

文章编号:0253-9950(2010)04-0216-05

铀酰离子在磷酸锆上的吸附性能

钱丽娟,胡佩卓,牟婉君,朱俊祥,许君政,吴王锁*

兰州大学核科学与技术学院,甘肃 兰州 730000

摘要:采用静态法研究了铀酰离子在 $Zr_2O(PO_4)_2$ 、 ZrP_2O_7 上的吸附行为。铀酰离子在 $Zr_2O(PO_4)_2$ 、 ZrP_2O_7 上的吸附受体系 pH 值的影响很大,随 pH 值升高吸附百分比增大;由于 2 种磷酸盐合成温度、磷锆比的不同,其吸附边界也不相同。在研究范围内,离子强度对铀酰离子在 $Zr_2O(PO_4)_2$ 、 ZrP_2O_7 上吸附的影响很小;在低 pH 下,加入富里酸能增大铀酰离子在 $Zr_2O(PO_4)_2$ 上的吸附,而对铀酰离子在 ZrP_2O_7 上的吸附基本无影响;几种简单有机酸邻苯二酚、苯二甲酸氢钾、水杨酸加入体系后,对铀酰离子在 $Zr_2O(PO_4)_2$ 、 ZrP_2O_7 的吸附影响很小。

关键词:磷酸锆;吸附;铀

中图分类号:TL942.1 文献标志码:A

Sorption of Uranium(VI) Onto Zirconium Phosphate Surface

QIAN Li-juan, HU Pei-zhuo, MU Wan-jun, ZHU Jun-xiang, XU Jun-zheng, WU Wang-suo*

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

Abstract: The sorption behavior of UO_2^{2+} on two kinds of zirconium phosphate was studied by batch technique. The sorption of UO_2^{2+} on $Zr_2O(PO_4)_2$, ZrP_2O_7 is strongly dependent on pH; and weakly dependent on ionic strength at moderate concentration (10^{-1} - 10^{-3} mol/L). The experimental results indicate that the sorption behaviors of uranium(VI) on the two kinds of zirconium phosphate are obviously different, and are determined by the sintering temperature and the mole ratio($r=n(PO_4)/n(Zr)$). While in the presence of fulvic acid, the sorption of UO_2^{2+} on $Zr_2O(PO_4)_2$ at relatively low pH ($pH < 4.5$) is enhanced, however there are no significant influence on the sorption of UO_2^{2+} on ZrP_2O_7 in the presence of fulvic acid. It is also very interesting that the effect of catechol, phthalate and salicylate on the sorption of uranium(VI) to $Zr_2O(PO_4)_2$ and ZrP_2O_7 is found to be week.

Key words: zirconium phosphate; sorption; uranium

长寿命放射性废物的处置是世界各国关注的问题。深地层处置是当今被公认的较为安全的处置高放废物的方法,即在深地质层中建造放射性

废物处置库,使用工程和天然的多层屏障将废物隔离起来。多层屏障的作用是通过吸附和沉淀阻止放射性废物的扩散迁移。作为多层屏障的矿物

收稿日期:2009-01-21;修订日期:2009-09-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20871062, J0630962)

作者简介:钱丽娟(1967—),女,江苏张家港人,讲师,放射化学专业

* 通讯联系人:吴王锁, E-mail: wuws@lzu.edu.cn

质能够将放射性废物、特别是锕系元素如 U、Np、Pu 等元素吸附于表面, 以阻滞放射性核素向生物圈的迁移。在工程屏障的预选材料中, 磷酸盐矿物质由于其稳定性好, 难溶于水, 在放射性废物的地质处置中占有重要的地位。因此, 磷酸盐对放射性核素尤其是锕系元素的吸附行为需要作详细的研究^[1-4]。

