

功能化的 β -环糊精水凝胶对 U(VI)、 Th(IV) 的吸附

毕 蕾¹, 杨 柳¹, 雷志伟¹, 姜芸捷¹, 刘 莲¹,
段国建², 吴 蓉², 胡佩卓¹, 刘同环^{1,*}

1. 兰州大学 核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 甘肃中医药大学 药学院, 甘肃 兰州 730000

摘要:以顺丁烯二酸酐修饰的 β -环糊精(β -CD)、丙烯腈(AN)和顺丁烯二酸酐(MAH)为单体, 合成了功能化三元共聚物水凝胶 β -CD/MAH-co-AN-co-MAH(CD-AN-MAH), 进一步脲化得到 β -CD/MAH-co-AO-co-MAH(CD-AO-MAH)。为了探索两种三元共聚物水凝胶在一定条件下对 U(VI)、Th(IV) 的吸附特性, 研究了酸度、时间和温度对吸附过程的影响, 进而观察 U(VI) 和 Th(IV) 的不同的吸附行为; 结合动力学拟合、吸附等温线和热力学拟合解释 U(VI) 和 Th(IV) 与两种新材料间的相互作用机理。结果表明: 一定酸度条件下, 两种三元共聚物水凝胶对 U(VI) 和 Th(IV) 的吸附均是快速的动力学过程, 服从准二级动力学模型; 脲化后的 CD-AO-MAH 对 U(VI) 的吸附效果优于脲化前的 CD-AN-MAH; 且两种三元共聚物水凝胶对于 U(VI) 的吸附均优于对 Th(IV) 的吸附。再一次证明脲基对 U(VI) 有较好的选择性, 脲化后的三元共聚物水凝胶可以做为选择性分离 U(VI) 的潜在材料。

关键词: U(VI); Th(IV); 脲胺脲基; 对比吸附; 拟合计算

中图分类号: TL212.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)04-0349-12

doi: 10.7538/hhx.2019.41.04.0349

Contrastive Adsorptions of Uranium(VI) and Thorium(IV) by Modified β -Cyclodextrin Hydrogels

BI Lei¹, YANG Liu¹, LEI Zhi-wei¹, JIANG Yun-jie¹, LIU Lian¹, DUAN Guo-jian²,
WU Rong², HU Pei-zhuo¹, LIU Tong-huan^{1,*}

1. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. College of Pharmacy, Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China

Abstract: In this paper, maleic anhydride, acrylonitrile and β -cyclodextrin modified by maleic anhydride were used as monomers. Terpolymer hydrogel β -cyclodextrin/maleic anhydride-co-acrylonitrile-co-maleic anhydride(CD-AN-MAH) were synthesized, which was further oximated to get the amidoxime product(CD-AO-MAH). In order to explore the adsorption characteristics of both U(VI) and Th(IV) in appropriate conditions, several groups of

收稿日期: 2019-01-29; 修订日期: 2019-04-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21501082; 21571088; 21762001)

作者简介: 毕蕾(1993—), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生, 放射化学专业, E-mail: bil16@lzu.edu.cn

* 通信联系人: 刘同环(1979—), 女, 河北沧州人, 副教授, 放射化学专业, E-mail: liuth@lzu.edu.cn

adsorption experiments as the effects of pH, time and temperature were studied to learn the different adsorption behaviors of U(VI) and Th(IV). And the mechanism of the adsorptions were explored by the kinetics, isotherms and thermodynamics. It is found that the processes of U(VI) and Th(IV) adsorbed onto CD-AN-MAH and CD-AO-MAH are all fast adsorption kinetics conforming to the pseudo-second-order model. The adsorption effect of CD-AO-MAH for U(VI) is better than CD-AN-MAH under the same conditions. While for Th(IV) the adsorption effects of both CD-AN-MAH and CD-AO-MAH are not as good as U(VI). The results indicate that the amidoxime group has a promising selectivity for U(VI). The terpolymer hydrogel modified by amidoxime group can be used as a potential material for selective separation of U(VI) in solution system in the future.

Key words: U(VI); Th(IV); amidoxime group; comparative adsorptions; fitting calculation

随着核能的不断发展,放射性的铀和钍已成为核工业赖以发展的基础,是国家核能发展的战略资源,且核燃料的保障问题也显得尤为重要。首先,作为亲石元素,铀和钍常分布于地壳中的铁镁质岩、长英矿、粘土矿和沉积岩中。其次,因为铀和钍与稀土元素具有相似的化学结构,所以也常以点阵置换的方式存在于稀土矿中。如今,从海水中富集铀和钍的研究日益增多,虽然其浓度较低,但其总体的储备量却是陆地的近千倍^[1]。故制备价廉且具有高选择性的稳定耐用的材料是实现从水相中分离富集铀和钍的关键^[2-3]。目前的主要方法有吸附法、离子交换法、溶剂萃取分离法、化学沉淀法、浮选法、生物处理法、超导磁分离法等。研究发现,溶剂萃取分离法在低浓度的海水中提取铀钍具有一定的局限性,如工程安装复杂困难、萃取剂流失严重等;离子交换树脂进行实验时,由于树脂长期接触海水,污染并破坏了材料表面的活性基团,故导致树脂吸附能力大幅降低。而吸附法是现阶段研究最热的方法之一。铀钍吸附分离材料可分为:高分子基体材料、碳基材料、硅酸盐材料和其他类型材料,如离子印迹聚合物、共价键有机框架材料、超分子聚合物、生物纤维材料等。海水中分离富集铀钍的吸附过程极其复杂,材料与金属离子的作用过程可能涉及到配位键、氢键、疏水效应、 π 键共轭、离子间的相互作用等。与醋酸、重碳酸、碳酸相比,偕胺肟基和铀酰离子形成的配合物具有较强的键合作用。

β -环糊精(β -CD)是环糊精聚糖转位酶作用于淀粉后经水解环合而成的白色结晶,由7个葡萄糖单元构成,呈锥形筒状结构。其两端与外部为亲水性,而筒的内部为疏水性,使其可依据范德华

力、疏水相互作用力、主客体分子间的匹配作用等与许多有机和无机分子形成包合物及分子组装体系。环糊精是迄今所发现的类似于酶的理想宿主分子,并且其本身就有酶模型的特性,因此,在多个领域中均得到了广泛应用^[4-6]。由于环糊精在水中的溶解度和包结特性,所以需要对其进行相应的化学修饰以提高其实用能力,得到廉价无毒的半天然产物,扩大其应用范围。丙烯腈是一种共轭不饱和腈,是聚合领域的一种重要聚合单体,丙烯腈上的氮原子由于具有一对孤对电子,使其容易与金属离子配合,能提高吸附性能^[7-9]。同时丙烯腈所含的氰基可以偕氨肟化,是选择性吸附铀酰离子功能基团。顺丁烯二酸酐作为有机共聚反应中经常使用的一种反应增溶剂,当有引发剂存在的情况下,与 β -环糊精上的羟基反应从而增大 β -环糊精的溶解度,且顺丁烯二酸酐可以和丙烯腈发生聚合作用,从而在 β -环糊精和丙烯腈之间形成桥接作用,改善 β -环糊精和丙烯腈之间的相容作用,同时顺丁烯二酸酐可以提供大量羧基,与偕氨肟基共同作用从而提高对金属离子的吸附能力^[10-12]。基于以上考虑本工作拟以 β -CD为基质,与丙烯腈及顺丁烯二酸酐结合得到三元复合性纳米水凝胶,并将其应用于水溶液中金属离子的分离,扩大生物大分子的应用范围,为溶液中分离铀钍提供一种新的潜在应用材料。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet NEXUS 670 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Thermo Nicolet 公司;S-4800 扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司;Vraio EL 元素分析仪,德国 Elementar 公司;X' Pert PRO X 射线

