

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-丙烯酸共聚微凝胶对 水溶液中 Ni(II) 的吸附性能

段国建¹, 刘同环², 张浩波¹, 漆偲劼²

1. 甘肃中医药大学, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学 核科学与技术学院 放射化学与核环境研究所, 甘肃 兰州 730000

摘要:以聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-丙烯酸共聚微凝胶(PNIPA-co-AA)为吸附剂, 采用静态批试法研究了 Ni(II) 在共聚微凝胶上的吸附行为。探讨了震荡时间、固液比、pH 值、离子强度及温度等因素对吸附结果的影响, 测定了共聚微凝胶在不同温度下对 Ni(II) 的吸附等温线。结果表明:固液比、pH 值和离子强度均对吸附过程有明显影响;吸附过程在 30 min 内即可达到平衡;Langmiur 方程能够很好的拟合吸附等温线。热力学参数(ΔH 、 ΔS 和 ΔG)表明, 此吸附过程是一个自发、吸热的过程。吸附能力在经过 7 次的吸附-解吸附过程后没有明显的下降。离子交换是此吸附过程的主要机理。

关键词:*N*-异丙基丙烯酰胺;丙烯酸;共聚微凝胶;吸附;Ni(II)

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2015)06-0484-06

doi:10. 7538/hhx. 2015. 37. 06. 0484

Adsorption of Ni(II) From Aqueous Solution Onto Poly (*N*-Isopropyl Acrylamid-Co-Acrylic Acid) Copolymer Hydrogel

DUAN Guo-jian¹, LIU Tong-huan², ZHANG Hao-bo¹, QI Si-jie²

1. Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China;

2. Radiochemistry Laboratory, School of Nuclear Science and Technology,
Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: In this work, the copolymer microgel of *N*-isopropyl acrylamid-co-acrylic acid (PNIPA-co-AA) were used as a novel adsorbent for removing Ni(II) from aqueous solution. The adsorption of Ni(II) onto PNIPA-co-AA was studied as a function of contact time, solid/liquid ratio, pH value, ionic strength and temperature. The adsorption isotherm of Ni(II) adsorption onto copolymer microgels at different temperature were measured. The results show that Ni(II) adsorption onto PNIPA-co-AA is strongly depend on solid/liquid ratio, pH value and ionic strength. Kinetic data indicate that the adsorption process achieves equilibrium within 30 min. Thermodynamics data indicate that the adsorption fits the Lang-

收稿日期:2014-11-11; **修订日期:**2015-03-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21501082);甘肃中医学院 2014 引进人才科研启动金(2305136002);兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金(lzujbky-2014-171)

作者简介:段国建(1980—),男,河北冀州人,博士,副教授,从事放射化学及稀土配合物研究

miur model and its linearized form well and the Ni(Ⅱ) adsorption onto copolymer microgels is a spontaneous and endothermic nature process. The adsorption capacity is not signification reduced after seven times of adsorption-desorption cycles. Ions exchange is the predominant mechanism of Ni(Ⅱ) adsorption onto PNIPA-co-AA. Present study suggests that the copolymer microgels maybe a promising candidate for concentration of heavy metal ions and radio-nuclides from industrial wastewater.

Key words: *N*-isopropyl acrylamid; acrylic acid; microgel; adsorption; Ni(Ⅱ)

镍元素位于周期表中的第四周期第Ⅷ族,属铁系元素,其物理化学性质优异,被广泛应用于冶金、机械、电子、化工等行业,同时也使得自然界中镍的污染愈发严重^[1-3]。而⁶³Ni是低放废水中常见的中子活化产物,其半衰期为96 a。Ni(Ⅱ)与放射性核素⁶³Ni(Ⅱ)的化学性质相似,研究Ni(Ⅱ)的吸附性质,可以为处理含镍离子的工业废水及含有⁶³Ni(Ⅱ)的放射性废物提供更多的方法与思路。

在处理含有Ni(Ⅱ)的废水方面,国内外学者进行了深入的实验研究和生产实践,尝试了很多方法和技术,如电解法、吸附法、化学沉淀法、氧化还原法、离子交换法等^[4-5]。而其中吸附法以其分离效率高、速率快、不易产生二次污染、可重复利用等优点引起了人们的关注。当前研究较多的吸附剂包括螯合树脂、凹凸棒石、蒙脱土、固体腐殖酸等。近年来,化学家对含有胺基、羧基、磷酸基以及酰胺基等可螯合官能团的高分子聚合物,分离、富集废水中的重金属离子的吸附法进行了深入的研究,并在理论上取得了很好的成果^[6]。

