

文章编号:0253-9950(2011)01-0006-06

硅胶对 Ge 的吸附性能研究

李忠勇,高惠波,陈大明,韩连革,张文辉,金小海,白红升,雷衍庆,尹 卫*

原子高科股份有限公司,北京 102413

摘要:研究了硅胶对 Ge 的吸附性能。结果表明,硅胶对 Ge 的吸附在 15 min 基本达到静态吸附平衡;高浓度 HNO_3 环境有利于硅胶对 Ge 的吸附;温度对吸附率的影响不大;Ge 质量浓度大于 0.65 g/L 时,吸附处于饱和状态,有利于吸附均匀性。硅胶吸附 Ge 的过程符合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型,是一个吸热过程,动力学过程符合一级动力学方程。

关键词:硅胶;吸附;吸附等温式;吸附热力学;吸附动力学

中图分类号:O647.32 **文献标志码:**A

Adsorption Characteristics of Germanium on Silica Gel

LI Zhong-yong, GAO Hui-bo, CHEN Da-ming, HAN Lian-ge, ZHANG Wen-hui,
JIN Xiao-hai, BAI Hong-sheng, LEI Yan-qing, YIN Wei*

Atom High Technology Co., Ltd., Beijing 102413, China

Abstract: Adsorption characteristics of germanium on silica gel were studied. Results show that the adsorption process can basically achieve the state of adsorption equilibrium within 15 min. The high-concentration HNO_3 environment is favorable for the adsorption of Ge on silica gel. The adsorption rate is increasing with the system temperature. The concentration of Ge should be over 0.65 g/L. The adsorption process meets the Langmuir adsorption model and can also satisfy the Freundlich adsorption model. The adsorption process is an endothermic process, and the adsorption of Ge on silica gel can be best described by first order kinetics.

Key words: silica gel; adsorption; adsorption isotherm; adsorption thermodynamic; adsorption kinetics

PET 是目前分子影像技术的重要手段之一,其显像过程是将正电子显像剂注入人体,它们随血液循环浓集在病灶组织。正电子发生湮没辐射,产生一对能量相等、方向相反的 γ 光子,PET 扫描仪利用 γ 光子对的直线性和同时性进行符合

探测,经过处理,就可重建出正电子显像剂在体内病灶的断层图像,并显示活体内的代谢及生化活动^[1-3]。PET 显像技术是目前用以诊断肿瘤、心脏病和神经系统疾病的最优手段,但其显像过程受到很多物理因素的影响,必须进行校正^[4],衰减

收稿日期:2009-11-12;修订日期:2010-03-16

作者简介:李忠勇(1983—),男,山东莱西人,硕士研究生,放射性同位素技术专业

* 通讯联系人:尹 卫(1966—),男,研究员级高工, yiyi@ciae.ac.cn

校正就是 PET 校正技术中重要的一种^[5]。⁶⁸Ge-⁶⁸Ga 衰变时主要 γ 射线能量为 511 keV, 与体内电子湮灭产生的 γ 光子能量一致, 具有良好的特性, 因此 ⁶⁸Ge-⁶⁸Ga 射线源在 PET 衰减校正中得到广泛的应用^[6-7]。

硅胶是由多聚硅酸经分子间脱水而形成的一种多孔性物质, 属于无定形结构, 具有较大的比表面积, 具有很好的吸附性能以及较高的耐辐照性能和化学稳定性, 利用其吸附性能, 可以制备 ⁶⁸Ge 放射源。因此有必要研究 ⁶⁸Ge 在硅胶上的吸附行为, 掌握其吸附性能和规律, 从而为制源工艺提供相关参数。本工作以 ⁶⁸Ge 为示踪剂, Ge 为载体, 研究各种实验条件如时间、HNO₃ 浓度、温度、固液比等对吸附的影响, 为研究 ⁶⁸Ge 在硅胶上的吸附行为提供有益参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅胶(SiO₂ · xH₂O), 试剂级, 青岛海洋化工厂分厂; 无载体 ⁶⁸Ge 溶液, 核纯度大于 99.99%, 107.3 GBq/L, 北京原子高科股份有限公司; GeO₂, 高纯试剂(纯度 99.999%), 国药集团化学试剂有限公司; HCl、HNO₃, 分析纯, 北京化工厂; 乙醇(CH₃CH₂OH), 分析纯, 北京化学试剂公司。

