

文章编号: 0253-9950(2005)02-0108-05

荧光衰减光谱法研究 Eu(Ⅲ) 在 氧化铝表面的化学形态

王祥科, 郑善良

中国科学院 等离子体物理所, 安徽 合肥 230031

摘要:为了解化学性质与 Eu 相似的长寿命镧系和锕系元素在环境中的化学形态,用荧光衰减光谱法测定了 N₂ 环境下,在 pH = 5.3 ± 0.1,离子强度为 0.1 mol/kg NaClO₄ 条件下,Eu(Ⅲ)在氧化铝和胡敏酸-氧化铝表面上的化学形态及 Eu(Ⅲ)与胡敏酸的配位特性。研究表明,当胡敏酸被吸附到氧化铝表面上时,胡敏酸对 Eu(Ⅲ)在氧化铝上的吸附具有很强的促进作用;在胡敏酸存在下,Eu(Ⅲ)在氧化铝上可能的吸附形态为:
 $\equiv(\text{Al}-\text{O})-\text{Eu}-\text{HA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ 和 $\equiv(\text{Al}-\text{O})-\text{Eu}-\text{HA}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 。

关键词: 光谱法; 氧化铝; 胡敏酸; 放射性核素; 吸附

中图分类号: X131.3; O614.33 **文献标识码:** A

随着核能的利用和发展,放射性废物的处理和地质处置是和平利用核能面临的一个主要难题。长寿命放射性核素在地质介质中的化学行为和化学形态是研究放射性废物地质处置的关键问题^[1,2],了解镧系和锕系元素在地质介质中的吸附行为对于废物处置的安全评价很重要^[3]。各种光谱方法,如时间衰减荧光光谱法(TRLFS),X射线吸收光谱(XAFS),扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS),激光诱导荧光光谱(LIF)等,为了解放射性核素在环境中的化学形态提供了一种高效便捷的方法,对评估长寿命核素在环境中的迁移行为具有重要的意义^[4~6]。

腐殖物质是广泛存在于环境中的天然有机物,包括胡敏酸(HA)、富啡酸(FA)和胡敏素。腐殖物质对金属离子的强配合性能,决定了放射性核素在环境中的化学行为在很大程度上受腐殖物质的影响^[7]。大量的研究表明,在金属离子-矿物颗粒-腐殖物质三元体系中,金属离子在各相之间的分布在很大程度上取决于腐殖物质的分布情况,特别是金属离子与腐殖物质形成强配合物的时候。在酸性条件下,腐殖物质的存在会增强金属离子在矿物质表面上的吸附;在碱性条件下,特别是在高pH值条件下,腐殖物质会降低金属离

子在矿物质表面上的吸附^[1,6,8,9]。

Takahashi等^[4,5]用LIF法研究了胡敏酸对Eu(Ⅲ)和Cm(Ⅲ)在蒙脱石上吸附的影响。发现Eu(Ⅲ)和Cm(Ⅲ)主要以金属离子与胡敏酸配合的形式存在于蒙脱石表面。Montavon等^[6]用TRLFS法研究了聚丁烯二酸对Eu(Ⅲ)在氧化铝上的吸附影响。结果表明,Eu(Ⅲ)在氧化铝-胡敏酸表面上的形态由固相表面的有机质和矿物颗粒共同决定,且受pH值的影响。TRLFS法是一种研究局部结构的方法,灵敏度高,测定范围广,通过光谱图中的f-f电子跃迁,可以提供金属离子局部结构的有效信息,并可根据光谱的衰减时间计算出金属离子外面第一层的水分子数。TRLFS法已经广泛应用于镧系和锕系元素(如Eu(Ⅲ)和Cm(Ⅲ))在氧化硅^[10],蒙皂石^[3],高岭土^[3],氧化铝^[6]和蒙脱石^[4,5]上的吸附研究。但是用来研究腐殖酸对金属离子在矿物质表面上吸附影响的工作仍然很少,光谱法研究腐殖物质对金属离子在矿物质表面上的结构和形态影响的更少。本文利用荧光衰减光谱法研究胡敏酸对Eu(Ⅲ)在氧化铝上吸附的影响,以及Eu(Ⅲ)在氧化铝和胡敏酸-氧化铝表面上的化学形态。