衍射仪(XRD),荷兰 Philips 公司;PB-10 型酸度计,精度为 0.05,赛多利斯科学仪器有限公司;723 型可见分光光度计,上海精科仪器有限公司;T-214 型分析天平,精度 0.1 mg,赛多利斯科学仪器有限公司。

β -环糊精(β -CD,纯度 $>98\%$),中国上海新兴化工试剂研究所;顺丁烯二酸酐(MAH,纯度 $>99\%$)、亚硫酸氢钠(SBS,纯度 $>58.5\%$)、碳酸钠(Na_2CO_3 ,纯度 $>98\%$)、盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$,纯度 $>98\%$),成都市科龙化工试剂厂;丙烯腈(AN,纯度 $>99\%$),中国上海永生试剂厂;过硫酸钾(KSP,纯度 $>99\%$),西安化学试剂厂;冰乙酸(HAc,纯度 $>99\%$),天津市光复科技发展有限公司;*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,纯度 $>99\%$),国药集团化学试剂有限公司;甲醇(MeOH,纯度 $>99\%$),天津市光复科技发展有限公司。

1.2 三元共聚物水凝胶 CD-AN-MAH 的合成

通过 SBS-KSP 双引发剂自由基机理合成三元共聚物水凝胶 CD-AN-MAH。反应路线如下:将 2 mmol(2.27 g) β -CD 溶于 100 mL 质量分数为 5%的冰乙酸溶液,随后将其移入 250 mL 三口圆底烧瓶中;在 45 °C、400 r/min 下,将 0.01 mol/L 的 SBS 溶液逐渐滴入三口圆底烧瓶;5 min 后,将 36 mmol(3.53 g)MAH 和 36 mmol(1.91 g)AN 的单体分别逐滴缓慢地加入反应体系;5 min 后,将 2.5 mmol(0.39 g)的交联剂 MBA 逐滴加入反应体系;在 45 °C、400 r/min 下,通入氮气除氧 30 min,直至体系搅拌均匀;升温至 65 °C,且将搅拌速率降至 300 r/min,将一定量的 KSP 溶液缓慢加入反应体系,使得引发剂的总质量为单体总质量的 0.5%;反应持续 4 h,得到白色固态产物,减压抽滤后,用去离子水反复洗涤,最后在 40 °C 下真空干燥。

1.3 三元共聚物水凝胶 CD-AN-MAH 的偕胺肟化

称取 7 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$,溶解于 100 mL 50% (质量分数)的甲醇溶液中,将 2.5 g CD-AN-MAH 加入反应体系。室温下,用 Na_2CO_3 调节体系 pH 为 5~6。通入氮气除氧 30 min,直至体系搅拌均匀。升温至 70 °C、300 r/min 下反应 6 h。将产物减压抽滤后,用去离子水反复洗涤,再在 40 °C 下真空干燥。

1.4 吸附实验

吸附实验前,将 2 g/L 的吸附剂悬浊液搅拌

30 min。将不同体积的吸附剂悬浊液、盐溶液和 U(VI)/Th(IV)溶液加入 10 mL 聚乙烯离心试管中,用去离子水定容至 5 mL。用 0.1 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节体系 pH,一定温度下在恒温水浴振荡器中振荡 4 h。离心 30 min 后,取上层清液,用偶氮胂 III 法,在 652 nm/664 nm 波长下用可见分光光度计测得吸光度。吸附率(R)和吸附量(q_e , mg/g)由公式(1)和公式(2)求得。

$$R = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{\rho_0 - \rho_e}{m} \times V \quad (2)$$

式中: ρ_0 和 ρ_e 分别是吸附前和吸附平衡时 U(VI)/Th(IV)的质量浓度,mg/L; m (g) 和 V (mL) 分别是吸附体系中吸附剂的质量和液相的总体积。

相同吸附条件下,富集了 U(VI)/Th(IV)的吸附质 CD-AN-MAH 或 CD-AO-MAH 在 40 °C 下真空干燥至完全。以不同浓度的 HNO_3 溶液作为解吸剂加入 10 mL 离心试管中,用去离子水定容至 5 mL。在恒温水浴振荡器中振荡 24 h,离心 30 min 后,取上层清液,用偶氮胂 III 法,在 652 nm/664 nm 波长下用可见分光光度计测得吸光度。解吸率 D 由公式(3)计算。

$$D = \frac{\rho_d}{\rho_{ad}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ρ_d 为解吸后上层清液中 U(VI)/Th(IV)的质量浓度,mg/L; ρ_{ad} 为解吸前富集在吸附质上的 U(VI)/Th(IV)的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

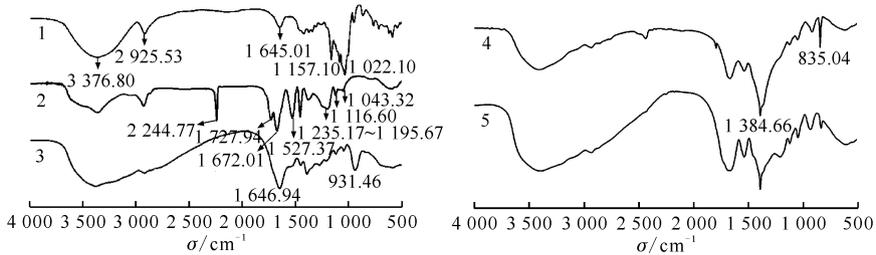
2.1 三元共聚物水凝胶 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 的表征

2.1.1 傅里叶红外光谱表征

β -CD、CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 的红外光谱图示于图 1。由图 1 可知:3 376.80 cm^{-1} 和 1 645.01 cm^{-1} 分别是羟基中 O—H 的伸缩振动和弯曲振动,2 925.53 cm^{-1} 是—CH₂ 的不对称伸缩振动,且 1 157.10 cm^{-1} 和 1 022.10 cm^{-1} 的峰代表着 β -CD 中吡喃葡萄糖的 C—O—C 和 C—OH 官能团;在 β -CD 特征峰的基础上,2 244.77 cm^{-1} 处的明显的无干扰的针状峰代表着丙烯腈中的 C \equiv N,1 727.94 cm^{-1} 和 1 672.01 cm^{-1} 代表着 C=O 官

能团, $1\ 235.17\sim 1\ 195.67\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 116.60\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 043.32\ \text{cm}^{-1}$ 的一系列的峰代表着羧酸、醚和酸酐中的 C—O 结构, 同时 $1\ 527.37\ \text{cm}^{-1}$ 对应着 MBA 交联剂, 证明成功地合成了功能化三元共聚物水凝胶。对比曲线 2, 由曲线 3 可知, $1\ 646.94\ \text{cm}^{-1}$ 和 $931.46\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰分别是偕胺肟基-(NH₂)C=N—OH 中的 C=N 和 N—O 结构, 证明三元共聚物水凝胶 CD-AN-MAH 已被成功地偕胺肟化。由曲线 4、5 可知: 在 $1\ 384.66\ \text{cm}^{-1}$ 和 $835.04\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的特征峰, 为 O=U=O 和 —C=N—OH 的伸缩振动峰, 证明 U(VI) 已经成功地吸附在共聚物 CD-AN-MAH 上; 解吸后的红外光谱图中, $835.04\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰消失, 进一步证明材料可以对铀解吸附。

