

不同粒径纳米羟基磷灰石牙膏对铅离子的吸附研究*

杨剑珍¹, 申晓青², 刘成霞¹, 徐平平¹

(1. 南方医科大学附属医院广东省口腔医院牙体牙髓病科, 广东 广州 510280;
2. 南方医科大学珠江医院口腔科, 广东 广州 510280)

摘要: 比较不同粒径的纳米羟基磷灰石(n-HA)及掺入牙膏后对模拟废水中铅离子的吸附能力,并探讨掺n-HA牙膏对铅离子的吸附稳定性及作用机制。配制系列质量浓度的n-HA悬液及掺n-HA牙膏悬液,与初始质量浓度为1 mg/L的模拟铅溶液进行反应,静置24 h、14 d和28 d后,取上清液测定残余铅离子质量浓度,计算吸附率及吸附能力。结果显示,n-HA及其牙膏对铅离子的平均吸附率达95%左右,吸附能力随着HA粒径的减小而增大。掺n-HA牙膏的吸附能力显著优于掺微米级HA牙膏和空白牙膏,吸附作用随时间的推移解吸附现象不明显。HA及其牙膏对铅离子的吸附均符合Langmuir和Freundlich等温模型。研究表明,掺n-HA牙膏可有效去除模拟废水中的铅离子,是一种绿色环保的吸附剂,可为人们的日常保健行为赋予环保意义。

关键词: 羟基磷灰石; 吸附; 铅离子; 牙膏; 纳米

中图分类号: TQ658.4⁺1 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2016)04-0068-07

Lead cations adsorption by dentifrice containing nano hydroxyapatite particles with different sizes

YANG Jianzhen¹, SHEN Xiaoqing², LIU Chengxia¹, XU Pingping¹

(1. Department of Endodontics, the Affiliated Stomatological Hospital of Southern Medical University and Guangdong Provincial Stomatological Hospital, Guangzhou 510280, China;
2. Department of Stomatology, Zhujiang Hospital Southern Medical University, Guangzhou 510280, China)

Abstract: Toothpaste with nano HA was conducted according to the adsorption of lead ions in synthetic wastewater. Comparisons were made between distinct particle sizes of nano HA based on the adsorption effect of lead ions. Meanwhile, the stability of adsorption and mechanism of nano HA toothpaste was investigated. The suspensions of nano HA, HA dentifrice and blank dentifrice with different concentrations were prepared. Lead ion solutions with initial concentration of 1.0 mg/L were mixed with these suspensions respectively. Following being kept still for 24 h, 14 d and 28 d, the residual lead ion concentration of the supernatant was measured, the sorption rate and sorption ability was calculated. The result showed that the nano HA and nano HA dentifrice with various particle sizes had strong abilities of absorbing lead ions from simulated waste water, the average adsorption rate was determined to be 95%. The adsorption capacity of nano HA increased with the decrease of particle sizes. The adsorption capacity of nano HA dentifrice was significantly higher than that of the micro HA dentifrice and blank dentifrice. The effects of nano HA dentifrice group on Pb²⁺ adsorption were relatively stable, of which no desorption were detected

* 收稿日期: 2016-02-03

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2014A030313330)

作者简介: 杨剑珍(1982年生),女;研究方向:口腔临床医学;通讯联系人:徐平平;E-mail:gskqykj@163.com

subsequently. Both Langmuir and Freundlich equations were used to simulate the sorption processes of the nano HA and HA dentifrice. The result indicated that the dentifrice containing nano HA could reduce the lead ions effectively, and could be used as an environmental protection absorbent, which is beneficial to giving environmental significance for the daily health caring behavior.

Key words: hydroxyapatite; adsorption; lead ions; dentifrice; nano

羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HA) 是人体骨和牙齿的主要组成成分, 将 HA 掺入牙膏中, 发现其在缓解牙本质敏感, 早期釉质龋再矿化、美白等方面, 可取得较好的效果^[1-3]。新型羟基磷灰石牙膏在日本及欧美国家已投放市场, 颇受消费者欢迎, 如“APADENT”羟基磷灰石药用牙膏。掺 HA 牙膏也能吸附模拟生活污水中的铅、铜、铬等重金属离子^[4-6], 这为人们的刷牙行为赋予了环保意义。因此, 研究开发高效的掺 HA 牙膏, 具有社会经济价值。

