

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.06.015

生物模板法制备纳米羟基磷灰石去除水体中的三氯生*

赵婷婷¹ 沈秋莹¹ 丁怡然¹ 罗玉¹ 李强¹ 展巨宏¹ 蔡倩¹
陈波¹ 蒋峰芝² 潘学军^{1**}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500; 2. 云南大学化学科学与工程学院, 昆明, 650091)

摘 要 以棉花作为生物模板制备出具有棉花形貌的纳米羟基磷灰石(HAP),并将其运用于水体中三氯生的吸附去除研究。采用X射线粉末衍射仪、傅里叶红外、扫描电镜、透射电镜表征了吸附前后HAP的物相组成、官能团、形貌和颗粒尺寸变化。考察了初始pH、时间和温度对HAP吸附三氯生的影响。动力学数据符合准二级动力学模型,颗粒内扩散不是唯一的限速步骤;平衡吸附数据符合Langmuir等温吸附模型;热力学参数吉布斯自由能(ΔG^0)、焓变(ΔH^0)、熵变(ΔS^0)值揭示三氯生吸附至HAP上是一个自发吸热的过程。对比其他吸附剂,HAP具有高吸附量且环境友好的优势。

关键词 羟基磷灰石, 三氯生, 吸附, 生物模板, Langmuir等温线, 热力学。

Removal of triclosan by nano-HAP synthesized by biotemplate technology

ZHAO Tingting¹ SHEN Qiuying¹ DING Yiran¹ LUO Yu¹ LI Qiang¹ ZHAN Juhong¹
CAI Qian¹ CHEN Bo¹ JIANG Fengzhi² PAN Xuejun^{1**}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China;
2. Faculty of Chemistry and Chemistry Engineering, Yunnan University, Kunming, 650091, China)

Abstract: Hydroxyapatite (HAP) in cotton morphology was synthesized using cotton as bio-template and employed in the removal of triclosan (TCS). The crystal phase, functional group, micro-structure and particles of the synthesized HAP and TCS treated HAP powder were characterized by XRD, FTIR, SEM, TEM. The effect of initial pH, contact time and temperature on the removal of TCS by HAP was studied in batch experiment. The kinetic data conformed to the pseudo-second-order kinetic model. Intraparticle diffusion was not the sole rate-controlling factor. The experimental equilibrium adsorption data fitted well to the Langmuir isotherm model. Thermodynamic parameters such as Gibbs free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0), and entropy (ΔS^0) revealed the adsorption of TCS by HAP in cotton morphology was a spontaneous and endothermic process. Compared with other adsorbents, HAP has the advantages of high adsorption capacity and environmentally friendliness.

Keywords: hydroxyapatite, triclosan, adsorption, bio-template, Langmuir isotherm model, thermodynamics.

三氯生(2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚, Triclosan, TCS)是一种广谱高效抗菌剂,对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌、酵母、病毒以及对抗生素菌、非抗生素菌均有广泛高效的杀灭及抑制作用^[1]。作为药品和个人护理用品(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)常见的一员,其广泛添加于牙膏、香皂、漱口水、沐浴液、除臭剂、洗洁精、消毒剂等日常生活用品中^[2],添加量一般在0.1%—0.3%(W/W)范围内,而在医院的一些消毒产品中可高达5%^[3]。三氯生通过抑制细菌内脂烯酰基酰基载体蛋白还原酶的

2013年12月19日收稿。

* 国家自然科学基金(21163023, 21307048)资助。

** 通讯联系人, Tel: 0871-65920510; E-mail: xjpan@kmust.edu.cn

活性进而阻止脂类的生物合成以达到杀菌目的^[4-5].由于三氯生的广泛运用以及污水处理厂的处理不完全,地表水、海水、废水和泥土中均检出有三氯生^[6-9],甚至在母乳中也有检出^[10],污水处理厂出水含量一般在 10—600 ng·L⁻¹之间,最高可达 2.7 μg·L⁻¹^[11-13].研究指出,三氯生具有生物富集性^[14]、内分泌干扰效应^[15-16],如干扰人类骨骼肌和心肌的兴奋-收缩偶联^[17].然而,三氯生经氯化^[11]、生物降解^[3, 18]、光解^[7]产生的氯仿、甲基三氯生、二噁英类物质等副产物毒性更大,在环境中的存在更加持久.因此,相较于以上提到的常规污染物处理方法,吸附法由于不产生二次污染物,操作简单,经济高效等优点被用于三氯生的吸附去除^[19-21].

