文章编号:0253-9950(2010)02-0065-05

硅基季铵化分离材料对 Pu(Ⅳ)的 吸附性能及机理研究

李辉波,叶国安,王孝荣,林灿生,苏 哲,刘占元,赵兴红

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:研究了硅基季铵化分离材料(SiR₄N)在硝酸溶液中对 Pu(\mathbb{N})的吸附性能和机理。结果表明,SiR₄N 对 Pu(\mathbb{N})的吸附等温线基本符合 Langmuir 吸附等温线,吸附为放热反应, $\Delta H = -7.23 \text{ kJ/mol}$ 。机理研究结果 表明,分配比 *D* 与树脂功能基团 SiR₄N⁺的关系式为:lg *D*=3.43+1.74lg *n*(SiR₄N⁺),其配位比接近于 2,由 此可推测 SiR₄N 在硝酸溶液体系主要吸附的是[Pu(NO₃)₆]²⁻。 **关键词**:季铵盐:硅基分离材料;阴离子交换;钚 **中图分类号**:O^{615.11} **文献标志码**:A

Adsorption Performance and Mechanism of $Pu(\mathbb{N})$ by Silica-Based Quaternary Ammonium Material

LI Hui-bo, YE Guo-an, WANG Xiao-rong, LIN Can-sheng, SU Zhe, LIU Zhan-yuan, ZHAO Xing-hong

China Institute of Atomic Energy, P.O.Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The adsorption performance and mechanism of silica-based quaternary ammonium material (SiR4N) were investigated by adsorption of Pu(N) in 4 mol/L nitric acid solution. The adsorption isotherm of Pu(N) on SiR4N could be simulated well using Langmuir isotherm. According to Clausius-Claperon equation, adsorption heat estimated from the slope of ln K_d vs 1/T plot is $\Delta H = -7.23$ kJ/mol, which is exothermic reaction. Distribution ratios (D) and the amount of functional group can be expressed as lg D=3.43+1.74lg n (SiR4N⁺), and the slope is close to 2. It is concluded that the adsorption of Pu(N) on SiR4N in nitric acid solution belongs to anion ion exchange, and most of $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$ are absorbed on SiR4N.

Key words: quaternary ammonium salt; silica-based separation material; anion exchange; plutonium

离子交换法在放射性微量元素分离提取中应 用较为广泛,其应用的主要优点有:(1)分离高效 性和良好选择性;(2)设备及操作简单;(3)能使 废物最少化。目前,离子交换材料通常以有机聚

作者简介:李辉波(1978-),男,江西九江人,博士研究生,助理研究员,核燃料循环与材料专业

收稿日期:2009-08-20;修订日期:2009-09-11

合物为骨架^[1-2],其刚性结构和耐辐照性差,限制 了其在放射性领域的大规模应用。硅胶作为分离 材料有其突出的优点,尤其是机械强度高、辐照稳 定性好,但只有单一的羟基功能团,而且不同类型 的硅胶产品性能差别较大。季铵盐萃取剂在硝酸 体系中对钚具有较高的选择性,辐照稳定性好,已 在核燃料后处理工艺中用于分离和测定钚,其缺 点是在有机相容易形成三相和乳化,使分相困难。 本工作拟结合离子交换法、硅胶和季铵盐萃取剂 的优点,将合成的硅基季铵化分离材料用于吸附 硝酸溶液中的微量钚,并对其吸附性能和吸附机 理进行研究^[3-6]。

1 试验部分

1.1 主要试剂及仪器设备

硅基季铵化分离材料(简称 SiR₄ N),粒度 0.015~0.025 cm,交换容量为 0.46 mmol/g,自 制;氢氧化钠溶液、浓硝酸、二甲苯等试剂均为 分析纯。BT01-YZ1515 型蠕动泵,天津市协达 电子有限公司;KSY-12-12 型箱式高温炉,天津 中一有限公司;LS-6000LL 型液体闪烁谱仪,美 国 Bechman 公司。

