Research progress on modification of iron oxides and its adsorption of heavy metals [J]. Applied Chemical Industry, 2021,50(12):3477−3481.

[14] Bhateria R, Singh R. A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019,31:100845.

[15] 李钰婷,张亚雷,代朝猛,等.纳米零价铁颗粒去除水中重金属的研究进展 [J]. 环境化学, 2012,31(9):6.
Li Y T, Zhang Y L, Dai C M, et al. The advance on removal of heavy metals in water by nanoscale zero−valent iron [J]. Environmental Chemistry, 2012,31(9):6.

[16] 张是洲,唐学芳,吴 勇,等.典型铁氧化物对 Cu(Ⅱ)的吸附性能研究 [J]. 金属矿山, 2023,5:306−313.
Zhang S Z, Tang X F, Wu Y, et al. Study on adsorption properties of typical iron oxides on Cu(Ⅱ) [J]. Metal Mine, 2023,5:306−313.

[17] 马玉玲,马 杰,陈雅丽,等.水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态 [J]. 环境科学, 2018,39(1):179−186.
Ma Y L, Ma J, Chen Y L, et al. Arsenic adsorption and its species on ferrihydrite and ferrihydrite colloid [J]. Environmental Science, 2018,39(1):179−186.

[18] 王 威,冯 坤,王晓萌,等.施氏矿物和水铁矿对砷(Ⅲ)吸附性能的比较研究 [J]. 南京农业大学学报, 2020,43(6):1116−1123.
Wang W, Feng K, Wang X M, et al. Comparison of arsenite adsorption by schwertmannite and ferrihydrite [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2020,43(6):1116−1123.

[19] Yang R, Tao J, Huang Q Y, et al. Co−adsorption of Cd(II) and Sb(III) by ferrihydrite: A combined XPS and ITC study [J]. Journal of Soils Sediments, 2019,19:1319−1327.

[20] 王智巧,马 杰,陈雅丽,等.不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性 [J]. 环境科学, 2020,41(5):2292−2300.
Wang Z Q, Ma J, Chen Y L, et al. Stability of ferrihydrite and goethite nanoparticles under different environmental conditions [J]. Environmental Science, 2020,41(5):2292−2300.

[21] He B H, Zhang W T, Diao Y N, et al. Mechanistic study of the adsorption capabilities of heavy metals on the surface of ferrihydrite: batch sorption, modeling, and density functional theory [J]. RSC advances, 2025,15:1072.

[22] Ba Z Y, Luo H Y, Cui J, et al. Mechanically robust and environmentally stable Al_2O_3/KH550densified bamboo structural materials [J]. Industrial Crops and Products, 2024,211:118201.

[23] 李述贤,龚建军,陈 刚,等.氧化活性炭负载巯基修复汞污染土壤 [J]. 环境保护科学, 2020,46(5):133−137.
Li S X, Gong J J, Chen G, et al. Remediation of mercury contaminated soil with sulfhydryl groups loaded on oxidized activated carbon [J]. Environmental Protection Science, 2020,46(5):133−137.

[24] 黄 琦,白振光,韩玉彩,等.巯基改性棉对于铅离子的吸附特性研究 [J]. 山东化工, 2021,50(17):272−274.
Huang Q, Bai Z G, Han Y C, et al. The characteristic of adsorption lead iron with thiol−functionalized modified cotton [J]. Shandong Chemical Industry, 2021,50(17):272−274.

[25] 刘秀芸,王 刚,雷雨昕,等.巯基改性玉米秸秆对水中 Cu(Ⅱ)的吸附特性 [J]. 中国环境科学, 2022,42(3):1220−1229.
Liu X Y, Wang G, Lei Y X, et al. Adsorption performance and mechanism of mercaptoacetyl corn straw for Cu(Ⅱ) in aqueous solution [J]. China Environmental Science, 2022,42(3):1220−1229.

[26] Vesela P, Slovak V, Zelenka T, et al. The influence of pyrolytic temperature on sorption ability of carbon xerogel based on 3−aminophenol−formaldehyde polymer for Cu(II) ions and phenol [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2016,121:29−40.

[27] 高正楠,江小波,郭锴.KH550 的水解工艺及其对 SiO_2 表面改性的研究 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012,39(2):7−12.
Gao Z N, Jiang X B, Guo K. Study of the hydrolysis of 3−aminopropyltriethoxysilane(KH550) and the surface modification of

silica [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2012,39(2):7−12.

[28] Mallakpour S, Motirasoul F. Preparation of PVA/α−MnO_2−KH550 nanocomposite films and study of their morphology, thermal, mechanical and Pb(II) adsorption properties [J]. Progress in Organic Coatings, 2017,103:135−142.

[29] Schwertmann U, Cornell R M. Iron Oxides in the Laboratory [M]. New York: WILEY−VCH Verlag GmbH, 2000:103−110.

[30] Wang J L, Guo X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method [J]. Chemosphere, 2020,258:127279.

[31] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2010,156(1):2−10.

[32] 王小明,杨凯光,孙世发,等.水铁矿的结构,组成及环境地球化学行为 [J]. 地学前缘, 2011,18(2):339−347.
Wang X M, Yang K G, Sun S F, et al. The structure and composition of ferrihydrite and its environmental geochemical behaviors [J]. Earth Science Frontiers, 2011,18(2):339−347.

[33] 刘　晨,陈元涛,张　炜,等.KH−550 改性埃洛石对水中铀酰离子吸附性能的研究 [J]. 环境科学学报, 2017,37(1):243−248.
Liu C, Chen Y T, Zhang W, et al. The adsorption of uranyl ion in aqueous solution by halloysite modified KH−550 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017,37(1):243−248.

