

文章编号:0253-9950(2012)03-0166-08

表面功能化 Fe_3O_4 的合成及其 用于分离锶(Ⅱ)

牛婷婷^{1,2}, 汪建军², 吴王锁², 张 岚^{1,*}

1. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800;
2. 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: 利用氨基表面修饰的硅胶包覆磁粒子与 4-羧基苯并 18-冠醚-6 的缩合反应, 将冠醚连接到磁粒子表面, 制得了用于分离 Sr^{2+} 的新型磁纳米粒子吸附剂 $\text{B18C6}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。分别用 FTIR、TEM、XRD、VSM 对其结构进行了表征; 研究了时间、温度、 Sr^{2+} 质量浓度对分离效果的影响。结果表明: 在 60 min 内, $\text{B18C6}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对 Sr^{2+} 的吸附达到平衡, 75 ℃时分配系数 $K_d = 5\,000 \text{ mL/g}$, K_d 值随着温度的降低、酸度的增大及 Sr^{2+} 浓度的增大而减小; 吸附较好地符合 Freundlich 等温方程及准二级动力学方程。磁粒子的解吸实验证明其具有再生利用的性能。

关键词: 磁纳米粒子; 冠醚; 合成; 锶; 热力学; 动力学; 解吸

中图分类号: TL283 文献标志码: A

Preparation of Functionalized Fe_3O_4 Magnetic Particles and Evaluation of Its Potency in Separating Strontium(Ⅱ)

NIU Ting-ting^{1,2}, WANG Jian-jun², WU Wang-suo², ZHANG Lan^{1,*}

1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
2. Radiochemistry Laboratory, School of Nuclear Science and Technology,
Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: Amino-modified silica-coated ferromagnetic particles coated with benzo-18-crown-6 by condensation reaction have been evaluated for the application in the separation of strontium from aqueous solution. Its structure was analyzed by FTIR, TEM, XRD and VSM. The effect of contact time, temperature and Sr^{2+} mass concentration on the uptake of Sr^{2+} was systematically studied. The result indicates that the equilibrium can be reached within 60 min. The K_d value increases with the elevated temperature and decreased concentration of Sr^{2+} . The adsorption agrees well with Freundlich adsorption equation and the pseudo-second rate equation. The desorption studies demonstrate the possibility of particles recycling.

收稿日期:2011-11-02; 修订日期:2011-12-29

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA02030400);中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KJCX22-YW-N37)

作者简介:牛婷婷(1987—),女,甘肃定西人,硕士研究生,放射化学专业

*通信联系人:张 岚,男,副研究员

Key words: magnetic particles; crown ether; synthesis; strontium; thermodynamics; dynamics; desorption

高放废液中 ^{235}U 及 ^{239}Pu 的裂变产物 ^{90}Sr ($T_{1/2}=28.6\text{ a}$)是一种高释热、长寿命的放射性核素。在核废料最终地质处置之前将其除去,可以减小处置废物的放射性剂量、降低衰变热对玻璃固化体造成的破坏。另外, ^{90}Sr 是一种高能量的纯 β 射线放射体,回收富集后的 ^{90}Sr 可以用作 β 放射源及能量发生器。离子交换法、溶剂萃取法、沉淀法等传统的分离方法用于锶分离已有大量的研究报道及应用实例^[1],但它们具有成本高、操作体系复杂、产生大量二次废物等缺点。

磁分离技术是近些年来发展起来的一种以表面功能化的微米或纳米级磁性颗粒为载体、借助外加磁场的作用实现固液分离的新技术,相较于传统分离技术,具有成本低、设备简洁、产生二次废物少等优点^[2-4]。技术中采用的固相分离剂——改性磁纳米粒子,是在磁纳米颗粒表面通过不同的方式引入官能团,使其同时具备磁分离技术操作简单及官能团选择性高的特点。1996年,Nuñez 等^[4]研究了CMPO包覆的磁纳米粒子对Am和Pu的分离效果,结果表明,在不同的模拟高放废液中,磁粒子对两种核素的 K_d 值范围为 $3\,000\sim30\,000\text{ mL/g}$ 。随后,研究者们通过在磁纳米颗粒表面修饰不同的官能团来选择性分离各种放射性核素及有害金属元素,如Eu(Ⅲ)、Am(Ⅲ)^[5-6]、Pu、Cd(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)^[7]、Sr(Ⅱ)、Cs(Ⅰ)^[8]、U(Ⅵ)、Th(Ⅳ)^[9]、Ce(Ⅲ)^[10]等。

