# 羟基磷灰石纳米粒子制备及其对 $Pb^{2+}$ 离子的吸附性能<sup>\*</sup>

## 孙玉绣\*\* 周 松 杨 华

(功能分子结构与性能重点实验室,天津师范大学化学学院,天津,300387)

摘 要 采用微乳液法与水热合成法相结合的合成手段 探索新的羟基磷灰石纳米材料合成方法 通过改变 实验参数 制备出不同形貌的纳米羟基磷灰石 并考察其表面形貌对重金属离子(Pb<sup>2+</sup>)吸附性能的影响. 关键词 羟基磷灰石 吸附 重金属离子 纳米粒子.

在保护环境、治理重金属的污染中,吸附分离技术是重要的手段之一,吸附分离技术的关键在于吸 附剂. 在众多的环境矿物材料中,磷灰石族矿物,由于其特殊的晶体化学特征,使得它对多种金属阳离子 具有广泛的容纳性和吸附固定作用,从而成为一种新型的环境矿物材料.

近年来人们对羟基磷灰石(HA)吸附无机离子或含无机离子的物质的影响因素进行了讨论 发现影响 HA 吸附金属氧化物或金属离子的条件各不相同 ,程度差别较大 ,但温度和 pH 值是其中两个必不可 少的因素 ,控制好温度 ,调节好溶液 pH 值 ,是发挥 HA 吸附金属离子作用的关键因素. Hidekazu 等<sup>[1]</sup>发现在 pH 值为中性、F<sup>-</sup>浓度小于 0.03 mol·1<sup>-1</sup>时 ,HA 表面吸附 F<sup>-</sup>遵守 Langmuir 规律; 当 F<sup>-</sup>浓度大于 0.04mol·1<sup>-1</sup>时 ,HA 的表面溶解生成钙基氟磷酸盐新相 ,内部 OH<sup>-</sup>更多地被 F<sup>-</sup>替代. pH 值和 F<sup>-</sup>浓度影响了 HA 吸附的具体行为和吸附能力. 黄志良等<sup>[2]</sup>采用 Sol-gel 法合成纳米 HA ,认为采用 Sol-gel 法合成 的纳米 HA 材料在常温、常压、不调 pH 的操作下有较大的吸附能力. Vega 等<sup>[3]</sup>发现: 当 pH <2.5 时 ,HA 对氧化钒矿的吸附量司忽略; 温度在 288K、pH 值为 3.5 时 ,HA 对氧化钒矿的吸附量最大 ,通过协调 HA 上 •OH基团的位置 ,VO<sup>2+</sup>能够吸附在 HA 上 ,HA 对 VO<sup>2+</sup>的吸附取决于溶液的 pH 值和温度. 刘羽等<sup>[4]</sup> 做了一系列天然磷矿石和人工合成羟基磷灰石处理废水中 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、UO<sup>2+</sup> 的 实验 结果表明磷灰石对绝大多数重金属离子去除效果较好. Frauchiger 等<sup>[5]</sup>研究了在生理溶液中钛表面吸附沉积 HA 的量与时间和 pH 值的关系 ,发现钛浸泡在生理溶液中 6 个月后 ,吸附沉积的钙磷比才能达到 HA 本身的钙磷比; 随着 pH 值增大 在同一时间内钛能吸附沉积较高钙磷比的 HA. Zhao 等<sup>[6]</sup>采用共沉积的方法制备吸附 HA 粒子的稀土(氧化钇和氧化锆)复合物 ,它们能使 HA 粒子较好地分散在 悬浊液中. 随着 pH 值增大 ,该复合物对 HA 吸附密度减小.

此外人们还研究了 HA 吸附金属的结合力的大小及影响这种结合力的因素. Gomez 等<sup>[7]</sup>研究了 Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>等3 种金属与 HA 的亲合力,发现 Cd<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup>;随着金属浓度和 pH 值的增加, 三种金属与 HA 的亲合性会发生变化,产生非理想离子交换吸附和特殊吸附两种机制. Misra<sup>[8]</sup>则发现在 水溶液中柠檬酸碱金属盐吸附于 HA 表面是一种离子交换的过程. Motoum 等<sup>[9]</sup>通过研究灭菌 AgZ/HA 复合物发现在 HA 吸附金属过程中,金属直接通过改变 HA 表面的位置结构来影响它的吸附性能. 朱永 官等<sup>[10]</sup>采用羟基磷灰石对不同类型的土壤进行铅的吸附-解吸试验,研究表明,土壤中加入羟基磷灰石 明显增加了土壤对铅的吸附量和吸附亲合力,同时降低了土壤中铅的解吸百分数,羟基磷灰石对铅吸附 的反应机理可能与磷灰石溶解后与铅形成磷酸盐沉淀及其对铅的表面吸附作用有关. 国外也有不少学 者开展关于羟基磷灰石在环境保护中去除有害废水的研究,都取得较好的效果. 然而,关于羟基磷灰石 的形貌对重金属离子的吸附性能的影响在国内报道较少.

