

水生植物基载镁生物炭复合材料 对水溶液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附研究

李运环,冯长江,崔俊璜,王 典,施泉州,王海玲*
(南京工业大学环境科学与工程学院,江苏 南京 211816)

摘要:以水生植物凤眼莲为原料,采用一步浸渍-焙烧法制备了一种载镁生物炭复合材料并进行吸附实验。利用多种表征技术(SEM、EDS、XRD、FT-IR、BET)对载镁生物炭的结构和性质进行了分析,发现改性后的生物炭负载了大量的镁氧化物及氢氧化物。通过对比考察了 pH、吸附温度、吸附时间、吸附剂投加量等因素对载镁生物炭吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响。结果表明,载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附效果远优于原始生物炭;pH 对吸附行为有显著性的影响。载镁生物炭复合材料对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附行为更符合准二级动力学模型,吸附等温线更符合 Langmuir 模型,通过热力学参数可知吸附反应为自发吸热过程。

关键词:水生植物;生物炭;镁改性;重金属;吸附

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0263-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.052

Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solution by aquatic plant-based magnesium-loading biochar

LI Yun-huan, FENG Chang-jiang, CUI Jun-ying, WANG Dian, SHI Quan-zhou, WANG Hai-ling*

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: A magnesium-loading biochar composite is prepared from water hyacinth by one-step impregnation-pyrolysis method, and is evaluated for adsorption test. Its structure and properties are characterized by means of multiple characterization techniques (SEM, EDS, XRD, FT-IR, BET), and it is revealed that the modified biochar loads with a large number of magnesium oxides and hydroxides. By force of contrast, the effects of pH, adsorption temperature, adsorption time and adsorbent dosage on the adsorption capacity of magnesium-loading biochar for Cu^{2+} and Pb^{2+} are investigated. It is shown that the adsorption effect of magnesium-loading biochar on Cu^{2+} and Pb^{2+} is much better than that of original biochar. The pH has a significant effect on the adsorption behavior. The adsorption behavior is more in line with the quasi second-order kinetic model, and the adsorption isotherm is more consistent with Langmuir model. It is found through thermodynamic parameters that the adsorption reaction belongs to a spontaneous endothermic process.

Key words: aquatic plants; biochar; magnesium oxide; heavy metal; adsorption

随着工农业的迅速发展,环境中产生了大量的污染物,污染物大量进入水体将造成严重的水体污染,其中重金属是最主要的污染物^[1-2],如 Cu、Pb、Cd 等。水体中的重金属无法通过生物降解去除,影响动植物生长^[3],还会通过食物链进入人体,经长时间积累将会危害人体健康^[4],因此解决水体重金属污染问题尤为重要。

凤眼莲别名水葫芦,为多年生水生浮游植物,是我国主要入侵物种之一。繁殖季节时会阻塞水道^[5],影响交通,还会大量消耗水中溶解氧^[6],减少

水下动物活动繁殖空间,造成大量鱼类死亡。有研究表明,凤眼莲对水溶液中重金属离子具有一定的吸附能力^[7],将凤眼莲用作生物炭材料的制备原料,既可以解决凤眼莲造成的一系列水体问题,又可以治理水体重金属污染,达到“以废治废”的目的。但是纯生物炭材料去除重金属离子的吸附容量较小且平衡吸附时间较长,因此对其进行改性是近年国内外学者研究的热点^[8]。

镁氧化物特有的表面化学性质对土壤中重金属的吸附有一定作用,将材料进行镁改性用作吸附剂

收稿日期:2022-04-15;修回日期:2022-05-17

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(202110291085Z)

作者简介:李运环(2000-),女,本科生;王海玲(1976-),女,博士,副教授,主要研究方向为污染防治与资源化,通讯联系人,wanghailing@njtech.edu.cn。

有诸多研究,如活性炭^[9]、硅藻土^[10]等,其吸附性能均比原始材料有明显改善。通过对凤眼莲的镁改性可以增强其功能性,使凤眼莲具有的比表面积更大、含氧官能团量增多,提高其对重金属的吸附能力^[11]。本研究以凤眼莲为原材料制备载镁生物炭材料,与未负载镁的生物炭做对照,通过对溶液 pH、反应温度、反应时间、溶液初始浓度等方面进行吸附实验研究,探究其对重金属的吸附机理,解决水体重金属污染的同时实现凤眼莲的资源化利用。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