磷酸盐作为离子交换剂能够选择性地吸附某些金属离子, 但作为吸附剂吸附锕系和稀土元素的研究目前还很少见报道。Drot^[1-2,5]研究了 3 种磷酸盐 ZrP₂O₇、Zr₂O(PO₄)₂ 和 Th₄(PO₄)₄P₂O₇ 的吸附性质, 测定了 3 种磷酸盐的 pH_{PZC}, 确定了表面吸附位点密度, 使用表面络合模型和 FITE-QL 软件对 UO₂²⁺ 和 Eu(Ⅲ) 在 3 种磷酸盐上的吸附机理进行了讨论。Ordonez-Regil^[6-7] 对磷酸镧的表面性质及吸附铀酰的种类进行了研究。Finck^[8] 研究了温度对 ZrP₂O₇ 吸附能力的影响, 采用 CCM 拟合滴定数据。Almazan-Torres^[9] 研究了温度对 UO₂²⁺ 在 Zr₂O(PO₄)₂ 上的吸附影响, 采用模型进行热力学分析和结构分析, 铼在表面的吸附均为 P=O 和 Zr=O 的二齿内部络合。Clavier^[10] 合成了含有 PO₄、P₂O₇ 基团的其他磷酸盐并研究了其吸附性能。王冬林^[11] 合成了 Th₄(PO₄)₄P₂O₇, 研究了 Th₄(PO₄)₄P₂O₇ 对三价 Eu 和 Am 的吸附性能。含有磷酸根基团的盐类对锕系元素有很好的吸附能力, 有必要对磷酸盐吸附锕系元素的各项影响因素进行深入研究。

本工作拟选用 2 种磷酸锆化合物研究磷酸盐组分对铀酰离子的吸附, 考察离子强度、简单有机物及腐殖酸对吸附的影响, 主要包括两点:(1) 研究不同离子强度下, 铼酰离子在 ZrP₂O₇ 和 Zr₂O(PO₄)₂ 上的吸附边界; (2) 确定 3 种具有酚基、羟基或羧基的有机酸和腐殖酸对吸附的影响。在以上研究中确立 2 种磷酸盐对铀酰吸附的差异。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化锆, 分析纯, 上海化学试剂厂; 磷酸二氢铵, 分析纯, 上海恒信化学试剂厂; 水杨酸(Sal)、邻苯二酚(Cat), 分析纯, 上海试剂三厂; 邻苯二甲酸氢钾(Pht), 基准物质, 成都化学试剂厂; 其余试剂均为分析纯。

1.2 仪器

80-2 型离心机, 上海手术器械厂; HY-4 调速

多用振荡器, 张家港国华机械厂; pHs-3B 精密 pH 计(复合电极), 上海雷磁公司; 722 S 型分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 Zr₂O(PO₄)₂ 和 ZrP₂O₇ 的合成^[1] Zr₂O(PO₄)₂ 和 ZrP₂O₇ 的合成温度分别为 1 280 ℃ 和 950 ℃, 原料(NH₄)₂PO₄ 和 ZrOCl₂ · 8H₂O 的摩尔比分别为 1:1 和 2:1。灼烧后研磨至颗粒粒径大约为 0.074 mm, 采用电磁搅拌 12 h, 再用蒸馏水抽滤洗涤至洗涤水的电导率与蒸馏水的电导率一致为止, 在烘箱中 100 ℃ 下烘 4 h 备用。

1.3.2 吸附实验 在 10 mL 聚乙烯离心管中加入 160 mg 固体粉末, 加入 1.0 mL 浓度为 2.043 × 10⁻³ mol/L 硝酸铀酰溶液及一定浓度的硝酸钾溶液 0.8 mL; 或者再加入 0.8 mL 有机酸或富里酸, 有机酸浓度为 1.0 × 10⁻⁴ mol/L, 富里酸质量浓度为 20 mg/L; 再加入不同 pH 值溶液维持吸附体系总体积为 8 mL。在(25 ± 1) ℃ 下振荡 30 h。取出离心 30 min, 取 1.0 mL 上清液分析其浓度。铀酰离子分析方法: 取 1 mL 上清液于 25 mL 容量瓶中, 加入 1.0 mL 氯乙酸缓冲溶液, 2.0 mL 浓度为 0.1% 偶氮胂(III) 溶液, 定容。在 652 nm 下测其吸光度^[12]。吸附百分数(Y)为:

$$Y = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中, A₀ 为浓度 2.55 × 10⁻⁴ mol/L 的硝酸铀酰的吸光度; A 为吸附后水相的吸光度。

