贺坤振,刘 琰,邢 兴,等.PAN/PEI 纳米纤维膜吸附水中 PFOA 性能研究 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):809-820.
He K Z, Liu Y, Xing X, et al. Study on the adsorption performance of PAN/PEI nanofiber membranes for aqueous PFOA [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):809-820.

PAN/PEI 纳米纤维膜吸附水中 PFOA 性能研究

贺坤振[1,2],刘 琰[1,2],邢 兴[2],李箐湲[2],王 静[2*] (1.河南大学化学与分子科学学院,河南 开封 475004;2.河南省科学院,河南 郑州 450003)

摘要：通过静电纺丝技术制备聚丙烯腈(PAN)/聚乙烯亚胺(PEI)复合纳米纤维膜,系统探究其对全氟辛酸(PFOA)的吸附性能及机制.结果表明,当 PEI 掺杂量为 3%时,材料对 PFOA 的饱和吸附容量达 1145.55mg/g,显著优于低 PEI 含量样品.吸附过程符合 Langmuir 单层吸附模型,且在酸性条件下(pH=3)吸附率最高,主要依赖 PEI 质子化胺基与 PFOA 的静电相互作用.共存腐植酸(HA)和阴阳离子(如 Ca^{2+},Mg^{2+},Fe^{3+},HCO_3^-,SO_4^{2-})对吸附有一定抑制作用,但高 PEI 含量可增强材料抗干扰能力.采用 90%甲醇联合 0.3mol/L NaCl 作为脱附剂,经 5 次吸附-脱附循环后,材料仍保持 88.32%的吸附效率,展现出优异的可重复使用性.结合材料表征和吸附性能分析,推测表明,吸附机制以静电相互作用为主,辅以疏水相互作用.

关键词：全氟辛酸；纳米纤维膜；聚丙烯腈；聚乙烯亚胺；吸附
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0809-12

Study on the adsorption performance of PAN/PEI nanofiber membranes for aqueous PFOA. HE Kun-zhen[1,2], LIU Yan[1,2], XING Xing[2], LI Jing-yuan[2], WANG Jing[2*] (1.College of Chemistry and Molecular Sciences, Henan University, Kaifeng 475004, China；2.Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450003, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：809~820

Abstract：Polyacrylonitrile (PAN)/ polyethyleneimine (PEI) composite nanofiber membranes fabricated via electrospinning were systematically investigated for their adsorption performance and mechanisms toward perfluorooctanoic acid (PFOA). Results showed that when PEI content was 3%, the material achieved the highest saturated adsorption capacity of 1145.55mg/g for PFOA, significantly exceeding samples with lower PEI contents. The adsorption process adhered to the Langmuir monolayer adsorption model, with optimal efficiency observed under acidic conditions (pH = 3), primarily relying on electrostatic interactions between protonated PEI amines and PFOA. Coexisting humic acid (HA) and ions (e.g., Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}) exhibited inhibitory effects, while elevated PEI content enhanced the materials' resistance to interference. Using 0.3mol/L NaCl in 90% methanol as the desorbent, the material retained 88.32% adsorption efficiency after five adsorption-desorption cycles, demonstrating excellent recyclability. Combined analyses of material characterization and adsorption performance indicated that the primary mechanisms were electrostatic interactions, supplemented by hydrophobic interaction.

Key words：PFOA；nanofiber membranes；polyacrylonitrile；polyethyleneimine；adsorption

全氟和多氟烷基物质(PFAS)作为一类具有持久性,生物累积性和毒性的“永久化学物质”,因其优异的疏水疏油特性,被广泛应用于各行各业,如消防泡沫,防水纺织品,电镀,光刻等[1-3].然而,PFAS 在环境中的广泛分布及其对生态系统和人类健康的潜在危害,已引发全球关注[4].研究表明,PFAS 暴露与免疫抑制,生殖毒性及癌症风险密切相关[5-7].全球水体污染形势严峻,美国地质调查局(USGS)数据显示约 50%~66%美国居民可能长期饮用受 PFAS 污染的地下水.各国相继出台管控措施:美国 EPA 于 2024 年 4 月实施首个国家饮用水标准,规定 PFOA/PFOS 最大污染物水平(MCL)为 4ng/L,其他 PFAS(如 PFHxS, PFNA)为 10ng/L[8].欧盟通过 REACH 法规限制纺织品中 PFHxA 含量(<0.025mg/kg);中国 2022 年修订的《生活饮用水卫生标准》新增 PFOA/PFOS 限值[9].

目前,PFAS 去除技术主要包括微生物降解,膜分离,高级氧化技术等[10-11].传统的微生物降解法对 PFAS 的去除效率很低[12].而光催化,电催化等高级氧化技术因其严格的反应条件,高能耗和高成本等因素而限制了其广泛应用[13-14].相较之下,吸附法因其操作简便,成本可控等优势,被视为最具潜力的

收稿日期：2025-07-09
基金项目：河南省科技研发计划联合基金(225200810016);国家自然科学基金资助项目(21976051)
* 责任作者, 研究员, wangj12@163.com

PFAS 去除技术之一[14].传统的吸附材料,如活性炭[15],离子交换树脂[16-18],矿物[19]虽经济可行,但对短链 PFAS 的选择性差,且易受溶解性有机物影响.而共价有机框架(COFs)和金属有机框架(MOFs)虽对长链和短链 PFAS 展现出快速率和高容量,但其制造和再生过程复杂[20].相比之下,功能纤维材料由于吸附速度快,应用形式灵活,强大的可再生性和易于改性等特点被广泛关注[21-22].

PFAS 主要通过疏水相互作用和静电相互作用进行吸附[23-24].胺改性或阳离子聚合物的螯合可以增强吸附剂和阴离子 PFAS 之间的静电引力[25-26].聚乙烯亚胺(PEI)因富含伯胺,仲胺基团[27],可通过静电作用与带负电荷的 PFAS(如 PFOA)高效结合.此外,PEI 的高度支链化结构可形成多层吸附位点,结合疏水相互作用,对 PFAS 进行吸附.如 TPU/PEI 纳米纤维因相分离结构暴露出更多活性位点,对长链 PFAS(如 PFOA)表现出显著选择性,对 PFOA 的最大吸附容量为 0.931mmol/g,但对短链 PFAS(如 PFBA 和 Genx)的吸附易受溶液 pH 值,腐植酸及共存离子干扰,其吸附容量较 PFOA 降低约 20%~30%[28].PVC/PEI 纳米纤维膜通过纳米孔结构,在中性 pH 值条件下对 PFOS(319.82mg/g)和 PFOA(234.85mg/g)等长链 PFAS 展现出显著高于传统吸附剂的吸附性能(较活性炭提升约 3 倍),且具有优异的再生能力.然而,其在复杂水体系(如存在共存阴离子)中的选择性吸附机制仍需进一步验证[29].然而,当前 PEI 基材料的应用仍受限于两大核心瓶颈:其一,PEI 的高亲水性使其在单独电纺时难以形成稳定的纤维结构,通常需要与其他聚合物混合以改善其可纺性[30],但传统共混策略易引发纤维膜成分不均一性问题,进而影响吸附性能的稳定性和一致性.其二,PEI 与疏水性聚合物(如聚偏氟乙烯(PVDF)和聚苯乙烯(PS))的相容性较差,这在制备复合材料时会引入额外的困难[31-32].

本研究采用聚丙烯腈(PAN)与聚乙烯亚胺(PEI)共混静电纺丝技术,制备的 PAN/PEI 复合纤维膜,通过 PAN 的氰基与 PEI 形成氢键以解决 PEI 单独电纺时纤维结构不稳定及与疏水性聚合物相容性差问题,探究 pH 值、共存离子及再生性能的影响规律,旨在为开发高性能 PEI 基吸附材料提供参考.

