

功能材料

磁性羟基磷灰石改性氮化硼对 Pb^{2+} 的吸附特性

孙宁妍¹, 邱海燕^{1*}, 兰贵红¹, 王顺慧^{1,2}, 刘莹¹, 邓春萍¹

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 汕头大学 海洋生物技术重点实验室, 广东 汕头 515063)

摘要: 利用共沉淀法制备了磁性羟基磷灰石 (MP) 改性氮化硼 (BN) 的复合材料 (MPBN), 通过 SEM、BET、FTIR、XRD、XPS 和 VSM 对 MPBN 形貌、孔径、比表面积、元素组成、晶型、表面官能团和磁性进行了表征, 利用单因素吸附实验考察了 MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附特性。结果表明, MP 成功负载在 BN 的层状结构中, MPBN 具有超顺磁性。当 Pb^{2+} 初始质量浓度为 250 mg/L, 温度为 25 °C, pH=6.0, MPBN 投加量为 0.4 g/L, 吸附时间为 10 h 时, 吸附量达到 460.75 mg/g, 其吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型, 表明 MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附过程主要归因于单分子层的化学吸附。通过热力学模型拟合得到吸附过程的 ΔH 为 94.76 kJ/mol, ΔS 为 339.61 J/(mol·K), 说明该吸附过程在常温下是自发的吸热过程。MPBN 在使用 5 次后仍然表现出优异的稳定性和良好的可回收性。

关键词: 氮化硼; 磁性; 羟基磷灰石; 铅吸附; 功能材料

中图分类号: X703; TQ424; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 04-0725-09

Adsorption performance of Pb^{2+} by magnetic hydroxyapatite modified boron nitride

SUN Ningyan¹, QIU Haiyan^{1*}, LAN Guihong¹, WANG Shunhui^{1,2}, LIU Ying¹, DENG Chunping¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. Key Laboratory of Marine Biotechnology, Shantou University, Shantou 515063, Guangdong, China)

Abstract: Magnetic hydroxyapatite (MP) modified boron nitride (BN) composites (MPBN) were prepared by co-precipitation method. The morphology, pore size, specific surface area, elemental composition, crystalline shape, surface functional groups and magnetic properties of MPBN were characterized by SEM, BET, FTIR, XRD, XPS and VSM. The adsorption properties of Pb^{2+} by MPBN were investigated by single factor adsorption experiments. The results showed that MP was successfully loaded in the lamellar structure of BN and MPBN was superparamagnetic. The adsorption capacity reached 460.75 mg/g under the conditions of mass concentration of Pb^{2+} was 250 mg/L, temperature of 25 °C, pH=6.0 and MPBN dosage of 0.4 g/L, adsorption time 10 h. The adsorption process of MPBN for Pb^{2+} was in accordance with pseudo second-order kinetic model and Langmuir isothermal model, indicating that the adsorption process of MPBN for Pb^{2+} was mainly attributed to the chemisorption of single molecular layer. ΔH and ΔS for the adsorption process were 94.76 kJ/mol and 339.61 J/(mol·K) by fitting the thermodynamic model, indicating that the adsorption process was a spontaneous endothermic process at normal temperature. MPBN also showed excellent stability and good recyclability after 4 cycles.

Key words: boron nitride; magnetism; hydroxyapatite; Pb^{2+} adsorption; functional materials

铅是农业和工业废水中常见的污染物之一, 具有毒性强、难降解和易富集等特点, 水体铅污染会

对生态和粮食安全造成长期且持久的危害^[1], 一旦人体通过食物链的积累摄入过量, 就会发生不可逆

收稿日期: 2021-11-11; 定用日期: 2022-01-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211173

基金项目: 油气田应用化学四川省重点实验室开放基金 (YQKF202122)

作者简介: 孙宁妍 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 326697378@qq.com。联系人: 邱海燕 (1976—), 女, 副教授, E-mail: windqq2002@163.com。

的精神损伤和器官伤害, 比如: 贫血、头晕、高血压和肾脏疾病等^[2]。因此, 排放前必须对含铅废水进行有效的处理。

目前, 含铅废水的处理方法主要有吸附法^[3]、电化学法^[4]、膜分离法^[5]等, 其中相对经济高效的方法是吸附法。开发性能优异的吸附剂是该法的研究重点。最近研究证明, 六方氮化硼 (BN) 具有优良的吸附性能, 是由等原子个数比的 B 原子和 N 原子组成的化合物^[6], 拥有类似石墨的片层结构的晶体, 被称为“白色石墨”。与石墨不同的是, BN 导电常数低、密度低, 具有高耐热性、化学惰性、优异的抗氧化性和高比表面积^[7], 具备成为新型高效污水处理材料的潜力。通过改性 BN 进而提高其吸附能力是当前研究热点。杨峥^[8]制备的多巴胺和 3-氨基三乙氧基硅烷改性氮化硼复合材料在表面官能团羟基和氨基的作用下, 对 U (VI) 和 Th (IV) 的吸附量分别达到 110 和 83 mg/g。宋涛^[9]制备的 BN@TiO₂ 材料具有较强的光催化降解性能, 300 W 氙灯下照射 120 min, 对氧氟沙星和诺氟沙星的降解率分别达到 100% 和 76%, 优于未改性的 BN (82% 和 71%)。研究发现, 羟基磷灰石 (HAP) 对铅有较好的吸附能力, Pb²⁺ 易于取代 Ca²⁺ 发生离子交换, 利用 HAP 对 BN 改性, 可以提高对铅的吸附容量^[10]。然而, 吸附后吸附剂回收难度大且成本高, 从而限制其循环利用, 掺杂 Fe₃O₄ 赋予其磁性, 通过外部磁场回收, 使复合材料具有再利用性, 节约成本。

本研究以氮化硼为载体, 利用 HAP 和 Fe₃O₄ 对其改性, 制备了吸附性能优良且能磁性分离的铅吸附材料。在此基础上, 对合成的磁性羟基磷灰石-氮化硼 (MPBN) 进行了结构表征和铅吸附性能评价, 旨在通过单因素实验探寻 MPBN 的最优吸附条件, 提高复合材料对较高浓度的含铅废水的吸附能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六方氮化硼 (BN), 质量分数 99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司; FeSO₄·7H₂O、FeCl₃、CaCl₂、K₂HPO₄、NH₃·H₂O、HNO₃、Pb(NO₃)₂、NaNO₃、KNO₃、Ca(NO₃)₂、Fe(NO₃)₃、NaOH、Ca(OH)₂, AR, 成都科龙化工试剂厂。

ZEISS Gemini 300 型扫描电子显微镜, 德国卡尔·蔡司股份公司; ASAP2460 型全自动比表面及孔隙度分析仪, 美国麦克仪器公司; Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线电子能谱仪, 赛默飞世

尔科技 (中国) 有限公司; X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪, 荷兰帕纳科公司; Lake Shore 7404 型磁滞回线测试仪, 美国 Lake Shore 公司; SP-3520AA 型原子吸收分光光度计, 上海光谱仪器有限公司。

