



新型杯[4]芳烃磷酸酯衍生物的合成及其对 U(VI)的萃取性能

王 成¹, 彭国文^{1,2,3,4}, 肖方竹^{2,3,5}, 余丽梅¹, 蒲移秋¹, 许玉历¹, 张 康⁴, 许东阳¹, 刘 永^{2,3,4}

(1. 南华大学 化学化工学院, 衡阳 421001;

2. 南华大学 湖南省铀尾矿库退役治理工程技术研究中心, 衡阳 421001;

3. 南华大学 铀矿冶放射性控制技术湖南省工程研究中心, 衡阳 421001;

4. 南华大学 环境与安全工程学院, 衡阳 421001;

5. 南华大学 公共卫生学院, 衡阳 421001)

摘 要:以氯磷酸二苯酯作为取代基,通过取代反应对杯[4]芳烃下沿进行修饰,合成出一种新型杯[4]芳烃磷酸酯衍生物,并采用傅立叶红外光谱对其表征。考察 pH 值、萃取剂浓度、萃取时间、萃取温度对杯[4]芳烃磷酸酯衍生物萃取 U(VI)的影响。结果表明:在铀的初始浓度为 5 mg/L 时,杯[4]芳烃磷酸酯衍生物萃取铀的最佳条件是 pH 值为 4.0,温度为 25 ℃,萃取剂浓度为 0.20 g/L,萃取平衡时间为 2 h。杯[4]芳烃磷酸酯衍生物对铀的萃取过程符合准二级反应动力学模型。此外,在有多种共存离子的情况下,杯[4]芳烃磷酸酯衍生物表现出对 U(VI)良好的选择性萃取能力。

关键词:杯[4]芳烃;磷酸酯;萃取;铀

文章编号:1004-0609(2019)-03-0659-06

中图分类号:O625.1; X703.1

文献标志码:A

核能作为一种清洁、环保和安全的能源,具有明显的优势,其中铀是核能开发中最重要的元素之一^[1]。为了满足能源和国防的需要,必须加大对铀的开采和利用^[2]。在此过程中会产生大量的含铀废水,铀不仅具有放射性,还有很强的化学毒性,如不妥善处理这些废水,将会对人类健康和生态环境造成严重危害^[1-3]。因此,如何有效处理含铀废水是当前铀矿冶领域亟待解决的核心科技问题^[4-5]。

杯芳烃作为第三代超分子化合物,它有大小可调的疏水空腔,其下缘和上缘都易于衍生化,因此杯芳烃及其衍生物具有识别各种离子和包结中性有机分子的特征^[6-7]。杯芳烃及其衍生物作为新一代超分子环状低聚物,在分子(离子)识别、膜传输、金属离子的分离和回收、酶模拟、化学传感器、光电材料等领域有着很广阔的应用前景,多年来倍受关注^[3,8]。

据文献[6, 9-10]报道,含磷氧基团的分子可以作为核废料中锕系元素的配体。如果在杯芳烃上接枝磷氧基团,可以结合两者的优势,即杯芳烃对离子的空

间匹配效应和磷氧基团对离子的配位效应,来提高其对铀酰离子的分离性能。目前,国内外针对铀的分离富集方法主要有:固相萃取法、液-液萃取法、液膜分离法、离子交换法、泡沫浮选法、电沉积吸附法和生物吸附法等^[1-8,11]。其中液-液萃取法是较为常用的方法,具有操作简单、选择性好,便于回收利用等特点。因此,本文作者使用氯磷酸二苯酯对杯[4]芳烃的下沿进行修饰,合成一种新的杯[4]芳烃磷酸酯衍生物,并用傅立叶红外光谱对其表征。考察了不同 pH 值、萃取剂浓度、萃取时间、萃取温度下,杯[4]芳烃磷酸酯衍生物对 U(VI)的萃取效果的影响,以及在有共存离子的情况下,萃取剂对 U(VI)的选择性萃取能力。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂:对叔丁基苯酚,纯度为 99%,阿拉丁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51574152, 11705085);中国博士后基金资助项目(2016M602418);湖南省自然科学基金资助项目(2017JJ2232, 2017JJ3262, 2017JJ4009);湖南省 2017 年度中央引导地方科技发展专项资金资助项目(2017CT5006);湖南省环境保护厅科研项目(湘财建指(2017) 83 号)