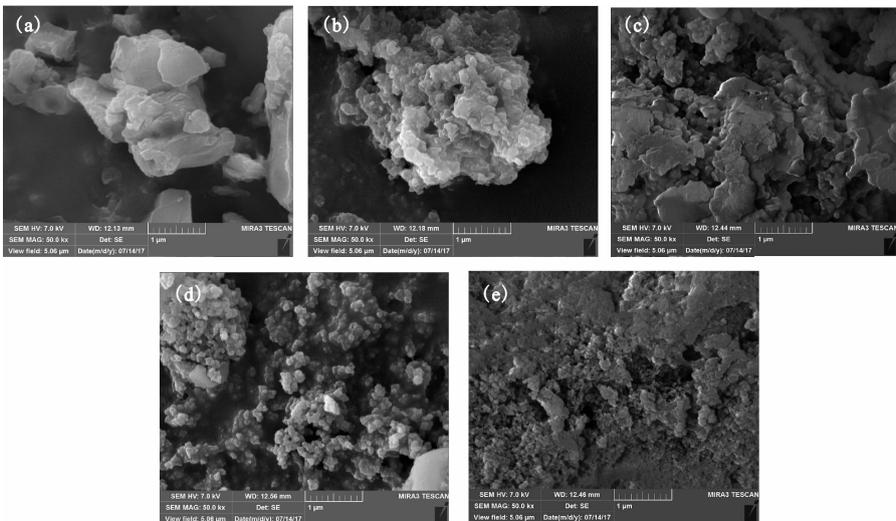
2.1.2 扫描电镜表征 β -CD、CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 的扫描电镜示于图 2(a)—(c)。由图 2(a)—(c) 可知: 纯 β -CD 比 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 更紧实; 三元共聚物 CD-AN-MAH 的表面较疏松且多孔, 可以增加水分子和金属离子进入材料的概率, 增大材料的亲水性和吸附率; 肟化后的产物 CD-AO-MAH 表面呈现片层状结构, 表面变得更光滑, 推测由于氰基变成肟基使共聚物表面结构发生改变, 比表面积测试结果证明了这一结果。CD-AO-MAH 吸附、解吸 U(VI) 的扫描电镜示于图 2(d)、(e)。由图 2(d)、(e) 可知: 吸附了 U(VI) 的材料为更紧实的颗粒状结构, 证明吸附了 U(VI) 后材料的表面结构发生了改变; 解吸后的材料恢复为片



1— β -CD, 2—CD-AN-MAH, 3—CD-AO-MAH, 4—CD-AO-MAH 吸附 U(VI), 5—CD-AO-MAH 解吸附

图 1 β -CD、CD-AN-MAH、CD-AO-MAH、CD-AO-MAH 吸附 U(VI) 及其 CD-AO-MAH 解吸附的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of β -CD, CD-AN-MAH, CD-AO-MAH, complexes of CD-AO-MAH with U(VI) and desorption CD-AO-MAH of U(VI)



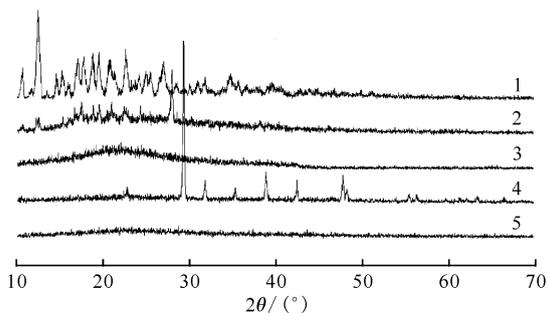
(a)— β -CD, (b)—CD-AN-MAH, (c)—CD-AO-MAH,

(d)—CD-AO-MAH 吸附 U(VI), (e)—解吸 U(VI) 的 CD-AO-MAH

图 2 β -CD、肟化前后三元共聚物水凝胶和肟化凝胶吸附、解吸 U(VI) 前后的 SEM
Fig. 2 SEM of β -CD, terpolymers before and after amidoxime reaction and complexes of CD-AO-MAH with U(VI) and desorption CD-AO-MAH of U(VI)

层状结构,证明吸附过程、解吸过程和解吸剂 HNO_3 不会破坏材料的表面结构。

2.1.3 X 射线粉末衍射表征 β -CD、CD-AN-MAH、CD-AO-MAH、CD-AO-MAH 吸附 U(VI) 和 CD-AO-MAH 解吸 U(VI) 的 XRD 图示于图 3。由图 3 可知:单体 β -CD 有一系列小而尖锐的衍射峰,且具有尖峰衍射特性和弥散衍射特性,代表着 β -CD 的典型晶体结构;在功能化的复合材料中晶体结构的特征峰变弱甚至消失,证明在复合材料中各单体聚合后,结晶过程被制约且结晶完整性下降,而多以无定型结构相连存在于复合材料中,原因可能为聚合反应对晶体结构有一定程度的破坏^[13-15];材料在吸附了 U(VI) 后,出现了一系列新的衍射峰,证明材料的结晶度增大, U(VI) 被成功吸附至 CD-AO-MAH 上,而解吸后材料的 XRD 谱图(曲线 5)的一个宽泛的特征峰代表着材料的无定型结构,证明吸附前后材料的结构并没有发生破坏。



1— β -CD, 2—CD-AN-MAH, 3—CD-AO-MAH,
4—CD-AO-MAH 吸附 U(VI),
5—解吸 U(VI) 的 CD-AO-MAH

图 3 β -CD、脲化前后三元共聚物水凝胶和脲化凝胶吸附解吸附 U(VI) 前后的 XRD
Fig. 3 XRD of β -CD, terpolymers before and after amidoxime reaction and complexes of CD-AO-MAH with U(VI) and desorption CD-AO-MAH of U(VI)

2.1.4 元素分析 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 的元素分析结果列入表 1。由表 1 可知:相较于 CD-AN-MAH, CD-AO-MAH 的氮、氢和氧的质量分数均有明显的提高,即 CD-AN-MAH 中的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 成功地被脲化,生成了偕胺肟基 $-(\text{NH}_2)\text{C}=\text{N}-\text{OH}$,这与红外表征的结果相同。

2.1.5 比表面积 β -CD、CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 的比表面积测定结果列入表 2。由

表 2 可知:与纯净的 β -CD 相比,改性后的高分子共聚物的比表面积有明显的增大,而偕胺肟化后的共聚物 CD-AO-MAH 的比表面积比脲化前的 CD-AN-MAH 的比表面积小,原因是随着偕胺肟基的引入,官能团覆盖了材料网状结构中的表面孔隙,使得材料变得更紧密,故比表面积减小,这与前面的扫描电镜结果一致。

表 1 三元聚合物脲化前后元素分析
Table 1 Element analysis of terpolymers before and after amidoxime reaction

三元聚合物	$w/\%$			
	N	C	H	O
CD-AN-MAH	16.67	53.60	4.98	24.75
CD-AO-MAH	21.15	41.30	6.17	31.38

表 2 β -CD 及三元聚合物脲化前后比表面积
Table 2 Determination of specific surface area of terpolymers before and after amidoxime reaction