1 材料与方法

1.1 化学试剂

聚乙烯亚胺(PEI, M_W=10000, 99%)、全氟丁酸(PFBA, 98%)、腐植酸(HA, 99%)和甲醇(LC−MS, 99.9%)购自上海麦克林生化科技有限公司.全氟辛酸(PFOA, 98%)购自北京百灵威科技有限公司.全氟己酸钠(PFHxA, 97%)、全氟己烷磺酸钾(PFHxS, 95%)、全氟丁基磺酸钾(PFBS, 97%)、乙酸铵(色谱级,99%)、N,N−二甲基甲酰胺(DMF,99.5%)购自上海阿拉丁生化科技有限公司.NaCl、$MgCl_2·6H_2O$、$NaH_2PO_4·2H_2O$ 均由天津市致远化学试剂有限公司提供.$FeCl_3·6H_2O$,$NaHCO_3$ 购自天津市大茂化学试剂厂.Na_2SO_4 购自国药集团化学试剂有限公司.$CaCl_2$ 购自天津市科密欧化学试剂有限公司.实验用水为超纯水(电阻率 18.25MΩ·cm),通过四川优普超纯科技有限公司的 UPR−II−10TNZP 超纯水机提供.

1.2 表征与分析方法

通过 HITACHI SU8020 型场发射扫描电子显微镜(日本日立)和 HORIBA EMAX mics2 型能谱仪(日本)对纳米纤维的表面形貌及元素分布进行可视化分析,观测前需对样品进行金层溅射处理以增强导电性.利用 Thermo escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国)分析材料表面化学组成及官能团变化.采用德国布鲁克公司生产的 INVENIOS 傅里叶变换红外光谱仪(波数范围 400~4000cm^{-1})对 PAN/PEI 纳米纤维膜进行化学结构分析.表面电荷性质通过测定纳米纤维膜在不同 pH 值条件下的 Zeta 电位(Stabino II,德国 Colloid Metrix)获得.

使用 Waters Xevo TQD 系列超高效液相色谱−三重四极杆质谱联用仪对 PFAS 进行定量检测.采用上海 Waters ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱(1.7μm,2.1mm×100mm)进行色谱分离.采用含有 5mmol/L 乙酸铵的水相和甲醇相为流动相.保持流速为 0.3mL/min,柱温稳定在 40℃,每次进样量为 5μL.使用 HPLC 级甲醇对样品进行稀释,所有样品均平行测定 2 次,取平均值.

1.3 PAN/PEI 纳米纤维膜的制备

PAN/PEI 纳米纤维膜的制备过程如图 1 所示.首先,将 10wt% PAN 纤维溶于 DMF 中,于恒温磁力搅拌器中在 50~60℃持续搅拌 3h,获得均一透明溶

液.待溶液自然冷却至室温后,分别向其中加入不同浓度的 PEI(1wt%, 2wt%, 3wt%),继续室温搅拌 1h 至 PEI 完全溶解,最终得到不同 PEI 含量的 PAN/PEI 共混纺丝液,命名为 PAN/PEI−x.然后将此纺丝液注入 5mL 医用注射器(针头内径 0.6mm),固定在静电纺丝机中.优化纺丝参数为:推注速率 1.0~1.5mL/h,接收距离 15cm,工作电压 25kV,环境温湿度分别控制在(25±2)℃与(40±5)%.采用铝箔覆盖接收器连续收集纤维,纺丝时间持续 5h 以获得 PAN/PEI 纳米纤维膜.

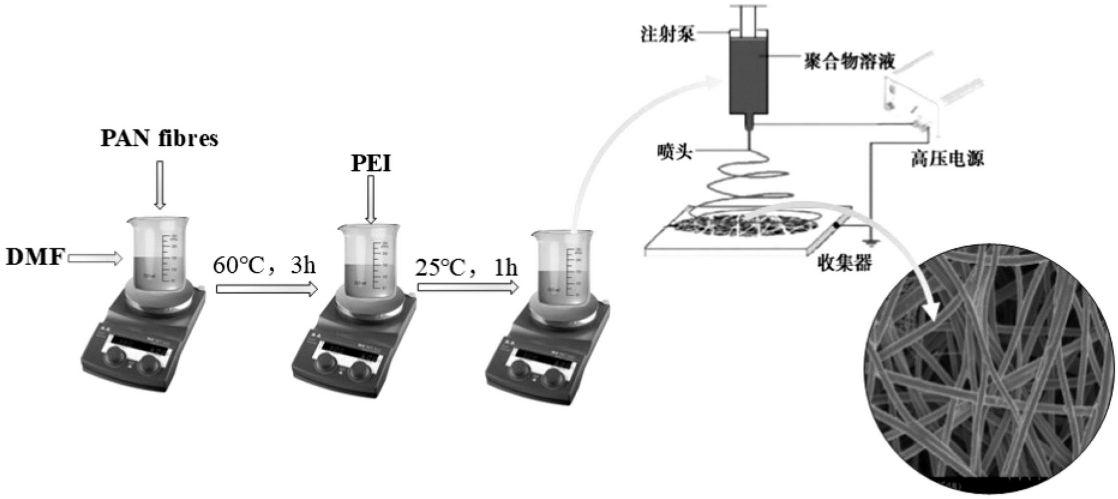


图 1　PAN/PEI 纳米纤维膜的制备过程

Fig.1　Preparation process of PAN/PEI nanofiber membranes

1.4　吸附实验

将 10mg PAN/PEI 纤维膜加入到含有 50mL PFOA 溶液的一系列 100mL 锥形瓶中.然后,在 25℃,振荡速率为 150r/min 的恒温振荡器中进行吸附.吸附动力学实验采用 50mg/L 的 PFOA 溶液,通过测定不同时间点的吸附容量来分析吸附过程的动力学特征.吸附等温线实验则在一系列不同初始浓度(5,10,20,50,75,100,150,200,300,400,500mg/L)的 PFOA 溶液中进行,吸附时间为 12h,以达到吸附平衡,从而获得吸附量与溶液浓度之间的关系.pH 值影响实验,在 50mg/L PFOA 溶液中进行,吸附时间为 8h,采用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH,使初始溶液 pH 值在 3~11 的范围内变化,以探究溶液酸碱度对吸附效果的影响.此外,HA 的影响和共存阴阳离子实验均在 50mg/L PFOA 溶液中进行 8h,通过在溶液中添加适量的 HA 和各种可能共存的阴阳离子,来模拟实际水体环境中的复杂情况,评估这些因素对吸附过程的影响.吸附容量(Q,mg/g)和吸附率(R)的计算见式(1)和式(2).

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

$$R=\frac{C_0-C_e}{C_0}\times 100 \tag{2}$$

式中:C_0 和 C_e(mg/L)分别为 PFAS 的初始浓度和平衡浓度;V(L)为溶液体积;m(g)为吸附剂质量.

1.5　脱附实验

脱附实验中,将吸附饱和的 PAN/PEI−3%材料从 50mL 50mg/L PFOA 溶液中回收后,分别浸入含 50mL 不同脱附剂(0.1mol/L NaOH,90%MeOH,90% MeOH+0.1mol/L NaOH,0.2mol/L NaCl,90% MeOH +0.1mol/L NaCl,90% MeOH +0.2mol/L NaCl,90% MeOH+0.3mol/L NaCl)的锥形瓶中,于 25°C 恒温振荡器内以 150r/min 振荡 1h.脱附结束后,材料经超纯水充分洗涤以去除残留脱附剂,并于 60°C 烘箱中干燥至恒重.通过测定脱附后材料对 PFOA 的再吸附性能评估材料的再生性能和重复使用性能.

2　结果与讨论

2.1　材料表征结果

2.1.1　表面形貌及元素分布　采用场发射扫描电子显微镜(SEM)对 PAN/PEI 纳米纤维膜的表面形貌进行了观察.如图 2(a),(b)所示,PAN/PEI−1%纤维

膜的表面较为粗糙.随 PEI 含量增加,纤维之间的相互交织作用增强,形成了大量多孔结构,且纤维表面趋于光滑(图 2(c),(d)).图 3(a),(b)所示的原子力显微镜(AFM)三维形貌图进一步印证了该体系所具有的多孔纳米结构特征.但当 PEI 含量增至 3%时,PAN/PEI−3%纤维膜表面出现了较多细小颗粒(图 2(f)),这可能是由于 PEI 含量过高导致其在纤维表面的局部聚集.这些细小颗粒可为 PFOA 的吸附提供额外的胺基位点,从而增强吸附效果.利用能量色散 X 射线光谱(EDS)对 PAN/PEI−3%纤维膜吸附 PFOA 前后的表面元素组成进行检测(图 2(g),(h)).结果显示,吸附 PFOA 后,纤维膜表面的氟(F)元素含量显著增加,证实 PFOA 分子成功吸附于纤维膜表面.