羟基磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, HAP)是一种环境友好型生物材料,对人体无毒副作用,由于其特殊的化学结构特性以及廉价易得等特点,被广泛应用于重金属的吸附研究^[22-24].近年来,有研究发现, HAP 对亚甲基蓝等染料、吡啶、酚类等有机污染物也有一定的吸附性能^[25-27].生物模板法依据仿生学原理,借助自然界生物的结构特异性引导无机材料进行自组装,有利于合成出具有特殊模板形貌结构的纳米材料^[28],比表面积和表面能增大的同时也提高了对污染物的吸附去除性能.

本文通过水热共沉淀法,首次以棉花作为生物模板制备出具有棉花卷曲形貌的棒状纳米 HAP 颗粒,探寻吸附去除水体中三氯生的可行性.考察了 pH、时间和温度对吸附的影响,并分析了吸附动力学、吸附等温线和吸附热力学,以期阐明 HAP 吸附三氯生的吸附机理.

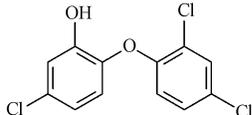
1 材料与方 法

1.1 药品与试剂

三氯生(Sigma),甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司),溴化钾(KBr, Sigma),盐酸(HCl,优级纯,成都市联合化工试剂研究所),硝酸钙、磷酸氢二氨、浓氨水、氢氧化钠均为分析纯,医用脱脂棉,0.45 μm 滤膜(直径 13 mm);三氯生物化性质如表 1 所示.

表 1 三氯生的物化性质及分子结构

Table 1 Physicochemical properties of triclosan

物质	结构	分子量/ (g·mol ⁻¹)	溶解度/ (mg·L ⁻¹)	lg K _{ow}	pK _a
三氯生 TCS (C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂)		289.5	10	4.76	7.8—8.14

1.2 仪器与设备

集热式恒温磁力搅拌器(DF-101S),酸度计(UB-7),高精度电子天平(TB-214),双层恒温培养振荡器(ZWY-2102C),超声波清洗器(As20500BT),低温冷却液循环泵(DLSB-5/20),紫外可见分光光度计(UV2450),电热恒温干燥箱(202型),箱式电阻炉(5—12型).

1.3 吸附剂合成与表征

称取一定量蒸馏水洗涤烘干的棉花加入 0.1 mol·L⁻¹的 Ca(NO₃)₂·4H₂O 溶液中,用浓氨水将混合溶液的 pH 值调节至 10.5,超声 30 min,以 15 s 每滴的速度滴加 0.06 mol·L⁻¹的(NH₄)₂HPO₄溶液于混合溶液中,控制反应温度在 85 ℃,以及 pH 值在 10—11 之间,反应完后继续 85 ℃保温 2 h,取出表面附着 HAP 的棉花,超声洗涤,12 h 烘干,550 ℃下煅烧产物,去除模板棉花.

羟基磷灰石物相组成和晶体结构采用日本理学 D/Max2200 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测定;采用 Varian 640-IR 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定制备得 HAP 表面官能团;吸附前后 HAP 表面形貌表征采用美国 FEI 公司 QUANTA200 型扫描电子显微镜(SEM).采用美国 FEI 公司 Tecnai G2 F30 型场发射透射电镜联合 X-射线能谱仪(EDS)进行 HAP 吸附前后微观晶格以及元素成分对比分析.

1.4 吸附实验

三氯生溶于 HPLC 级的甲醇中,制备得 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三氯生贮备液密封避光于冰箱中保存.吸附实验时将贮备液用纯水稀释成不同浓度作为吸附液.每次所用吸附液均为新鲜配制.

采用批量恒温避光平衡法考察了不同因素对 HPA 吸附 TCS 的影响,并测定吸附等温线和动力学曲线.所有吸附实验和空白实验分别重复两次取平均值.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

2.1.1 XRD 和 FTIR 表征

将制备出的羟基磷灰石进行 XRD 表征,查看所得材料物相组成和晶体结构.如图 1(a) 所示, 2θ 为 25.9° 、 28.1° 、 28.9° 、 31.8° 、 32.2° 、 32.9° 、 34.1° 、 39.2° 、 46.7° 、 49.5° 、 53.2° 处均出现六方晶系 HAP 的衍射峰,与标准卡片(JCPDS 090432)完全吻合,说明得到的 HAP 结晶良好,稳定性高,纯度较高^[29].

图 1(b) 为吸附三氯生前羟基磷灰石的红外对比图.由 HAP 红外图谱可以发现在 3441 、 3571 cm^{-1} 处存在 O—H 的伸缩振动峰; 567 、 602 、 1037 、 1096 cm^{-1} 都为 PO_4^{3-} 的特征峰^[30-31],说明确实合成出羟基磷灰石; 1639 cm^{-1} 为水吸收峰,主要由测样时环境湿度引起.