生物炭原料凤眼莲取自湖南养殖池塘。主要试剂有:六水合氯化镁、三水合硝酸铜、硝酸铅、硝酸、氢氧化钠,均为分析纯。主要仪器有:电热恒温干燥箱、SHA-CA 数显水浴恒温振荡器、FA1204B 电子天平、ICP-5000 电感耦合等离子体发射光谱仪、微型植物粉碎机、箱式电炉、精密酸度计、SHB-III 循环水式多用真空泵、JJ-6 智能搅拌机。

1.2 载镁生物炭材料的制备

用水体中自然生长的凤眼莲作原材料,预处理除去根部和杂质,清洗、干燥、粉碎后得到生物炭前驱体;将生物炭前驱体置于烧杯中用氯化镁溶液浸渍搅拌、洗涤抽滤后烘干,在马弗炉中 600℃ 高温下焙烧 2 h,得到载镁生物炭复合材料。另取生物炭前驱体置于坩埚内,相同条件下制备原始生物炭材料,保存备用。

1.3 原始生物炭及载镁生物炭材料的表征

采用扫描电子显微镜(SEM)观察材料的内部形貌结构,并用能谱仪(EDS)分析元素成分;通过 X 射线衍射仪(XRD)测定材料的晶体结构;通过傅里叶红外光谱仪(FT-IR)观测表面官能团种类及组成;通过全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)测定材料的比表面积和孔径分布情况。

1.4 吸附实验

1.4.1 载镁生物炭的吸附性能评价实验

将 0.01 g 原始生物炭和载镁生物炭分别加入到浓度为 100 mg/L 的硝酸铜溶液/硝酸铅溶液中,于 25℃ 下振荡平衡后过滤稀释,用 ICP-OES 测定溶液中的离子浓度,根据式(1)计算吸附量:

$$Q_e = [(C_0 - C_e) \times V] / W \quad (1)$$

式中: C_e 为平衡质量浓度,mg/L; C_0 为初始质量浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; W 为吸附材料的质

量,g; Q_e 为平衡吸附量,mg/g。

1.4.2 pH 的影响实验

将 0.01 g 载镁生物炭与 60 mg/L 的硝酸铜/硝酸铅溶液进行混合,调节 pH 范围为 2~7。于 25℃ 下振荡后过滤稀释,测定溶液中的离子浓度并计算吸附量 Q_e 。

1.4.3 吸附动力学实验

将 0.01 g 载镁生物炭分别加入到 60 mg/L 的硝酸铜、100 mg/L 的硝酸铅溶液中,于 25℃ 下振荡,间隔一定时间取样,过滤稀释后测定溶液中的离子浓度并计算吸附量 Q_t ,绘制吸附动力学曲线。运用式(2)、(3)分别进行准一级、准二级动力模型拟合。

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

$$t/Q_t = 1/K_2 Q_e^2 + t/Q_e \quad (3)$$

式中: Q_t 为时间 t (min) 时的吸附量,mg/g; K_1 为准一级方程的吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级方程的吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

1.4.4 等温吸附实验

将 0.01 g 的载镁生物炭材料分别加入到不同初始浓度的硝酸铜/硝酸铅溶液中,分别于 25、35 和 45℃ 振荡至平衡后过滤稀释,测定其中离子浓度并计算平衡吸附量 Q_e ,绘制吸附等温线。运用式(4)、(5)分别进行 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型拟合。

$$Q_e = (Q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (4)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

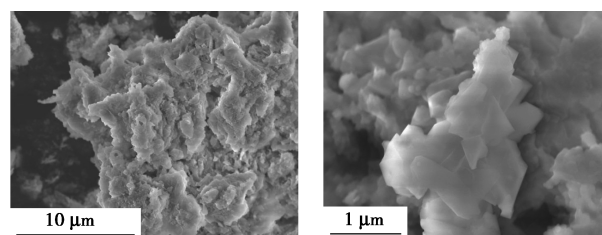
式中: Q_m 为饱和吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数; K_F 为 Freundlich 吸附容量参数; n 为关于吸附强度的经验参数,其值因材料的异质性而改变。