本工作拟以自由基聚合的方法合成一系列不同配比的*N*-异丙基丙烯酰胺与丙烯酸共聚微凝胶。选择这两种化合物为共聚单体的原因在于:(1)丙烯酸含有羧基结构,羧基是一个优异的螯合官能团,有研究表明含有羧基的高分子凝胶对于金属核素有很好的吸附效果^[7],而且丙烯酸市场价格低廉,成本较低;(2)自SiddallⅢ首次提出酰胺基团可以很好的吸附放射性核素以来,大量的研究也证明了含有酰胺基团的吸附材料对处理放射性废水有好的应用前景;(3)两种单体聚合操作简单易行,可工业化生产。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸镍,分析纯,北京五七六零一化工厂;*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPA),日本和光公司生

产,正己烷重结晶提纯后使用;丙烯酸(AA),分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司生产,减压蒸馏后使用;*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TEMED)、过硫酸钾(KPS),分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司生产。

723型可见分光光度计,上海精科公司;Metrohm780型精密pH计,瑞士万通(中国)有限公司;Nicolet NEXUS 670型红外光谱仪,美国Thermo Nicolet公司;TDL-80-2B型离心机,上海安亭科技仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 共聚微凝胶的合成 共聚物用自由基聚合法制备:将不同摩尔比例的NIPA、AA、TEMED混合溶解于适量的去离子水中,在电磁搅拌并用氩气保护的条件下,将KPS溶液缓慢滴加到上述溶液中,控制反应温度在70~75℃,反应进行8 h后停止,将所得产物取出,用去离子水洗涤,于离心机上离心30 min,高温灯下烘干,用玛瑙研钵研碎并过200目筛。

1.2.2 Ni(Ⅱ)含量测定方法 采用静态批试法,研究Ni(Ⅱ)在共聚微凝胶上的吸附性能。于10 mL的聚乙烯具塞试管中加入一定量的吸附剂溶液、去离子水和共聚微凝胶,用稀NaOH或HNO₃溶液调节至适当的pH,保持总体积为5 mL,在(25±0.1)℃条件下于恒温振荡器震荡。待体系达到平衡后,离心30 min,取上层清液1 mL置于25 mL容量瓶中,再加入500 g/L柠檬酸铵溶液1 mL,5 g/L丁二酮肟1 mL,0.05 mol/L碘溶液1 mL,定容,显色10 min,分光光度计测定Ni(Ⅱ)含量。

1.2.3 Ni(Ⅱ)的标准曲线的绘制 于25 mL容量瓶中分别加入2 mL 500 g/L的柠檬酸铵溶液,1 mL 5 g/L丁二酮肟溶液,1 mL 0.05 mol/L碘溶液,然后分别加入不同体积的硝酸镍溶液,用去离子水定容,显色10 min,在530 nm波长条件下测其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 PNIPA-co-AA 的红外光谱表征

图 1 为 PNIPA-co-AA 微凝胶的红外光谱,其中共聚微凝胶在 $3\,354.5\sim 3\,432.3\text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽峰为氢键化 N—H 伸缩振动吸收峰; $1\,712.2$ 、 $1\,642.6\text{ cm}^{-1}$ 的强吸收峰分别为羧酸和酰胺基团中的 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动吸收峰^[8]; $1\,544.8\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为酰胺 II 带 C—N 伸缩振动加 CO—NH 弯曲振动吸收峰; $1\,254.2$ 、 $1\,171.4\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰分别为 C—O 键的反对称和对称伸缩振动吸收峰。