BS110S 型电子天平, 德国 Sartorius 公司; TGL-16G 型离心机, 上海安亭科学仪器厂; HY-5 型回旋式振荡器, 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司; ZD79-C 真空干燥箱, 北京兴争仪器设备厂; FH463A1 智能定标器, 北京核仪器厂; FT-603 井型 γ 闪烁探头, 北京核仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 ⁶⁸Ge 示踪溶液的配制 在 10 mL 西林瓶中加入 1 mol/L HNO₃ 溶液 5.50 mL, 移取无载体 ⁶⁸Ge 溶液 0.20 mL 至瓶中, 混合均匀。稀释后的 ⁶⁸Ge 溶液放射性浓度约为 3.76 GBq/L, 作为放射性示踪溶液。

1.2.2 Ge 溶液的配制 称取 144.24 mg GeO₂ 粉末, 用 9 mol/L HCl 溶液 2.50 mL 溶解, 溶液为无色澄清液体; 将其移入 10 mL 容量瓶中, 用 15 mol/L HNO₃ 溶液定容, 得到 10.00 g/L 的载体 Ge 溶液(以 Ge 量计算), 备用。

1.2.3 硅胶的预处理 取适量硅胶, 用去离子水漂洗数次, 除去悬浮的粉末; 在 140 °C 下加热活化 24 h, 于 60 °C 下保存备用。

1.2.4 Ge 的吸附 移取 10.00 g/L 的 Ge 溶液 0.30 mL、15 mol/L HNO₃ 溶液 1.70 mL、⁶⁸Ge 示踪溶液 0.30 mL 至 10 mL 反应瓶中, 混合均匀, 取 100 μ L 作为样品, 测量放射性计数; 然后加入 50.00 mg 硅胶, 振荡器中速振荡 20 min, 将硅胶移出、干燥, 溶液离心后取 100 μ L 作为样品, 测量放射性计数。

1.3 吸附率和吸附量的计算

吸附率计算公式:

$$D = \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) \times 100\%$$

硅胶吸附量计算公式:

$$Q = \frac{V_0 D \rho_0(\text{Ge})}{m}$$

式中, C_0 、 C_1 分别为吸附前后样品溶液的放射性计数; V_0 为吸附前 Ge 溶液的体积, mL; $\rho_0(\text{Ge})$ 为吸附前 Ge 溶液质量浓度, g/L; m 为硅胶质量, mg。

2 结果与讨论

2.1 时间对吸附的影响

吸附时间对吸附的影响示于图 1。由图 1 看出, 当 $t < 15$ min 时, 随着吸附时间的增加, 硅胶对 Ge 的吸附率显著增加; 当 $t > 15$ min 后, 吸附率变化不明显, 吸附达到静态吸附平衡。据此, 以下实验的吸附时间均设定为 20 min。

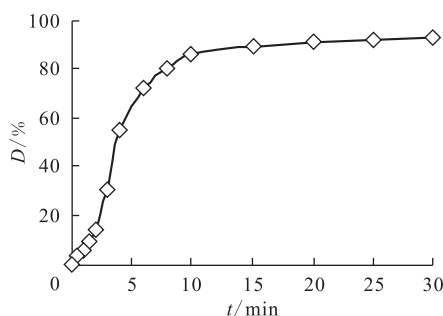


图 1 时间对硅胶吸附 Ge 的影响

Fig. 1 Effect of time on adsorption

$c(\text{HNO}_3) = 14 \text{ mol/L}$, 固液比(Solid/liquid ratio) 25 g/L, $\rho_0(\text{Ge}) = 1.5 \text{ g/L}$, 室温(Room temperature)

2.2 HNO₃ 浓度对吸附的影响

HNO₃ 浓度对吸附的影响示于图 2。由图 2 可见, 硅胶对 Ge 的吸附率随着 HNO₃ 浓度的增大而增加。一般认为, 高浓度 HNO₃ 环境中 Ge 以 Ge⁴⁺ 形态存在^[6], 有利于 Ge 的吸附; 当 HNO₃ 浓度降低时, Ge 以某种阳离子(如 Ge 的络离子)形态存在, 其吸