2 结果与讨论

2.1 原始生物炭及载镁生物炭材料的表征

2.1.1 SEM-EDS 分析

图 1 为原始生物炭及载镁生物炭扫描电镜下的微观形态图。可以看出,与原始生物炭相比,载镁生



(a) 载镁生物炭

(b) 载镁生物炭

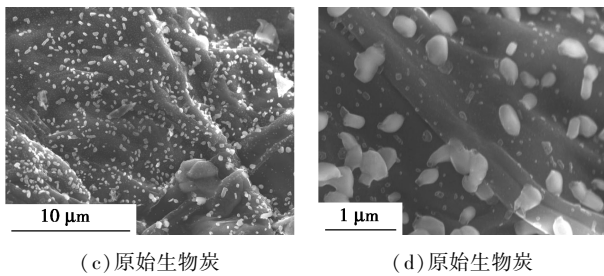


图1 载镁生物炭及原始生物炭的扫描电镜图

物炭样品形貌发生显著改变,其表面出现较多不平整的孔隙和片状结晶体,说明镁负载后对其表面改性和孔隙发育是非常有效的^[12]。

图2为EDS点扫描谱图,载镁生物炭的Mg及O峰高明显高于原始生物炭,推测载镁生物炭表面增加的片状晶体为镁的氧化物^[13]。

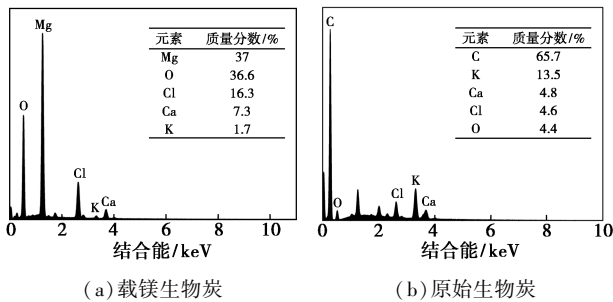


图2 载镁生物炭及原始生物炭的EDS谱图

2.1.2 XRD 分析

图3为原始生物炭及载镁生物炭的XRD谱图。由图3可知,与原始生物炭相比,载镁生物炭增加了多个MgO的特征峰,原始生物炭在 28.345° 、 40.507° 、 50.169° 的特征峰分别对应KCl的(200)、(220)、(222)晶面;载镁生物炭在 36.936° 、 42.916° 、 62.302° 的特征峰分别对应MgO的(111)、(200)、(220)晶面。表面生成高度结晶的MgO,这表明MgO成功负载到了生物炭材料上。

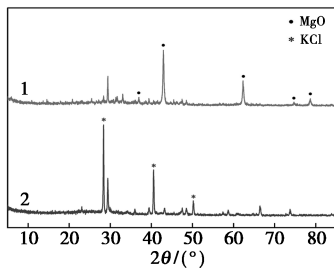


图3 载镁生物炭及原始生物炭的XRD谱图

2.1.3 FT-IR 分析

图4为载镁生物炭及原始生物炭的FT-IR谱图

图,由图4可知, $1500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 为载镁生物炭及原始生物炭C—H、C—O、—COO—等基团的吸收峰^[14]; 3418.5 cm^{-1} 处为—OH的特征峰; 1632.4 cm^{-1} 处为C=O的特征峰; 1422.3 cm^{-1} 处为C=C的特征峰^[15]; 568.0 cm^{-1} 左右处是Mg—O及O—Mg—O的特征峰^[16]。图4说明,与原始生物炭相比,载镁生物炭中增加了C=O、—OH等含氧官能基团,同时也保留了其他种类基团。结合EDS、XRD图谱分析表明,载镁生物炭上负载的镁化合物有MgO、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和碱式氯化镁等。

