

环糊精材料在放射性离子吸附分离中的应用研究进展

王文涛,袁中伟,呼逸夫,张 焱,晏太红

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413)

摘要:随着核能利用规模的快速扩大,核工业产生的放射性废液的妥善处理已成为制约核能进一步发展的主要议题之一。环糊精是一类由吡喃葡萄糖单元构成的环状寡糖,其具有“外部亲水、内部疏水”的独特分子结构,在放射性离子吸附分离领域具有良好的应用前景。但因环糊精分子含有大量羟基,易溶于水,一般先将其“固化”形成难溶固体后再用作吸附材料。按“固化”方式不同,可分为负载环糊精型吸附材料、环糊精聚合物吸附材料和环糊精包合物吸附材料。分类综述了 3 种环糊精吸附材料的合成及在放射性离子吸附分离方面的应用研究进展,讨论了环糊精材料对放射性元素的吸附机制,并对未来发展方向进行了展望。

关键词:环糊精;吸附材料;放射性离子;固化;负载;环糊精聚合物;包合物;分离

中图分类号:O647.3;X78 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)04-0357-13

DOI:10.13355/j.cnki.sfj.2024.04.002

能源利用方式是人类科技进步和社会发展的重要标志之一。工业革命以来,煤炭、石油等“高碳”化石能源的使用极大地推动了社会的发展,但这些能源的消耗也带来了环境污染、气候恶化等问题。因此,发展“低碳”新能源是未来能源消费的必然选择。在众多新能源中,核能因具有极低的碳排放量而逐渐受到青睐。据国际原子能机构(IAEA)统计数据,截至 2020 年 12 月,全球在运行核电机组 442 台、在建机组 55 台,发电量已占全世界总发电量的 15%。但在核能利用过程中不可避免地会产生放射性废物^[1-3],因此,从放射性废液中分离出放射性核素并妥善处置是核能进一步发展的关键之一^[4-5]。目前,放射性核素分离主要有化学沉淀^[6-7]、溶剂萃取^[8-10]、固相吸附^[11-13]、膜分离^[14]、电化学分离^[15]等方法。其中固相吸附法因具有设备和操作简单、投资小、运行成本低、处理效果好等优点而受到广泛关注。早期的固相吸附研究主要探索了天然矿物、活性炭、硅胶、沸石/分子筛等无机材料,以及离子交换树脂、

合成/天然高分子材料对放射性核素的吸附行为,并取得了一些重要进展^[16-17]。近年来,碳纳米材料(碳纳米管、石墨烯和碳量子点等)^[18]、纳米零价铁^[19]、金属硫化物^[20]、层状金属氢氧化物(LDH)^[21]、金属有机框架(MOFs)^[22]、共价有机框架(COFs)^[23]、MXene^[24]等材料也被广泛用于放射性核素吸附研究中。但这些材料目前仍存在一些尚难以进行实际应用的问题,如矿物、分子筛等传统无机材料辐照稳定性虽较好,但存在吸附容量低、速率慢、选择性差等缺陷;以石墨烯、MOFs/COFs 等为代表的新型纳米材料虽然吸附效果较好,但其合成难度较大、成本高昂、化学和辐照稳定性较差。因此,开发性能优异、成本低、稳定性好的放射性核素吸附材料仍面临挑战。

近年来,环糊精(Cyclodextrins,简称 CD)作为一种廉价易得的超分子化学“主体”化合物受到了广泛关注。它是由 D-(+)-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键连接而成的聚合度在 6~12 之间的环状寡聚糖,其中最常见聚合度为 6、7 和 8,分

收稿日期:2024-04-17

基金项目:中国原子能科学研究院院长基金资助项目(YZ202212001003);国家自然科学基金资助项目(U2067212);中核集团领创项目(LC202309000703)。

第一作者简介:王文涛(1983—),男,博士,副研究员,主要研究方向为核燃料循环与材料。

通信作者简介:晏太红(1979—),男,博士,研究员,博士生导师,主要研究方向为核燃料循环与材料。E-mail:yanthen@163.com。

别被称为 α -、 β -和 γ -环糊精^[25]。由于葡萄糖单元之间的糖苷键不能自由旋转,使环糊精分子内部呈开口大小不一的截顶锥形空腔结构,其大端口由葡萄糖环中 C₂ 和 C₃ 的仲羟基围成,小端口由 C₆ 的伯羟基组成,大量羟基的存在使端口具有强亲水性;而空腔则由糖环围成,其碳氢键和醚环结构使空腔具有强疏水性。环糊精“内腔疏水,外壁亲水”的特殊结构和性质使其在吸附和环境污染处理等领域得到广泛应用:一方面环糊精的疏水空腔可以和一系列疏水有机物(客体)形成稳定的包合物,因而可广泛用于水体中染料、多环芳烃及抗生素等污染物的去除^[26-28];另一方面,环糊精外壁丰富的羟基可与众多金属离子相互作用,因此可用于金属离子的吸附和分离^[29-30]。

但环糊精因本身水溶性较强,不能直接作为吸附材料,通常须“固化”后再使用。“固化”方法主要有 3 种:1) 固载化,即通过共价或非共价方式将环糊精固载,其中以共价负载方式最为常用,主要是利用环糊精分子上的羟基与无机载体(如二

氧化硅、碳纳米管、石墨烯、富勒烯、量子点等)或聚合物(聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、壳聚糖、纤维素等)发生共价作用将其负载^[31-34]; 2) 自身交联,利用双/多反应位点的有机交联剂(环氧氯丙烷、戊二醛、枸橼酸及异氰酸酯等)和环糊精反应形成不溶性固体^[35-36]; 3) 形成包合物,即利用环糊精和功能客体间的包和作用形成不溶于水的超分子包合物^[37-38]。

研究人员采用上述固化方式制备了一系列基于环糊精的吸附材料并在水中有机污染物、重金属、放射性核素去除方面取得了一些成果。本文综述了近年来环糊精吸附材料在放射性核素吸附方面的研究进展,按照“固化”方式的不同分类讨论了基于环糊精吸附材料的制备方法,以及不同材料对放射性核素的吸附机制,并对未来的发展进行了展望。

1 负载环糊精型吸附材料

图 1 为偕胺肟功能化的羧甲基- β -CD/石墨烯气凝胶(GDC)的合成及其对 U 的吸附机制^[39]。

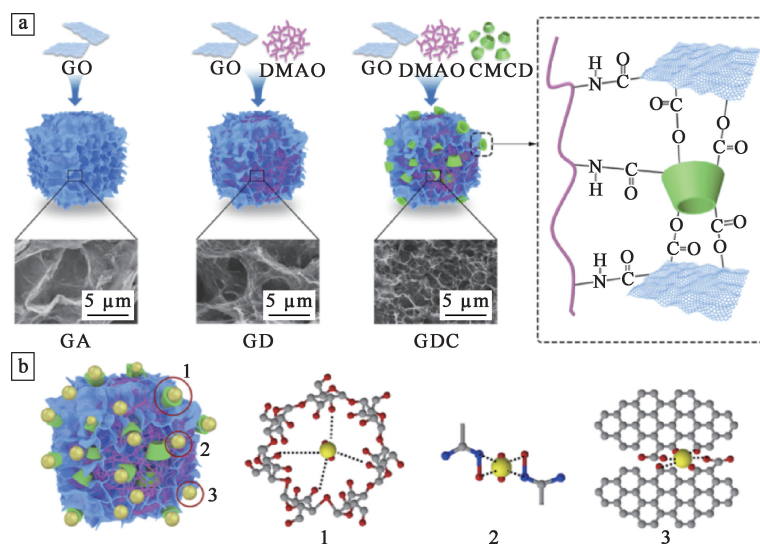


图 1 偕胺肟功能化的羧甲基- β -CD/石墨烯气凝胶(GDC)的合成(a)及其对 U 的吸附机制(b)^[39]

