文章编号:0253-9950(2012)06-0331-06

等离子体诱导乙烯吡啶修饰多壁碳纳米管 富集放射性核素⁶⁰Co(Ⅱ)

任雪梅,杨 鑫,赵桂霞,杨世通,胡 君,邵大冬,谭小丽*

中国科学院 等离子体物理研究所,安徽 合肥 230031

摘要:采用等离子体诱导方法在多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)上修饰上乙烯吡 啶,获得乙烯吡啶改性碳纳米管(碳纳米管-乙烯吡啶,MWCNTs-g-VP)。用静态批实验的方法研究了 pH 值、吸附剂浓度和离子强度等因素对碳纳米管-乙烯吡啶富集放射性核素⁶⁰ Co(Ⅱ)的影响。结果表明:引入乙烯 吡啶不仅能改善碳纳米管在水溶液中的分散性,同时还能提高碳纳米管表面官能团的含量,进而提高碳纳米 管对⁶⁰ Co(Ⅱ)的富集效果;pH 值与离子强度对碳纳米管-乙烯吡啶富集⁶⁰ Co(Ⅱ)的富集效果;pH 值与离子强度对碳纳米管-乙烯吡啶富集⁶⁰ Co(Ⅱ)的作用方式包括内层络合和外层络合。Langmuir 模型拟合结果显示:在 pH=7.5 时,碳纳 米管-乙烯吡啶对⁶⁰ Co(Ⅱ)的最大富集量是 13.9 mg/g,相对较高的富集量说明碳纳米管-乙烯吡啶可以用于 水溶液中放射性核素的富集。

关键词:等离子体诱导修饰;⁶⁰Co(Ⅱ);乙烯吡啶;富集 中图分类号:TL942.1 文献标志码:A

Plasma Induced Multi-Walled Carbon Nanotube Grafted With 2-Vinylpyridine for Preconcentration of ⁶⁰Co(]]) From Aqueous Solutions

REN Xue-mei, YANG Xin, ZHAO Gui-xia, YANG Shi-tong, HU Jun, SHAO Da-dong, TAN Xiao-li*

Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were modified with 2-vinylpyridine (VP) by using N_2 plasma technique. The application of MWCNTs-g-VP in the preconcentration of 60 Co(II) from large volumes of wastewater was investigated under ambient conditions. The results indicate that the VP molecules grafted on the surfaces of MWCNTs-g-VP can prevent the entanglement of MWCNTs and provide more functional groups, promoting the sorption of 60 Co (II) on MWCNTs-g-VP. The preconcentration of 60 Co (II) on MWCNTs-g-VP. The preconcentration of 60 Co (II) on MWCNTs-g-VP is strongly dependent on pH values and ionic strength, suggesting that inner-sphere complexation and outer-sphere complexation are the preconcentration mechanisms. According to the results simulated by Langmuir model, the maximum sorption capac-

收稿日期:2012-04-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 20907055;21107115;21007074)

作者简介:任雪梅(1985一),女,四川凉山人,博士研究生,核能科学与工程专业

^{*}通信联系人:谭小丽, E-mail: tanxl@ipp.ac.cn

ities (C_{max}) of ⁶⁰Co([]) are 13.9 mg/g on MWCNTs-g-VP at pH=7.5. The relatively high sorption capacity shows that MWCNTs-g-VP is a suitable material for the preconcentration and immobilization of radionuclides from large volumes of aqueous solutions in environmental pollution treatment.

Key words: plasma induced modification; ⁶⁰Co([]); vinylpyridine; preconcentration

随着核能的发展和放射性同位素的利用,产 生了大量放射性废水,严重威胁生态环境的安全, 因此放射性废水的处理日益受到人们的重视。吸 附法因其工艺简单、成本低廉、可净化高含盐量 (大于10g/L)的放射性废水等特点受到研究者 的青睐[1]。目前,高富集量的复合吸附剂的研发 是吸附法运用中的热点。在 1991 年日本教授 Iijima发现了碳纳米管(MWCNTs)之后^[2],碳纳 米管由于其优越的物理化学性质在多个学科领域 受到广泛关注。高的比表面(150~3000 m²/g)^[3] 决定了碳纳米管可以作为多种有机和无机污染物 的吸附剂。例如 Rao 等^[4] 对碳纳米管和氧化碳 纳米管吸附二价重金属离子(Cd²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、 Pb²⁺、Zn²⁺)的技术可行性进行了综述;Yang 和 Xing^[5]对碳纳米管吸附有机物进行了综述。然而 因为疏水性和惰性,碳纳米管在水溶液中容易团 聚限制了它的实际应用。碳纳米管的表面改性不 仅能改善其分散性,同时能引入不同种类的官能 团,提高吸附性能。

一般来说,碳纳米管功能化的方法有以下几 种:通过各种化学试剂进行化学修饰^[6-7];用聚合 物包裹碳纳米管^[8];通过等离子体在碳纳米管上 接枝上聚合物链^[9]。传统的化学修饰方法使用大 量的化学试剂,在修饰过程中产生大量的化学试 剂污染物,容易造成二次污染。而等离子体修饰 方法可以在不破坏碳纳米管整体性质的情况下, 将目标官能团直接修饰在碳纳米管表面,并且待 修饰目标官能团不需要通常化学方法所需的保护 措施,因此在修饰过程中可以避免大量化学溶剂 的使用^[10]。等离子体表面修饰方法作为一种新 型、高效、环保的手段受到重视。

