

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.159

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



多胺螯合纳米纤维高效去除 Pb(II) 的特性与机制

范佩¹, 邱金丽¹, 于伟华², 李杰³, 刘福强^{1,2,3}

(1. 南京大学 环境学院; 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023; 2. 南京环保产业创新中心, 南京 211106; 3. 南京华创环境技术研究院有限公司, 南京 211106)

摘要: 优选二乙烯三胺(DETA)作为胺化试剂对聚丙烯腈(PAN)纳米纤维进行改性, 制备多胺纳米纤维吸附剂 D-PAN, 探究对 Pb(II) 的吸附特性与机制。对 D-PAN 进行 SEM、BET、FTIR 和 XPS 表征, 并通过试验研究溶液初始 pH 值、接触时间、温度、无机盐等因素对 D-PAN 吸附过程的影响。结果表明: 多胺基团被成功引入 D-PAN 的三维网络中, 多孔道结构有利于改善 D-PAN 对 Pb(II) 的吸附性能。pH 值为 5.0 时, D-PAN 对 Pb(II) 的静态吸附性能最优, 由 Langmuir 模型拟合获得的最大吸附容量高达 1.73 mmol/g, 准一级动力学速率常数高达 0.06 min⁻¹。含盐体系中 D-PAN 对 Pb(II) 的吸附量可提高近 1 倍, “盐促”效应显著。结合 XPS 和 DFT 结果分析, 多胺基团中 N 原子可与 Pb(II) 形成双齿和三齿螯合物。多次再生利用性能显示, D-PAN 结构性能具有优良的稳定性。D-PAN 具有吸附快、容量大、易再生等优点, 具有广阔应用前景。

关键词: 铅离子; 多胺; 螯合; 纳米纤维; 盐促

中图分类号: TU375.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2021)02-0182-08

Characteristics and mechanism of polyamine chelating nanofiber for high-efficiency removal of Pb(II)

FAN Pei¹, QIU Jinli¹, YU Weihua², LI Jie³, LIU Fuqiang^{1,2,3}

(1. School of the Environment; State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing 210023, P. R. China; 2. Nanjing Innovation Center for Environmental Protection Industry Co. Ltd, Nanjing 211106, P. R. China; 3. Nanjing Huachuang Institute of Environmental Technology Co. Ltd, Nanjing 211106, P. R. China)

Abstract: In order to explore the adsorption characteristics of Pb(II) and mechanism, polyacrylonitrile was selected as the matrix to be chemically modified with diethylenetriamine (DETA), preferred as an amination reagent, and a kind of polyamine chelating nanofiber (D-PAN) has been successfully prepared. The physical and chemical structure analysis by SEM, BET, FTIR and XPS was performed, and the effects of initial pH value, contact time, temperature, inorganic salt and other factors on the adsorption process of D-PAN were studied. The results show that: amine groups was successfully introduced into three-

收稿日期: 2020-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(51378253); 江苏省博士后科研资助计划(2020Z299); 中国博士后科学基金(2020M671443)

作者简介: 范佩(1992-), 女, 主要从事环境工程研究, E-mail: fanpeihh@163.com。

刘福强(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: lfq@nju.edu.cn。

Received: 2020-09-07

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 51378253); Postdoctoral Science Foundation of Jiangsu Province (No. 2020Z299); China Postdoctoral Science Foundation (No. 2020M671443)

Author brief: FAN Pei (1992-), main research interest: environmental engineering, E-mail: fanpeihh@163.com.

LIU Fuqiang (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: lfq@nju.edu.cn.

dimensional network of D-PAN, and multi channel structure is conducive to improve the adsorption properties of D-PAN for Pb(II). It had the best static adsorption property at pH 5.0. The maximum adsorption capacity was 1.73 mmol/g obtained by fitting with Langmuir model, and the quasi-first-order kinetic rate constant is up to 0.06 min^{-1} . Moreover, D-PAN had a significant "salt-promoting" effect, and the adsorption amount of Pb(II) in the salt-containing system could be nearly doubled. Combining the results of XPS and DFT, it was found that Pb(II) could be removed by chelating with N atoms in polyamine groups to form bidentate and tridentate complexes. Furthermore, D-PAN exhibited excellent structural stability after multiple regeneration. In summary, D-PAN has the advantages of fast adsorption, large capacity and easy regeneration, and has broad application prospects.