收稿日期:2017-11-29; **修订日期:**2018-01-02

通信作者:彭国文,副教授,博士;电话:15874720055; E-mail: pgwnh78@163.com

生化科技股份有限公司; 氯磷酸二苯酯, 纯度为 99%, 百灵威科技有限公司; 铀标准溶液参照文献[12]中的方法配制。除特殊说明, 其他试剂均为市售分析纯。

主要仪器: AL104 电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; UV-Vis 8500 型紫外-可见分光光度计, 上海天美科学仪器有限公司; R-1001VN R 型旋转蒸发器, 郑州长城科工贸有限公司; ICP-OES, 美国 PE 公司; 原子吸收光谱仪, 北京普析通用。

1.2 对叔丁基杯[4]芳烃磷酸酯衍生物的制备^[13]

对叔丁基杯[4]芳烃按照文献[14]合成。首先称取 1 g 对叔丁基杯[4]芳烃放入三口烧瓶中, 再依次加入 8 mL 氯磷酸二苯酯、0.1146 g 四丁基碘化铵、100 mL 二氯甲烷和四氯化碳混合液(体积比为 1:2), 在 N_2 保护下逐滴加入 5 mL 50% 的 NaOH 溶液, 加热至 58~60 °C 回流 4 h。反应完全后过滤除去固体, 滤液依次用饱和盐水(300 mL)和去离子水洗涤。分出有机相, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 用旋转蒸发器蒸干, 残留物用甲苯重结晶, 得到白色粉末, 即对叔丁基杯[4]芳烃磷酸酯衍生物, 合成路线如图 1。

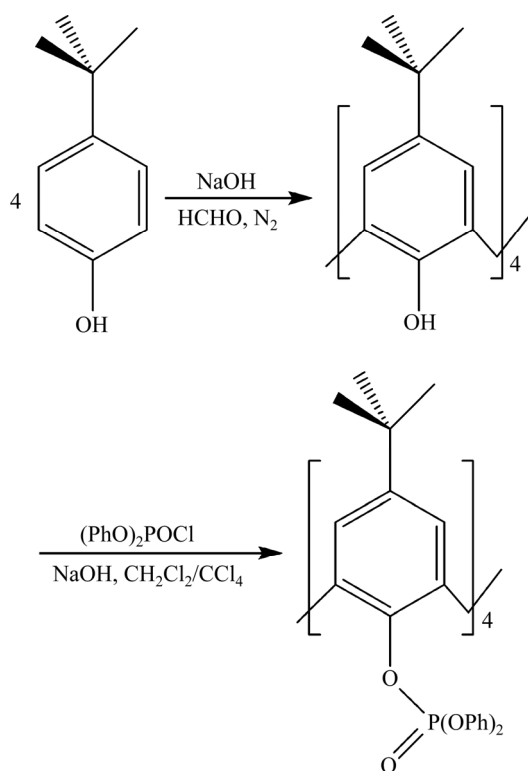


图 1 杯[4]芳烃磷酸酯衍生物的合成路线

Fig. 1 Synthesis routes of calix[4]arene phosphate derivative

1.3 萃取实验

以对叔丁基杯[4]芳烃磷酸酯衍生物的氯仿溶液

作为萃取剂, 用 1 g/L 的铀标准溶液稀释配制成低浓度的铀溶液。在一系列 50 mL 具塞锥形瓶中, 同时加入 10 mL 铀溶液和 10 mL 萃取剂, 使之混合, 使用 0.01 mol/L 的 HNO_3 溶液和 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值。以 250 r/min 的速度在恒温振荡器中振荡一段时间, 静置 5 min, 待分层后, 取出一定体积的上清液, 用分光光度法测定水相中 U(VI) 的剩余浓度, 并根据下面的公式计算出萃取率(E)和分配比(D):

$$E = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho} \quad (2)$$

式中: E 为萃取率, %; D 为分配比; ρ_0 为水相中铀的初始浓度, mg/L; ρ 为水相中铀的剩余浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 对叔丁基杯[4]芳烃磷酸酯衍生物表征

从图 2 可以得知, 3215.34 cm^{-1} 处为—OH 的吸收峰(可能是因为取代反应不完全), 2954.95 cm^{-1} 处为饱和烷基(— CH_3 , — CH_2 —)的吸收峰, 1591.27 cm^{-1} 、1487.12 cm^{-1} 、1454.33 cm^{-1} 是苯环的骨架伸缩振动吸收峰, 1203.58 cm^{-1} 是 P=O 的吸收峰, 975.58 cm^{-1} 是 P—O—C 的吸收峰, 与文献[15–16]报道相符。

