

磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 在土壤重金属污染修复中的高效分离

姜皓然, 焦朋朋*, 李天鹏, 江婷婷, 李乐恒, 邢艳蕊
(枣庄学院城市与建筑工程学院, 山东 枣庄 277160)

摘要: 实验合成了饱和磁化强度为 15.8~56.8 emu/g 的磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$, 考察了外源磁场强度、接触时间、回收次数、饱和磁化强度及水土比对土壤中磁性吸附剂回收率的影响。单因素实验表明, 除水土比外各因素均显著影响回收率。采用响应面法建立回收率预测模型 ($P < 0.001$, $R^2 = 0.9938$), 影响顺序为: 回收次数 > 接触时间 > 饱和磁化强度 > 外源磁场强度。回收率最佳参数: 磁场 0.3 T, 接触 30 s, 回收 4 次, 饱和磁化强度 32.2 emu/g, 预测回收率 98.74%, 验证实验值为 $(97.53 \pm 1.36)\%$, 与预测值高度吻合。

关键词: 土壤重金属污染; 磁性吸附剂; 响应面; 回收率

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0103-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.019

High-efficiency separation of magnetic adsorbent $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ in the remediation of soil heavy metal contamination

JIANG Hao-ran, JIAO Peng-peng*, LI Tian-peng, JIANG Ting-ting, LI Le-heng, XING Yan-rui
(School of City and Architecture Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China)

Abstract: In this study, a magnetic adsorbent, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$, with a saturation magnetization ranging from 15.8 to 56.8 emu/g, was synthesized. The effects of external magnetic field intensity, contact time, recycling number, saturation magnetization, and water-to-soil ratio on the recovery efficiency of the magnetic adsorbent from soil were investigated. Single-factor experiments indicated that all factors except the water-to-soil ratio significantly affected the recovery efficiency. A response surface methodology was employed to establish a predictive model for recovery efficiency ($P < 0.001$, $R^2 = 0.9938$), and the order of influence was determined as follows: recycling number > contact time > saturation magnetization > external magnetic field intensity. The optimal conditions for recovery efficiency were as follows: magnetic field intensity of 0.3 T, contact time of 30 seconds, four recycling cycles, and saturation magnetization of 32.2 emu/g. Under these conditions, the predicted recovery efficiency was 98.74%, and the experimentally verified value was $(97.53 \pm 1.36)\%$, which is in excellent agreement with the predicted value.

Key words: soil heavy metal pollution; magnetic adsorbent; response surface; recovery rate

土壤是人类社会生存与发展的最基本的自然资源之一^[1-2], 然而, 随着工农业的发展, 土壤重金属污染日益突出, 已成为人类社会无法回避的全球性环境问题^[3-6]。2024 年数据显示, 我国土壤重金属污染形势不容乐观, 部分重点地区土壤重金属污染问题依然突出, 严重威胁农产品和土壤生态安全^[2,7-8]。土壤重金属污染修复是实现土壤环境生态安全的核心^[9-10]。

近年来, 土壤重金属污染修复技术取得了一系列重要进展, 研发出多种物理、化学和生物修复方法^[11-15]。从综合性能而言, 磁性吸附法因其在成本

控制、生态兼容性及处理效率方面表现出色, 成为一种极具应用前景的土壤重金属污染修复策略^[16-18]。在磁性吸附法用于土壤污染物去除的相关研究中, 已有众多实证结果提供支撑。例如, Kim 等^[19]采用聚乙烯亚胺包覆制备的磁性阳极颗粒, 在土壤铈污染修复中表现出良好效能, 对土壤中铈的去除率最高可达 81.7%; Gong 等^[20]的研究表明, 磁性硅酸盐与生物炭的复合吸附材料对土壤中总镉的去除效果显著, 去除率范围为 29.33%~31.82%。尹进良等^[21]采用分步合成法制备磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$, 该吸附剂对土壤中的总镉和有效态镉去除率

收稿日期: 2025-10-24; 修回日期: 2026-05-25

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (ZR2021MD004); 山东省高校青创科技计划资助项目 (2021KJ063); 枣庄学院博士科研启动基金 (1020705); 枣庄学院校级科研项目 (102062504)

作者简介: 姜皓然 (2005-), 男, 本科生, 370132197@qq.com; 焦朋朋 (1985-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为土壤污染修复治理, 通讯联系人, mr.jiaopeng@163.com。

分别为 25.33% 和 21.43%。磁性吸附剂可在外部磁场作用下与土壤分离,进而将重金属从土壤中分离出来,为土壤镉污染的绿色修复提供了新的选择与可能性^[22-23]。

然而,该技术在实际应用中的一个关键环节,在于修复完成后磁性吸附剂能否被高效、彻底地从土壤中分离回收。这直接决定了最终的土壤重金属污染修复效果。例如,Wang 等^[23]利用生物废弃物制备的磁性吸附剂实现了超过 85% 的回收率,并初步指出回收率与材料的饱和磁化强度相关,但该研究未能详细阐明回收过程的实验条件及其优化策略。同样,其他一些研究^[24-28]虽提及了磁性材料的分离操作,但通常仅作简单描述(如“采用磁棒搅拌”),缺乏对分离过程中关键影响参数(如磁场强度、作用时间、土壤环境等)的系统性考察与机理分析。