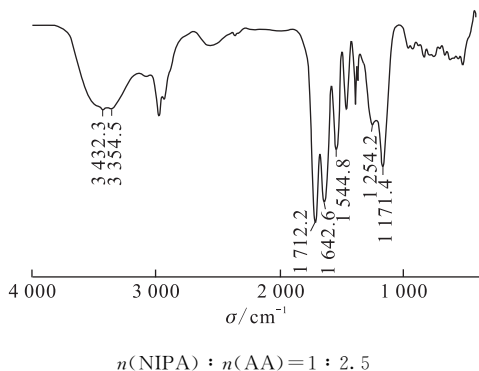
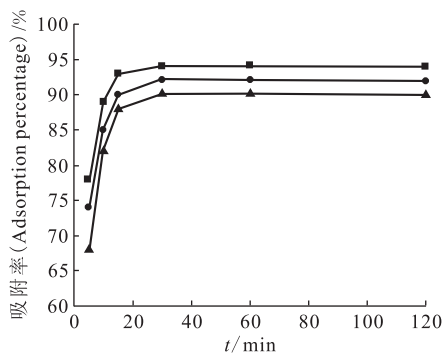


图 1 PNIPA-co-AA 微凝胶的红外光谱
Fig. 1 FT-IR spectrum of PNIPA-co-AA

2.2 Ni(II) 在共聚微凝胶上的吸附

2.2.1 接触时间的影响 平衡时间对共聚微凝胶吸附 Ni(II) 的影响示于图 2。由图 2 可知,



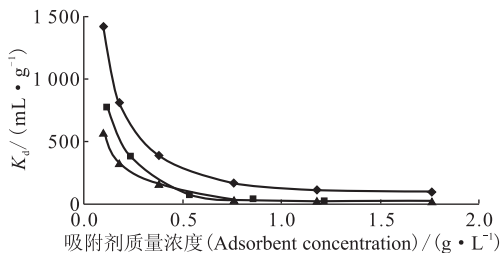
$n(\text{NIPA}) : n(\text{AA}) : \blacktriangle — 1 : 2.5, \blacklozenge — 1 : 5, \blacksquare — 1 : 10$
 $c_0(\text{Ni}) = 8.52 \times 10^{-5} \text{ mol/L},$
 $\text{pH} = 2.5 \pm 0.1, \theta = (25 \pm 0.2) ^\circ\text{C},$
 $I = 0.01 \text{ mol/L NaNO}_3, m/V = 1.0 \text{ g/L}$

图 2 平衡时间对共聚微凝胶吸附 Ni(II) 的影响

Fig. 2 Effect of contact time on Ni(II) sorption onto PNIPA-co-AA

Ni(II) 在共聚微凝胶上的吸附很快即可达到平衡,三种比例的共聚微凝胶均可在 30 min 之内达到最大吸附,随后,其吸附率不再随接触时间的增加而改变。根据共聚微凝胶的结构特性和相关报道可知^[9],其吸附形式为表面配位反应,因为在共聚微凝胶的表面具有可以离子化的羧基,以及可以提供自由电子对的胺基,它们在合适的 pH 条件下即可通过配位键的形式与金属离子结合,达到对金属离子的富集与分离的效果。本工作选用 4 h 作为 Ni(II) 在共聚微凝胶上的吸附平衡时间,以确保能够达到充分吸附。

2.2.2 吸附剂固液比的影响 为了找出 Ni(II) 吸附分配系数与共聚微凝胶质量之间的变化规律,并进一步确定实验最佳吸附剂用量,采用平衡批试法得出了共聚微凝胶与溶液之间的固液比和 Ni(II) 吸附分配系数之间的关系,结果示于图 3。由图 3 可知:吸附分配系数 K_d 随共聚微凝胶质量的增加而指数性地变小,即随着吸附剂用量的增加,共聚微凝胶对 Ni(II) 的吸附量增加,当固液比大于 0.8 g/L 时吸附率的增长明显减慢,这是因为随着共聚微凝胶质量的增加,其所提供的吸附位点增多,所以对 Ni(II) 的吸附率明显增加,但当共聚微凝胶质量增加到一定值时,由于自由 Ni(II) 与被吸附 Ni(II) 之间存在一定平衡,当接近其平衡常数时,即使继续增加共聚微凝胶用量,对 Ni(II) 的吸附率也不会有明显的增加,以此确定实验中的固液比为 0.8 g/L 。



$c_0(\text{Ni}) = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L},$
 $\text{pH} = 2.5 \pm 0.1, \theta = (25 \pm 0.2) ^\circ\text{C},$
 $I = 0.01 \text{ mol/L NaNO}_3, t = 4 \text{ h}$
 $n(\text{NIPA}) : n(\text{AA}) : \blacklozenge — 1 : 2.5, \blacksquare — 1 : 5, \blacktriangle — 1 : 10$