HA 的吸附性能主要受其比表面积和表面活性的影响, 减小颗粒尺寸至纳米级别可增大比表面积和提高表面活性, 从而提高 HA 的吸附量^[7-10]。将更具活性的不同粒径纳米羟基磷灰石 (n-HA) 添加到牙膏并对铅离子 (Pb^{2+}) 进行吸附研究, 此类研究未见报道。本实验 Pb^{2+} 质量浓度采用 2 倍于国家Ⅲ类污水排放标准, 在常温常压和 pH 中性条件下检测不同粒径的 n-HA 及其牙膏吸附 Pb^{2+} 后是否能达到Ⅲ类污水排放标准, 并比较不同粒径的 n-HA 及其牙膏的吸附能力和吸附稳定性。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

Quanta 400 FEG 场发射扫描电子显微镜 (SEM, 荷兰飞利浦 FEI 公司), Tecnai G2 F30 场发射透射电子显微镜 (TEM, 美国 FEI 公司), Pridigy XP 电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP, 美国 Leeman 公司), 带能谱 S-3700N 场发射扫描电子显微镜 (EDS, 日本 Hitachi 公司)。

硝酸铅 (分析纯, 广州化学试剂厂), 普通碳酸钙牙膏 (佛山市口腔护理用品工程技术中心提供), HA (20 nm、30 nm、60 nm、12 μm) (北京高德威金属科技开发有限责任公司); 掺 HA 牙膏, HA 粒径分别为 20 nm、30 nm、60 nm、12 μm , 质量分数为 3%, 与普通碳酸钙牙膏混合制成。

1.2 实验准备

1.2.1 样品的表征 采用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 检测 HA 的分散性、形貌及粒度。

1.2.2 Pb^{2+} 溶液的配制 准确称取硝酸铅 1.599 0 g, 置入 1.0 L 容量瓶中并加去离子水稀释至标线, 吸取 1.0 mL 此铅离子液 (质量浓度为 1.0 g/L) 置 1.0 L 容量瓶中, 加去离子水至标线, 配制成质量浓度为 1.0 mg/L 的铅离子储备溶液。

1.2.3 HA 及掺入 HA 牙膏悬液的配制 电子天平准确称取粒径为 20 nm、30 nm、60 nm 和 12 μm 的 HA 各 0.030 g, 取掺以上粒径的 HA 牙膏及空白牙膏各取 1 g, 分别用 50 mL 双重蒸馏水溶解, 超声振荡 3 次 (30 s/次), 放置磁力搅拌器搅拌, 直到形成均匀的悬浊液。实验在持续搅拌的条件下进行, 即配成质量浓度为 0.6 g/L 的 4 种粒径的 HA 悬液, 4 组掺 HA 牙膏悬液及空白牙膏悬液浓度为 20 g/L。用双重蒸馏水稀释成质量浓度 (ρ) 分别为 0.015、0.03、0.06、0.12、0.18、0.24、0.30、0.36、0.42、0.48 g/L 的 HA 悬液, 对应的牙膏悬液质量浓度为 0.50、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10、12、14、16 g/L, 两者含 HA 的质量浓度相同。

1.2.4 铅离子吸附实验 取体积为 50 mL、初始质量浓度为 1 mg/L 的铅离子溶液 10 份为 1 组, 共 9 组, 每组分别加入 1 mL 以上系列质量浓度的 HA 悬液或掺 HA 牙膏悬液, 用摇床于室温下 [(25 \pm 2) $^{\circ}C$] 以 300 r/min 搅拌 3 h, 静置 24 h。然后将溶液置于离心机离心 (温度 25 $^{\circ}C$, 转速为 3 000 r/min, 时间为 10 min) 过滤, 吸取滤液 15 mL, 利用 ICP 测定残余铅离子浓度, 计算吸附率, 比较不同粒径、不同浓度 HA 及其牙膏吸附铅离子的能力。

HA 及掺 HA 牙膏对水溶液中重金属离子的吸附率计算公式:

$$P = \left(1 - \frac{C_t V_t}{C_0 V_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中, P 为吸附率, %; C_t 为水样中重离子浓度, mg/L; V_t 为反应体系的体积, mL; V_0 为未反应前重离子溶液的体积, mL; C_0 为重金属离子溶液的初始质量浓度, mg/L。