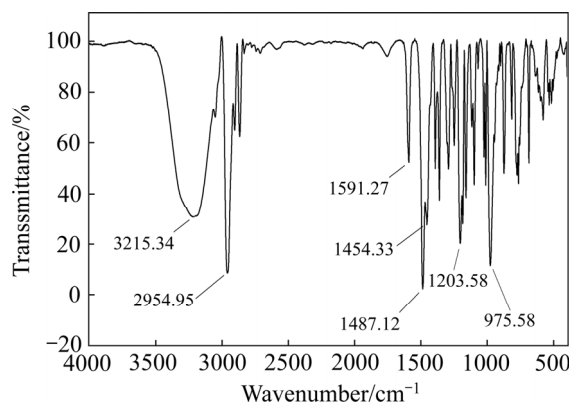


图 2 杯[4]芳烃磷酸酯衍生物的 FT-IR 谱

Fig. 2 FT-IR spectra of calix[4]arene phosphate derivative

2.2 pH 对萃取 U(VI) 的影响

取 10 mL pH 分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0, 质量浓度为 5 mg/L 的铀溶液和 10 mL 0.10 g/L 的萃取剂放入一系列具塞锥形瓶中, 在 25 °C 下萃取反应 3 h, 观察 pH 值对萃取铀的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可见, 随着 pH 值的增大, 萃取率先是迅速增加, 在 pH=4 时达到最大, 而后又缓慢降低。这可能是因为是在 pH 过低时, 溶液中含有的大量 H^+ 占据了萃取剂上许多的亲核位点, 与 UO_2^{2+} 产生了激烈的竞争; 当 pH>5 时, 溶液中的 UO_2^{2+} 会逐渐形成 $[UO_2(OH)_3]^-$ 和 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 等阴离子, 不利于萃取反应的进行。因此, 在该实验条件下的最佳 pH 值为 4.0。

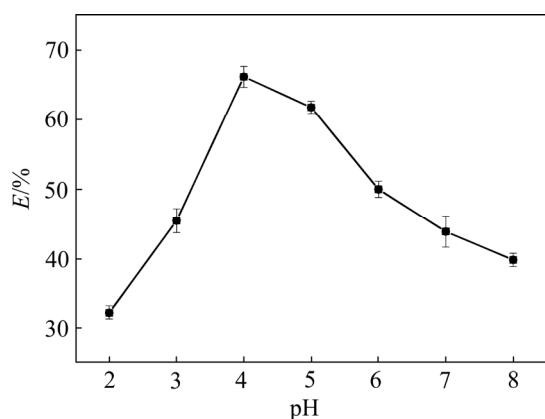


图 3 pH 对萃取铀的影响

Fig. 3 Effect of pH on extraction of uranium

2.3 萃取时间对萃取 U(VI)的影响及其萃取动力学

取 10 mL 0.10 g/L 的萃取剂和 10 mL 5 mg/L 的铀溶液(pH=4.0)放入一系列具塞锥形瓶中混合, 在温度 25 °C 下进行萃取, 萃取时间分别为 10 min、30 min、1 h、1.5 h、2 h、3 h、4 h, 考察萃取时间对萃取 U(VI)的影响, 结果示于图 4。由图 4 可以看出, 杯[4]芳烃磷酸酯衍生物对 U(VI)的萃取率随着时间的延长而增大, 最后达到平衡($t \geq 2$ h)。刚开始萃取率增加的很快, 这可能是因为刚开始萃取剂上的结合位点较多, 铀酰离子的浓度也较大, 容易结合到一起; 随后萃取率增加得越来越慢, 这或许是萃取剂上的结合位点渐趋饱和, 铀酰离子的浓度也降低了, 两者结合的概率越来越小的缘故。