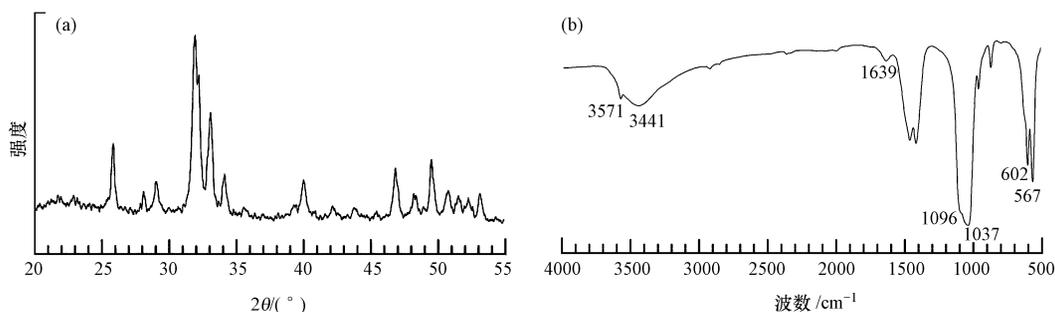


图 1 以棉花为模板制备 HAP 所得产物的 XRD 图谱(a)和红外图谱(b)

Fig.1 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of the synthesized HAP with cotton as bio-template

2.1.2 SEM 和 TEM 表征

图 2 是原始的 HAP 和在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 $\text{pH}=2.5$,三氯生 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中吸附 1 h 后所得 HAP 的 SEM 图.对比结果表明,原始的 HAP 具有棉花的卷曲棒状形貌,且表面较为均一平滑,当吸附溶液中三氯生后,HAP 棒状形貌消失,不规则的块状结构出现,其表面也变得粗糙不均一.

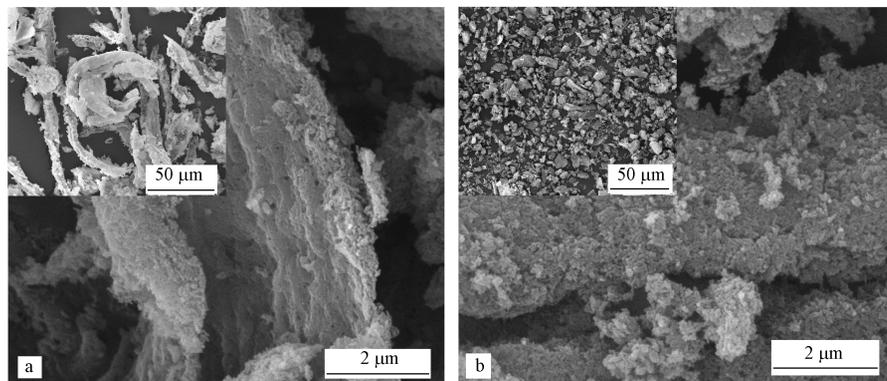


图 2 吸附三氯生前 HAP 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of HAP and TCS adsorbed HAP

图 3 为原始 HAP 和吸附三氯生后 HAP 的 TEM 图和能谱图.由图 3(a) 可见,原始的 HAP 为规则棒

状纳米颗粒,直径为 5—20 nm,长为 50—100 nm,高倍放大 TEM 图中可清晰看到 HAP 排列整齐的晶格.吸附三氯生后,HAP 纳米颗粒形貌及颗粒尺寸皆无明显变化,仍然可以看到晶格存在.通过 EDS 分析吸附前后 HAP 的元素成分变化,由图 3(b)和(d)可知,原始 HAP 的能谱上出现 Ca、P 和 O 元素的峰是纯净 HAP 的主要组成成分,吸附三氯生后多出一个 Cl 元素峰,证明三氯生确实吸附至 HAP 上.