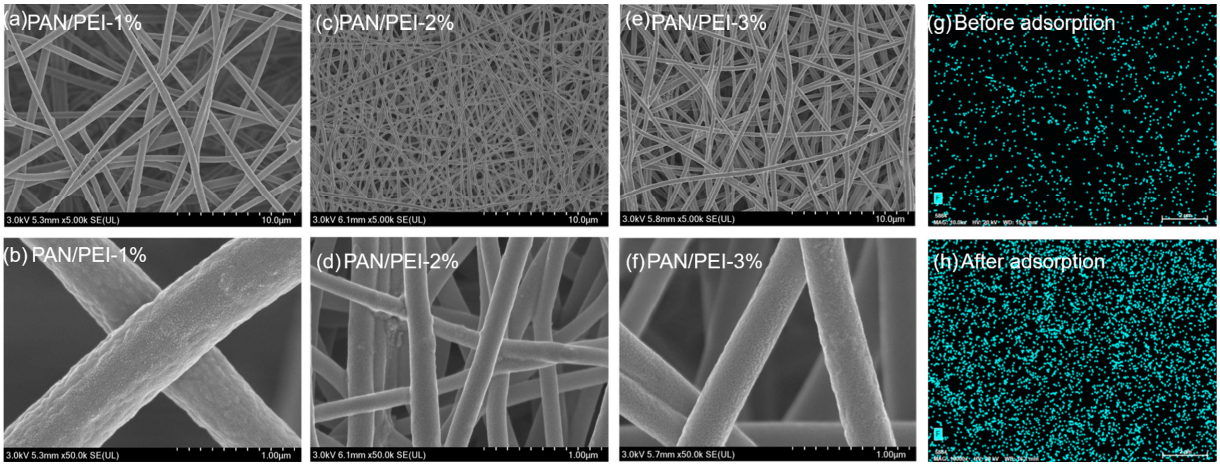


图 2 PAN/PEI 纤维膜的 SEM 图和 EDS 图

Fig.2 SEM and EDS images of the PAN/PEI nanofiber fiber membranes

(a)(c)(e)PAN/PEI 纤维膜放大 5000 倍,(b)(d)(f)PAN/PEI 纤维膜放大 50000 倍

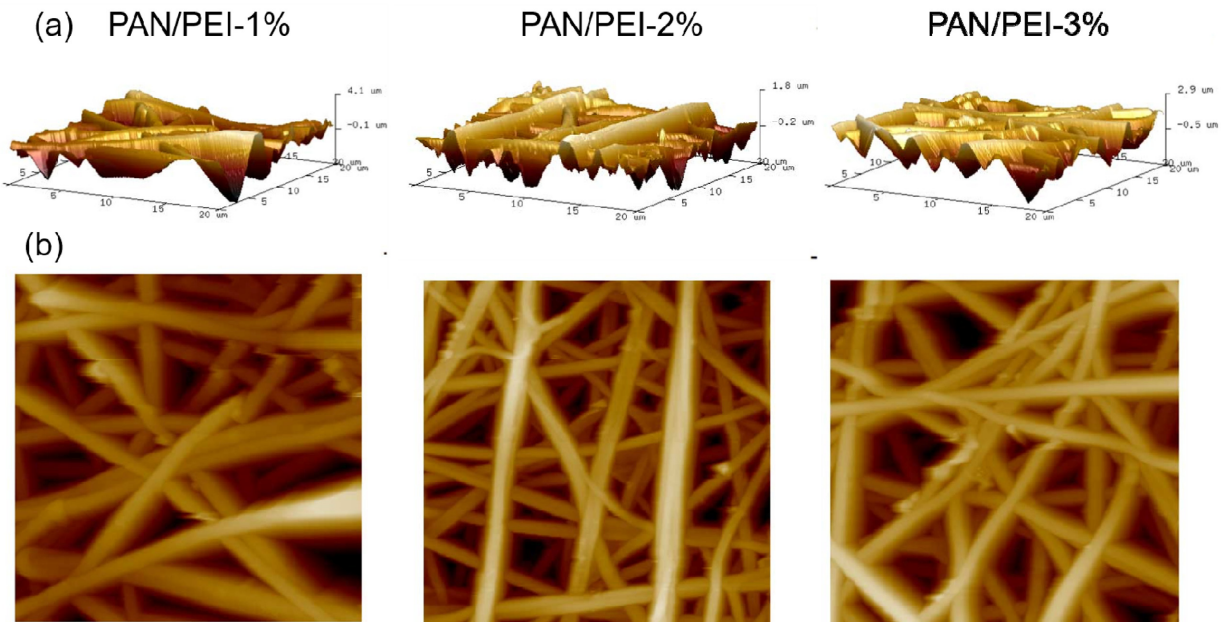


图 3 PAN/PEI 纳米纤维膜的 AFM 图像

Fig.3 AFM images of the PAN/PEI nanofiber membranes

(a)3D 视图,(b)2D 横截面轮廓

2.1.2 N_2 吸附/脱附等温线 采用 N_2 吸附/脱附等温线测定了 PAN/PEI−3%纤维膜的比表面积和平

均孔径(图 4).PAN/PEI−3%的 BET 比表面积约为 4.76m^2/g,平均孔径为 34.898nm.这可能归因于 PEI 的引入虽通过静电纺丝形成多孔框架,但高取向性纤维排列导致可接触的内比表面积受限.此外,34.898nm 的平均孔径与与纤维间堆积形成的开放性通道密切相关,而非材料本体内部的微孔结构.这一特性与静电纺丝工艺的特性一致,即纤维直径(通常数百纳米)和膜层堆叠效应主导了整体孔隙分布.

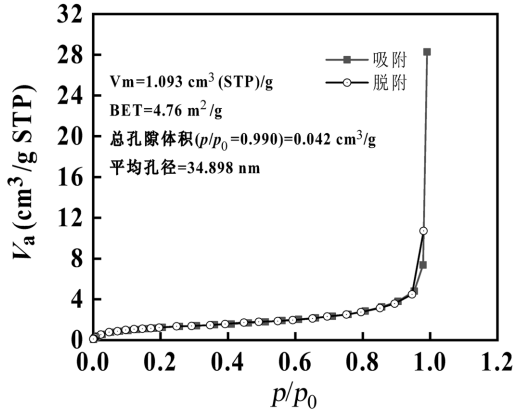


图 4　PAN/PEI−3%的 N_2 吸附/脱附等温线

Fig.4　N_2 adsorption/desorption isotherms of PAN/PEI−3%

2.1.3　化学功能基团分析　PAN/PEI 纤维膜的 FT−IR 光谱如图 5(a)所示.腈基的特征吸收峰出现在 2241cm^{-1}处,这一特征吸收带证明了 PAN 的存在.此外,在 3500~3200cm^{-1}出现的宽吸收带为 N−H 的不对称伸缩振动以及仲胺的弯曲振动峰,以及 2924cm^{-1}处的 C−H 伸缩振动吸收峰[33],均为 PEI 的特征谱峰.而位于 1580cm^{-1}处的特征吸收峰可归属为 N−H 基团的面内弯曲振动,其强度随 PEI 含量增加呈现显著增强趋势.该现象进一步证实材料中仲胺基团密度随 PEI 负载量提升而显著增加,而仲胺基团作为活性吸附位点,可通过静电相互作用与 PFOA 阴离子稳定结合,从而有效促进对 PFOA 的吸附作用.这些结果充分表明 PEI 已成功引入 PAN 基体中,从而证实了 PAN/PEI 纤维膜的成功制备.

2.1.4　亲疏水性分析　如图 5(b)所示, PAN/PEI 纳米纤维膜均显示出亲水性,这归因于 PEI 中丰富的胺基基团增强了表面极性.同时对 PFOA 吸附具有以下优势:亲水表面可有效降低水相与材料间的界面阻力,促进 PFOA 分子向活性位点的传质; PEI 的胺基可与 PFOA 分子中的羧酸基团形成氢键或静电吸引,显著提升吸附选择性.而吸附 PFOA 后 PAN/PEI 纳米纤维膜均表现出疏水性.此现象归因于 PFOA 分子通过静电作用与 PEI 的质子化胺基结合后,其疏水性氟碳链(−CF_2CF_2−)向外定向排列,在纤维表面构建低表面能层,导致疏水性增强.同时 PFOA 电离释放的 H^+被 PEI 胺基消耗(形成−NH_3^+),削弱材料亲水性基团的水合作用.这也表明了 PFOA 成功吸附到纤维膜上.