冠醚是由多个乙氧基(C—C—O)单元组成的,其结构中的多个供电氧原子使得它可以与碱金属及碱土金属元素形成主客体配合物。不同空腔大小的冠醚可以选择性地络合不同大小的金属离子,如18-冠醚-6的空腔直径为 $0.26\sim0.32\text{ nm}$, Sr^{2+} 直径为 0.23 nm ,因此,18-冠醚-6及其衍生物能与 Sr^{2+} 形成稳定的配合物。18-冠醚系列衍生物用于分离锶已有大量的文献报道^[11-18],研究结果表明,在冠醚结构上引入一些亲脂基团(如苯基、环己基)可以提高冠醚萃取锶的效果^[17-18]。Zhang等^[19]将4',4"(5")-二叔丁基二环己基并-18-冠-6通过浸渍的方法连接到大孔径硅胶粒子上,用于分离锶,并对分离原理进行了探

讨。结果表明,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 2.0 mol/L 硝酸介质中,该粒子对锶的萃取分配系数 $\lg K_d=2.21\pm0.15$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 与粒子形成 $1:1$ 的配合物。

本课题在硅胶包覆的 Fe_3O_4 磁纳米粒子上引入氨基,并通过缩合反应,将4-羧基苯并18-冠醚-6连接到磁纳米粒子的表面,以得到一种新型的冠醚接枝磁纳米粒子吸附剂(B18C6/ Fe_3O_4),并通过FTIR、TEM、XRD、VSM分别对其表面基团、形貌特征、晶体结构和磁性质进行表征。对比B18C6/ Fe_3O_4 在不同时间、温度下对锶的分离效果,通过对吸附数据进行拟合,初步探讨其吸附动力学及热力学性质。在稀硝酸介质中对B18C6/ Fe_3O_4 进行解吸附研究,评价其再生利用性能。

1 实验

1.1 试剂

N-氨基-3-氨丙基三乙氧基硅烷(AE-APS)、4羧基苯并-18-冠醚-6,美国Sigma-Aldrich公司;硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、氢氧化钠(NaOH)、氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、正硅酸四乙酯(TEOS)、甲醇(CH_3OH)、甲苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)、四氢呋喃(THF),分析纯,上海国药集团;实验室用水均为二次去离子水。

1.2 仪器

H-800型透射电子显微镜(TEM),日本日立公司;Max 2550型X射线衍射仪(XRD),日本理学公司;Avatar-370型傅立叶红外光谱仪(FTIR),美国尼高力公司;7404型振动样品磁强计(VSM),美国高斯计公司;LS6500型多功能液体闪烁探测器,美国贝克曼库尔特公司;MS-100-C型恒温混匀仪,± $0.3\text{ }^\circ\text{C}$,杭州奥盛公司。

1.3 实验

1.3.1 B18C6/ Fe_3O_4 磁纳米粒子的合成 图1为B18C6/ Fe_3O_4 磁纳米粒子制备的示意图。

1) Fe_3O_4 磁纳米粒子的合成

按文献[20]中的方法,采用均匀共沉淀法合成 Fe_3O_4 磁纳米粒子(I)。在密闭的圆底烧瓶中加入NaOH溶液,预热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,通 30 min N_2 除去体系中的 O_2 。向其中滴加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液($V(\text{NaOH}) : V(\text{Fe}^{3+})$:

$V(\text{Fe}^{2+}) = 10 : 2 : 1$), 剧烈搅拌 15 min, 制得 Fe_3O_4 磁纳米颗粒。用稀 NaOH 溶液及 CH_3OH 充分洗涤后, 将磁粒子分散于 CH_3OH 中。

2) 硅胶包覆 Fe_3O_4 磁纳米粒子的合成

(1) 反应机理^[21-22]

在碱性催化条件下, 正硅酸四乙酯(TEOS)水解为具有较强反应活性的正硅酸($\text{Si}(\text{OH})_4$), 其能迅速吸附到 Fe_3O_4 磁纳米粒子表面, 与 Fe_3O_4 表面活性位点发生反应(如图 2 所示), 形成表面

膜结合点。溶液中的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 继续与 Fe_3O_4 磁纳米粒子表面的 Si—OH 反应, 从而形成表面厚度逐渐增大的复合粒子。

(2) 反应过程

按 1 g Fe_3O_4 -5 mL TEOS 的比例, 将 Fe_3O_4 磁性颗粒与 TEOS 分散、溶解于 300 mL 甲苯(MB)与 CH_3OH (体积比 1:1)的混合溶液中, N_2 保护、80 °C 搅拌 24 h, 制得硅胶包覆 Fe_3O_4 磁粒子(II), 洗涤、分散于 CH_3OH 中。