附作用力相对低于 Ge^{4+} , 因而吸附率会降低; 当酸度继续降低, 甚至变为中性时, Ge 多以 GeO_3^{2-} 形态存在, 吸附率小于 60%。为了保证 ^{68}Ge 的利用率, 实验选择 HNO_3 浓度为 12~15 mol/L。

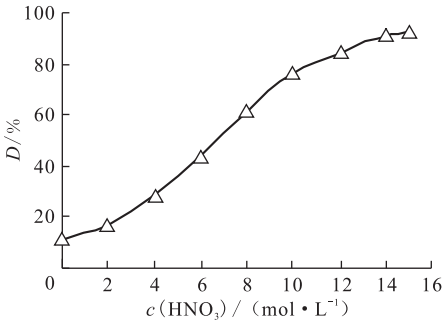


图 2 HNO_3 浓度对硅胶吸附 Ge 的影响

Fig. 2 Effect of concentration
of HNO_3 on adsorption

固液比(Solid/liquid ratio)25 g/L, $\rho_0(\text{Ge})=1.5\text{ g/L}$,
室温(Room temperature), $t=20\text{ min}$

2.3 温度对吸附的影响

温度对硅胶吸附 Ge 的影响示于图 3。图 3 曲线表明, 在 5~35 $^{\circ}\text{C}$ 范围内^[8], 温度对硅胶吸附

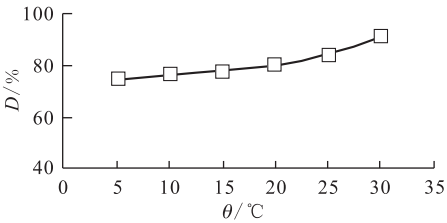


图 3 温度对硅胶吸附 Ge 的影响

Fig. 3 Effect of temperature on adsorption
 $c(\text{HNO}_3)=14\text{ mol/L}$, 固液比(Solid/liquid ratio)25 g/L,
 $\rho_0(\text{Ge})=1.5\text{ g/L}$, $t=20\text{ min}$

Ge 的影响不明显, 温度较低时仍有较高的吸附率, 因而实验选择在室温条件下进行即可。

2.4 固液比对吸附的影响

实验中固定液相体积(总体积为 2.0 mL), 改变硅胶的加入质量, 分别得到固液比为 2.5、10、25、50、100、250 g/L 的溶液体系进行吸附实验。固液比对硅胶吸附 Ge 的影响示于表 1。由表 1 看出, 随着固液比的增大, 单位质量的硅胶对 Ge 的吸附量明显降低; 而吸附率增大, 能够提高 Ge 的利用率。 ^{68}Ge 放射源的制备中应首先保证 ^{68}Ge 的利用率, 因此实验选择固液比为 25 g/L。

表 1 固液比对硅胶吸附 Ge 的影响

Table 1 Effect of solid-liquid ratio on adsorption

固液比 (Solid/liquid ratio)/(g · L ⁻¹)	$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$D/\%$	固液比 (Solid/liquid ratio)/(g · L ⁻¹)	$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$D/\%$
2.5	129.9	21.65	50	27.3	91.00
10	76.0	50.69	100	14.3	95.52
25	48.8	81.36	250	5.8	96.37

注(Notes): $c(\text{HNO}_3)=14\text{ mol/L}$, $\rho_0(\text{Ge})=1.5\text{ g/L}$, 室温(Room temperature), $t=20\text{ min}$

