

不同尺寸 COM、COD 对阳离子表面活性剂 CTAB 的 吸附性质差异

甘琼枝, 温小玲, 丁一鸣, 欧阳健明

(暨南大学 生物矿化与结石病防治研究所, 广州 510632)

摘 要: 为比较研究不同纳微米尺寸的一水草酸钙(COM)和二水草酸钙(COD)晶体对阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的吸附差异, 探讨抑制剂对结石形成的抑制机理, 本研究测定了各浓度 CTAB 下不同尺寸 COM 或 COD 对 CTAB 的吸附量; 采用 XRD 和 FT-IR 表征吸附前后晶体是否发生晶相改变; 采用 Zeta 电位仪测定吸附后晶体表面的 Zeta 电位随 CTAB 浓度的变化。结果发现, 随着 $c(\text{CTAB})$ 浓度升高, 3 μm 和 10 μm 的 COM、COD 晶体的吸附曲线由上升段和平台段组成, 而小尺寸的 50 nm、100 nm、1 μm 的 COM、COD 晶体的吸附曲线为直线型。随着晶体尺寸的增大, COM 和 COD 晶体的吸附量依次降低。当尺寸相同时, COM 对 CTAB 的吸附量要大于 COD, 归因于 CTAB 更容易选择吸附在 COM 表面负电荷的区域。上述结果表明, 草酸钙晶体对阳离子表面活性剂的吸附量与比表面积和晶体的晶面结构有关。晶体尺寸越小, 比表面积越大, 晶面暴露的草酸根密度越大, CTAB 的吸附量越大, 导致晶体表面 Zeta 电位绝对值增大, 静电排斥力增强, 从而抑制尿微晶的聚集, 有利于抑制草酸钙结石的形成。

关 键 词: 晶体尺寸; 阳离子表面活性剂; 吸附模型; 草酸钙

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Adsorption of Cetyltrimethylammonium Bromide on Different-sized Calcium Oxalate Monohydrate and Dihydrate Crystals

GAN Qiong-Zhi, WEN Xiao-Ling, DING Yi-Ming, OUYANG Jian-Ming

(Institute of Biomineralization and Lithiasis Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The aim of this study was to compare the adsorption difference of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on nano/micron calcium oxalate monohydrate (COM) and dihydrate (COD) crystals, so as to explore the stone formation mechanism. The crystal phase transformation before and after adsorption was analyzed by XRD and FT-IR. Adsorbed amount of nano/micron COM and COD to CTAB was detected by colorimetry. Zeta potentials of crystals were measured by Zeta potential analyzer. The adsorption curves of large-sized COM and COD (3 μm and 10 μm) formed a platform with increase of $c(\text{CTAB})$, while the small-sized COM and COD (50 nm, 100 nm and 1 μm) showed linear-type. The adsorbed amounts of COM and COD crystals were reduced with increase of crystal size. Adsorbed amounts of CTAB on COM were more than COD with the same size, because CTAB is more likely to adsorb to the negative charges on the COM surface. In conclusion, adsorption of crystals is related to the specific surface area and crystal structure. The adsorption quantity, absolute values of zeta potential of crystals and electrostatic repul-

收稿日期: 2015-06-24; 收到修改稿日期: 2015-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(21371077) National Natural Science Foundation of China(21371077)

作者简介: 甘琼枝(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: ganqiongzi@163.com

通讯作者: 欧阳健明, 教授. E-mail: toyjm@jnu.edu.cn

sive-force are increased with the decrease of crystal size because of the increased specific surface area and exposed oxalate ions. The adsorption could inhibit the aggregation of urine crystals thus reduce the risk of calcium oxalate stone formation.

