

文章编号:0253-9950(2006)04-0240-04

几种有机物对 Al_2O_3 吸附 $\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{Am}(\text{III})$ 的影响

丁国清,张茂林,吴王锁*

兰州大学 核科学与技术学院 放射化学与核环境研究所,甘肃 兰州 730000

摘要:采用静态法研究了在几种有机物存在时,pH 对 $\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{Am}(\text{III})$ 在 Al_2O_3 上吸附的影响。实验结果表明,在 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 的浓度较低(1~10 nmol/L)、液固比为 100 mL/g 及离子强度为 0.05 mol/kg KNO_3 等实验条件下,与不加入任何有机物相比,当 $\text{pH}=3.5\sim 5.0$ 时,加入水杨酸、邻苯二甲酸、邻苯二酚后, Al_2O_3 对这 2 种离子的吸附率随 pH 增加而增加;当 $\text{pH}<3.5$ 或 $\text{pH}>5.0$ 时,pH 对这 2 种离子的吸附率几乎没有影响。加入富里酸后,当 $\text{pH}<4.5$ 时,2 种离子的吸附率随 pH 增加而增加,且与加入其它有机物相比,富里酸能明显提高这 2 种离子的吸附率;而当 $\text{pH}>5.0$ 时,2 种离子的吸附率随 pH 增加而下降。

关键词: 氧化铝; 吸附; $\text{Am}(\text{III})$; $\text{Eu}(\text{III})$; 有机物

中图分类号: TL942.1 **文献标识码:** A

Effect of Organics Upon the Sorption of $\text{Eu}(\text{III})$ and $\text{Am}(\text{III})$ Onto Al_2O_3

DING Guo-qing, ZHANG Mao-lin, WU Wang-suo

Radiochemistry Laboratory, School of Nuclear Science and Technology,
Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: The effect of pH on the sorption behavior of $\text{Eu}(\text{III})$ and $\text{Am}(\text{III})$ onto Al_2O_3 in the presence of organic ligands was studied by a batch technique. It was found that at the relatively low concentration (1-10 nmol/L), the same liquid-to-solid ratio V/m (100 mL/g) and the same ionic strength (0.05 mol/kg KNO_3), the sorption of both elements increases steeply with increasing pH from 3.5 to 5.0 and remains unchanged at relatively low pH ($\text{pH}<3.5$) or high pH ($\text{pH}>5.0$) in the presence and absence of phthalate, salicylate, and catechol. While in the presence of fulvic acid, the sorption of both elements increases steeply with increasing pH at relatively low pH ($\text{pH}<4.5$) and it is enhanced obviously relative to that in the presence of other organic ligands. But at relatively high pH ($\text{pH}>5.0$), the sorption of both elements is reduced obviously.

Key words: alumina oxide; sorption; $\text{Am}(\text{III})$; $\text{Eu}(\text{III})$; organic ligands

收稿日期:2005-12-30; 修订日期:2006-04-06

基金项目:留学回国人员科研启动基金资助项目(教外司留[2005]546),国家自然科学基金资助项目(J0530190)

作者简介:丁国清(1981—),男,山东青岛人,硕士,放射化学专业。

* 通讯联系人

近年来,随着核能的广泛应用及核电事业的大力发展,放射性废物的安全处置问题日益受到关注,因此,研究放射性核素的吸附行为具有重要意义。

氧化铝是常用的吸附剂,也是土壤及水体沉积物的重要组成部分^[1]。镅是锕系元素中重要的人工放射性元素,因其半衰期长,且为极毒元素,在核燃料循环,尤其是核废物处理处置中备受关注^[2]。镅属于稀土元素,放射性镅也是重要的裂变产物之一,常作为锕系元素的类比物^[3]。