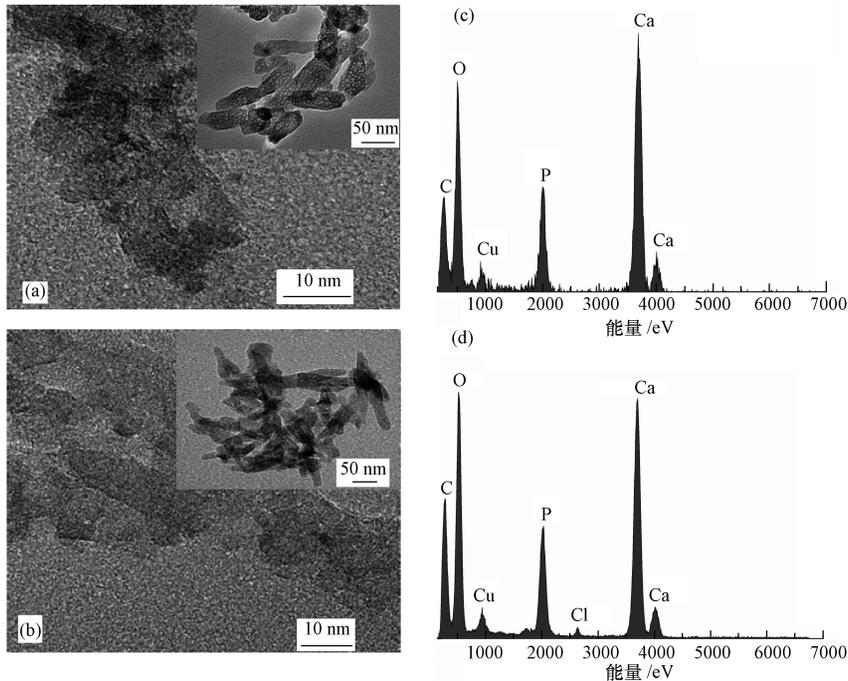


图 3 原始 HAP(a)和吸附 TCS 后 HAP(b)的 TEM 图,HAP(c)和吸附 TCS 后 HAP(d)的能谱图

Fig.3 TEM images of HAP (a) and TCS adsorbed HAP (b), and EDS of HAP (c) and TCS adsorbed HAP (d)

2.2 pH 对吸附去除三氯生的影响

如图 4 所示,pH 值在 2.5—10.5 范围内,随着 pH 升高,三氯生去除率逐渐下降,当 pH 大于 8.5 时,去除率快速下降.已有很多文献报道合成的 HAP 的等电点电位(pH_{pzc}) 在 7.0—8.5 之间^[23, 27, 30, 32],当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$,POH 为 HAP 表面的主要基团^[26],在极酸条件下,HAP 表面出现大量 Ca^{2+} ^[33],而由表 1 得,当 $\text{pH} < \text{pK}_a(7.8)$ 值时,三氯生是以分子状态存在的,此时,具有空电子轨道的 Ca^{2+} 就可以和三氯生羟基上拥有两对孤电子对的 O 原子发生路易斯酸反应^[26, 33],同时,分子态的三氯生能和 HAP 表面的 POH 基团发生氢键反应,可能的反应机理如图 5 所示.当 pH 值大于 8.5 时(即大于 HAP 的等电点电位以及三氯生的 pK_a 值),三氯生和 HAP 表面都带负电荷,由于静电斥力增大,所以去除率急速减小.这和文献报道^[27]的羟基磷灰石吸附酚类、染料类等有机物时 pH 越小去除率越大的规律一致.

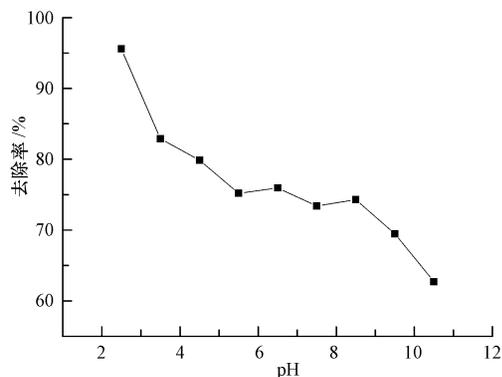


图 4 pH 值对 HAP 去除三氯生的影响

Fig.4 Effect of pH on removal rate of TCS by HAP

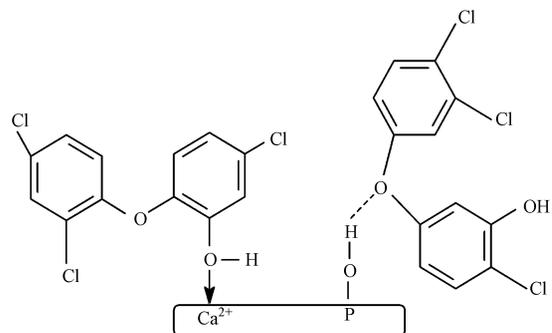


图 5 羟基磷灰石和三氯生可能的吸附机理

Fig.5 Possible adsorption modes of TCS by HAP

2.3 吸附动力学

考察具有棉花形貌的 HAP 对三氯生吸附量随时间的变化规律,分别采用准一级动力学、准二级动力学以及颗粒内扩散 3 种模型进行动力学模拟。

$$\text{准一级动力学方程: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\text{准二级动力学方程: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$\text{颗粒内扩散方程: } q_t = k_{id} t^{0.5} + c \quad (3)$$