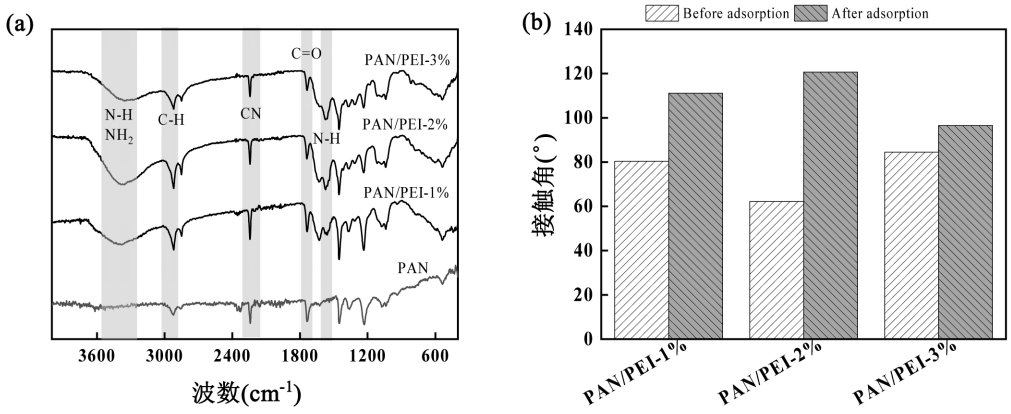


图 5　PAN/PEI 纳米纤维膜的 FTIR 光谱及 PAN/PEI 纳米纤维膜的接触角结果分析

Fig.5　FTIR spectra and water contact angle of PAN/PEI nanofiber membranes

2.1.5　阴离子交换容量　本研究测定了 PAN/PEI 纳米纤维膜的阴离子交换容量(AEC),其分别为 PAN/PEI−1%:0.7485mmol/g,PAN/PEI−2%:1.7430mmol/g, PAN/PEI−3%:2.2433mmol/g.结果表明,PAN/PEI 复合纤维膜的 AEC 值随 PEI 含量增加呈显著递增趋势.这一现象可归因于 PEI 分子链中丰富的伯胺,

仲胺等碱性官能团.在质子化条件下,这些胺基可通过质子化作用为阴离子交换提供活性中心.随着 PEI 掺杂量的提升,单位质量复合材料中可参与离子交换的活性位点密度显著增加,从而有效提高了材料的 AEC 值.阴离子交换容量的计算基于式(3).

$$\mathrm{AEC}=\frac{10(V_0-V_1)C}{3m} \tag{3}$$

式中:AEC 为阴离子交换容量(mmol/g);C 为标准 NaOH 溶液的浓度(mol/L);V_0 和 V_1 分别为滴定空白和试样所用的 NaOH 溶液体积(mL);m 为纤维膜的质量(g).

2.2 吸附性能研究

2.2.1 吸附动力学 如图 6(a)所示, PAN/PEI−1%在 4h 内对 PFOA 的吸附容量达到 144.3mg/g,接近平衡吸附容量 166.71mg/g;而 PAN/PEI−2%和 PAN/PEI−3%在 1h 内吸附容量迅速增加,而后趋于平衡,平衡吸附容量分别达到 227.92 和 230.22mg/g.这表明 PAN/PEI−1%样品需约 4h 达到吸附平衡,而 PAN/PEI−2%和 PAN/PEI−3%样品在 1h 内即可达到吸附平衡.

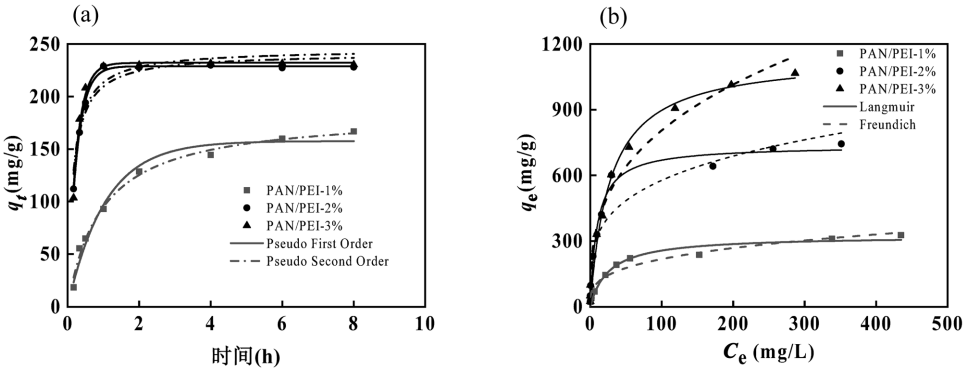


图 6 PAN/PEI 纳米纤维膜吸附 PFOA 的吸附动力学和吸附等温线

Fig.6 Adsorption kinetics and isotherms of PFOA by PAN/PEI nanofiber membranes

伪一级动力学模型和伪二级动力学模型拟合结果表明(表 1),对于 PAN/PEI−1%,伪二级动力学模型的 R^2 高于伪一级动力学模型,表明其吸附过程以化学吸附为主导[31],主要由 PEI 的胺基通过静电相互作用对 PFOA 进行吸附.其速率常数 k_2=5.75×10^{-3}g/(mg·h)较低,反映其表面活性位点有限导致吸附动力学较慢.对于 PAN/PEI−2%和 PAN/PEI−3%,伪一级动力学模型能更好的描述其吸附过程,表明高 PEI 含量下吸附过程受扩散控制过程的影响[34].这归因于支链化 PEI 形成的三维网络结构增大了孔隙率,加速 PFOA 分子向膜内部扩散.

表 1 PAN/PEI 纳米纤维膜吸附动力学模型的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of adsorption kinetics models for PAN/PEI nanofiber membranes

纤维膜	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型		
	R^2	k_1 (h^{-1})	q_e,cal (mg/g)	R^2	k_2 [g/(mg•h)]	q_e,cal (mg/g)
PAN/PEI−1%	0.9753	0.9513	157.54	0.9896	5.75×10^{-3}	184.24
PAN/PEI−2%	0.9963	3.923	228.77	0.9255	2.73×10^{-2}	241.27
PAN/PEI−3%	0.9831	4.0771	232.06	0.8719	2.76×10^{-2}	244.93

$$q_t=q_e(1-e^{k_1t}) \tag{4}$$

$$q_t=\frac{tk_2q_e^2}{1+k_2q_et} \tag{5}$$

式中:t 为吸附时间(h);q_e 和 q_t 分别为平衡吸附量和实时吸附量(mg/g);k_1(h^{-1})和 k_2(g/(mg·h))分别为伪一级动力学吸附速率常数和伪二级吸附动力学吸附速率常数.

2.2.2 吸附等温线 如图 6(b)所示,随着 PFOA 溶液初始浓度的增加,PAN/PEI 纳米纤维膜对 PFOA 的吸附容量呈现出显著的上升趋势,且随着 PEI 含量的增加,其吸附容量显著增加.这表明随着 PEI 含量的增加,纳米纤维膜对 PFOA 的吸附能力显著增强,这主要归因于 PEI 分子链中丰富的胺基官能团,这些胺基可以与 PFOA 分子中的羧酸根阴离子发生强烈的静电相互作用,从而提高了吸附效率.

Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果表明(表 2),与 Freundlich 模型相比,Langmuir 模型能更好地描述吸附数据,因为它的相关系数更高,表明 PAN/PEI 纳米纤维膜的吸附过程以单层吸附为主导[35].

随着 PEI 含量的增加,Langmuir 理论最大吸附量(q_m)从 323.20mg/g 显著提升至 1145.55mg/g.这一性能表现明显优于多数已报道的 PFAS 吸附材料:例如近期研究显示 COF−300−dimethyl 对 PFOA 的 q_m 超过 250mg/g[36]. 相较于 Liang 等[37]开发的 PCN−1002MOFs 材料(q_m=632mg/g),也提升了约 81%.这种优异的吸附性能主要归功于 PEI 支链化结构引入的高密度胺基位点以及三维网络孔隙结构提供的大比表面积.对于 PAN/PEI−1%和 PAN/PEI−2%,其 AEC 值与 q_m 基本一致,证明其为单层吸附.对于 PAN/PEI−3%,其 q_m 高于 AEC 值,表明其还存在由 C−F 链段介导的 F−F 相互作用驱动的第二吸附机制,该作用与阴离子交换机制产生协同效应,共同介导了 PFOA 的多重吸附行为.