收稿日期:2004-01-09; 修订日期:2004-05-25

基金项目:中国科学院“百人计划”资助项目(C03124025)

作者简介:王祥科(1973-),男,山东人,博士,研究员,从事核技术的应用研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

γ-氧化铝的组成、来源同文献[6,11,12];胡敏酸(HA),取自广东大亚湾表层土壤(0~20 cm),经提取纯化处理后,主要成分^[13]为:C,55.5%;H,5.2%;N,5.3%;O,33.1%;S,0.9%;NaClO₄和 ICP-MS 专用 Eu(Ⅲ)标准溶液均为光谱纯。

TRL FS 仪器主要由激光器(Lambda Physik, EMG201 E)和数据采集探测器(Princeton Instruments, OSMA IRY 700 G)两部分组成。

1.2 实验方法

实验前,氧化铝用以下方法预处理:先用 0.1 mol/L HNO₃ 清洗,然后用 0.1 mol/L NaOH 清洗至 pH = 10,最后用蒸馏水清洗直至洗涤水与蒸馏水的电导相等。用布鲁纳尔-埃梅特-泰勒方法(N₂-BET)测得样品的表面积为 105 m²/g,用光子发射光谱(PCS)方法测得粒径为 100~130 nm,零电势点为 pH = 8.9 ± 0.1。

在波长为 396.6 nm 下,分别在胡敏酸、氧化铝和胡敏酸-氧化铝存在下,用荧光衰减光谱法测量 Eu(Ⅲ)的光谱特性。实验条件为:Eu(Ⅲ)浓度为 4.1 nmol/L,HA 质量浓度为 12 mg/L,每升含氧化铝为 0.44 g,温度为 20 °C,pH 值为 5.3 ± 0.1,离子强度为 0.1 mol/kg NaClO₄,在 N₂ 条件下测量 Eu(Ⅲ)的光谱图。

2 结果和讨论

2.1 Eu(Ⅲ)的荧光光谱特性

在 pH = 5.1, Eu(Ⅲ)在胡敏酸存在下的荧光光谱图示于图 1。Eu(Ⅲ)的荧光衰减光谱特性主要由以下电子跃迁决定:⁵D₀ → ⁷F₀ (λ = 579 nm), ⁵D₀ → ⁷F₁ (λ = 594 nm), ⁵D₀ → ⁷F₂ (λ = 619 nm), ⁵D₀ → ⁷F₃ (λ = 651 nm), ⁵D₀ → ⁷F₄ (λ = 702 nm)。Eu(Ⅲ)的荧光衰减光谱的峰位置与它的化学形态无关,游离的 Eu³⁺ 离子和已与胡敏酸配合或被吸附的 Eu(Ⅲ)荧光衰减光谱的区别在于⁵D₀ → ⁷F₁ (λ = 594 nm) 峰的强度与⁵D₀ → ⁷F₂ (λ = 619 nm) 峰的强度之比不同。Eu(Ⅲ)荧光衰减光谱的衰减时间(τ)和 Eu(Ⅲ)外层的水分子数(n_{H₂O})之间的关系式为^[14]:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.07 \cdot k_{\text{obs}} - 0.62。$$

(1)

式中, k_{obs} 是衰减常数, ms^{-1} , $k_{\text{obs}} = 1/\tau。$

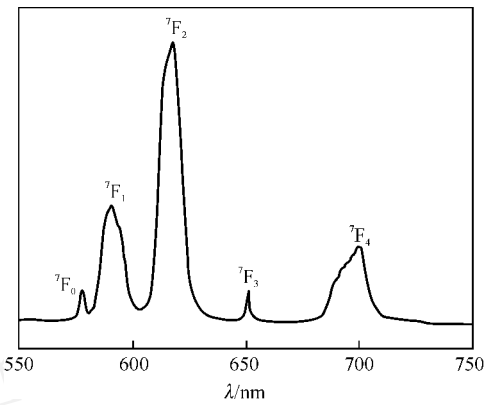


图 1 胡敏酸存在下, Eu(Ⅲ) 的荧光光谱图
Fig. 1 Fluorescence spectroscopy of Eu(Ⅲ) in humic acid solution
pH = 5.1