目前的研究更多聚焦于磁性吸附剂的制备与重金属吸附性能分析,而对磁性吸附剂从土壤中的分离未开展系统性研究,这也影响了磁性吸附材料在土壤重金属污染修复方面应用优势的发挥。基于上述研究现状,当前的研究大多聚焦于磁性吸附剂的制备及其对重金属的吸附性能,而对其从复杂土壤基质中分离回收的关键过程则缺乏系统性研究。这一知识缺口严重制约了磁性吸附修复技术的实际应用效能与风险评估。因此,本研究旨在系统探究影响磁性吸附剂从土壤中回收效率的关键操作参数与材料本身属性。具体而言,本研究以自制的、具有不同饱和磁化强度的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 磁性吸附剂为研究对象,重点考察外源磁场强度、接触时间、回收次数、吸附剂磁学性能以及水土比等因素对其回收率的影响规律。在此基础上,采用响应面法(RSM)建立上述多因素与回收率之间的定量回归模型,并优化分离回收工艺参数,以期磁性吸附剂在土壤重金属污染修复中的高效应用与回收操作提供理论依据和数据支撑。

1 实验内容

1.1 实验试剂与仪器

试剂:实验用的试剂 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 HNO_3 、氨水(25%)、正己烷、正硅酸四乙酯(TEOS)、无水乙醇和 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)均为分析纯。

仪器:傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700, 美国赛默飞世尔科技公司)、振动样品磁强计

(VSM, M-7407, 美国 Lake Shore 公司)和扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 300, 德国蔡司公司)。

1.2 土壤的预处理

土壤样品取自山东省枣庄市某矿区农田土壤。土壤样本覆盖 50 m×50 m 的区域,采用五点取样法,收集表层 0~20 cm 的土壤。人工去除土壤中的碎石和动植物残留物。土壤在常温下风干。研磨后,用孔径为 0.15 mm 的尼龙筛筛分,并充分混合。采用磁铁去除土壤中的原有磁性物质。

1.3 磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 制备

1.3.1 制备 Fe_3O_4

称量 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10.82 g) 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5.56 g) 置于装有 500 mL 去离子水的烧杯中搅拌溶解;然后将烧杯用保鲜膜密封后转移至水浴锅,当溶液温度升至 80℃ 时快速加入氨水(质量分数 25%)100 mL,搅拌 1 h 后静置 30 min,用去离子水和无水乙醇清洗沉淀物至中性,将沉淀物在 60℃ 下真空干燥备用。

1.3.2 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

将一定量的 TEOS 和 Fe_3O_4 加入混合液(H_2O 20.0 mL 和乙醇 60.0 mL)中。TEOS 与 Fe_3O_4 的质量比分别为 11:2、11:4、11:8、11:11 和 11:15。然后进行超声分散 15 min。向混合溶液中加入氨水(4.0 mL),并在 N_2 保护下搅拌 12 h。反应结束后,用去离子水和无水乙醇洗涤至中性,将样品在 60℃ 下真空干燥备用。

1.3.3 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$

将 1.3.2 部分制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (5 g) 与 APTMS (5 g) 超声分散在 100 mL 正己烷中,并剧烈搅拌 30 min。随后,将混合物在 80℃ 下回流 12 h,并使用磁铁分离所得产物,分别用乙醇和去离子水洗涤 3~5 次,将样品在 60℃ 下真空干燥,产物为不同饱和磁化强度的磁性吸附材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 。

1.4 土壤中分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$

按照土壤质量 2.0% 的剂量将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 与土壤(100 g)均匀混合,控制一定的水土比。用磁棒(带套管)进行 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 回收,然后将套管取下,用去离子水将套管上的磁性吸附材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 冲洗至烧杯中,多次水洗与磁分离将夹带的土壤去除,然后将回收的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 真空干燥称重,并利用式(1)计算回收率。

$$\varepsilon = (m_2/m_1) \times 100\% \quad (1)$$

其中, ε 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 回收率,%; m_1 为投加

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的质量, g; m_2 为回收 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的质量, g。

1.4.1 单因素实验

(1) 外源磁场强度对回收率的影响

按照土壤质量 2.0% 的剂量将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 与土壤均匀混合。水土比控制为 1:1。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的饱和磁化强度为 15.8 emu/g, 回收次数为 3 次, 接触时间为 30 s, 外源磁场强度分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 T。

(2) 接触时间对回收率的影响

按照土壤质量 2.0% 的剂量将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 与土壤均匀混合。水土比控制为 1:1。回收次数为 3 次, 外源磁场强度为 0.3 T。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的饱和磁化强度 15.8 emu/g。接触时间分别为 5、15、30、40、55 s。

(3) 回收次数对回收率的影响

按照土壤质量 2.0% 的剂量将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 与土壤均匀混合。水土比控制为 1:1。外源磁场强度为 0.3 T。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的饱和磁化强度 15.8 emu/g。接触时间分别为 30 s。回收次数分别为 1、2、3、4、5 次。

(4) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 饱和磁化强度对回收率的影响

按照土壤质量 2.0% 的剂量将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 与土壤均匀混合。水土比控制为 1:1。回收次数为 5 次, 接触时间为 30 s, 外源磁场强度为 0.3 T。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的饱和磁化强度为 15.8、32.2、48.6、52.8、56.8 emu/g。

(5) 固液比对回收率的影响

按照土壤质量 2.0% 的剂量将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 与土壤均匀混合。回收次数为 3 次, 外源磁场强度为 0.3 T。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的饱和磁化强度 15.8 emu/g。接触时间为 30 s。水土比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1 和 5:1。

1.4.2 响应面实验

在单因素实验的基础上, 采用 Box-Behnken 设计原理, 以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 回收率为指标, 选取外源磁场强度 (A , T)、接触时间 (B , s)、回收次数 (C , 次) 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 饱和磁化强度 (D , emu/g) 4 个因素设计响应面实验, 从而评估各因素之间交互作用对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 回收率的影响。本研究设计进行了四因素三水平的响应面优化实验, 响应面实验设计如表 1 所示。