HA 或掺 HA 牙膏对水溶液中重金属离子的吸附能力计算公式:

$$q = \frac{C_0 V_0 - C_t V_t}{m} \quad (2)$$

其中, q 为吸附能力, mg/g ; C_t 为水样中重金属离子溶液质量浓度, mg/L ; V_t 为反应体系的体积, L ; V_0 为未反应前重金属离子溶液的体积, L ; C_0 为重金属离子溶液的初始质量浓度, mg/L ; m 为 HA 或牙膏的质量, g 。

1.2.5 稳定性实验 按照上述反应体系, 分别静置 14、28 d 后, ICP 测量残余 Pb^{2+} 质量浓度, 计算吸附率, 比较不同粒径 HA 牙膏溶液吸附 Pb^{2+} 能力的稳定性。

1.2.6 沉淀测定 将离心后离子溶液的沉淀物于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱内烘干至粉末状, EDS 检测粉末元素组成。

1.2.7 吸附等温线 利用平衡吸附等温线可以研究吸附物与被吸附物之间的相互作用。本实验使用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述吸附平衡。

Langmuir 等温式:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (5)$$

式中, q_{\max} 为单分子层饱和吸附量, mg/g ; b 为 Langmuir 常数, $1/\text{mg}$ 。Freundlich 等温式

$$\lg q = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K \quad (6)$$

式中, $1/n$ 、 K 为 Freundlich 常数。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径 HA 的形貌特征

SEM 下 HA 粉末形貌特征如图 1 所示, 未经处理的 n-HA 粉末互相叠加在一起, 而 $12\text{ }\mu\text{m}$ HA 粉末呈球形, 颗粒间界限清晰。n-HA 粉末经超声分散后透射电镜 (TEM) 下分散性较好, 粒径均在纳米尺寸范围内, 20 nm 和 60 nm HA 的形貌为针状, 30 nm HA 为短棒状 (图 2)。

2.2 不同粒径 n-HA 及其牙膏对 Pb^{2+} 的吸附情况比较

掺不同粒径 n-HA 及其牙膏对铅离子的吸附结果如图 3、图 4 中所示, 纯 n-HA 对铅溶液的吸附率相近, 最高时吸附率接近 100% , 平均吸附率达 95.71% 。掺 n-HA 牙膏组对 Pb^{2+} 的吸附率与 n-HA 组接近, 平均为 94.63% , 但吸附率在整个浓度范围内的变化不大, 说明 n-HA 掺入牙膏后对水溶液中铅离子的吸附更稳定。掺 n-HA 牙膏对 Pb^{2+} 的吸附在较低浓度时即达到吸附平衡, 说明少量掺 n-HA 牙膏的牙膏残液进入下水道后能够有效的去除生活污水中的 Pb^{2+} , 废物利用, 可减少重金属水污染的防治成本, 也为人们的日常保健行为赋予了环保意义。掺 n-HA 牙膏对铅离子的吸附率明显高于掺微米级 HA ($12\text{ }\mu\text{m}$) 牙膏和空白牙膏。微米