2.2 Eu(Ⅲ)在 3 种体系中的荧光光谱

分别在氧化铝、胡敏酸和胡敏酸-氧化铝存在下, Eu(Ⅲ)的荧光光谱图示于图 2。从图 2 可知, 在 3 种不同介质中, 电子跃迁⁵D₀ → ⁷F₁ (λ = 594 nm) 与⁵D₀ → ⁷F₂ (λ = 619 nm) 的峰强度比值分别为 1.68, 0.33 和 0.26。

2.3 Eu(Ⅲ)在三种体系中的荧光衰减光谱

Eu(Ⅲ)在有氧化铝和有胡敏酸-氧化铝的溶液中的三维衰减光谱随延迟时间的关系示于图 3 和图 4。从图 3、4 看出, 在有氧化铝的溶液中, 由于大部分 Eu(Ⅲ)以游离的 Eu³⁺ 离子存在于溶液中, 在 594 nm 处的峰强度比 619 nm 处的峰强度大; 而在氧化铝-胡敏酸的溶液中, 大部分 Eu(Ⅲ)被吸附到氧化铝-胡敏酸固体表面上, 在 619 nm 处的峰强度比 594 nm 处的峰强度大; 并且 Eu(Ⅲ)的荧光衰减光谱的强度随延迟时间的增加而逐渐减弱, 直至最后和本底相同。

Eu(Ⅲ)在 3 种体系中的荧光衰减光谱强度随延迟时间的变化关系示于图 5。对图 5 中的数据点拟合可以得到 Eu(Ⅲ)的衰减时间, 根据公式 (1) 计算出 Eu(Ⅲ)周围第一层水分子的数目, 从而可以推算出 Eu(Ⅲ)在 3 种体系中的可能存在的化学形态, 具体结果列入表 1。从表 1 可以看出, 在氧化铝存在下, Eu(Ⅲ)的荧光衰减时间为 110 和 210 μs。110 μs 表示 Eu(Ⅲ)周围第一层有 9 个水分子, 此结果与水合的 Eu³⁺ 离子在溶液中周围有 9 个水分子完全吻合, 表示在该实验条件下, Eu(Ⅲ)在氧化铝溶液中有水合的 Eu³⁺ 离