2.5 Ge 浓度对吸附的影响

Ge 初始质量浓度变化对硅胶吸附 Ge 的影响示于图 4。由图 4 可知, 当 Ge 初始质量浓度小于 0.65 g/L 时, 吸附率变化很小; 当 Ge 初始质量浓度大于 0.65 g/L 时, 随着 Ge 初始质量浓度的增大, 吸附率明显降低; 而吸附量逐渐增加, 最后吸附量变化不明显, 说明随着 Ge 初始质量浓度的增加, 硅胶对 Ge 的吸附达到饱和, 在饱和状态下, 有利于吸附的均匀性。实验条件下硅胶对 Ge 的静态最大吸附量(即吸附容量)约为 120 mg/g (以硅胶计, 下同); 若 Ge 全部以 ^{68}Ge 计, 硅胶对 ^{68}Ge 的吸附可达 $3.15 \times 10^7\text{ MBq/g}$ 。

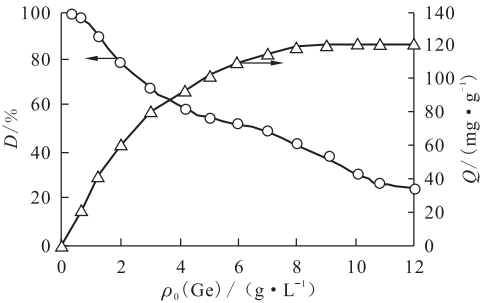


图 4 Ge 初始质量浓度对硅胶吸附 Ge 的影响

Fig. 4 Effect of original concentration
of Ge on adsorption

$c(\text{HNO}_3)=14\text{ mol/L}$, 固液比(Solid/liquid ratio)25 g/L,
室温(Room temperature), $t=20\text{ min}$

2.6 Cl^- 浓度对硅胶吸附性能的影响

实验中载体 Ge 溶液是由 9 mol/L HCl 溶液溶解 GeO_2 实现的,难免会引入 Cl^- 。通过往反应体系中滴加 10 mol/L HCl 溶液,改变体系的 Cl^- ,研究 Cl^- 浓度对硅胶吸附性能的影响,结果示于图 5。由图 5 可以看出,随着溶液中 Cl^- 浓度的增大,吸附率逐渐降低;但是在 0.9 mol/L 左右的 Cl^- 浓度下,硅胶对 Ge 仍具有较高的吸附率(大于 60%),实验中 Cl^- 浓度为 0.3 mol/L,吸附率大于 80%,满足生产需求。

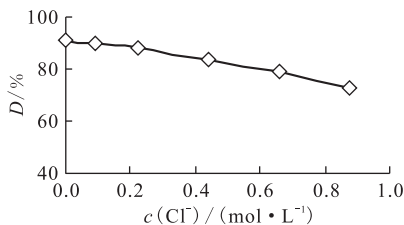


图 5 Cl^- 浓度对硅胶吸附 Ge 的影响

Fig. 5 Effect of concentration of Cl^- on adsorption

$c(\text{HNO}_3) = 14 \text{ mol/L}$, 固液比 (Solid/liquid ratio) 25 g/L,
 $\rho_0(\text{Ge}) = 1.5 \text{ g/L}$, 室温 (Room temperature), $t = 20 \text{ min}$

2.7 吸附等温式

常用的吸附模型有 Langmuir 和 Freundlich 两种等温类型,分别有相应的比较成熟的吸附等温式来描述^[9]。

(1) Langmuir 吸附等温式

Langmuir 吸附等温式是建立在单分子理论基础上的,可以表达为

$$\frac{\rho}{Q} = \frac{1}{Q_e} \rho + \frac{1}{bQ_e}$$

以 ρ/Q 对 ρ 作图(图 6),直线斜率为 $1/Q_e$,截距为 $1/(Q_e b)$ 。

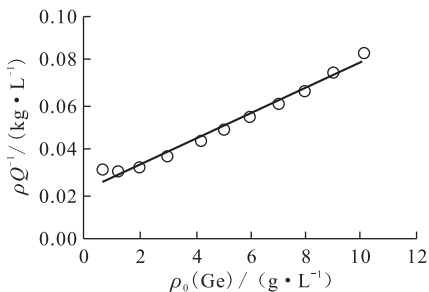


图 6 Langmuir 方程拟合

Fig. 6 Fitting data by Langmuir model

拟合数据,所得方程为: $Q = \frac{43.86\rho}{1+0.25\rho}$ ($r^2 =$

0.980 8),可以计算出 Langmuir 常数 $b = 0.25$,饱和吸附量 $Q_e = 175.44 \text{ mg/g}$ 。说明硅胶对 Ge 的吸附符合 Langmuir 模型。