表 1 实验因素与水平编码

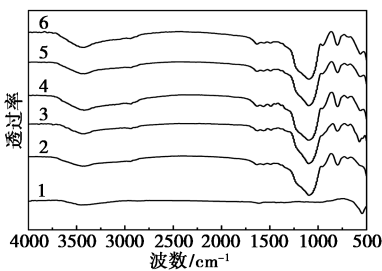
因素	变量	水平		
		-1	0	1
外源磁场强度/T	A	0.1	0.3	0.5
接触时间/s	B	5	30	55
回收次数/次	C	1	3	5
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 饱和磁化强度/(emu·g ⁻¹)	D	15.8	32.2	48.6

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 红外表征

由图 1 可以发现, 所有物质均在 577、1 640 cm^{-1} 和 3 420 cm^{-1} 处出现了 3 个吸收峰, 其中 577 cm^{-1} 处吸收峰是 Fe_3O_4 粒子中 Fe—O 的特征吸收峰; 1 640 cm^{-1} 和 3 420 cm^{-1} 处的吸收峰分别为样品表面吸附水 O—H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:2)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:4)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:8)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:11) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:15) 均在 804 cm^{-1} 和 1 091 cm^{-1} 出现了吸收峰, 其中 1 091 cm^{-1} 的吸收峰分别对应 Si—O—Si 的弯曲振动; 804 cm^{-1} 吸收峰归属于内部硅氧四面体单元的反对称伸缩振动; 这表明 SiO_2 已经成功包裹在了 Fe_3O_4 的表面。1 490 cm^{-1} 处为 C—H 面内弯曲振动吸收峰, 1 560 cm^{-1} 处为 N—H 面内弯曲振动吸收峰, 这表明 NH_2 已经成功枝接在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面, 制备出了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 。



1— Fe_3O_4 ; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:2);
3— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:4); 4— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:8);
5— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:11); 6— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:15)

图 1 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的 FT-IR 光谱图

2.1.2 VSM 表征

Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:2)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:4)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:8)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:11) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (11:15) 的 VSM 曲线如图 2 所示。 Fe_3O_4 的磁化饱和值为 74.1

emu/g, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (11:2)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (11:4)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (11:8)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (11:11) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (11:15) 的磁化饱和值分别为 15.8、32.2、48.6、52.8、56.8 emu/g。显然磁性吸附材料的饱和磁化强度随着 Fe_3O_4 含量的增加而增加。对于磁性吸附材料而言,饱和磁化强度越大,越有利于其与环境介质的分离。尽管 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的饱和磁化强度相较于 Fe_3O_4 出现了较大幅度的降低,但是其仍能够在外源磁场作用下实现从环境介质中的分离。

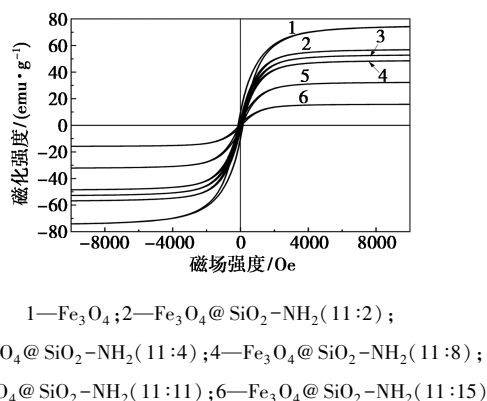


图2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的磁滞回线

2.1.3 SEM 表征

Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的形貌结构如图3

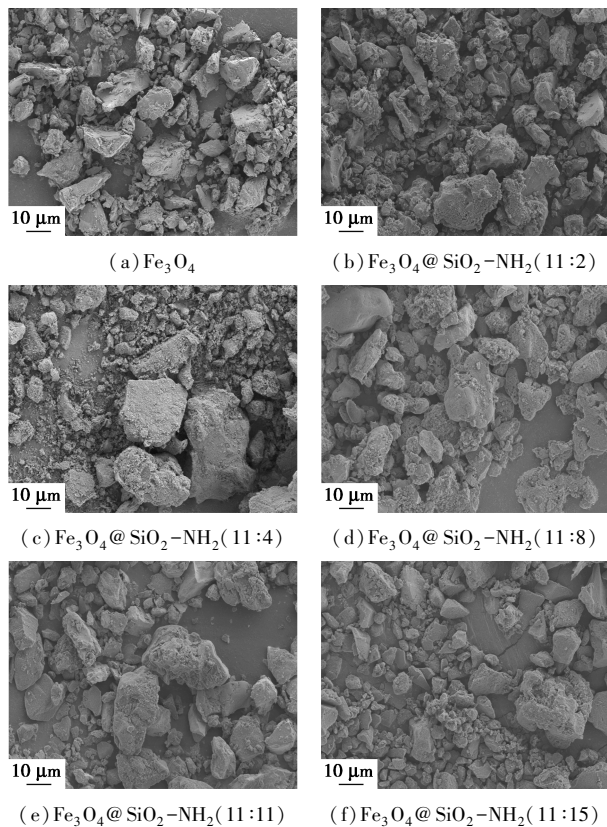


图3 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的 SEM 图

所示。 Fe_3O_4 颗粒表面存在较为锐利的棱角,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 颗粒表面较为圆润且形状不规则,这是由于 SiO_2 的包覆和氨基官能团的枝接导致的。

2.2 单因素实验

2.2.1 外源磁场强度对回收率的影响

由图4可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的回收率随着外源磁场强度的增加逐渐增大,基本呈线性关系。外源磁场强度为 0.1 T 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的回收率为 81.47%;当外源磁场强度为 0.5 T 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的回收率为 90.11%。分析原因,外源磁场强度的增加,使得外源磁场与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 之间作用力增大,在相同的条件下更有利于对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的捕集吸附。

