

- [15] 颜敏, 刘园园, 贺瑞玲, 等. ICP-MS法测定药用玻璃容器中13种金属元素的浸出量[J]. 药物分析杂志, 2016, 36(1): 133-137.
- [16] 常欣, 崔慧芳, 李莉. 微波消解-ICP-MS法同时测定川贝母中27种矿质元素[J]. 中成药, 2021, 43(12): 3539-3542.
- [17] 刘庄蔚, 王娟. 微波消解-ICP-MS法测定血栓通注射液中20种元素[J]. 中成药, 2016, 38(10): 2188-2191.
- [18] 黄海, 张耀文, 宋佳璇, 等. 氨甲苯酸注射液中20种元素杂质的含量测定及相容性考察[J]. 中国药房, 2021, 32(11): 1330-1336.
- [19] European Commission. Document No. SANCO/12495/2011. Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed[R]. http://ec.europa.eu/food/plant/plant_protection_products/guidance_documents/docs/qualcontrol_en.Pdf.

离子交换纤维对钩藤碱的吸附特性研究

郭占京, 秦睿也, 黄宏妙*, 聂钰湘, 宋亚星, 閻雪晴
(广西中医药大学药学院, 广西南宁 530001)

摘要: **目的** 研究钩藤碱在离子交换纤维上的吸附特性。**方法** 采用扫描电镜和傅里叶变换红外光谱表征钩藤碱在强酸性阳离子交换纤维上的吸附特性, 采用静态吸附实验考察吸附时间、吸附液 pH 值、吸附温度等因素对吸附效果的影响, 并对其吸附过程进行等温吸附曲线拟合, 研究其吸附热力学性质。**结果** 强酸性阳离子交换纤维能成功吸附钩藤碱, 其吸附行为更符合 Freundlich 模型, 热力学参数中 $3.75 \text{ kJ/mol} < \Delta H < 5.54 \text{ kJ/mol}$, $-5.52 \text{ kJ/mol} < \Delta G < -4.63 \text{ kJ/mol}$, $28.71 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} < \Delta S < 35.94 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, 表明该吸附过程为吸热、自发、熵增的物理吸附过程。**结论** 强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱具有良好的吸附性能。

关键词: 钩藤碱; 离子交换纤维; 吸附; 热力学

中图分类号: R282

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2023)07-2338-05

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2023.07.039

钩藤碱是钩藤 *Uncaria rhynchophylla* (Miq.) Miq. ex Havil. 中含量最高、药理活性最强的生物碱, 具有降压、改善中枢神经系统问题、抗癌等药理作用^[1-3]。目前, 钩藤碱经传统的有机溶剂提取后, 仍和大量其他水溶性、脂溶性成分存在于钩藤提取液中, 需要采用有机溶剂萃取法^[4]或树脂法^[5-6]进一步分离纯化, 前者存在毒性大、对环境污染严重的弊端; 后者虽能提高钩藤碱的分离效率, 但易堵塞、机械强度低的缺点使其不利于工业应用^[7]。因此, 寻求一种高效、环保、省时的分离方法将钩藤碱从钩藤中分离出来是急需解决的难题。

离子交换纤维是一种纤维状的新型分离材料, 具有机械强度高、稳定性好、选择性强、吸附快等优势^[8-10], 对生物碱具有良好的吸附效果^[11-13], 但目前还未见离子交换纤维吸附钩藤碱的相关报道。本实验对钩藤碱在强酸性阳

离子交换纤维上的吸附特性和热力学性质进行研究, 以期为其分离纯化提供实验依据。

1 材料

1.1 仪器 S-3400型扫描电子显微镜(日本日立公司); Waters 2695 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); iS50FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); SQP 电子天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]; UPK-II-60 L 超纯水仪(四川优普超纯科技有限公司); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司)。

1.2 试剂与药物 ZB-1 型强酸性阳离子交换纤维(桂林正翰科技开发有限责任公司)。钩藤碱对照品(成都德思特生物技术有限公司, 纯度 $\geq 98\%$)。甲醇、乙腈为色谱纯[阿拉丁试剂(上海)有限公司]; 磷酸二氢钾为分析纯