2 结果和讨论

2.1 Zr₂O(PO₄)₂ 对铀酰的吸附

2.1.1 pH 及离子强度对吸附的影响 采用起始铀酰浓度为 2.55 × 10⁻⁴ mol/L 时, 用浓度为 0.1、0.01、0.001 mol/L KNO₃ 控制体系离子强度, pH 对 UO₂²⁺ 在 Zr₂O(PO₄)₂ 上的吸附影响示于图 1。由图 1 可知, 在 pH < 3 时, 吸附百分数(Y)小于 10%, 在 pH = 3 ~ 6 时, 吸附百分数由 10% 迅速升为 90%。Almazan-Torres^[9] 在 25 ℃ 下采用 Zr₂O(PO₄)₂ 吸附 UO₂²⁺ 的突跃在 pH = 3 ~ 6, 在 pH = 3 时, Y ≈ 20%, pH = 6 时, Y = 90%, 吸附边界为 3 个 pH 单位。Eu(Ⅲ) 在 Zr₂O(PO₄)₂ 吸附^[5] 的突跃范围为 pH = 4 ~ 6.5, 在 Zr₂O(PO₄)₂ 上吸附的特点是吸附的 pH 突跃边界较大, 随着 pH 升高吸附缓慢上升。在

$Zr_2O(PO_4)_2$ 悬浮液体系中, $Zr_2O(PO_4)_2$ 表面含有大量 $-OH$ 表面功能基团, 这些表面功能基团呈现两性, 能够发生质子化和去质子化反应。 $Zr_2O(PO_4)_2$ 的 $pH_{PZC}=4.3\sim4.8^{[1,9]}$, 磷酸盐表面存在 3 种状态: $\equiv SOH$ 、 $\equiv SOH_2^+$ 、 $\equiv SO^-$, 随着 pH 升高, $\equiv SOH_2^+$ 的浓度不断减小, 而 $\equiv SO^-$ 的浓度不断增大, 在磷酸盐表面带有负电荷, UO_2^{2+} 与带有负电的磷酸盐表面产生强的静电吸引作用, 从而导致在较高 pH 值时 UO_2^{2+} 的吸附迅速增加。在 0.1 、 0.01 mol/L KNO_3 体系中, 两者的吸附曲线基本一致, 0.001 mol/L KNO_3 体系中, 吸附百分数稍低于其它两个体系。在吸附百分数小于 50% 时, KNO_3 浓度不影响吸附, 而在吸附百分数大于 50% 后, 0.001 mol/L KNO_3 体系中吸附略低于 0.1 、 0.01 mol/L KNO_3 体系, 离子强度对 UO_2^{2+} 在 $Zr_2O(PO_4)_2$ 上的吸附没有明显影响。

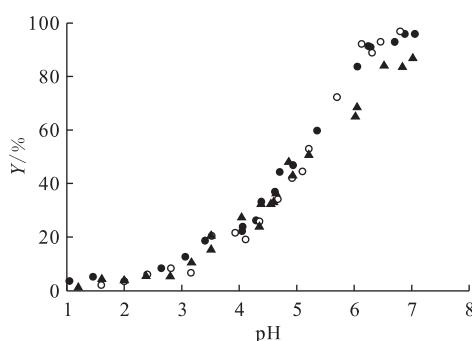


图 1 3 种离子强度下铀酰在 $Zr_2O(PO_4)_2$ 上的吸附百分数与 pH 的关系

Fig. 1 Effect of pH and ionic strength on the sorption of uranyl to $Zr_2O(PO_4)_2$