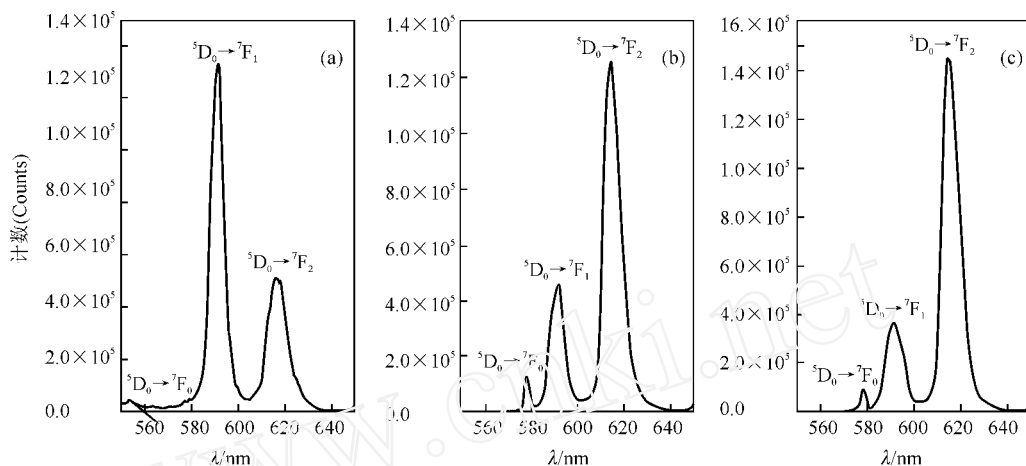


图 2 Eu(Ⅲ)分别在氧化铝、胡敏酸以及胡敏酸-氧化铝存在下的荧光光谱图

Fig. 2 Eu(Ⅲ) fluorescence spectra in the presence of alumina, HA and alumina-HA

(a) —Al₂O₃, (b) —HA, (c) —HA-Al₂O₃

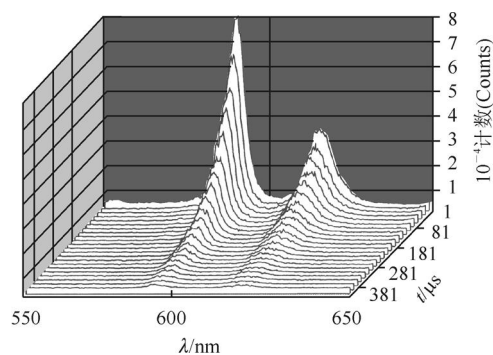


图 3 氧化铝存在下 Eu(Ⅲ)的
三维荧光衰减光谱图

Fig. 3 Three-dimensional spectra of Eu(Ⅲ)
in the presence of Al₂O₃

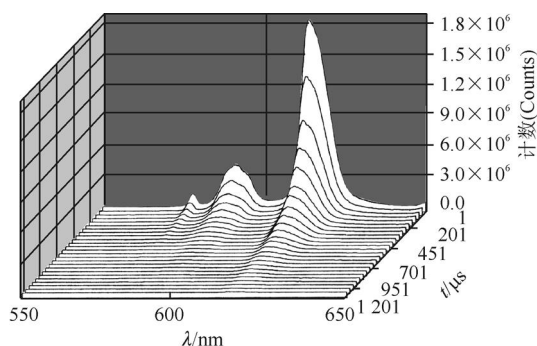


图 4 胡敏酸-氧化铝共同存在下 Eu(Ⅲ)的
三维荧光衰减光谱图

Fig. 4 Three-dimensional spectra of Eu(Ⅲ)
in the presence of HA-Al₂O₃

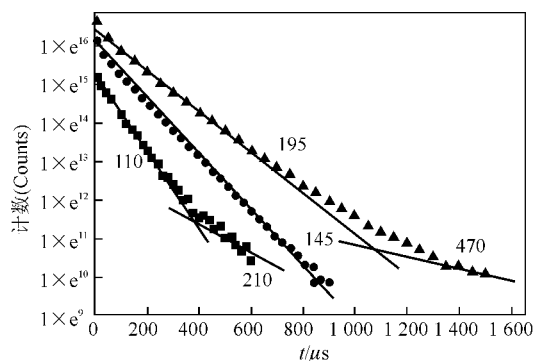


图 5 Eu(Ⅲ)在三种溶液中的荧光衰减光谱强度
随延迟时间的变化关系

Fig. 5 Time dependence of Eu(Ⅲ) fluorescence spectra
in three different solutions

■—Al₂O₃, ●—HA, ▲—HA-Al₂O₃

子存在;210 μs 表示 Eu(Ⅲ)周围第一层有 4 个水分子,说明在氧化铝存在下,除了 Eu(Ⅲ)以水合离子存在于溶液中之外,还有部分 Eu(Ⅲ)在失去 5 个水分子后被吸附到氧化铝颗粒表面上。实验结果与 Montavon 等^[6]的研究结果完全一致。在胡敏酸存在下,由于 Eu(Ⅲ)与胡敏酸可以形成很强的配合物,而且 Eu(Ⅲ)只有一个荧光衰减时间,说明 Eu(Ⅲ)与胡敏酸形成了一种稳定的配合物。在胡敏酸-氧化铝共同存在下,Eu(Ⅲ)有两个不同的衰减时间,说明 Eu(Ⅲ)在表面吸附有胡敏酸的氧化铝颗粒上形成了两种不同形态的配合物,Eu(Ⅲ)周围第一层有 5 个水分子,说明