1.1 化学负载

环糊精端口羟基能与很多载体发生取代反应从而实现负载,这些载体根据性质不同又可分为无机载体和聚合物载体等。

1.1.1 无机载体

碳纳米材料(石墨烯、碳纳米管等)因具有比表面

积大、化学/辐照稳定性良好及表面反应活性强等优势常被用作环糊精的载体材料。如 Song W. C. 等^[40]利用原位聚合法将 CD 接枝到氧化石墨烯(GO)上制备 CD/GO 复合材料,并研究了腐殖酸(HA)共存下 CD/GO 对 U(VI)的吸附行为,发现 HA 在 pH 较低时可促进 CD/GO 对 U(VI)的吸附,

而在 pH 较高时会抑制 CD/GO 对 U(VI) 的吸附,HA 在 U(VI) 和 CD/GO 之间起到了“桥梁”作用。该研究结果可为 HA 共存的自然环境中 U(VI) 的富集提供技术参考。Li N. 等^[39]用一锅水热法合成了一种偕胺肟功能化的羧甲基- β -CD/石墨烯气凝胶(GDC)(图 1(a))。研究表明:GDC 对 U(VI) 的吸附可在 1 h 内达到平衡,其最大静态吸附容量高达 654.2 mg/g,且在一系列阴、阳离子和油状污染物共存条件下仍对 U(VI) 具有优异的选择性;GDC 具有良好的机械稳定性和循环使用性能(10 次吸附—脱附循环后无明显下降),在天然海水中经过 21 d 吸附后对 U(VI) 的吸附容量达 19.7 mg/g,在海水提铀领域表现出良好的应用前景; β -CD 环上的氧原子、偕胺肟官能团,以及石墨烯上氧原子都与 U(VI) 之间存在较强的相互作用(图 1(b)),它们对 U(VI) 的协同吸附作用是 GDC 对 U(VI) 具有良好吸附能力的关键。

Xie L. 等^[41]和王赛等^[42]利用羟丙基- β -环糊精(HP- β -CD)与羧基化多壁碳纳米管(COOH-MWNTs)为原料,经聚合反应制备了一种 β -环糊精-碳纳米管(β -CDMWNTs)复合材料,研究了 pH、时间、铀初始浓度和吸附剂投加量等因素对铀吸附的影响。结果表明: β -CD-MWNTs 对铀的吸附可在 60 min 左右达到平衡,在 pH=5 时其对铀的饱和吸附容量为 92.65 mg/g; β -CD-MWNTs 中—C=O、—C—O 和—OH 等基团对铀的吸附发挥着重要作用。Xue J. H. 等^[43]也利用 COOH-MWNTs 上的羧基与环糊精端口羟基反应制备了一种环糊精修饰的碳纳米管材料(MWCNTs-CDP),并研究了其对铀酰离子的吸附行为。结果表明:MWCNTs-CDP 在 pH=6.0 和 323.15 K 时吸附能力最强,饱和吸附容量可达 89.54 mg/g;MWCNTs-CDP 对铀酰离子的吸附通过表面配位作用实现。此外,李瑞东等^[44]在等离子体条件下用环糊精对碳纳米管进行功能化处理,制备了一种新的放射性核素吸附用的碳纳米管-环糊精复合材料,该材料可高选择性地吸附 Eu(III),去除率达 95% 以上,最大吸附容量可达 80 mg/g,且离子强度对 Eu(III) 的吸附无明显影响。

硅胶因其表面丰富的一Si—OH 结构也常被用于负载环糊精,如 Liu H. J. 等^[45]以硅胶和 β -环

糊精为原料,通过三步反应(如图 2 所示)制备了水杨酰胺功能化环糊精修饰硅胶的吸附材料 SAM-Si- β -CD。研究表明:在 pH=4.5、U(VI) 初始质量浓度为 25 mg/L 时,SAM-Si- β -CD 对 U(VI) 的平衡吸附容量为 6.45 mg/g;Na⁺、Fe³⁺、Cu²⁺、Mg²⁺、La³⁺、Mn²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺ 和 Hg²⁺ 等干扰离子在 U(VI) 初始质量浓度低于 20 mg/L 时对吸附 U(VI) 的干扰很小,且 SAM-Si- β -CD 循环 5 次后的吸附性能没有明显下降。纪学珍等^[46]利以氨基功能化硅胶为载体、环氧氯丙烷为偶联剂,将 β -环糊精接枝到硅胶表面制备了吸附材料 S-N-CD,在整合剂二苯甲酰甲烷共存下研究了其对 Th⁴⁺ 离子的吸附行为。结果表明:酸性(pH=2~3)条件下,S-N-CD 对钍的吸附可在 3 h 达平衡,其对钍的最大吸附容量为 7.8 mg/g;吸附机制是 Th⁴⁺ 离子先与两分子的二苯甲酰甲烷整合,然后整合物上的苯环通过疏水作用插入环糊精的空腔中从而实现吸附,但二苯甲酰甲烷与 Th⁴⁺ 之间的作用更强,因此,Fe³⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺ 等离子对 Th⁴⁺ 的吸附几乎没有干扰。这种利用主客体识别作用实现吸附的材料有望应用于更多金属配合物的选择性分离。与硅胶类似,TiO₂ 也是表面富含羟基的无机氧化物。Wang J. 等^[47]用水热法制备了吸附材料 β -CD/TiO₂。研究表明:pH=5.0 时, β -CD/TiO₂ 对 U(VI) 的最大吸附容量高达 129.8 mg/g; β -CD/TiO₂ 中 U(VI) 与 TiO₂ 分子中的 2 个 O 原子及 β -CD 分子中仲羟基的 O 原子通过强烈的共价作用(其键长分别为 2.154、2.392 和 2.337 Å)形成了 3 个 U—O 键;由 U(VI) 吸附在 β -CD/TiO₂ 界面上的优化结构及其电荷密度差(图 3)可知,这种载体与环糊精之间的协同相互作用被认为是 β -CD/TiO₂ 对 U(VI) 具有高吸附能力的关键。

层状材料也常被用作环糊精的载体制备吸附材料。如 Hao X. 等^[48]利用 g-C₃N₄ 为载体、 β -环糊精为功能单体、环氧氯丙烷为交联剂、铀酰离子为模板离子制备了一种新型 U 印记的环糊精/g-C₃N₄ 复合吸附材料(IIP-g-C₃N₄/ β -CD)(图 4(a))。研究表明:IIP-g-C₃N₄/ β -CD 对 U(VI) 表现出优异的选择性和吸附性,吸附过程为单层化学吸附,最大吸附容量高达 859.66 mg/g;此外,IIP-g-C₃N₄/ β -CD 的吸附性能在 5 个吸附—脱附

循环后并未明显下降,且在模拟海水中对 U(VI) 也表现出出色的富集能力;g-C₃N₄ 中的 N 原子、环糊精中的 O 原子与 U(VI) 之间的配位作用是吸附的主要驱动力,同时 IIP-g-C₃N₄/β-CD 与 U(VI) 间的静电力作用也是影响吸附的重要因素(图 4(b))。Kulyukhin 等^[49] 制备了层状双金属氢氧化物(LDHs-Mg-Al)负载环糊精的复合吸附材料 LDHs-Mg-Al-CD, 该材料在含¹³⁷Cs、⁹⁰Sr、⁹⁰Y、U(VI) 和染料的放射性料液中可高效去除⁹⁰Y(去除率 92% ± 7%) 和 U(VI)(去除率

32.9% ± 3.3%)。Liu H. J. 等^[50] 采用接枝共聚法将环糊精接枝到膨润土上,制备了一种新型吸附剂(β-CD/BNC), 并研究了其对 Cs⁺ 的吸附行为。结果表明:β-CD/BNC 对 Cs⁺ 的吸附在 30 min 内即可达到吸附平衡;在 pH = 7、温度 303 K 条件下,β-CD/BNC 对 Cs⁺ 的最大吸附容量为 48.83 mg/g, 比未负载 β-CD 的膨润土的最大吸附容量增大 50.8%;β-CD/BNC 对 Cs⁺ 的吸附主要为离子交换反应,其次是表面配位反应。