1.2 MPBN 和 MP 吸附剂的制备

称取 0.5 g 氮化硼装入盛有 300 mL 纯水的烧杯中, 超声分散 30 min 后置于 70 °C 水浴锅中, 再加入 0.5177 g FeCl₃ 和 0.4438 g FeSO₄·7H₂O, 持续搅拌 1 h 后, 加入 20 mL 质量浓度为 27.22 g/L 的 CaCl₂ 水溶液搅拌反应 1 h, 随后缓慢加入 10 mL 质量浓度为 67.18 g/L 的 K₂HPO₄ 水溶液, 继续搅拌反应 1 h, 在此反应过程中, 滴加 NH₃·H₂O 调节反应体系 pH=10.0。最后, 用磁铁分离, 纯水和乙醇分别反复洗涤 3 次, 45 °C 干燥 6 h 得到稳定的 MPBN 复合材料 (MP 的负载率为 65.14%)。与 MPBN 制备条件相同, 当制备过程中未添加氮化硼时, 即制得 MP。

1.3 吸附实验

设定转速 200 r/min 为基本条件, 通过单因素实验分别研究了吸附剂 MPBN 添加量 (0.1~0.6 g/L)、pH (2.0~7.0)、振荡吸附时间 (0~10 h)、Pb²⁺ 初始质量浓度 (0~560 mg/L)、温度 (284.15~323.15 K) 对 Pb²⁺ 吸附效果的影响。并利用实验结果进行吸附动力学、等温、热力学模型的拟合。

1.4 抗干扰性和再生性研究

设置 Pb²⁺ 初始质量浓度为 250 mg/L, 考察了相同金属离子浓度 [0.05 mol/L KNO₃、NaNO₃、Ca(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂、Fe(NO₃)₃] 下 MPBN 的抗干扰能力。用饱和 Ca(OH)₂ 溶液作为洗脱剂, 将吸附 Pb²⁺ 的 MPBN 放入 100 mL 饱和 Ca(OH)₂ 溶液中洗脱 3 h, 利用磁体回收, 干燥后进行下一次的吸附-洗脱实验, 研究 MPBN 的循环吸附能力。

所有数据均为 3 次重复实验的平均值。吸附前后的 Pb²⁺ 质量浓度用原子吸收分光光度计测定, 并通过式 (1)、(2) 计算吸附量和去除率:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\eta_1 / \% = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: q_e 为吸附量, mg/g; η_1 为去除率, %; ρ_0 和 ρ_e 为初始和平衡质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂的剂量, g。

2 结果与讨论

2.1 材料结构表征

2.1.1 SEM 和 BET 分析

BN、MP 和 MPBN 的 SEM 图见图 1。

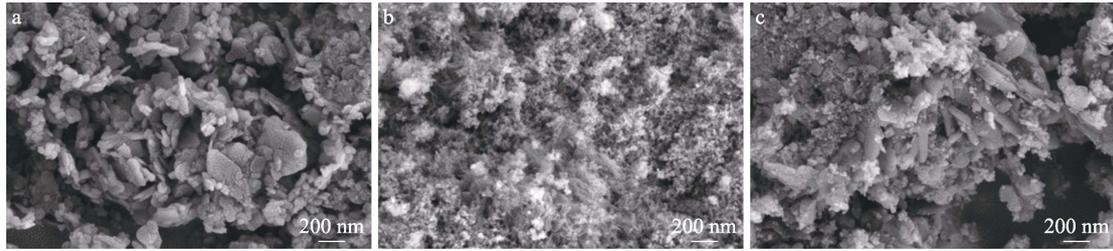


图 1 BN (a)、MP (b) 和 MPBN (c) 的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of BN (a), MP (b) and MPBN (c)

可以看出, BN 是由不规则的片状结构堆叠而成; MP 呈现颗粒状; MPBN 中 BN 保持原有形貌, MP 分散在 BN 的表面和孔隙中, 表面更加粗糙, 为 Pb²⁺ 提供更多的吸附位点, 从而提高 MPBN 的吸附能力, 同时 BN 作为支撑, 减少 Fe₃O₄ 和 HAP 纳米粒子团聚^[11]。

通过 BET 测试了 BN、MP 和 MPBN 的孔径、孔体积和比表面积, 结果如图 2 所示, 数据列于表 1。

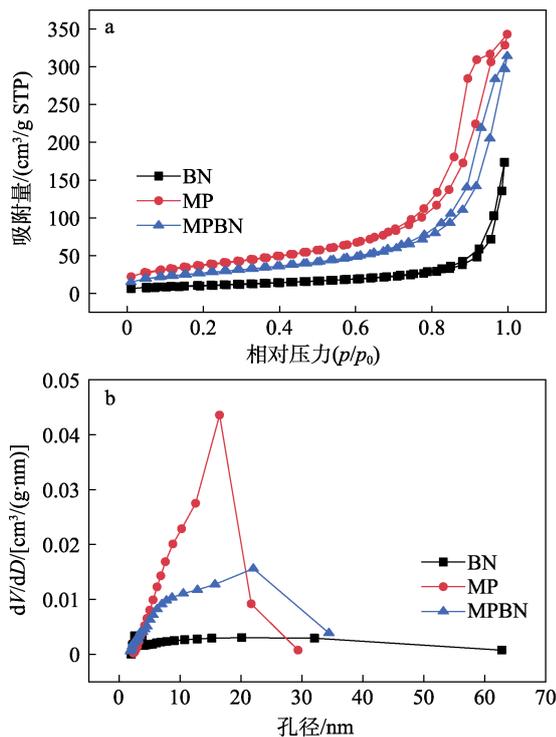


图 2 BN、MP 和 MPBN 的 N₂ 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption (a) and pore size distribution (b) curves of BN, MP and MPBN

表 1 BN、MP 和 MPBN 的 BET 参数
Table 1 BET parameters of BN, MP and MPBN

	孔容/(cm ³ /g)	孔径/nm	比表面积/(m ² /g)
BN	0.268	24.36	37.86
MP	0.492	12.57	136.56
MPBN	0.440	15.83	98.94

对于 BN、MP 和 MPBN, 吸附-脱附曲线的类型并未发生大的改变, 孔径均以介孔为主。由于 MP 的负载, 吸附剂表面粗糙度增加, 形成了丰富的孔隙结构, BN 的比表面积从 37.86 m²/g 增加至 MPBN 的 98.94 m²/g, 孔容从 0.268 cm³/g 增加至 MPBN 的 0.440 cm³/g, 虽然孔径从 24.36 nm 降低至 15.83 nm, 但是由图 2 可以看出, MPBN 的孔径分布比 BN 更丰富。BN 作为载体, 有效地分散 MP 纳米粒子, 相比于 BN, 复合材料 MPBN 的吸附比表面积和孔容均增加, 从而提高对铅的吸附容量。