Keywords: lead ions; polyamine; chelation; nanofiber; "salt promoting" effect

矿冶、铅酸蓄电池、电镀等行业生产是水中重金属铅的主要来源^[1]。近年来,陕西凤翔县^[2]、湖南衡东县^[3]、广东紫金县^[4]等多地爆发铅污染事件,严重威胁水生态安全以及人类健康^[5-6]。中国将强毒性铅列为第一类污染物,《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅲ类水的限值为 0.05 mg/L ,而且相关行业铅的排放限值也十分严格^[7-8]。含铅废水常用治理技术包括化学沉淀法、电解法、膜分离法和吸附法等^[9]。吸附法因操作简便、选择性好并可循环使用,成为水体铅污染的深度治理主流技术之一^[10]。

多种吸附剂及其改性材料已被广泛用于 Pb(II)的吸附去除。例如,Niu 等^[11]、张雪彦等^[12]、兰舫等^[13]分别利用复合生物炭、改性乙酸木质素和交联聚甲基罗望子胶吸附 Pb(II),但最大吸附量仅分别为 0.58 、 0.39 、 0.64 mmol/g 。Ma 等^[14]利用层状双金属氢氧化物纳米颗粒吸附 Pb(II),可在 1 h 内达到吸附平衡,且最大吸附量高达 1.40 mmol/g ,然而,因难以回收再利用限制了其实际应用。因此,亟需研发容量大、速率快、易回收的高效除 Pb(II)吸附剂。

纳米纤维具有质轻、高长径比、多孔道三维网络结构等特点^[15]。由其制备的块体材料不仅具有纳米材料的快速吸附优势,而且易于回收^[16]。其中,聚丙烯腈(PAN)纳米纤维已被广泛用于去除重金属离子,例如:Deng 等^[17]发现聚乙烯亚胺(PEI)修饰的碳管改性 PAN 纳米纤维对 Pb(II)的最大吸附量可达 1.12 mmol/g 。Wang 等^[18]制备了盐酸羟胺改性的 PAN 多孔层状吸附剂,对 Pb(II)的最大吸附量可达 1.17 mmol/g ,且共存 NaCl 可将其平衡吸

附量提升约 45%,表现出“盐促”效应^[19]。因此,利用多胺化合物修饰 PAN 纤维类吸附剂,可综合发挥氮原子配位能力以及 PAN 纳米纤维基体易回收的结构优势,实现 Pb(II)的高效去除及吸附剂的再生利用^[20]。笔者优选二乙烯三胺(DETA)对 PAN 纳米纤维进行化学改性,制备高效吸附剂 D-PAN 用于 Pb(II)的去除,观察溶液初始 pH 值、接触时间、温度等因素对吸附过程的影响,并结合 X 射线光电子能谱(XPS)和密度泛函理论计算(DFT)^[21],系统分析 D-PAN 对水中 Pb(II)的吸附特性与机制。

1 试验

1.1 仪器

油浴锅(AL404),上海森信实验仪器有限公司;冷冻干燥箱(Scientz-12N),上海上登实验设备有限公司;分析天平(AL104)和 pH 计(FE20K),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;全温培养振荡器(HZP-250),上海精宏实验设备有限公司;超纯水机(SYNS OOCN),密理博有限公司;静电纺丝机(CS30K-H),郑州成越科学仪器有限公司;等离子体发射光谱仪(ICAP-6300),赛默飞世尔;扫描电镜(S4800),日本日立公司;中孔物理吸附仪(TriStar II 3020),麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(Equinox 55),德国布鲁克光学仪器有限公司;电子能谱仪(PHI 5000 VersaProbe),日本 UIVAC-PHI 公司。

1.2 试剂与材料

聚丙烯腈(PAN, $M_w=150\ 000$)和聚乙烯亚胺(PEI, $M_w=70\ 000$),麦克林化学试剂有限公司;二乙烯三胺(DETA)和四乙烯五胺(TEPA),上海阿拉

丁生化科技股份有限公司;无水碳酸钠、氢氧化钠、硝酸、硝酸铅、硝酸钠、硝酸钾、硝酸镁、硝酸钙、氯化钠、硫酸钠和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等均为分析纯,来自南京化学试剂有限公司;实验用水为超纯水。

1.3 D-PAN 的制备方法

称取 1.000 g PAN 粉末溶解于 10 mL DMF 中,室温下搅拌至完全溶解,制得纺丝前体溶液,将其转移到玻璃注射器中,纺丝机正、负极分别与注射器针头和收集板相接,制备 PAN 纳米纤维。纺丝参数:正、负极间距 16 cm、电压 18 kV、流速 1.0 mL/h。