本文采用微乳液法与水热合成法相结合的合成手段,探索新的羟基磷灰石纳米材料合成方法,通过 改变实验参数,制备出不同形貌的纳米羟基磷灰石,并对其表面吸附重金属离子(Pb<sup>2+</sup>)进行吸附性能

<sup>2009</sup>年11月30日收稿.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(20803052);天津师范大学博士基金(52X09007)资助.

<sup>\*\*</sup>通讯联系人, Tel: 022-23766516; E-mail: sunyxgradbuct@sina.com

对比研究.

1.1 水热-微乳结合法制备羟基磷灰石纳米粒子实验

具体过程如下所述 將 10ml 0.5mol·1<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液加入到由 56ml 环己烷、16ml TX-100、16ml 正丁醇组成的混合油相中,形成澄清透明的均一体系. 然后将 10ml 0.3 mol·1<sup>-1</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>水溶液在剧 烈搅拌下 緩慢滴加到上述均一体系中,混合后体系仍为澄清透明状,用 25% 氨水调节体系 pH 值 (pH 8或9) 將上述微乳液倒入聚四氟乙烯反应釜中,填充率为 80%,在 160℃下反应 12h,最后用无水 乙醇洗涤产品 80℃下干燥,得到结晶化的 HA.

1.2 分析方法

配制含重金属 Pb<sup>2+</sup>的不同浓度标准溶液,利用 721 型分光光度计分析测定绘制相应的标准工作曲线.取一定浓度的重金属模拟废水 100 ml,倒入烧杯,加入一定量的 HA,调节不同的 pH 和温度,搅拌 0.5h 后静置 1h,反应达到平衡后,取上清液,用原子吸收分光光度计分析溶液浓度,测定残余 Pb<sup>2+</sup>浓度,换算羟基磷灰石样品的吸附容量.

1.3 吸附容量的计算

吸附容量的计算公式为:  $Q = (C_0 - C) V/W \times 100\%$ 其中 ,*Q* 为吸附容量 ,*C*<sub>0</sub> 为重金属离子的初试浓度(mg • 1<sup>-1</sup>) ,*C* 为吸附平衡时的重金属离子浓度 (mg • 1<sup>-1</sup>) ,*V* 为溶液的体积(1) ,*W* 为吸附剂的用量(g).

## 2 结果与讨论

#### 2.1 pH 值对 HA 形貌的影响

不同 pH 值下所得粉体经过 XRD 分析测试表明 pH 8 和 pH 9 时 ,所有衍射峰与标准谱图相一致 (JCPDS card No. 09-0432) ,没有其它杂峰 ,所得产品均为纯 HA.

图 1 为其对应的电镜照片,不同 pH 值下所得产品的形貌差异很大.当 pH = 8.0 时,所得产品为短 棒状晶体,当 pH = 9.0,产品近似于球形,并且分散均匀.球形大小为 27—30 nm,棒状粒子长约 80 nm, 宽约为 30 nm.此外,通过调整反应体系的 pH 值可以在一定程度上控制 HA 纳米粒子的形貌,调节 pH = 8.0 和 pH = 9.0 时可实现短棒状和球形 HA 纳米粒子的可控合成.



图 1 不同 pH 值条件下所得 HA 的透射电镜照片 (a) pH = 8; (b) pH = 9 Fig. 1 TEM images of HA compared at different pH values

#### 2.2 pH 值对吸附作用的影响

取 12 份初始浓度为 750 mg·l<sup>-1</sup> Pb<sup>2+</sup>吸附液各 100 ml,加入 0.2 g 纳米羟基磷灰石粉体,依次调节 pH 值为 1.0、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0,控制温度为 25 ℃,搅拌 0.5h 后静置 1h 取上清液测定残余 Pb<sup>2+</sup>浓度,计算出羟基磷灰石样品的吸附容量.实验结果如图 2.