萃取反应动力学是用于描述萃取剂对金属离子的萃取速率, 该速率决定了萃取的平衡时间。为了进一

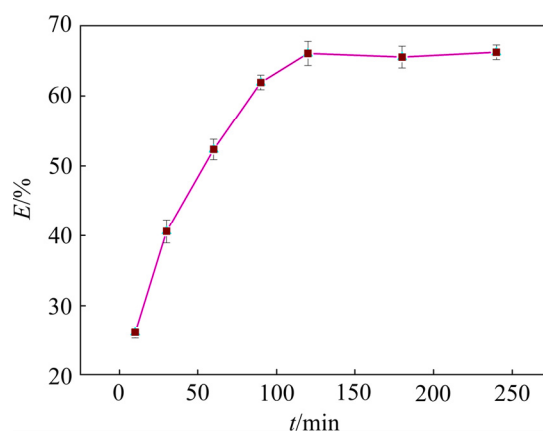


图 4 萃取时间对萃取铀的影响

Fig. 4 Effect of contact time on extraction of uranium

步研究杯[4]芳烃磷酸酯衍生物萃取铀的动力学, 采用准一级反应动力学模型和准二级反应动力学模型对萃取过程进行拟合分析, 结果示于表 1。

表 1 数据表明, 准二级动力学模型对实验数据拟合的相关性(R^2)比准一级的相关性更好, 且通过准二级动力学方程计算得到的理论平衡浓度与实际平衡浓度更接近。由此可见, 准二级反应动力学模型更适合描述杯[4]芳烃磷酸酯衍生物萃取铀的反应过程。同时, 根据反应机理可以推测该萃取过程可能是一个化学反应过程, 铀酰离子与杯[4]芳烃磷酸酯衍生物之间发生了配位反应。

2.4 萃取剂浓度对萃取 U(VI)的影响

用 10 mL 浓度为 0.05 g/L、0.10 g/L、0.15 g/L、0.20 g/L、0.25 g/L、0.30 g/L、0.40 g/L 的萃取剂去萃取 10 mL 5 mg/L 的铀溶液(pH=4.0), 时间 2 h, 温度 25 °C, 观察萃取剂的浓度对萃取 U(VI)的影响, 结果如图 5 所示。从图 5 可见, 杯[4]芳烃磷酸酯衍生物对铀的萃取率随着其浓度的增加而增大, 最后趋于平稳($\rho \geq 0.20$ g/L)。这也许是因为随着萃取剂浓度增大, 萃取剂中能与铀酰离子结合的有效位点增多; 但当萃取剂浓度增加到一定程度时, 溶液中的铀酰离子

表 1 杯[4]芳烃磷酸酯衍生物萃取铀的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for extraction of uranium by calix[4]arene phosphate derivatives

Pseudo-first-order kinetic model			Pseudo-second-order kinetic model			Actual equilibrium concentration $\rho_{e3}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
$\lg(\rho_e - \rho_t) = \lg \rho_e - \frac{k_1 t}{2.303}$			$\frac{t}{\rho_t} = \frac{1}{k_2 \rho_e^2} + \frac{t}{\rho_e}$			
$\rho_{e1}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$\rho_{e2}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$k_2/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	
5.53	0.046	0.8263	3.93	0.010	0.9890	3.31

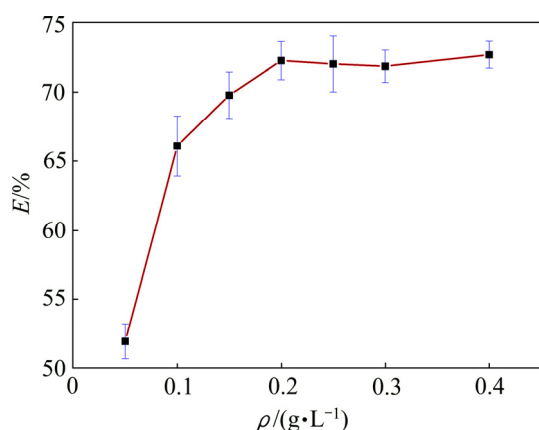


图5 萃取剂浓度对萃取铀的影响

Fig. 5 Effect of concentration of extractant on extraction of uranium

的浓度变得相当低, 萃取反应达到平衡, 继续增加萃取剂的浓度已无多大作用。

2.5 温度对萃取 U(VI)的影响

萃取剂浓度为 0.20 g/L, pH=4.0, 时间 2 h, 温度分别设置为 25、30、35、40、45 °C, 其他条件不变, 观察温度对萃取铀的影响, 结果示于图 6。从图 6 可见, 随着温度的升高, 萃取率逐渐下降。这可能是由于该萃取反应为放热反应, 升高温度使萃取平衡向逆反应方向移动, 从而使得萃取率下降。