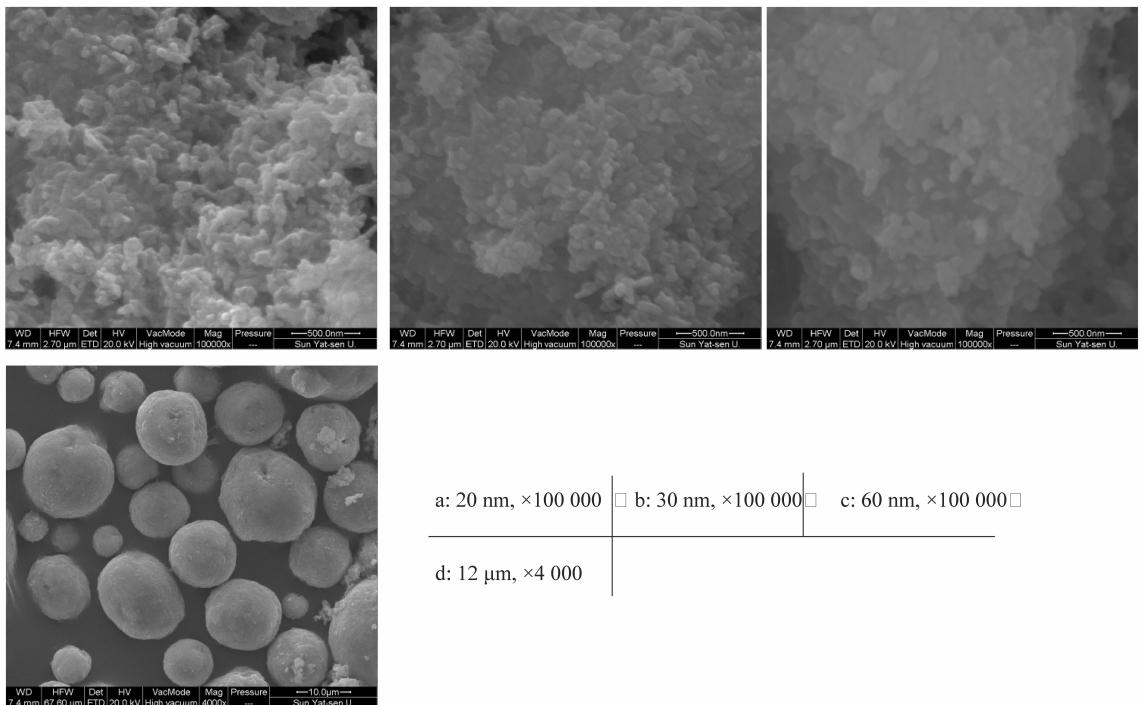


图 1 HA 粉末的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM images of micrograph of HA powers

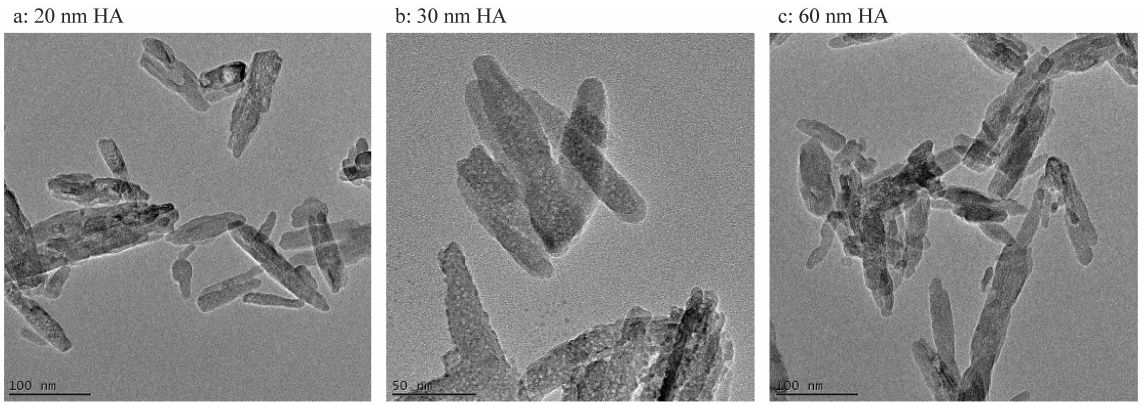


图 2 n-HA 粉末的透射电镜图像

Fig. 2 TEM images of micrograph of n-HA powers

级 HA 及其牙膏对铅溶液的吸附率随质量浓度的升高逐渐下降，但掺 12 μm HA 牙膏的平均吸附率 (85.36%) 较纯 12 μm HA (77.89%) 提高了 7%，说明 12 μm HA 加入牙膏后与牙膏本身成分发生了协同吸附作用。空白牙膏组对 Pb^{2+} 溶液也有一定的吸附效果，这可能是由于普通牙膏中的基本成分对 Pb^{2+} 有一定的吸附能力。经测定，1 mg/L 铅离子经 HA 及其牙膏吸附后剩余 Pb^{2+} 质量浓度在 0.038 8 ~ 0.297 8 mg/L 范围，均能达到国家污水 III 级排放标准 (0.5 mg/L)。

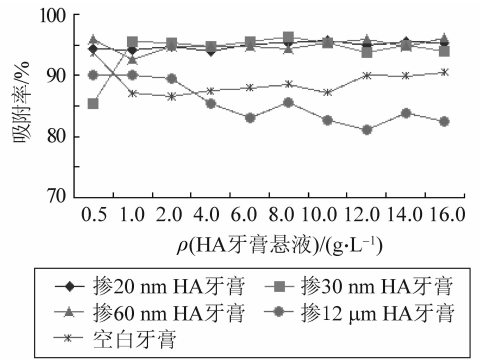


图 4 掺 HA 牙膏和空白牙膏对 Pb^{2+} 吸附率 (静置 1 d)
 Fig. 4 Adsorption rate of HA dentifrice and blank dentifrice for lead ion in 1 d