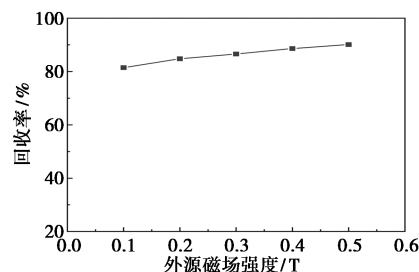


图4 外源磁场强度对回收率的影响

2.2.2 接触时间对回收率的影响

由图5可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的回收率随着接触时间的增加逐渐增大,接触时间为 5 s 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的回收率为 80.37%;当接触时间为 55 s 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的回收率为 96.03%。接触时间的增加,大大提高了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 从土壤迁移至磁铁表面的机会,从而在相同的条件下更有利于对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的捕集吸附。由于磁铁表面积一定,接触时间内磁铁表面堆积附着了大量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$,继续增加接触时间 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 无法增加有效吸附,从而接触时间超过 40 s 后回收率增加并不明显。

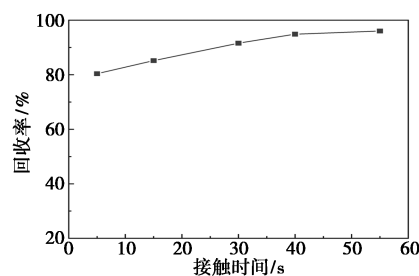


图5 接触时间对回收率的影响

2.2.3 回收次数对回收率的影响

由图6可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的回收率随着回收次数的增加快速增大,当回收次数超过 3 次后,

回收率变化逐渐减小。回收次数为 1 次时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的回收率为 42.25%; 回收次数为 3 次时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的回收率为 88.10%。回收次数为 5 次时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的回收率为 96.78%。显然回收次数对回收率影响较大。磁铁表面能够吸附 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的面积是一定的, 增加回收次数相当于增加了磁铁的表面积, 从而使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的回收率不断增加。

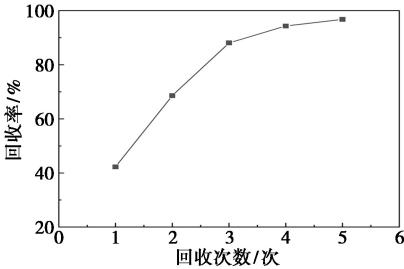


图 6 回收次数对回收率的影响

2.2.4 饱和磁化强度对回收率的影响

由图 7 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的回收率随着饱和磁化强度的增加而增大, 当饱和磁化强度超过 48.6 emu/g 后, 回收率变化逐渐减小。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的饱和磁化强度为 15.8 emu/g 时, 回收率为 80.38%; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的饱和磁化强度为 56.8 emu/g 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的回收率为 96.03%。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的饱和磁化强度的增加, 使得外源磁场与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 之间作用力增大, 从而更有利于对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的捕集吸附。

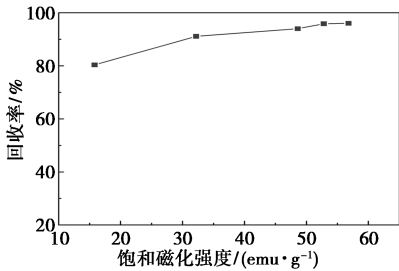


图 7 饱和磁化强度对回收率的影响

2.2.5 水土比对回收率的影响

从图 8 可以看出, 水土比对土壤中磁性吸附剂回收率的影响很小。随着水土比的增加, 磁性吸附剂在土壤中的回收率几乎保持不变。不难看出, 水土比并不是影响磁性吸附剂回收率的关键因素。磁性吸附剂仍然可以在外部磁场的作用下与土壤分离, 并保持高回收率。然而, 考虑到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 需要与土壤分离, 必须控制一定的水土比。如果水土比过大, 用水量就会增加。如果水土比太低, 水和土壤形成的浆液会很黏稠, 不利于磁性吸附剂

与土壤的分离。考虑到磁分离的可操作性, 可水土比控制在 1:1。

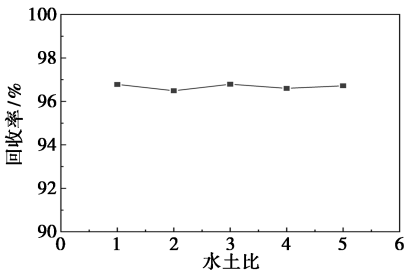


图 8 水土比对回收率的影响

2.3 响应曲面法优化

2.3.1 响应面实验结果与方差分析

响应面实验结果如表 2 所示。对表 2 中的数据进行了精确的多元回归分析, 建立回收率与外源磁场强度、单次回收时间、回收次数和饱和磁化强度之间的二次多项回归方程, 如式 (2) 所示。

$$Y = +91.57 + 1.06A + 5.27B + 25.54C + 2.30D + 1.08AB - 1.00AC - 2.57AD - 3.89BC - 1.22BD - 1.52CD - 1.02A^2 + 0.54B^2 - 20.05C^2 + 0.53D^2 \quad (2)$$