表 2　PAN/PEI 纳米纤维膜吸附等温线模型的拟合参数

Table 2　Fitting parameters of adsorption isotherm models for PAN/PEI nanofiber membranes

纤维膜	朗格缪尔吸附等温线				弗罗因德利希等温线		
	q_m (mg/g)	q_m (mmol/g)	b (L/mg)	R^2	K((mg/g)/(mg/L)^n)	n^{-1}	R^2
PAN/PEI−1%	323.20	0.7807	0.038	0.969	54.34	0.3008	0.94912
PAN/PEI−2%	735.24	1.7759	0.101	0.9812	179.51	0.2535	0.90824
PAN/PEI−3%	1145.55	2.7670	0.036	0.9893	172.99	0.3339	0.97623

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

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \tag{7}$$

式中:C_e 为平衡浓度(mg/L);q_e 和 q_m 分别为平衡吸附量和最大吸附量(mg/g);b 为 Langmuir 吸附平衡常数(L/mg);K 为 Freundlich 常数((mg/g)/(mg/L)^n);n 为异质性因子.

2.2.3　pH 的影响　如图 7 所示,PAN/PEI 纳米纤维膜对 PFOA 的吸附随着 pH 值的升高而显著下降,同时,随着 PEI 含量的增加,对 PFOA 的吸附效果也有所增加.在 pH=3 时,PAN/PEI−3%的吸附率最高,而 pH=11 时吸附率最低.这一趋势可能与材料表面电荷特性及 PFOA 的形态变化相关.在酸性条件(pH=3)下表面 Zeta 电位高达+50.95mV,此时 PEI 所含有的胺基(−NH_2)高度质子化(−NH_3^+)[38-39],使纤维膜表面呈强正电性,而 PFOA(pK_a≈2.8[40])在此条件下主要以阴离子形态存在,二者通过静电相互作用而实现高效吸附.随着 pH 值升高(5~9),PEI 的质子化程度逐渐降低,纤维膜表面 Zeta 电位从+11.25mV(pH=5)降至−5.8mV(pH=7),正电荷密度下降削弱了与 PFOA 的静电作用,导致吸附率降低.当 pH≥11 时,纤维膜表面 Zeta 电位骤降至−34.05mV, PEI 胺基几乎完全去质子化(−NH_2),而 PFOA 的羧基(−COOH)仍保持解离状态,两者间静电排斥效应加剧,吸附率骤降.随着 PEI 含量的增加,在不同 pH 值下的吸附效果显著提高,这归因于 PEI 所引入的胺基(−NH_2),亚胺基(−NH−)基团数量增加,提供了更多的吸附位点.同时 PEI 的高度支链化结构和 PAN 的氰基(−CN)进一步通过氢键和疏水相互作用增强对 PFOA 的捕获能力.然而,在碱性条件下(pH=11),即使 PEI 含量增加,其 Zeta 电位仍保持显著负值(−34.05mV),表明静电相互作用失效,吸附机制可能转向弱氢键或疏水相互作用主导[41],但却难以有效抗衡高 pH 值下的电荷排斥.

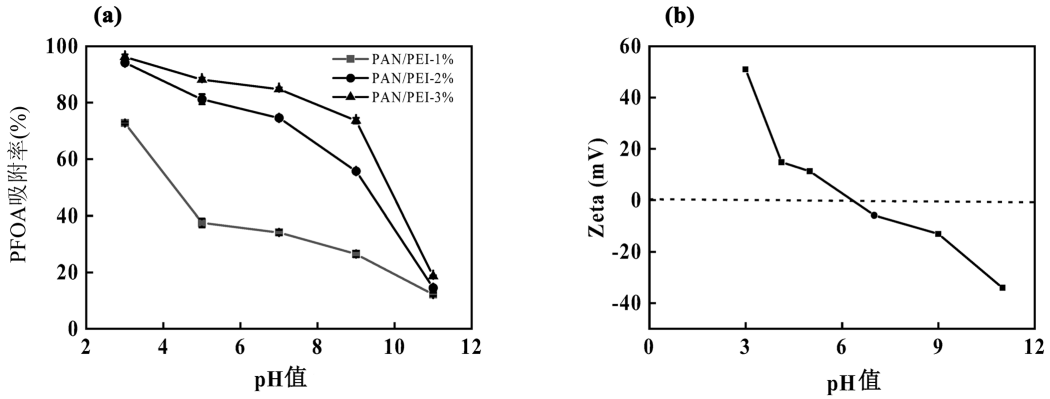


图 7　(a)初始溶液 pH 值对 PAN/PEI 纳米纤维膜吸附 PFOA 的影响及(b) PAN/PEI−3%在不同 pH 值下的 Zeta 电位

Fig.7　(a) Influence of initial solution pH on PFOA adsorption by PAN/PEI nanofiber membranes and (b)Zeta potential of PAN/PEI−3% at different pH values

2.2.4 HA 的影响 如图 8(a)所示,HA 的存在显著抑制了吸附性能,且抑制程度随 HA 浓度的增加而加剧.HA 作为天然有机物质,其表面富含羧基,酚羟基等官能团,可通过静电作用或氢键与 PFOA 竞争吸附位点[42].此外,HA 分子量较大,易在纤维膜表面形成覆盖层,阻碍 PFOA 与 PEI 胺基的有效接触.这一机制在 PEI 含量低时(PAN/PEI−1%)尤为显著,而 PEI 含量的增加,使其膜表面质子化胺基($-NH_3^+$)密度显著提升,提供了更多的吸附位点,可在吸附 PFOA 时通过多重静电作用形成更强的结合能,从而减弱了 HA 的竞争效应;同时 PEI 的支链化结构可形成三维结构,增大纤维膜表面孔隙率,维持 PFOA 的扩散通道,故减少了 HA 在纤维膜表面的覆盖.

2.2.5 无机阳离子的影响 如图 8(b)所示.以 0.1mmol/L NaCl 作为背景电解质时, PAN/PEI 纳米纤维膜对 PFOA 的吸附量仅略低于无无机盐存在时的吸附率,而随着 NaCl 浓度的增加,对纤维膜吸附 PFOA 的抑制作用显著增加.因为 Na^+主要通过静电屏蔽效应削弱 PFOA 与纤维膜表面质子化胺基($-NH_3^+$)的静电吸引力[43].以 $CaCl_2$, $MgCl_2$ 作为背景电解质时,其抑制作用远高于同浓度 Na^+的影响,同时 Mg^{2+}抑制作用强于 Ca^{2+}.由于多价阳离子(Ca^{2+}, Mg^{2+})的电荷密度更高,能更有效的压缩双电层,使其静电屏蔽效应更为显著[25,44].此外,Mg^{2+}可能与 PFOA 的羧基(−COOH)形成络合物[45],进一步降低其与纤维膜的亲和力.以 $FeCl_3$ 作为背景电解质时,在 0.1mmol/L 时的吸附率仅略低于空白值;而随着浓度增至 1mmol/L 和 10mmol/L,吸附率显著降低.在低浓度(0.1mmol/L) Fe^{3+}条件下,吸附率仍保持较高水平,表明此时 Fe^{3+}可能通过界面配位作用增强吸附.Fe^{3+}易水解生成 $Fe(OH)^{2+}$等羟基络合物,与 PEI 的胺基形成配位络合物[46-47],从而增强材料表面正电荷密度,强化对 PFOA 的静电吸引.而 Fe^{3+}浓度增加时,可能是由以下原因引起的:(1)Fe^{3+}作为三价阳离子,具有较高的电荷密度,可强烈压缩纤维膜表面的双电层,从而削弱 PFOA 与胺基之间的静电吸引力;(2) Fe^{3+}水解生成的羟基聚合物(如 $Fe(OH)_3$ 胶体)覆盖纤维表面,阻碍 PFOA 扩散至活性位点.