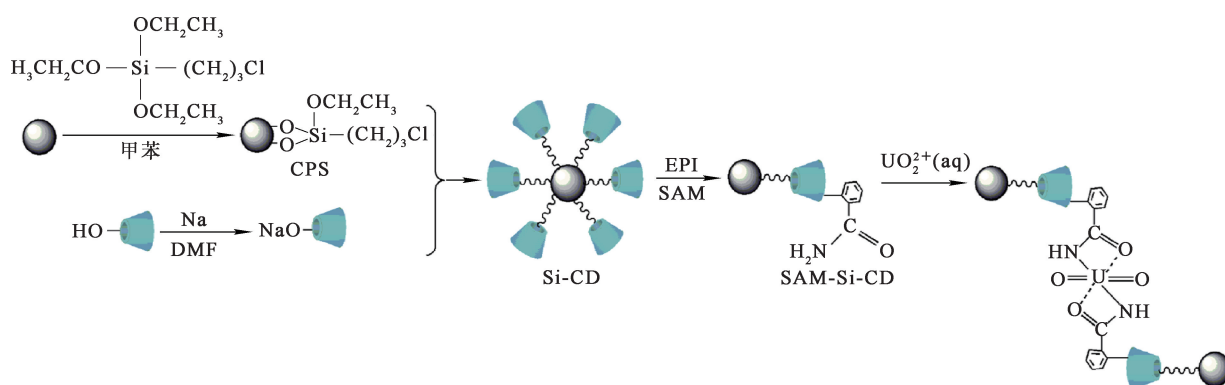


图 2 水杨酰胺功能化环糊精修饰硅胶的吸附材料 SAM-Si-β-CD 的合成路线^[45]

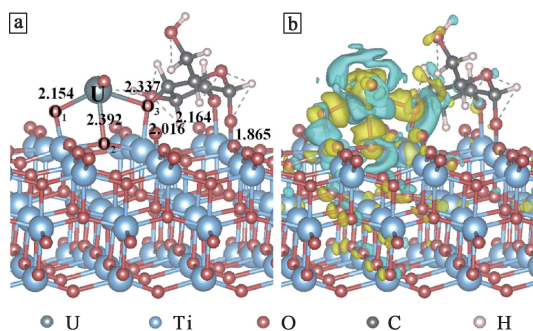


图 3 U(VI) 吸附在 β-CD/TiO₂ 界面上的优化结构(a)及其电荷密度差(b)^[47]

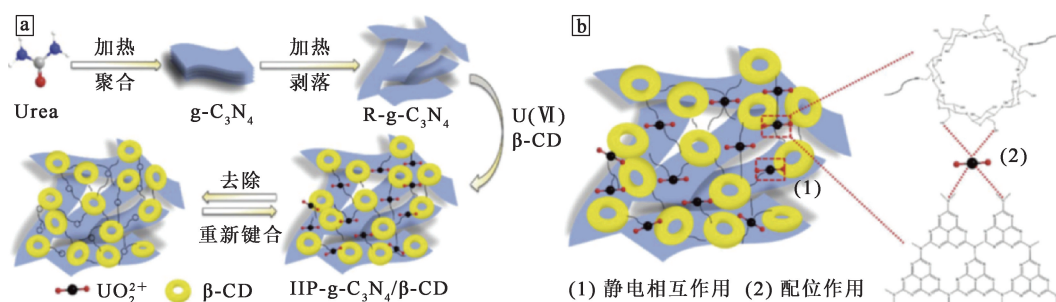


图 4 U 印记的环糊精/g-C₃N₄ 复合吸附材料(IIP-g-C₃N₄/β-CD)的合成(a)及其吸附机制(b)^[48]

此外,硅藻土、高岭石等天然黏土, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及磁性 Fe_2O_3 等纳米颗粒也可作为环糊精的载体制备放射性离子吸附材料。如 El-Sherbeeney 等^[51] 制备了一种新型硅藻土负载环糊精吸附材料 ($\beta\text{-CD}/\text{D}$), 并研究了其对 Cs^+ 和 Ba^{2+} 离子的吸附行为。结果表明: $\beta\text{-CD}/\text{D}$ 对这 2 种离子的最大吸附容量分别为 144.5 和 195.7 mg/g, 且 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等干扰离子对 Cs^+ 和 Ba^{2+} 的吸附影响很小, $\beta\text{-CD}/\text{D}$ 出色的选择性和优异的吸附容量使其有望应用于真实放射性废液的处理。Zong P. F. 等^[52] 制备了羧甲基- β -环糊精修饰的氧化铁纳米颗粒 CMCD-MNPs, 并探究了其对 U(VI) 的吸附行为。结果表明: CMCD-MNPs 主要通过界面配合和静电吸引作用来实现对 U(VI) 的吸附, 最大吸附容量可达 136.87 mg/g。Yang S. T. 等^[53] 将 $\beta\text{-CD}$ 接枝到天然埃洛石纳米管/氧化铁纳米颗粒上, 制备了一种磁性吸附材料 $\beta\text{-CD}@ \text{HNT}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 该材料在 $\text{pH}=5.5$ 、 $T=298 \text{ K}$ 时对 U(VI) 的最大吸附容量为 107.6 mg/g。Ding C. C. 等^[54] 利用等离子体诱导接枝技术成功地将 $\beta\text{-CD}$ 接枝到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 上, 制备了 $\beta\text{-CD}@ \text{Al}(\text{OH})_3$ 复合吸附材料, 研究发现在

$\text{pH}=6.0$ 时, 接枝 $\beta\text{-CD}$ 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 UO_2^{2+} 的最大吸附容量为 63.29 mg/g, 约为裸露 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 3 倍。

1.1.2 聚合物载体

相较无机载体, 聚合物作为环糊精的载体具有分子结构可控、反应位点可设计性强等优势, 但由于涉及复杂的有机反应和分离过程, 截至目前相关研究报道仍相对较少。受磷酸化季戊四醇衍生物可与众多二/三价离子高效配合的启发, Zhu X. 等^[55] 研究了通过聚(乙烯基苄基氯)(PVBC) 与 $\beta\text{-CD}$ 小端口上的 1 个伯羟基反应使 $\beta\text{-CD}$ 负载, 再利用 O,O-二乙基磷酰氯(DECPC) 和 4 个伯羟基反应制得负载型磷酸化环糊精材料 pCD (合成路线如图 5 所示)。结果表明: pCD (中 1 个 $\beta\text{-CD}$ 分子上接枝了 4 个磷酸酯配位基团, 且环糊精上其他羟基与磷酸酯基团间存在协同配位作用, 因此, pCD 在 0.01~1 mol/L HNO_3 溶液中对一系列二价 (Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 UO_2^{2+}) 和三价 (Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 La^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Lu^{3+}) 金属离子去除率很高; pCD 在 0.01 mol/L HNO_3 硝酸溶液中对 UO_2^{2+} 去除率达 99.9%, 酸度升至 1 mol/L 时, 去除率仍高达 94.7%。

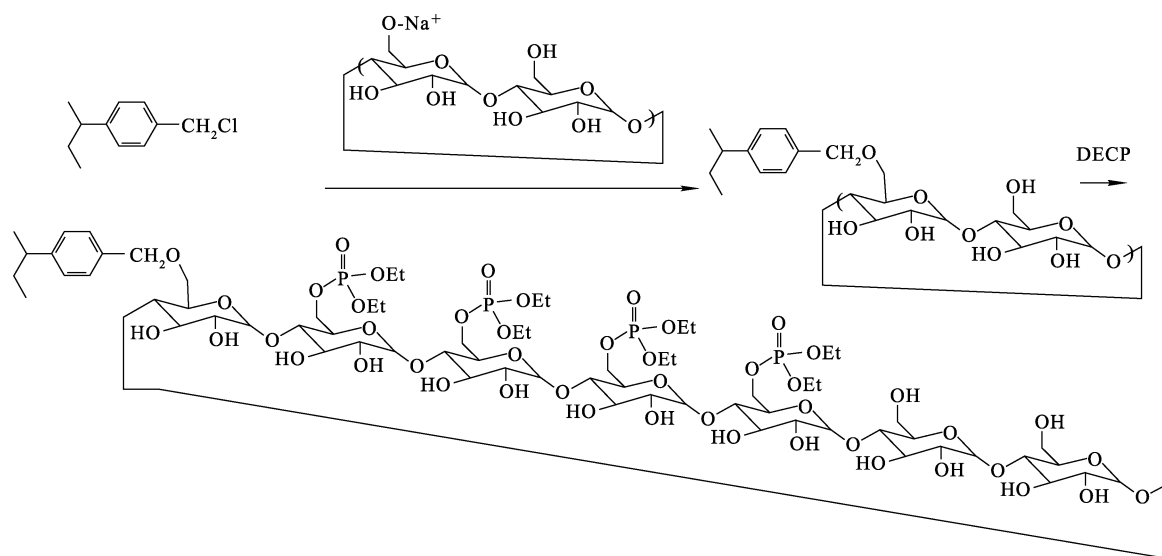


图 5 负载型磷酸化环糊精材料 pCD 的合成路线^[55]