$c_0(UO_2^{2+})=2.55\times10^{-4}$ mol/L, $t=(25\pm1)$ °C, $V/m=50$ mL/g
 $c(KNO_3)$, mol/L: ●— 0.1 , ○— 0.01 , ▲— 0.001

2.1.2 富里酸对吸附的影响 富里酸(FA)是含有多种羟基、酚基、羧基的天然高分子, 对铀酰在 $Zr_2O(PO_4)_2$ 上吸附的影响示于图 2。在低酸度($pH<4.5$)时, 富里酸的存在能明显提高铀酰在磷酸盐上的吸附, 但在 $pH>4.5$ 时对于吸附基本没有影响。因为在富里酸存在时, FA 和 UO_2^{2+} 可能形成 FA- UO_2^{2+} 的配合物。在低 pH 值时, 这些配合物容易吸附到带正电荷的 $Zr_2O(PO_4)_2$ 表面, 导致 UO_2^{2+} 增大吸附; 另外, 吸附在表面的富里酸很大程度上降低了表面电荷, 从而促进铀酰正离子在其表面上的吸附作用^[13]。在高 pH 时, 富里酸基本以游离态存在于溶液中, 铀酰以阳离子形

式吸附在磷酸盐表面, 此时富里酸对铀酰吸附影响很小。

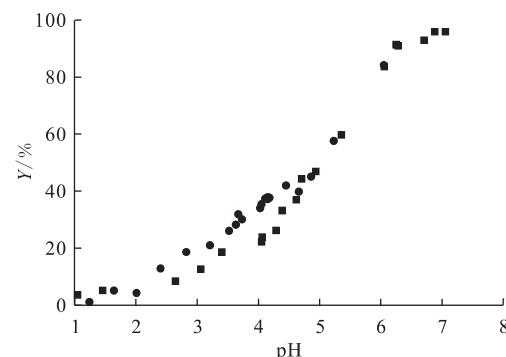


图 2 富里酸对铀酰在 $Zr_2O(PO_4)_2$ 上吸附的影响

Fig. 2 Effect of pH and FA on the sorption

of uranyl to $Zr_2O(PO_4)_2$

$c_0(UO_2^{2+})=2.55\times10^{-4}$ mol/L, $t=(25\pm1)$ °C,

$V/m=50$ mL/g, $c_0(KNO_3)=0.1$ mol/L

■— 0.1 mol/L KNO_3 ,

●— 0.1 mol/L KNO_3+16 mg/L FA

2.1.3 简单有机酸对吸附的影响 文献[14]认为邻苯二酚、苯二甲酸氢钾、水杨酸分别含有羧基、酚基, 具有和富里酸一致的各类官能团, 可以采用邻苯二酚、苯二甲酸氢钾、水杨酸分别确定各种官能团对铀酰吸附的影响。图 3 为加入各种有机酸及富里酸后的吸附关系曲线。从图 3 可以看出, 有机酸对铀酰在 $Zr_2O(PO_4)_2$ 上吸附的影响很小。这与文献[15]中水杨酸加入氧化铝与钴、锰体系相似, 水杨酸对钴、锰在氧化铝上的吸附基本没有影响, 但对锌、镉在氧化铝上的吸附影响很大。体系中加入有机酸, 对金属离子的吸附影响可能需要考虑有机酸与金属离子的络合能力及有机酸与氧化物表面的络合能力^[15], 因此不同体系中有机酸对金属离子吸附的影响不同, 不同有机酸对金属离子在颗粒上吸附的影响同样有差别^[14]。因此含有单一功能基团的邻苯二酚、苯二甲酸氢钾、水杨酸对磷酸盐吸附铀酰的影响不尽相同。与简单有机酸相比, 富里酸具有数百到数千的分子量, 比单分子的有机酸在水溶液中有更为复杂的影响。因此富里酸对金属离子在磷酸盐表面的吸附影响与有机酸的影响不同, 富里酸对磷酸盐吸附铀酰的影响是多种功能基团共同作用的结果。