1.2 硅基季铵化分离材料的合成

合成路线如下:



 R_1 , R_2 , $R_3 = C_8 H_{17}$

称取⁵g硅胶放入反应器,在室温下,加入二 甲苯并搅拌混合¹⁵min,再加入过量氯甲基三甲氧 基硅烷,恒温⁸⁰℃搅拌回流反应⁶h,然后用丙酮 洗涤并烘干,得到含氯甲基的硅胶烷基化中间体。 称取⁴g硅胶烷基化中间体,加入二氧六环浸泡 ²⁴h,然后加入过量三辛基叔胺,室温下搅拌反应 ⁴⁸h,并依次用二氧六环、²mol/L NaOH 溶液洗 涤,最后用去离子水反复洗涤至无氯离子,50℃减 压干燥⁴⁸h,获得硅基季铵化分离材料。

1.3 试验方法

称取 0.1 g 已预处理的 SiR₄ N 于 10 mL 离 心管中,加入 2 mL 相应浓度的硝酸溶液浸泡 24 h,然后加入微量 Pu(\mathbb{N})(质量浓度为 100 mg/L) 进行恒温静态吸附至平衡,每隔一定时间取上清 液,采用液体闪烁谱仪测定 Pu(\mathbb{N})的含量,按(1) 式计算分配系数 K_d、吸附率 E、静态平衡吸附量 Q_e 和分配比 D:

$$K_{\rm d} = \frac{(c_0 - c_{\rm e})}{c_{\rm e}} \times \frac{V_0}{m}$$
(1)
$$E = \frac{c_0 V_0 - c_{\rm e} V_{\rm e}}{c_0 V_0} \times 100\%$$

$$Q_{\rm e} = \frac{(c_0 - c_{\rm e})V}{M}$$
$$D = \frac{\bar{c}}{\bar{c}}$$

式中, V_0 、 V_e ,起始和吸附平衡时溶液体积,mL; m,树脂质量,g; c_0 、 c_e ,起始和吸附平衡时溶液中 被吸附离子浓度; \bar{c} ,吸附离子在SiR4N内的浓度。

2 结果和讨论

2.1 SiR4N 合成过程中产物的红外分析

图 1 为硅胶合成前后产物的红外光谱图。 谱图对比结果显示,硅胶表面经过烷基化反应 后,在 670 cm^{-1} 出现了 C - Cl 特征伸缩振动峰, 同时在 2 940 cm $^{-1}$ 和 1 420 cm $^{-1}$ 左右出现了 - CH₃伸缩振动吸收峰和 C - H 弯曲振动吸收 峰,表明产物为含氯甲基的硅胶烷基化中间体。 经过季铵化反应后, 670 cm^{-1} 处的 C - Cl 振动伸 缩峰消失,在2 960、2 930、2 860 cm $^{-1}$ 左右分别 出现 C - N⁺、对称和非对称 C - H 伸缩振动吸 收峰,上述结果表明硅胶表面已成功地进行了 季铵化功能修饰。合成的 SiR₄ N 分离材料可能 结构示于图 2。

2.2 吸附平衡时间对吸附 Pu(N)的影响

吸附体系为 $4 \mod/L$ 硝酸溶液, 恒温(30 ± 2) ℃ 下进行静态吸附, 其它方法同 1.3 节, 按(1)式计 算吸附率 *E*。SiR₄N 吸附平衡曲线示于图 3。由 图 3 可知, 吸附 2 h 后, SiR₄N 对微量Pu(\mathbb{N})的吸 附基本达到静态吸附平衡。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



图 1 合成过程中产物的红外光谱图

Fig.1 IR spectra of as⁻synthesized silica gel 1——原始硅胶(As⁻synthesized silica gel),2——</sup>硅胶烷基化产物(Silanized silica gel),

3----季铵化产物(Silica-based quaternary ammonium material)