式中, q_e 和 q_t 分别为平衡时和任何时间 t (min) 时吸附剂对吸附质的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 为准一级吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 为准二级吸附速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]; k_{id} 为颗粒内扩散常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$); c 为能反应边界层厚度信息的截距 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

由图 6 和表 2 得, HAP 吸附三氯生在 50 min 时即达平衡, 准二级动力学方程较好地拟合了实验结果, 回归分析的决定系数 R^2 值接近 1, 且通过模型计算所得的平衡吸附量与实验结果非常接近, 说明吸附过程遵循准二级反应机理, 可能同时存在物理和化学作用, 吸附速度较快。

由图 6(d) 得, 第 1 段斜率较大的部分 (即吸附量急剧增长的前 10 min), 为快速边界层扩散阶段; 第 2 段吸附缓慢, 为颗粒内扩散阶段, 是整个吸附过程的限速步骤; 接下来趋于平缓的第 3 阶段说明吸附已经趋于平衡达到最大吸附量。颗粒内扩散方程没有经过原点, 说明颗粒内扩散并不是吸附唯一的限速步骤^[34], 有可能包括液膜扩散等阻力。

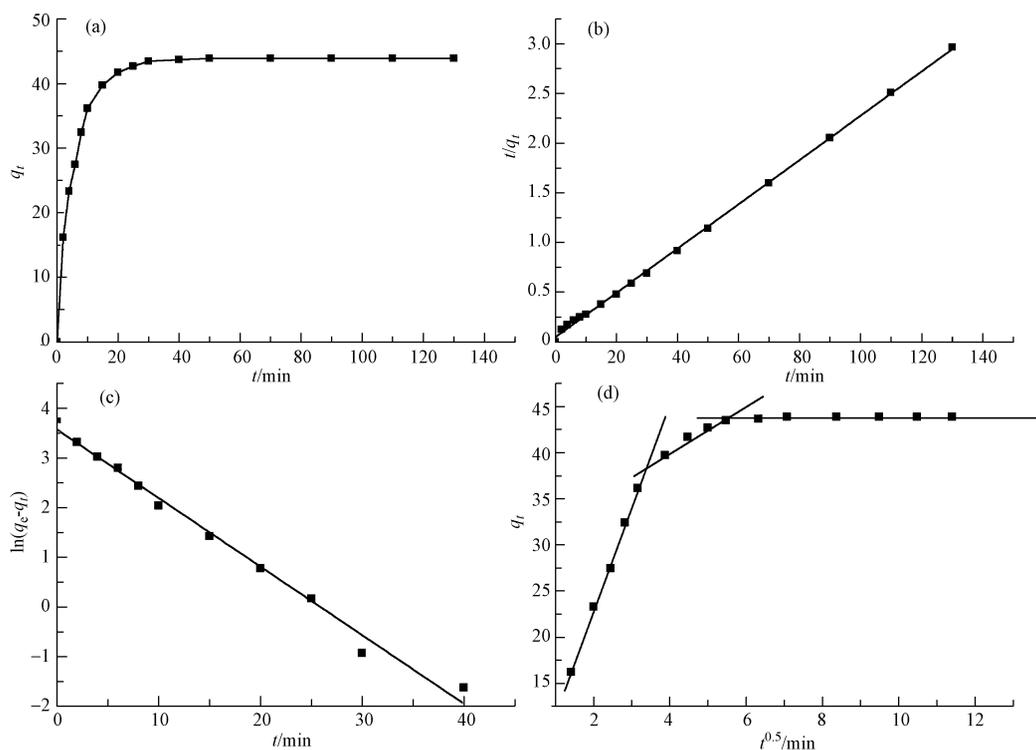


图 6 (a) 时间对 HAP 吸附 TCS 的影响; (b) 准二级动力学模型; (c) 准一级动力学模型; (d) 颗粒内扩散模型
(温度 25 °C; 初始三氯生含量 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 2.5; HAP 投加量 0.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 6 (a) Effect of reaction time on the adsorption of TCS by HAP; (b) pseudo-second-order kinetic model; (c) pseudo-first-order kinetic model; (d) intraparticle diffusion model

表 2 具有棉花形貌的 HAP 吸附 TCS 的反应动力学参数

Table 2 Kinetics parameters for adsorption of TCS on HAP with cotton morphology

吸附质	$q_{\text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学			准二级动力学			颗粒内扩散	
		$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2	$k_{id} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	R^2
TCS	43.86	35.60	0.1380	0.9900	44.84	0.0106	0.9993	2.3134	0.9558