为了简化 CD 负载操作难度, Li N. 等^[56] 利用多巴胺(DA)的自聚反应, 首先在聚丙烯腈(PAN)多孔膜上形成一层聚多巴胺(PDA)涂层, 再与丁二酰- β -环糊精($\text{S}\beta\text{CD}$)反应制备了环糊精修

饰的复合膜($\text{S}\beta\text{CDM}$), 制备过程如图 6 所示。静态吸附试验结果表明: $\text{S}\beta\text{CDM}$ 对 U(VI) 的吸附在 60 min 内达到平衡, 最大吸附容量达 378.8 mg/g; 将 $\text{S}\beta\text{CDM}$ 制成膜组件后, 在 100 kPa 操作压力下

吸附 20 min, 动态吸附容量可高达 500.0 mg/g, 且循环 10 次后的 U(VI) 去除率仍能达 90% 以上; S β CDM 上的配位作用和空间协同作用是其对 U(VI) 具有优异选择性和吸附容量的关键因素。此外, 刘兰等^[57] 也以聚丙烯腈(PAN)、 β -CD 和盐酸羟胺为原料, 利用原位脲胺改性并结合静电纺丝技术制备了脲胺脲化聚丙烯腈- β -CD 复合纳米纤维膜(AOPAN- β -CD), 优化条件下获得的 AOPAN- β -CD 纤维直径约为 230 nm, 对 U(VI) 的吸附容量可达 78.62 mg/g。

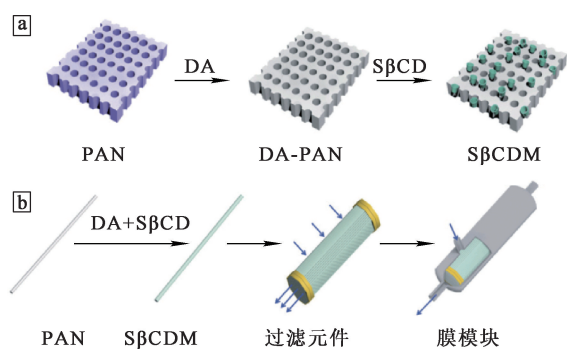


图 6 S β CDM(a)及其膜组件(b)的制备过程^[56]

直接用聚合物单体与环糊精衍生物共聚也是制备环糊精-聚合物复合材料的重要方法之一。毕蕾等^[58] 以顺丁烯二酸酐修饰的 β -环糊精、丙烯腈(AN)和顺丁烯二酸酐(MAH)为单体, 制备了三元共聚物水凝胶 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), 并研究了 2 种三元共聚物水凝胶对 U(VI) 和 Th(IV) 的吸附。结果表明, 2 种水凝胶对 U(VI) 的吸附均优于对 Th(IV) 的吸附, 而脲化后的 CD-AO-MAH 对 U(VI) 的吸附效果优于脲化前的 CD-AN-MAH。随后, 他们又用丙烯酸单体(AA)替代 MAH 单体制备了 3 种含 β -CD 的三元共聚物, 即线性、交联和嵌段 β -环糊精/丙烯腈/丙烯酸三元共聚物, 脲化后分别用 l-CD-AO-AA、c-CD-AO-AA 和 CD-AO-b-AA 表示; 此外, 还以 AA 为交联剂制备了聚环糊精材料(PCD), 并研究了 4 种环糊精材料对 U(VI) 的吸附, 结果表明, U(VI) 质量浓度为 22 mg/L 时, 完全吸附溶液中的 U(VI) 所需吸附剂质量浓度分别为 CD-AO-b-AA 0.52 g/L, l-CD-AO-AA 0.06 g/L, PCD 0.08 g/L, c-CD-

AO-AA 0.10 g/L^[59]。类似的, Duan G. J. 等^[60] 制备了一种水凝胶 β -CD(AN-co-AA) 并研究了其对 Th(IV) 的吸附, 发现在 pH=2.95 时 β -CD (AN-co-AA) 对 Th(IV) 的最大吸附容量高达 692 mg/g, 且 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Pb²⁺ 等共存离子对 Th(IV) 的吸附影响很小。Zhang Z. H. 等^[61] 利用原位聚合法制备了 β -环糊精/聚丙烯酸/沸石复合水凝胶(CAP), 该凝胶在 25 °C 下对 U(VI) 的最大吸附容量高达 833.33 mg/g。

1.2 物理负载

物理负载是利用环糊精及其衍生物与载体之间的非共价作用来实现环糊精的负载, 由于无需复杂的化学反应, 使得该法具有成本低、操作简单、易于大规模制备等优点。如牛杰等^[62] 利用水溶液中带负电的 7-[6-脱氧-6-(2-乙磺酸)]- β -环糊精(SCD)与带正电荷的层状氨基硅酸盐黏土材料(Aminoclay, AC)之间的静电吸引作用, 构筑了一种新型的杂化水凝胶(SCD-AC)(图 7), 发现其在有机相中能高效吸附 I₂ 分子, 在水相中稳定性也很高, 且能对 I₃⁻ 离子高效吸附。利用环糊精疏水空腔可很好地包含某些气体分子(如 I₂)的原理, Hirota 等^[63] 将 2-羟丙基- α -环糊精(α -HPCD)吸附到活性炭(AC)上制备了一种放射性碘(¹³¹I)吸附材料 α -HPCD-AC, α -HPCD 负载量越高、¹³¹I 去除效果越好。

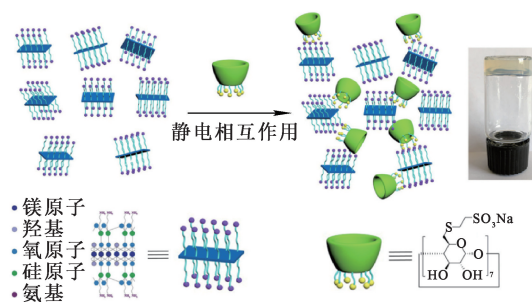


图 7 SCD-AC 水凝胶的构筑示意^[62]

2 环糊精聚合物吸附材料

环糊精聚合物(cyclodextrin polymer, CDP)是指利用有机小分子交联剂与环糊精反应形成高分子量的交联聚合物。与环糊精单体相比, 绝大多数 CDP 由于分子量大、分子链相互缠结等原因

而不溶于水,通过控制反应条件,环糊精分子中大部分羟基得以保留,且其空腔结构也得到了很好的保持^[64],因此,CDP 可作为吸附材料去除水中污染物。这方面最具代表性的成果是 2015 年美国康奈尔大学的 Alsbaiee 等^[27]利用四氟对苯二腈作新型交联剂制备了一种比表面积高达 250 m²/g 的三维介孔 β -环糊精交联聚合物材料,该材料对有机污染物的吸附速率常数最高可达商业化活性炭的 200 倍,且在温和条件下,用甲醇或乙醇洗涤再生使用多次后,吸附性能并未降低。成本优化后,该 CDP 制成的过滤器与商业化活性炭过滤器的价格相当,甚至更低,因而受到了广泛关注,并迅速成为了环境科学领域的研究热点之一^[65-67]。