2.1.2 FTIR 和 XRD 分析

图 3 为 BN、MP 和 MPBN 的 FTIR 和 XRD 谱图。

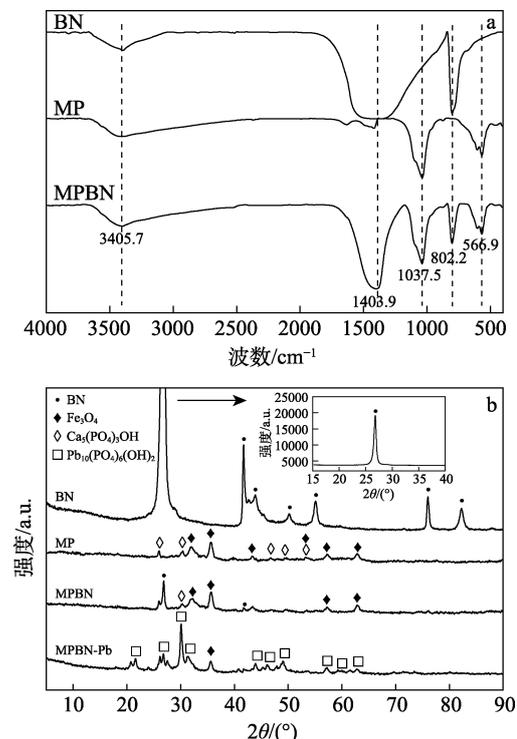


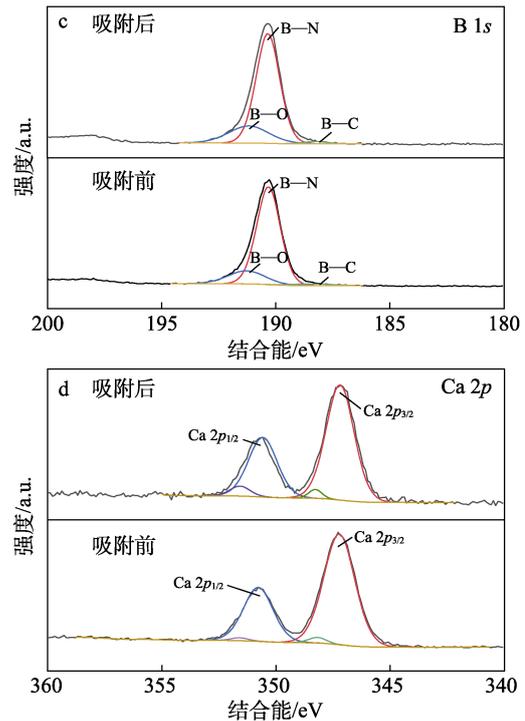
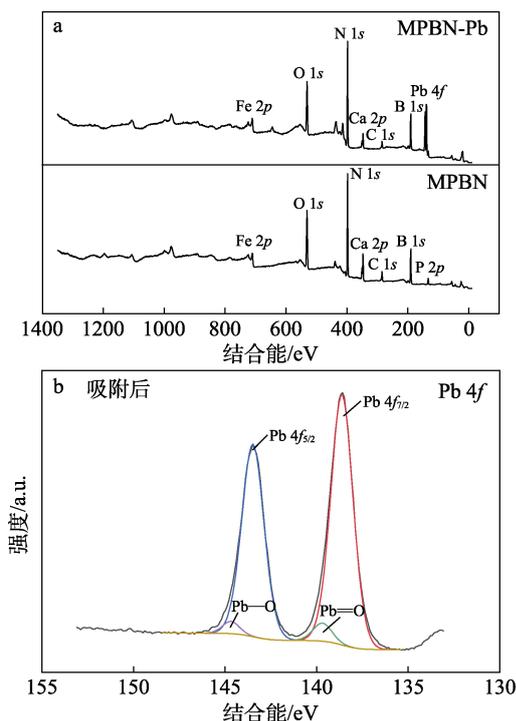
图 3 BN、MP 和 MPBN 的 FTIR (a) 和 XRD (b) 谱图
Fig. 3 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of BN, MP and MPBN

如图 3a 所示, BN、MPBN 均在 1403.9 cm⁻¹ 和 802.2 cm⁻¹ 处出现明显吸收峰, 对应氮化硼中的 B—N 的面内伸缩振动和 B—N—B 的面外弯曲振动^[12]。

MP 的改性使得 MPBN 在 1037.5 cm^{-1} 处出现明显的特征峰, 对应 HAP 中 PO_4^{3-} 的振动吸收峰。MP 和 MPBN 均在 566.9 cm^{-1} 处出现 Fe_3O_4 中 Fe—O 的拉伸振动吸收峰^[13]。由图 3b 可知, MPBN 不仅存在 Fe_3O_4 的衍射峰, 还在 $2\theta=26.8^\circ$ 和 41.7° 处出现对应六方氮化硼的(002)和(100)晶面衍射峰^[14-15]。FTIR 和 XRD 谱图均表明, MP 成功负载在氮化硼上。对比 MPBN 和吸附铅后的 MPBN (MPBN-Pb) 发现, 吸附后 HAP 的特征峰明显下降, 同时出现 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 特征峰, 表明 MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附有 HAP 的参与, 且有溶解沉淀机制的存在^[13]。

2.1.3 XPS 分析

图 4 为 MPBN 和 MPBN-Pb 的 XPS 谱图。如图 4a 所示, 在 MPBN 和 MPBN-Pb 的 XPS 谱图中均检测到主要成分元素 C、N、B、O、P、Ca 和 Fe。MPBN 和 MPBN-Pb 谱图相比, Pb 4f 的特征峰明显增加, 这也证实了 MPBN 成功吸附了 Pb^{2+} 。Pb 4f 对应的特征信号峰 (图 4b) 被识别为 Pb 4f_{7/2}(138.48 eV)、Pb 4f_{5/2}(143.48 eV)、Pb—O(144.95 eV) 和 Pb=O(140.05 eV), 其中, Pb 4f_{7/2} 和 Pb 4f_{5/2} 与游离的 Pb 4f_{7/2}(137 eV) 和 Pb 4f_{5/2}(142 eV) 的主峰相比, 增加 1.48 eV 向高的结合能转变, 证明 MPBN 与 Pb^{2+} 之间的吸附, Pb—O 和 Pb=O 特征峰则是由于 MPBN 表面的 Fe_3O_4 与溶液中的 Pb^{2+} 发生了反应^[16]。B—N 键的偏移 (从 190.38 eV 到 190.28 eV) 可能是 BN 中 B 和 N 的空位对 Pb^{2+} 进行了吸附^[17]。与 MPBN 的 Ca 2p 相比, MPBN-Pb 的 Ca 2p 特征峰减弱, MPBN 中的 Ca 2p_{1/2}(350.78 eV) 和 Ca 2p_{3/2}(347.28 eV) 降低 0.1 eV 向低结合能转变, 归因于 HAP 上 Ca^{2+} 与溶液中 Pb^{2+} 的离子交换^[18]。



a—吸附前后 MPBN 的全谱; b—吸附后的 Pb 4f 谱; c—吸附前后的 B 1s 谱; d—吸附前后的 Ca 2p 谱

图 4 MPBN 和 MPBN-Pb 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of MPBN and MPBN-Pb