收稿日期: 2023-02-23

基金项目: 广西自然科学基金面上项目(2019GXNSFAA185053); 广西研究生联合培养基地项目(桂学位[2021]6号); 广西中医药大学科研课题面上项目(2019MS004); 广西中医药大学一流学科建设开放课题(2019XK130); 广西中医药大学博士科研启动基金项目(2022BS009); 广西中医药大学研究生教育创新计划项目(YCSY2023009)

作者简介: 郭占京(1979—), 男, 博士, 副教授, 从事中药药效物质基础、新型分离技术开发研究。Tel: 13878821741, E-mail: youjihuahewu@126.com

* **通信作者:** 黄宏妙(1980—), 女, 博士, 教授, 从事中药药效物质基础、中药制剂研究。Tel: (0771) 4953513, E-mail: hlmgoodluck@163.com

(国药集团化学试剂有限公司)。

2 方法

2.1 离子交换纤维预处理 采用 ZB-1 强酸性阳离子型离子交换纤维, 直径 $(40 \pm 2) \mu\text{m}$, 理论交换容量 $Q \geq 4.0 \text{ mmol/g}$, 交换基团 $-\text{SO}_3\text{H}^+$ 离子, 参考文献 [14] 报道进行预处理。

2.2 离子交换纤维对钩藤碱的吸附表征 将 0.100 0 g 强酸性阳离子交换纤维加入 100 mL 500 mg/L 钩藤碱-甲醇溶液中, 调节 pH 至 7, 在 30 °C 下搅拌, 于不同吸附时间取出少量, 去离子水洗至中性后真空干燥, 进行扫描电镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析。

2.3 钩藤碱含量测定

2.3.1 对照品溶液制备 精密称取钩藤碱对照品 10.4 mg, 甲醇定容至 10 mL 棕色量瓶中, 即得 (该成分质量浓度为 1.04 mg/mL), 置于 4 °C 冰箱中避光保存。

2.3.2 供试品溶液制备 取吸附液适量, 离心后取上清液, 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 即得。

2.3.3 色谱条件 参考文献 [15] 报道, HypersilODS2 C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm); 流动相甲醇-乙腈-磷酸二氢钾缓冲液 (0~10 min, 5:69:26~0:65:35); 体积流量 0.8 mL/min; 柱温 25 °C; 检测波长 245 nm; 进样量 10 μL 。

2.3.4 线性关系考察 取“2.3.1”项下对照品溶液适量, 在“2.3.3”项色谱条件下进样测定。以对照品质量浓度为 (Y) 纵坐标, 峰面积为横坐标 (X) 进行回归, 得方程

为 $Y = 32\,226X - 28\,135$ ($r = 0.999\,5$), 在 10~200 mg/L 范围内线性关系良好。

2.4 静态吸附实验 在 100 mL 一定初始浓度的钩藤碱溶液中加入强酸性阳离子交换纤维, 在一定温度、pH 值下放到集热式磁力搅拌器上恒温搅拌一定时间, 离心, 取上清液, 代入“2.3.4”项下方程, 测定吸附后钩藤碱质量浓度, 计算离子交换纤维对钩藤碱的吸附量, 公式为 $q_t = \frac{c_0V_0 - c_tV_t - \sum m}{M}$, $q_e = \frac{V_e(c_0 - c_e)}{M}$ 。其中, M 为离子交换纤维的干质量; $\sum m$ 为因取样而被移取的钩藤碱质量; V_0 、 V_t 、 V_e 分别为初始溶液体积、t 时刻剩余溶液体积、平衡时溶液体积; c_0 、 c_t 、 c_e 分别为溶液初始浓度、t 时刻剩余溶液浓度、平衡浓度, q_t 、 q_e 分别为 t 时刻吸附量、平衡吸附量。

2.5 数据处理 采用 Excel 软件进行分析, Origin 2018 软件进行绘图。

3 结果

3.1 离子交换纤维吸附钩藤碱表征

3.1.1 SEM 分别取少量在钩藤碱溶液中吸附 0、1、5、20 min 后的强酸性阳离子交换纤维, 在 SEM 下扫描, 结果见图 1。由此可知, 空白纤维表面光滑, 无物质附着 (图 1A); 吸附 1 min 后纤维表面出现白色小颗粒物 (图 1B), 5 min 后颗粒物增多增大 (图 1C), 20 min 后纤维表面固体颗粒物更多, 并且出现了团聚 (图 1D)。由于吸附液中的溶质只有钩藤碱, 推测吸附在纤维上的颗粒物质为钩藤碱。