三元聚合物	相对压力为 $p/p_0=0.300$ 下的孔容积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
β -CD	2.458 8	2.885 5
CD-AN-MAH	21.160 7	21.407 7
CD-AO-MAH	3.891 7	3.903 8

2.2 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 对 U(VI)/Th(IV) 的吸附

(1) pH 对吸附的影响

随着体系中 H^+ 浓度的变化,金属离子的存在形式及材料的表面电荷分布也随之变化,同时可直接影响吸附机理(静电引力、静电斥力、阴离子交换、阳离子交换、内层表面络合、外层表面络合等)以及吸附质离子与吸附剂功能团之间的相互作用及反应速率等,故酸度对吸附过程有明显的影响^[16-17]。通过红外表征可得,三元共聚物表面含有大量的氮氧功能团,且在改变酸度的过程中可被质子化和去质子化,金属离子可形成一系列水合离子^[18-21],详情列入表 3。

共聚物 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 的 Zeta 电位随 pH 的变化规律示于图 4。由图 4 可知:随着 pH 的不断增大,体系酸度减小且 OH^- 的含量增多,共聚物 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 的 Zeta 电位逐渐减小,材料表面的电负性

表3 氮氧功能团及 U(VI)/Th(IV)的存在形式

Table 3 Existence forms of active sites of terpolymers and U(VI)/Th(IV)

	含氮的功能基团	含氧的功能基团
吸附剂	$-N^{2-} \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -NH^- \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -NH_2 \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -NH_3^+$ $-C \equiv N \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -C \equiv N^+ -$ $-C \equiv N \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -C \equiv NH^+$	$-O^- \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -OH \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -OH_2^+$ $-C \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -C \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -C \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -C$ $-C-O-C \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -C-O-C \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} -C-O-C$
吸附质	$Th^{4+} \xrightleftharpoons[-OH^-]{+OH^-} Th(OH)^{3+} \xrightleftharpoons[-OH^-]{+OH^-} Th(OH)_2^{2+} \xrightleftharpoons[-OH^-]{+OH^-} Th(OH)_3^+ \xrightleftharpoons[-OH^-]{+OH^-} Th(OH)_4$ $UO_2^{2+} \xrightleftharpoons[-OH^-]{+OH^-} UO_2(OH)^+ \xrightleftharpoons[-OH^-]{+OH^-} (UO_2)_2(OH)_2^{2+} \xrightleftharpoons[-OH^-]{+OH^-} (UO_2)_3(OH)_3^+$	

增强,与金属阳离子 Th^{4+} 和 UO_2^{2+} 的相互作用增强。其原因为,材料表面存在一定的水化层,其中氧原子等朝向疏水相而氢原子朝向亲水相,溶液中的 OH^- 易与氢原子通过氢键结合附着于材料表面,从而使材料表面带负电。随着体系中 pH 的不断增大,溶液中的 OH^- 浓度升高,更多的 OH^- 附着于材料表面,使材料表面 Zeta 电位逐渐减小^[22-23]。

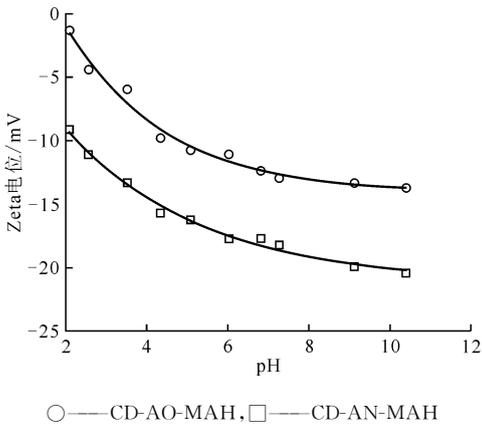


图4 共聚物 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 的 Zeta 电位随 pH 的变化

Fig. 4 Zeta potential of CD-AN-MAH and CD-AO-MAH

pH 对 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 Th(IV) 和 U(VI) 的影响示于图 5。由图 5 并结合材料表面的 Zeta 电位可知:随着 pH 的不断增大,共聚物 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 的表面电负性不断增加,与金属阳离子的相互作用增强,故使其吸附率和吸附量不断增加。由于吸附剂中质子化和未电离的活性位点不利于带正电的金属离子与三元共聚物的相互作用,故在低 pH = 2.00 ± 0.50 条件下,吸附率均较低,约为 20%。

随着 pH 的增大,活性位点电负性不断增大,使得吸附率和吸附量逐渐增大。当吸附位点逐渐饱和后,吸附率和吸附量不随着 pH 的变化而明显变化。表现为,当 $1 < pH < 4$ 时,对 Th(IV) 的吸附率和吸附量迅速增大,当 $4 < pH < 8$ 时,吸附率和吸附量逐渐平衡保持不变。相似的,当 $1 < pH < 5.5$ 时,对 U(VI) 的吸附率和吸附量迅速增大,并在 $6 < pH < 9$ 时趋于平衡。由于 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 U(VI) 和 Th(IV) 的条件相同,可得出当吸附达平衡时,CD-AO-MAH 对 U(VI) 的吸附率及吸附量均大于 CD-AN-MAH 对 U(VI) 的吸附率及吸附量,而与此同时,对于 Th(IV) 的吸附呈现相反的结果^[16,19]。初步得出结论,三元共聚物水凝胶偕胺肟化后对 U(VI) 有更好的吸附效果,而对于 Th(IV) 却没有明显的改变,证明了偕胺肟基对于 U(VI) 是一种更友好的选择性功能团。

(2) 反应时间对吸附的影响及吸附动力学

时间对三元共聚物 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 U(VI)/Th(IV) 的影响及动力学拟合示于图 6。由图 6 可知:一定条件下,吸附在前 50 min 迅速达到平衡,在 50~75 min 内有微弱波动,在 120 min 后达到稳定的平衡。

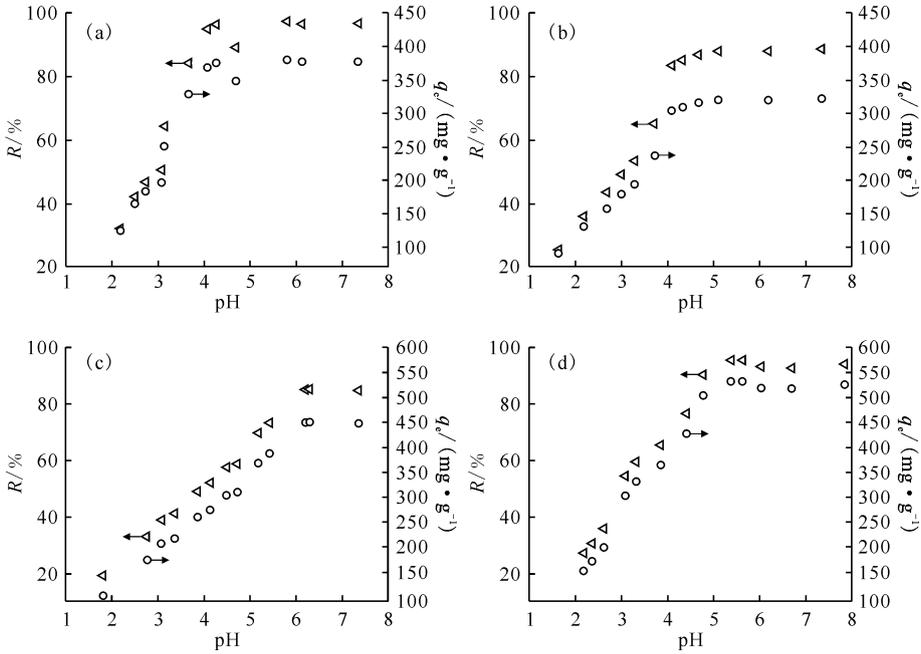
通过拟合 t 时的吸附量 (q_t) 与时间 (t) 的关系,可得准一级动力学、准二级动力学和粒子扩散模型,如公式(4)~(6)。

$$\ln(q_{e,1} - q_t) = \ln q_{e,1} - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,2}^2} + \frac{t}{q_{e,2}} \quad (5)$$

$$q_t = k_{int} t^{0.5} + c \quad (6)$$

式中: k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 和 k_{int} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$) 分别是准一级动力学、准二级动力