到静置 14 d，掺 12 μm HA 牙膏和空白牙膏的吸附率随时间的推移明显上升，上升幅度约 5%，从静置 14 d 到 28 d，吸附率明显下降 (下降幅度分别为 10%、15%)，出现了明显的解吸现象，说明掺 12 μm HA 牙膏和空白牙膏对铅溶液的吸附不稳定。各实验组均在 14 d 时达到吸附平衡，平衡时间较文献报道的时间长 (HA 对 Pb^{2+} 的吸附在反应 30 min - 24 h 时达到吸附平衡)^[11-12]，这可能与 HA 加入牙膏后发生缓慢释放有关。

2.4 n-HA 及其牙膏对 Pb^{2+} 吸附的反应残留物 EDS 测定

n-HA 及其牙膏悬液与 Pb^{2+} 溶液混合反应后所得沉淀物经干燥所成粉未经 EDS 检测发现粉末有铅元素分布 (如图 6)，进一步证实 Pb^{2+} 溶液中的铅为 HA 及其牙膏所吸附沉淀的。

2.5 不同粒径 n-HA 及其牙膏对铅离子吸附的吸附等温线

吸附等温线可在一定程度上反映吸附剂与吸附物的特性，其形式在许多情况下与实验所用的溶质

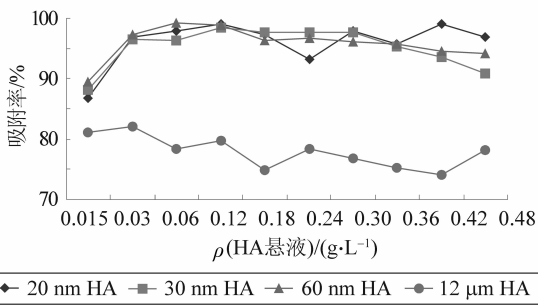


图 3 20 nm、30 nm、60 nm、12 μm HA 对 Pb^{2+} 的吸附率 (静置 1 d)

Fig. 3 Adsorption rates of HA with different sizes for lead ion in 1 d

2.3 掺不同粒径 n-HA 牙膏对 Pb^{2+} 吸附的稳定性

图 5 显示，从静置 1 d 到静置 14 d，掺 n-HA 牙膏组对 Pb^{2+} 的吸附随着时间的推移，其吸附率呈现上升的趋势。从静置 14 d 到静置 28 d，掺 n-HA 牙膏组的吸附率出现了不同程度的下降 (下降幅度为 0.52% ~ 18.20%)，说明发生了解吸现象。其中掺 30 nm HA 牙膏的吸附率波动幅度最小，说明掺 30 nm HA 牙膏组的吸附最稳定。从静置 1 d