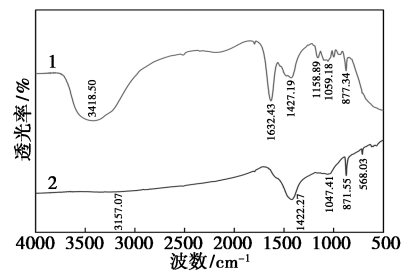


图4 载镁生物炭及原始生物炭的FT-IR谱图

2.1.4 BET 比表面积测定及孔结构分析

表1为两种材料的BET比表面积测定结果。与原始生物炭相比,载镁生物炭的平均孔径、总孔容增加,介孔孔容减少,比表面积也稍有增加。说明MgO的填充使生物炭平均孔隙增大,孔结构发生变形;介孔孔容减少说明变形不均匀,微孔结构增多。

表1 原始生物炭与载镁生物炭的BET测定结果

材料	比表面/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	介孔孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
原始生物炭	9.3885	0.01335	0.004263	5.6880
载镁生物炭	10.1067	0.04453	0.000654	17.6241

2.2 载镁生物炭的吸附性能评价

载镁生物炭和原始生物炭吸附同一浓度的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} ,结果如图5所示。由图5可知,在相同条件下,载镁生物炭对离子的吸附量远大于未负载的原始生物炭,表明镁的负载对生物炭吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 发挥了重要作用。通过前面表征可知,载镁生物炭表面的羟基、羧基等官能团参与了对重金属离子的静电吸附和络合反应,使其吸附重金属的能力增强^[17-18]。

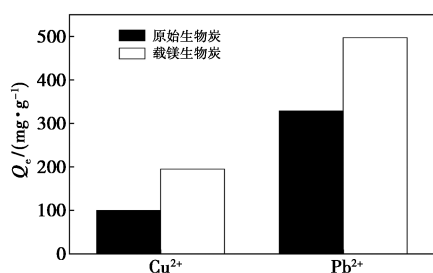


图 5 载镁生物炭和原始生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附

2.3 pH 对载镁生物炭吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响

不同初始 pH 下载镁生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附曲线如图 6 所示。由图 6 可知,随着溶液 pH 的升高,载镁生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量急剧增大。pH 较小时吸附量较低,这是因为溶液中存在大量 H^+ ,与金属离子争夺生物炭表面的结合位点,形成竞争吸附;随着 pH 的增大,生物炭表面官能团的去质子能力增强,负电荷增多,静电吸附能力增强,使得载镁生物炭对金属离子的吸附量迅速提高^[19]。此外,pH 的升高会使重金属离子与生物炭表面的镁氧化物和氢氧化物发生离子置换,使吸附量上升。载镁生物炭是碱性较强的吸附剂,加到溶液中会使得反应体系 pH 升高^[20]。当 pH 接近 7 时,溶液中金属铜离子的主要存在形态发生转变,从游离的 Cu^{2+} 、 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 离子态转变为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀^[8]; Pb^{2+} 也会随着 pH 的升高而沉淀量增加,导致实验误差增大。经测量,重金属溶液的初始 pH 在 4.5 左右时重金属沉淀对实验的影响较小,故在后续吸附实验中均不调节溶液 pH。

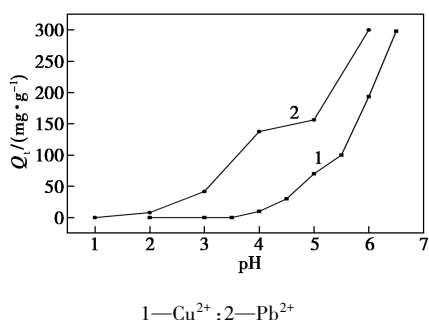


图 6 pH 对载镁生物炭吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附效果影响

2.4 吸附动力学分析

图 7 为 25℃ 时载镁生物炭对初始浓度为 100 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附动力学模型拟合趋势线,拟合结果见表 2。