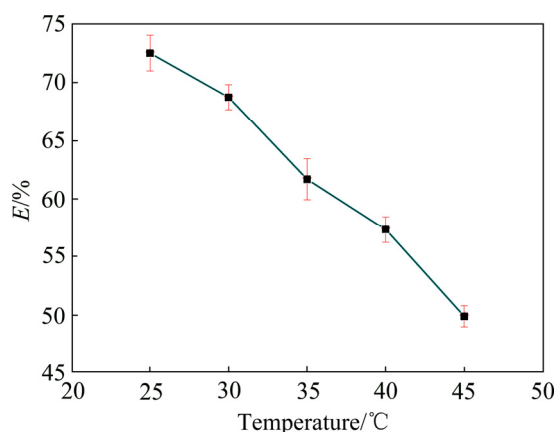


图6 温度对萃取铀的影响

Fig. 6 Effect of temperature on extraction of uranium

作 $\lg D-T^{-1}$ 的关系图, 如图 7 所示。根据范特霍夫方程, 可以求出萃取反应的反应焓 $\Delta H=-38.49$ kJ/mol, 表明该萃取反应是一个放热反应, 因此, 升高温度不利于萃取反应的进行, 综合考虑, 选择在室温 25 °C 下萃取最合适。

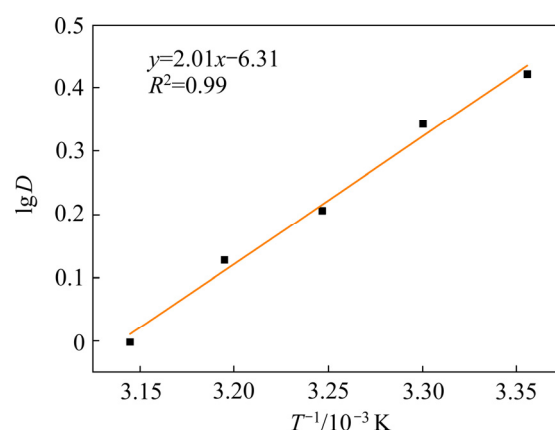
图7 $\lg D$ 与 T^{-1} 的关系

Fig. 7 Relationship between $\lg D$ and T^{-1}

2.6 共存离子对萃取 U(VI)的影响

温度设置为 25 °C, 其他条件同 2.5 节, 当溶液中存在其它离子时, 采用 ICP-OES 和原子吸收光谱来检测萃取前后离子的浓度, 观察共存离子对萃取铀的影响, 结果如图 8 所示。从图 8 可见, 萃取剂萃取的离子主要还是铀酰离子, 其他离子的浓度降低较少, 而对铀的萃取率仍可达到 69.8%; 这说明杯[4]芳烃磷酸酯衍生物对铀的萃取选择性较好。

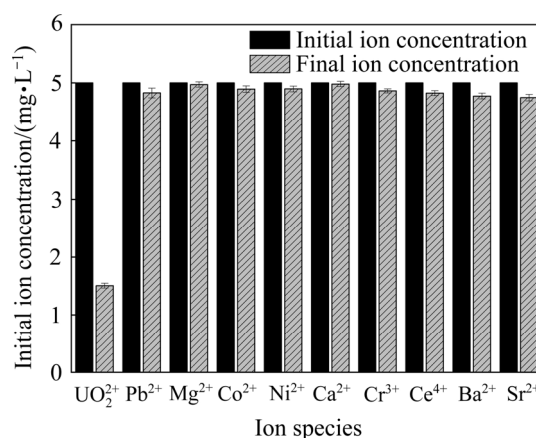


图8 共存离子对萃取铀的影响

Fig. 8 Effect of coexistent ions on extraction of uranium

3 结论

1) 通过 FT-IR 分析表明, 该产物确为目标产物, 通过取代反应将磷酸酯基接上去, 成功对杯[4]芳烃的下沿改性, 使之成为可与铀酰离子空间结构相匹配的一种有机化合物。

2) 杯[4]芳烃磷酸酯衍生物对铀具有较好的萃取

性能。在溶液 pH=4.0, 萃取剂浓度为 0.20 g/L, 铀的初始浓度为 5 mg/L, 萃取时间为 2.0 h, 温度为 25 °C 时, 萃取率可达 72 %。