为了验证该回归方程的准确性和可靠性, 对其进行了方差分析, 如表 3 所示。由表 3 可知, 此模型的 F 值为 159.93, 说明该模型差异性极显著; 失拟项 $P=0.0735>0.05$, 即失拟项不显著, 说明所建回归实验模型有统计学意义。回归系数的显著性表明模型中一次项 B 、 C , 二次项 C^2 对回收率影响极显著 ($P<0.001$), 一次项 D 、交互项 AD 、 BC 对回收率有显著影响 ($P<0.05$), 一次项 A , 交互项 AB 、 AC 、 BD 、 CD 和二次项 A^2 、 B^2 影响不显著 ($P>0.05$)。 $R^2 = 0.9938$, $R^2_{\text{Adj}} = 0.9876$, $R_{\text{Pred}} = 0.9662$ 两者之间的差异小于 0.2, 这表明模型的拟合效果非常好。信噪比为 38.047, 大于 4, 处于合理范围内, 表明方程的拟合效果佳、可信度高; 变异系数为 2.76, 小于 10, 这表明实验精确性较高, 模型具有较高的可信度。该模型适用于实验结果的预测。由 F 值可知, 各因素影响主次顺序为回收次数>接触时间>饱和磁化强度>外源磁场强度。

表 2 响应面分析结果

实验序号	外源磁场强度/ T	接触时间/ s	回收次数/ 次	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 饱和磁化强度/ (emu·g ⁻¹)	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 回收率/%
1	0.3	30	1	48.6	50.16
2	0.3	30	1	15.8	42.25
3	0.3	5	1	32.2	37.09
4	0.3	30	3	32.2	91.12

续表

实验 序号	外源磁 场强度/ T	接触 时间/ s	回收 次数/ 次	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ 饱和磁化强度/ (emu·g ⁻¹)	Fe ₃ O ₄ @ SiO ₂ -NH ₂ 回收率/%
5	0.3	55	3	15.8	96.03
6	0.3	55	3	48.6	98.84
7	0.5	55	3	32.2	98.07
8	0.3	30	3	32.2	91.33
9	0.1	30	3	48.6	96.81
10	0.1	5	3	32.2	85.19
11	0.3	55	1	32.2	52.36
12	0.3	30	5	48.6	98.05
13	0.5	5	3	32.2	88.08
14	0.1	30	1	32.2	38.51
15	0.3	30	3	32.2	91.09
16	0.3	30	3	32.2	91.23
17	0.3	5	5	32.2	97.55
18	0.5	30	1	32.2	46.32
19	0.1	55	3	32.2	91.26
20	0.3	30	3	32.2	88.55
21	0.3	30	5	15.8	96.78
22	0.1	30	5	32.2	93.01
23	0.5	30	3	48.6	89.2
24	0.5	30	5	32.2	96.82
25	0.5	30	3	15.8	90.11
26	0.3	5	3	15.8	80.38
27	0.1	30	3	15.8	86.47
28	0.3	55	5	32.2	98.66
29	0.3	5	3	48.6	88.03

表 3 方差分析表

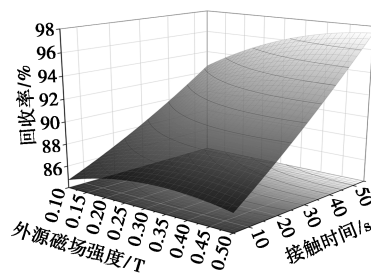
方差来源	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值	显著性
模型	11561.68	14	825.83	159.93	<0.0001	***
A	12.15	1	12.15	2.35	0.1473	
B	237.08	1	237.08	45.91	<0.0001	***
C	7007.13	1	7007.13	1356.99	<0.0001	***
D	61.16	1	61.16	11.84	0.0040	**
AB	3.84	1	3.84	0.74	0.4029	
AC	4	1	4.00	0.77	0.3936	
AD	31.64	1	31.64	6.13	0.0267	**
BC	50.13	1	50.13	9.71	0.0076	**
BD	5.86	1	5.86	1.13	0.3049	
CD	11.02	1	11.02	2.13	0.1661	
A ²	6.73	1	6.73	1.30	0.2727	
B ²	1.27	1	1.27	0.25	0.6276	

C ²	2608.86	1	2608.86	505.23	<0.0001	***
D ²	2.65	1	2.65	0.51	0.4858	
残差	72.29	14	5.26			
失拟	66.67	10	6.67	4.74	0.0735	
纯误差	5.62	4	1.41			
总和	11633.97	28				
R ²	0.9938					
R _{Adj}	0.9876					
R _{Pred}	0.9662					
变异系数/%	2.76					
信噪比	38.047					

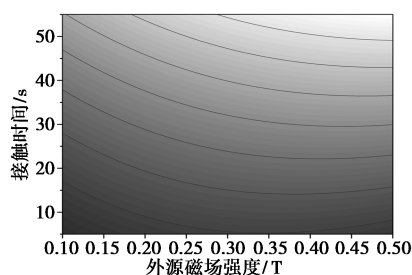
注:“***”表示差异极显著($P<0.001$),“**”表示差异显著($P<0.05$)。

2.3.2 响应面分析与优化

各因素之间的交互作用对响应值的影响与曲面坡度和等高线形状有关。响应面曲线陡峭,等高线紧密排列表明两因素的交互作用对回收率的影响比较显著。相反则表示两因素的交互影响较弱。由图 9~图 14 可知外源磁场强度与饱和磁化强度、接触时间与回收次数之间的交互作用响应面具有大坡度,等高线密集说明这 2 个交互作用对回收率的影响比较显著,这与表 3 中 F 值检验结果一致。外源磁场强度与接触时间、外源磁场强度与回收次数、接触时间与饱和磁化强度、回收次数与饱和磁化强度之间的交互作用响应面坡度小,等高线稀疏说明这 4 个交互作用对回收率的影响不显著。