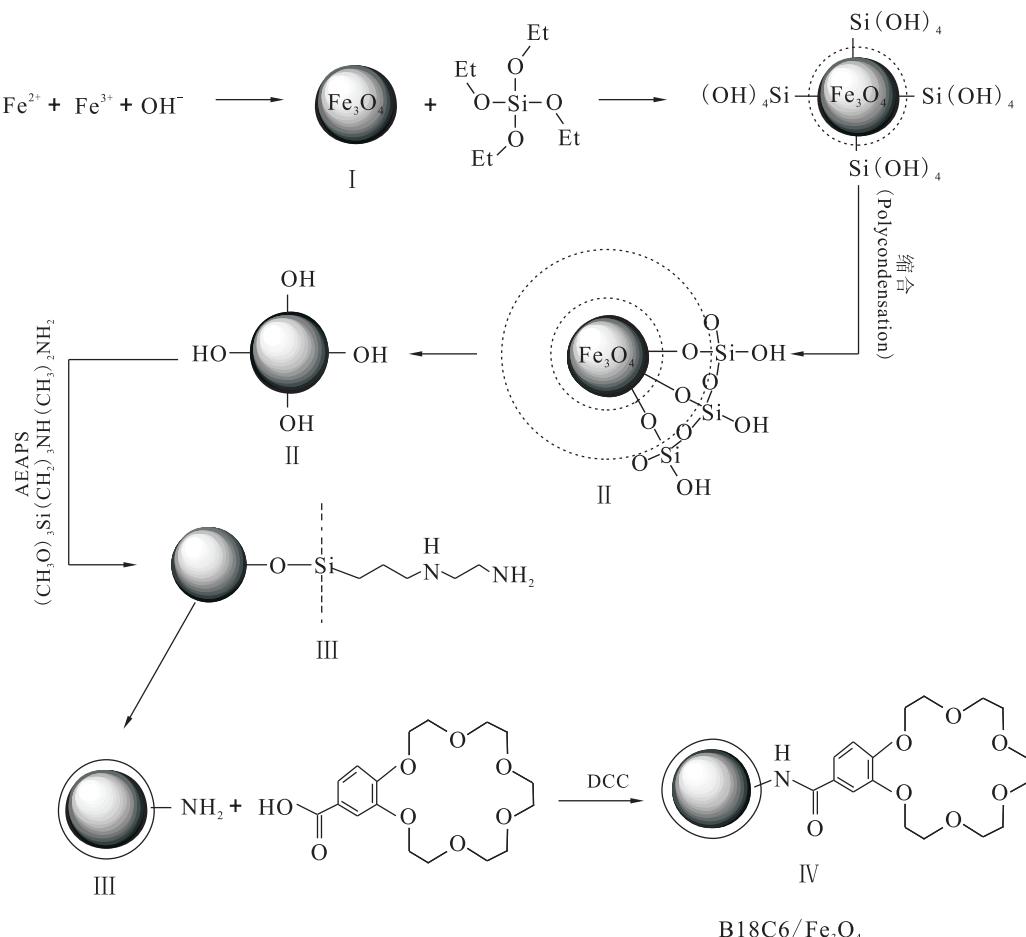


图 1 B18C6/ Fe_3O_4 磁纳米粒子制备示意图

Fig. 1 Reaction scheme for synthesis of B18C6/ Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

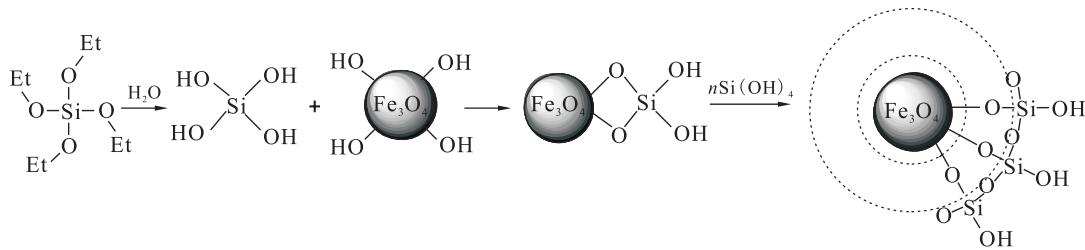


图 2 硅胶包覆 Fe_3O_4 磁纳米粒子反应机理

Fig. 2 Reaction mechanism of silica-coated B18C6/ Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

3) 氨基修饰 Fe₃O₄/SiO₂ 磁纳米粒子^[23]

将 1 g 硅胶包覆 Fe₃O₄ 磁粒子、3 mL 氨基硅烷偶联剂(AEAPS)溶于 MB 与 CH₃OH(体积比 1:1)的混合溶液中, N₂ 保护、50 °C 下反应 24 h, 得到表面氨基修饰的磁粒子(Ⅲ), 分别用 CH₃OH、THF 洗涤, 分散于 THF 中。

4) B18C6/Fe₃O₄ 磁纳米粒子的合成

将氨基磁粒子与 4-羧基苯并 18-冠醚-6(体积比 1:1.1)溶于 THF 中, 1,3-二环己基碳二亚胺(DCC)做缩合剂, N₂ 保护、40 °C 反应 24 h, 制得 B18C6/Fe₃O₄ 磁纳米粒子(Ⅳ), 洗涤、真空干燥。