文献^[2, 4-6]报道了国内关于 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 吸附行为的研究。文献^[7-12]报道了加入腐殖酸后 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 在硅、铝、铁等不同的氧化物及高岭土上的吸附行为。这些研究表明,腐殖酸的加入和 pH 值变化对吸附有明显影响。文献^[12]认为,腐殖酸在低 pH 值时能提高 Al_2O_3 对金属离子的吸附,而在高 pH 值时则降低其对金属离子的吸附。另外,有观点认为,带有羧基或酚羟基的低分子量的有机物可以作为研究腐殖酸对金属离子在固体吸附剂上吸附影响的简单模型^[13-14]。目前,有关有机物对 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 在氧化铝上吸附的影响尚未见报道。为此,本文拟将邻苯二甲酸(Pht)、水杨酸(Sal)、邻苯二酚(Cat)作为腐殖酸的简单模型,确定加入这几种有机物后 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 在氧化铝上的吸附边界,并研究它们对 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 在氧化铝上吸附的影响,以便更深入地探讨腐殖酸对吸附的影响机理。

1 实验部分

1.1 试剂

^{241}Am 由兰州近代物理研究所提供,HPGe γ 能谱仪测定其放射性纯度 $>99\%$; $^{152,154}\text{Eu}$ 由中国原子能科学研究院提供,放射性纯度 $>99\%$;富里酸(FA),其提供单位、提取方法和元素组成参见文献^[12];水杨酸(Sal),分析纯,上海试剂三厂;邻苯二酚(Cat),化学纯,上海试剂三厂;邻苯二甲酸(Pht),基准物质,成都化学试剂厂;层析氧化铝(0.056~0.074 mm),纯度 $>99\%$,上海五四化学试剂厂;其余试剂均为分析纯。

1.2 仪器

80-2 型离心沉淀机,上海手术器械厂;HY-4 调速多用振荡器,张家港市国华机械厂;FH463A 阱型 NaI 闪烁测量器,北京核仪器厂。

1.3 实验方法

氧化铝的预处理和表面 pH 值、比表面及零点电点(point of zerocharge)的测量见文献^[9]。

在确定平衡时间、液固比基础上,在一系列聚乙烯离心管中加入 80.0 mg 氧化铝,5.8 mL 不同 pH 的蒸馏水,0.8 mL 已配制的有机物溶液,0.4 mL 硝酸钾溶液,1.0 mL 已知浓度的 $\text{Am}(\text{III})$ 或 $\text{Eu}(\text{III})$ 的放射性溶液,总体积为 8.0 mL。摇匀后放在振荡器上振荡,使颗粒保持悬浮状态,调节恒温箱温度 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。待平衡后取出并离心分离,取上清液 2.0 mL,测量放射性计数。如计数较低,则延长测量时间,以控制测量误差小于 1%。并用 pH 计测量平衡后的 pH 值。

1.4 吸附率的计算

吸附率(R)按下式计算:

$$R = (1 - 4N/N_T) \times 100\%$$

式中, N 为 2 mL 上清液的净计数率, s^{-1} ; N_T 为加入管中总的净计数率, s^{-1} 。

2 结果和讨论

2.1 振荡时间对吸附的影响

振荡时间对氧化铝吸附 $\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{Am}(\text{III})$ 的影响示于图 1。由图 1 可以看出,吸附率随着振荡时间的增加而增加。25 h 以后, $\text{Am}(\text{III})$ 吸附率达到 70% 左右, $\text{Eu}(\text{III})$ 的吸附率接近 90%, 且基本保持不变。本工作取 30 h 作为后续实验的平衡时间。

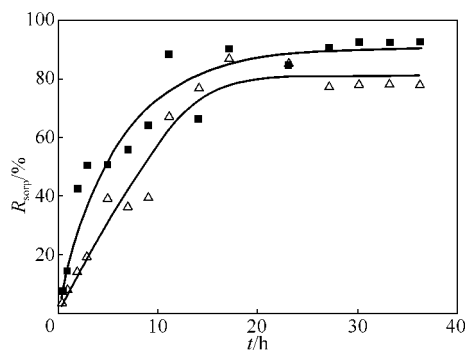


图 1 振荡时间对 Al_2O_3 吸附 $\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{Am}(\text{III})$ 的影响

Fig. 1 Sorption of $\text{Eu}(\text{III})$ and $\text{Am}(\text{III})$ onto Al_2O_3 as a function of shaking time

$I_0 = 0.05 \text{ mol/kg KNO}_3$, $\text{pH} = 5.0 \pm 0.4$,

$t = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $V/m = 100 \text{ mL/g}$;