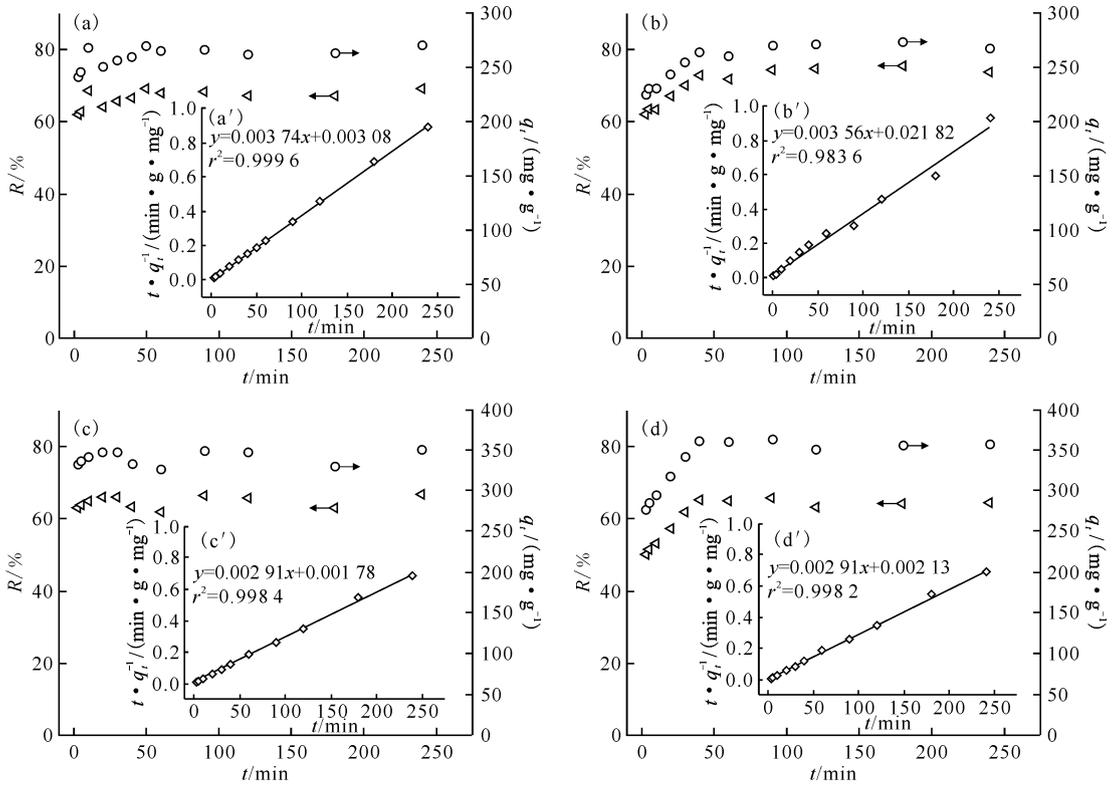
$\rho_0(\text{U(VI)}) = 111.3 \text{ mg/g}, \rho_0(\text{Th(IV)}) = 156.1 \text{ mg/g}, c(\text{NaNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L},$

$T = (298.15 \pm 1.00) \text{ K}, t = 4 \text{ h}, m/V_{\text{U(VI)}} = 0.2 \text{ g/L}, m/V_{\text{Th(IV)}} = 0.4 \text{ g/L}$

(a) — Th(IV)-CD-AN-MAH, (b) — Th(IV)-CD-AO-MAH, (c) — U(VI)-CD-AN-MAH, (d) — U(VI)-CD-AO-MAH

图 5 pH 对 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 Th(IV) 和 U(VI) 的影响

Fig. 5 Effect of pH on absorption of Th(IV) and U(VI) onto CD-AN-MAH and CD-AO-MAH



$\rho_0(\text{U(VI)}) = 111.3 \text{ mg/g}, \rho_0(\text{Th(IV)}) = 156.1 \text{ mg/g}, c(\text{NaNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L},$

$T = (298.15 \pm 1.00) \text{ K}, \text{pH}_{\text{U(VI)}} = 4.0, \text{pH}_{\text{Th(IV)}} = 3.0$

(a) — Th(IV)-CD-AN-MAH, (b) — Th(IV)-CD-AO-MAH, (c) — U(VI)-CD-AN-MAH, (d) — U(VI)-CD-AO-MAH

图 6 时间对 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 Th(IV) 和 U(VI) 的影响

Fig. 6 Effect of time on absorption of Th(IV) and U(VI) onto CD-AN-MAH and CD-AO-MAH

学和粒子扩散模型中的速率常数; $q_{e,1}$ 和 $q_{e,2}$ 分别为计算所得的平衡吸附量,且 q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; c 为无量纲常数。

根据动力学拟合,可得到平衡时的吸附量、吸附速率和吸附机理。准一级动力学模型假定吸附速率与活性自由位点数量间成正比关系,且符合准一级动力学模型的吸附过程基本为物理吸附。准二级动力学模型假定吸附速率与活性自由位点数量的平方成正比关系^[17]。粒子扩散模型表明金属离子吸附至吸附材料的过程包括 2 至 3 个阶段,开始时金属离子从溶液中扩散至吸附材料的表面,其次通过粒子

扩散的方式从材料表面扩散至活性位点。

U(VI)/Th(IV)吸附至 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 过程中的动力学参数列入表 4。由表 4 可知:4 组实验均对于准二级动力学模型有较高的拟合系数,可知 4 组吸附过程均为表面的化学吸附;影响吸附速率的条件是材料表面的活性位点,而非溶液中金属离子的浓度,并且金属离子与材料表面的活性位点间是通过电子转移和电子交换的价键力形成的表面络合^[24-25],其次,U(VI)吸附至 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 的速率比相应的 Th(IV)的吸附快。

表 4 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 U(VI)/Th(IV)过程中的动力学参数
Table 4 Kinetic parameters for U(VI)/Th(IV) adsorbed onto CD-AN-MAH and CD-AO-MAH

吸附质/吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型			粒子内扩散模型		
	$k_1/$ min^{-1}	$q_{e,1}/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2	$k_2/(g \cdot \text{mg}^{-1} \cdot$ $\text{min}^{-1})$	$q_{e,2}/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2	$k_{\text{int}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $\cdot \text{min}^{-0.5})$	c	r^2
Th(IV)/CD-AN-MAH	4.58×10^{-3}	8.69	0.040 7	4.54×10^{-3}	267.38	0.999 6	1.44	248.94	0.428 1
Th(IV)/CD-AO-MAH	1.11×10^{-2}	30.74	0.565 2	5.80×10^{-4}	280.90	0.983 6	4.09	220.57	0.786 2
U(VI)/CD-AN-MAH	6.80×10^{-4}	8.84	0.001 9	4.76×10^{-3}	343.64	0.998 4	0.35	336.93	0.057 3
U(VI)/CD-AO-MAH	1.03×10^{-2}	39.79	0.373 6	3.98×10^{-3}	343.64	0.998 2	6.68	280.74	0.663 5