2.1.4 VSM 分析

图 5 为 MP、MPBN 和 5 次吸附-脱附后的 MPBN (MPBN-5) 的 VSM 图。可以看出, 它们都具有超顺磁性, 且不会发生磁团聚, 能够均匀分散在水溶液中^[19]。MP 的磁化强度为 25.9 emu/g, BN 的掺杂使 MPBN 的磁性降低至 15.8 emu/g, 由于 MPBN 中的 Fe_3O_4 参与了 Pb^{2+} 的吸附, MPBN-5 的磁化强度仅为 11.1 emu/g, 虽然 MPBN-5 磁性降低, 但依然保持较好的快速分离性能。

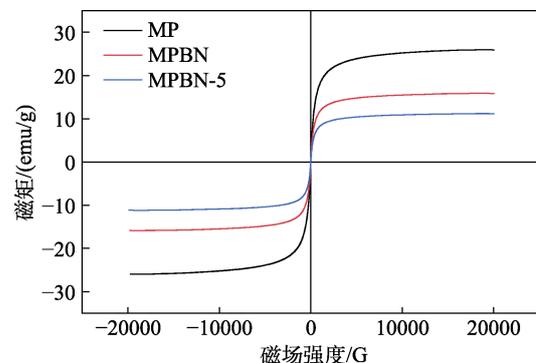


图 5 MP、MPBN 和 MPBN-5 的 VSM 图

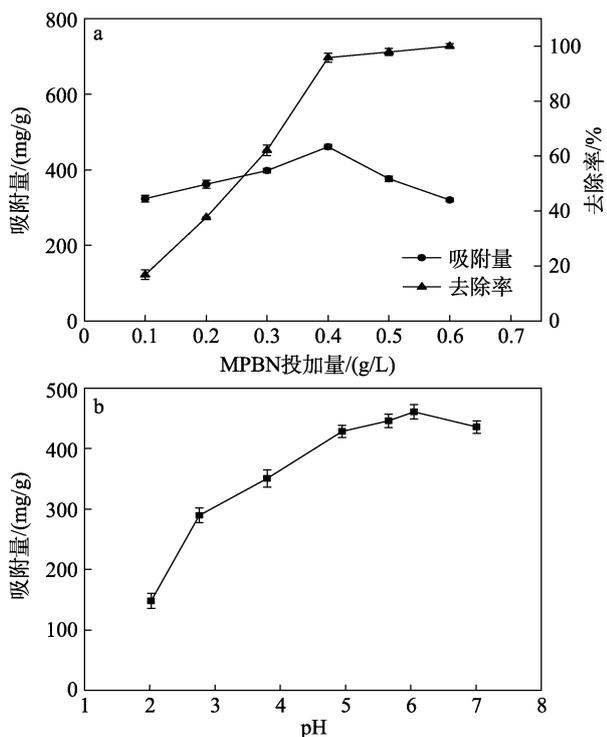
Fig. 5 Magnetization diagrams of MP, MPBN and MPBN-5

2.2 MPBN 的添加量和 pH 对吸附效果的影响

当 Pb^{2+} 初始质量浓度为 250 mg/L, 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.0$, 吸附时间 10 h, 考察 MPBN 投加量对 Pb^{2+} 吸附量的影响, 结果见图 6a。可以看出, 随

着 MPBN 投加量从 0.1 g/L 增加到 0.3 g/L 时,MPBN 对溶液中的 Pb²⁺ 吸附量呈上升趋势,去除率从 16.8% 增加到 62.1%, 这是 MPBN 上存在大量的吸附位点所导致的。当 MPBN 添加量为 0.4 g/L, 吸附时间为 10 h 时, 吸附量达到最大, 为 460.75 mg/g, 此时去除率为 95.8%。当 MPBN 添加量增加到 0.6 g/L 时, 吸附量下降至 320.25 mg/g, 去除率达到 100%, 溶液中的 Pb²⁺ 被吸附完全, 因为初始溶液浓度和体积一定,MPBN 暴露的吸附位点达到饱和^[20]。当 MPBN 投加量进一步增大时, 空余的吸附位点增多, 从而使得 MPBN 对 Pb²⁺ 的吸附量降低。

当 Pb²⁺ 初始质量浓度为 250 mg/L, 温度为 25 °C, MPBN 投加量为 0.4 g/L, 吸附时间 10 h, 考察 pH 对 Pb²⁺ 吸附量的影响, 结果见图 6b。可以看出, 随着初始 pH 从 2.0 升至 6.0, MPBN 对 Pb²⁺ 的吸附量从 148.00 mg/g 增加到 460.75 mg/g, 这是因为溶液 pH 较低时, 溶液中 H⁺ 占据了吸附剂表面的吸附位点, 与 Pb²⁺ 构成竞争吸附, 随着 pH 的增加, 溶液中 H⁺ 的浓度逐渐降低, 吸附剂可以提供足够的吸附位点吸附 Pb²⁺, 所以在 pH=6.0 时, MPBN 对 Pb²⁺ 的吸附量达到最大值。当 pH>6.0 后, Pb 的主要形态转化为 Pb(OH)₂, 溶液中开始出现可见的白色沉淀, 但溶液中依然存在可被吸附的 Pb²⁺, 导致吸附量呈下降趋势。因此, 最佳吸附条件为 Pb²⁺ 初始质量浓度为 250 mg/L, 温度为 25 °C 时, MPBN 添加量为 0.4 g/L, 溶液初始 pH 为 6.0。