在 50 mL 三口烧瓶中加入 20 mL DETA 和 0.100 g PAN 纳米纤维,室温下静置 2 h,加入 0.500 g 无水碳酸钠,于 393 K 下搅拌反应 3 h。待冷却至室温,滤出纤维,用超纯水洗涤至出水呈中性,经冷冻干燥后即可制得 D-PAN。合成路径如图 1 所示。

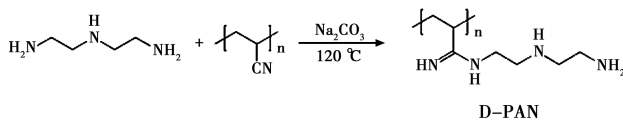


图 1 D-PAN 的合成路径

Fig. 1 Synthetic route for D-PAN

1.4 静态吸附实验

量取一定浓度的 Pb(II) 溶液于锥形瓶中,使用 HNO₃ 和 NaOH 调节 pH 值,随后加入一定量 D-PAN,置于恒温振荡器中,以 140 r/min 的转速振荡 24 h,测定平衡时溶液中 Pb(II) 的浓度,并按式(1)计算平衡吸附量。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中:Q_e为平衡吸附量,mmol/g;C₀为 Pb(II) 的初始浓度,mmol/L;C_e为 Pb(II) 的平衡浓度,mmol/L;V 为溶液体积,L;m 为 D-PAN 投加量,g。

2 实验结果与讨论

2.1 形貌分析

图 2 为 D-PAN 的扫描电镜图(SEM)。单根纤维的直径约为 360 nm,各根纤维相互缠绕穿插,形成具有多通道的网络结构。与 PAN 纳米纤维相比,D-PAN 的比表面积、平均孔直径和孔体积均增加

(表 1),且表面粗糙,这是胺化反应的结果^[22]。D-PAN 形貌和孔径结构的变化利于更多吸附位点的暴露,用于 Pb(II) 的捕集。

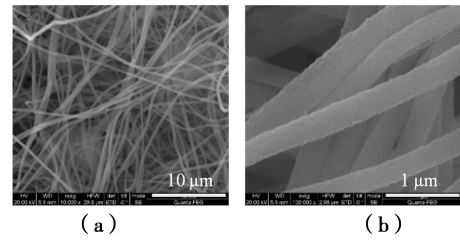


图 2 D-PAN 的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of D-PAN with different magnifications

表 1 D-PAN 和 PAN 纳米纤维的孔径结构对比

Table 1 The information of porous texture about D-PAN and PAN nanofiber

材料	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	平均孔直径/nm	孔体积/ (cm ³ · g ⁻¹)
D-PAN	38.75	7.09	0.069
PAN	22.87	4.98	0.032

2.2 红外光谱

图 3 为 D-PAN 的红外光谱图(FTIR)。2 923、1 450 cm⁻¹ 分别为—CH₂— 的反对称伸缩振动和面内弯曲振动吸收^[23],对应于 PAN 基体的碳骨架和胺化试剂 DETA 中的亚甲基。2 239 cm⁻¹ 处尖锐的峰为—C≡N 的伸缩振动吸收,与 PAN 纳米纤维相比,D-PAN 在此处的峰强明显减弱,反映出少量氰基被保留,而大量氰基发生胺化反应^[24]。3 199 cm⁻¹ 处较宽的峰和 1 582 cm⁻¹ 处尖锐的峰分别对应于伯(仲)胺基的 N—H 伸缩振动和面内弯曲振动吸收^[25],1 075 cm⁻¹ 处对应于伯(仲)胺基的 C—N 伸缩振动^[23]。可见,DETA 通过氰基的胺化反应被成功接枝到 PAN 基体上。

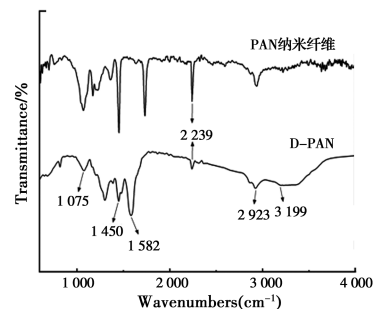


图 3 PAN 纳米纤维和 D-PAN 的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PAN nanofiber and D-PAN

2.3 pH 值的影响

Pb(II)初始浓度 1.0 mmol/L,吸附剂浓度 0.4 g/L,温度为 298 K,探究不同初始 pH 值(2.0、3.0、4.0、5.0)对 D-PAN 吸附 Pb(II)的影响,结果如图 4 所示。吸附量随着 pH 值升高而上升。在低 pH 值时,D-PAN 上伯(仲)胺基发生质子化,占用氮原子上的孤对电子,不利于 Pb(II)的吸附。随着 pH 值升高,胺基去质子化,并恢复与 Pb(II)的配位能力,因此,吸附量显著提升^[25]。