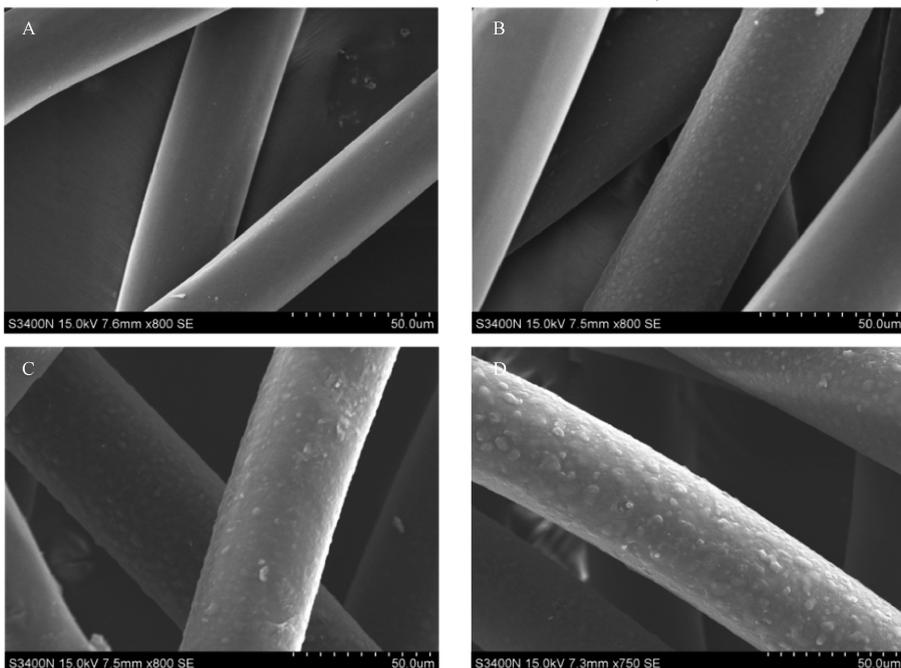
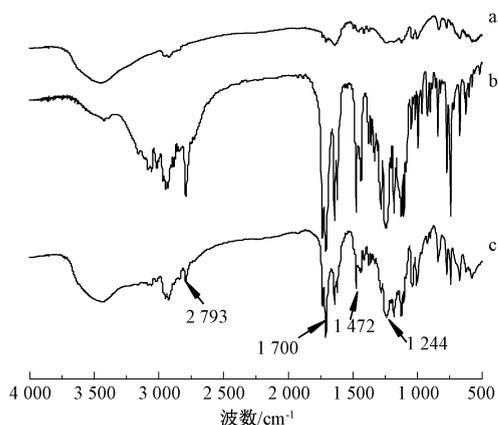


图 1 强酸性阳离子交换纤维吸附钩藤碱的 SEM 图

3.1.2 钩藤碱在强酸性阳离子交换纤维上吸附的 FTIR 分析 图 2 显示, 与空白纤维、钩藤碱比较, 在钩藤碱溶液中吸附了 20 min 后强酸性阳离子交换纤维红外光谱图在 1 244 cm^{-1} 处出现 C-O-C 强弯曲振动峰, 1 700 cm^{-1} 处出现

C=O 强伸缩振动峰, 1 472、2 793 cm^{-1} 处表现出甲基 C-H 键的强吸收峰, 均为钩藤碱的红外特征吸收峰, 进一步证实强酸性阳离子交换纤维成功吸附了钩藤碱。

3.2 吸附时间对吸附量的影响 按“2.4”项下方法, 在



注：a 为空白纤维，b 为钩藤碱，c 为吸附钩藤碱后的强酸性阳离子交换纤维。

图2 强酸性阳离子交换纤维吸附钩藤碱前后 FTIR 图

c_0 为 100 mg/L、 T 为 323 K 条件下进行吸附实验，测定不同吸附时间 t 下吸附量 q_t ，绘制两者关系曲线，结果见图 3。由此可知，在 1~10 min 内吸附速率较快，吸附量随着吸附时间延长几乎呈直线上升；10~20 min 内吸附速率逐渐减小，20 min 后趋于平缓，这可能是因为 在吸附初始阶段，溶液中钩藤碱浓度高，纤维上活性位点多，传质动力大，吸附速率升高；随着吸附量增大，纤维上剩余吸附位点减少，纤维吸附能力减弱，吸附速率降低^[16]；30 min 后，吸附量随着吸附时间延长几乎不变，达到吸附平衡状态，表明离子交换纤维对钩藤碱具有良好的吸附动力学特性。