Key words: crystal size; cationic surfactant; adsorption model; calcium oxalate

正常尿液中的结石生长抑制剂有多种,如柠檬酸^[1]、蛋白质^[2-3]、多肽^[4]、氨基酸^[5]、硫酸软骨素^[1,6]和酸性粘多糖^[7]等。这些抑制剂主要通过吸附在草酸钙晶体表面对晶体的成核和生长产生影响^[1,4,6,8],从而影响草酸钙结石的形成。因此,研究这些抑制剂与晶体表面的吸附性强弱,有助于进一步了解草酸钙结石的形成机理。

表面活性剂具有独特的性质,如自组装、两亲性、易于吸附在晶体表面等,使其成为研究抑制剂与晶体相互作用的理想模型。本课题组的前期研究表明:尿液中存在着不同尺寸的草酸钙晶体,晶体尺寸从几纳米到几十微米不等;晶体尺寸的差异会通过不同机理对肾上皮细胞造成损伤^[9]。但至今为止,对不同尺寸的草酸钙晶体与尿液中的抑制剂相互作用的差异性尚未见报道。

人体尿液中含有许多表面活性类物质,如胆汁盐、蛋白质、氨基酸等^[10],它们能降低尿液的表面张力,抑制草酸钙沉淀;特别是当尿液 pH 值降低时,将引起部分蛋白质和氨基酸带正电荷。这些带正电的表面活性物质具有类似阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的性质。基于此,本研究探讨阳离子表面活性剂 CTAB 与不同尺寸一水草酸钙(COM)和二水草酸钙(COD)晶体的吸附作用差异,了解尿液中具有表面活性的抑制剂分子对不同尺寸尿微晶的影响,探究 CaOx 结石的形成机理。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

溴百里酚蓝(BTB)、磷酸二氢钾(KH₂PO₄)、磷酸氢二钠(Na₂HPO₄)、氯化钠(NaCl)、氯仿(CHCl₃)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,天津市大茂化学试剂公司)等均为分析纯试剂。实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 不同尺寸 COM、COD 晶体的合成

参照本课题组之前报道的方法^[11-12],通过改变反应物的浓度、反应温度、溶剂和搅拌速度等参数,可以制得尺寸分别约为 50 nm、100 nm、1 μm、3 μm 和 10 μm 的 COM 和 COD 晶体。其中 COM 晶体采

用不同浓度的 CaCl₂ 与 K₂Ox 溶液在不同温度下反应获得,而 COD 晶体需要加入 pH=6.8 的缓冲溶液,其组成为: 19.26 mmol/L Na₃Cit、23.1 mmol/L MgSO₄ 和 12.7 mmol/L KCl。采用 D/max2400X 射线粉末衍射仪(日本理学)和傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)表征合成的晶体为纯的目标产物。详细制备过程见文献^[12]。

1.3 CTAB 吸附实验

参考文献[11],准确称取 COM 或 COD 晶体 50 mg 于 25 mL 烧杯中,加入浓度(C₀)分别为 30、60、90、120、150、180、200、250、300、350 和 450 mg/L 的 CTAB 溶液。超声 10 min 完全分散后,放入 37℃ 恒温水浴锅中,吸附 24 h 后离心,用 Varian Cary 500 型紫外可见分光光度计(美国 Varian 公司)测定上清液剩余 CTAB 浓度(C_{eq}),同时用 Zetasizer Nano-ZS 型纳米粒度-Zeta 电位分析仪(英国 Malvern 公司)测量悬浮液的 Zeta 电位。根据公式 $Q_{ads} = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m}$ 可计算出被 COM 或 COD 晶体吸附的 CTAB 量。CTAB 采用溴百里酚蓝(BTB)方法测定^[13],其线性方程为: $y = 0.0542x - 0.0404$; $R^2 = 0.9997$ 。将晶体和 CTAB 悬浮液放置 24 h 后,离心去除上清液,沉积物在 50℃ 烘箱中恒温干燥后作 FT-IR 和 XRD 检测。

2 结果与讨论

2.1 COM 和 COD 吸附 CTAB 后的晶相

图 1 为不同尺寸的 COM 和 COD 晶体吸附 CTAB 后的 XRD 图谱。可以看出,COM 和 COD 吸附 CTAB 后晶相均没有发生变化,说明 CTAB 可以稳定 COM 和 COD 在悬浮液中的存在。各尺寸 COM 晶体(图 1(A))仍呈现典型的 COM 晶体的($\bar{1}$ 01)、(020)、($\bar{2}$ 02)和(130)晶面的衍射峰(PDF 卡号: 20-231)^[14]。而各尺寸 COD 晶体(图 1(B))呈现典型的 COD 的(200)、(211)、(411)和(213)晶面的衍射峰(PDF 卡号: 17-541)^[14]。