CDP 因具有比表面积大、水溶液中浸润性能良好及易于化学修饰等特点,在金属离子和放射性核素吸附方面也具有良好的应用前景。如在 Alsbaiee 合成 CDP 的基础上,赖志文等^[68]将交联剂四氟对苯二腈上的一 CN 基进一步脲化制备了一种脲胺基改性的 β -环糊精聚合物吸附材料(CDP-AM),并研究了 CDP-AM 对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附效果。结果表明:CDP-AM 对 2 种离子的吸附是吸热和自发过程,符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型,在 30 °C 条件下,其对 Cu(II) 和 Pb(II) 的最大吸附容量分别为 273.97 和 281.69 mg/g;CDP-AM 与 Cu(II)、Pb(II) 之间的相互作用主要是静电和螯合作用。由于脲胺基官能团对 UO₂²⁺ 离子具有良好的选择性^[69],因此该材料也有望用于铀的吸附。

以四氟对苯二腈为交联剂制备的 CDP 可能会因为氟元素而带来二次污染和设备腐蚀等问题,这在一定程度上限制了其应用。烷基多酸是一种仅由 C、H、O 元素构成的环境友好型交联剂,刘慧君课题组分别通过利用丁烷四羧酸(BTCA)和枸橼酸(CA)中的羧基和 β -环糊精分子中

的羟基发生反应,制备了 BTCA- β -CD^[70](图 8)和 CA- β -CD^[71] 2 种环糊精聚合物,并研究了二者对 U(VI) 和 Eu(III) 的吸附行为。结果表明:BTCA- β -CD 对 U(VI) 和 Eu(III) 的吸附符合准二级动力学模型,优化条件下对 U(VI) 和 Eu(III) 的最大吸附容量分别为 175.6 和 165.4 mg/g;BTCA- β -CD 聚合物链上的羧基和羟基共同参与吸附;CA- β -CD 对 U(VI) 离子的吸附行为和机制与 BTCA- β -CD 类似,但其最大吸附容量略低(150 mg/g),这可能是 CA 比 BTCA 少 1 个羧基,聚合物中吸附位点也相应减少所致。为了进一步增加羧基含量,Dai Y. 等^[72]利用 1 种含 5 个羧基的多酸(二乙基三胺五乙酸,DTPA)作交联剂制备了一种环糊精聚合物 DTPA- β -CD,并研究了其在腐殖酸(HA)存在下对 U(VI) 的吸附行为。结果表明:DTPA- β -CD 在 pH 小于 3 时可同时吸附 U(VI) 和 HA,其吸附动力学符合准二级模型,吸附等温线符合 Sips 模型;pH=3 时其对 U(VI) 和 HA 最大吸附容量可分别高达 259.86 和 200.07 mg/g;随离子强度升高,DTPA- β -CD 对 U(VI) 的吸附能力降低,而对 HA 的吸附能力则升高;pH 升高时,DTPA- β -CD 对 HA 的吸附能力快速下降,而对 U(VI) 的吸附能力下降不明显,这说明 DTPA- β -CD 有望在 HA 共存条件下用于 U(VI) 污染的环境修复。除多酸外,环氧氯丙烷也是一种常用廉价的交联剂,如 Liu H. J. 等^[73]以环氧氯丙烷为交联剂先制备聚环糊精,再加入膨润土,以过硫酸铵-重硫酸钠为引发剂进行表面接枝反应制备了一种聚环糊精/膨润土复合材料(β -CD/BNC),并研究了其对 Cs⁺ 离子的吸附行为。结果表明: β -CD/BNC 对 Cs⁺ 的吸附符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型,最大吸附容量为(48.83±0.35)mg/g;Na⁺ 和 Mg²⁺ 对 β -CD/BNC 的干扰很小,有望用于废水中 Cs⁺ 的去除。

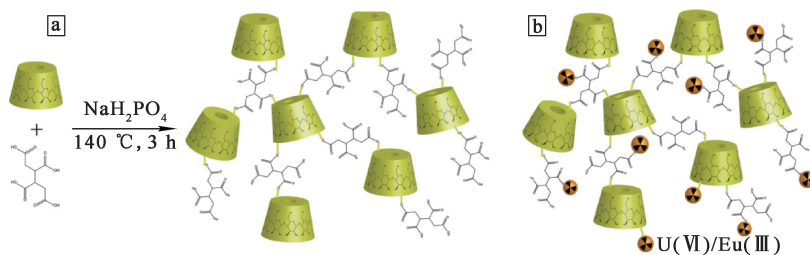


图 8 丁烷四羧酸交联环糊精聚合物的合成(a)及其对 U(VI)/Eu(III) 的吸附机制(b)^[70]

除化学交联制备的 CDP 外,环糊精金属有机骨架(CD-MOF)在某种程度上也可被视为一种环糊精聚合物。CD-MOF 是以环糊精为有机配体、钾离子为无机配位离子形成的金属有机骨架材料,具有比表面积大、尺寸可控、易于修饰、生物相容性好等优点。Chen J. C. 等^[74]以 KI 和 CD 为原料制备了 KI-CD-MOF。研究表明:该 MOF 晶格中的 I⁻ 离子可通过气-固反应形成 I₃⁻ 离子,即得到 I₂ 分子插入的 I₂@KI-CD-MOF,从而对 I₂ 分子表现出优异的吸附能力;在水溶液中,该材料中的 I₂ 分子稳定性增加 3.6 倍,抗菌活性也优于普通的活性碘, KI-CD-MOF 在碘(包括放射性碘)的捕获和稳定等领域具有广阔的应用前景。

3 环糊精包合物吸附材料

将环糊精负载或交联均是利用环糊精分子中的羟基进行反应实现,反应过程中会伴随共价键

断裂和生成,并会消耗大量试剂和能量,这在很大程度上增加了环糊精吸附材料的制备难度和生产成本。理论上,利用环糊精的包合作用“固定”具有特定吸附官能团的客体分子也可用来制备吸附材料,该方法无需化学反应,操作简单,客体分子来源广泛。2013 年, Ji X. Z. 等^[75]利用丙烯酰基环糊精(acryloyl-β-cyclodextrin)对 β-二酮类螯合剂(二苯甲酰甲烷, DBM)的包合作用制备了一种 Th 吸附材料,合成路线如图 9 所示。首先利用硅烷偶联剂制备氨基化硅胶,再与丙烯酰氯反应生成丙烯酰胺化的硅胶;然后在 DMF 中制备丙烯酰基环糊精和 DBM 的包合物;最后经自由基聚合将 DBM 包合物负载到丙烯酰胺化的硅胶上得到一种新型的分子印迹聚合物复合吸附材料;该材料在 pH=3.5 时对 Th(IV) 的吸附在 45 min 内达到平衡,其最大吸附容量可达 30.8 mg/g。

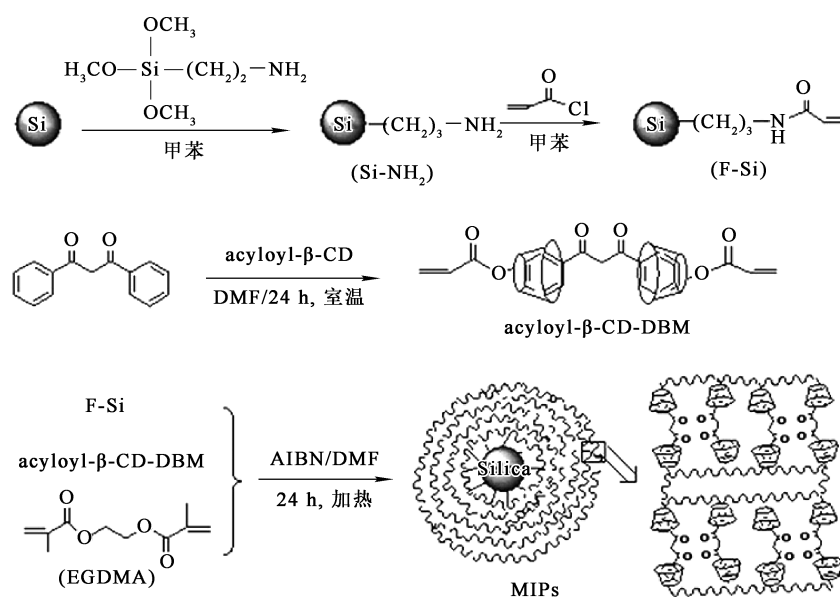


图 9 二苯甲酰甲烷环糊精包合物分子印迹聚合物的合成路线^[75]