2.4 吸附等温线

研究了不同温度下具有棉花形貌的纳米 HAP 对三氯生的吸附等温线,由图 7 得,HAP 对三氯生的单位吸附量随反应温度的增加而增加,升温有利于 HAP 对三氯生的吸附.再用 Langmuir 和 Freundlich 方程对数据进行拟合,并计算出各方程的拟合参数,如表 3 所示.

$$\text{Langmuir 方程: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

$$\text{Freundlich 方程: } \lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (5)$$

$$\text{分离因子计算: } R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

式中, q_e 为吸附剂对吸附质的平衡单位吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_m 为吸附剂对吸附质的最大单位吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e 为溶液中吸附质的平衡质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 常数($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); K_F 为 Freundlich 常数($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) $^{1/n}$, n 为吸附强度的经验常数, C_0 为吸附质的初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

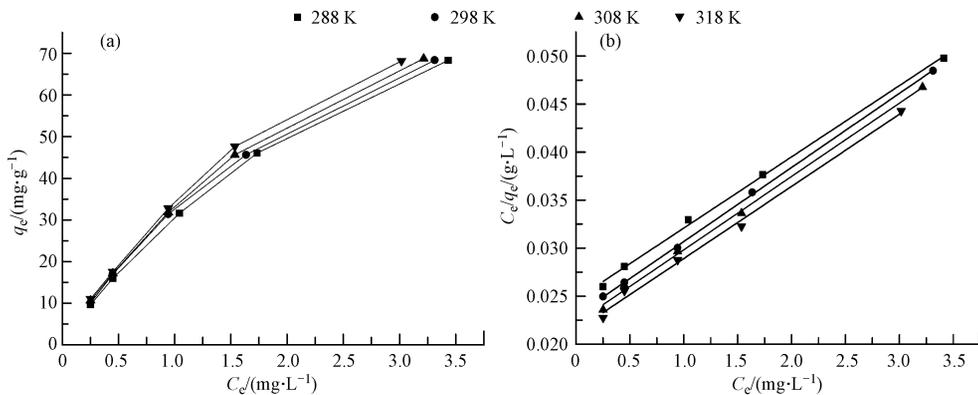


图 7 (a)温度对 HAP 吸附三氯生的影响;(b)不同温度下三氯生的 Langmuir 线性拟合等温线
(温度 25 °C;吸附时间 1 h;pH 2.5;HAP 投加量 0.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.7 (a) Effect of temperature on TCS adsorption by HAP; (b) The linearized Langmuir adsorption isotherms of TCS at different temperatures

由表 3 可以看出,纳米 HAP 吸附三氯生更符合 Langmuir 等温吸附模型(R^2 值较高),用 Freundlich 模型拟合效果稍差.随着温度升高,Langmuir 常数 K_L 值逐渐增大,说明 HAP 对三氯生的吸附能力增强.不同温度下通过 Langmuir 模型计算得到的分离因子 R_L 都在 0 到 1 之间,且同一温度下,随着初始三氯生浓度的增加, R_L 逐渐减小趋向于 0(不可逆反应),说明了三氯生在纳米 HAP 上吸附的易进行性和优惠性.同时,Freundlich 常数 K_F 也随温度升高而增大,说明升温有利于三氯生吸附, $1/n$ 值都小于 1,也表明了此吸附反应是一个优惠吸附过程^[35].

表 3 具有棉花形貌的 HAP 吸附 TCS 的等温线模型参数

Table 3 Isotherm constants for TCS adsorption on HAP with cotton morphology

T/ °C	Langmuir 等温线参数				Freundlich 等温线参数		
	$q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L /$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R_L	R^2	$K_F /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) $^{1/n}$	$1/n$	R^2
15	128.20	0.3196	0.36—0.076	0.9991	28.6946	0.7455	0.9925
25	129.87	0.3348	0.36—0.073	0.9997	30.2413	0.7468	0.9914
35	131.58	0.3423	0.34—0.072	0.9980	31.1817	0.7428	0.9928
45	133.33	0.3505	0.33—0.071	0.9947	32.2849	0.7478	0.9927

2.5 吸附热力学

研究了不同温度(15、25、35、45 °C)对具有棉花形貌的纳米 HAP 吸附三氯生的影响.标准吉布斯自

由能(ΔG^0)、标准焓变(ΔH^0)、标准熵变(ΔS^0)计算公式如下所示^[36]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_c \quad (8)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (9)$$

$$K_c = \frac{q_e}{c_e} \quad (10)$$

式中, K_c 为吸附平衡常数($L \cdot g^{-1}$), T 为反应温度(K), R 为理想气体常数[$8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$];根据热力学公式,计算不同温度下吸附三氯生的 K_c 值,用 $\ln K_c$ 对 $1/T$ 作图,进行线性拟合,计算热力学参数,得到的结果如表4.