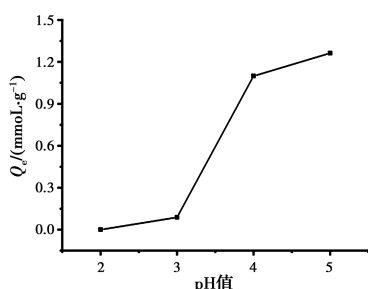


图 4 pH 值对 D-PAN 吸附 Pb(II) 的影响
Fig. 4 Effect of pH on the removal of Pb(II) by D-PAN

2.4 吸附动力学

Pb(II)初始浓度 1.0 mmol/L,吸附剂浓度 0.4 g/L,pH=5.0,温度为 298 K,进行 D-PAN 吸附 Pb(II)的动力学实验,并使用准一级(式(2))和准二级动力学方程(式(3)、式(4))进行拟合分析^[26]。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

$$h = K_2 Q_e^2 \quad (4)$$

式中:Q_t为 t 时刻的瞬时吸附量,mmol/g;K₁为准一级动力学速率常数,min⁻¹;K₂为准二级动力学速率常数,g/mmol·min;h 为初始吸附速率常数,mmol/g·min。

如图 5 所示,D-PAN 在 30 min 内快速吸附,达到平衡吸附量的 86.3%,120 min 可达到吸附平衡,准一级动力学方程对实验结果拟合更优。D-PAN 对溶液中 Pb(II)的快速吸附得益于内部相互穿插的网络和优化的孔隙结构,利于吸附质在纤维内部的快速扩散^[16]。

2.5 吸附等温线及热力学

Pb(II)不同初始浓度(0.25、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mmol/L),吸附剂浓度 0.4 g/L,pH=5.0

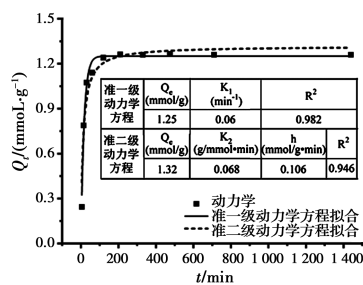


图 5 D-PAN 的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption kinetic curves of D-PAN

于不同温度(298、308、318 K)下进行等温吸附实验,并使用 Langmuir 模型(式(5))和 Freundlich 模型(式(6))进行拟合^[27],结果见表 2 和图 6。

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (5)$$

$$Q_e = K_f C_1^{1/n_e} \quad (6)$$

式中:Q_m为最大吸附量,mmol/g;K_L为 Langmuir 平衡常数,L/mmol;K_f为 Freundlich 结合能常数,n 为 Freundlich 模型系数。

表 2 D-PAN 对 Pb(II) 的等温吸附参数表

Table 2 Adsorption isothermal parameters for the removal of Pb(II) on D-PAN

T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q _m / (mmol·g ⁻¹)	K _L / (L·mmol ⁻¹)	R ²	K _f / (mmol·g ⁻¹)	1/n	R ²
298	1.73	6.369	0.958	1.339	0.242	0.953
308	1.60	5.866	0.957	1.228	0.243	0.947
318	1.57	5.090	0.982	1.168	0.258	0.948

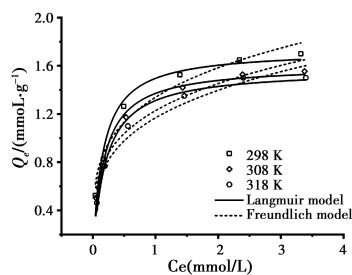


图 6 D-PAN 对 Pb(II) 的等温吸附

Fig. 6 Adsorption isotherm of D-PAN for Pb(II)

Langmuir 模型较 Freundlich 模型拟合更优,表明吸附过程受 D-PAN 表面活性位点的影响,倾向于单分子层吸附。吸附量随温度升高而降低^[28],298 K 下经 Langmuir 模型拟合的最大吸附量高达 1.73 mmol/g。与其他纤维类吸附剂相比(表 3),处