[34] Jia Y F, Xu L Y, Wang X, et al. Infrared spectroscopic and X−ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite [J]. GeochimicaCosmochimica Acta, 2007,71:1643−1654.

[35] 康小虎,白志山,王炳捷,等.APTES 改性羧甲基壳聚糖微球对铅离子吸附性能及机理研究 [J]. 功能材料, 2019,50(8):8161−8169.
Kang X H, Bai Z S, Wang B J, et al. Adsorption properties and mechanism of APTES modified carboxymethyl chitosan microspheres for lead ion [J]. Journal of Functional Materials, 2019,50(8):8161−8169.

[36] 王凡非,冯启明,王维清,等.硅烷偶联剂 KH550 对超细石英粉的改性 [J]. 材料导报, 2014,28(18):70−73.
Wang F F, Feng Q M, Wang W Q, et al. Surface modification of ultrafine silica powder with silane coupling agent KH550 [J]. Materials Reports, 2014,28(18):70−73.

[37] 陈泽文,周子晗,吴美仪,等.埃洛石纳米管/聚间苯二胺复合材料去除 Cr(Ⅵ)的性能 [J]. 复合材料学报, 2020,37(3):493−503.
Chen Z W, Zhou Z H, Wu M Y, et al. Adsorption properties of halloysite nanotubes/poly(m−phenylenediamine) composites for Cr(Ⅵ) [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020,37(3):493−503.

[38] Zheng L C, Yang Y B, Meng P P, et al. Absorption of cadmium(II) via sulfur−chelating based cellulose: Characterization,isotherm models and their error analysis [J]. Carbohydrate Polymers, 2019,209:38−50.

[39] Abdellaoui Y, Ibrahimi B E, Ahrouch M, et al. New hybrid adsorbent based on APTES functionalized zeolite W for lead and cadmium ions removal: Experimental and theoretical studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,499:156056.

[40] Eren E, Afsin B, Onal Y. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide−coated bentonite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,161(2/3):677−685.

[41] Vo L Q, Vu A T, Le T D, et al. Fe_3O_4/Graphene oxide/chitosan nanocomposite: A smart nanosorbent for lead(II) ion removal from contaminated water [J]. ACS Omega, 2024,9(15):17506−17517.

[42] Wang L, Zhang J, Zhao R, et al. Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies [J]. Bioresource Technology, 2010,101 (15):5808−5814.

[43] Nematidil N, Sadeghi M, Nezami S, et al. Synthesis and characterization of Schi−base based chitosan−g−glutaraldehyde/ NaMMTNPs−APTES for removal Pb^{2+} and Hg^{2+} ions[J]. Carbohydrate Polymers, 2019,222:114971.

[44] Nnadozie E C, Ajibade P A. Adsorption, kinetic and mechanistic studies of Pb(II) and Cr(VI) ions using APTES functionalized magnetic biochar [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 309:110573.

[45] 毕景望,单　锐,韩　静,等.改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(Ⅱ)的吸附特性 [J]. 环境科学, 2020,41(4):1770−1778.
Bi J W, Shan R, Han J, et al. Preparation of modified watermelon biochar and its adsorption properties for Pb(Ⅱ) [J]. Environmental Science, 2020,41(4):1770−1778.

[46] Bohinc K, Kraljiglic V, Iglic A. Thickness of electrical double layer. effect of ion size [J]. Electrochimica Acta, 2001,46:3033−3040.

[47] Zhang S, Ding J, Tian D, et al. Efficient capture of Pb (II) ions from aqueous solutions using metal Organic Frameworks@Covalent Organic Framework composites with abundant carboxyl groups [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2025,39:7995.

[48] Taunk P B, Das R, Bisen D P. Effect of the concentration of TEA on the formation of lead hydroxide micro to nanoparticle [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015,32:49−54.

[49] Cao Y Y, Xiao W H, Shen G H, et al.Carbonization and ball milling on the enhancement of Pb(II) adsorption by wheat straw: Competitive effects of ion exchange and precipitation [J]. Bioresource Technology, 2019,273:70−76.

[50] Grosvenor A P, Kobe B A, Mclntyre N S, et al. Use of QUASESTM/ XPS measurements to determine the oxide composition and thickness on an iron substrate [J]. Surface and Interface Analysis, 2004,36(7): 632−639.

[51] Xu Q, Yan Y, Jiao Y, et al. Highly efficient adsorption of Pb(II) by functionalized humic acid: Molecular experiment and theoretical calculation [J]. Materials, 2023,16(23):7290.

[52] Zhao Z, Yao L, Li J, et al. Determination of interactions of ferrihydrite−humic acid−Pb(II) system [J]. Environment Science and Pollution Research, 2022,29:21561−21575.

[53] He B H, Zhang W T, Diao Y N, et al. Mechanistic study of the adsorption capabilities of heavy metals on the surface of ferrihydrite: batch sorption, modeling, and density functional theory [J]. RSC Advances, 2025,15:1072.

[54] Zatsepin D A, Boukhvalov D W, Gavrilov N V,et al. XPS−and−DFT analyses of the Pb4f−Zn3s and Pb5d−O2s overlapped ambiguity contributions to the final electronic structure of bulk and thin−film Pb−modulated zincite [J]. Applied Surface Science, 2017,405:129−136.

[55] 刘江龙,郭　焱,何小山,等.硅烷化赤泥的制备及其对水中铅离子吸附性能分析 [J]. 环境工程, 2019,37(11):36−44.
Liu J L, Guo Y, He X S, et al. Preparation of silanized red mud and its adsorption properties for Lead ions in water [J]. Environmental Engineering, 2019,37(11):36−44.

作者简介：蔡　琳(2001−),女,江苏南通人,华中农业大学硕士研究生,主要从事重金属污染修复研究.发表论文 2 篇.13485173729@163.com.