图 2 为吸附了 CTAB 后各晶体的 FT-IR 图谱。各尺寸 COM 晶体在 3485~3050 cm⁻¹ 处有一个宽的归属于结晶水 O-H 键的吸收峰,且分裂为 5 个小的

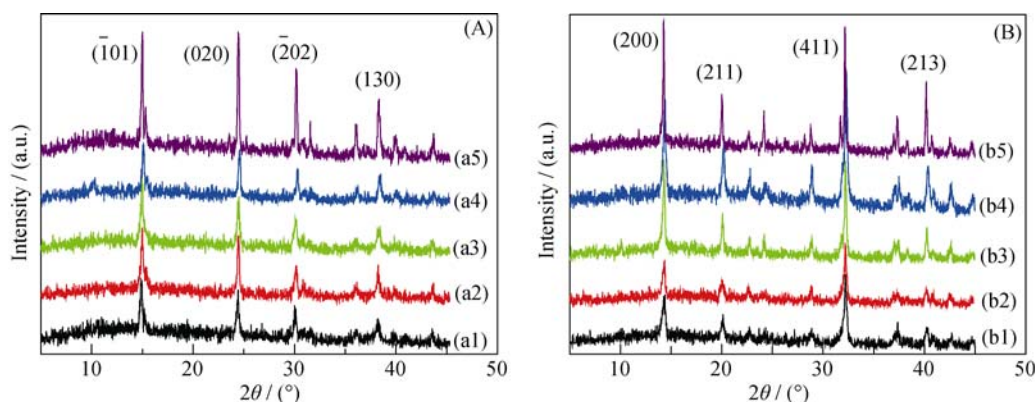


图1 吸附 CTAB 24 h 后不同尺寸 COM(A)和 COD 晶体(B)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of COM (A) and COD crystals (B) with different sizes after CTAB adsorption for 24 h
(a1, b1): 50 nm; (a2, b2): 100 nm; (a3, b3): 1 μm ; (a4, b4): 3 μm ; (a5, b5): 10 μm

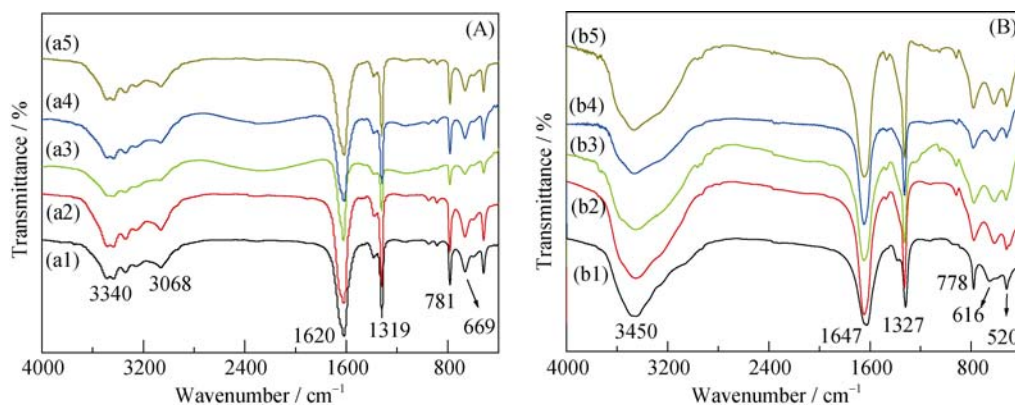


图2 吸附 CTAB 后不同尺寸 COM(A)和 COD 晶体(B)的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of COM (A) and COD crystals (B) with different sizes after CTAB adsorption
(a1, b1) 50 nm; (a2, b2) 100 nm; (a3, b3) 1 μm ; (a4, b4) 3 μm ; (a5, b5) 10 μm