(2) Freundlich 吸附等温式

Freundlich 吸附等温式是建立在无数实验基础上的经验式,可以表达为:

$$\lg Q = \lg K + \frac{1}{n} \lg \rho$$

以 $\lg Q$ 对 $\lg \rho$ 作图(图 7),直线斜率为 $1/n$,截距为 $\lg K$ 。

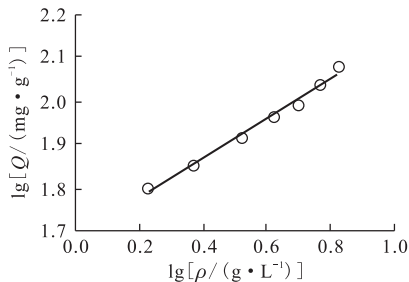


图 7 Freundlich 方程拟合

Fig. 7 Fitting data by Freundlich model

用 Freundlich 方程拟合数据,所得方程为: $Q = 48.58\rho^{0.46}$ ($r^2 = 0.985 2$),可以计算出 Freundlich 特征常数 $K = 48.58$, $1/n = 0.46$,即 $n = 2.17$ 。说明硅胶对 Ge 的吸附也符合 Freundlich 模型。一般认为 $1/n = 0.1 \sim 0.5$ 时容易吸附, $1/n > 2$ 时则难于吸附;该硅胶对 Ge 的等温吸附 $0.1 < 1/n < 0.5$,说明硅胶易于吸附 Ge。

2.8 吸附热力学

实验测定了 288.15、293.15、298.15 K 条件下硅胶对 Ge 的吸附量,图 8 显示了不同温度下的吸附等温线。

由图 3 和图 8 可以看出,硅胶对 Ge 的吸附量随着温度的升高而升高,属于吸热反应。若不考虑温度对 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 的影响,应用吉布斯 (Gibbs) 方程与吸附平衡系数(固液平衡时,吸附质在两项中的分配系数 k)可以计算出各热力学函数:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln k$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

由上面两式可得:

$$\ln k = -\frac{\Delta H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S^\ominus}{R}$$

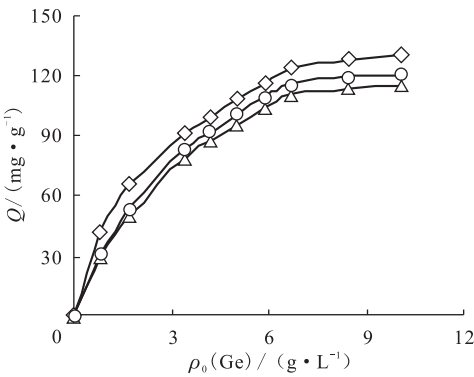


图 8 硅胶对 Ge 的等温吸附

Fig. 8 Adsorption isotherm curves of Ge on silica gel
◇—298.15 K, ○—293.15 K, △—288.15 K

式中, $\Delta G^\ominus$ 为吸附标准自由能的改变量, J/mol; $\Delta H^\ominus$ 为标准吸附热, J/mol; $\Delta S^\ominus$ 为吸附的标准熵变量, J/mol; R 为气体常数, J/(mol · K); T 为绝对温度, K; k 为平衡吸附系数。

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图(图 9)。直线斜率为 $-\Delta H^\ominus/R$, 截距为 $\Delta S^\ominus/R$ 。