a—MPBN 添加量; b—溶液初始 pH

图 6 MPBN 对 Pb²⁺ 的吸附能力

Fig. 6 Adsorption capacity of MPBN for Pb²⁺

2.3 吸附动力学模型、等温模型和热力学模型

2.3.1 吸附时间的影响及动力学模型

测定 25 °C 下, BN、MP 和 MPBN 在不同吸附时间对 Pb²⁺ 吸附能力的影响, 如图 7a 所示。

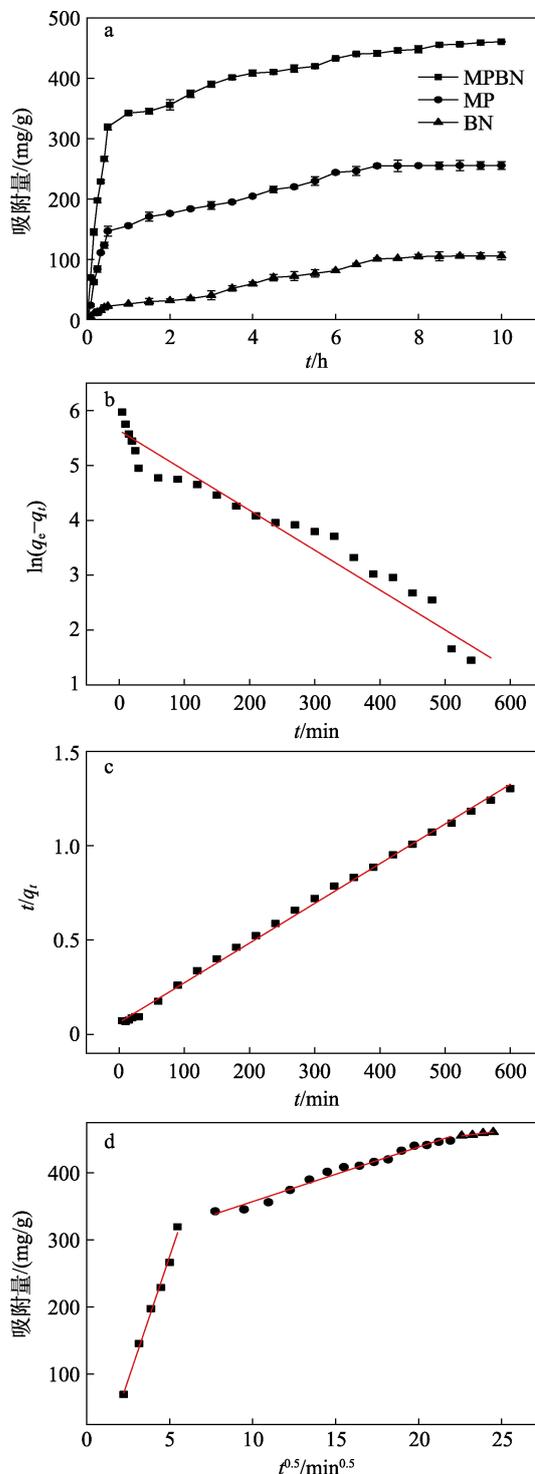


图 7 时间对吸附效果的影响 (a), 准一级动力学模型 (b), 准二级动力学模型 (c) 和颗粒内扩散模型 (d)

Fig. 7 Effects of time on adsorption effect (a), pseudo-first-order adsorption kinetic model (b), pseudo-second-order adsorption kinetic model (c) and intra-particle diffusion (d)

由图 7a 可见,MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附量总是高于 BN 和 MP。虽然 MP 的比表面积大于 MPBN,但 MP 在吸附过程中会发生团聚,影响吸附过程,故吸附量低于 MPBN。达吸附平衡后,MPBN 的吸附量比 MP、BN 分别高出 205.17 和 354.99 mg/g。采用准一级动力学〔式(3)〕、准二级动力学〔式(4)〕和颗粒内扩散〔式(5)〕模型来拟合 MPBN 的实验数据,拟合结果见图 7b~d,拟合参数见表 2。由表 2 可见,准二级动力学模型 ($R^2=0.998$) 比准一级动力学模型 ($R^2=0.934$) 更能反映吸附性能,理论吸附能力 ($q_{e,cal}$, 476.19 mg/g) 也更接近实验值 (q_e , 460.75 mg/g),表明吸附主要是通过化学吸附。通过颗粒内扩散模型(图 7d)可知,MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附过程分为 3 个阶段:第 1 阶段为快速吸附阶段,吸附速率 k_3 为 73.60,静电吸附作用使 Pb^{2+} 迅速地吸附在 MPBN 表面;第 2 阶段为颗粒内扩散阶段,斜率逐渐降低,表明 MPBN 吸附 Pb^{2+} 的扩散阻力增加, Pb^{2+} 逐步向内部的吸附位点扩散;第 3 阶段 MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附达到饱和。拟合曲线未经过原点,表示除了颗粒内扩散因素影响外,还可能受到离子交换、共沉淀等因素的影响^[21]。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{e,cal} - k_1 \times t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_{e,cal}^2} + \frac{t}{q_{e,cal}} \quad (4)$$

$$q_t = k_i \times t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中: q_e 为平衡时的吸附容量, mg/g; q_t 为在 t 时间的吸附容量, mg/g; k_1 为准一级速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_i 为颗粒内扩散速率常数; C 为边界厚度有关的常数。

表 2 MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附动力学模型拟合参数
Table 2 Fitting parameters of MPBN adsorption kinetics for Pb^{2+}

准一级动力学模型	R^2	0.934	
	k_1/min^{-1}	7.27×10^{-3}	
	$q_{e,cal}/(\text{mg}/\text{g})$	280.8	
准二级动力学模型	R^2	0.998	
	$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	6.98×10^{-5}	
	$q_{e,cal}/(\text{mg}/\text{g})$	476.19	
颗粒内扩散模型	k_3	73.60	
	0~30 min	C_1	-92.53
	60~480 min	R^2	0.9912
		k_4	8.14
		C_2	275.70
	510~600 min	R^2	0.9788
k_5		2.90	
C_3		389.69	
	R^2	0.9539	

2.3.2 初始质量浓度的影响及吸附等温模型

25 °C 下,MPBN 投加量为 0.4 g/L,溶液初始 pH 为 6.0,考察 Pb^{2+} 初始质量浓度对吸附量的影响,结果见图 8a。可以看出,随着 Pb^{2+} 质量浓度的增加,MPBN 吸附量从 82.50 mg/g 增加到 529.00 mg/g。分别采用 Langmuir〔式(6)〕和 Freundlich〔式(7)〕模型来拟合实验数据,拟合结果见图 8b~c,拟合参数列于表 3。

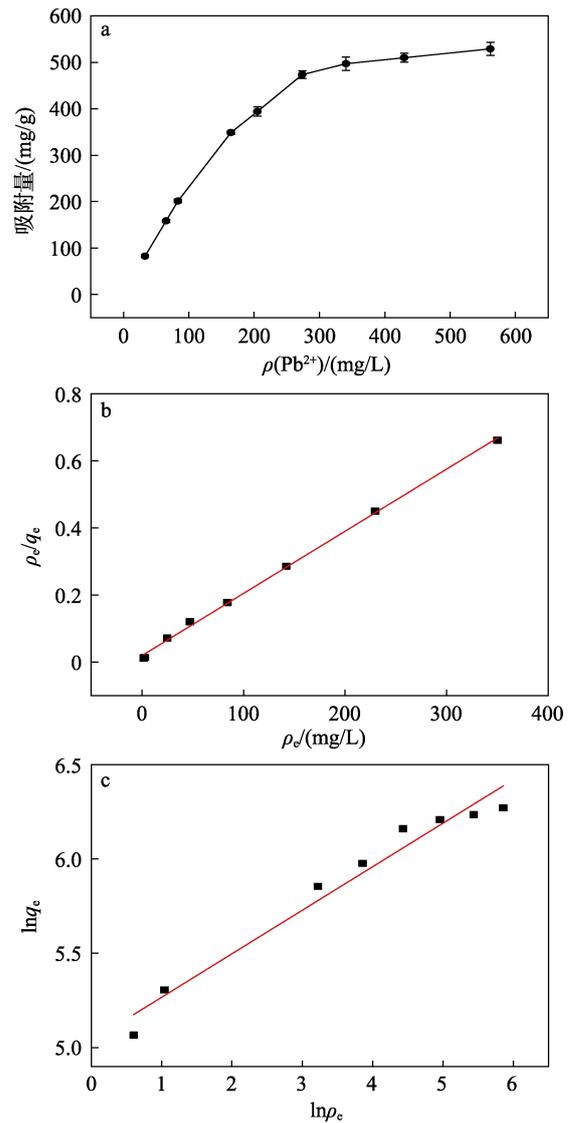


图 8 Pb^{2+} 初始质量浓度对吸附效果的影响(a),Langmuir 模型(b)和 Freundlich 模型(c)