3) 杯[4]芳烃磷酸酯衍生物对铀的萃取过程是一个配位反应过程, 杯[4]芳烃磷酸酯衍生物上的官能团与铀酰离子进行络合, 形成一种配合物。该配合物易溶于有机相, 难溶于水相, 从而实现从水相中分离出 U(VI)。

4) 萃取剂对 U(VI)的萃取反应为放热反应, 温度升高不利于萃取反应的进行。

5) 杯[4]芳烃磷酸酯衍生物对 U(VI)的萃取具有良好的选择性, 在有多种不同的金属离子共存的情况下, 萃取剂对铀的萃取率仍然高达 69.8%, 而其他离子的浓度只有少量降低。

REFERENCES

- [1] 彭国文, 肖方竹, 丁德馨, 张志军, 胡 南, 王晓亮, 周 归, 黄 红, 杨锦然. 新型功能化吸附剂 G-PA-SBA-15 对 U(VI) 的吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(11): 3237-3244.
- PENG Guo-wen, XIAO Fang-zhu, DING De-xin, ZHANG Zhi-jun, HU Nan, WANG Xiao-liang, ZHOU Gui, HUANG Hong, YANG Jin-ran. Adsorption mechanisms of uranium (VI) from aqueous solution by G-PA-SBA-15[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(11): 3237-3244.
- [2] 肖方竹, 何淑雅, 彭国文, 唐 艳, 戴益民. 功能化磁性载体固定耐辐射奇球菌及其对铀的吸附行为与机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(7): 1568-1575.
- XIAO Fang-zhu, HE Shu-ya, PENG Guo-wen, TANG Yan, DAI Yi-min. Adsorption behavior and mechanism of uranium(VI) on deinococcus radiodurans immobilized functionalization magnetic carrier[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(7): 1568-1575.
- [3] 彭国文, 丁德馨, 胡 南, 杨雨山, 王晓亮. 纳米 Fe₃O₄ 负载啤酒酵母菌对铀的吸附性能与机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 604-610.
- PENG Guo-wen, DING De-xin, HU Nan, YANG Yu-shan, WANG Xiao-liang. Adsorption properties and mechanism of *Saccharomyces cerevisiae* loaded by nano-Fe₃O₄ on uranium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 604-610.
- [4] 李宏宇, 申利红, 张 乐, 李培佑. 咪唑型功能离子液体合成及其对铀(VI)的萃取[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(3): 390-394.
- LI Hong-yu, SHEN Li-hong, ZHANG Le, LI Pei-you. Synthesis of imidazole-type TSIL and extraction for uranium(VI)[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(3): 390-394.
- [5] 刘淑娟, 李金英, 罗明标, 花 榕, 林海禄, 马建国. 甲醛改性多壁碳纳米管吸附铀的性能研究[J]. 原子能科学技术, 2013, 47(1): 7-13.
- LIU Shu-juan, LI Jin-ying, LUO Ming-biao, HUA Rong, LIN Hai-lu, MA Jian-guo. Adsorption of uranium with multiwall carbon nanotubes modified by formaldehyde[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2013, 47(1): 7-13.
- [6] 莫辉艳, 王劲松, 张恒军, 魏清伟, 谢水波, 皮艾南, 蔡炎达. 杯芳烃磷氧衍生物的合成及其对 U(VI)的萃取性能[J]. 核化学与放射化学, 2014, 36(6): 340-345.
- MO Hui-yan, WANG Jin-song, ZHANG Heng-jun, GUO Qing-wei, XIE Shui-bo, PI Ai-nan, CAI Yan-da. Synthesis of calixarene phosphinoxide derivatives for extraction of U(VI)[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2014, 36(6): 340-345.
- [7] 李 英, 令狐文生. 杯芳烃应用研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2010, 31(1): 39-43.
- LI Ying, LINGHU Wen-sheng. Research progresses of application of calixarenes[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2010, 31(1): 39-43.
- [8] 郭 勋, 刘 芳, 陆国元. 杯芳烃衍生物研究进展[J]. 有机化学, 2005, 25(9): 1021-1028.
- GUO Xun, LIU Fang, LU Guo-yuan. Recent progress on study of calixarene derivatives[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2005, 25(9): 1021-1028.
- [9] DIELEMAN C B, MATT D, HARRIMAN A. Coordination chemistry of calix-phosphanes: Cooperativity in the assembly of a tetragold calixarene complex[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 2000(5): 831-834.
- [10] DIELEMAN C B, MATT D, JONES P G. Arranging phosphoryl ligands on a calixarene platform[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1997, 545(1): 461-473.
- [11] 喻 清, 丁德馨, 李登科, 余园平, 罗 艺, 王启方, 胡 南. 固定化黑曲霉活性炭吸附铀的机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 936-945.
- YU Qing, DING De-xin, LI Deng-ke, YU Yuan-ping, LUO Yi, WANG Qi-fang, HU Nan. Adsorption mechanism of uranium of immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 936-945.
- [12] PENG G W, DING D X, XIAO F Z, WANG X L, HUN N, WANG Y D, DAI Y M, CAO Z. Adsorption of uranium ions from aqueous solution by amine-group functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticle[J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2014, 301(3): 781-788.
- [13] 钟志梅. 杯芳烃磷酸酯衍生物的合成及其在离子选择性电极中的应用[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2005.
- ZHONG Zhi-mei. The synthesis of phosphorate derivatives of calixarenes and their application in ion-selective electrode[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2005.
- [14] GUTSCHE C D, IQBAL M, STEWART D. Calixarenes. 19. Syntheses procedures for p-tert-butylcalix[4] arene[J]. Journal of Organic Chemistry, 1986, 51(5).