(3) 金属离子初始浓度对吸附的影响及吸附等温线

由准二级动力学拟合可知,活性位点对吸附过程有一定的影响。金属离子初始浓度和温度对吸附的影响示于图 7。由图 7 可知:开始时由于活性位点过量,吸附量随金属离子浓度的增大而逐渐增大,之后随着活性位点逐渐饱和,增大金属离子浓度,吸附量也基本保持不变^[19]。吸附平衡时的吸附量和金属离子质量浓度(ρ_e ,mg/L)间的关系由 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合,如式(7)、(8)。

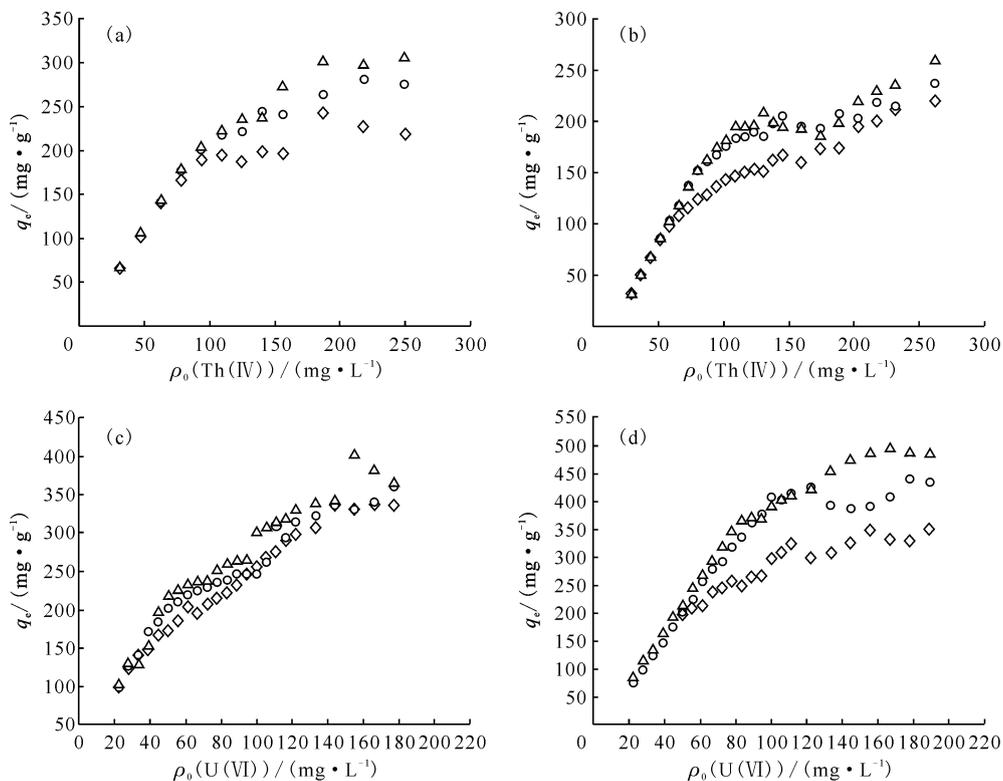
$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\text{max}}} + \frac{\rho_e}{q_{\text{max}}} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (8)$$

式中: q_{max} 为 Langmuir 等温线模型拟合出的最大吸附量,mg/g; K_L 为与吸附自由能相关的 Langmuir 常数,L/g,并且 K_L 将用于公式(9)中的 Langmuir 分离系数 R_L 的计算; n 和 K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$) 分别为与吸附强度和吸附量相关的 Freundlich 常数。

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \rho_0} \quad (9)$$

以 25 °C 时的 U(VI)与 CD-AO-MAH 的吸附为例,两组吸附模型示于图 8,且具体的吸附等温线拟合参数列于表 5。由拟合结果可以看出:相较于 Freundlich 模型,四组吸附过程更符合 Langmuir 模型,说明 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 U(VI)和 Th(IV)的过程均为均匀、单层的吸附^[17]。吸附过程完全依赖于一定数量活性位点的表面吸附^[26],并且是有化学键能的化学吸附过程;根据 Langmuir 模型拟合出的最大吸附量随吸附过程中温度的不断升高而增大,且两种三元共聚物水凝胶对 U(VI)的最大吸附量分别比对应的 Th(IV)的大;脲化后的 CD-AO-MAH 对 Th(IV)的最大吸附量较脲化前减小,而 U(VI)的最大吸附量却增大了 8.53%~39.01%,原因推测为,偕胺脲化反应减少了材料中对 Th(IV)的吸附的活性位点,但是产生的新偕胺脲基对于 U(VI)的吸附效果更好选择性更优,从而功能化后的材料对 U(VI)的最大吸附量有所提升。同时由参数 R_L 可知三元共聚物水凝胶对于 U(VI)和 Th(IV)的吸附是有利且适当的($R_L > 1$,不利; $1 > R_L > 0$,有利; $R_L = 0$ 不可逆)^[27]。



$c(\text{NaNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$, $\text{pH}(\text{U(VI)}) = 4.0$, $\text{pH}(\text{Th(IV)}) = 3.0$, $m/V_{\text{U(VI)}} = 0.2 \text{ g/L}$, $m/V_{\text{Th(IV)}} = 0.4 \text{ g/L}$

◇—25 °C, ○—45 °C, △—65 °C

(a)——Th(IV)-CD-AN-MAH, (b)——Th(IV)-CD-AO-MAH, (c)——U(VI)-CD-AN-MAH, (d)——U(VI)-CD-AO-MAH

图7 金属离子初始质量浓度和温度对吸附的影响

Fig. 7 Effects of initial concentration of ions and temperature on adsorption

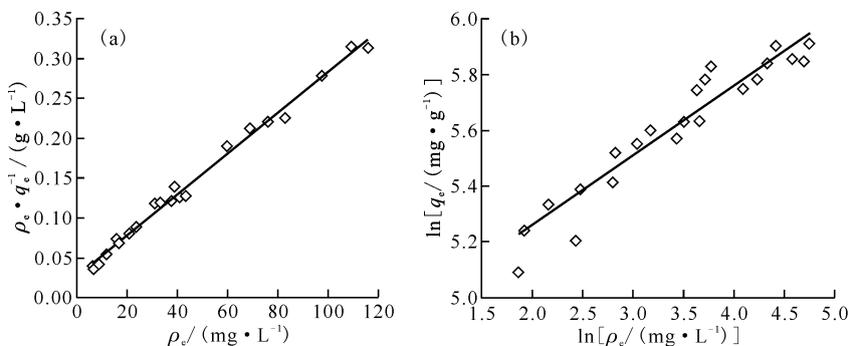


图8 25 °C下CD-AO-MAH吸附U(VI)的Langmuir(a)和Freundlich(b)模型

Fig. 8 Langmuir(a) and Freundlich(b) model of U(VI) adsorbed onto CD-AO-MAH at 25 °C

(4) 温度对吸附的影响及吸附热力学

反应温度对四组吸附过程有明显影响。由图7可知,吸附量随着温度从25 °C增长到65 °C而逐渐增大。但是当U(VI)和Th(IV)的初始浓度很低时,这种变化并不是很明显。故可推断,吸附过程受各种反应条件的协同作用影响。