1.3.2 B18C6/Fe₃O₄ 磁纳米粒子分离锶 将 0.4 mL Sr(NO₃)₂ 溶液、5 mg B18C6/Fe₃O₄ 磁纳米粒子、50 μL ⁸⁹Sr²⁺(约 3.7 kBq) 混合于密闭的塑料小管中, 在恒温混匀仪(±0.3 °C)中振荡 3 h 至 Sr²⁺ 两相分配达到平衡。离心分相, 取定量上清液, 使用液体闪烁计数器测量⁸⁹Sr 的活度, 根据水相初始及平衡后⁸⁹Sr 浓度差, 计算分配系数(K_d)、分离效率(E)、吸附量 q。计算公式如下:

$$K_d = \left(\frac{\rho_i - \rho_f}{\rho_i} \right) \frac{V}{m} = \left(\frac{A_i - A_f}{A_i} \right) \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$E = \frac{\rho_i - \rho_f}{\rho_i} \times 100\% = \left(\frac{A_i - A_f}{A_i} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$q = (\rho_i - \rho_f) \times \frac{V}{m} \quad (3)$$

其中: V, 水相总体积, mL; m, 磁粒子质量, g; ρ_i, 振荡前水相 Sr²⁺ 质量浓度, g/L; ρ_f, 平衡后水相 Sr²⁺ 质量浓度, g/L; A_i 及 A_f 分别为分离前后水相⁸⁹Sr 放射性活度, kBq。

B18C6/Fe₃O₄ 对锶的分离作用由 Sr²⁺ 在磁粒子表面沉积而产生的物理吸附、与 SiO₂ 表面羟基形成的离子交换吸附及冠醚络合产生的化学吸附等多种作用共同决定。实验中分别改变时间、温度及水相 Sr²⁺ 浓度来考察其吸附效果, 并对实验数据进行拟合, 得到相关参数, 初步探讨吸附机理。

2 结果及讨论

2.1 B18C6/Fe₃O₄ 磁纳米粒子的表征

2.1.1 透射电镜(TEM) 图 3 为硅胶包覆 Fe₃O₄ 粒子及 B18C6/Fe₃O₄ 磁纳米粒子的 TEM 图。从图 3 可以看出, 硅胶包覆 Fe₃O₄ 粒子粒径在 10 nm 左右, 具有核壳结构, Fe₃O₄ 磁性核由于电子束的强烈散射而呈现更深的颜色, 大部分的 SiO₂ 壳捕获多个磁性核, 有团聚现象。B18C6/Fe₃O₄ 磁纳米粒子的粒径较硅胶包覆 Fe₃O₄ 粒子没有明显变化, 由于 SiO₂ 及 B18C6 分子双层包覆作用, 使得壳层结构更为明显, 且其分散性较硅胶包覆 Fe₃O₄ 粒子好。

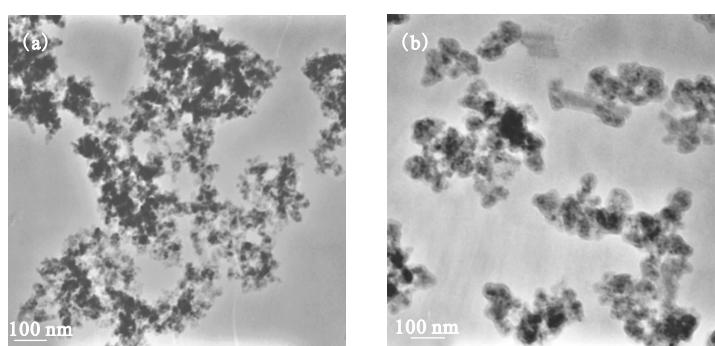


图 3 硅胶包覆 Fe₃O₄ 粒子(a)和 B18C6/Fe₃O₄ 磁纳米粒子(b)的 TEM 图

Fig. 3 TEM morphology of silica coated magnetic particles(a) and B18C6/Fe₃O₄ magnetic particles(b)

2.1.2 晶体结构分析(XRD) 图 4 为硅胶包覆 Fe₃O₄ 磁纳米粒子的 XRD 谱图。由图 4 可知, 样品在 2θ=30.36°、35.83°、43.44°、57.51°、63.16° 处的特征衍射峰与 Fe₃O₄ 的标准衍射谱(JCPDS 75-0449)吻合。在 2θ=23° 处出现了较宽的弥散峰, 这是典型的硅胶非晶衍射峰^[24], 对应于硅胶的无定形态, 说明硅胶成功地包覆在了 Fe₃O₄ 磁

性颗粒上。

2.1.3 磁性能分析(VSM) 硅胶包覆 Fe₃O₄ 粒子及 B18C6/Fe₃O₄ 的磁滞回线示于图 5。硅胶包覆 Fe₃O₄ 粒子的饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽力分别为 36.021 A·m²/kg、0.141 45 A·m²/kg 和 3.299 0 × 10⁻⁴ T; B18C6/Fe₃O₄ 磁纳米粒子的饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽

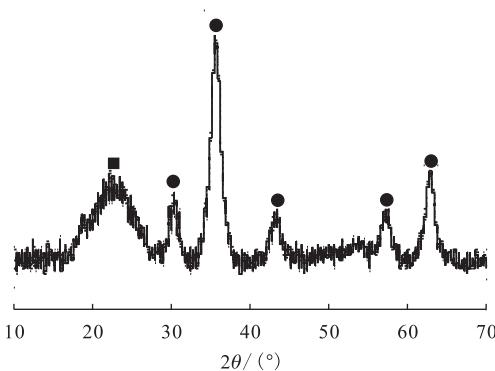
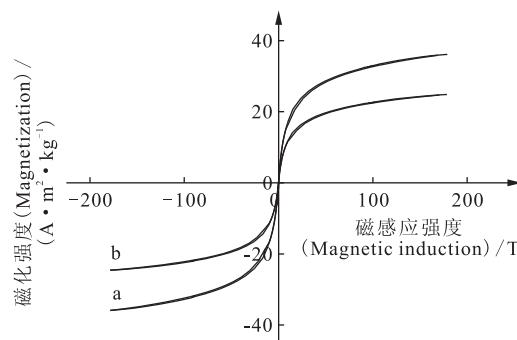
图4 硅胶包覆 Fe_3O_4 磁纳米粒子的XRD图

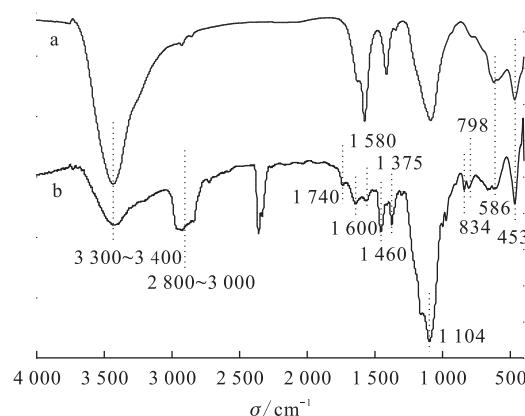
Fig. 4 XRD patterns of silica coated magnetic particles

●—— Fe_3O_4 , ■—— SiO_2

图5 硅胶包覆 Fe_3O_4 粒子(a)和B18C6/ Fe_3O_4 (b)的磁滞回线Fig. 5 Magnetic hysteresis loop of silica coated magnetic particles(a) and B18C6/ Fe_3O_4 magnetic particles(b)

力分别为 $24.705 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 、 $0.064 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 和 $2.2013 \times 10^{-4} \text{ T}$ 。两者的剩磁及矫顽力都趋近于0,说明它们均具有超顺磁性。其中,B18C6/ Fe_3O_4 单位质量磁纳米棒的饱和磁化强度有所下降,这是由于氨基修饰及B18C6接枝导致单位 Fe_3O_4 粒子质量降低,从而使得饱和磁化强度下降。

2.1.4 红外光谱(FTIR)^[23,25-26] 图6为硅胶包覆 Fe_3O_4 粒子及B18C6/ Fe_3O_4 粒子的红外光谱图。由图6可知: 586 cm^{-1} 处为 $\text{Fe}-\text{O}$ 的伸缩振动峰; 453 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 平面伸缩振动峰;曲线a中波数 $3300\sim3400 \text{ cm}^{-1}$ 处的红外吸收峰为结合水($\nu-\text{OH}$)的伸缩振动及 $\text{Si}-\text{OH}$ 伸缩振动的叠合,说明硅胶成功包覆在了 Fe_3O_4 上。曲线b中 1375 、 1460 、 1580 、 1640 cm^{-1} 处为苯环骨架的伸缩振动峰、 798 、 834 cm^{-1} 处出现了孤立氢和二联氢的面外振动吸收峰, $2800\sim3000 \text{ cm}^{-1}$

图6 硅胶包覆 Fe_3O_4 粒子(a)及B18C6/ Fe_3O_4 (b)的红外(FTIR)光谱图Fig. 6 FTIR of silica coated magnetic particles(a) and B18C6/ Fe_3O_4 magnetic particles(b)

为芳环的 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 吸收峰; 1131 cm^{-1} 处为冠醚中醚键($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$)的伸缩振动峰; 1635 cm^{-1} 处为羰基($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)的伸缩振动峰。图6说明冠醚成功地接枝到了磁粒子表面上。

2.2 不同条件对B18C6/ Fe_3O_4 分离锶的影响

2.2.1 吸附动力学 图7所示为时间对分离效率(E)的影响。从图7可以看出,在60 min内,Sr²⁺固相浓度显著增加,在60~240 min内,E无明显变化,即认为吸附在60 min内达到平衡。采用准二级动力学模型对数据进行拟合:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$$