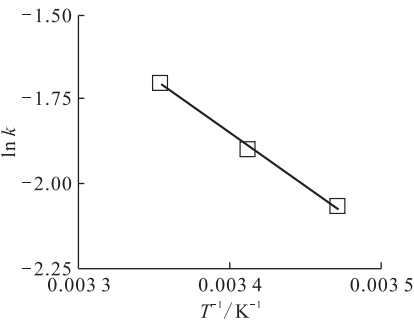


图 9 温度对平衡吸附系数的影响

Fig. 9 Effect of temperature on absorption coefficient

从图 9 可以看出, $\ln k$ 与 $1/T$ 近似成线性关系, 拟合线性方程为 $\ln k = -3\,123.10 \frac{1}{T} + 8.77$ ($r^2 = 0.9984$)。由拟合直线斜率和截距求得各热力学函数值, 列于表 2。由表 2 可知, Ge 在硅胶上的吸附标准自由能变 $\Delta G^\ominus < 0$, 说明吸附过程自发进行; $\Delta G^\ominus$ 值可以反映吸附过程推动力大小, $\Delta G^\ominus$ 的绝对值越大, 表明吸附推动力越大。从表 2 中可以看出, 温度升高吸附推动力增大。焓变 $\Delta H^\ominus > 0$, 表示吸附是吸热过程, 升高温度有利于吸附的发生^[10-12]。

2.9 吸附动力学

实验测定了硅胶吸附 Ge 的动力学曲线, 示于图 10。

表 2 硅胶吸附 Ge 的热力学函数

Table 2 Thermodynamic functions of adsorption of Ge on silica gel

T/K	$\Delta H^\ominus /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus /$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	$\Delta G^\ominus /$ (kJ · mol ⁻¹)
288.15	25.97	72.90	-20.98
293.15			-21.34
298.15			-21.71

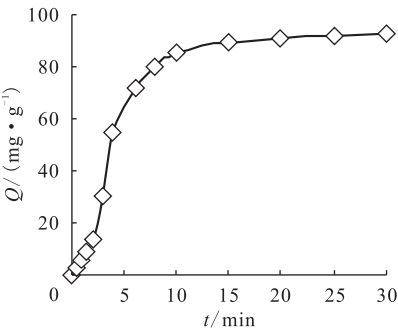


图 10 硅胶吸附 Ge 的动力学曲线

Fig. 10 Kinetics plot of adsorption of Ge on silica gel

用 4 种常见的动力学模型拟合硅胶吸附 Ge 的动力学过程(表 3), 在吸附进行前 10 min 内, 4 个方程相关性都较好, 其中一级动力学方程相关系数 $r^2 = 0.9806$, 为吸附最优模型。根据动力学方程可以求算表观吸附速率常数 k' 。

一级动力学方程表达式为:

$$\ln[1 - u(t)] = -k't$$

其中: $u(t) = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0 - \rho_e} = \frac{Q_t}{Q_e}$

$$k' = k_1 \left(1 + \frac{1}{K_c} \right) = k_1 + k_2$$

$$K_c = \frac{\rho_{Ae}}{\rho_e} = \frac{k_1}{k_2}$$

式中, k' 是表观吸附速率常数, min⁻¹; K_c 是平衡常数; k_1 和 k_2 分别为一级正反应和逆反应速率常数, min⁻¹; $\rho_0, \rho_t, \rho_e, \rho_{Ae}$ 分别为开始时、 t 时刻、平衡时溶液中 Ge 的质量浓度和被吸附的 Ge 的质量浓度, g/L; Q_t, Q_e 分别为吸附剂的吸附量和饱和吸附量, mg/g。

以 $\ln[1 - u(t)]$ 对 t 作图(图 11), 直线斜率为 $-k'$, 截距应当为 0。

由图 11 可以看出, 线性结果良好, 直线斜率即为反应的表现吸附速率常数。拟合数据, 所得方程为 $\ln[1 - u(t)] = -0.29t$ ($r^2 = 0.9806$), 进而求出 $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.02 \text{ min}^{-1}$, $k' = 0.29 \text{ min}^{-1}$, $K_c = 11.42$ 。

表 3 吸附动力学拟合方程关系

Table 3 Summary of different fitting data of adsorption kinetics model

动力学模型(Adsorption kinetics model)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> ²
扩散方程(Diffusion equation) $\frac{Q_t}{Q_m}=at^{1/2}+b$	0.41	-0.33	0.970 2
一级动力学方程(First-order kinetic equation) $Q_t=Q_e(1-e^{-at})$	0.29 min ⁻¹		0.980 6
双常数方程(Two constants equation) $Q_t=at^b$	8.75	0.95	0.957 6
Elovich 方程(Equation) $Q_t=a+b\ln t$	2.62	32.50	0.925 4