2.3 H⁺及 NO³浓度对吸附 Pu(Ⅳ)的影响

 H^+ 和 NO³浓度对 SiR₄N 吸附 Pu(W)的影响示于图 4,其中 H⁺浓度以溶液中硝酸浓度计。 由图 4 可知,当硝酸浓度在 2~5 mol/L 时,随着 溶液酸度的增高,SiR₄N 吸附 Pu(W)分配系数增 加,但在溶液硝酸浓度为 5 mol/L 左右出现了拐 点,产生这种现象可能是由溶液中 NO³或 H⁺的 影响引起。为了确定其产生的原因,研究了溶液 体系 $c(H^+)$ 为 2 mol/L 时, $c(NO^3)$ 对 SiR₄N 吸 附 Pu(W)的影响,结果表明,随着溶液中 $c(NO^3)$ 的增加,SiR₄N 吸附 Pu(W)的分配系数增加。综 上所述,造成上述现象的主要原因是;SiR₄N 吸附



(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

 $Pu(\mathbb{N})$ 属于阴离子交换,溶液中 NO³ 浓度增加 有利于 [Pu(NO³)6]²⁻ 的形成,故表现为随着 $c(NO³)增加,SiR_4N 吸附 Pu(\mathbb{N})分配系数增加。$ $但随着溶液中 <math>c(H^+)增加, 又增加了 H^+ 与$ [Pu(NO³)6]²⁻形成[HPu(NO³)6]⁻或 H²Pu(NO³)6</sup> 的趋势,从而降低其对 Pu(\mathbb{N})的吸附分配系数。

2.4 吸附等温线

图 5为 SiR₄N 对 Pu(\mathbb{N})的吸附等温线。由 图 5可知,当浓度达到一定值时,平衡吸附量几乎 不变化,即吸附达到饱和。通过计算可得,在 4 mol/L硝酸溶液中,SiR₄N 吸附 Pu(\mathbb{N})的饱和 容量为 0.25 mmol/g。



图 5 Pu(N)在SiR4N上的吸附等温线 Fig·5 Adsorption isotherm of Pu(N)on SiR4N

Langmuir 吸附等温式^[7]:

$$F = \frac{bp}{1+bp} \tag{2}$$

式中, F, 表面覆盖率; b, 为吸附平衡常数(也称吸附系数); p, 气体分压。对于液-固吸附体系, 式 (2)以浓度 c 代替气体分压 p, 同时覆盖率 F 用平衡吸附量 Q_e 表达, 故;

$$F = \frac{Q_e}{Q_m} \tag{3}$$

式中, Q_m , 饱和吸附量; Q_e , 平衡吸附量。因此 Langmuir 等温式可写成:

$$Q_{\rm e} = Q_{\rm m} \left(\frac{bc_{\rm e}}{1 + bc_{\rm e}} \right) \tag{4}$$

将(4)式写成直线方程形式:

$$\frac{1}{Q_{\rm e}} = \frac{1}{Q_{\rm m}} + \frac{1}{Q_{\rm m}b} \times \frac{1}{c_{\rm e}}$$
(5)

以 1/Q_e 为纵坐标、1/c_e 为横坐标作图示于 图 6。由图 6 可知,当 Pu(N)吸附浓度较低时, 吸附量与吸附浓度成正比,在等温线上得到一条 直线,当吸附浓度足够大,吸附达到饱和状态,吸 附量达到最大值,在等温线上表现为水平线段。 以上现象说明 $Pu(\mathbb{N})$ 在 SiR_4N 上的吸附基本符 合 Langmuir 吸附等温线,属于单分子层吸附。



Fig. ⁶ Langmuir fitting line

2.5 Pu(Ⅳ)在SiR₄N上的吸附热

吸附热的数值范围可根据 Clausius-Clapeyron 方程作图来确定^[7],其积分形式如下:

$$\ln K_{\rm d} = -\frac{\Delta H}{RT} + C' \tag{6}$$

式中,C'为常数。以 ln K_d 对 1/T 作图可拟合出 一条直线示于图 7。直线斜率即为一 $\Delta H/R$,由斜 率可计算出吸附热 $\Delta H = -7.23 \text{ kJ/mol}$,说明此 吸附反应为放热过程。