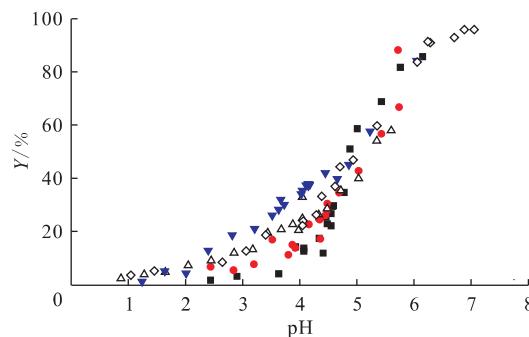


图3 加入有机酸及富里酸后对 $Zr_2O(PO_4)_2$ 吸附铀酰的影响

Fig. 3 Sorption percentage of UO_2^{2+} on $Zr_2O(PO_4)_2$ as a function of pH in absence and presence of organic ligands

$$c_0(UO_2^{2+}) = 2.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$t = (25 \pm 1)^\circ\text{C}, V/m = 50 \text{ mL/g}, c_0(KNO_3) = 0.1 \text{ mol/L}$$

■——0.01 mol/L Cat, ●——0.01 mol/L Pht,
△——20 mg/L Sal, ▼——16 mg/L FA,
◇——无有机酸(No ligands)

2.2 ZrP_2O_7 对铀酰的吸附

2.2.1 pH 及离子强度对吸附的影响 pH 对铀酰在 ZrP_2O_7 上的吸附影响示于图 4。由图 4 可知, 在 $pH < 2$ 时, 吸附百分数小于 20%, 在 pH 为 2~5 时, 吸附百分数由 20% 上升为 90% 左右; 而离子强度对铀酰在 ZrP_2O_7 的吸附几乎没有影响。Drot^[5] 在铀酰浓度为 9.5×10^{-5} mol/L、离子强度为 0.5 mol/L KNO_3 介质中研究铀酰离子在 ZrP_2O_7 上的吸附, 发现吸附突跃范围在 $pH=1\sim 3$, 与本实验得出的吸附突跃范围有所不同, 本工作

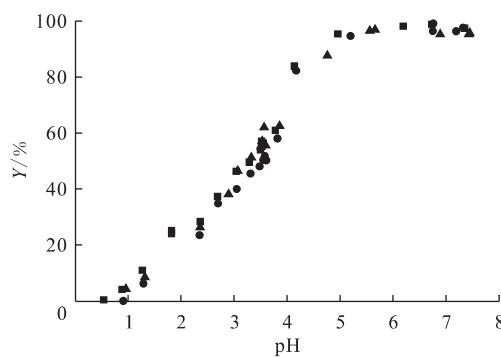


图4 不同离子强度下 ZrP_2O_7 对铀酰的吸附百分数与 pH 的关系

Fig. 4 Effect of pH and ionic strength

on the sorption of uranyl to ZrP_2O_7

$$c_0(UO_2^{2+}) = 2.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, t = (25 \pm 1)^\circ\text{C}, V/m = 50 \text{ mL/g}$$

$$c(KNO_3), \text{ mol/L: } \blacksquare = 0.1, \bullet = 0.01, \blacktriangle = 0.001$$

与 Drot 采用不同的铀酰浓度, 可能是得到不同吸附突跃范围的原因。

2.2.2 富里酸及简单有机酸对吸附的影响 富里酸对 UO_2^{2+} 在 ZrP_2O_7 上吸附的影响示于图 5。由图 5 可知, 富里酸对 UO_2^{2+} 在 ZrP_2O_7 上吸附的影响不明显。富里酸的复杂基团对吸附的总影响表现为 ZrP_2O_7 对铀酰的吸附不改变。加入几种简单有机物后铀酰在 ZrP_2O_7 上的吸附曲线示于图 6。从图 6 可以看出, 邻苯二酚、苯二甲酸氢钾、水杨酸对铀酰在 ZrP_2O_7 上吸附的影响很小。