图 2 Pb<sup>2+</sup>吸附容量(G)与 pH 的关系 (a) 球形; (b) 短棒状

Fig. 2 The effect of pH on the amount of  $Pb^{2+}$  adsorption by sphere(a) and rod(b) shape HA

由图 2 可看出,体系的 pH 值对羟基磷灰石纳米粒子吸附铅离子的影响是非常明显,随着 pH 值减 小 吸附量不断增大.曲线(b)为短棒状 HA 纳米粒子的吸附情况,短棒状羟基磷灰石纳米粒子在 pH6.5—7.0之间,对 Pb<sup>2+</sup>离子的吸附容量变化不大,数值偏小;当 pH 值大于 2.0 小于 6.5 时,吸附容 量随 pH 减小而显著增加,吸附容量极大值出现在 pH 3.0 左右;当 pH 值小于 2.0 时,吸附容量有所下 降.原因可能是由于: pH 值小于 2.0 时,溶液中的 H<sup>+</sup>浓度很高,大量 H<sup>+</sup>占据 HA 对阳离子的吸附位, Pb<sup>2+</sup>的吸附主要以溶解-沉淀作用为主被吸附,而离子交换和表面物理吸附作用能力不强,造成吸附容 量有所降低.当 pH 在 2.0—6.5 之间 随着 pH 值减小,H<sup>+</sup>浓度逐渐增加,这时 HA 对 Pb<sup>2+</sup>的吸附同时 显示溶解-沉淀作用、离子交换的优势,使得 HA 对 Pb<sup>2+</sup>的吸附能力很快提高,所以吸附容量明显增加. 而当 pH 值大于 6.5 时,溶液接近中性,羟基磷灰石纳米粒子对 Pb<sup>2+</sup>的吸附依赖于溶出的磷酸根浓度, pH 值升高,HA 溶解减少,溶解-沉淀作用去除 Pb<sup>2+</sup>的能力减弱,另外也出现部分氢氧化物沉淀,改变去 除吸附机理,从而抑制 HA 对 Pb<sup>2+</sup>的吸附效果.因此可以得出: pH 值等于 3.0 左右最有利于短棒状 HA 对 Pb<sup>2+</sup>的吸附,由于该条件下,同时存在的溶解-沉淀和离子交换及表面物理吸附对 Pb<sup>2+</sup>的综合吸附作 用最强,所以吸附容量最大.

在相同的条件下进行了球形 HA 对比吸附实验,结果如图 2 曲线(a) 所示. 结果发现,不同形貌的 HA 纳米粒子对  $Pb^{2+}$ 的吸附能力不同,球形 HA 纳米粒子对  $Pb^{2+}$ 的吸附能力要明显小于短棒状 HA 纳 米粒子. pH 值 2.5—6.0 时,球形 HA 对  $Pb^{2+}$ 有明显吸附,随着 pH 值减小,吸附容量明显增大,这同样是 由于同时存在的溶解-沉淀和离子交换及表面物理吸附对  $Pb^{2+}$ 的综合吸附作用最强,所以吸附容量最 大. 当 pH 值小于 2.5 时,吸附容量又有所下降. 对于球形 HA 最佳吸附 pH 范围在 2.5—3.5 之间.

2.3 温度对吸附作用的影响

取 100 ml 初始浓度为 750 mg·l<sup>-1</sup>的 Pb<sup>2+</sup> 溶液 6 份 ,分别加入 0.2 g HA 纳米粉末 ,调节 pH 值为 6.0 ,在 15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃ 的条件下 ,搅拌 0.5h 后静置 1h ,取上层清液 ,测定残留液中 Pb<sup>2+</sup>的浓度 ,计算出吸附容量. 实验结果如图 3 所示.