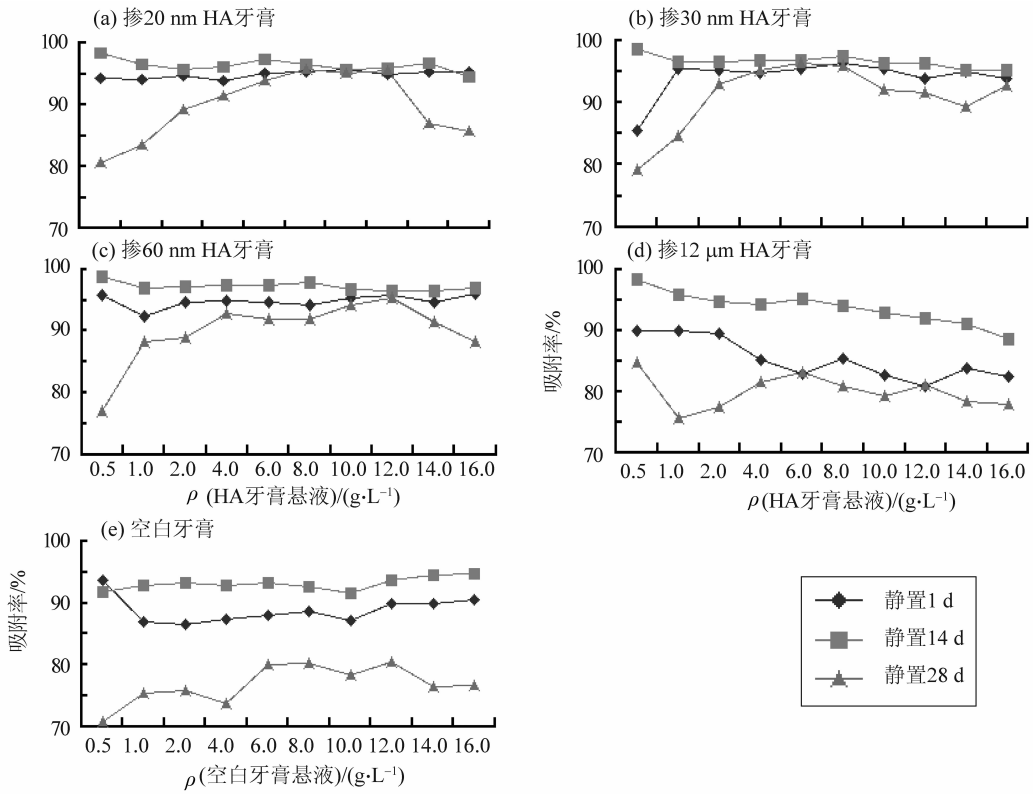


图5 静置 1 d、14 d、28 d 后, 掺 HA 牙膏吸附 Pb^{2+} 情况
Fig. 5 Adsorption rates of HA dentifrice for lead ion in 1, 14 and 28 d

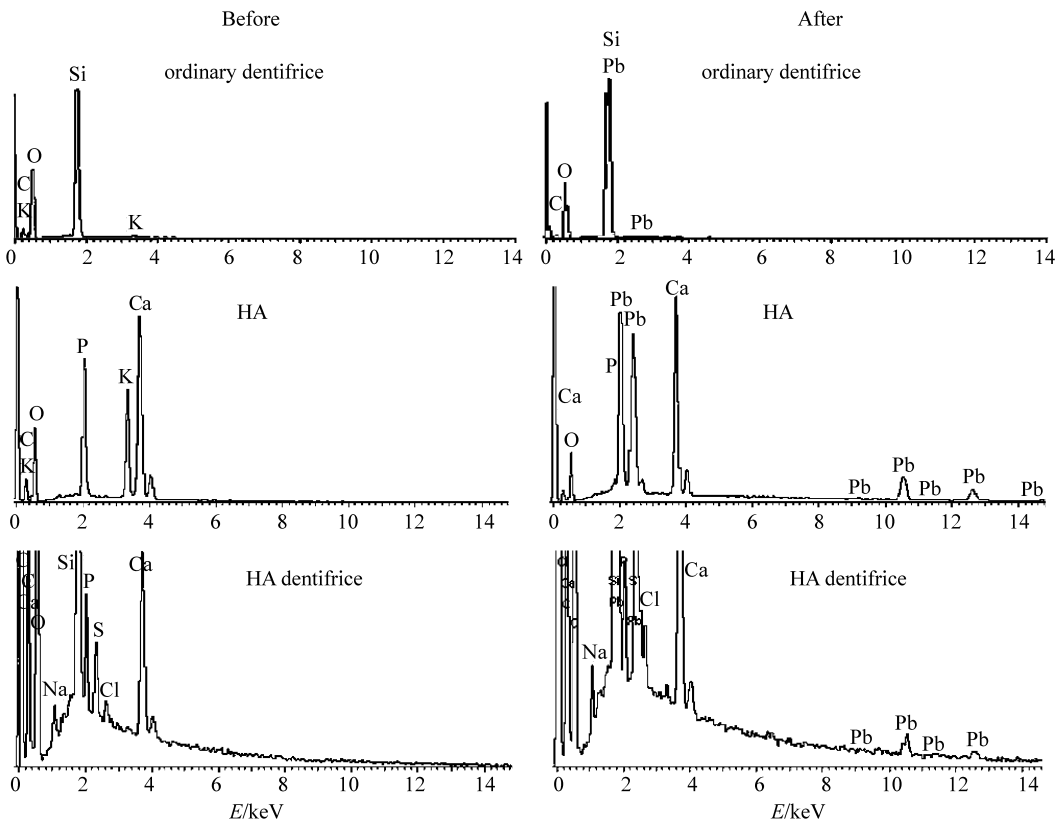


图6 空白牙膏、HA 及掺 HA 牙膏吸附 Pb^{2+} 前后 EDS 图谱比较

Fig. 6 EDS spectra of ordinary dentifrice, HA and HA dentifrice before and after sorption of lead element