标准吉布斯自由能 ΔG^0 是吸附优先性和吸附驱动力的体现,在15—45℃范围内, ΔG^0 均为负值,说明具有棉花形貌的HAP对TCS的吸附过程是自发进行的,且随着温度升高, ΔG^0 逐渐减小,反应驱动力增强,说明升温有利于TCS在HAP上的吸附.标准热力学焓变 ΔH^0 为正,说明该反应为吸热反应,升温有利吸附,这和不同温度等温线中 K_L 和 K_F 变化趋势相同.标准热力学熵变 ΔS^0 反映体系内部存在状态混乱程度的变化. ΔS^0 为正,说明体系混乱度增大,虽然TCS从溶液相吸附至固-液界面会失去一部分平动和转动自由度,使得熵减少^[37],但同时紧密排列在HAP表面的水分子大量解吸下来,反而造成了整个反应体系的无序化增大.

表4 具有棉花形貌的HAP吸附三氯生的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for the adsorption of TCS on HAP with cotton morphology

吸附质	T/K	$\Delta G^0 /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta H^0 /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta S^0 /$ ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	R^2
三氯生(TCS)	288	-7.852	4.011	41.179	0.9962
	298	-8.249			
	308	-8.685			
	318	-9.079			

2.6 与其他吸附剂比较

表5总结了近期文献报道的不同吸附剂对于三氯生的最大吸附容量.可以看出,具有棉花形貌的纳米HAP的最大吸附容量较高,仅次于Zhou^[38]等报道的碳纳米管的最大吸附容量,说明具有棉花形貌的HAP对三氯生吸附能力较强,有潜在的污水处理应用前景.

表5 本研究HAP与已报道的其他吸附剂对三氯生的吸附容量对比

Table 5 Comparison of TCS adsorption capability of HAP in this study with other reported adsorbents

吸附剂	$q_{max} / (mg \cdot g^{-1})$	文献
活性炭	67.11	[20]
高岭石	6.03	[20]
蒙脱石	1.79	[20]
溴化十六烷吡啶改性沸石	46.95	[19]
轮胎废胶末(TCR)	66.67	[21]
炭黑	40.00	[21]
多壁碳纳米管	166.83	[38]
碳纳米管	105.40 — 558.20	[39]
具棉花形貌的纳米HAP	133.33	本文

3 结论

(1) 采用棉花为生物模板制备纳米羟基磷灰石, XRD和FTIR通过确定晶体物相和官能团组成说明

确实合成出 HAP. SEM 图表明合成的 HAP 具有棉花卷曲形貌, TEM 图给出更微观的信息,棒状 HAP 颗粒直径为 5—20 nm,长为 50—100 nm,晶格明显.

(2) 吸附实验说明具有棉花形貌的纳米 HAP 能够有效去除水体中三氯生,在 pH 值为 2.5 的时候去除率达最大,且吸附速度较快,50 min 即达平衡,吸附过程符合准二级动力学方程,颗粒内扩散不是唯一限速步骤;平衡吸附数据符合 Langmuir 等温吸附模型,等温线参数说明了此吸附过程的优惠性.

(3) 热力学参数说明反应是一个吸热反应,升温有利吸附; ΔG^0 为负证明了反应的自发性, ΔS^0 为正说明反应体系无序化增大. 与其他吸附剂相比较,具有棉花形貌的纳米 HAP 对三氯生吸附容量较高,有潜在的污水处理应用前景.