于较高水平。

表 3 多种纳米纤维类吸附剂对 Pb(II) 的吸附容量

Table 3 Adsorption capacities of lead by nanofiber type adsorbent

吸附剂名称	官能团	吸附容量/ (mmol · g ⁻¹)	参考文献
D-PAN	—NH—/—NH ₂	1.73	本文
WNF	—SO ₃ ⁻	1.60	[10]
NCM	—OH/—NH ₂ /酰胺	1.12	[17]
H-PAN	—COOH/含氮杂环	0.99	[18]
	氨基	1.17	
PAN-oxime	—NH ₂ /—OH	1.27	[29]

使用 Van't Hoff 和 ΔG 方程, 计算焓变(ΔH^0 , kJ/mol)、熵变(ΔS^0 , J/mol · K) 和自由能变(ΔG^0 , kJ/mol) 3 个热力学参数^[30], 并用式(9)先对数据进行无量纲化处理, 结果如表 4 所示。由表 4 可见: $\Delta H^0 < 0$, 表明吸附为放热过程; $\Delta S^0 < 0$, 表明体系无序度降低; $\Delta G^0 < 0$, 表明反应可以自发进行。因此, 该吸附为焓驱动的自发放热过程。

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (8)$$

$$K_{eq} = \frac{1000 \cdot K_L \cdot C^0}{\gamma} \quad (9)$$

式中: R 为通用气体常数, 8.314 J/mol · K; T 为实验温度, K; K_{eq} 为吸附平衡常数; C^0 为标准浓度; γ 为活度系数。

表 4 D-PAN 吸附 Pb(II) 的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for the removal of Pb(II) on D-PAN

T/K	$\ln K_{eq}$	$\Delta G^0 /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S^0 /$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	$\Delta H^0 /$ (kJ · mol ⁻¹)
298	1.85	-4.59		
308	1.77	-4.53	-14.05	-8.80
318	1.63	-4.30		

2.6 常规无机离子的影响

Pb(II) 初始浓度 1.0 mmol/L, 分别与 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ (2.5、10.0 mmol/L) 共存和 Pb(II) 初始浓度 3.0 mg/L 分别与 Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ (1.0 mmol/L) 共存, 吸附剂浓度 0.4 g/L, pH=5.0, 温度为 298 K, 探究无机阴阳离子共存对 D-PAN 吸附 Pb(II) 的影响, 结果如图 7 所示。常

规阴阳离子共存均不同程度促进了 D-PAN 对 Pb(II) 的吸附, 吸附量最高可提升 95.87% (K⁺ 共存)。“盐促”效应的主要机制在于: 1) 伴随碱(土)金属盐的加入, 溶液中阴离子浓度增加, 可以平衡 D-PAN 上正电荷, 静电屏蔽作用促进 D-PAN 对 Pb(II) 的吸附^[31-33]; 2) 根据软硬酸碱理论, Pb(II) 为交界酸, K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 为硬酸, 胺基与 Pb(II) 的亲合力更强^[34], 碱(土)金属阳离子无法竞争吸附位点。3 种阴离子共存的促进作用存在细微的差异, 可能是因为 Cl⁻ 与 Pb(II) 发生配位作用, 影响水体中 Pb(II) 的形态, 而 SO₄²⁻ 的电荷数高, 静电屏蔽作用更明显, 且可能存在吸附架桥作用^[35]。

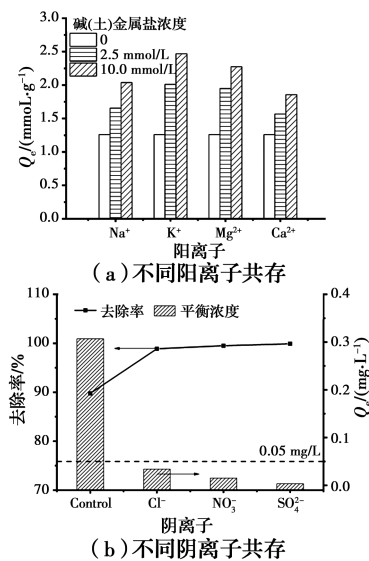


图 7 不同阴阳离子共存对 D-PAN 吸附 Pb(II) 的影响
Fig. 7 Effect of common cations and anions on Pb(II) removal by D-PAN

2.7 再生和稳定性能

利用 0.1 mol/L 的硝酸对 D-PAN 进行再生, 随后进行再吸附实验, 结果如图 8 所示。4 次再生利用后, D-PAN 的吸附量为 1.10 mmol/g, 证明其具有优良的再生和稳定性能。