浓度区段有关, 常用于描述水体系中的吸附等温线有 Langmuir 型和 Freundlich 型^[7, 11-13]。将上述吸附数据采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对吸附等温线进行分析, 得到 HA 及其牙膏对 Pb^{2+} 的吸附与两种吸附等温式均有较好的相关性 (各种参数见表1、表2), 说明 HA 及其牙膏对 Pb^{2+} 的吸附符合单分子层吸附。从表1、表2中可以看出 n-HA 组及其牙膏组的最大吸附量均高于 12 μm HA 组及其牙膏组和空白牙膏组。本实验中的 n-HA 对 Pb^{2+} 的吸附率不相上下, 吸附能力却是 20 nm > 60 nm > 30 nm > 12 μm , 即 HA 粒径越小, HA 最大吸附量越高, 吸附能力越好, 与其他学者的研究结果一致^[7, 9, 14]。30 nm 略有不同, 可能是 30 nm HA

为短棒状, 而 20 nm 和 60 nm HA 均为针状, n-HA 的吸附能力除了与其粒径大小有关外, 还与其形貌有一定的关系^[15]。研究还发现, 纯 HA 组的最大吸附量明显高于 HA 牙膏组, 可能是 HA 纳米颗粒与牙膏成分混合应用时发生了团聚, 形成大小不一的较大颗粒团簇, 无法发挥出纳米材料的优越性^[16]。一般认为, Freundlich 方程中的 K 值大, 吸附能力强, $1/n = 0.1 \sim 0.5$ 时, 容易吸附^[17], 从表1、表2中可以看出: HA 及其牙膏的 $0.1 < 1/n < 0.5$, 最小 $K = 171.44$, 说明 HA 及其牙膏、空白牙膏对 Pb^{2+} 的吸附反应容易进行, 吸附容量较大。

表1 20 nm、30 nm、60 nm、12 μm HA 吸附 Pb^{2+} 的等温线吸附参数¹⁾

Table 1 Parameters of the Langmuir and Freundlich models of HA with different sizes

粒径/nm	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	R^2	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	K	$1/n$
20	0.986 7	714.29	1.40	0.915 3	3 026.91	0.159 8
30	0.981 7	625.00	1.60	0.924 6	3 098.13	0.162 3
60	0.985 1	666.67	1.50	0.919 5	3 118.89	0.162 3
12 μm	0.985 8	555.56	1.50	0.908 9	2 646.06	0.165 7

1) q_{max} 为饱和吸附量, 代表吸附能力; b 为 Langmuir 常数, 代表吸附剂结合位点对金属离子的结合强度

表2 掺 20 nm、30 nm、60 nm、12 μm HA 牙膏吸附 Pb^{2+} 的等温线吸附参数

Table 2 Parameters of the Langmuir and Freundlich models of dentifrice containing HA with different sizes

粒径/nm	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	R^2	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	K	$1/n$
20	0.986 7	714.29	1.40	0.915 3	3 026.91	0.159 8
30	0.981 7	625.00	1.60	0.924 6	3 098.13	0.162 3
60	0.985 1	666.67	1.50	0.919 5	3 118.89	0.162 3
12 μm	0.985 8	555.56	1.50	0.908 9	2 646.06	0.165 7

2.6 不同粒径 n-HA 及其牙膏对 Pb^{2+} 的吸附机制

目前, 大量研究证实, HA 吸附 Pb^{2+} 的主要机制为溶解—沉淀, 并有 X 线衍射分析、电子显微镜等微观证据证实反应残留物中有磷氯铅矿沉淀形成, 而且通过实验对溶解—沉淀过程中晶体成核—生长的动力学模型进行了验证^[17]。另外, 学者还认为溶解—沉淀和离子交换机制不能完全解释 HA 吸附 Pb^{2+} 的行为, 并提出还有表面络合机制^[12, 19]。本实验也发现, HA 及其牙膏对 Pb^{2+} 的吸附率很高, 在低质量浓度时即达到吸附平衡, 主要吸附机制为溶解—沉淀、表面络合、离子交换等化学反应过程。