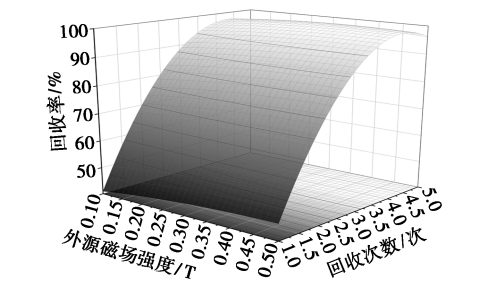


(a) 外源磁场强度与接触时间对回收率影响的曲面图

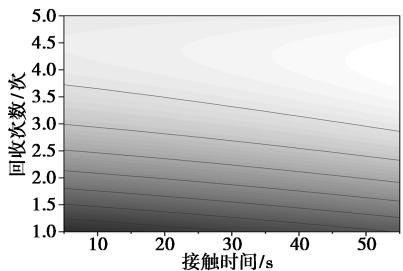


(b) 外源磁场强度与接触时间对回收率影响的等高线图

图 9 外源磁场强度与接触时间对回收率的影响

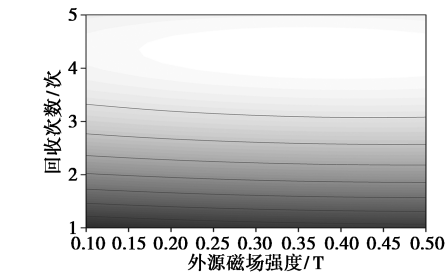


(a) 外源磁场强度与回收次数对回收率影响的曲面图



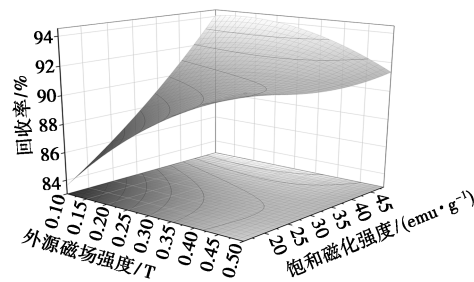
(b) 接触时间与回收次数对回收率影响的等高线图

图 12 接触时间与回收次数对回收率的影响

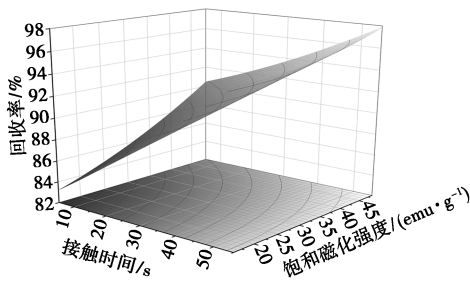


(b) 外源磁场强度与回收次数对回收率影响的等高线图

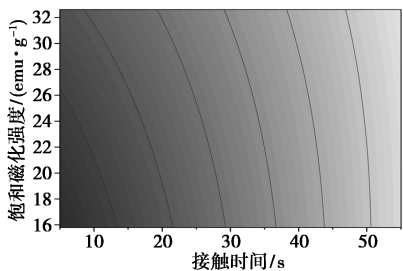
图 10 外源磁场强度与回收次数对回收率的影响



(a) 外源磁场强度与饱和磁化强度对回收率影响的曲面图

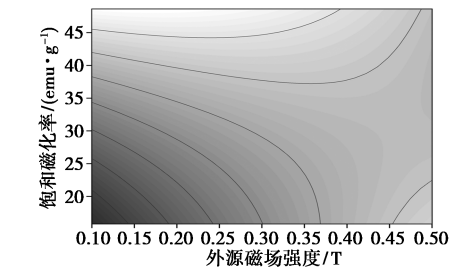


(a) 接触时间与饱和磁化强度对回收率影响的曲面图



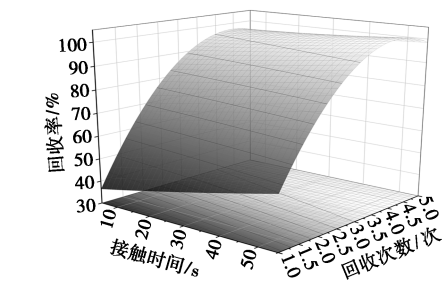
(b) 接触时间与饱和磁化强度对回收率影响的等高线图

图 13 接触时间与饱和磁化强度对回收率的影响

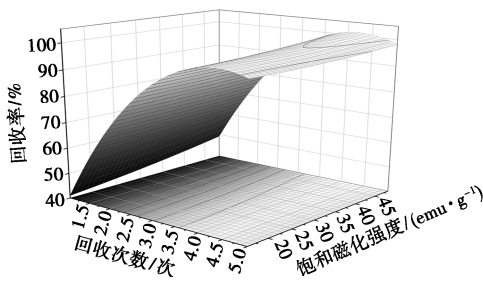


(b) 外源磁场强度与饱和磁化强度对回收率影响的等高线图

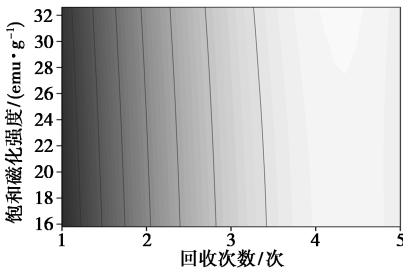
图 11 外源磁场强度与饱和磁化强度对回收率的影响



(a) 接触时间与回收次数对回收率影响的曲面图



(a) 回收次数与饱和磁化强度对回收率影响的曲面图



(b) 回收次数与饱和磁化强度对回收率影响的等高线图

图 14 回收次数与饱和磁化强度对回收率的影响

在回收次数为3次,饱和磁化强度为32.2 emu/g的条件下,外源磁场强度与接触时间对回收率的影响如图9所示。由图9可以看出,接触时间对回收率的影响显著,但是外源磁场强度与接触时间交互作用不明显。在接触时间一定时,回收率随着外源磁场强度的增加先增加后减小。而在外源磁场强度一定时,回收率随着接触时间的增加而持续增大,直至将材料全部从土壤中分离。