吸收峰。各尺寸 COD 晶体则在 3450 cm^{-1} 附近均为一个宽的单峰^[15-16]。各尺寸 COM 晶体的羧基(COO^-)不对称伸缩振动(ν_{as})和对称伸缩振动(ν_{s})在 1620 cm^{-1} 和 1319 cm^{-1} 附近^[16], 而各尺寸 COD 晶体的 ν_{as} 和 ν_{s} 分别在 1647 cm^{-1} 和 1327 cm^{-1} 附近。COM 晶体的吸收带出现在约 947 、 885 、 781 和 669 cm^{-1} 附近, COD 晶体的吸收带则出现在 916 、 778 和 616 cm^{-1} 附近。可见, 在 CTAB 溶液中吸附 24 h 后的各尺寸 COM 和 COD 晶体仍分别呈现典型的 COM 和 COD 的红外吸收峰, 说明它们的晶相均没有发生变化, 与 XRD 结果一致。由于被吸附的 CTAB 量较少, 没有检测出明显的 CTAB 特征吸收峰。

2.2 不同尺寸 COM 对 CTAB 的吸附曲线差异

图 3(A)为不同尺寸 COM 晶体对 CTAB 的吸附曲线。对于三种小尺寸的晶体(COM-50 nm、COM-100 nm 和 COM-1 μm), 其对 CTAB 的吸附量随 $c(\text{CTAB})$ 的增加而增大。而对于两种大尺寸晶体(COM-3 μm 和 COM-10 μm), 其吸附量要明显小于

三个小尺寸的 COM, 其吸附曲线为最常见的 S 型吸附曲线^[11]。

图 3(B)为不同尺寸 COD 晶体对 CTAB 的吸附曲线, 其曲线形状与各尺寸 COM 晶体类似。小尺寸 COD 晶体由于具有高的比表面积和孔容值(见表 1), 并存在特有界面效应, 导致其吸附量随着 $c(\text{CTAB})$ 的增加而显著增大。而对于两种大尺寸 COD 晶体(COD-3 μm 和 COD-10 μm), 其吸附量均小于三个小尺寸的 COD, 其吸附曲线亦为 S 型吸附曲线。

COM 晶体对 CTAB 的 S 型吸附曲线大致可分为 3 个阶段:

在阶段 1: 即 $c(\text{CTAB}) < 60\text{ mg/L}$ 时, 其吸附量随 $c(\text{CTAB})$ 增加而缓慢增加。在此阶段, CTAB 和晶体的主要作用力为库仑力^[17], CTAB 在固体表面发生单分子层吸附, 且 CTAB 分子间无相互作用(图 4 Phase 1)。

在阶段 2: 即 $60\text{ mg/L} < c(\text{CTAB}) < 150\text{ mg/L}$ 时, 吸附曲线斜率增大(图 3(A))。由于 $c(\text{CTAB})$ 的进一步增加, 溶液中的 CTAB 出现聚集, 形成双分子层

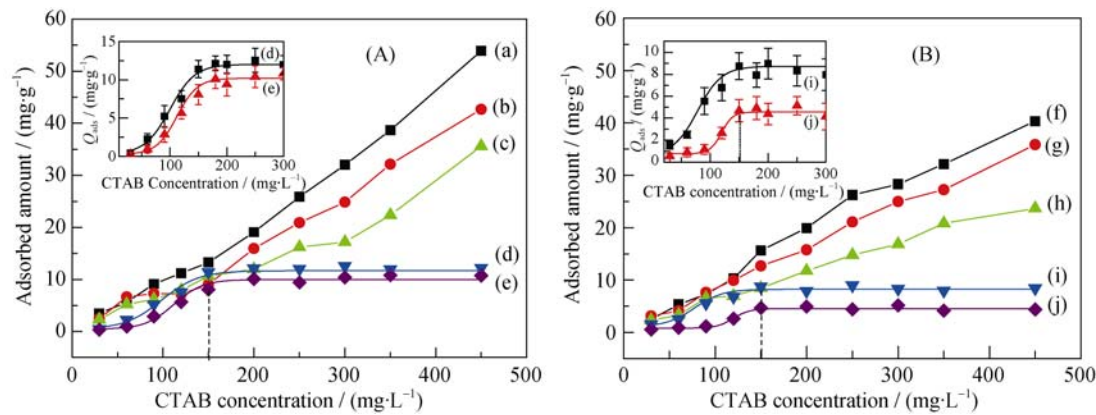


图 3 不同尺寸 COM (A)和 COD (B)草酸钙晶体的吸附量随 CTAB 浓度的变化

Fig. 3 Absorption amount changes of different sizes of COM (A) and COD (B) crystals in different concentrations of CTAB solution (a, f) 50 nm; (b, g) 100 nm; (c, h) 1 μm; (d, i) 3 μm; (e, j) 10 μm