3 小结

不同粒径 n-HA 及其牙膏对模拟废水中的 Pb^{2+} 具备较强的吸附能力, 吸附能力随粒径减小而增大。掺 n-HA 牙膏对 Pb^{2+} 的吸附随时间的推移解吸附现象不明显, 稳定性较好, 尤以掺 30 nm HA 牙膏组最佳。

n-HA 及其牙膏对 Pb^{2+} 的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 等温模型, 吸附 Pb^{2+} 的机制为溶解—沉淀、表面络合、离子交换等化学反应过程。

参考文献:

- [1] GOPINATH N M, JOHN J, NAGAPPAN N, et al. Evaluation of dentifrice containing nano-hydroxyapatite for dentinal hypersensitivity: a randomized controlled trial [J]. *J Int Oral Health*, 2015, 7(8): 118 - 122.
- [2] SOUZA B M, COMAR L P, VERTUAN M, et al. Effect of an experimental paste with hydroxyapatite nano-particles and fluoride on dental demineralisation and remineralisation *in situ* [J]. *Caries Res*, 2015, 49(5): 499 - 507.
- [3] VANO M, DERCHI G, BARONE A, et al. Tooth bleaching with hydrogen peroxide and nano-hydroxyapatite: a 9-month follow-up randomized clinical trial [J]. *Int J Dent Hyg*, 2015, 13(4): 301 - 307.
- [4] 刘晶. 掺羟基磷灰石牙膏对多种重金属离子吸附作用的研究[D]. 广州: 南方医科大学, 2013.
- [5] 刘成霞, 申晓青, 杨剑珍, 等. 羟基磷灰石的粒径及其掺入牙膏后对镉离子吸附作用的研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2015, 54(3): 98 - 101.
- [6] 马伟群, 黄建生, 徐平平. 掺羟基磷灰石牙膏对早期龋的修复及吸附镉离子作用研究[J]. *日用化学工业*, 2014, 44(5): 266 - 269.
- [7] ZHANG J, WANG D, ZHOU J, et al. Precise adsorption behavior and mechanism of Ni(II) ions on nano-hydroxyapatite [J]. *Water Environ Res*, 2010, 82(11): 2279 - 2284.
- [8] YUAN P, SHEN X, LIU J, et al. Effects of dentifrice containing hydroxyapatite on dentinal tubule occlusion and aqueous hexavalent chromium cations sorption: a preliminary study [J]. *PLoS One*, 2012, 7(12): e45283.
- [9] 张鹏, 管红雨, 钟小君. 钛种植体羟基磷灰石和神经生长因子复合涂层的制备及缓释性能研究[J]. *广东牙病防治*, 2014, 22(5): 238 - 240.
- [10] 胡诗靖. 含不同粒径羟基磷灰石牙膏吸附重金属离子的研究[D]. 广州: 南方医科大学, 2014.
- [11] STOTZEL C, MULLER F A, REINERT F, et al. Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities [J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2009, 74(1): 91 - 95.
- [12] HASHIMOTO Y, SATO T. Removal of aqueous lead by poorly-crystalline hydroxyapatites [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(11): 1775 - 1782.
- [13] VILA M, SANCHEZ-SALCEDO S, CICUENDEZ M, et al. Novel biopolymer-coated hydroxyapatite foams for removing heavy-metals from polluted water [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 192(1): 71 - 77.
- [14] ISLAM M, MISHRA P C, PATEL R. Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water [J]. *J Environ Manage*, 2010, 91(9): 1883 - 1891.
- [15] 孙玉绣, 周松, 杨华. 羟基磷灰石纳米离子制备及其对 Pb²⁺ 离子的吸附性能 [J]. *环境化学*, 2010, 2(6): 1059 - 1062.
- [16] MULLER K H, MOTSKIN M, PHILPOTT A J, et al. The effect of particle agglomeration on the formation of a surface-connected compartment induced by hydroxyapatite nanoparticles in human monocyte-derived macrophages [J]. *Biomaterials*, 2014, 35(3): 1074 - 1088.
- [17] POINERN G E, GHOSH M K, NG Y J, et al. Defluoridation behavior of nanostructured hydroxyapatite synthesized through an ultrasonic and microwave combined technique [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 185(1): 29 - 37.
- [18] ZHANG Z, LI M, CHEN W, et al. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite [J]. *Environ Pollut*, 2010, 158(2): 514 - 519.
- [19] MAVROPOULOS E, ROSSI A M, COSTA A M, et al. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(7): 1625 - 1629.