2.2.6 无机阴离子的影响 如图 8(c)所示,阴离子的种类及其浓度对 PAN/PEI 纳米纤维膜吸附 PFOA 均表现出抑制作用.这可能与阴离子的电荷密度及竞争吸附能力相关[41,48];高价阴离子(SO_4^{2-})通过更强的静电屏蔽效应和离子交换占据 PEI 质子化胺基($-NH_3^+$)的吸附位点,显著削弱其与 PFOA 的静电吸引.高浓度(HCO_3^-)的影响较低浓度尤为突出,其吸附后溶液 pH 值显著升高,使 PEI 胺基去质子化($-NH_2$),而 PFOA 仍处于解离状态,导致二者之间的静电作用减弱,吸附率骤降.相比之下,Cl^-的抑制作用较弱,因其单价特性仅通过弱静电屏蔽干扰吸附过程.

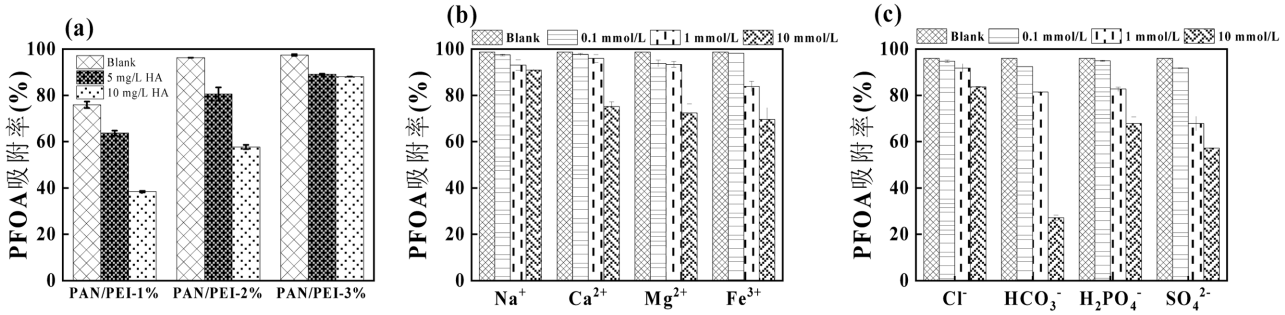


图 8 HA 及阴阳离子对 PAN/PEI 纳米纤维膜吸附 PFOA 的影响

Fig.8 Impact of HA and anions/cations on the adsorption of PFOA by PAN/PEI nanofiber membranes

2.2.7 再生及重复利用性 采用 90%MeOH 联合 0.3mol/L NaCl 溶液进行了 5 次吸附−脱附循环测试,PAN/PEI−3%材料对 PFOA 的吸附率仍保持为 88.32%(图 9(a)),展现出良好的循环稳定性与可重复使用性.该结果表明,90%甲醇联合 0.3mol/L NaCl 的复合脱附体系可有效实现 PFOA 的高效解吸与材料再生.甲醇通过提供疏水环境削弱了 PFOA 氟碳链与纤维的结合力,而 NaCl 通过调控离子强度削弱静电相互作用,协同强化脱附效率.材料在多次循环后吸附性能未出现明显衰减,暗示其结构完整性与活性位点稳

定性.可重复使用性测试结果还表明,静电相互作用在PAN/PEI 纤维膜吸附 PFOA 过程中占主导地位.

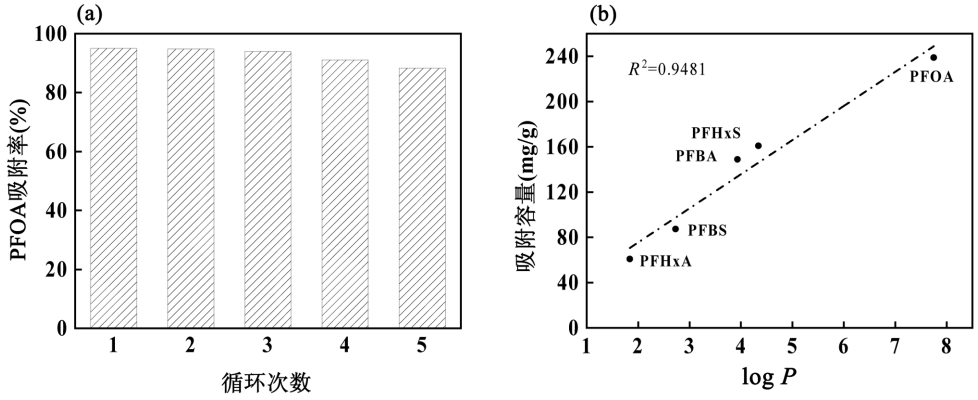


图 9　PAN/PEI−3%对 PFOA 的重复吸附性能(a)及其对 5 种 PFAS 吸附容量与 log *P* 的相关性(b)

Fig.9　(a) Repeated adsorption performance of PAN/PEI−3% for PFOA and (b) correlation between adsorption capacity of five PFAS and their log *P*

表 3　不同 PFAS 的物化性质

Table 3　Physicochemical properties of different PFAS

PFASs 名称	化学式	M.W. (g/mol)	pK_a	log*P*	*q*(mg/g)
PFBA	$CF_3(CF_2)_2COOH$	214	0.17	3.93	60.91
PFBS	$CF_3(CF_2)_3SO_3K$	338	0.14	2.73	87.48
PFHxA	$CF_3(CF_2)_4COONa$	336	0.42	1.84	148.98
PFHxS	$CF_3(CF_2)_5SO_3K$	438	0.14	4.34	160.87
PFOA	$CF_3(CF_2)_6COOH$	414	2.8	7.75	238.78

2.2.8　不同链长的影响　如图 9(b)所示,PAN/ PEI−3%纳米纤维膜对不同碳链长度的PFAS 表现出显著的吸附选择性,其吸附效率与 PFAS 分子的油水分布系数(log*P*)呈高度正相关(R^2=0.9481).具体而言,长链 PFAS(如 PFOA,log*P*=7.75)的吸附效果显著高于短链同系物(如 PFHxA,log*P*=1.84)(表 3),这一趋势可通过分子结构的系统性差异进行深度解析.从疏水效应视角看,PFAS 分子中碳氟链的长度直接决定其疏水性强度[49]:长链 PFAS 因具有更长的非极性碳氟链段,与 PAN 组分的疏水相互作用更为显著,导致其在膜内的分配系数更高;而短链 PFAS 因碳氟链较短,疏水驱动力减弱,使其更易滞留于水相.与此同时,PEI 分子链中高密度胺基团通过静电相互作用靶向捕获 PFAS 的极性官能团(如羧酸根,磺酸根),形成“疏水−静电”协同吸附机制.值得注意的是,含磺酸根的PFAS(如PFHxS)虽与含羧酸根的PFOA具有相似的碳链长度,但其吸附率略低,表明极性官能团的类型亦会影响吸附效能——磺酸根的电离程度更高,可能导致局部电荷密度过大而产生排斥效应.综合所述,PAN/PEI 复合膜对 PFAS 的吸附行为本质上是疏水效应,静电作用及分子尺寸效应共同调控的动态平衡过程,其中碳链长度通过调节疏水驱动力强弱,而官能团类型则通过改变静电相互作用模式,二者协同决定了最终的吸附性能.

2.3　吸附前后材料分析

如图 10 所示,总 XPS 谱图(图 10(a))表明,吸附 PFOA 之前,纤维膜的元素组成包括 C1s,N1s 和 O1s 特征峰.但吸附 PFOA 后检测到新的 F1s 峰,这表明 PFOA 中的氟元素已成功吸附到纤维膜上.进一步对 C1s 和 N1s 能谱进行高分辨分析.吸附前的 C1s 谱图(图 10(b))显示,在结合能为 284.8 和 285.95eV 处分别归属于 C−C 和 C−N 键的特征峰.吸附 PFOA 后,除了原有的 C−C 和 C−N 峰外,C1s 谱图中还出现了两个新的特征峰,其结合能分别为 291.36 和 293.79eV,这些新峰可归因于 PFOA 分子中的 CF_2 和 CF_3 官能团,从而证实 PFOA 分子成功吸附到纤维膜表面.从 N1s 谱图(图 10(c))可见,吸附前在结合能为 399.07 和 400.88eV 处分别对应于 C−N 键和 NH_2 基团的特征峰[50].吸附 PFOA 后,N1s 谱图中出现了新的特征峰位于 401.41eV,归属于 NH_3^+基团[51],推测是由于 PEI 中的胺基(NH_2)与 PFOA 分子电离出的 H^+ 结合形成的质子化胺基(NH_3^+).这表明在吸附过程中,PEI 的胺基与 PFOA 分子之间发生了静电相互作用,从而将 PFOA 分子吸附到纤维膜表面.对 F1s 谱图(图 10(d))进行分析,在 687.75eV 和 688.9eV 处出现了归属于 CF_3 和−CF_2CF_2−的特征峰[52],这再次证

实了 PFOA 分子成功吸附到 PAN/PEI−3%纤维膜上. 综上所述,通过 XPS 分析表明,PAN/PEI−3%纤维膜对 PFOA 的吸附机制主要涉及静电相互作用,PEI 中的胺基与 PFOA 分子中的质子结合形成质子化胺基,同时 PFOA 分子中的碳氟链可通过疏水作用进一步促进 PFOA 的高效吸附.