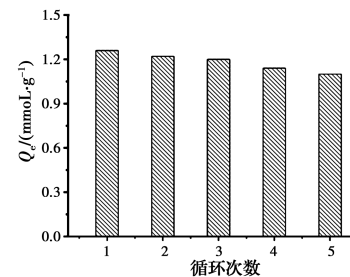


图 8 D-PAN 的再生吸附性能
Fig. 8 Reusability of D-PAN

2.8 吸附机理分析

2.8.1 XPS 通过对比 D-PAN 吸附前后的 XPS 结果,探究吸附机理。对吸附后 D-PAN 的 N1s 进行分峰拟合,出现氮的 4 个 XPS 特征峰,如图 9 所示。其中,398.3 eV 为—NH₂/—NH—的结合能谱峰,相较于吸附前的 398.5 eV 发生了 0.2 eV 的负向位移,这是伯(仲)胺基中氮的孤对电子与 Pb(II) 配位的结果,与 DFT 计算结果一致(见表 5,与 Pb(II) 配位后, N1、N2 和 N4 的电荷密度均增加)。405.3 eV 为硝态氮的结合能谱峰^[36],证实 NO₃⁻ 进入 D-PAN 中,随着 Pb(II) 的吸附,溶液中的 NO₃⁻ 也被吸附到 D-PAN 上以平衡电荷,与文献^[37]结果一致。

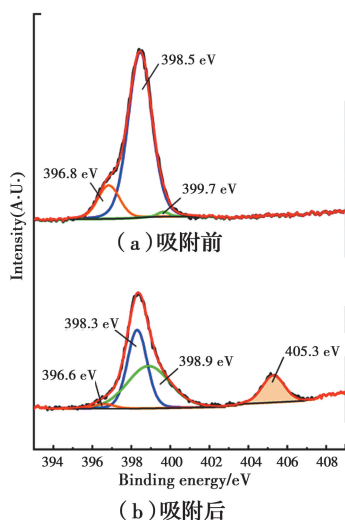


图 9 D-PAN 吸附前后 XPS 的 N1s 分峰拟合图

Fig. 9 N 1s Fitting of XPS spectra with D-PAN before and after Pb(II) adsorption

表 5 D-PAN 及与 Pb(II) 不同构型中 N 的电荷分布
Table 5 The charge distribution of N in D-PAN and different configurations with Pb(II)

构型	N1	N2	N3	N4
D-PAN	-0.704	-0.548	-0.596	-0.613
D-PAN-Pb1	-0.735	-0.700	-0.535	-0.840
D-PAN-Pb2	-0.813	-0.673	-0.549	-0.807

2.8.2 DFT 计算 通过 DFT 计算模拟吸附过程中可能出现的配合物构型^[21]。如图 10 所示, D-PAN 中的 N 原子通过 D-PAN-Pb1(构型 1)和 D-PAN-Pb2(构型 2)两种方式与 Pb(II) 发生配位,具体计算结果见表 6。配合物中 Pb(II) 的电荷分别为 1.298 和 1.164,表明吸附过程存在配体向 Pb(II) 的电荷转移^[38]。构型 1 中, Pb(II) 与两个 N 原子发

生配位,键长分别为 2.238、2.420 Å。构型 2 中, Pb(II) 与 3 个 N 原子配位,键长分别为 2.314、2.433、2.409 Å。两种构型的结合能分别为 -1 566.49、-1 690.83 kJ/mol,其中,构型 2 的结合能更低,可能为 D-PAN 和 Pb(II) 的主要结合模式。

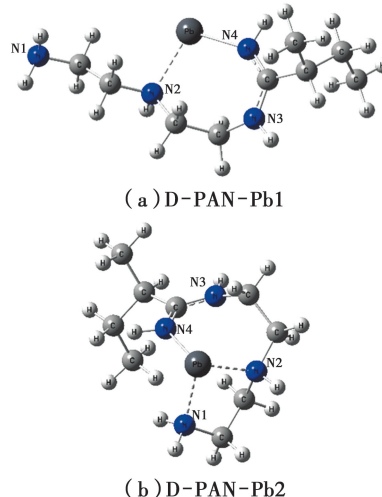


图 10 D-PAN 与 Pb(II) 螯合的配合物构型
Fig. 10 N Coordination configuration for D-PAN chelated with Pb(II)

表 6 D-PAN-Pb1 与 D-PAN-Pb2 构型的 DFT 参数
Table 6 The calculated parameters of DFT for D-PAN-Pb1 and D-PAN-Pb2 Complexes

构型	结合能/(kJ·mol ⁻¹)	键长/Å	
D-PAN-Pb1	-1 566.49	Pb-N2	2.238
		Pb-N4	2.420
		Pb-N1	2.409
D-PAN-Pb2	-1 690.83	Pb-N2	2.433
		Pb-N4	2.314