上述方法利用了环糊精对功能客体分子的包合作用,但仍存在制备过程长、操作复杂等问题。随后,刘慧君课题组提出了一种简单的环糊精包合物吸附材料制备方法,利用磺酰化-β-环糊精(sulfated-β-CD)为主体化合物,将不同客体分子溶液分别滴加到 sulfated-β-CD 溶液中,通过简单的“溶液-搅拌法”制备了物质的量比为 2/1 的 sulfated-β-CD-二苯硫脲^[76]和 sulfated-β-CD-联苯

甲酰(BB β-CD)^[77-78]等包合物(图 10),并研究了这些包合物对 Th(IV) 和 U(VI) 的吸附。结果表明:sulfated-β-CD-二苯硫脲包合物对 Th(IV) 的最大吸附容量为 27.46 mg/g;而 sulfated-β-CD-联苯甲酰包合物对 Th(IV) 和 U(VI) 的最大吸附容量分别为 17.83 和 12.16 mg/g;吸附是通过客体分子中的碳基氧原子的螯合作用实现。此外,该课题组还以聚醚胺(PPG-NH₂)为客体分子,分别将其与

β -CD^[79-80] 和 sulfated- β -CD^[81-83] 制备了 2 种超分子准聚轮烷包合物。结果表明,sulfated- β -CD 准聚轮

烷包合物对 Th(IV)的吸附能力更好,这可能和磺酰基参与了吸附 Th(IV)有关。

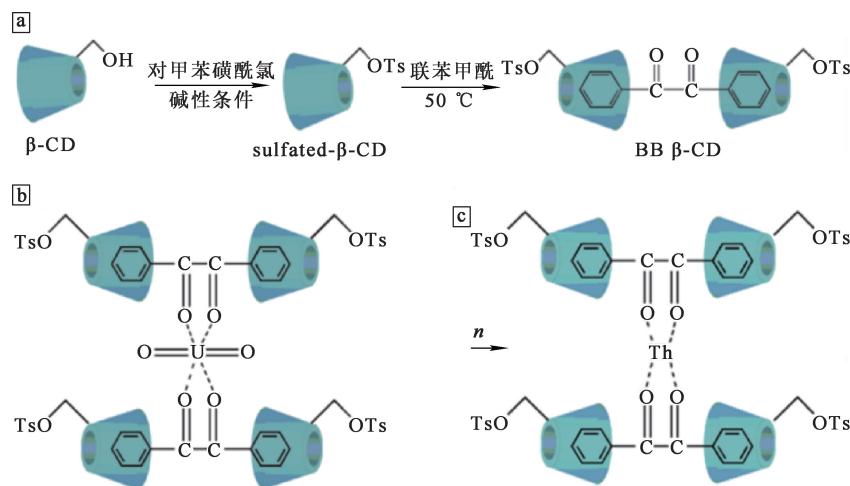


图 10 磺酰化- β -环糊精-联苯甲酰包合物的合成路线(a)^[78]及其对 Th(IV)和 U(VI)的吸附机制(b,c)^[77-78]

4 结语

放射性核素高效分离是支撑核能绿色可持续发展的关键技术之一。环糊精材料作为一种制备简单、化学修饰容易、成本低、处理效果好的新型吸附剂,在放射性核素分离方面拥有一定的应用潜力。但是,与其他吸附材料相比,环糊精吸附材料在放射性核素分离方面的研究尚不全面、不深入,主要体现在 2 个方面:1)目前研究对象仍集中在 U、Th 等少数放射性核素上,而关于其他锕系元素(Np、Pu、Am 等)和裂片元素(如 Sr、Cs、Zr、Ce、Pd、Eu 等)吸附行为研究鲜见报道;2)环糊精对放射性核素的吸附机制研究不深入,虽通过静态吸附试验获得一些热/动力学数据,但在吸附过程中环糊精、载体及客体分子都可提供有效的吸附位点,且环糊精在载体上的排布和构象、客体和环糊精之间的主客体化学也异常复杂且难以准确表征,这使得对金属离子和环糊精材料之间的作用位点和方式的认识还不够深入,难以有效指导新型环糊精吸附材料的设计和开发,仍须借助于 NMR、FTIR、XPS、XAFS 等多种先进表征手段,并结合 DFT、MD 等计算化学方法从分子-原子层面对放射性核素在环糊精材料上的吸附过程进行深入研究。

克服水溶性是环糊精类吸附材料制备的关键,利用环糊精端口处的羟基与载体反应或使用有机交联剂是目前实现环糊精“固化”的主要方

式;其次,特定条件下利用环糊精对功能客体间的包和作用也可以形成不溶于水的超分子包合物吸附材料。显然,利用非共价的包合作用制备环糊精吸附材料是一种更简单、绿色、易于宏量制备的方法,但目前相关研究还很少,仅有磺酰化- β -环糊精包合物相关的研究报道。近年来研究发现,环糊精形成包合物后其本身的极性、溶解性和结晶性/组装行为都会发生改变^[84-85],合适的条件下环糊精包合物可以自组装形成不溶于水的聚集体,因此,通过合理设计客体分子,可以通过包合作用制备更多的具有不同选择性的环糊精超分子吸附材料。

参考文献:

- [1] ADAMS R E, GUEY L T, GLUZMAN S F, et al. Psychological well-being and risk perceptions of mothers in Kyiv, Ukraine, 19 years after the Chornobyl disaster[J]. International Journal of Social Psychiatry, 2011, 57(6): 637-645.
- [2] AKIBA S. Epidemiological studies of Fukushima residents exposed to ionising radiation from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant prefecture: a preliminary review of current plans[J]. Journal of Radiological Protection, 2012, 32(1): 1-10.
- [3] STEINHAUSER G, BRANDL A, JOHNSON T E. Comparison of the chernobyl and fukushima nuclear accidents: a review of the environmental impacts[J]. Science of the Total Environment, 2014, 470/471: 800-817.
- [4] SLOVIC P, FLYNN J H, LAYMAN M. Perceived risk,