图 3 固液比对 Ni(II) 吸附分配系数的影响

Fig. 3 Effect of solid/liquid ratio on adsorption distribution coefficient of Ni(II)

2.2.3 pH 值的影响 体系 pH 值是金属离子在此类共聚微凝胶上吸附过程中非常重要的影响因

素。本实验中,溶液 pH 值与共聚微凝胶对 Ni(Ⅱ) 的吸附率之间的关系示于图 4。由图 4 可知:当 pH<2.5 时,吸附率随着 pH 值的增大而增大;当 pH 值在 2.5~3.5 时,吸附率变化较小;而当 pH>3.5 时,则吸附率随着 pH 值的增大而减小。Ni(Ⅱ) 在 pH<8 的情况下均以阳离子形式存在,其氢氧化物的存在形式可以用下式来表示^[10-11]:

$M^{2+} \leftrightarrow M(OH)^+ \leftrightarrow M(OH)_2^0 \leftrightarrow M(OH)_3^- \leftrightarrow \dots$

Ni(Ⅱ) 可与共聚微凝胶表面的阳离子进行交换,而溶液的 pH 值会影响凝胶的表面电荷,电离度和表面官能团的存在形式等。在低 pH 值条件下,Ni(Ⅱ) 要想被共聚微凝胶所吸附,就要与羧酸或酰胺基团结合,而此条件下,H⁺ 与 Ni(Ⅱ) 存在竞争关系,并且在 pH<2.5 范围内,H⁺ 的结合能力要明显优于 Ni(Ⅱ)。随着溶液的 pH 值增加,共聚微凝胶的去质子化作用明显,使更多微凝胶的羧基(—COOH)失去质子而离子化,成为羧酸根离子(—COO⁻),使其对 Ni(Ⅱ) 具有更强的静电吸引力,从而增加了共聚微凝胶的吸附能力^[12]。当体系 pH 值超过 3.5 后,随着 Na⁺ 浓度的增加,Na⁺ 会占据一定量的配位点,当其再与 Ni(Ⅱ) 接触时,两金属离子不能很好地完成离子交换,而使得共聚微凝胶对 Ni(Ⅱ) 的吸附率降低。所以,将体系 pH 值调节在 3.0 左右。

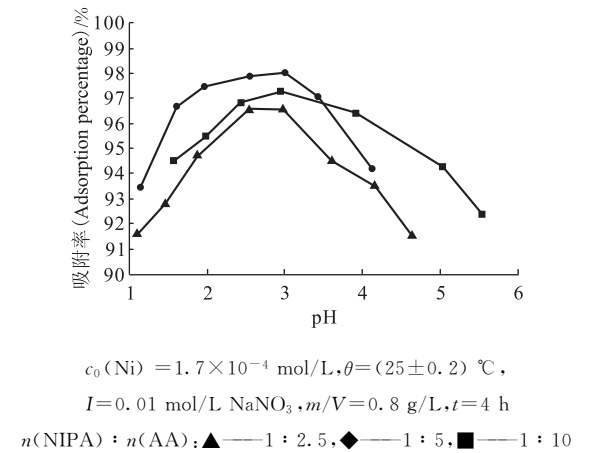
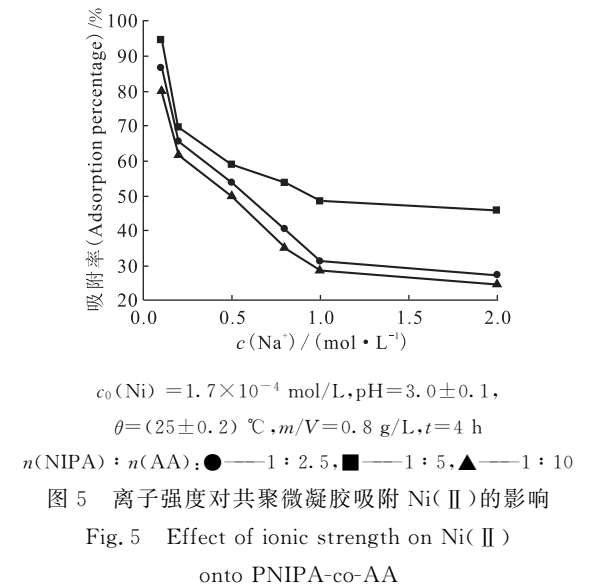