Fig. 8 Effect of initial mass concentration on adsorption effect (a), Langmuir model (b) and Freundlich model (c)

表 3 MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附等温模型拟合参数
Table 3 Fitting parameters of adsorption isothermal model of MPBN for Pb^{2+}

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$q_m/(\text{mg}/\text{g})$	$K_L/(\text{L}/\text{mg})$	R^2	$1/n$	$K_F/(\text{L}/\text{mg})$	R^2
540.5	0.095	0.998	0.230	153.9	0.996

由表 3 可知, Langmuir 模型 ($R^2=0.998$) 比 Freundlich 模型 ($R^2=0.996$) 有更好的拟合性, 表明吸附过程是单分子层吸附, 吸附剂表面能量均匀, 相互独立, 由 Langmuir 模型拟合出的理论吸附量 ($q_m, 540.50 \text{ mg/g}$) 与实际吸附量 ($q_e, 529.00 \text{ mg/g}$) 相近。此外, Freundlich 模型中的 $1/n$ 在 0~1 之间时, 对吸附过程越有利^[22], 在本研究中, MPBN 的 $1/n$ 为 0.230, 因此在当前条件下反应是有利的。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (7)$$

式中: q_e 为平衡时的吸附容量, mg/g; q_m 为理论最大吸附容量, mg/g; ρ_e 为平衡时 Pb²⁺ 的质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 常数, L/mg; $1/n$ 为吸附过程的常数。

2.3.3 温度的影响及吸附热力学模型

在 Pb²⁺ 初始质量浓度为 250 mg/L, pH=6.0, MPBN 投加量为 0.4 g/L 的条件下, 测定不同温度下的吸附量, 结果见图 9a。为进一步了解吸附反应机理, 根据 Van'thoff 方程 [式 (8~10)] 对实验数据进行拟合, 结果见图 9b, 得到的热力学模型参数列于表 4。

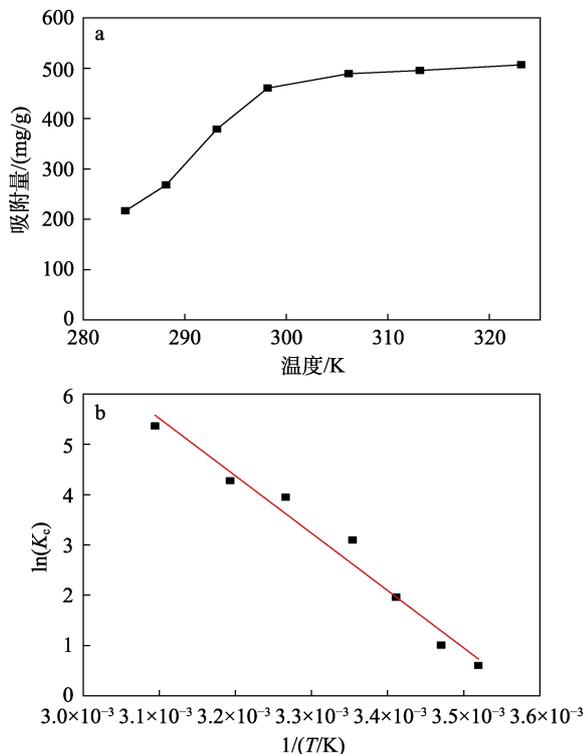


图 9 温度对吸附效果的影响 (a), 吸附热力学模型 (b)
Fig. 9 Effect of temperature on adsorption effect (a) and adsorption thermodynamic model (b)

由表 4 可以看出, ΔS 为 339.61 J/(mol·K), 大于

0, 说明随着温度升高, 吸附剂与被吸附物界面的随机性增加。 $\Delta H=94.76 \text{ kJ/mol}$, 说明吸附为吸热反应, 吸附主要归因于化学吸附, 与准二级动力学模型拟合结果一致。温度越高, ΔG 越小且小于 0, 表明此过程为自发吸附, 且吸附过程在热力学上是有利的, 温度的升高有利于吸附的进行。

$$K_c = \frac{q_e}{\rho_e} \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (9)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

式中: K_c 为热力学平衡常数; T 为绝对温度, K; q_e 为平衡时的吸附容量, mg/g; ρ_e 为平衡时 Pb²⁺ 的质量浓度, mg/L; R 为通用气体常数, 8.314 J/(mol·K); ΔG 为吉布斯自由能, kJ/mol; ΔH 为标准焓变化, kJ/mol; ΔS 为标准熵变化, J/(mol·K)。

表 4 MPBN 对 Pb²⁺ 的吸附热力学模型拟合参数
Table 4 Fitting constants of adsorption thermodynamic for Pb²⁺

T/K	ΔG /(kJ/mol)	ΔH /(kJ/mol)	ΔS /(J/(mol·K))
284.15	-1.43	94.76	339.61
288.15	-2.41		
293.15	-4.78		
300.15	-7.68		
306.15	-10.04		
313.15	-11.13		
323.15	-14.40		

2.4 抗干扰性研究

图 10 为阳离子对 MPBN 吸附 Pb²⁺ 的干扰能力。

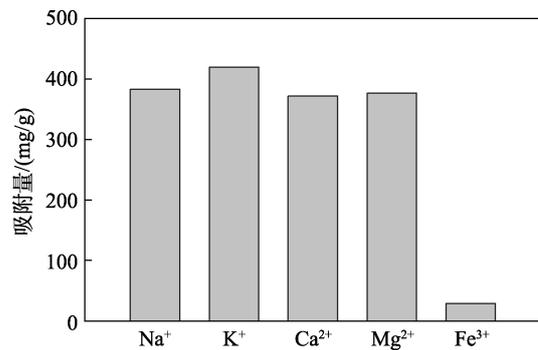


图 10 不同干扰阳离子对 MPBN 吸附 Pb²⁺ 能力的影响
Fig. 10 Effect of different interfering cations on Pb²⁺ adsorption

由图 10 可以看出, 各阳离子对 MPBN 吸附 Pb²⁺ 的干扰能力表现为 Fe³⁺>Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺。一价和二价离子对 MPBN 的 Pb²⁺ 吸附能力均影响不大, 因为从静电引力的角度看, 离子电荷 ($K^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Fe^{3+}$) 越小, 越不容易被吸附剂吸附,