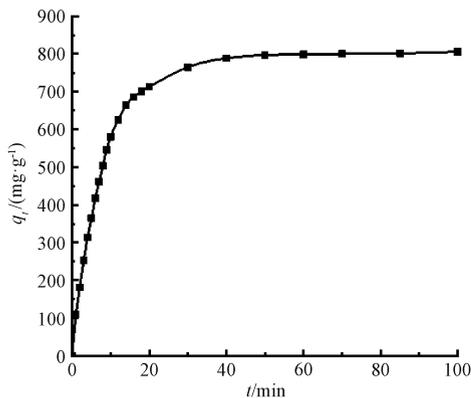


图3 钩藤碱在强酸性阳离子交换纤维上的吸附量随着时间的变化

3.3 吸附液 pH 值对吸附量的影响 按“2.4”项下方法，在 c_0 为 100 mg/L、 T 为 323 K 条件下，经 0.1 mol/L 盐酸、氢氧化钠调节吸附液 pH 值分别为 1、3、5、7、9、11、13，进行静态吸附实验，考察吸附液 pH 值对吸附量的影响，结果见图 4。由此可知，吸附量随着吸附液 pH 值增大先升后降，为 6 时达到最大值，这可能与在不同 pH 值环境下钩藤碱电离、强酸性阳离子交换纤维上官能团 ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) 离解有关。由于钩藤碱 pK_a 为 6.4，当吸附液 $\text{pH} < 6.4$ 时溶液中钩藤碱大多以阳离子形式存在，有利于与纤维上的 $-\text{SO}_3\text{H}^+$

交换；当溶液 pH 过低时，吸附液中过量 H^+ 会与钩藤碱的阳离子竞争纤维表面的活性位点，从而导致纤维对钩藤碱吸附能力减弱；当 $\text{pH} > 6.4$ 时，钩藤碱大部分以分子形式存在，并且随着 pH 增加会降低纤维上 $-\text{SO}_3\text{H}^+$ 质子化程度，从而减弱了离子交换纤维对钩藤碱的吸附能力。因此，后续吸附实验中钩藤碱溶液初始 pH 值确定为 6。

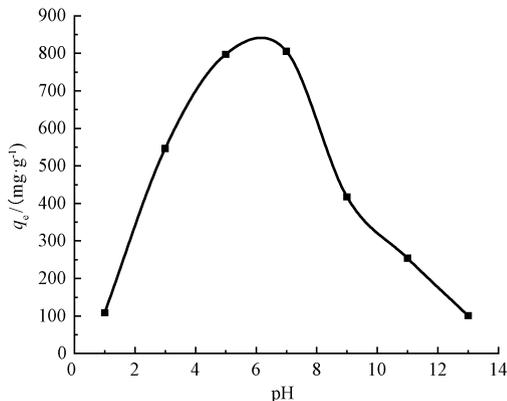


图4 钩藤碱在强酸性阳离子交换纤维上的吸附量随着 pH 值的变化

3.4 强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱的吸附等温线 制备初始质量浓度为 40、60、80、100、120 mg/L 的钩藤碱溶液，按“2.4”项下方法测定在不同温度 (283、293、303、313、323 K) 下的平衡吸附浓度 c_e ，计算平衡吸附量 q_e ，绘制强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱吸附等温线，结果见图 5。由此可知，随着温度升高，平衡吸附量逐渐增大，表明强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱的吸附是吸热过程，温度越高，越有利于吸附；相同温度下，平衡吸附量随着初始质量浓度升高而增大，表明初始浓度对纤维的吸附能力也有较大影响。