Eu(Ⅲ) 吸附在氧化铝的表层,在实验条件(如 pH 值、离子强度等)改变时有可能从氧化铝表层被解吸下来;而 Eu(Ⅲ) 周围第一层有 2 个水分子,说明 Eu(Ⅲ) 吸附在氧化铝的内层,即使实验条件改变也很难从氧化铝上被解吸下来,此吸附属于不可逆吸附。Eu(Ⅲ) 在胡敏酸-氧化铝共同存在下的荧光衰减时间与在胡敏酸和氧化铝单独存在下的衰减时间完全不同。说明 Eu(Ⅲ) 在胡敏酸-氧化铝共同存在下的存在形态与在胡敏酸或氧化铝存在下的形态不同。Eu(Ⅲ) 在胡敏酸-氧化铝上

的吸附形态由氧化铝及氧化铝表面上的胡敏酸共同决定。从荧光衰减时间上分析,在胡敏酸-氧化铝共同存在下,溶液中不存在水合的 Eu^{3+} 离子,此结果与静态法研究 Eu(Ⅲ) 在胡敏酸-氧化铝上的吸附结果完全一致^[15]。

荧光衰减光谱法是核废物处理处置研究中的一种非常有用的方法,特别是测量放射性核素在环境中的存在形态,为评估放射性核素在环境中的化学和物理行为提供了非常好的数据。

表 1 在氧化铝、胡敏酸和胡敏酸-氧化铝存在下 Eu(Ⅲ) 的荧光衰减光谱特性
Table 1 Spectroscopy characteristics of Eu(Ⅲ) in the presence of Al_2O_3 , HA and HA- Al_2O_3

基质 (Substrate)	$\frac{N(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)}{N(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)}$	$\tau/\mu\text{s}$	$n(\text{H}_2\text{O})^*$	可能的存在形态 (Proposed specy)
Al_2O_3	1.68	$110 \pm 5, 210 \pm 10$	9,4	$\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}, \equiv(\text{Al}-\text{O})_2-\text{Eu}^+(\text{H}_2\text{O})_4$
HA	0.33	145 ± 7	7	$\text{HA}_2\text{Eu}^+(\text{H}_2\text{O})_7$
HA- Al_2O_3	0.26	$195 \pm 7, 470 \pm 50$	5,2	$\equiv(\text{Al}-\text{O})-\text{Eu}-\text{HA}^+(\text{H}_2\text{O})_5,$ $\equiv(\text{Al}-\text{O})-\text{Eu}-\text{HA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$

注(Notes): pH = 5.3, 0.1 mol/kg NaClO_4 ; “*”表示根据公式(1)计算出的在第一层的水分子数,误差为 0.5 (The error of number of water molecules calculated from Eq. (1) in the first coordination sphere is 0.5)

3 结 论

在酸性条件下,胡敏酸对 Eu(Ⅲ) 在氧化铝上的吸附具有明显的促进作用, Eu(Ⅲ) 在氧化铝-胡敏酸表面上的形态由胡敏酸和氧化铝共同决定,而且 Eu(Ⅲ) 在氧化铝-胡敏酸表面上的吸附存在两种不同的形态: $\equiv(\text{Al}-\text{O})-\text{Eu}-\text{HA}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ (表层吸附) 和 $\equiv(\text{Al}-\text{O})-\text{Eu}-\text{HA}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (内层吸附)。研究结果对于了解腐殖酸对长寿命镧系和锆系元素在环境中的化学行为具有重要的意义。尽管静态法研究表明,在大多数情况下腐殖酸对放射性核素在矿物质表面上的吸附随 pH 值升高而减弱,但在碱性条件下腐殖酸对放射性核素在矿物质表面上的微观吸附以及放射性核素在液相和固相中的存在形态有待于用光谱法进一步研究。

参考文献:

[1] Wang Xiang-ke, Dong Wen-ming, Dai Xiong-xin, 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.

[2] Wang Xiang-ke, Dong Wen-ming, Gong Ying-chun, et al. Sorption Characteristics of Radioeuropium on Bentonite and Kaolinite[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2001, 250(2):267~270.