表 1 不同尺寸 COM 和 COD 的比表面积、孔径、孔容以及对 CTAB 的最大吸附量和吸附密度

Table 1 The maximum adsorption amount and adsorption density of CTAB on different sizes of COM and COD crystals at different surface areas, pore volumes and pore diameters

Crystal type	Crystal size (SEM characterization)	Specific surface area (S_{BET}) / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{mm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore diameter / nm	Maximum adsorption amount (Q_{max}) / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Adsorption density ($\Gamma^\#$) / ($\text{N}\cdot\text{nm}^{-2}$)
COM-50 nm	47.70±6.20 nm	26.30	49.20	7.49	53.90	3.39
COM-100 nm	92.10±10.40 nm	14.70	37.30	10.10	42.70	4.78
COM-1 μm	0.91±0.22 μm	13.60	37.70	11.10	35.60	4.31
COM-3 μm	2.65±0.43 μm	1.51	3.30	6.71	12.60	13.80
COM-10 μm	9.67±1.76 μm	0.83	1.30	6.37	11.10	22.10
COD-50 nm	44.10±8.70 nm	40.80	95.70	9.37	40.30	1.63
COD-100 nm	98.30±8.10 nm	21.40	40.90	7.63	35.80	2.76
COD-1 μm	0.92±0.31 μm	9.12	31.50	13.80	23.70	4.29
COD-3 μm	3.41±0.57 μm	1.36	1.20	4.61	8.97	10.90
COD-10 μm	9.58±0.97 μm	0.80	1.10	5.71	5.13	10.60

$^\#$: Adsorption density Γ (N/nm^2) is the number of CTAB molecules adsorbed on per square nanometer. Its calculation formula is: $\Gamma = \frac{Q_{\text{max}} \cdot N_A}{S_{\text{BET}} \cdot M_{\text{CTAB}}}$, where Q_{max} is the adsorption amount of crystals in $c(\text{CTAB})=450 \text{ mg/L}$, N_A is Avogadro constant (6.02×10^{23}), S_{BET} is the specific surface area of crystals, M_{CTAB} is the molar mass of CTAB (364.45 g/mol).

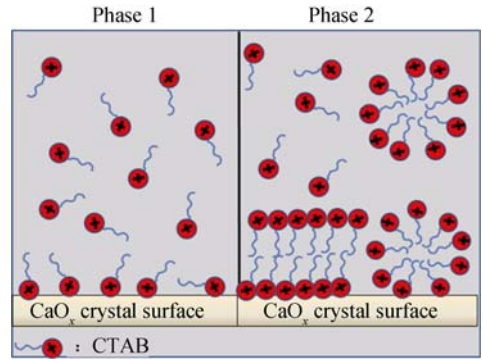


图 4 CTAB 分子吸附在草酸钙晶体表面的示意图
Fig. 4 Diagrams of CTAB molecules adsorbed on the surface of calcium oxalate crystals
Phase 1: CTAB molecules formed monolayer absorption on the surface of calcium oxalate crystals
Phase 2: CTAB molecules completely covered on crystal surface with bilayer or micelle

或者胶束。由于双分子层和胶束的大量形成并吸附在晶体表面,导致吸附量迅速增加,造成此阶段吸附曲线斜率较高(图 4 Phase 2)。

在阶段 3: 即 $c(\text{CTAB}) > 150 \text{ mg/L}$ 时,吸附达到饱和,吸附量基本维持不变或略有增加^[17-18]。

在 $c(\text{CTAB}) < 150 \text{ mg/L}$ 时,三种晶体的吸附量差异不明显;而在 150 mg/L 之后,吸附量差异逐渐显现。随着晶体尺寸减小,其比表面积和孔容均显著增加(表 1),使得其吸附 CTAB 的位点数增加,对表面活性剂的吸附量增加^[19]。特别是纳米晶体,由于其特有的表面与界面效应^[20-21],表面原子配位不足,表现出许多具有吸附能力与反应活性的缺陷,这些缺陷使得 CTAB 吸附位点进一步增加。导致纳