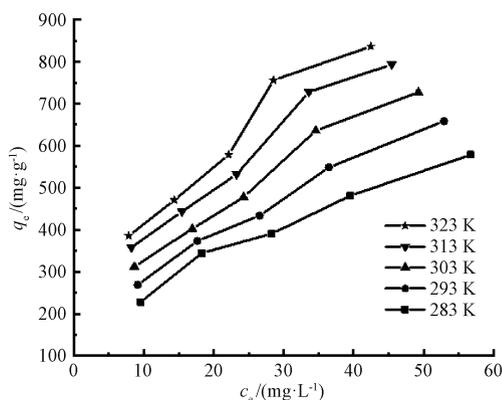


图5 等温吸附曲线

3.5 等温吸附模型拟合 为了进一步探讨强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱的吸附规律，分别采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程对等温吸附线 (图 5) 进行拟合，其吸附基本特征以分离因子 R_L 衡量^[17]，模型拟合结果见图 6，参数见表 1。Langmuir 方程为 $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L c_e} + \frac{1}{q_m}$ ，Freundlich 方程

为 $\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e$, $R_L = \frac{1}{1 + k_L c_0}$, 其中 k_L 为 Langmuir

方程吸附常数, q_m 为最大吸附量, k_F 为 Freundlich 方程吸附常数, n 为 Freundlich 方程的特征常数, R_L 为分离因子。

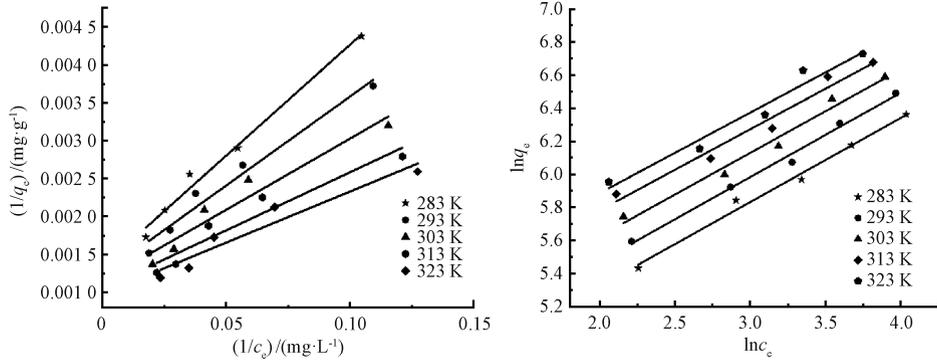


图6 强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱等温吸附拟合模型

表1 强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱吸附等温线拟合参数

吸附等温方程	参数	温度/K				
		283	293	303	313	323
Langmuir	R^2	0.987 7	0.971 8	0.938 4	0.924 8	0.925 2
	k_L	0.044 5	0.051 3	0.058 5	0.071 9	0.074 1
	q_m	769.230 8	833.333 3	909.090 9	909.090 9	1 000
	R_L	0.157 7~0.359 6	0.139 8~0.327 7	0.124 7~0.299 4	0.103 9~0.258 0	0.101 1~0.252 3
Freundlich	R^2	0.989 6	0.992 6	0.979 8	0.970 1	0.968 3
	k_F	74.113 7	85.849 9	101.210 2	121.705 0	136.115 0
	n	1.966 2	1.960 4	1.984 1	2.040 0	2.055 5

由此可知,在实验温度下 Langmuir、Freundlich 方程拟合系数 R^2 均大于 0.92,表明两者均适合描述钩藤碱在强酸性阳离子交换纤维上的吸附过程,其中前者最大吸附量 q_m 随着吸附温度升高而增大,表明钩藤碱在强酸性阳离子交换纤维上的吸附是吸热的,温度升高对吸附有利,同时在实验温度范围内 R_L 值均在 0~1 之间, n 均大于 1,表明纤维对钩藤碱有较好的吸附性能,均为有利吸附^[14],也为优惠吸附^[17-18];后者相关系数更高 ($R^2 > 0.97$),表明钩藤碱在 ZB-1 离子交换纤维上的吸附属于多分子层吸附^[19]。

3.6 吸附热力学参数 热力学参数包括吸附焓变 (ΔH)、自由能变 (ΔG)、熵变 (ΔS),公式分别为 $\ln c_e = \frac{\Delta H}{RT} +$

$C, \Delta G = -nRT, \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$, 其中 C 为 Claapeyron-Clausius 常数, R 为理想气体常数 [8.314 J/(mol·K)], T 为绝对温度, n 为 Freundlich 方程的特征常数。分别设定 q_e 为 40、60、80、100、120 mg/g,由 Freundlich 方程测得不同温度下 c_e ,通过 $\ln c_e$ 对 $1/T$ 进行线性拟合,相关系数分别为 0.977 1、0.949 4、0.988 5、0.941 6、0.967 3,即具有良好的线性关系,表明强酸性阳离子交换纤维吸附钩藤碱的焓变 (ΔH) 可采用 Clausius-Claapeyron 方程进行计算,结果见表 2。