积分后其表达式为:

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

其线性表达式为:

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

式中: k_2 为准二级模型的速率常数, $\text{s}^{-1} \cdot (\text{mg/g})^{-1}$; q 为 t 时的吸附量,mg/g; q_e 为平衡吸附量,mg/g; t 为吸附时间,s。以 t/q 对 t 作图,得到图8所示斜率为0.025、截距为1.403的直线, $r^2 = 1.000$,计算得到 $q_e = 40.00 \text{ mg/g}$, $k_2 = 0.445 \text{ s}^{-1} \cdot (\text{mg/g})^{-1}$ 。

2.2.2 温度对吸附的影响 图9所示为温度对分配系数(K_d)的影响。由图9可知,随着温度升高, K_d 值增大,因此,该吸附反应为吸热反应,温度的升高有利于反应的进行。75 °C时,B18C6/ Fe_3O_4 对Sr²⁺有较高的分配系数($\lg K_d =$

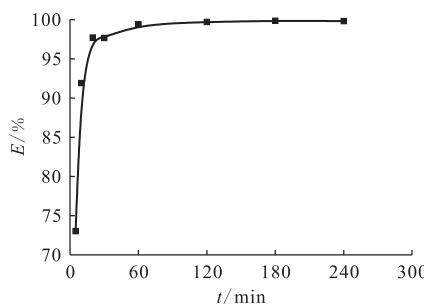


图7 时间对分离效率的影响

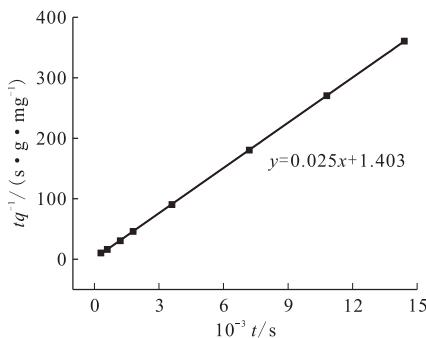
Fig. 7 Effect of contact time on E 75 °C, $m(\text{B18C6}/\text{Fe}_3\text{O}_4)=5 \text{ mg}$, $\rho(\text{Sr}^{2+})=5 \text{ mg/L}$ 

图8 吸附反应按准二级动力学作图

Fig. 8 Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption

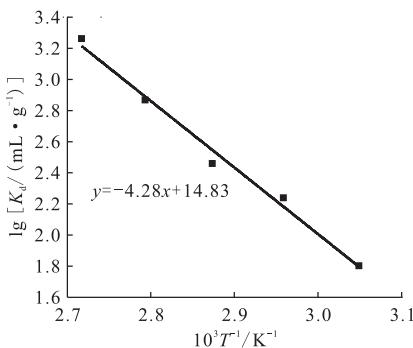
图9 温度对分配系数(K_d)的影响

Fig. 9 Effect of temperature on the partition coefficients

 $m(\text{B18C6}/\text{Fe}_3\text{O}_4)=5 \text{ mg}$,振荡时间(Contact time)3 h, $\rho(\text{Sr}^{2+})=5 \text{ mg/L}$

3.70),比文献[20]中合成的粒子25 °C时对 Sr^{2+} 的分配系数($lg K_d = 2.21$)高,但在35 °C时, $lg K_d$ 降至1.46。以 $lg K_d$ 对 $1000/T$ 作图,得到斜率为-4.28的直线, $r^2 = 0.986$,根据Van't Hoff方程:

$$\left[\frac{\partial \lg K_d}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{2.303R} \quad (5)$$

计算得到吸附反应焓变 ΔH_{tot} 为81.87 kJ/mol。

2.2.3 水相 Sr^{2+} 质量浓度的影响及吸附等温方程 图10所示为水相 Sr^{2+} 质量浓度对分配系数(K_d)的影响。从图10可以看出,随着 Sr^{2+} 质量浓度的增加, K_d 值降低。用Freundlich方程对实验数据进行拟合:

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n}$$

两边取对数得:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e \quad (6)$$

式中: K_F 为Freundlich吸附系数; ρ_e 为平衡质量浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g。将 $\lg q_e$ 对 $\lg \rho_e$ 作图示于图11,得到斜率为0.834、截距为0.830的直线,相关系数 $r^2 = 0.991$,因此,Freundlich等温方程式能较好地符合吸附过程,由截距计算得 $K_F = 6.761$ 。