图 3 温度对 HA 吸附 Pb<sup>2+</sup> 的影响 (a) 球形; (b) 短棒状

Fig. 3 The effect of temperature on the amount of  $Pb^{2+}$  adsorption by sphere (a) and rod (b) shaped HA

从图 3 中曲线(b) 可以看出 棒状 HA 纳米粒子 随着温度上升,对 Pb<sup>2+</sup>的吸附容量明显增大,Pb<sup>2+</sup>与 HA 之间形成了稳定的化学键,表面络合和离子交换吸附作用使得吸附容量不断增大.而球形 HA 纳米粒 子 如图 3 中曲线(a) 所示 在此温度范围内 随着温度的上升 吸附容量出现了先上升后下降的现象,主要 是因为球形 HA 纳米粒子对离子的吸附有一部分属于物理吸附,导致温度上升物理吸附发生解吸.说明 HA 纳米粒子对 Pb<sup>2+</sup>的吸附机理有多种,不但有溶解-沉淀、表面络合和离子交换还存在物理吸附.

### 3 结论

本研究采用微乳液法与水热合成法相结合的合成手段,探索出新的羟基磷灰石纳米材料合成方法,通 过改变实验参数,分别制备出球形和短棒状的羟基磷灰石纳米粒子,考察了 pH 值和温度两个重要因素对 羟基磷灰石纳米粒子吸附性能的影响,并对其表面吸附重金属离子(Pb<sup>2+</sup>)进行吸附性能对比研究.研究结 果表明 相对于球形羟基磷灰石纳米粒子,短棒状羟基磷灰石纳米粒子具有更强的离子吸附能力.

#### 参考文献

- [1] Tanaka H ,Yasukawa A ,Kandori K , et al. Surface structure and properties of fluoridated calcium hydroxyapatite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects 2002 204:251–259
- [2] 黄志良 刘羽,王大伟,等. Sol-gel 法合成 HAP 的结晶特征及其对 F-离子的吸附性能研究 [J]. 无机材料学报,2001,16(4): 661-666
- [3] Vega E D , Pedregosa J C , Narda G E. Interaction of oxovanadium( IV) with crystalline calcium hydroxyapatite: surface mechanism with no structural modification [J]. J Phys Chem Solids , 1999 60( 6):759-766
- [4] 刘羽,胥焕岩,黄志良,等. 羟基磷灰石吸附水溶液中 Cd<sup>2+</sup>的影响因素的研究[J]. 岩石矿物学杂志 2001 20(4):583-586
- [5] Frauchiger L ,Taborelli M ,Aronsson B O , et al. Ion adsorption on titanium surfaces exposed to a physiological solution [J]. Appl Surf Sci , 1999 ,143:67-77
- [6] Zhao L P ,Gao L. Fabrication and surface characterization of NH<sub>4</sub>PAA-stabilized HAZ suspensions [J]. J Colloid Interf Sci ,2003 262:428-434
- [7] Gómez del Río J A, Morando P J, Cicerone D S. Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd Zn and Co by calcite and hydroxyapatite ,Part I: batch experiments [J]. Journal of Environmental Management 2004, 71(2):169–177
- [8] Misra D N. Interaction of some alkali metal citrates with hydroxyapatite: ion-exchange adsorption and role of charge balance [J]. Colloids and Surf A: Phy Eng Aspects 1998 141:173-179
- [9] Motomu N, Takuro N, Masahito T. Kinetic evaluation of bactericidal activity of silver-ioaded zirconium phosphate combined with hydroxyapatite in presence of chloride ion [J]. Biochemical Engineering Journal 2004 20(1):79-84
- [10] 陈世宝 朱永官 ,马义兵. 添加羟基磷灰石对土壤铅吸附与解吸特性的影响. 环境化学 2006 25(4):409-413

# PREPARATION AND Pb<sup>2+</sup> ADSORPTION OF HYDROXYAPATITE NANOMATERALS

SUN Yuxiu ZHOU Song YANG Hua

(Key Laboratory of Functional Molecular Structure and Performance, College of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin, 300387, China)

#### ABSTRACT

Hydroxyapatite has excellent surface properties and ion exchange adsorption properties because of its particular crystal chemistry characteristics. It has become a new environmentally functional mineral material. In this paper , microemulsion and hydrothermal method were combined for the synthesis of hydroxyapatite nanomaterials. Spherical and rod-shaped hydroxyapatite nanomaterials were prepared by changing the reaction parameters , and their surface adsorption performance by  $Pb^{2+}$  ions was also studied. The results of the research could provide a new direction in the treatment of heavy metal ions in wastewater.

Keywords: hydroxyapatite , adsorption , heavy metal ions , nanoparticles.