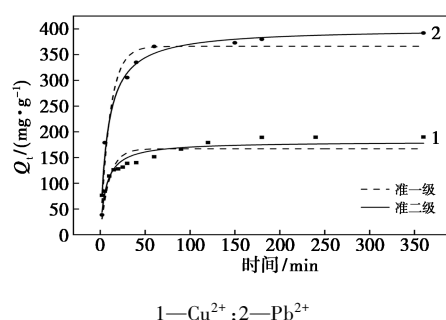


图 7 载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附动力学拟合趋势线

表 2 载镁生物炭对 Cu^{2+} 及 Pb^{2+} 吸附动力学拟合参数

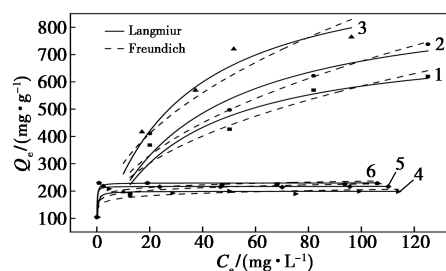
初始温度/ ℃	初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准一级动力学模型		准二级动力学模型			
		K_1 / min	R^2	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2 / (10^{-4} \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
25	100	0.0420	0.6217	183.3	3.52	0.8471	195.2
25	100	0.0160	0.9437	186.6	2.46	0.9714	400.0

由图 7 可以看出,载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附均呈现快速吸附和慢速吸附两个阶段,在 250 min 后达到吸附平衡。第一阶段吸附速率较快,为外表面吸附,吸附初期 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度较大,且初期载镁生物炭活性位点多,吸附速率快;第二阶段吸附速率较慢,随着吸附时间的增加,载镁生物炭表面的活性位点逐渐达到饱和,为吸附平衡状态。

从表 2 可以看出,准二级动力学方程的相关系数 R^2 高于准一级动力学方程的 R^2 值,表明载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附行为更符合准二级动力学方程^[21]。

2.5 吸附等温线分析

载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附等温拟合趋势线如图 8 所示,拟合参数如表 3 所示。



1—298 K, Pb^{2+} ; 2—308 K, Pb^{2+} ; 3—318 K, Pb^{2+} ; 4—298 K, Cu^{2+} ; 5—308 K, Cu^{2+} ; 6—318 K, Cu^{2+}

图 8 载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附等温拟合趋势线

表 3 不同温度下载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附等温方程拟合参数

吸附质	温度/ ℃	Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程			
		K_L	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	R_L	K_F	n	R^2
Cu^{2+}	25	5.506	197.7	0.9406	$(1.2\sim 8.7)\times 10^{-3}$	142.291	12.500	0.5418
	35	7.257	217.4	0.9946	$(0.98\sim 6.8)\times 10^{-3}$	165.209	14.648	0.6445
	45	10.669	232.5	0.9423	$(0.65\sim 4.5)\times 10^{-3}$	177.434	15.451	0.5418
Pb^{2+}	25	0.0295	769.2	0.9065	0.170~0.506	69.3	2.13	0.8853
	35	0.0229	1000.0	0.9139	0.141~0.451	65.6	1.89	0.9036
	45	0.0288	1111.1	0.9373	0.122~0.410	65.3	1.73	0.8433

由图 8 可知,当 Cu^{2+} 的平衡浓度 C_e 小于 10 mg/L 时,平衡吸附量增加很快,但当平衡浓度大于 10 mg/L 时,平衡吸附量变化不大,表明在实验所研究的浓度范围内,吸附已达极限吸附量,载镁生物炭对 Cu^{2+} 的吸附呈现出明显的单层吸附特征,这与 Langmuir 方程拟合相关程度较高的结论一致;随着 Pb^{2+} 的平衡浓度增加,吸附量先急剧升高,后升高减慢^[22],最后趋于饱和,表明载镁生物炭对 Pb^{2+} 的吸附主要为单层吸附,这与 Langmuir 方程拟合相关程度较高的结论一致。同时可以看出,温度升高二者的平衡吸附量增大,表明吸附为吸热反应,升高温度有利于吸附量的增加^[23]。

由表 3 可知,3 种温度下载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的等温吸附过程都更符合 Langmuir 模型,说明载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附主要为单分子层吸附。Langmuir 方程中的常数 R_L 可表征吸附剂的吸附能力大小,当 $0 < R_L < 1$ 时为优惠吸附,当 $R_L > 1$ 时为非优惠吸附, $R_L = 1$ 时为线性吸附, $R_L = 0$ 时为不可逆吸附。表中二者的 R_L 均小于 1,表明载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附均为优惠吸附,吸附易发生^[24];另外,随着温度升高二者 Q_m 均增大,表明最大单层吸附量变大,与实验结果相符。