通过对 K_0 和温度 $T(\text{K})$ 的拟合,可得热力学参数吉布斯自由能 $\Delta G(\text{kJ/mol})$ 、焓变 $\Delta H(\text{kJ/}$

$\text{mol})$ 和熵变 $\Delta S(\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$ 。

$$K_d = \frac{q_e}{\rho_e} \tag{10}$$

$$K'_d = K_d \times M \times 55.5 \tag{11}$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{12}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{13}$$

式中: K_d 为热力学平衡常数,由吸附量 q_e 和平衡

质量浓度 ρ_e 计算得, L/g, 由于 K_d 有单位, 故需要利用公式(11)将其转化为无量纲的常数, 其中 M 为吸附质的相对分子(原子)质量, g/mol; 数值“55.5”为一升水溶液中水的摩尔数; $\ln K_0$ 为 $\ln K'_d$ 对 q_e 作图拟合所得的斜率^[28-30]; R 为气体常数, J/(K · mol); T 为开尔文温度, K。

CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 U(VI)/Th(IV) 的热力学参数列入表 6。由表 6 可知: ΔG 为负值, 表明通常条件下吸附为自发的反应过程,

且随着温度的增大 ΔG 逐渐减小, 表明升高温度有利于吸附; ΔS 为正值, 表明在吸附过程中吸附质与吸附剂的接触面上存在随机性, 原因是 U(VI)/Th(IV) 的水化层的破坏过程优先于 U(VI)/Th(IV) 与材料的吸附过程^[31]。 ΔH 为正值, 表明吸附为吸热的过程, 即升高温度有利于吸附, 而当 ΔH 为负值时吸附为放热过程。由表 6 可得: 三元共聚物 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 对 U(VI) 的吸附过程中 ΔH 为正值, 是吸热过程, 且结果符合 ΔG 和最

表 5 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 U(VI)/Th(IV) 的吸附等温线参数

Table 5 Parameters of adsorption isotherms for U(VI)/Th(IV) adsorbed onto CD-AN-MAH and CD-AO-MAH

吸附质/吸附剂	温度	Langmuir				Freundlich		
		$K_L/$ (L · g ⁻¹)	$q_{max}/$ (mg · g ⁻¹)	r^2	R_L	$K_F/(\text{mg}^{1-n} \cdot$ $\text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$	n	r^2
Th(IV)/CD-AN-MAH	25 °C	0.132 7	233.64	0.988 6	0.03~0.19	71.242 5	3.974 1	0.652 2
	45 °C	0.102 9	296.74	0.991 5	0.04~0.24	70.658 6	3.249 4	0.682 5
	65 °C	0.094 7	328.95	0.988 4	0.04~0.25	69.912 2	2.981 5	0.732 6
Th(IV)/CD-AO-MAH	25 °C	0.035 5	225.73	0.988 9	0.09~0.34	39.576 3	3.123 3	0.946 5
	45 °C	0.060 2	243.90	0.983 7	0.06~0.25	58.517 2	3.587 8	0.704 2
	65 °C	0.053 0	258.40	0.956 0	0.07~0.27	57.816 8	3.458 8	0.640 9
U(VI)/CD-AN-MAH	25 °C	0.061 0	357.14	0.951 4	0.08~0.30	74.447 2	3.088 5	0.938 8
	45 °C	0.080 9	374.53	0.958 9	0.07~0.24	127.154 1	4.829 1	0.877 0
	65 °C	0.103 7	395.26	0.962 4	0.05~0.20	168.435 0	6.402 1	0.803 2
U(VI)/CD-AO-MAH	25 °C	0.098 6	387.60	0.992 0	0.05~0.21	117.326 4	4.024 6	0.923 5
	45 °C	0.157 2	476.19	0.981 0	0.03~0.14	156.790 4	3.910 8	0.520 9
	65 °C	0.175 5	549.45	0.994 9	0.03~0.13	178.637 8	3.812 0	0.744 0

表 6 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 U(VI)/Th(IV) 的吸附热力学参数

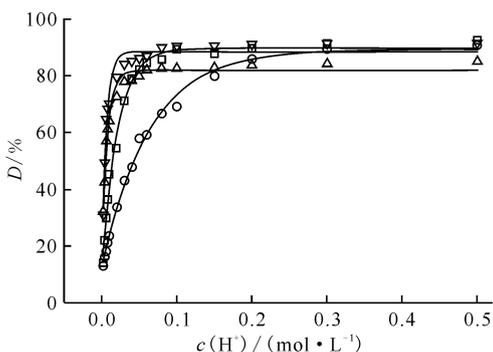
Table 6 Parameters of adsorption thermodynamics for U(VI)/Th(IV) adsorbed onto CD-AN-MAH and CD-AO-MAH

吸附质/吸附剂	温度	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Th(IV)/CD-AN-MAH	25 °C	-28.62		
	45 °C	-30.72	-2.63	104.80
	65 °C	-32.81		
Th(IV)/CD-AO-MAH	25 °C	-28.06		
	45 °C	-30.05	-1.63	99.56
	65 °C	-32.04		
U(VI)/CD-AN-MAH	25 °C	-147.27		
	45 °C	-153.33	57.05	302.62
	65 °C	-159.38		
U(VI)/CD-AO-MAH	25 °C	-51.84		
	45 °C	-54.78	8.03	146.95
	65 °C	-57.72		

大吸附量随温度的变化规律。由此可知,三元共聚物水凝胶与 U(VI)形成复合物的过程中伴随着溶剂化的水分子向水相中释放的过程。然而,三元共聚物 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 对 Th(IV)的吸附过程中 ΔH 全为负值。这可能是因为, ΔH 为温度的函数 $\delta(\Delta H) = \Delta C_p \cdot \delta T$, 而热容变化 ΔC_p 与非极性官能团间的疏水性水合相互作用有关^[32-34]。

(5) 解吸实验

酸度对解吸过程的影响示于图 9。由图 9 可知,随着 H^+ 浓度的增加,解吸率(D)逐渐增大。首先,当 $c(H^+) = 0.05 \text{ mol/L}$ 时,Th(IV)从 CD-AN-MAH 上解吸已达到平衡,解吸率约为 90%。其次,当 $c(H^+) = 0.05 \text{ mol/L}$ 时,U(VI)从 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 上解吸也达到平衡,解吸率约为 80%至 90%。而当 $c(H^+) = 0.20 \text{ mol/L}$ 时,Th(IV)从 CD-AO-MAH 上解吸,解吸率可达 90%左右。U(VI)从 CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 上解吸时所需的酸度低于 Th(IV)。而最终 Th(IV)的解吸效果要更优于 U(VI),即平衡时的解吸率 Th(IV)略大于 U(VI)。



□——Th(IV)在 CD-AN-MAH 上,
○——Th(IV)在 CD-AO-MAH 上,
△——U(VI)在 CD-AN-MAH 上,
▽——U(VI)在 CD-AO-MAH 上

图 9 酸度对解吸过程的影响

Fig. 9 Effect of concentrations of HNO_3 on desorption

3 结论

结果表明,CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 U(VI)和 Th(IV)的过程相似:U(VI)和 Th(IV)在该材料上的吸附均受酸度、温度影响,均为快速平衡过程且均服从于准二级动力学模型,即吸附为依赖于金属离子与活性位点间的配