图 4 pH 值对共聚微凝胶吸附 Ni(Ⅱ) 的影响
Fig. 4 Effect of pH on Ni(Ⅱ) sorption
onto PNIPA-co-AA

2.2.4 离子强度的影响 离子强度与共聚微凝胶对 Ni(Ⅱ) 的吸附率之间的关系示于图 5。由图

5 可知,共聚微凝胶对 Ni(Ⅱ) 的吸附率随 NaNO₃ 的浓度增大而明显下降,这与前面体系 pH 值在超过 3.5 后的变化趋势一致,通常离子交换和外部络合模型受离子强度影响较明显,而内部络合模型一般不受离子强度的影响^[13-14]。因此,进一步说明 Ni(Ⅱ) 在此共聚微凝胶表面上是以离子交换模型,进而形成新的化学键进行吸附。另外,溶液的离子强度会影响 Ni(Ⅱ) 的活度系数,限制了 Ni(Ⅱ) 转移到共聚微凝胶的表面^[15]。



2.3 共聚微凝胶对 Ni(Ⅱ) 吸附过程的热力学

在固-液界面吸附反应中,两种吸附模型表达式如式(1)、(2)^[16]。

Langmuir 模型:

$$c_e/q_e = c_e/q_{\max} + 1/(q_{\max} K_L) \tag{1}$$

Freundlich 模型:

$$\lg q_e = \lg K_F + n \lg c_e \tag{2}$$

式中: c_e , 金属元素的平衡浓度, mol/L; q_e , 金属元素的吸附量, mol/g; $q_{\max}$, 最大吸附量, mol/g; K_L , Langmuir 吸附平衡常数, L/mol; K_F 、 n 为 Freundlich 吸附平衡常数, 分别表示吸附剂的吸附容量和吸附强度, K_F 单位为 $\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{g}$ 。

在温度为 25、45、65 °C 下, 共聚微凝胶的 Langmuir 和 Freundlich 模型吸附等温线示于图 6。两种模型拟合结果列入表 1。由表 1 可知: 两种模型拟合所得的相关系数都较高, 但 Langmuir 模型能更准确的解释 Ni(Ⅱ) 在材料上的吸附方式。

根据不同温度下的吸附等温线可以得到 Ni(Ⅱ) 在共聚微凝胶表面吸附的相关热力学参

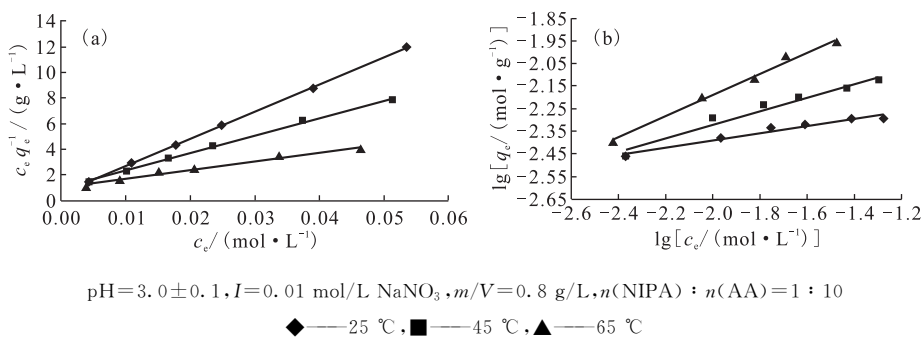


图 6 共聚微凝胶的 Langmuir 模型(a)和 Freundlich 模型(b)的吸附等温线
Fig. 6 Langmuir model(a) and Freundlich model(b) adsorption isotherm of PNIPA-co-AA

表 1 Langmuir 模型和 Freundlich 模型参数
Table 1 Parameters of the Langmuir model and Freundlich model