3 结论

通过二乙烯三胺改性聚丙烯腈纳米纤维成功制备多胺螯合纳米纤维吸附剂 D-PAN。pH=5.0 时, 2 h 内可达到 Pb(II) 的吸附平衡,常温下最大吸附量为 1.73 mmol/g。无机盐共存通过电荷屏蔽作用促进 D-PAN 对 Pb(II) 的吸附,具有显著的“盐促”效应。经 4 次再生利用后, D-PAN 的吸附量仍可达 1.10 mmol/g。结合 XPS 表征和 DFT 计算结果分析吸附机理可知, Pb(II) 通过与多胺基团中 N 原子形成双齿和三齿配合物,构建稳定螯合结构实现 Pb(II) 的去除。综上所述, D-PAN 具有吸附快、容量大、易再生和“盐促”等优点,因而具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] SUN Y J, ZHOU S B, PAN S Y, et al. Performance evaluation and optimization of flocculation process for removing heavy metal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123911.
- [2] 韩颖. “血铅超标”事件追踪[J]. *劳动保护*, 2011(4): 34-36.
HAN Y. The event tracking of "blood lead excess"[J]. *Labour Protection*, 2011(4): 34-36. (in Chinese)
- [3] 吴龙贵. “吃铅笔也超铅”可怕在哪[J]. *环境教育*, 2014(7): 30.
WU L G. The point in the phenomenon that eating pencils leads to excessive Pb [J]. *Environmental Education*, 2014(7): 30. (in Chinese)
- [4] 叶伟雄, 叶艺娟, 黄振波, 等. 紫金县临江开发区 1297 名学生血铅检测结果分析[J]. *海峡预防医学杂志*, 2013, 19(3): 29-30.
YE W X, YE Y J, HUANG Z B, et al. Analysis of blood lead test results of 1297 students in Linjiang Development Zone, Zijin County [J]. *Strait Journal of Preventive Medicine*, 2013, 19 (3): 29-30. (in Chinese)
- [5] FU J J, ZHANG A Q, WANG T, et al. Influence of E-waste dismantling and its regulations: temporal trend, spatial distribution of heavy metals in rice grains, and its potential health risk [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7437-7445.
- [6] TURNER A. Heavy metals in the glass and enamels of consumer container bottles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 8398-8404.
- [7] 辛玉婷, 花月, 沈小帅, 等. 铅蓄电池行业大气污染物现行排放标准在江苏省的适用性分析[J]. *环境科技*, 2016, 29(5): 73-77.
XIN Y T, HUA Y, SHEN X S, et al. The applicability of air pollutants emission standards for lead battery industry in Jiangsu Province [J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 29(5): 73-77. (in Chinese)
- [8] 王宗爽, 徐舒, 安广楠, 等. 铅大气污染物环境保护标准限值研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(9): 3163-3170.
WANG Z S, XU S, AN G N, et al. Research on the lead limit values of environmental protection standards [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(9): 3163-3170. (in Chinese)
- [9] LUO J M, SUN M, RITT C L, et al. Tuning Pb(II) adsorption from aqueous solutions on ultrathin iron oxychloride (FeOCl) nanosheets [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(4): 2075-2085.
- [10] SIRVIÖ J A, VISANKO M. Lignin-rich sulfated wood nanofibers as high-performing adsorbents for the removal of lead and copper from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121174.
- [11] NIU Z R, FENG W L, HUANG H, et al. Green synthesis of a novel Mn-Zn ferrite/biochar composite from waste batteries and pine sawdust for Pb²⁺ removal [J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126529.
- [12] 张雪彦, 金灿, 刘贵锋, 等. 希夫碱型木质素基吸附材料的制备及其对 Pb²⁺ 吸附性能研究[J]. *离子交换与吸附*, 2017, 33(5): 403-415.
ZHANG X Y, JIN C, LIU G F, et al. Preparation of schiff base-modified-lignin adsorbent and its adsorption performance of Pb²⁺ [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2017, 33(5): 403-415. (in Chinese)
- [13] 兰舫, 牛春梅, 李绍英, 等. 交联羧甲基罗望子胶对 Pb²⁺ 的吸附研究[J]. *离子交换与吸附*, 2014, 30(3): 242-249.
LAN F, NIU C M, LI S Y, et al. Adsorption performance of Pb²⁺ by crosslinked carboxymethyl tamarind [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2014, 30(3): 242-249. (in Chinese)
- [14] MA L J, WANG Q, ISLAM S M, et al. Highly selective and efficient removal of heavy metals by layered double hydroxide intercalated with the MoS₄²⁻ ion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2858-2866.
- [15] XUE J J, WU T, DAI Y Q, et al. Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(8): 5298-5415.
- [16] QIU J L, FAN P, YUE C L, et al. Multi-networked nanofibrous aerogel supported by heterojunction photocatalysts with excellent dispersion and stability for photocatalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(12): 7053-7064.
- [17] DENG S, LIU X H, LIAO J B, et al. PEI modified multiwalled carbon nanotube as a novel additive in PAN nanofiber membrane for enhanced removal of heavy metal ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 122086.
- [18] WANG G, WANG J R, ZHANG H, et al. Functional PAN-based monoliths with hierarchical structure for heavy metal removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1607-1614.
- [19] 徐超, 刘福强, 巢路, 等. 新型多胺类螯合树脂的设计、制备及其对重金属离子吸附特性的研究[J]. *离子*