- trust, and the politics of nuclear waste[J]. *Science*, 1991, 254(5038):1603-1607.
- [5] SALVATORES M, PALMIOTTI G. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: achievements and challenges[J]. *Progress in Particle and Nuclear Physics*, 2011, 66(1):144-166.
- [6] HEUKELEKIAN H. A review of the literature of 1958 on sewage, waste treatment, and water pollution-industrial wastes[J]. *Sewage and Industrial Wastes*, 1959, 31(6). DOI:10.2307/25032777.
- [7] MARTINEZ R J, BEAZLEY M J, TAILLEFERT M, et al. Aerobic uranium(VI) bioprecipitation by metal-resistant bacteria isolated from radionuclide- and metal-contaminated subsurface soils[J]. *Environmental Microbiology*, 2007, 9(12):3122-3133.
- [8] MATHUR J N, MURALI M S, NASH K L. Actinide partitioning: a review[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2001, 19(3):357-390.
- [9] WANG J C, SONG C L. Hot test of trialkyl phosphine oxide (TRPO) for removing actinides from highly saline high-level liquid waste (HLLW) [J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2001, 19(2):231-242.
- [10] CHEN J, WANG J C. Overview of 30 years research on TRPO process for actinides partitioning from high level liquid waste[J]. *Progress in Chemistry*, 2011, 23(7):1366-1371.
- [11] NILCHI A, HADJMOHAMMADI M R, GARMARODI R S, et al. Studies on the adsorption behavior of trace amounts of $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{140}\text{La}^{3+}$, $^{60}\text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} and Zr^{4+} cations on synthesized inorganic ion exchangers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3):531-535.
- [12] MIMURA H, AKIBA K, IGARASHI H. Removal of heat-generating nuclides from high-level liquid wastes through mixed zeolite columns[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1993, 30(3):239-247.
- [13] LI J, WANG X, ZHAO G, et al. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(7):2322-2356.
- [14] ZHAO H, YANG J, LI Z, et al. Potential application of graphene oxide membranes in high-level liquid waste treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 266. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.121884.
- [15] ZOU Q, GU S, LIU R Q, et al. Extraction chromatography-electrodeposition (EC-ED) process to recover palladium from high-level liquid waste[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2017, 28(12):83-93.
- [16] FONDEUR F F, HOBBS D T, FINK S D, et al. Sorption modeling of trontium, plutonium, uranium, and neptunium adsorption on monosodium titanate[J]. *Separation Science and Technology*, 2005, 40(1/2/3):571-592.
- [17] ONISHI T, KOYAMA S, MIMURA H. Removal of zirconium from spent fuel solution by alginate gel polymer[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2015, 82:69-73.
- [18] LIANG Y, GU P C, YAO W, et al. Adsorption of radionuclide uranium onto carbon-based nanomaterials from aqueous systems [J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(9):1062-1071.
- [19] ZOU Y D, WANG X X, KHAN A, et al. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14):7290-7304.
- [20] FENG M L, SARMA D, QI X H, et al. Efficient removal and recovery of uranium by a layered organic-inorganic hybrid thiostannate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(38):12578-12585.
- [21] CHEN S Q, YANG X N, WANG Z, et al. Prussian blue analogs-based layered double hydroxides for highly efficient Cs plus removal from wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.124608.
- [22] FENG M B, ZHANG P, ZHOU H C, et al. Water-stable metal-organic frameworks for aqueous removal of heavy metals and radionuclides: a review [J]. *Chemosphere*, 2018, 209:783-800.
- [23] XIONG X H, YU Z W, GONG L L, et al. Ammoniating covalent organic framework (COF) for high-performance and selective extraction of toxic and radioactive uranium ions[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(16). DOI:10.1002/advs.201900547.
- [24] WANG L, SONG H, YUAN L Y, et al. Effective removal of anionic Re(VI) by surface-modified Ti_2CT_x MXene nanocomposites: implications for Tc(VII) sequestration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7):3739-3747.
- [25] SZEJTLI J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 1998, 98(5):1743-1754.
- [26] CRINI G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(1):38-70.
- [27] ALSBAIEE A, SMITH B J, XIAO L L, et al. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous beta-cyclodextrin polymer [J]. *Nature*, 2016, 529(7585):190-194.
- [28] ZHOU Y B, LU J, ZHOU Y, et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252:352-365.
- [29] BADRUDDOZA A M, SHAWON Z B, DANIEL T W J, et al. Fe_3O_4 /cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater

- [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 322-332.
- [30] BADRUDDOZA A Z M, TAY A S H, TAN P Y, et al. Carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: synthesis and adsorption studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2/3): 1177-1186.
- [31] 沈海民, 纪红兵, 武宏科, 等. β -环糊精的固载及其最新研究进展[J]. 有机化学, 2014, 34(8): 1549-1572.
- [32] LI Q X, YEE Y K, NEOH K G, et al. Cyclodextrin-functionalized graphene nanosheets, and their host-guest polymer nanohybrids[J]. Polymer, 2013, 54(9): 2264-2271.
- [33] OHASHI H, ABE T, TAMAKI T, et al. Influence of spacer length between actuator and sensor on their mutual communications in poly (N-Isopropylacrylamide-co- β -Cyclodextrin), an autonomous coordinative shrinking/swelling polymer [J]. Macromolecules, 2012, 45 (24): 9742-9750.
- [34] KAWANO S, LIE J, OHGI R, et al. Modulating polymeric amphiphiles using thermo- and pH-responsive copolymers with cyclodextrin pendant groups through molecular recognition of the lipophilic dye [J]. Macromolecules, 2021, 54(11): 5229-5240.
- [35] YAO X, HUANG P, NIE Z. Cyclodextrin-based polymer materials: from controlled synthesis to applications [J]. Progress in Polymer Science, 2019, 93: 1-35.
- [36] GIDWANI B, VYAS A. Synthesis, characterization and application of epichlorohydrin- β -cyclodextrin polymer [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 114: 130-137.
- [37] YANG S, YAN Y, HUANG J, et al. Giant capsids from lattice self-assembly of cyclodextrin complexes [J]. Nature Communication, 2017, 8 (1). DOI: 10. 1038/ncomms15856.
- [38] WU C X, XIE Q Q, XU W W, et al. Lattice self-assembly of cyclodextrin complexes and beyond [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2019, 39: 76-85.
- [39] LI N, YANG L, WANG D, et al. High-capacity amidoxime-functionalized β -cyclodextrin/graphene aerogel for selective uranium capture [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(13): 9181-9188.
- [40] SONG W C, SHAO D, LU S, et al. Simultaneous removal of uranium and humic acid by cyclodextrin modified graphene oxide nanosheets [J]. Science China Chemistry, 2014, 57(9): 1291-1299.
- [41] XIE L, WANG S. Removal of uranium by cyclodextrin modified carbon nanotubes [C]//Wuhan University of Science and Technology. Advances in Materials, Machinery, Electronics: I Proceedings of the International Conference on Advances in Materials, Machinery, Electronics (AMME 2017). New York: AIP Publishing LLC, 2017. DOI: 10. 1063/1. 4977268.
- [42] 王赛, 谢磊, 黄欣嘉. 环糊精改性碳纳米管对铀的吸附性能 [J]. 科学技术与工程, 2017, 17(26): 139-145.
- [43] XUE J H, ZHANG H, DING D X, et al. Linear β -cyclodextrin polymer functionalized multiwalled carbon nanotubes as nanoadsorbent for highly effective removal of U(VI) from aqueous solution based on inner-sphere surface complexation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(10): 4074-4083.
- [44] 李瑞东, 侯立安, 张志利, 等. 碳纳米管- β -环糊精复合材料对 Eu(III) 的吸附 [J]. 原子能科学技术, 2010, 44(9): 1043-1046.
- [45] LIU H J, JING P F, LIU X Y, et al. Synthesis of β -cyclodextrin functionalized silica gel and its application for adsorption of uranium(VI) [J]. Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, 2016, 310(1): 263-270.
- [46] 纪学珍, 刘慧君, 王丽丽, 等. β -环糊精键合硅胶材料对钐的吸附 [J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(1): 40-45.
- [47] WANG J, ZHANG R, LU Z, et al. Experimental and theoretical studies of spherical β -cyclodextrin modified titanium dioxide composites for uranium removal [J]. Ecological Engineering, 2020, 149. DOI: 10. 1016/j. ecoleng. 2020. 105835.
- [48] HAO X, CHEN R R, LIU Q, et al. A novel U(VI)-imprinted graphitic carbon nitride composite for the selective and efficient removal of U(VI) from simulated seawater [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(9): 2218-2226.
- [49] KULYUKHIN S A, KRASAVINA E P, RUMER I A, et al. Use of layered double oxides and hydroxides of Mg and Al for removing dyes from aqueous solutions containing ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y , and U(VI) [J]. Radiochemistry, 2019, 61(5): 585-591.
- [50] LIU H J, XIE S B, WANG T C, et al. Effect of coexisting cations on the adsorption of cesium onto poly(β -cyclodextrin)/bentonite composite [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 312(3): 557-565.
- [51] EL-SHERBEENY A M, IBRAHIM S M, ALHAMMADI A A, et al. Effective retention of radioactive Cs^+ and Ba^{2+} ions using β -cyclodextrin functionalized diatomite (β -CD/D) as environmental adsorbent; characterization, application, and safety [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 26. DOI: 10. 1016/j. surf. 2021. 101434.
- [52] ZONG P F, XU X J, SHAO M, et al. Efficient elimination of uranium by carboxymethyl β -cyclodextrin nanoparticles decorated iron oxides: water chemistry influences and mechanism researches [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(1): 1370-1384.
- [53] YANG S T, ZONG P F, HUA J, et al. Fabrication of β -cyclodextrin conjugated magnetic HNT/iron oxide composite for high-efficient decontamination of U(VI) [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 214: 376-385.
- [54] DING C C, CHENG W C, JIN Z X, et al. Plasma synthesis of β -cyclodextrin/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ composites as adsorbents for