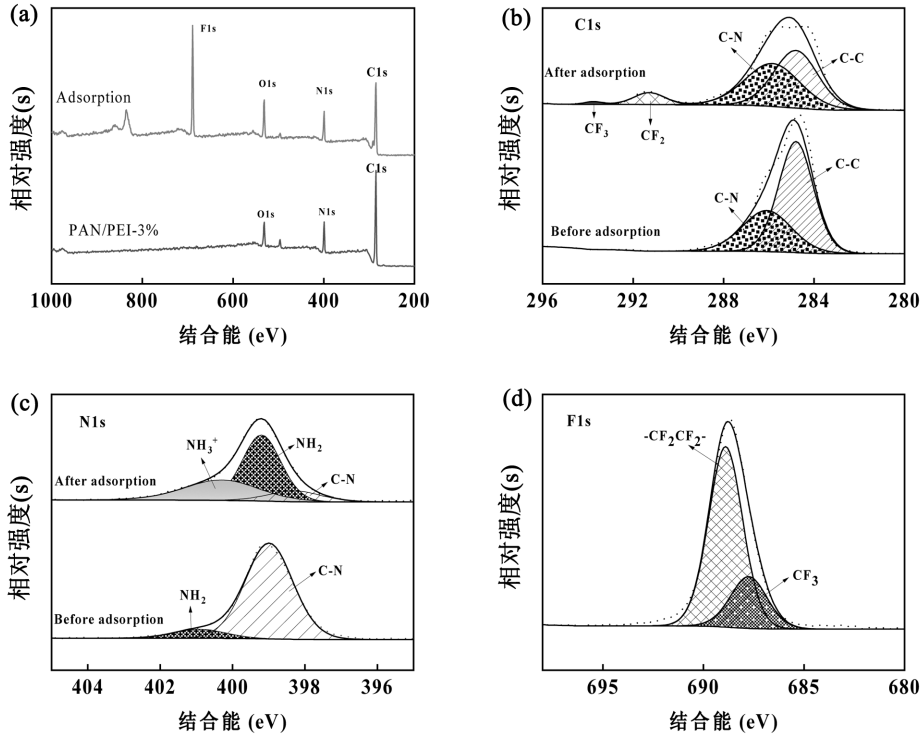


图 10 PAN/PEI−3%吸附 PFOA 前后的 XPS 图谱及 C1s/N1s/F1s 高分辨谱

Fig.10 XPS spectra of PAN/PEI−3% before and after PFOA adsorption

(a) full spectra;(b) C1s;(c) N1s;(d) F1s

3 结论

3.1 当 PEI 掺杂量为 3%时,材料对 PFOA 的饱和吸附容量达 1145.55mg/g;在腐植酸(HA)及多种无机离子共存体系中仍保持高效吸附能力.

3.2 材料表征与吸附数据分析显示,质子化胺基与 PFOA 亲水端基的静电作用构成主要吸附驱动力,疏水性作用可协同增强吸附过程,致使 PAN/PEI−3%的饱和吸附容量超过其理论阴离子交换容量.

3.3 经 5 次吸附−脱附循环后,材料吸附效率保留率为 88.32%,结合 90% MeOH/0.3mol/L NaCl 复合脱附体系的再生特性,证实该材料具有环境修复应用潜力.

参考文献:

[1] Ateia M, Maroli A, Tharayil N, et al. The overlooked short− and ultrashort−chain poly− and perfluorinated substances: A review [J]. Chemosphere, 2018,220.DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.12.186.

[2] Dhore R, Murthy G. Per/polyfluoroalkyl substances production, applications and environmental impacts. [J]. Bioresource Technology, 2021,341:125808.DOI:10.1016/j.biortech.2021.125808.

[3] Tansel B. PFAS use in electronic products and exposure risks during handling and processing of e−waste: A review [J]. Journal of Environmental Management, 316,115291.https://doi.org/10.1016/j.jenvman, 2022,115291.

[4] Panieri E, Baralic K, Djukic−Cosic D, et al. PFAS molecules: A major concern for the human health and the environment [J]. Toxics, 2022,10(2),44.https://doi.org/10.3390/toxics 10020044.

[5] Chang E T, Adami H O, Boffetta P, et al. A critical review of perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate exposure and immunological health conditions in humans [J]. Critical Reviews in Toxicology, 2016,46(4):279–331.https://doi.org/10.3109/10408444.2015.1122573.

[6] Shi W, Zhang Z, Li M, et al. Reproductive toxicity of PFOA, PFOS and their substitutes: A review based on epidemiological and toxicological evidence [J]. Environmental Research, 2024,250(000):13.DOI:10.1016/j.envres.2024.118485.

[7] Zheng J, Liu S, Yang J, et al. Per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and cancer: Detection methodologies, epidemiological insights,

potential carcinogenic mechanisms, and future perspectives [J]. The Science of the total environment, 2024,953,176158.https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.176158

[8] Hua M, McCauley K, Brew D, et al. United states environmental protection agency's perfluorooctanoic acid, perfluorooctane sulfonic acid, and related per− and polyfluoroalkyl substances 2024 drinking water maximum contaminant level: Part 1 − Analysis of public comments [J]. Critical Reviews in Toxicology, 2025,55(3):321–367. https: //doi.org/10.1080/10408444.2024.2415893.

[9] GB 5749−2022　生活饮用水卫生标准 [S].
GB 5749−2022　Hygienic standard for dringking water [S].

[10] Crone B C, Speth T F, Wahman D G, et al. Occurrence of per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in source water and their treatment in drinking water [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2019,49(4):1−38.DOI:10.1080/10643389.2019.1614848.

[11] Zahra Z, Song M, Habib Z, et al. Advances in per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS) detection and removal techniques from drinking water, their limitations, and future outlooks [J]. Emerging Contaminants, 2025,11(1).DOI:10.1016/j.emcon.2024.100434.

[12] Zhang Z, Sarkar D, Biswas J K, et al. Biodegradation of per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review [J]. Bioresource Technology, 2022,344(Pt B),126223. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126223.

[13] Leung S C E, Shukla P, Chen D, et al. Emerging technologies for PFOS/PFOA degradation and removal: A review [J]. Science of the Total Environment, 2022(827−):827.DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.153669.

[14] Zhang Q, Zhang W L, Liang Y N. Adsorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from aqueous solution − A review (vol 694, 133606, 2019) [J]. Science of the Total Environment, 2020,(748−):748.

[15] Mei Sun Elisa. Legacy and emerging perfluoroalkyl substances are important drinking water contaminants in the cape fear river watershed of North Carolina [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2016.DOI:10.1021/acs.estlett.6b00398.

[16] Dixit F, Dutta R, Barbeau B, et al. PFAS removal by ion exchange resins: A review [J]. Chemosphere, 2021,*272*,129777.https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777.

[17] Du Z, Deng S, Chen Y, et al. Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,286:136−143.DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.12.037.

[18] Zaggia A, Conte L, Falletti L, et al. Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants [J]. Water Research, 2016,91:137–146.https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.039.

[19] Loganathan N, Wilson A K. Adsorption, structure, and dynamics of short− and long−chain PFAS molecules in kaolinite: Molecular−level insights. Environmental Science & Technology, 2022,56(12):8043–8052.https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01054.

[20] Li Huarui, Junker Allyson L, Wen Junying, et al. A recent overview of per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS) removal by functional framework materials [J]. Chemical Engineering Journal, https://doi.org/10.1016/j.cej.2022. 139202.

[21] Jin T, Peydayesh M, Mezzenga R. Membrane−based technologies for per− and poly−fluoroalkyl substances (PFASs) removal from water: Removal mechanisms, applications, challenges and perspectives. [J]. Environment international, 2021,157:106876.DOI:10.1016/j.envint.2021.106876.