2.6 吸附热力学分析

表 4 为载镁生物炭吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的热力学参数。由表 4 可知,在 3 种温度下的载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附的 ΔG 均为负值, ΔH 均为正值,表明吸附反应可以自发进行且均为吸热反应;二者 ΔG 的绝对值均随着温度的升高而增大,表明吸附趋势增大,升高温度有利于提高吸附量,与等温吸附实验的结果相符;二者 ΔH 均小于 40 kJ/mol,说明吸附反应均为物理吸附;二者 ΔS 均为正值,表明吸附后固液界面的混乱度均增加,载镁生物炭的表面结构发生了改变。

表 4 载镁生物炭吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的热力学参数

吸附质	温度/ ℃	$\Delta H/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/(\text{J}\cdot$ $\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Cu^{2+}	25	18.76	77.40	-4.268
	35			-5.075
	45			-6.336
Pb^{2+}	25	19.59	95.00	-8.72
	35			-9.67
	45			-27.71

3 结论

(1)通过 SEM-EDS、XRD、FT-IR、BET 比表面积等分析得出载镁生物炭上负载了大量的镁氧化物及氢氧化物;含有丰富的含氧官能团,表面积增加,有效提高了生物炭材料的吸附性能。在相同吸附条件下,载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量远大于原始生物炭。

(2)溶液 pH 是影响吸附的重要因素,载镁生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量随着 pH 的升高而增大;在强酸条件下吸附量不理想,在偏中性条件下进行载镁生物炭对金属离子的吸附效果较好。

(3)载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附均呈现快速吸附和慢速吸附两个阶段,吸附动力学均符合准二级动力学模型。

(4)载镁生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附行为均符合 Langmuir 等温吸附模型,说明此吸附材料对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附过程以单层吸附为主;载镁生物炭对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附都为优惠吸附,皆容易发生;温度升高,平衡吸附量增大。

(5)载镁生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附过程中 ΔG 均为负值, ΔH 均为正值,表明吸附反应为自发吸热过程; ΔS 均为正值,表明吸附后固液界面的混乱度