Δ — $c(\text{Am})_0 = 3.1 \text{ nmol/L}$, \blacksquare — $c(\text{Eu})_0 = 59 \text{ nmol/L}$

2.2 液固比对吸附的影响

液固比对吸附的影响示于图 2。图 2 表明,当液固比为 1.00 mL/g 时,Am(III)和 Eu(III)吸附率在 60%~65%之间,随着液固比的增加,吸附率减小,当液固比为 400 mL/g 时,Am(III)和 Eu(III)的吸附率不到 20%。由于液固比太小,吸附后,上清液的计数率很低,计数的测量误差很大;而选择液固比太大,称量引起的误差就会很大。所以,本工作选择 $V/m = 100$ mL/g 作为后续实验的液固比。

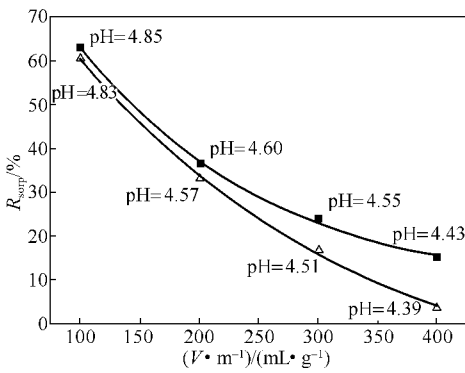


图 2 液固比对 Al₂O₃ 吸附 Eu(III) 和 Am(III) 的影响

Fig. 2 Sorption of Eu(III) and Am(III) onto Al₂O₃ as a function of V/m

$I_0 = 0.05$ mol/kg KNO₃, $t = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$;

Δ — $c(\text{Am})_0 = 1.2$ nmol/L, \blacksquare — $c(\text{Eu})_0 = 59$ nmol/L

2.3 pH 对吸附的影响

pH 对吸附的影响示于图 3。图 3 表明,在液固比为 100 mL/g,离子强度为 0.05 mol/kg KNO₃ 溶液中,Eu(III)和 Am(III)在氧化铝上的

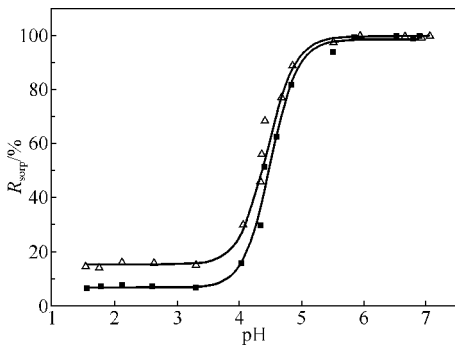


图 3 pH 对 Al₂O₃ 吸附 Eu(III) 和 Am(III) 的影响

Fig. 3 Sorption of Eu(III) and Am(III) onto Al₂O₃ as a function of pH

$I_0 = 0.05$ mol/kg KNO₃, $t = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $V/m = 100$ mL/g;

Δ — $c(\text{Am})_0 = 4.5$ nmol/L, \blacksquare — $c(\text{Eu})_0 = 32$ nmol/L

吸附率受到 pH 的强烈影响,吸附曲线均呈 S 型且非常相似。在 $\text{pH} < 3.5$ 时吸附率非常低,吸附率几乎没有发生变化;在 $\text{pH} = 3.5 \sim 5.0$ 时,吸附率明显提高,由原来的不到 20% 升至 90% 以上;在 $\text{pH} > 5.0$ 时吸附达到饱和。其原因可能与氧化铝在水溶液中形成羟基化的表面有关,这些羟基溶液溶液的 pH 值不同而发生质子化或去质子化^[15],还可能与 Eu(III)和 Am(III)离子在溶液中的存在形态及溶液的 pH 值等因素有关^[16]。