- removal of UO_2^{2+} from aqueous solutions[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 207: 224-230.
- [55] ZHU X, ALEXANDRATOS S D. Effect of hydrogen-bonding in the development of high-affinity metal ion complexants: polymer-bound phosphorylated cyclodextrin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121: 1137-1142.
- [56] LI N, YANG L, JI X, et al. Bioinspired succinyl- β -cyclodextrin membranes for enhanced uranium extraction and reclamation [J]. *Environmental Science-Nano*, 2020, 7 (10): 3124-3135.
- [57] 刘兰, 林晓艳, 梁力丽, 等. 偕胺胍化聚丙烯腈- β -环糊精纳米纤维膜的制备及其吸附性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(2): 726-735.
- [58] 毕蕾, 杨柳, 雷志伟, 等. 功能化的 β -环糊精水凝胶对 U(VI) 、 Th(IV) 的吸附[J]. *核化学与放射化学*, 2019, 41 (4): 349-360.
- [59] BI L, MA J J, NIU Z W, et al. Synthesis of β -cyclodextrin derivatives and their selective separation behaviors for U(VI) in solution[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 326(1): 719-736.
- [60] DUAN G J, ZHONG Q Q, BI L, et al. The poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)-graft- β -cyclodextrin hydrogel for thorium(IV) Adsorption [J]. *Polymers*, 2017, 9(6). DOI: 10.3390/polym9060201.
- [61] ZHANG Z H, ZHANG W, XU X P, et al. Preparation and characterization of β -cyclodextrin/poly(acrylic acid)/permutite hydrogel composite for U(VI) adsorption[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2020, 39(10): 1795-1806.
- [62] 牛杰, 陈湧, 刘育. 环糊精/氨基粘土超分子水凝胶的构筑及其 I_3^-/I_2 吸附性能[J]. *有机化学*, 2019, 39(1): 151-156.
- [63] HIROTA M, HIGAKI S, ITO S, et al. Effects of 2-hydroxypropyl α -cyclodextrin on the radioactive iodine sorption on activated carbon[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, 328(2): 659-667.
- [64] ZHOU Y M, JIN Q A, ZHU T W, et al. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by cellulose modified with β -CD and quaternary ammonium groups [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187 (1/2/3): 303-310.
- [65] IRAVANI S, VARMA R S. Nanosponges for water treatment: progress and challenges[J]. *Applied Sciences-Basel*, 2022, 12(9). DOI: 10.3390/AP12094182.
- [66] CRINI G, COSENTINO C, BRADU C, et al. Innovative technologies to remove alkylphenols from wastewater: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20 (4): 2597-2628.
- [67] ZHAO B F, JIANG L Y, JIA Q. Advances in cyclodextrin polymers adsorbents for separation and enrichment: classification, mechanism and applications[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(1): 11-21.
- [68] 赖志文, 徐梦雅, 胡志鹏, 等. 新型偕胺胍改性 β -环糊精聚合物对 Pb(II) 、 Cu(II) 的吸附[J]. *功能材料*, 2021, 52 (6): 6180-6189.
- [69] ABNEY C W, MAYES R T, SAITO T, et al. Materials for the recovery of uranium from seawater [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(23): 13935-14013.
- [70] TANG T, LIU H J, LIU J, et al. Facile synthesis of an environment-friendly cyclodextrin-based polycarboxylic acid polymer for efficient removal of U(VI) and Eu(III) [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, 329(3): 1247-1260.
- [71] LI W, LIU H J, LI L X, et al. Green synthesis of citric acid-crosslinked β -cyclodextrin for highly efficient removal of uranium(VI) from aqueous solution [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 322 (3): 2033-2042.
- [72] DAI Y, LYU R W, HUANG D J, et al. Sorption of uranium on a bifunctional polymer of diethylenetriaminepentaacetic acid cross-linked β -cyclodextrin in the presence of humic acid: kinetics, isotherms, and thermodynamics [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2018, 229: 124.
- [73] LIU H J, XIE S B, WANG T C, et al. Effect of coexisting cations on the adsorption of cesium onto poly(β -cyclodextrin)/bentonite composite [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 312: 557-565.
- [74] CHEN J C, GUO T, REN X H, et al. Efficient capture and stabilization of iodine via gas-solid reaction using cyclodextrin metal-organic frameworks [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 291. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119507.
- [75] JI X Z, LIU H J, WANG L L, et al. Study on adsorption of Th(IV) using surface modified dibenzoylmethane molecular imprinted polymer [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 295(1): 265-270.
- [76] 张妮, 刘慧君, 孙允凯, 等. 磺酰化 β -环糊精包含 N, N' -二苯硫脲对铀的吸附研究 [J]. *原子能科学技术*, 2015, 49 (1): 19-25.
- [77] JING P F, LIU H J, ZHANG Q, et al. Study on adsorption of trace thorium (IV) using 6-*o*-monotosyldeoxy- β -cyclodextrin inclusion complex of dibenzoyl [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 308: 287-295.
- [78] 荆鹏飞, 刘慧君, 张勤, 等. 联苯甲酰桥联 β -环糊精吸附 U(VI) 的动力学和热力学 [J]. *物理化学学报*, 2016, 32 (8): 1933-1940.
- [79] LIU H J, QI C X, FENG Z Y, et al. Adsorption of trace thorium(IV) from aqueous solution by monomodified β -cyclodextrin polyrotaxane using response surface methodology (RSM) [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 314: 1607-1618.
- [80] 雷兰林, 刘慧君, 冯志远, 等. β -环糊精准聚轮烷对铀的吸附性能研究 [J]. *山东化工*, 2017, 46(7): 3-6.
- [81] 雷兰林. 基于 β -环糊精的准聚轮烷的合成及其对铀的吸附

- 性能研究[D]. 衡阳:南华大学,2017.
- [82] 冯志远. 基于响应面优化条件下改性 β -环糊精聚轮烷对钍(IV)的吸附研究[D]. 衡阳:南华大学,2017.
- [83] LIU H J, DENG S X, LEI L L, et al. Removal of trace thorium(IV) from aqueous solutions using a pseudo-polyrotaxane[J]. *Radiochimica Acta*, 2018, 106(5):373-381.
- [84] SIVAKUMAR K, PARINAMACHIVAYAM G. Review on beta-cyclodextrin inclusion complex based chemosensors for heavy metals [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2022, 102(7/8):603-618.
- [85] WANG H, ZHENG X Y. Theoretical study of macrocyclic host molecules: from supramolecular recognition to self-assembly[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(32):19011-19028.

Research Advances of Application of Cyclodextrin Based Materials in Adsorption and Separation of Radioactive Ions

WANG Wentao, YUAN Zhongwei, HU Yifu, ZHANG Ye, YAN Taihong

(*Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*)

Abstract: With the rapid expansion of the scale of nuclear energy, the proper treatment of radioactive waste generated by the nuclear industry has become one of the most important issues for the further development of nuclear energy. Cyclodextrin, as a kind of cyclic oligosaccharide composed of several glucopyranose units, has a good prospect of application in the field of radioactive ions adsorption and separation, because of its special molecular structure of internal hydrophobicity and external hydrophilicity. However, due to the presence of a large number of hydroxyl groups in the cyclodextrin molecules, they are easily soluble in water. Generally, the solidification of cyclodextrins to insoluble solids is always needed before being used as adsorption materials. Depending on the different methods of "solidification", cyclodextrin based adsorbent materials can be divided into three types: loaded cyclodextrin materials, cyclodextrin polymer materials, and cyclodextrin inclusion complex materials. The synthesis and application research advances of the three types of cyclodextrin adsorbent materials in radioactive ion adsorption and separation are summarized, the related adsorption mechanisms are discussed. Besides, the perspectives of the cyclodextrin based adsorbents in the field of radioactive ion adsorption are presented.

Key words: cyclodextrin; adsorbent; radioactive ions; solidification; loading; cyclodextrin polymer; inclusion complex; separation