[3] Stumpf TH, Bauer A, Coppin F, et al. Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study of the Sorption of Cm Onto Smectite and Kaolinite, Environment[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 3 691~3 694.

[4] Takahashi Y, Kimura T, Minai Y. Direct Observation of Cmrfulvate Species on Fulvic Acid-montmorillonite Hybrid by Laser Induced Fluorescence Spectroscopy[J]. Gechim Cosmochim Acta, 2002, 66:1~12.

[5] Takahashi Y, Kimura T, Kato Y, et al. Speciation of Europium Sorbed on a Montmorillonite Surface in the Presence of Polycarboxylic Acid by Laser Induced Fluorescence Spectroscopy[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33:4 016~4 021.

[6] Montavon G, Markai S, Andres Y, et al. Complexation Studies of Eu With Alumina-bound Polymaleic Acid: Effect of Organic Polymer Loading and Metal Ion Concentration[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36:3 303~3 309.

- [7] 史红霞,郭亮天. 腐殖酸胶体对超铀核素存在形态的影响研究[J]. 核化学与放射化学,2003,25(1):22~25.
- [8] Wang Xiang-ke, Dong Wen-ming, Wang Chang-hui, et al. Sorption and Desorption of Co(II) on Alumina: Mechanisms and Effect of Humic Substances[J]. Appl Radiat Isot, 2002,56:765~771.
- [9] Fairhurst A T, Warwich P, Richardson S. The Influence of Humic Acid on the Adsorption of Europium Onto Inorganic Colloids as a Function of pH[J]. Colloids Surfaces A, 1995,99:187~199.
- [10] Chung K H, Klenze R, Park K, et al. A Study of the Surface Sorption Process of Cm on Silica by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study[J]. Radiochim Acta, 1998,82:215~219.
- [11] Rabung TH, Stumpf TH, Geckeis H, et al. Sorption of Am and Eu Onto γ -alumina: Experiments and Modeling[J]. Radiochim Acta,2000,88:711~716.
- [12] Wang Xiang-ke, Rabung TH, Geckeis H. Effect of pH and Humic Acid on the Adsorption of Cesium Onto γ -Al₂O₃ [J]. J Radioanal Nucl Chem,2003,258:83~87.
- [13] Zhang J, Zhai J J, Zhao F, et al. Study of Soil Humic Substances by Cross-polarization Magic Angle Spinning ¹³C Nuclear Magnetic Resonance and Pyrolysis-capillary Gas Chromatography [J]. Anal Chim Acta, 1999,378:177~182.
- [14] Kimura T, Choppin G R. Luminescence Study on Determination of the Hydration Number of Cm(III) [J]. J Alloy Compd, 1994,213/214:313~317.
- [15] Wang Xiang-ke, Rabung Th, Geckeis H, et al. The Effect of Humic Acid on the Sorption of Am(III) and Eu(III) onto γ -Al₂O₃ (to be published).

Speciation of Eu(III) on γ -Al₂O₃: A Fluorescence Spectroscopy Study

WANG Xiang-ke, ZHENG Shan-liang

Institute of Plasma Physics, the Chinese Academy of Science, P.O.Box 1126, Hefei 230031, China

Abstract: The speciation of Eu(III) on γ -Al₂O₃ is investigated by fluorescence spectroscopy study in the presence of alumina, humic acid and humic acid-alumina. The experiments are performed at 0.1 mol/kg NaClO₄, pH = 5.3 ± 0.1 and under N₂ atmosphere. The results show that sorption of Eu(III) at HA coated alumina surface is strongly influenced by humic acid and the species of Eu(III) is dominated by both alumina particles and humic acid sorbed onto the mineral surface in the presence of humic acid-alumina. The study of effect of humic acid on the sorption and species of Eu(III) onto mineral surface is important to understand fully the behavior of Eu(III), or its analogue trivalent lanthanides and actinides in environment.

Key words: spectroscopy; alumina; humic acid; radionuclide; sorption