2.6 吸附机理探讨

为了探讨 SiR₄N 在硝酸溶液中对 Pu(\mathbb{N})的 吸附机理, 假设 SiR₄N 在硝酸溶液中对 Pu(\mathbb{N})的 吸附存在如下反应^[3,8]: xSiR₄N⁺+[Pu(NO₃)₆]²⁻→(SiR₄N)_xPu(NO₃)₆ $K = \frac{n((SiR_4N)_xPu(NO_3)_6)}{n([Pu(NO_3)_6]^{2-}) \cdot n^x(SiR_4N^+)} = \frac{D}{n^x(SiR_4N^+)}$

lg D=lg K+xlg n(SiR₄N⁺) (7) 式中, K, 吸附平衡常数; D, 分配比; x, 配位比;

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

 $n(SiR_4N^+)$,树脂功能基含量(以树脂含氮量计量,mmol)。

称取 5 份不同量的 SiR₄N,吸附体系为 4 mol/L硝酸溶液,恒温(30 ± 2) ℃下进行静态吸 附至平衡,其它方法同 1.3 节,分别测定其吸附平 衡时溶液中钚浓度 c_{e} ,并计算其分配比 D,以 lg D为纵坐标, lg $n(SiR_4N^+)$ 为横坐标作图,得 一直线示于图 8。拟合方程式为: lg D=3.43+1.74lg $n(SiR_4N^+)$,由直线斜率可得 x=1.74,其 值接近于 2,由此可推测认为SiR₄N主要吸附的是 [Pu(NO₃)₆]²⁻络合阴离子。



图 8 lg D与 lg $n(SiR_4N^+)$ 关系曲线 Fig. 8 Relationship of lg D and lg $n(SiR_4N^+)$

3 小 结

通过研究在硝酸溶液中SiR₄N对微量Pu(Ⅳ) 的吸附行为可得出如下结论:

(1) SiR₄N对微量 Pu(\mathbb{N})的吸附基本符合 Langmuir吸附等温线,吸附为放热过程,静态吸 附饱和容量为 0.25 mmol/g。

(2) 在硝酸溶液中,吸附分配比 D 与树脂功 能基团 SiR₄ N⁺ 的关系式为: lg D = 3.43 +1.74lg $n(SiR_4N^+)$,其配位比接近于 2,由此可推 测 SiR₄ N 树脂在硝酸溶液体系主要吸附的是 $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$ 。

参考文献:

- [1] 孙素元·萃取色层及其在放射化学中应用[J]·原子 能科学技术,1979(4):112-131.
- [2] 钱庭宝,刘维琳·离子交换树脂应用手册[M]·天津: 南开大学出版社,1989:96-142.
- [3] 罗文宗,张文青,钚的分析化学[M].北京:原子能出 版社,1991:68-72.
- [4] Choi S H, Hwang Y M, Ryoo J J, et a¹. Surface Grafting of Glycidyl Methacrylate on Silica Gel and Polyethylene Beads [J]. Electrophoresis, 2003, 18 (24): 3 181-3 186.
- [5] Arai T, Sabharwal K N, Wei Y Z, et a¹. Studies on the Adsorption of Uranium and Fission Product Elements From Nitric Acid Medium by Novel Silica-Based Polyvinylpyridine Anion Exchange Resin[J]. J Nucl Sci Technol, 2002, (Suppl 3): 882-885.
- [6] Nogueira R, Lubda D. Silica-Based Monolithic Columns With Mixed-Mode Reversed-Phase/Weak Anion-Exchange Selectivity Principle for High-Performance Liquid Chromatography [J]. J Sep Sci, 2006, 29(7): 966-978.
- [7] 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学[M].南京大学物 理化学教研室编.北京:高等教育出版社,1998.
- [8] 高宏成,王文清.钚(Ⅳ)-硝酸根络合常数测定[J]. 原子能科学技术,1981(4):500-503.