在接触时间为30 s,饱和磁化强度为32.2 emu/g的条件下,外源磁场强度与回收次数对回收率的影响如图10所示。由图10可以看出,回收次数对回收率的影响显著,但是外源磁场强度与回收次数交互作用不明显。在回收次数一定时,回收率随着外源磁场强度的变化不大。而在外源磁场强度一定时,回收率随着回收次数的增加而持续增大,但是超过一定的回收次数后回收率增加不大。

在接触时间为30 s,回收次数为3次的条件下,外源磁场强度与饱和磁化强度对回收率的影响如图11所示。由图11可以看出,饱和磁化强度对回收率的影响显著,外源磁场强度与饱和磁化强度交互作用明显。在外源磁场强度一定时,回收率随着饱和磁化强度的变化而快速增大,超过特定的饱和磁化强度后回收率增幅变小。

在外源磁场强度0.3 T,饱和磁化强度32.2 emu/g的条件下,接触时间与回收次数对回收率的影响如图12所示。由图12可以看出,接触时间与回收次数交互作用明显。在接触时间一定时,回收率随着回收次数的变化而快速增大,超过特定的回收次数后回收率增幅变小。而在回收次数一定时,回收率随着接触时间的增加而增大,但是增长幅度小。

在外源磁场强度0.3 T,回收次数为3次的条件下,接触时间与饱和磁化强度对回收率的影响如图13所示。由图13可以看出等高线稀疏,显然接触时间与饱和磁化强度交互作用不明显。

在外源磁场强度为0.3 T,接触时间为30 s的条件下,回收次数与饱和磁化强度对回收率的影响如图14所示。由图14可以看出等高线稀疏,回收次数与饱和磁化强度交互作用不明显。

根据拟合模型和响应面分析可以得到回收率的最佳条件,即外源磁场强度为0.3 T,单次回收时间30 s,回收次数为4次,饱和磁化强度为32.2 emu/g,回收率为98.74%。根据以上最优回收条件进行3组平行实验,对预测结果进行验证,回收率(97.53 ± 1.36)%。实测值与预测值相差较小,表明所建模型

与实际情况拟合度较高,此响应面法优化的回收率工艺可靠。

3 结论

通过控制合成过程中的硅铁比,成功制备了具有不同饱和磁化强度(15.8、32.2、48.6、52.8、56.8 emu/g)的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 吸附剂。回收率随外源磁场强度、接触时间、回收次数及吸附剂饱和磁化强度的增加而提升,但增长趋势在达到一定阈值后趋于平缓。其中,回收次数是影响累积回收率的最关键因素。与之相比,水土比在1:1~5:1范围内对回收率无显著影响,但考虑到实际操作可行性,建议控制水土比为1:1。基于响应面法构建的二次回归模型高度显著且预测精度良好。模型分析不仅量化了各因素的独立效应,还识别出外源磁场强度与饱和磁化强度、接触时间与回收次数之间存在显著的交互作用。通过模型优化,确定了最佳回收工艺条件为:外源磁场强度0.3 T、接触时间30 s、回收次数4次、吸附剂饱和磁化强度32.2 emu/g。在该条件下,可实现98%以上的高回收率,且验证实验证实了模型的可靠性。

参考文献

- [1] Zhang Y, Jiang B, Gao Z, *et al.* Health risk assessment of soil heavy metals in a typical mining town in north China based on Monte Carlo simulation coupled with Positive matrix factorization model [J]. *Environmental Research*, 2024, 251(2): 118696.
- [2] 吴同亮, 黄奕航, 祁海涛, 等. 基于生态安全的土壤铜、锌、铅、镉阈值研究[J]. *土壤学报*, 2026, 63(1): 97-109.
- [3] Ju L, Chen J Y, Liu G, *et al.* Entropy-informed multi-stage sampling design for soil pollution mapping in heavy metal contaminated areas [J]. *Environmental Pollution*, 2025, 366: 125421.
- [4] Ogunsola S, Oladele O, Abdulaheem T, *et al.* Synergizing phytoremediation and geopolymerization: A sustainable waste-to-wealth approach for heavy metal-contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2025, 385: 144539.
- [5] Jafarzadeh A, Matta A, Moghadam S, *et al.* Assessing the removal of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons and occurrence of metal resistance genes and antibiotic resistance genes in a storm-water bioretention system [J]. *Chemosphere*, 2024, 364: 143043.
- [6] Fan M, Liang H. Soil health assessment of dressing and smelting slag field based on heavy metal pollution-buffer-fertility three aspects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 482: 136602.
- [7] 姜肃, 吴丹萍, 万值传, 等. 土壤重金属污染源解析技术研究进展与展望 [J]. *生态毒理学报*, 2025, 20(5): 237-250.
- [8] 邢肖毅, 储欣韵, 倪绯, 等. 重金属污染土壤微生物群落分子生态网络分析研究进展 [J]. *山东农业科学*, 2025, 57(7): 166-172.