由此可知, $\Delta H > 0$,表明钩藤碱在强酸性阳离子交换纤维上的吸附为吸热过程,温度升高对吸附有利,与“3.4”

表2 强酸性阳离子交换纤维吸附钩藤碱热力学参数

$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$					$\Delta S/[J \cdot (mol \cdot K)^{-1}]$				
		283 K	293 K	303 K	313 K	323 K	283 K	293 K	303 K	313 K	323 K
40	3.75						29.61	29.11	28.88	28.95	28.71
60	4.65						32.79	32.18	31.85	31.82	31.49
80	4.72	-4.63	-4.76	-4.99	-5.31	-5.52	33.04	32.42	32.09	32.05	31.71
100	5.51						35.81	35.10	34.68	34.56	34.14
120	5.54						35.94	35.22	34.79	34.67	34.25

项下结果一致; $\Delta G < 0$, 绝对值 $|\Delta G| < 20$ kJ/mol, 表明强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱的吸附属于自发的物理吸附过程^[20], 同时 $|\Delta G|$ 随着温度的升高而增大, 再次证明升高温度有利于吸附; $\Delta S > 0$, 表明强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱的吸附是熵增过程, 并且在同一温度下随着吸附量增加, 其数值逐渐变大。

3.7 强酸性阳离子交换纤维的重复使用性能 采用 60% 乙醇 (pH=2.0) 对吸附饱和的强酸性阳离子交换纤维进行解吸, 水洗至中性, 抽滤干燥, 再加入相同浓度的钩藤碱溶液搅拌吸附饱和, 重复吸附解吸 6 次, 纤维吸附量与重复次数之间的关系见图 7。由此可知, 循环 6 次后纤维对钩藤碱的吸附量仅下降 3.89%, 可能是由于在后续纤维收集过

程中存在少量损失所致,表明该离子交换纤维具有良好的重复使用性能。

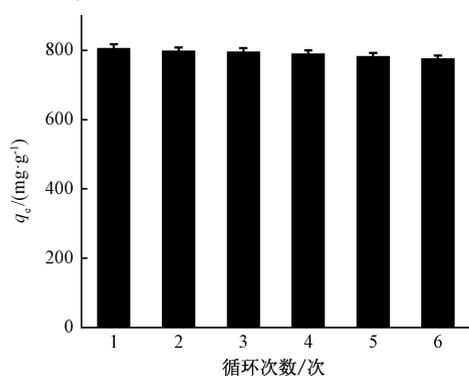


图7 纤维吸附量与循环次数之间的关系

4 讨论

本研究采用电子扫描电镜直观展示钩藤碱吸附在强酸性阳离子交换纤维表面的状态,采用傅里叶变化红外光谱证明了吸附在强酸性阳离子交换纤维表面的物质为钩藤碱,证实了强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱的成功吸附。

钩藤碱在强酸性阳离子交换纤维上吸附 30 min 几乎达到平衡,速度非常快,这主要由于离子交换纤维传质距离短,离子交换速度快,吸附能力强。同时,吸附液 pH 值会影响强酸性阳离子交换纤维表面电荷和钩藤碱的电离/解离的程度^[14],它是吸附过程中重要的控制因素,强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱的吸附最佳 pH 值为 6。

强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱吸附更符合 Freundlich 模型,为多分子层吸附。分离因子 R_L 是 Langmuir 等温吸附模型的基本特征指数, $0 < R_L < 1$ 时为有利吸附, $R_L > 1$ 时为不利吸附, $R_L = 0$ 时为不可逆吸附^[14,21],在本研究实验温度下,强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱的吸附为有利吸附。 n 为 Freundlich 方程的特征常数,代表吸附强度, $n > 1$ 时为优惠吸附, $n < 1$ 时为非优惠, $n = 1$ 时为不可逆吸附^[17],本实验中 $n > 1$,表明强酸性阳离子交换纤维对钩藤碱的吸附为优惠吸附。

在实验条件下,强酸性阳离子交换纤维吸附钩藤碱的热力学参数 $\Delta H > 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$,表明吸附过程为可自发进行的、吸热的、熵增过程。根据“溶剂置换”理论^[14,22],钩藤碱的吸附与纤维上水分子的解吸同时进行,而被解吸的水分子数目多于被吸附的钩藤碱分子数目,吸附体系的混乱度增加,导致 ΔS 的增加。

参考文献:

[1] 张建钢,陈纪军,耿长安.《中国药典》载的钩藤基原植物吡啶生物碱研究进展[J].中国中药杂志,2019,44(4):685-695.