[22] Qian M, Yan X, Chen Y, et al. Covalent organic framework membrane on electrospun polyvinylidene fluoride substrate with a hydrophilic intermediate layer [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022,622:11−20.DOI:10.1016/j.jcis.2022.04.049.

[23] Smaili H, Ng C. Adsorption as a remediation technology for short−chain per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from water – a critical review [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2023,9(2):344−362.DOI:10.1039/D2EW00721E.

[24] Smaili H. Identification and evaluation of bio−based sorbents for the remediation of short−chain PFAS contaminated water [Z]. 2024.

[25] Ateia M, Alsbaiee A, Karanfil T, et al. Efficient PFAS removal by amine−functionalized sorbents: Critical review of the current literature [J]. Environmental Science & Technology, 2019,DOI:10.1021/acs.estlett.9b00659.

[26] Ji W, Xiao L, Ling Y, et al. Removal of genX and perfluorinated alkyl substances from water by amine−functionalized covalent organic Frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018,140(40):12677–12681. https://doi.org/10.1021/jacs.8b06958.

[27] Lu Y, Fan L, Yang L Y, et al. PEI−modified core−shell/bead−like amino silica enhanced poly (vinyl alcohol)/chitosan for diclofenac sodium efficient adsorption [J]. Carbohydrate Polymers, 229[2025−12−18].DOI:10.1016/j.carbpol.2019.115459.

[28] Sun Jiaoxia, Jiang Xueting, Xiang Hong, et al. TPU/PEI nanofibers for the efficient removal of PFOA and its analogs: Effect of pH, humic acid and co−existing ions, mechanism, and regenerative effects [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,Volume 12, Issue 4,2024, 113210,ISSN 2213−3437,https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113210.

[29] Kang Su Bin, Wang Zhuo, Zhang Weilan, et al. Removal of short− and long−chain PFAS from aquatic systems using electrostatic attraction of polyethylenimine−polyvinyl chloride electrospun nanofiber adsorbent [J]. Separation and Purification Technology, Volume 326,2023,124853, ISSN1383−5866,https: //doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124853.

[30] Zhang S, Shi Q, Korfiatis G, et al. Chromate removal by electrospun PVA/PEI nanofibers: Adsorption, reduction, and effects of co−existing ions [J]. Chemical Engineering Journal, 2020:124179.DOI:10.1016/j.cej.2020.124179.

[31] Zeng H, Wang L, Zhang D, et al. Efficient capture and detoxification of mercury dichloride from wastewater by a PVDF/PEI adsorption membrane [J]. Chemical Engineering Journal, 2023.DOI:10.1016/j.cej.2023.143621.

[32] Wu Q, Yu W, Wen W, et al. Polydopamine−mediated grafting polyethylenimine on blended polystyrene/dopamine electrospun nanofibrous adsorbent for removal Congo red from water [J]. Polymer, 2023,281(000):11.DOI:10.1016/j.polymer.2023.126084.

[33] Al−Ghafri B, Lau W J, Al−Abri M, et al. Titanium dioxide−modified

polyetherimide nanofiber membrane for water treatment [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019,32:100970.DOI:10.1016/j.jwpe.2019.100970.

[34] Zeng Z, Li Q, Yan J, et al. The model and mechanism of adsorptive technologies for wastewater containing fluoride: A review [J]. Chemosphere, 2023,340, 139808.https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139808.

[35] Nazir M A, Najam T, Shahzad K, et al. Heterointerface engineering of water stable ZIF−8@ZIF−67: Adsorption of rhodamine B from water [J]. Surfaces and interfaces, 2022,DOI:10.1016/j.surfin.2022.102324.

[36] Zeppuhar A N, Rollins D S, Huber D L, et al. Linkage Transformations in a Three−Dimensional Covalent Organic Framework for High−Capacity Adsorption of Perfluoroalkyl Substances [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023,15(45):52622−52630.https://doi.org/10.1021/acsami.3c12826.

[37] Liang R R, Yang Y, Han Z, et al. Zirconium−based metal−organic frameworks with free hydroxy groups for enhanced perfluorooctanoic acid uptake in water [J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.), 2024,36(33),e2407194.https://doi.org/10. 1002/adma.202407194.

[38] Ateia M, Attia M F, Maroli A, et al. Rapid removal of poly− and perfluorinated alkyl substances by polyethylenimine−functionalized cellulose microcrystals at environmentally relevant conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2018.DOI:10.1021/acs.estlett.8b00556.

[39] Holycross, Daniel R, Chai, Minghui.Comprehensive NMR studies of the structures and properties of PEI polymers [J]. Macromolecules, 2013,46(17):6891−6897.DOI:10.1021/ma4011796.

[40] Goss K U. The pKa values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(2):456−8.DOI:10.1021/es8011904.

[41] Wang W, Zhou Z, Shao H, et al. Cationic covalent organic framework for efficient removal of PFOA substitutes from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,(8):127509.DOI:10.1016/j.cej.2020.127509.

[42] Vu C T, Wu T. Recent progress in adsorptive removal of per− and poly−fluoroalkyl substances (PFAS) from water/wastewater [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2022, 52(1):90–129.https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1816125.

[43] 许长青,王 磊,王佳璇,等.聚酰胺复合纳滤膜去除水中 PFOS 的研究 [J]. 中国环境科学, 2018,38(1):7.DOI:10.3969/j.issn.1000−6923.2018.01.022.
Xu C Q, Wang L, Wang J X, et al. Study on the removal of PFOS in water by polyamide composite nanofiltration membrane [J]. China Environmental Science, 2018,38(1):7.DOI:10.3969/j.issn.1000−6923.2018.01.022.

[44] Maimaiti A, Deng S, Meng P, et al. Competitive adsorption of perfluoroalkyl substances on anion exchange resins in simulated AFFF−impacted groundwater [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,348:494−502.DOI:10.1016/j.cej.2018.05.006.

[45] 谢亚萍,程继夏,晏明全.利用差分光谱法研究硬度离子 Ca^{2+}/Mg^{2+}对混凝剂铁盐与溶解性有机物络合的影响 [J]. 环境工程学报, 2019,(5):7.DOI:10.12030/j.cjee.201812209.
Xie Y P, Cheng J X, Yan M Q Study on the effect of hardness ions Ca^{2+}/Mg^{2+}on the complexation of coagulant iron salts with soluble organic compounds using differential spectroscopy [J]. Journal of Environmental Engineering, 2019,(5):7.DOI:10.12030/j.kjee.201812209.

[46] Juang R S, Chen M N. Measurement of binding constants of poly(ethylenimine) with metal ions and metal chelates in aqueous media by ultrafiltration [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996,35(6):1935−1943.DOI:10.1021/ie950551b.

[47] Zhang M, Elango J, Guo X, et al. Fe^{3+}−coordinated multifunctional elastic nanoplatform for effective in vivo gene transfection [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020,DOI:10.1021/acsami.9b19585.

[48] Bei Y, Deng S, Du Z, et al. Adsorption of perfluorooctane sulfonate on carbon nanotubes: influence of pH and competitive ions [J]. Water Science & Technology, 2013,69(7):1489−1495.DOI:10.2166/wst.2014.049.

[49] A S D, A Q Z, A Y N, et al. Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes [J]. Environmental Pollution, 2012, 168(5):138−144.DOI:10.1016/j.envpol.2012.03.048.

[50] Jiang Q, Xie W, Han S, et al. Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar by polyethyleneimine or H_3PO_4: An analysis of surface property and interface mechanism [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019,583:123962−.DOI:10.1016/j.colsurfa.2019.123962.

[51] Junmao Hong, Junhua Li, Le Kang, et al. Preparation of novel terephthalic acid modified Fe/Ni metal organic nanosheet with high adsorption performance for trace Pb^{2+} [J]. Applied Surface Science, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152268.

[52] Chen P Y, Wang B, Zhuang S, et al. Polyacrylonitrile fiber functionalized with fluorous hyperbranched polyethylenimine for selective removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in firefighting wastewaters [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021,619(000).DOI:10.1016/j.colsurfa.2021.126539.

作者简介：贺坤振(2001−),男,河南南阳人,河南大学化学与分子科学学院硕士研究生,研究方向为功能纤维材料处理水中的 PFAS.15737786498@163.com.