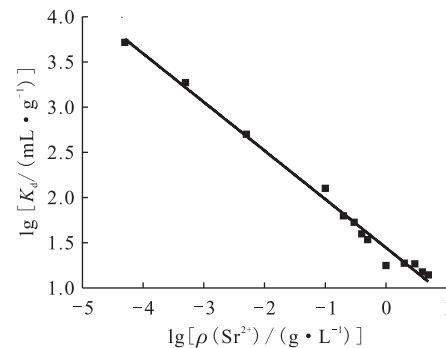
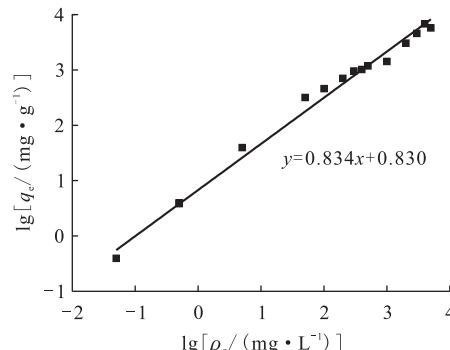
图10 Sr^{2+} 质量浓度对分配系数(K_d)的影响Fig. 10 Effect of Sr^{2+} mass concentration on the partition coefficients75 °C, $m(\text{B18C6}/\text{Fe}_3\text{O}_4)=5 \text{ mg}$, 振荡时间(Contact time)3 h图11 $\text{B18C6}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对 Sr^{2+} 的吸附等温线

Fig. 11 Adsorption isotherms

2.2.4 $\text{B18C6}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的解吸 用0.01 mol/L HNO_3 对 $\text{B18C6}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 进行解吸的研究。在75 °C

下,振荡 B18C6/Fe₃O₄ 与 5 mg/L Sr²⁺ 溶液至平衡 ($E=98.4\%$), 13 000 r/min 离心 10 min, 使固液分离。移去液相后, 加入等体积 0.01 mol/L HNO₃, 75 ℃ 振荡 1 h, 离心, 测量液相活度, 计算得解吸率为 84.5%。重复以上步骤, 对解吸后 B18C6/Fe₃O₄ 进行第 2 次吸附-解吸实验, 测得吸附、解吸率分别为 72.3%、85.0%; 第 3 次吸附、解吸率为 61.9%、81.2%。说明 B18C6/Fe₃O₄ 磁纳米粒子在经过多次吸附-解吸循环过程后, 对 Sr²⁺ 仍保持较高的吸附容量, 可循环利用。

3 结 论

(1) 合成了表面接枝 4-苯并 18-冠醚-6 的新型磁纳米粒子, 并通过 FTIR、XRD、TEM 对其结构进行了表征, 证明冠醚成功连接到磁粒子表面上; 制得的 B18C6/Fe₃O₄ 有强磁性及顺磁性, 可用于磁性分离中。

(2) 实验结果表明, B18C6/Fe₃O₄ 对 Sr²⁺ 的吸附在 60 min 内达到平衡; 吸附反应为吸热反应, 反应焓变 $\Delta H_{\text{tot}} = 81.87 \text{ kJ/mol}$; 分配系数 K_d 值随着水相 Sr²⁺ 质量浓度的增大而减小。

(3) B18C6/Fe₃O₄ 对锶的吸附符合 Freundlich 等温方程及准二级动力学方程, 通过线性拟合, 计算得到平衡吸附量 $q_e = 40.00 \text{ mg/g}$, 速率常数 $k_2 = 0.445 \text{ s}^{-1} \cdot (\text{mg/g})^{-1}$, Freundlich 吸附系数 $K_F = 6.761$ 。

(4) 解吸实验表明, 0.01 mol/L HNO₃ 对 B18C6/Fe₃O₄ 具有较高的解吸率(84.5%), 且经过多次吸附-解吸循环过程后, B18C6/Fe₃O₄ 对 Sr²⁺ 仍保持较高的吸附容量, 因此, 其具有可循环利用的价值。

参考文献:

- [1] Todd T A, Batcheller T A, Law J D, et al. Cesium and Strontium Separation Technologies Literature Review: INEEL/EXT-04-01895 [R]. America: Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 2004.
- [2] Zhang A Y, Wei Y Z, Mikio K. Impregnation Synthesis of a Novel Macroporous Silica-Based Crown Ether Polymeric Material Modified by 1-Dodecanol and Its Adsorption for Strontium and Some Coexistent Metals[J]. Sep Purif Technol, 2008, 62: 407-414.
- [3] Shaibu B S, Reddy M L P, Bhattacharyya A, et al. Evaluation of Cyanex 923-Coated Magnetic Particles for the Extraction and Separation of Lanthanides and Actinides From Nuclear Waste Streams[J]. J Magn Magn Mater, 2006, 301: 312-318.
- [4] Nuñez L, Buchholza B A, Kaminski M, et al. Actinide Separation of High-Level Waste Using Solvent Extractants on Magnetic Microparticles [J]. Sep Sci Technol, 1996, 31: 1 393-1 407.
- [5] Grütter C, Böhmer V, Casnati A, et al. Dendrimer-Coated Magnetic Particles for Radionuclide Separation[J]. J Magn Magn Mater, 2005, 293: 559-566.
- [6] Buchholza B A, Tuazon H E, Kaminski M D, et al. Optimizing the Coating Process of Organic Actinide Extractants on Magnetically Assisted Chemical Separation Particles[J]. Sep Purif Technol, 1997, 11: 211-219.
- [7] Kaminski M D, Nuñez L, Visser A E. Evaluation of Extractant-Coated Magnetic Microparticles for the Recovery of Hazardous Metals From Waste Solution[J]. Sep Sci Technol, 1997, 34: 1 103-1 120.
- [8] Ebner A D, Ritter J A, Navratil J D. Adsorption of Cesium, Strontium, and Cobalt Ions on Magnetite and a Magnetite-Silica Composite[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 1 615-1 623.
- [9] Nuñez L, Michael D K. Transuranic Separation Using Organophosphorus Extractants Adsorbed Onto Superparamagnetic Carriers[J]. J Magn Magn Mater, 1999, 194: 102-107.
- [10] Matthews S E, Parzuchowski P, Alejandro G C, et al. Extraction of Lanthanides and Actinides by a Magnetically Assisted Chemical Separation Technique Based on CMPO-Calix[4]Arenes[J]. Chem Commun, 2001, 5: 417-418.
- [11] Kumar A, Mohapatra P K, Pathak P N, et al. Di-cyclohexano 18 Crown 6 in Butanol-Octanol Mixture: A Promising Extractant of Sr(II) From Nitric Acid Medium[J]. Talanta, 1997, 45: 387-395.
- [12] Raut D R, Mohapatra P K, Manchanda V K. Extraction of Radio-Strontium From Nitric Acid Medium Using Di-Tert-Butyl Cyclohexano18-Crown-6 (DTBCH18C6) in Toluene-1-Octanol Diluent [J]. Mixt Sep Sci Technol, 2010, 45: 204-211.
- [13] McDowell W J. Crown Ethers as Solvent Extraction Reagents: Where Do We Stand? [J]. Sep Sci Technol, 1988, 23: 1 251-1 268.
- [14] Shehata F A. Extraction of Strontium From Nitric Acid Medium Using Di-Tert-Butyl Cyclohexano18-Crown-6 (DTBCH18C6) in Toluene-1-Octanol Diluent [J]. Mixt Sep Sci Technol, 2010, 45: 204-211.

- Acid Solutions by Selected Crown Ethers [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1994, 185: 411-417.
- [15] Blasius E, Klein W, Schön U. Separation of Strontium From Nuclear Waste Solutions by Solvent Extraction With Crown Ethers [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1985, 89 (2): 389-392.
- [16] Matel L, Bilbao T. Extraction of Strontium Using an Irradiated Extraction Agent of Crown Structure [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1989, 137: 183-190.
- [17] Yakshin V V. Extractive Separation of Radionuclides of Cesium and Strontium With Crown Ethers [J]. Doklady Akademii Nauk, 1992(325): 967-969.
- [18] Yakshin V V, Vilkova O M, Tsarenko N A, et al. Control of the Selectivity of 18-Crown-6 Derivatives in the Extraction of Alkali Metals From Nitric Acid Solutions [J]. Doklady Akademii Nauk, 2005(402): 778-780.
- [19] Zhang A Y, Wei Y Z, Mikio K. Synthesis of a Novel Macroporous Silica-Based Polymeric Material Containing 4, 4', (5')-Di(Tert-Butylcyclohexano)-18-Crown-6 Functional Group and Its Adsorption Mechanism for Strontium [J]. React Funct Polym, 2004, 61: 191-202.
- [20] Zhao M W, Zheng L Q, Bai X T, et al. Fabrication of Silica Nanoparticles and Hollow Spheres Using Ionic Liquid Microemulsion Droplets as Templates [J]. Colloids Surf, A, 2009(346): 229-236.
- [21] Blaaderen A V. Monodisperse Colloidal Silica Spheres From Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism [J]. J Colloid Interface Sci, 1992, 154(2): 481-500.
- [22] Stöber W, Fink A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range [J]. J Colloid Interface Sci, 1968, 26: 62-69.
- [23] 张国欣, 刘静培, 沈华, 等. 氨基功能化磁性 FeO(OH) 纳米棒的制备研究 [J]. 功能材料, 2011, 42 (6): 1 134-1 136.
- [24] 陈令允, 李凤生, 姜炜, 等. 强磁性纳米 Fe₃O₄/SiO₂ 复合粒子的制备及其性能研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(5): 556-567.
- [25] 杜雪岩, 马芬, 李芳, 等. Fe₃O₄/SiO₂ 磁性纳米粒子的制备及表征 [J]. 兰州理工大学学报, 2011, 37 (2): 22-25.
- [26] 于世钧, 黎明, 陈艳琴. 双苯并冠醚的结构表征 [J]. 辽宁师范大学自然科学学报, 1991, 14(2): 124-127.