- [15] 赵明新, 朱文祥, 马淑兰, 袁大强, 王哲明. 硝酸钍氧化膦取代杯芳烃配合物的合成与结构[J]. 化学学报, 2004, 62(13): 1260–1264.
- ZHAO Ming-xin, ZHU Wen-xiang, MA Shu-lan, YUAN Da-qiang, WANG Zhe-ming. Synthesis and crystal structure of a thorium(IV) nitrate complex with phosphin oxide[-CH₂P(O)Ph₂]-substituted calix[4]arene[J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62(13): 1260–1264.
- [16] CONSOLI G M L, GRANATA G, GALANTE E, CUNSOLO F, GERACI C. Novel nucleotide-calixarene conjugates via phosphoester linkage[J]. Tetrahedron Letters, 2006, 47(19): 3245–3249.

Synthesis of novel calix[4]arene phosphate derivative and its extraction performance for uranium(VI)

WANG Cheng¹, PENG Guo-wen^{1,2,3,4}, XIAO Fang-zhu^{2,3,5}, YU Li-mei¹, PU Yi-qiu¹, XU Yu-li¹,
ZHANG Kang⁴, XU Dong-yang¹, LIU Yong^{2,3,4}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. Hunan Province Engineering Technology Research Center of Uranium Tailings Treatment,
University of South China, Hengyang 421001, China;

3. Hunan Province Engineering Research Center of Radioactive Control Technology in Uranium Mining and Metallurgy,
University of South China, Hengyang 421001, China;

4. School of Resource Environmental and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

5. School of Public Health, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Diphenyl chlorophosphate was used as the substituent to react with the calix[4]arene to synthesize a novel calix[4]arene phosphate derivative. The calix[4]arene phosphate derivative was characterized by FT-IR. The effects of pH value, concentration of extractant, extraction time and temperature on the extraction of U(VI) by calix[4]arene phosphate derivatives were investigated. The results show that the optimum conditions for the extraction of uranium by calix[4]arene phosphate derivative are as follows. The pH value is 4.0, the temperature is 25 °C, the concentration of extractant is 0.20 g/L and the extraction balance time is 2 h when the initial concentration of uranium is 5 mg/L. The extraction process of uranium by calix[4]arene phosphate derivative conforms to the pseudo-second-order reaction kinetic model. Besides, in the presence of multiple coexisting ions, the calix[4]arene phosphate derivative exhibits good selectivity to uranium(VI).

Key words: calix[4]arene; phosphate; extraction; uranium

Foundation item: Projects(51574152, 11705085) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2016M602418) supported by the China postdoctoral Science Foundation; Projects (2017JJ2232, 2017JJ3262, 2017JJ4009) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(2017CT5006) supported by the Chinese Government Guides Local Special Funds for Scientific and Technological Development, China; Project(XCJZ[2017] 83) supported by the Scientific Research Project of Environmental Protection Department of Hunan Province, China

Received date: 2017-11-29; **Accepted date:** 2018-01-02

Corresponding author: PENG Guo-wen; Tel: +86-15874720055; E-mail: pgwnh78@163.com

(编辑 王超)