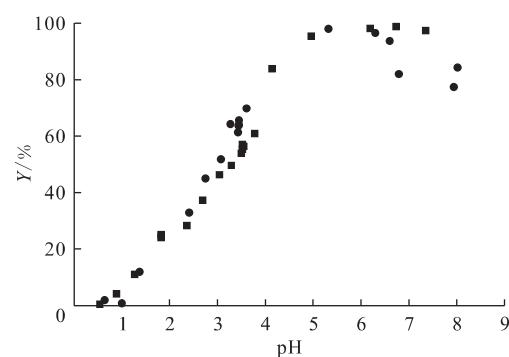


图5 富里酸对铀酰在 ZrP_2O_7 上吸附的影响

Fig. 5 Effect of pH and FA on the uranyl to ZrP_2O_7

$$c_0(UO_2^{2+}) = 2.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L},$$

$$t = (25 \pm 1)^\circ\text{C}, V/m = 50 \text{ mL/g}, c_0 = 0.1 \text{ mol/L } KNO_3$$

■——0.1 mol/L KNO_3 ,
●——0.1 mol/L KNO_3 + 16 mg/L FA

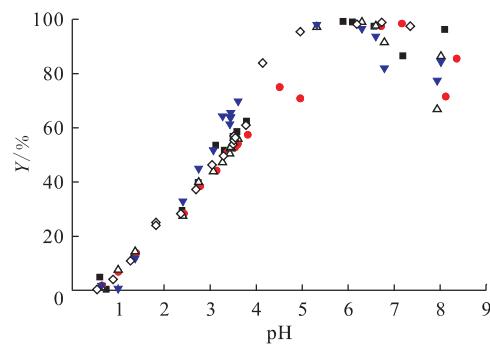


图6 加入有机酸及富里酸后 pH 对 ZrP_2O_7 吸附铀酰的影响

Fig. 6 Sorption percentage of UO_2^{2+}

on ZrP_2O_7 as a function of pH

in absence and presence of organic ligands

$$c_0(UO_2^{2+}) = 2.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, t = (25 \pm 1)^\circ\text{C},$$

$$V/m = 50 \text{ mL/g}, c_0(KNO_3) = 0.1 \text{ mol/L}$$

■——0.01 mol/L Cat, ●——0.01 mol/L Pht,

△——20 mg/L Sal, ▼——16 mg/L FA,

◇——无有机酸(No ligands)

2.3 2 种磷酸盐吸附的比较

2 种磷酸盐在 0.1 mol/L KNO₃ 体系中吸附铀酰的百分数与 pH 的关系可由图 1 和图 4 得到。Zr₂O(PO₄)₂ 与 ZrP₂O₇ 吸附铀酰的突跃范围分别为 pH=3~6 和 pH=2~5, ZrP₂O₇ 对铀酰的吸附能力大于 Zr₂O(PO₄)₂。这是因为 2 种磷酸盐具有不同的磷锆比和合成温度, 从而生成不同的表面基团, 导致吸附铀酰的能力存在差异。合成温度低, 可以获得较高的表面积^[1], 对吸附有利。2 种磷酸盐的磷锆比分别为 Zr₂O(PO₄)₂, 1:1; ZrP₂O₇, 2:1; 磷酸根基团的增多, 氧原子数增多, 吸附作用力增强。

3 结 论

磷酸锆对铀酰离子吸附曲线符合随着 pH 增大、金属离子的吸附量增大的规律。离子强度的变化对 2 种磷酸锆吸附铀酰的影响不同, 在实验范围内 (KNO₃ 浓度 10⁻¹~10⁻³ mol/L), 离子强度的变化不影响铀酰在 ZrP₂O₇ 上的吸附, 对 Zr₂O(PO₄)₂ 上的吸附影响很小。富里酸对铀酰在 2 种磷酸锆上的吸附影响不同, 对 Zr₂O(PO₄)₂ 在低 pH 下提高铀酰在磷酸盐上的吸附, 而对 ZrP₂O₇ 上的吸附表现为基本无影响。3 种简单有机物邻苯二酚、苯二甲酸氢钾、水杨酸对铀酰在磷酸盐上吸附的影响与富里酸对其吸附的影响不同, 不能将简单有机物作为富里酸的简化形式研究富里酸对铀酰在磷酸盐上吸附的影响。