参 考 文 献

- [1] McAvoy D C, Schatowitz B, Jacob M, et al. Measurement of triclosan in wastewater treatment systems[J]. *Environmental Toxicology And Chemistry*, 2002, 21(7): 1323-1329
- [2] Adolfsson-Erici M, Pettersson M, Parkkonen J, et al. Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(9): 1485-1489
- [3] Hinthar A, Bromba C M, Wulff J E, et al. Effects of triclocarban, triclosan, and methyl triclosan on thyroid hormone action and stress in frog and mammalian culture systems[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(12): 5395-5402
- [4] Heath R J, Rubin J R, Holland D R, et al. Mechanism of triclosan inhibition of bacterial fatty acid synthesis[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1999, 274(16): 11110-11114
- [5] Heath R J, Rock C O. Microbiology: A triclosan-resistant bacterial enzyme[J]. *Nature*, 2000, 406(6792): 145-146
- [6] Sabaliunas D, Webb S F, Hauk A, et al. Environmental fate of triclosan in the River Aire Basin, UK[J]. *Water Research*, 2003, 37(13): 3145-3154
- [7] Sanchez-Prado L, Llopart M, Lores M, et al. Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(8): 1338-1347
- [8] Morrall D, McAvoy D, Schatowitz B, et al. A field study of triclosan loss rates in river water (Cibolo Creek, TX) [J]. *Chemosphere*, 2004, 54(5): 653-660
- [9] Aranami K, Readman J W. Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(6): 1052-1056
- [10] Dayan A. Risk assessment of triclosan [Irgasan] in human breast milk[J]. *Food and chemical toxicology*, 2007, 45(1): 125-129
- [11] Anger C T, Sueper C, Blumentritt D J, et al. Quantification of triclosan, chlorinated triclosan derivatives, and their dioxin photoproducts in lacustrine sediment cores[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(4): 1833-1843
- [12] Ying G G, Kookana R S. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants[J]. *Environment International*, 2007, 33(2): 199-205
- [13] Buth J M, Ross M R, McNeill K, et al. Removal and formation of chlorinated triclosan derivatives in wastewater treatment plants using chlorine and UV disinfection[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(2): 284-289
- [14] 林晖. 鼠李糖脂对三氯生在水/底泥中分配的作用[D]. 广州:华南理工大学硕士学位论文, 2011
- [15] Crofton K M, Paul K B, DeVito M J, et al. Short-term *in vivo* exposure to the water contaminant triclosan: Evidence for disruption of thyroxine[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2007, 24(2): 194-197
- [16] Cha J, Cupples A M. Triclocarban and triclosan biodegradation at field concentrations and the resulting leaching potentials in three agricultural soils[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(4): 494-499
- [17] Cherednichenko G, Zhang R, Bannister R A, et al. Triclosan impairs excitation-contraction coupling and Ca^{2+} dynamics in striated muscle [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(35): 14158-14163
- [18] Chen X, Nielsen J L, Furgal K, et al. Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(4): 452-456
- [19] Lei C, Hu Y Y, He M Z. Adsorption characteristics of triclosan from aqueous solution onto cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219: 361-370
- [20] Behera S K, Oh S Y, Park H S. Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 179(1): 684-691
- [21] López-Morales J, Perales-Pérez O, Román-Velázquez F. Sorption of triclosan onto tyre crumb rubber[J]. *Adsorption Science Technology*, 2012, 30(10): 831-846
- [22] Kaludjerovic-Radoicic T, Raicevic S. Aqueous Pb sorption by synthetic and natural apatite: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160(2): 503-510
- [23] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Cadmium removal from single-and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2008, 317(2): 402-408

- [24] Feng Y, Gong J L, Zeng G M, et al. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(2) : 487-494
- [25] Bahdod A, El Asri S, Saoiabi A, et al. Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties[J]. *Water Research*, 2009, 43(2) : 313-318
- [26] Bouyarmane H, Asri S E, Rami A, et al. Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents: Influence of porosity and surface interactions[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 181(1) : 736-741
- [27] Barka N, Qourzal S, Assabbane A, et al. Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(10) : 1268-1272
- [28] Sotiropoulou S, Sierra-Sastre Y, Mark S S, et al. Biotemplated Nanostructured Materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(3) : 821-834
- [29] Jiménez-Reyes M, Solache-Ríos M. Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 180(1) : 297-302
- [30] Sundaram C S, Viswanathan N, Meenakshi S. Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1) : 206-215
- [31] Shriner R L. 有机化合物系统鉴定手册[M]. 北京:化学工业出版社,2007
- [32] Ghanizadeh G, Asgari G. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2011, 102(1) : 127-142
- [33] Nikolenko N, Esajenko E. Surface properties of synthetic calcium hydroxyapatite[J]. *Adsorption Science Technology*, 2005, 23(7) : 543-553
- [34] Pan B, Sun K, Xing B. Adsorption kinetics of 17 α -ethinyl estradiol and bisphenol A on carbon nanomaterials. II. Concentration-dependence[J]. *J Soils Sediments*, 2010, 10(5) : 845-854
- [35] Mourabet M, Boujaady H El, Rhilassi A El, et al. Defluoridation of water using Brushite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. *Desalination*, 2011, 278(1) : 1-9
- [36] Senturk H B, Ozdes D, Gundogdu A, et al. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(1) : 353-362
- [37] Özacar M, Şengil I A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions[J]. *Journal of hazardous materials*, 2003, 98(1) : 211-224
- [38] Zhou S, Shao Y, Gao N, et al. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on the adsorption of triclosan onto multi-walled carbon nanotubes[J]. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2013, 41(6) : 539-547
- [39] Cho H H, Huang H, Schwab K. Effects of solution chemistry on the adsorption of ibuprofen and triclosan onto carbon nanotubes[J]. *Langmuir*, 2011, 27(21) : 12960-12967