米 COM 晶体对 CTAB 的吸附量随着 $c(\text{CTAB})$ 的增加一直呈增加的趋势。实际上, 在所研究的 CTAB 浓度范围($<450 \text{ mg/L}$)内, 三种小尺寸的晶体均未达到吸附饱和状态。

2.3 吸附 CTAB 后 COM 和 COD 晶体的 Zeta 电位变化

晶体表面吸附 CTAB 后, 其表面 Zeta 电位会发生变化^[22]。图 5 显示 50 nm 和 3 μm 的 COM、COD 晶体的 Zeta 电位随 $c(\text{CTAB})$ 的变化。由于吸附的是阳离子表面活性剂, 这些晶体的 Zeta 电位均为正值, 且随着 $c(\text{CTAB})$ 的增加而逐渐增加。由于各尺寸 COM、COD 晶体表面吸附的阳离子表面活性剂的量相对较少, 因此, Zeta 电位的增加幅度均不大。本实验结果与 CaOx 晶体吸附阳离子表面活性剂氯化十二烷基二甲基苄基铵(DDACl)的 Zeta 电位变化相似^[23]。

Zeta 电位的变化趋势与吸附量曲线趋势相似, 但形状不同。CTAB 分子只有烷基链和带正电的亲水基, 烷基链不能与晶体表面的钙离子或草酸根作用, 所以吸附主要依靠带正电的亲水基与草酸钙晶体表面的草酸根离子之间的静电相互作用, 其作用如图 6 所示。晶体的 Zeta 电位绝对值增大后, 静电排斥力增强, 会阻止晶体间的团聚。

2.4 COM 和 COD 晶体对 CTAB 最大吸附量

图 7 为不同尺寸 COM 和 COD 的最大吸附量 (Q_{max})。可以看出:

1) 随着 COM 或 COD 尺寸的增加, 其对 CTAB 的 Q_{max} 依次降低, 即 $\text{COM-50 nm} > \text{COM-100 nm} > \text{COM-1 } \mu\text{m} > \text{COM-3 } \mu\text{m} > \text{COM-10 } \mu\text{m}$; $\text{COD-50 nm} > \text{COD-100 nm} > \text{COD-1 } \mu\text{m} > \text{COD-3 } \mu\text{m} > \text{COD-10 } \mu\text{m}$ 。因为随着晶体尺寸增加, 其比表面积和孔容值逐渐

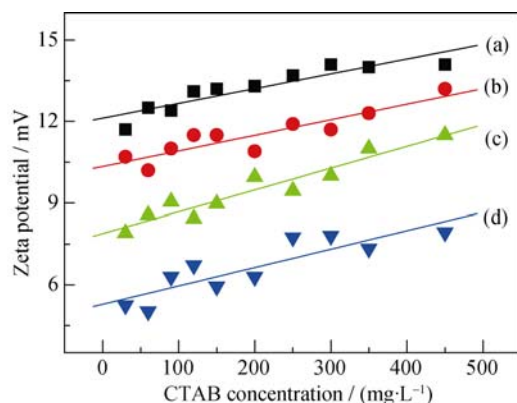


图 5 不同尺寸 COM 和 COD 晶体表面 Zeta 电位随 $c(\text{CTAB})$ 的变化

Fig. 5 Zeta potential change of different sizes of COM and COD crystals in different $c(\text{CTAB})$