[2] Ndagijimana A, Wang X M, Pan G X, et al. A review on indole alkaloids isolated from *Uncaria rhynchophylla* and their pharmacological studies[J]. *Fitoterapia*, 2013, 86: 35-47.

[3] 高晓宇,丁茹,王道平,等.钩藤化学成分及药理作用研究进展[J].天津医科大学学报,2017,23(4):380-382.

[4] 王瑞俭,孙广仁,孙宝民.钩藤碱提取工艺研究[J].吉林林学院学报,1998,14(2):49-51.

[5] 梁勇,温碧珍.钩藤中总生物碱的提取分离研究[J].中国热带医学,2006,6(1):135-136.

[6] 王信,代龙,孙志强,等.阳离子交换树脂分离纯化钩藤总生物碱的工艺研究[J].中草药,2011,42(10):1973-1976.

[7] 张明杰,张镭骞,原思国,等.离子交换纤维与强酸大孔树脂对有机胺的吸附性能对比研究[J].离子交换与吸附,2022,38(1):14-24.

[8] 王晓红,李万忠.离子交换纤维吸附银杏黄酮的动力学与热力学研究[J].中成药,2014,36(2):276-279.

[9] 代立波,冯韧,赵宏亮.新型离子交换纤维材料的应用研究进展[J].化工技术与开发,2020,49(10):23-25.

[10] 王承,罗梦颖,余俊哲,等.离子交换纤维的应用[J].应用化工,2022,51(2):574-577.

[11] 张阳,王立升,周永红,等.离子交换纤维吸附辣椒碱的动力学[J].化工进展,2011,30(6):1188-1192.

[12] 郭占京,刘雄民,黄宏妙,等.强酸性阳离子交换纤维吸附盐酸育亨宾的动力学研究[J].精细化工,2015,32(10):1126-1131.

[13] 刘丽,刘廷岳.离子交换纤维对生物碱静态吸附的研究[J].北京中医药大学学报,2008,31(12):851-855.

[14] Guo Z J, Liu X J, Liu X M, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of yohimbine onto strong acid cation exchange fiber[J]. *J Taiwan Inst Chem E*, 2017, 71(1): 1-12.

[15] 甘琴琴.钩藤碱的提取与分离及其水解产物制备的研究[D].福州:福建农林大学,2012.

[16] 柳富杰,霍艳菊,韦巧艳,等.锆改性沸石对蔗糖溶液中没食子酸的吸附性能研究[J].食品研究与开发,2021,42(20):35-41.

[17] 宗晨冉,时振伟,丁冲,等.D-101大孔吸附树脂吸附楮实子总黄酮的热力学、动力学研究[J].中成药,2021,43(10):2779-2783.

[18] 李园园,李洪娟,侯桂革,等.大孔吸附树脂纯化紫菀总黄酮工艺[J].中成药,2019,41(3):501-505.

[19] 信传鑫,杨金涛,戴晓娟,等.大孔树脂吸附桦褐孔菌多糖色素的机理及工艺优化[J].食品工业科技,2021,42(22):193-201.

[20] Song X R, Chai Z H, Zhu Y, et al. Preparation and characterization of magnetic chitosan-modified diatomite for the removal of gallic acid and caffeic acid from sugar solution[J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 219: 316-327.

[21] Chen Y Y, Zhang D J. Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from *Vaccinium Bracteatum* Thunb leaves on NKA-2 resin[J]. *Chem Eng J*, 2014, 254: 579-585.

[22] Huang J H, Wu X F, Zha H W, et al. A hypercrosslinked poly(styrene-co-divinylbenzene) PS resin as a specific polymeric adsorbent for adsorption of 2-naphthol from aqueous solutions[J]. *Chem Eng J*, 2013, 218: 267-275.