2.4 加入有机物后 pH 对吸附的影响

加入不同有机物后 pH 对吸附的影响示于图 4,5。图 4,5 表明,水杨酸、邻苯二甲酸、邻苯二酚对吸附的影响不大。Am, Eu 吸附率随 pH 的变化规律与图 3 相似。加入富里酸后,吸附曲线发生明显变化,不再呈 S 型,在 $\text{pH} < 4.5$ 时,金属离子的吸附随 pH 值增加而明显提高,在 $\text{pH} > 5.0$ 时,金属离子的吸附反而下降。这是由于富里酸吸附到氧化物的表面后,能够明显改变氧化物表面的物理化学性质,从而使金属离子通过富里酸上的羧基、酚羟基及其它功能基发生配位作用^[12]。在低 pH 值时,富里酸能提高金属离子的吸附可以解释为金属离子与吸附在氧化物表面的富里酸发生配位作用,随着 pH 值的升高,氧化物表面吸附的富里酸会减少,但是在 $\text{pH} < 4.5$ 之前,仍有足够吸附在氧化物表面的富里酸与金属离子发生配位作用,因此起到了提高金属离子吸附的作用;但随着 pH 继续升高,当 $\text{pH} > 5.0$,被

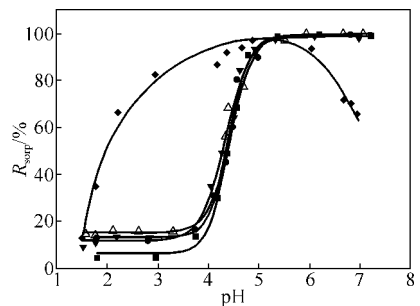


图 4 有机物加入后 pH 对 Al₂O₃ 吸附 Am(III) 的影响

Fig. 4 Percentages of Am(III) sorbed by Al₂O₃ as a function of pH in the absence and presence of organic ligands

$I_0 = 0.05$ mol/kg KNO₃, $t = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $V/m = 100$ mL/g;

Δ — $c(\text{Am})_0 = 4.5$ nmol/L, 无有机物 (No organic ligand),

\bullet — $c(\text{Am})_0 = 4.1$ nmol/L, $c(\text{Pht})_0 = 0.1$ mmol/L,

\blacktriangledown — $c(\text{Am})_0 = 4.1$ nmol/L, $c(\text{Sal})_0 = 0.1$ mmol/L,

\blacklozenge — $c(\text{Am})_0 = 4.5$ nmol/L, $\rho(\text{Fa})_0 = 20$ mg/L,

\blacksquare — $c(\text{Am})_0 = 4.1$ nmol/L, $c(\text{Cat})_0 = 0.1$ mmol/L

吸附的富里酸大大减少,金属离子就会与溶液中的富里酸发生配位作用,使吸附在氧化物表面的金属离子减少,吸附率下降。富里酸结构复杂,对吸附的影响是由于多种功能基共同作用的结果,而水杨酸、邻苯二甲酸、邻苯二酚功能基较富里酸单一,对吸附的影响不明显。

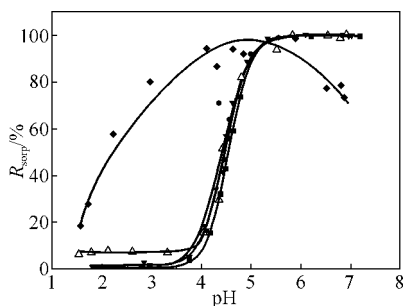


图 5 有机物加入后 pH 对 Al_2O_3 吸附 $\text{Eu}(\text{III})$ 的影响

Fig. 5 Percentages of $\text{Eu}(\text{III})$ sorbed by Al_2O_3 as a function

of pH in the absence and presence of organic ligands

$I_0 = 0.05 \text{ mol/kg KNO}_3$, $t = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $V/m = 100 \text{ mL/g}$;

Δ — $c(\text{Eu})_0 = 32 \text{ nmol/L}$, 无有机物 (No organic ligand),

\bullet — $c(\text{Eu})_0 = 33 \text{ nmol/L}$, $c(\text{Pht})_0 = 0.1 \text{ mmol/L}$,

\blacktriangledown — $c(\text{Eu})_0 = 33 \text{ nmol/L}$, $c(\text{Sal})_0 = 0.1 \text{ mmol/L}$,

\blacklozenge — $c(\text{Eu})_0 = 46 \text{ nmol/L}$, $\rho(\text{Fa})_0 = 20 \text{ mg/L}$,