参考文献:

- [1] Drot R, Lindecker C, Fourest B, et al. Surface Characterization of Zirconium and Thorium Phosphate Compounds[J]. New J Chem, 1998, 1 105-1 109.
- [2] Drot R, Simoni E, Ehrhardt J J, et al. Structural Environment of Uranium(VI) and Europium(III) Species Sorbed Onto Phosphate Surfaces: XPS and Optical Spectroscopy Studies[J]. J Colloid Interface Sci, 1998, 205: 410-416.
- [3] Bernard P, Brandel N, Dacheux S, et al. Th₄(PO₄)₄P₂O₇, a New Thorium Phosphate: Synthesis, Characterization, and Structure Determination[J]. Chem Mater, 1996, 8: 181-188.
- [4] Cavellec R, Lucas C, Simoni E, et al. Structural Characterization of Sorption Complexes of Cm(III) at the Phosphate Minerals-Solution Interface Using Laser Spectrofluorimetry[J]. Radiochim Acta, 1998, 82: 221-225.
- [5] Drot R, Simoni E. Uranium(VI) and Europium(III) Speciation at the Phosphate Compounds-Solution Interface[J]. Langmuir, 1999, 15: 4 820-4 827.
- [6] Ordonez-Regil E, Drot R, Simoni E. Surface Complexation of Uranium(VI) Sorbed Onto Lanthanum Monophosphate[J]. J Colloid Interface Sci, 2003, 263: 391-399.
- [7] Ordonez-Regil E, Drot R, Simoni E, et al. Sorption of Uranium(VI) Onto Lanthanum Phosphate Surfaces[J]. Langmuir, 1999, 18: 7 977-7 984.
- [8] Finck N, Drot R, Mercier-Bion F, et al. Temperature Effects on the Acidity Properties of Zirconium Diphosphate[J]. J Colloid Interface Sci, 2007, 321: 230-236.
- [9] Almazan-Torres M G, Drot R, Mercier-Bion F, et al. Surface Complexation Modeling of Uranium(VI) Sorbed Onto Zirconium Oxophosphate Versus Temperature: Thermodynamic and Structural Approaches[J]. J Colloid Interface Sci, 2008, 323: 42-51.
- [10] Clavier N, Kerdaniel E F, Dacheux N, et al. Behavior of Thorium-Uranium(VI) Phosphate-Diphosphate Sintered Samples During Leaching Tests. Part II. Saturation Processes[J]. J Nucl Mater, 2006, 349: 304-316.
- [11] 王冬林, 钱丽娟, 张茂林, 等. Eu(III) 和 Am(III) 在 Th₄(PO₄)₄P₂O₇ 上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学, 2008, 30: 156-161.
- [12] 丁国清, 张茂林, 吴王锁. 几种有机物对 Al₂O₃ 吸附 Eu(III) 和 Am(III) 的影响[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28: 240-243.
- [13] Tao Z Y, Chu T W, Du Z J, et al. Effect of Fulvic Acid on Sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) Onto Oxide of Aluminum, Iron and Silon[J]. Appl Geochem, 2000, 15: 133-139.
- [14] Buerge-Weirich D, Behra P, Sigg L. Adsorption of Copper, Nickel, and Cadmium on Goethite in the Presence of Organic Ligands[J]. Aquatic Geochem, 2003, 9: 65-85.
- [15] Benyahya L, Garnier J M. Effect of Salicylic Acid Upon Trace-Metal Sorption (Cd(II), Zn(II), Co(II), and Mn(II)) Onto Alumina, Silica, and Kaolinite as a Function of pH [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 1 398-1 407.