- 交换与吸附, 2013, 29(6): 481-495.
- XU C, LIU F Q, CHAO L, et al. Synthesis of polyamine chelating resins and adsorption properties toward heavy metal ions from aqueous media [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2013, 29(6): 481-495. (in Chinese)
- [20] ZHOU H, ZHU H X, XUE F, et al. Cellulose-based amphoteric adsorbent for the complete removal of low-level heavy metal ions via a specialization and cooperation mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123879.
- [21] ZOU L Z, SHAO P H, ZHANG K, et al. Tannic acid-based adsorbent with superior selectivity for lead(II) capture: Adsorption site and selective mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 160-166.
- [22] XU X, ZHANG H J, AO J X, et al. 3D hierarchical porous amidoxime fibers speed up uranium extraction from seawater [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6): 1979-1988.
- [23] NIE R F, MIAO M, DU W C, et al. Selective hydrogenation of C=C bond over N-doped reduced graphene oxides supported Pd catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 607-613.
- [24] ALMASIAN A, GIAHI M, CHIZARI FARD G, et al. Removal of heavy metal ions by modified PAN/PANI-nylon core-shell nanofibers membrane: Filtration performance, antifouling and regeneration behavior [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 1166-1178.
- [25] HONG G S, LI X, SHEN L D, et al. High recovery of lead ions from aminated polyacrylonitrile nanofibrous affinity membranes with micro/nano structure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 295: 161-169.
- [26] ZIMMERMANN A C, MECABÔ A, FAGUNDES T, et al. Adsorption of Cr(VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 192-196.
- [27] CHEN C, ZHANG M, GUAN Q X, et al. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of xylenol orange onto MIL-101(Cr) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183: 60-67.
- [28] HUI B, ZHANG Y, YE L. Preparation of PVA hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced phosphate removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 235: 207-214.
- [29] SAEED K, HAIDER S, OH T J, et al. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 322(2): 400-405.
- [30] ZOU M Y, ZHANG J D, CHEN J W, et al. Simulating adsorption of organic pollutants on finite (8, 0) single-walled carbon nanotubes in water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16): 8887-8894.
- [31] LI J, ZHANG S W, CHEN C L, et al. Removal of Cu(II) and fulvic acid by graphene oxide nanosheets decorated with Fe₃O₄ nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4991-5000.
- [32] KOSA S A, AL-ZHRANI G, ABDEL SALAM M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181/182: 159-168.
- [33] HU R, WANG X K, DAI S Y, et al. Application of graphitic carbon nitride for the removal of Pb(II) and aniline from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 469-477.
- [34] KUMAR P A, RAY M, CHAKRABORTY S. Adsorption behaviour of trivalent chromium on amine-based polymer aniline formaldehyde condensate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149(1/2/3): 340-347.
- [35] BRADL H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277(1): 1-18.
- [36] LIU W J, ZENG F X, JIANG H, et al. Adsorption of lead (Pb) from aqueous solution with *Typha angustifolia* biomass modified by SOCl₂ activated EDTA [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(1): 21-28.
- [37] ZHU C Q, LIU F Q, XU C, et al. Enhanced removal of Cu(II) and Ni(II) from saline solution by novel dual-primary-amine chelating resin based on anion-synergism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 287: 234-242.
- [38] ZHU S, ASIM KHAN M, WANG F Y, et al. Rapid removal of toxic metals Cu²⁺ and Pb²⁺ by amino trimethylene phosphonic acid intercalated layered double hydroxide: A combined experimental and DFT study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123711.