在本研究中, MPBN 主要通过离子交换吸附 Pb^{2+} , 因此静电引力对其吸附能力影响不大^[23]。由于 MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附主要是 Ca^{2+} 与 Pb^{2+} 的离子交换, Ca^{2+} 浓度增加, 产生的同离子效应对 MPBN 吸附 Pb^{2+} 会产生一些影响。三价离子 (Fe^{3+}) 在所有金属离子中影响最大, 从溶解度常数的角度来看, FePO_4 (1.33×10^{-22}) > $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (8.0×10^{-43}), Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 的离子交换比 Pb^{2+} 和 Ca^{2+} 之间的离子交换更容易发生, 因此, Fe^{3+} 对竞争吸附的影响最大。

2.5 再生性研究

利用饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液对吸附剂进行洗涤, 目的是使溶液中的 Ca^{2+} 与 MPBN-Pb 上的 Pb^{2+} 发生置换, 回收后的 MPBN 继续用于下次反应, 其再生使用性见图 11。第 5 次使用后, MPBN 的吸附量降为 391.99 mg/g, 吸附效率仅降低 12.56%, 具有良好的稳定性和重复再生性能。结合 XRD 的结果, 吸附后出现了 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰, HAP 的特征峰下降, 说明随着吸附-脱附实验次数的增加, 吸附后部分 Pb^{2+} 与 MPBN 上的活性位点牢固地结合起来, 导致 Pb^{2+} 很难被取代。因此, 在下一次的吸附实验中, MPBN 的部分活性位点已经被占据, 对 Pb^{2+} 的吸附效率降低。由 VSM 的结果可以发现, MPBN-5 的磁性低于 MPBN, 说明 5 次的吸附-洗脱导致少量 MP 脱落, 最终导致 MPBN 吸附效率降低^[24]。

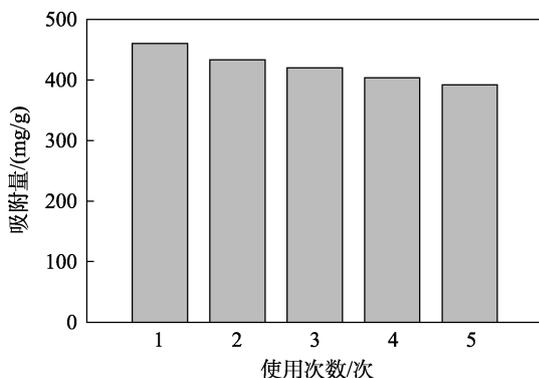


图 11 MPBN 的再生性能
Fig. 11 Regenerability of MPBN

2.6 机理分析

MPBN 中 HAP 对 Pb^{2+} 的吸附主要通过等物质的量的离子交换进行, HAP 表面为新产物的结晶提供了成核位点。为了验证这一过程, 进行了一组空白对照实验, 在相同的实验条件下, 将 MPBN 投加至 50 mL 纯水和 50 mL Pb^{2+} 质量浓度为 250 mg/L 的溶液中, 200 r/min 振荡 10 h 后测定其中的 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 质量浓度。结果发现, 空白组中的 Ca^{2+} 质量浓度为 2.37 mg/L, 明显低于含 Pb^{2+} 溶液的实验组中的 Ca^{2+} 质量浓度 (29.80 mg/L), 实验组中 MPBN 吸附 Pb^{2+}

的质量浓度为 184.30 mg/L。因此, 通过〔式(11~12)〕计算得出, Pb^{2+} 与 Ca^{2+} 离子交换在 MPBN 吸附 Pb^{2+} 过程中交换容量为 76.94%, 为吸附反应的主要机理。

$$n\text{Ca} = n\text{Ca}_R - n\text{Ca}_B = \frac{(\rho_E - \rho_B) \cdot V}{M_{\text{Ca}}} \quad (11)$$

$$\eta_2 / \% = \frac{n\text{Ca} \cdot M_{\text{Pb}}}{\rho_{\text{Pb}} \cdot V} \times 100 \quad (12)$$

式中: $n\text{Ca}$ 为 Ca^{2+} 交换的物质的量, mol; $n\text{Ca}_R$ 为实验组溶液中 Ca^{2+} 的释放量, mol; $n\text{Ca}_B$ 为空白组溶液中 Ca^{2+} 的释放量, mol; ρ_E 为实验组中 Ca^{2+} 的释放质量浓度, g/L; ρ_B 为空白组中 Ca^{2+} 的释放质量浓度, g/L; V 为溶液体积, L; η_2 为交换容量, %; M_{Ca} 为 Ca 的相对原子质量, 40.078 g/mol; M_{Pb} 为 Pb 的相对原子质量, 207.2 g/mol; ρ_{Pb} 为实验组中 MPBN 吸附 Pb^{2+} 的质量浓度, g/L。

3 结论

利用共沉淀法制备了具有磁性的羟基磷灰石改性氯化硼吸附剂, MPBN 具有优异的 Pb^{2+} 吸附性能, 当初始 Pb^{2+} 质量浓度为 250 mg/L, pH=6.0, MPBN 投加量为 0.4 g/L 时, 吸附容量为 460.75 mg/g, 去除率达到 95.8%, 实现低吸附剂量高去除率的效果。MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附过程符合准二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型, 表明吸附主要是通过单分子层的化学吸附, 并且是自发热过程。MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附机理主要归因为 MPBN 中的 Ca^{2+} 和溶液中的 Pb^{2+} 之间的离子交换, BN 的存在可以有效地分散 HAP 和 Fe_3O_4 , 增加吸附位点从而提高吸附量。经 5 次吸附-解吸再生循环, MPBN 对 Pb^{2+} 的吸附量依然可以达到 391.99 mg/g, 磁化强度为 11.1 emu/g, 通过磁体可以实现快速回收。因此, MPBN 复合材料是一种吸附性能较好, 回收简易, 再生性能良好的吸附剂, 可广泛应用于较高浓度铅污染废水的处理。

参考文献:

- [1] ZHAO S (赵帅), WANG J (王济), CAI X F (蔡雄飞), *et al.* Speciation of lead pollutants in soil, impact on biology and relating remediation techniques[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2020, 40(12): 8-12.
- [2] OLADOYE P O. Natural, low-cost adsorbents for toxic $\text{Pb}(\text{II})$ ion sequestration from (waste) water: A state-of-the-art review[J]. Chemosphere, 2022, 287(2): 132130.
- [3] CHAI W S, CHEUN J Y, KUMAR P S, *et al.* A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 296: 126589.
- [4] MRAMBA A S, NDIBEWU P P, SIBALI L L, *et al.* A review on electrochemical degradation and biopolymer adsorption treatments for toxic compounds in pharmaceutical effluents[J]. Electroanalysis, 2020, 32(12): 2615-2634.
- [5] ZHU F, ZHENG Y, ZHANG B, *et al.* A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy

- metals in water treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123608.
- [6] JIA S L (贾世良). The adsorption study of the common organic pollutants on the surface of hexagonal boron nitride nanomaterials[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology (山东科技大学), 2017.
- [7] CUI S Q (崔世强), KAN M H (阚洪敏), ZHANG N (张宁), *et al.* Preparation, application and research progress of hexagonal boron nitride[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2020, 51(8): 72-77.
- [8] YANG Z (杨峥). Fabrication of functionalized boron nitride and mesoporous silica and studies on their adsorption performance for uranium and thorium[D]. Hefei: University of Science and Technology of China (中国科学技术大学), 2018.
- [9] SONG T (宋涛). Synthesis of porous boron nitride loaded metal oxide nanoparticles composites and application in water treatment[D]. Tianjin: Hebei University of Technology (河北工业大学), 2018.
- [10] ZHANG Q (张庆), LIANG M N (梁美娜), XU S P (徐水萍), *et al.* Dynamic adsorption properties of Pb²⁺ on hydroxyapatite/bagasse biochar[J]. *China Sciencepaper (中国科技论文)*, 2019, 14(8): 856-861.
- [11] YAN H (严泓). Study on the functionalization of hexagonal boron nitride[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2020.
- [12] LI L (李丽), GUO X J (郭筱洁), JIN Y (金阳), *et al.* Distinguished Cd(II) capture with rapid and superior ability using porous hexagonal boron nitride: Kinetic and thermodynamic aspects[J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 2020, 35(3): 284-292.
- [13] YANG H H (杨慧慧), ZHANG H (张浩), HUANG C J (黄传军), *et al.* Fabrication and Pb(II) adsorptive properties of magnetic hydroxyapatite[J]. *Chinese Journal of Materials Research (材料研究学报)*, 2012, 26(6): 621-626.
- [14] ZHANG X, HUANG Y, HE X, *et al.* Synergistic adsorption of Pb(II) ions by Fe₃O₄ nanoparticles-decorated porous BN nanofibers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 589: 124400.
- [15] WANG X B (王晓冰). The synthesis and characterization of hexagonal boron nitride and boron carbon nitride[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2016.
- [16] LIU T, LI Y, HE J, *et al.* Few-layered boron nitride nanosheets as superior adsorbents for the rapid removal of lead ions from water[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(7): 5366-5380.
- [17] CUI J P (崔金萍), CHEN W X (陈温贤), YU F F (郁非繁), *et al.* Adsorption reduction of hexavalent chromium and co-catalytic degradation of organic pollutants by carbon doped hexagonal boron nitride supported MoS₂[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2021, 42(10): 3125-3134.
- [18] LI R F, LIU Y Q, LAN G H, *et al.* Pb(II) adsorption characteristics of magnetic GO-hydroxyapatite and the contribution of GO to enhance its acid resistance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105310.
- [19] ZHANG L K (张连科), WANG Y (王洋), WANG W D (王维大), *et al.* Preparation of Fe₃O₄@ABC composite and its adsorption for methyl orange in water[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(7): 1422-1428.
- [20] CUI X Y (崔行宇). The study of microstructure and adsorptivity of hexagonal boron nitride[D]. Shenyang: Shenyang University (沈阳大学), 2012.
- [21] ZHANG L K (张连科), WANG Y (王洋), WANG W D (王维大), *et al.* The preparation of biochar-supported nano-hydroxyapatite and its adsorption of Pb²⁺[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(9): 3492-3501.
- [22] LI J, XIAO X, XU X W, *et al.* Activated boron nitride as an effective adsorbent for metal ions and organic pollutants[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 3208.
- [23] GUO S Z (郭双祯). Study of separation of heavy metals in electrolytic zinc slag by magnetic adsorbent[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2018.
- [24] MAHDIZADEH A, FARHADI S, ZABARDASTI A. Microwave-assisted rapid synthesis of graphene-analogue hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets and their application for the ultrafast and selective adsorption of cationic dyes from aqueous solutions[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(85): 53984-53995.
- (上接第 724 页)
- [17] YANG S T, CAO L, LUO P J, *et al.* Carbon dots for optical imaging *in vivo*[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(32): 11308-11309.
- [18] ALI H R H, HASSAN A I, HASSAN Y F, *et al.* Colorimetric and fluorimetric dual-mode nanoprobe for the determination of pyrogallol based on the complexation with copper(II) and nitroge-doped carbon dots[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(12): 1-10.
- [19] ZHANG Y J (张玉娟), ZHAO Z H (赵智慧), WANG Y T (王英特), *et al.* Carbon synthesis of carbon dots and detection of picric acid in water[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory (分析试验室)*, 2016, 35(11): 1259-1263.
- [20] GAO Z, WANG L B, SU R X, *et al.* A carbon dot-based "off-on" fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of phytic acid[J]. *Biosens and Bioelectron*, 2015, 75(15): 232-238.
- [21] WANG J Y (王靖原), ZHANG Y C (张越诚), MA H Y (马红燕), *et al.* Synthesized of carbon quantum dots from red dates and as a "off-on" fluorescence probe for high sensitive detection of rutin[J]. *Chinese Journal of Luminescence (发光学报)*, 2018, 39(4): 600-607.
- [22] YAN F Y (颜范勇), SUN Z H (孙中慧), PANG J P (庞纪平), *et al.* Functionalized carbon dots of benzothiazine derivatives for detection of quercetin in ginkgo biloba tea[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2020, 41(8): 1768-1775.
- [23] LI J Z, WANG N Y, CHEN L, *et al.* Electrogenated chemiluminescence detection of trace level pentachlorophenol using carbon quantum dots[J]. *Analyst*, 2013, 138(7): 2038-2043.
- [24] DENG X Y (邓小燕), LI J Y (李佳渝), TAN K J (谭克俊). Carbon quantum dots-based fluorescence spectrophotometric assay of folic acid[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学)*, 2014, 42(4): 542-546.
- [25] SUN X H (孙雪花), ZHANG J T (张锦婷), ZHAO L Y (赵李艳), *et al.* Preparation of nitrogen-doped carbon quantum dots and its response to Hg²⁺[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2021, 40(1): 321-326.
- [26] ZHANG X Z (张筱喆), ZHANG W J (张文君), ZHANG Z X (张祖星), *et al.* One step preparation of N-doped carbon dots with high fluorescence yield for selective detection of mercury(II)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2015, 31(1): 1-6.
- [27] DU P (杜鹏), LIU J (刘洁), CAO F (曹丰). Progress of synthesis method and application in heavy metal ions detection of carbon dots[J/OL]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20210511.1046.042.html>.
- [28] GUO J H (郭建花), LU W J (路雯婧), ZHANG H L (张慧林), *et al.* Nitrogen, sulfur and fluorine co-doped carbon dots for the detection of rutin[J/OL]. *Journal of Shanxi University (山西大学学报)*, <https://doi.org/10.13451/j.sxu.ns.2020161>.
- [29] SONG Z Y (宋志英), FU Y J (付宇佳), LIANG Y T (梁彦婷), *et al.* Determination of rutin by fluorescence quenching based on carbon quantum dots[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2019, 47(4): 98-100.