\blacksquare — $c(\text{Am})_0 = 33 \text{ nmol/L}$, $c(\text{Cat})_0 = 0.1 \text{ mmol/L}$

3 结 论

低 pH 值时,邻苯二甲酸、水杨酸、邻苯二酚等低分子量有机物的加入对 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 在氧化铝上吸附产生了影响,但在高 pH 值,这些有机物对吸附的影响甚微,这与富里酸对吸附影响的结果截然不同。因此,用邻苯二甲酸、水杨酸、邻苯二酚等低分子量有机物作为富里酸的简单模型来研究其对 $\text{Am}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{III})$ 在氧化铝上吸附的影响是不合适的。

参考文献:

[1] Hiemstra T, Riemsdijk W H V. Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of hydroxides oxides [J]. J Colloid Interface Sci, 1998, 198: 282-295.

[2] 杨远友,刘 宁,张天明,等.少根根霉吸附 ^{241}Am 的研究[J].核化学与放射化学,2002,24(2):91-94.

[3] Cvjeticanin D, Cvjeticania N, Previc A. Sorption of Europium(III) and Iron(III) in Ionic and Colloid States on Silica Gel [J]. J Chromatogr, 1984, 286: 193-196.

[4] 廖家莉,杨远友,罗顺忠,等.固定化少根根霉吸附 ^{241}Am 的研究[J].核化学与放射化学,2002,24(4):227-231.

[5] 傅米瑛,王永江,熊春华,等.钷在亚胺基二乙酸树脂上的吸附行为及其机理[J].稀土,2002,23(5):56-59.

[6] 王耐东,齐 琦,陈健洁.钷在 D751 树脂上吸附性能的研究[J].离子交换与吸附,1993,9(2):119-123.

[7] Righetto L, Bidoglio G, Azimonti G, et al. Complete Actinide Interactions in Colloidal Humic Acid-Mineral Oxide Systems [J]. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1 913-1 919.

[8] Fairhurst A J, Warwick P, Richardson S. The Influence of Humic Acid on the Adsorption of Europium Onto Inorganic Colloids as a Function of pH [J]. Radiochim Acta, 1995, 69: 103.

[9] Wang X K, Dong W M, Dai X X, et al. Sorption and Desorption of Eu and Yb on Alumina: Mechanisms and Effect of Fulvic Acid [J]. Appl Radiat Isot, 2000, 52: 165-173.

[10] Dong W M, Wang X K, Bian X Y, et al. Comparative Study on Sorption/Desorption of Radioeuropium on Alumina, Bentonite and Red Earth: Effects of pH, Ionic Strength, Fulvic Acid, and Iron Oxides in Red Earth [J]. Appl Radiat Isot, 2001, 54: 603-610.

[11] Tao Z Y, Li W J, Zhang F M, et al. $\text{Am}(\text{III})$ Adsorption on Oxides of Aluminium and Silicon; Effects of Humic Substances, pH, and Ionic Strength [J]. J Colloid Interface Sci, 2003, 265: 221-226.

[12] Tao Z Y, Chu T W, Du J Z, et al. Effect of Fulvic Acids on Sorption of $\text{U}(\text{IV})$, Zn, Yb, I and $\text{Se}(\text{IV})$ Onto Oxides of Aluminum, Iron and Silicon [J]. Appl Geochem, 2000, 15: 133-139.

[13] Benyahya L, Garnier J M. Effect of Salicylic Acid Upon Trace-Metal Sorption ($\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Mn}(\text{II})$) Onto Alumina, Silica, and Kaolinite as a Function of pH [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 1 398-1 407.

[14] Buerge-Weirich D, Behra P, Sigg L. Adsorption of Coppr, Nickel, and Cadmium on Geothite in the Presence of Organic ligands [J]. Aquat Geochem, 2003, 9: 65.

[15] Bower A R, Hang C P. Adsorption Characteristics of Metal-EDTA Complexes Onto Oxids [J]. J Colloid Interface Sci, 1986, 110: 575.

[16] Turuer D R, Whitfield M, Dickson A G; The Equilibrium Speciation of Dissolve Components in Freshwater at 25°C and 1 atm Pressure [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1981, 45: 855-881.