位作用的化学吸附过程,过程均为自发、可逆的化学反应,且均为均匀的单层表面吸附。

CD-AN-MAH 和 CD-AO-MAH 吸附 U(VI)与 Th(IV)的最大吸附量均随温度的升高而增大,且脞化后的材料对 U(VI)的吸附性能提高,而对 Th(IV)的吸附效果反而降低。这些结论表明,偕胺肟基对 U(VI)的吸附有一定的选择性,而对于 Th(IV)没有明显的区别。解吸实验表明,U(VI)和 Th(IV)可在低酸度下被解吸。该材料在分离和富集 U(VI)和 Th(IV)方面具有巨大潜力。

参考文献:

- [1] 饶林峰. 辐射接枝技术的应用:日本海水提铀研究的进展及现状[J]. 同位素, 2012, 25(3): 129-139.
- [2] 陈树森,任宇,丁海云. 海水提铀的研究进展[J]. 原子能科学技术, 2015, 49(3): 415-423.
- [3] 熊洁,文君,胡胜,等. 中国海水提铀研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(5): 257-265.
- [4] Noreña-Caro D, Álvarez-Láinez M. Functionalization of polyacrylonitrile nanofibers with β -cyclodextrin for the capture of formaldehyde[J]. Mater Design, 2016, 95: 632-640.
- [5] Celebioglu A, Demirci S, Uyar T. Cyclodextrin-grafted electrospun cellulose acetate nanofibers via "click" reaction for removal of phenanthrene[J]. App Surf Sci, 2014, 305: 581-588.
- [6] Liu J, Liu G, Liu W. Preparation of water-soluble β -cyclodextrin/poly(acrylic acid)/graphene oxide nanocomposites as new adsorbents to remove cationic dyes from aqueous solutions[J]. Chem Eng J, 2014, 257: 299-308.
- [7] Takuya K, Shusuke N, Kenji Y, et al. Formation of linear copolymers of ethylene and acrylonitrile catalyzed by phosphine sulfonate palladium complexes[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(29): 8948-8949.
- [8] Derosa F, Kibbe M R, Najjar S F, et al. Nitric oxide-releasing fabrics and other acrylonitrile-based diazeniumdiolates[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(13): 3786-3787.
- [9] Yeo S D, Kiran E. Copolymerization of acrylonitrile with methyl methacrylate and 2-chlorostyrene in supercritical CO_2 [J]. Macromolecules, 2004, 37(22): 8239-8248.
- [10] Ryan M E, Hynes A M, Badyal J P S. Pulsed plasma polymerization of maleic anhydride[J]. Chem Mater, 1996, 8(1): 37-42.
- [11] Evenson S A, Fail C A, Badyal J P S. Surface

- esterification of poly(ethylene-alt-maleic anhydride) copolymer[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(45): 10608-10611.
- [12] Dai Y X, Wang K, Li X, et al. High-pressure-induced planarity of molecular arrangement in maleic anhydride[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(33): 18503-18509.
- [13] 王迪, 郭静, 宫玉梅, 等. 基于聚丙烯腈和聚乙二醇的侧链型相变材料的制备及表征[J]. *功能材料*, 2017, 48(3): 3177-3182.
- [14] 瞿冰, 方亮晶, 肖惠宁, 等. 分步合成羧甲基纤维素/聚丙烯酸甲酯 pH 敏感互穿网络水凝胶及其表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(4): 17-20.
- [15] 李本刚, 范玉曼, 张严丹, 等. 聚丙烯酸钠/纳米纤维素晶体-g-聚丙烯酰胺复合高吸水性树脂的制备与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(7): 161-166.
- [16] Cheng W, Ding C, Sun Y, et al. The sequestration of U(VI) on functional β -cyclodextrin-attapulgite nanorods[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 302(1): 385-391.
- [17] Hu W, Lu S, Song W, et al. Competitive adsorption of U(VI) and Co(II) on montmorillonite: a batch and spectroscopic approach[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 157: 121-129.
- [18] Wu J, Tian K, Wang J. Adsorption of uranium(VI) by amidoxime modified multiwalled carbon nanotubes[J]. *Prog Nucl Energy*, 2018, 106: 79-86.
- [19] Ilaiyaraja P, Debc A K S, Ponrajub D, et al. Surface engineering of PAMAM-SDB chelating resin with diglycolamic acid (DGA) functional group for efficient sorption of U(VI) and Th(IV) from aqueous medium[J]. *J Hazard Mater*, 2017, 328: 1-11.
- [20] Pan N, Li L, Ding J, et al. Preparation of graphene oxide-manganese dioxide for highly efficient adsorption and separation of Th(IV)/U(VI)[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 309: 107-115.
- [21] Hu B, Hu Q, Chen C, et al. New insights into Th(IV) speciation on sepiolite: evidence for EXAFS and modeling investigation[J]. *Chem Eng J*, 2017, 322: 66-72.
- [22] 赵静, 李波, 蒋刚. pH 值对硅油乳液 Zeta 电位及其制备的影响[J]. *化学研究与应用*, 2005, 17(3): 386-388.
- [23] 王慧云, 李明远, 吴肇亮, 等. 石油磺酸盐、HPAM、pH 值对蒙脱土 zeta 电位的影响[J]. *应用化学*, 2005(8): 915-917.
- [24] Alijani H, Beyki M H, Mirzababaei S N. Adsorption of UO_2^{2+} ions from aqueous solution using amine functionalized MWCNT: kinetic, thermodynamic and isotherm study[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 306(1): 165-173.
- [25] Liu J, Zhao C, Yuan G, et al. Adsorption of U(VI) on a chitosan/polyaniline composite in the presence of Ca/Mg-U(VI)- CO_3 complexes[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 300-311.
- [26] Abu-Zurayk R A, Bakain R Z A, Hamadneh I, et al. Adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified diatomaceous earth: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies[J]. *Int J Miner Process*, 2015, 140: 79-87.
- [27] Khalili F, Al-Banna G. Adsorption of uranium(VI) and thorium(IV) by insolubilized humic acid from Ajloun soil-Jordan[J]. *J Environ Radioactiv*, 2015, 146: 16-26.
- [28] Boparai H K, Joseph M, Denis M O. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186(1): 458-465.
- [29] Rahmani-Sani A, Shan R R, Yan L G, et al. Response to "letter to editor: minor correction to the thermodynamic calculation using the distribution constant by Shan et al. and Rahmani-Sani et al." [J]. *J Hazard Mater*, 2016, 325: 367-368.
- [30] Unuabonah E I, Adebowale K O, Olu-Owolabi B I. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead(II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 144(1-2): 386-395.
- [31] Khan J S, Imamoto Y, Kataoka M, et al. Time-resolved thermodynamics: heat capacity change of transient species during photoreaction of PYP[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(3): 1002-1008.
- [32] Murphy K P, Privalov P L, Gill S J. Common features of protein unfolding and dissolution of hydrophobic compounds[J]. *Science*, 1990, 247(4942): 559-561.
- [33] Paul B K, Ghosh N, Mondal R, et al. Contrasting effects of salt and temperature on niosome-bound nor-harmane: direct evidence for positive heat capacity change in the niosome: β -cyclodextrin interaction[J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(17): 4091-4101.
- [34] Paul B K, Ghosh N, Mukherjee S. Interaction of bile salts with β -cyclodextrins reveals nonclassical hydrophobic effect and enthalpy-entropy compensation[J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(16): 3963-3968.