- [9] Xia F, Zhao Z F, Niu X, *et al.* Integrated pollution analysis, pollution area identification and source apportionment of heavy metal contamination in agricultural soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465: 133215.
- [10] Wang Y, Zhu P, Li X, *et al.* Immobilization of multiple heavy metals in contaminated soil using multi-walled carbon nanotubes enhanced MICP [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 522: 167716.
- [11] Suanon F, Tométin L, Chen X, *et al.* 3D electrokinetic remediation of complex contaminated soil using MnFe_2O_4 -modified biochar as auxiliary electrodes: A dual strategy for heavy metals and organochlorines removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 521: 166824.
- [12] Xin Z, Ruan C, Wang J, *et al.* Nut shell biochar effectively repairs mixed pollution of heavy metal anions and PFAS in soil [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(5): 118241.
- [13] Cai X, Ou R, Wu J, *et al.* Unveiling the phytoremediation potential and mechanisms of *Phyla canescens* in heavy metal-contaminated soils [J]. *Environmental Research*, 2025, 287: 123063.
- [14] Zhong Q, Zhang S, Li T, *et al.* How accompanying ions affect soil heavy metal removal by polyepoxysuccinic acid during washing? [J]. *Chemosphere*, 2023, 343: 140289.
- [15] Chen J, Gao Y, Xu Q, *et al.* Sulfidation-engineered magnetic LDHs/Biotite composite: Synergistic adsorption and magnetic recovery for heavy metal decontamination in soil [J]. *Chemical Engineering Science*, 2026, 321: 122685.
- [16] Zhao Y, Hui W, Wang J. Magnetically recoverable bagasse-activated carbon composite anodes for sediment microbial fuel cells: Enhanced performance in chromium-contaminated soil remediation [J]. *RSC Advances*, 2025, 15(37): 30146–30155.
- [17] Zhang Y, Zhang Y, Wu A. Design and construction of magnetic nanomaterials and their remediation mechanisms for heavy metal contaminated soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 951: 175369.
- [18] Zhao S, Zhao M, Fan X, *et al.* MoS_4^{2-} intercalated magnetic layered double hydroxides for effective removal and expedient recovery of heavy metals from soil [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454(2): 139965.
- [19] Kim J, Kim S, Yoon I, *et al.* Selective separation of Cs-contaminated clay from soil using polyethylenimine-coated magnetic nanoparticles [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 706: 136020.
- [20] Gong H, Tan Z, Huang K, *et al.* Mechanism of cadmium removal from soil by silicate composite biochar and its recycling [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 125022.
- [21] 尹进良, 焦朋朋, 陈洪凯, 等. 磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 对矿区镉污染土壤的修复 [J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2025, 61(1): 136–142.
- [22] 焦朋朋, 陈洪凯, 郭双祯, 等. 磁性吸附材料在土壤重金属污染修复中的应用价值与不足 [J]. *枣庄学院学报*, 2020, 37(5): 90–97.
- [23] Wang H, Fu Y, Guo K, *et al.* Novel magnetic adsorbents based on oyster and clam shells for the removal of cadmium in soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 955: 177083.
- [24] Jiao P, Jiang H, Jia G, *et al.* Remediation of cadmium-contaminated soil using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$: Removal performance and long-term stability [J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2026, 22: 101141.
- [25] 刘骏龙, 欧阳光明, 聂新星, 等. 磁性固体螯合材料对农田土壤中镉去除的影响因素 [J]. *农业资源与环境学报*, 2018, 35(1): 11–16.
- [26] Fu H, He H, Zhu R, *et al.* Phosphate modified magnetite@ferrihydrite as an magnetic adsorbent for $\text{Cd}(\text{II})$ removal from water, soil, and sediment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 142846.
- [27] 孙圆鹏, 易平, 张立志, 等. 超顺磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 功能化材料对镉污染土壤的修复 [J]. *环境科学学报*, 2022, 42(6): 386–397.
- [28] 方丹丹, 张立志, 王强. 超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响 [J]. *环境科学*, 2021, 42(3): 1523–1534. ■
- (上接第 102 页)
- [19] Wang L, Li Y A, Yang F, *et al.* $\text{Cd}(\text{II})$ -MOF: Adsorption, separation, and guest-dependent luminescence for monohalobenzenes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(17): 9087–9094.
- [20] Zhao M, Huang Z, Wang S, *et al.* Design of L-cysteine functionalized UiO-66 MOFs for selective adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$ in aqueous medium [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(50): 46973–46983.
- [21] Huang X, Lin Y, Zhang J, *et al.* Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(II) imidazoles with unusual zeolitic topologies [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(10): 1557–1559.
- [22] Wang S, Zhang S. Study on the structure activity relationship of ZIF-8 synthesis and thermal stability [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2017, 27(5): 1317–1322.
- [23] Wang S, Cui J, Zhang S, *et al.* Enhancement thermal stability and CO_2 adsorption property of ZIF-8 by pre-modification with polyaniline [J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(2): 025304.
- [24] 朱春晖, 徐荣, 任秀秀, 等. ZIF-8- NH_2 /有机硅杂化膜的制备及渗透汽化脱盐性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2020, 35(11): 1239–1246.
- [25] Kurkina A V, Savel'Eva A E, Kurkin V A. Quantitative determination of total flavonoids in tagetes patula marigold flowers [J]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2021, 55(2): 165–169.
- [26] 郭文娟, 张颖, 于洁, 等. Cu-NIC-TMED 富集黄芩中黄芩苷的规律及机理 [J]. *高等学校化学学报*, 2023, 44(2): 103–113.
- [27] 郭文娟, 朱大伟, 代昭, 等. MOFs 材料对普洱茶中总黄酮的吸附 [J]. *天津工业大学学报*, 2019, 38(2): 38–44.
- [28] 倪哲明, 王巧巧, 姚萍, 等. Mg/Al 水滑石的焙烧产物吸附酸性红 88 的动力学和热力学机理研究 [J]. *化学学报*, 2011, 69(5): 529–535.
- [29] 范春辉, 张颖超, 张颖. 新型低成本吸附剂稻壳对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除行为研究 [J]. *化学学报*, 2010, 68(21): 2175–2180.
- [30] Yu S, Li S, Huang S, *et al.* Covalently bonded zeolitic imidazolate frameworks and polymers with enhanced compatibility in thin film nanocomposite membranes for gas separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540: 155–164. ■