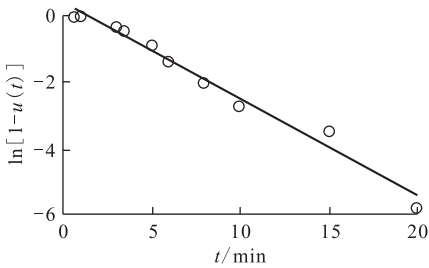


图 11 一级动力学方程的线性拟合

Fig. 11 Fitting data by first-order kinetic equation

2.10 吸附机理的浅探

Ge 在硅胶上的吸附是一个吸热过程,通过 Langmuir 模型和一级动力学模型的分析,推测 Ge 在硅胶上的吸附属于单分子层吸附。硅胶对 Ge 的吸附,HNO₃ 浓度具有重要的影响,认为溶液中的 Ge 以不同阳离子形态存在,与硅胶表面 -OH 上的 H⁺ 交换而被吸附,比较符合阳离子交换过程;有关硅胶对 Ge 的吸附机理尚不甚清楚,需要进一步的研究验证^[6, 13]。

3 结 论

- (1) 硅胶吸附 Ge 的最佳条件为:反应时间 20~30 min、HNO₃ 浓度为 10~15 mol/L,硅胶与 Ge 溶液在室温下反应,ρ₀(Ge)>0.65 g/L,此时 Ge 的吸附率大于 80%。
- (2) 实验条件下,硅胶对 Ge 的静态最大吸附量约为 120 mg/g(以硅胶计);若体系全部采用 ⁶⁸Ge,硅胶对 ⁶⁸Ge 的吸附可达 3.15×10⁷ MBq/g。
- (3) 硅胶对 Ge 的吸附符合 Langmuir 吸附模型,也能够较好的符合 Freundlich 吸附模型。Freundlich 特征常数 0.1<1/*n*<0.5,说明硅胶容易吸附 Ge。
- (4) 硅胶对 Ge 的吸附是一个吸热过程,硅胶

对 Ge 的吸附动力学以一级动力学方程拟合结果最优,可以认为吸附过程是影响吸附速率的主要控制步骤,表观吸附速率常数 *k'*=0.29 min⁻¹。

参考文献:

- [1] 田嘉禾. PET/PET/CT 诊断学[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [2] 朱朝晖. PET/CT 技术的发展现状与展望[J]. 现代仪器,2004,10(4):6-11.
- [3] 杨 星,洪 军,刘 晶,等. PET 的基本结构、原理与特色[J]. 华北国防医药,2004,16(3):221-222.
- [4] 刘 力,王燕芳. 正电子发射断层扫描仪 PET 中的数据校正常用方法[J]. 中国体视学和图像分析,2007,12(2):147-151.
- [5] 陆汉魁. PET 显像的散射校正和衰减校正[J]. 中华核医学杂志,2004,24(1):58-60.
- [6] Mirzadeh S, Lambrecht R M. Radiochemistry of Germanium [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1996, 202(1-2): 7-102.
- [7] Marinsky J A. Radiochemistry of Germanium[M]. NAS-NS 3043, 1961.
- [8] 郑武隆,林金阵,丁翠铮,等. 锗-68 密封源之制作方法:中国台湾,89108488[P]. 2001-2-6.
- [9] 颜肖慈,罗明道. 界面化学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [10] Vonopen B, Kordel W, Klein W. Sorption of Non-plus and Polar Compounds to Solis: Processes, Measurement and Experience With the Applicability of the Modined OECD-Guideline[J]. Chemosphere, 1991, 22(3-4): 285-304.
- [11] 夏畅斌,黄念东,何湘柱. 碳黑泥吸附铬(VI)的热力学研究[J]. 水处理技术,2001,27(3):156-158.
- [12] 王 重,史作清. 酚醛型吸附树脂吸附 VB12 的热力学研究[J]. 功能高分子学报,2003,16(1):1-5.
- [13] 郝润蓉,方锡义,钮少冲. 无机化学丛书 第三卷 碳硅锗分族[M]. 北京:科学出版社,1988.