增加;二者 ΔH 均小于 40 kJ/mol,说明吸附反应主要为物理吸附。

参考文献

- [1] 杨强,刘明亮,韩轶才,等.钱塘江沉积物重金属污染源解析及生态风险评价[J].环境科学与技术,2017,40(12):278-283.
- [2] 杨伟红.惠济河底泥重金属污染特征及潜在生态风险评价[J].环境工程技术学报,2017,7(3):340-347.
- [3] 唐建勋,陶晓敏.重金属蓄积对渔业水环境的胁迫[J].广东微量元素科学,2008,15(9):1-7.
- [4] Elhame C, Hossein A, Kamaladdin K, *et al.* Dataset for effect comparison of irrigation by wastewater and ground water on amount of heavy metals in soil and vegetables: Accumulation, transfer factor and health risk assessment [J]. Data in Brief, 2018, 18: 1702-1710.
- [5] Seema P. Threats, management and envisaged utilizations of aquatic weed *Eichhornia crassipes*: An overview [J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2012, 11(3): 249-259.
- [6] 王云,龙凤玲,丁艳梅,等.水葫芦生长对水质的影响规律研究[J].安徽农业科学,2011,39(34):21228-21230.
- [7] 周晓勇,田亚运,张举斌.水葫芦对水溶液中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附研究[J].水处理技术,2015,42(2):56-61.
- [8] 吕宏虹,张慧,刘颖,等. MnO_2 /生物炭复合材料对土壤重金属的固化效果及其机理研究[J].环境化学,2021,40(9):2704-2714.
- [9] 侯少芹,孙金香,孙宝维,等.氧化镁/活性炭新型吸附剂的制备及其对 Cr(VI) 的吸附研究[J].环境工程学报,2009,3(12):2134-2136.
- [10] 苏琪,刘柏雄,谢泽明,等.多孔氧化镁/硅藻土吸附材料的制备及其吸附性能[J].有色金属科学与工程,2018,9(3):53-57.
- [11] 张连科.生物炭基复合材料对铅镉复合污染土壤的稳定化作用及机理研究[D].西安:西安建筑科技大学,2019.
- [12] 杭嘉祥,李法云,梁晶,等.镁改性芦苇生物炭对水环境中磷酸盐的吸附特性[J].生态环境学报,2020,29(6):1235-1244.
- [13] 范友华,喻宁华,邓腊云,等.氧化镁负载的油茶壳基生物炭的制备及其吸附镉性能研究[J].湖南林业科技,2019,46(3):1-8.
- [14] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, *et al.* Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [15] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute [J]. Bioresource Technology, 2016, 215: 209-214.
- [16] Yang Q, Wang X L, Luo W, *et al.* Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 537-544.
- [17] 张连科,刘心宇,王维大,等.油料作物秸秆生物炭对水体中铅离子的吸附特性与机制[J].农业工程学报,2018,34(7):218-226.
- [18] 宋泽峰,石晓倩,刘卓,等.芦苇生物炭的制备、表征及其吸附铜离子与双酚 A 的性能[J].环境化学,2020,39(8):2196-2205.
- [19] 秦婷婷,王兆伟,朱俊明,等.花椰菜基生物炭对水中 Pb(II) 的吸附性能[J].环境科学学报,2017,37(8):2977-2988.
- [20] 黄菲,闫梦,常建宁,等.不同菌糠生物炭对水体中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能[J].环境化学,2020,39(4):1116-1128.
- [21] 高中省,涂佳勇,蔡毅猛,等.高锰酸钾改性核桃壳基生物炭对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能[J].天津科技大学学报,2020,35(5):25-31,65.
- [22] 刘剑楠,封吉猛,李丹,等.牛粪和核桃壳生物炭对水溶液中 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附研究[J].农业环境科学学报,2019,38(5):1142-1150.
- [23] 李飞跃,许吉宏,周亚林,等.不同温度条件下制备的生物炭对水相 Cu^{2+} 的吸附性能[J].生态与农村环境学报,2020,36(5):663-671.
- [24] 王耀.锰铁氧体复合材料的制备及其对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附性能的研究[D].昆明:昆明理工大学,2018. ■
- (上接第 262 页)
- [11] 付小梅,彭水梅,刘婧,等.HPLC 法同时测定栀子类药材中 10 个主要有效成分的含量[J].药物分析杂志,2014,34(4):615-621.
- [12] Jia X, Ding C, Yuan S, *et al.* Extraction, purification and characterization of polysaccharides from Hawk tea [J]. Carbohydr Polym, 2014, 99: 319-324.
- [13] 刘丹宁.枳实黄酮的超声低共熔溶剂提取及其对化疗腹泻小鼠的影响[D].重庆:西南大学,2020.
- [14] Mariana R, Mariacruz F, Erwann D. Application of deep eutectic solvents (DES) for phenolic compounds extraction: Overview, challenges, and opportunities [J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(18): 3591-3601.
- [15] 逢弓一郎,卓小玉,刘玉婷,等.星点设计-效应面法优化二氢槲皮素提取工艺[J].化学工程师,2021,35(2):10-13,16.
- [16] 王锐,李娅兰,白皓天,等.基于星点设计-效应面法优化红花多糖提取工艺研究[J].海南医学院学报,2022,28(5):332-338.
- [17] 章树梅.低共熔溶剂液相微萃取在中药肉桂酸类衍生物分析中的应用研究[D].太原:山西医科大学,2020.
- [18] 陈冉,李德慧,阮桂发,等.基于绿色低共熔溶剂法高效提取鸡骨草中的黄酮和皂苷[J].天然产物研究与开发,2019,31(9):1632-1640.
- [19] 孙悦,何莲芝,苏卓文,等.超声辅助低共熔溶剂提取甘草多糖的研究[J].食品研究与开发,2021,42(2):84-91.
- [20] 孙平,董萍萍,董丹华,等.超声波辅助低共熔溶剂提取野菊花总黄酮的工艺研究[J].食品工业科技,2020,41(20):147-152.
- [21] 李杰,李婧楠,王艺文,等.超声辅助低共熔溶剂法提取黄芩中 3 种黄酮类成分的工艺研究[J].中华中医药学刊,2021,39(2):143-146,277. ■