$\theta/^{\circ}\text{C}$	Langmuir 模型(Model)			Freundlich 模型(Model)		
	$q_{\text{max}}/(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	K_{L}	r^2	n	$\lg[K_{\text{F}}/(\text{mol}^{1-n}\cdot\text{L}^n/\text{g})]$	r^2
25	4.72×10^{-4}	1.724	0.999 6	2.14	-1.311 4	0.953 3
45	7.31×10^{-4}	1.078	0.997 8	3.31	-1.775 4	0.962 6
65	14.70×10^{-4}	0.980	0.977 3	6.25	-2.126 6	0.984 2

数 $\Delta G^{\ominus}$ 、 $\Delta S^{\ominus}$ 和 $\Delta H^{\ominus}$,结果列入表 2。相关计算公式如式(3)、(4)、(5)^[17]。

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}, \Delta S^{\ominus} = -\left(\frac{\partial \Delta G^{\ominus}}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

$$\Delta H^{\ominus} = \Delta G^{\ominus} + T\Delta S^{\ominus} \quad (4)$$

$$\ln K_{\text{d}} = \frac{\Delta S^{\ominus}}{R} - \frac{\Delta H^{\ominus}}{RT} \quad (5)$$

式中: R ,理想气体常数,8.314 J/(mol·K); T ,温度,K; $K^{\ominus}$,吸附平衡常数。不同温度下的 $\ln K^{\ominus}$ 值由 $\ln K_{\text{d}}$ 对 c_{e} 作图得一直线,将 c_{e} 外推至 0 时所对应 $\ln K_{\text{d}}$ 值即为 $\ln K^{\ominus}$ 值。

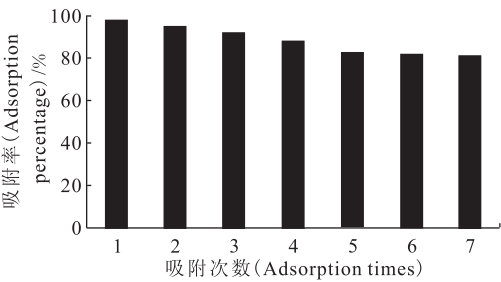
表 2 由 Langmuir 模型得出的热力学常数
Table 2 Thermodynamic constants of the Langmuir model

$\theta/^{\circ}\text{C}$	$\ln K^{\ominus}$	$\Delta G^{\ominus}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^{\ominus}/$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	$\Delta H^{\ominus}/$ (kJ·mol ⁻¹)
25	5.799	-14.367	427.55	113.043
45	9.275	-22.979	427.55	104.431
65	10.771	-31.269	427.55	96.141

由表 2 可知:标准焐变($\Delta H^{\ominus}$)大于 0;吉布斯自由能变($\Delta G^{\ominus}$)小于 0。此结果说明 Ni(Ⅱ)在共聚微凝胶上的吸附是一个吸热且自发的过程。同时, $\Delta G^{\ominus}$ 值随温度的升高而减小,说明温度升高有利于吸附反应的发生。

2.4 共聚微凝胶的吸附-解吸循环测试

对吸附效果最佳的样品进行吸附和解吸测试,实验过程为:在合适的条件下进行共聚微凝胶的吸附实验,再将凝胶用去离子水进行洗涤、烘干。然后置于酸液中进行解吸实验。重复上述操作 7 次,实验结果示于图 7。由图 7 可知:7 次的吸附-解吸的循环测试中,此共聚微凝胶都显示了优异的吸附能力,在第七次的吸附实验中,其吸附率仍在 80% 以上。



吸附条件(Adsorption condition): $c_0(\text{Ni})=4.255\times10^{-4}\text{ mol/L}$,
 $m/V=0.8\text{ g/L}$,
 $\text{pH};3.0\pm0.1,\theta=(25.0\pm0.1)^{\circ}\text{C}$;
解吸条件(Desorption condition): $c(\text{HNO}_3)=0.1\text{ mol/L}$,
 $\theta=(25\pm0.1)^{\circ}\text{C},t=12\text{ h}$

图 7 共聚微凝胶对 Ni(Ⅱ)的吸附-解吸性能
Fig. 7 Adsorption percent for Ni(Ⅱ) as a function of adsorption-desorption cycle

3 结 论

运用自由基聚合法合成了一系列不同比例的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺-丙烯酸共聚微凝胶吸附材料。采用静态批试法研究了该共聚微凝胶对水溶液中 Ni(Ⅱ) 的吸附行为,初步得出以下结论:

(1) 该共聚微凝胶对水溶液中 Ni(Ⅱ) 的吸附速率很快,在 30 min 内即可达到吸附平衡;吸附过程的最佳固液比为 0.8 g/L;溶液 pH 值和离子强度对吸附效果有明显的影响,溶液 pH 值在 2.5~3.5 时能够达到最高的吸附率,从离子强度对吸附率的影响规律,再结合平衡时间的结果可以推测出 Ni(Ⅱ) 在共聚微凝胶表面上是以离子交换模型,并与 PNIPA-co-AA 形成新的化学键而进行吸附的;

(2) 此吸附过程更符合 Langmuir 模型;

(3) 吸附-解吸的循环测试结果表明,此类材料具有吸附性能优异且效果稳定,可重复使用等优点;其解吸条件较为温和,减少了二次污染;另外,此类材料的合成工艺成熟,吸附与解吸的操作简单,有利于大规模、快速操作。在处理重金属污水和放射性废液领域中有望成为一种新型的绿色吸附材料。

参考文献:

- [1] Ajmal M, Rao R A K, Ahmad R, et al. Adsorption studies on citrus reticulate: removal and recovery of Ni(Ⅱ) from electroplating wastewater[J]. J Hazard Mater B, 2000, 79: 117-131.
- [2] Parab H, Joshi S, Shenoy N, et al. Determination of kinetic and equilibrium of Co(Ⅱ), Cr(Ⅲ), and Ni(Ⅱ) onto coirpith[J]. Process Biochem, 2006, 41: 609-615.
- [3] Wang X S, Huang J, Hu H Q, et al. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(Ⅱ) from aqueous solutions by Na-mordenite[J]. J Hazard Mater, 2007, 142: 468-476.
- [4] Strathmann T J, Myneni S C B. Effect of soil Fulvic acid on Nickel(Ⅱ) sorption and bonding at the aqueous-boehmite (γ -AlOOH) interface[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 4027-4034.
- [5] 刘峙嵘,韦鹏,曾凯. pH 和离子强度对泥煤吸附镍的影响[J]. 煤炭学报, 2007, 32(8): 854-859.
- [6] Wang G H, Liu J S, Wang X G, et al. Adsorption of uranium(VI) from aqueous solution onto crosslinked chitosan[J]. J Hazard Mater, 2009, 168: 1053-1058.
- [7] Liu T H, Duan G J, Duan X J, et al. Adsorptive features of polyacrylic acid hydrogel for UO_2^{2+} [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 297(1): 119-125.
- [8] Liu T H, Duan X J, Duan G J, et al. Adsorption of UO_2^{2+} on poly (N, N-diethylacrylamide-co-acrylic acid): effects of Ph, ionic strength, initial uranyl concentration, and temperature [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 298(1): 571-580.
- [9] Duan G J, Liu T H, Wu W S, et al. Adsorption of UO_2^{2+} from aqueous solution onto copolymers of styrene and maleic anhydride[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 295(3): 2193-2201.
- [10] Kragten J. Atlas of metal-ligand equilibria in aqueous solution[M]. New York: Ellis Horwood Limited, Wiley, 1978.
- [11] Chen C L, Wang X K. Adsorption of Ni(Ⅱ) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 9144-9149.
- [12] Zhao L, Mitomo H. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto chitosan entrapped CM-cellulose hydrogels synthesized by irradiation[J]. J Appl Polym Sci, 2008, 110: 1388-1395.
- [13] Wang X K, Liu X P. Effect of pH and concentration on the diffusion of radiostrontium in compacted bentonite: a capillary experimental study[J]. Appl Radiat Isotop, 2004, 61: 1413-1418.
- [14] Wang X K, Chen C L, Zhou X, et al. Diffusion and sorption of U(VI) in compacted bentonite studied by a capillary method[J]. Radiochim Acta, 2005, 93: 273-278.
- [15] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, et al. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 2067-2073.
- [16] Chen C L, Li X L, Zhao D L, et al. Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes[J]. Colloids Surf A, 2007, 302: 449-454.
- [17] Chen C, Wang X K, Jiang H, et al. Direct observation of macromolecular structures of humic acid by AFM and SEM[J]. Colloid Surf A, 2007, 302: 121-125.