(a) COM-50 nm; (b) COD-50 nm; (c) COM-3 μm ; (d) COD-3 μm

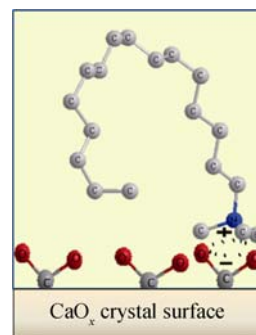


图 6 CTAB 分子在草酸钙晶体上的吸附

Fig. 6 Diagram of CTAB adsorption on calcium oxalate crystals

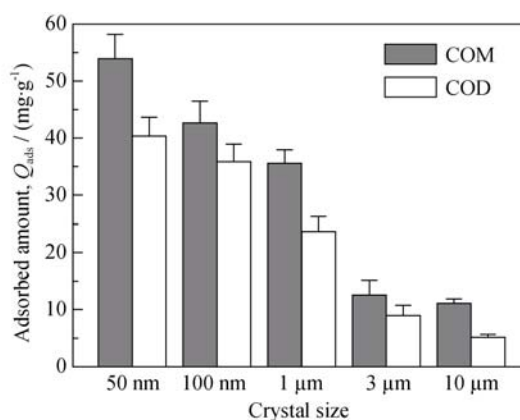


图 7 不同尺寸 COM、COD 晶体的 CTAB 最大吸附量

Fig. 7 The maximum adsorption amount of CTAB to different sizes of COM and COD crystals

降低(表 1), 吸附位点减少, 对 CTAB 的 Q_{max} 自然降低。并且纳米级晶体高的表面能也进一步增加了其对 CTAB 的 Q_{max} 。

2) 对于相同尺寸的晶体, COM 对 CTAB 的 Q_{max} (图 7)高于相同尺寸的 COD。可见决定吸附量大小的因素除了晶体的比表面积、表面能外, COM 和 COD 的晶体结构差异也是重要的影响因素。

COM 晶体表面同时具有带正电荷和负电荷的区域^[11, 24], CTAB 可以选择性地吸附在带负电荷的区域^[23]。因为 COM 晶体($\bar{1}01$)面上的草酸根离子斜插在此面上, 暴露出大量的钙离子, 使($\bar{1}01$)面带大量正电荷; 而(020)面上的草酸钙离子以平躺或垂直的方式排列, 造成(020)晶面上的草酸根离子相对较多, 而带有一定的负电荷。文献[24]报道, $c(\text{CTAB})$ 从 1 mmol/L 增加到 15 mmol/L 时, 所生成的 COM 晶体逐渐变细长, 即具有长的($\bar{1}01$)晶面, 更说明 CTAB 能够选择吸附在 COM 晶体的(020)面上, 从而阻止 COM 晶体在[010]方向上的生长。

相比之下, COD 表面的电荷密度低于 COM 晶体^[11]。Sikiric 等^[23]则认为, COD 的吸附能力低于

COM 也可能与 COD 晶体在制备过程中表面吸附 Mg^{2+} 和柠檬酸离子有关, 因为 COD 的合成需要引入这两种离子。

3 结论

随着 $c(\text{CTAB})$ 增加, 3 μm 和 10 μm 的 COM、COD 晶体的吸附曲线为 S 型, 而 50 nm、100 nm、1 μm 的 COM、COD 晶体的吸附曲线为直线型。随着尺寸的增加, COM 和 COD 晶体的吸附量依次降低。尺寸相同时, COM 对 CTAB 的吸附量要大于 COD。影响晶体吸附量的因素主要为晶体的比表面积、孔容值、表面能以及 COM 和 COD 晶体的结构差异。

参考文献:

- [1] FARMANESH S, RAMAMOORTHY S, CHUNG J, *et al.* Specificity of growth inhibitors and their cooperative effects in calcium oxalate monohydrate crystallization. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(1): 367–376.
- [2] THURGOOD L A, GROVER P K, RYALL R L. High calcium concentration and calcium oxalate crystals cause significant inaccuracies in the measurement of urinary osteopontin by enzyme linked immunosorbent assay. *Urol. Res.*, 2008, **36**: 103–110.
- [3] GROHE B, O'YOUNG J, IONESCU D A, *et al.* Control of calcium oxalate crystal growth by face-specific adsorption of an osteopontin phosphopeptide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**: 14946–14951.
- [4] FISCHER V, LANDFESTER K, MUNOZ-ESPÍ R. Stabilization of calcium oxalate metastable phases by oligo(L-glutamic acid): effect of peptide chain length. *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**: 1880–1890.
- [5] GRASES F, MARCH J G. The crystallization of calcium oxalate in the presence of amino acids. *J. Cryst. Growth*, 1988, **87**: 299–304.
- [6] SHENG X X, JUNG T, WESSON J A, *et al.* Adhesion at calcium oxalate crystal surfaces and the effect of urinary constituents. *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, 2005, **102**(2): 267–272.
- [7] POON N W, GOHEL M D I. Urinary glycosaminoglycans and glycoproteins in a calcium oxalate crystallization system. *Carbohydr. Res.*, 2012, **347**: 64–68.
- [8] WALTON R C, KAVANAGH J P, HEYWOOD B R, *et al.* The association of different urinary proteins with calcium oxalate hydromorphs. Evidence for non-specific interactions. *Biochim. Biophys. Acta*, 2005, **1723**(1/2/3): 175–183.
- [9] SUN X Y, OUYANG J M, ZHU W Y, *et al.* Size-dependent toxicity and interactions of calcium oxalate dihydrate crystal on Vero renal epithelial cells. *J. Mater. Chem. B*, 2015, **3**: 1864–1878.
- [10] SASO L, GRIPPA E, GATTO M T, *et al.* Inhibition of calcium oxalate precipitation by bile salts. *Int. J. Urol.*, 2001, **8**(3): 124–127.
- [11] TUNIK L, FUREDI-MILHOFFER H, GARTI N. Adsorption of sodium diisooctyl sulfosuccinate onto calcium oxalate crystals. *Langmuir*, 1998, **14**: 3351–3355.
- [12] SUN X Y, OUYANG J M, LIU A J, *et al.* Preparation, characterization, and *in vitro* cytotoxicity of COM and COD crystals with various sizes. *Mater. Sci. Eng. C*, 2015, **57**: 147–156.
- [13] CHEBOTAREV A N, PALADENKO T V, SHCHERBAKOVA T M. Adsorption–photometric determination of cationic surfactant traces. *J. Anal. Chem.*, 2004, **59**(4): 309–313.
- [14] KING M, MCCLURE W F, ANDREWS L C. Powder diffraction file alphabetic index, inorganic phases-organic phases. *International Center for Diffraction Data*: Newtown Square, PA, 1992.
- [15] SELVARAJU R, THIRUPATHI G, RAJA A. FT-IR spectral studies on certain human urinary stones in the patients of rural area. *Spectrochim. Acta A*, 2012, **93**: 260–265.
- [16] OUYANG J M, DUAN L, TIEKE B. Effects of carboxyl acids on the crystal growth of calcium oxalate nanoparticles in lecithin-water liposome systems. *Langmuir*, 2003, **19**(21): 8980–8985.
- [17] STOCKER I N, MILLER K L, WELBOURN R J, *et al.* Adsorption of aerosol-OT at the calcite/water interface-comparison of the sodium and calcium salts. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2014, **418**: 140–146.
- [18] WALSH R B, WU B, HOWARD S C, *et al.* Surface forces between titanium dioxide surfaces in the presence of cationic surfactant as a function of surfactant concentration, electrolyte concentration, and pH. *Langmuir*, 2014, **30**(10): 2789–2798.
- [19] WEN Q, LI C, CAI Z, *et al.* Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde. *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**(2): 942–947.
- [20] WANG X, JIANG Z Y, XIE Z X, *et al.* High-energy-surface engineered metal oxide micro- and nanocrystallites and their applications. *Accounts Chem. Res.*, 2014, **42**(7): 308–318.
- [21] RNSARI R, SHAHABODINI A, FAGHIH SHOJAEI M, *et al.* On the bending and buckling behaviors of mindlin nanoplates considering surface energies. *Physica E*, 2014, **57**: 126–137.
- [22] CHUNG T H, WU S H, YAO M, *et al.* The effect of surface charge on the uptake and biological function of mesoporous silica nanoparticles in 3T3-L1 cells and human mesenchymal stem cells. *Biomaterials*, 2007, **28**: 2959–2966.
- [23] SIKIRIC M, FILIPOVIC-VINCEKOVIC N, BABIC-IVANCIC V, *et al.* Interactions in calcium oxalate hydrate/surfactant systems. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1999, **212**: 384–389.
- [24] WEI X X, YANG J, LI Z Y, *et al.* Comparison investigation of the effects of ionic surfactants on the crystallization behavior of calcium oxalate: From cationic to anionic surfactant. *Colloids Surf. A*, 2012, **401**: 107–115.