乙烯吡啶(VP)是一种功能化的单体,因为吡 啶环中的氮原子是强的电子给予者,同时吡啶环还 能与含氨基、羧基、羟基等官能团的非金属表面作 用^[11],所以被视为一种单官能团表面改性剂,用于 在非金属表面固定和富集各种金属离子。本工作 拟利用等离子体诱导技术在碳纳米管上修饰乙烯吡 啶(表示为碳纳米管-乙烯吡啶,MWCNTs-g-VP),并 将制备得到的碳纳米管-乙烯吡啶用于放射性核 素⁶⁰Co(Ⅱ)的富集,目的是评估该新型复合材料 用于废水中放射性核素富集的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂及碳纳米管-乙烯吡啶的制备

⁶⁰Co(II),中国原子能科学研究院;MWCNTs, 自制;NaCl、HCl、NaOH和VP均为市售分析纯, 并且使用前未做任何纯化处理。

等离子体反应装置见文献[10]。将 3.0 g MWCNTs 放入 250 mL 三口反应烧瓶中,密封, 开机械泵抽真空(约6.0 Pa),然后通氮气至反应 器压强达 10 Pa,如此反复 3 次,最后将反应瓶中 的气压维持在 10 Pa。然后打开电感耦合等离子 体(ICP)电源进行等离子体放电,对 MWCNTs 表面进行等离子体处理 40 min(制得等离子体处 理 MWCNTs 材料)。放电完毕后将待接枝单体 乙烯吡啶迅速放入反应烧瓶中,在80℃的恒温水 浴振荡器中反应 24 h。反应结束后,将反应产物 用适当有机溶剂(如乙醇)充分洗涤、过滤,以除去 未反应的单体和生成的均聚物。最后将产物在 80 ℃干燥,制得等离子体诱导修饰 MWCNTs 复 合材料(碳纳米管-乙烯吡啶, MWCNTs-g-VP)。 碳纳米管-乙烯吡啶合成原理及性能表征见 Ren 等^[12]的报道。

1.2 主要仪器

AL204型电光分析天平,感量 0.0001g,上海 梅特勒-托利多仪器有限公司;pH-3B型精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;HY-4 调速多用 振荡器,江苏金坛市荣华仪器制造有限公司;LG10-2.4A型高速离心机,北京雷勒尔离心机有限公司; 3100TR/AB液体闪烁计数器,美国 Packard 公司。

1.3 实验方法

碳纳米管-乙烯吡啶对 Co(Ⅱ)吸附实验步骤 如下:向聚乙烯离心管中加入一定量的碳纳米管-乙烯吡啶复合材料的悬浮液与设定离子强度的电 解质溶液预平衡 24 h,然后加入设定浓度的 Co(Ⅱ)和放射性示踪剂⁶⁰Co(Ⅱ)溶液,用极少量 的 HCl 或 NaOH 调节体系的 pH 至所需值。然 后将混合均匀的悬浮液于 T=283 K 下在振荡器 上振荡 24 h 达到平衡后,以 9 000 r/min 离心分 离固液相。

离子强度对碳纳米管-乙烯吡啶吸附 Co(II) 的影响的吸附实验步骤如下:向聚乙烯离心管中 加入一定量的碳纳米管-乙烯吡啶复合材料的悬浮 液与不同离子强度的 NaCl 溶液(0~0.15 mol/L) 预平衡 24 h,然后加入设定浓度的 Co(II)和放射 性示踪剂⁶⁰ Co(II)溶液,用极少量的 HCl 或 NaOH 调节体系的 pH 至固定值。然后将混合均匀 的悬浮液于 T=283 K 下在振荡器上振荡 24 h 达到 平衡后,以 9 000 r/min 离心分离固液相。

实验中使用的⁶⁰ Co(Ⅱ)为放射性示踪剂,用 液体闪烁计数器测其计数。碳纳米管-乙烯吡啶 吸附 Co(Ⅱ)的量从吸附初始和平衡后两者的差 值计算得到。所有实验数据均为 3 次实验的平均 值,数据相对误差约为 5%。

用吸附率(Y)和分配系数(K_d)来表示 Co(Ⅱ)的富集,计算公式分别为:

$$Y = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\%$$
 (1)

$$K_{\rm d} = \frac{\rho_{\rm o} - \rho_{\rm e}}{\rho_{\rm e}} \cdot \frac{V}{m} \tag{2}$$

式中: ρ_0 ,Co(II)在溶液中的初始质量浓度,mg/L; ρ_e ,Co(II)在溶液中平衡后的质量浓度,mg/L; V,悬浮液的体积,L;m,MWCNTs的质量,g。

2 结果和讨论

2.1 pH 值对吸附的影响

为了评估修饰上的乙烯吡啶对碳纳米管吸附 量的影响,对比了碳纳米管改性前后对 Co(II)的 富集率。pH 是控制富集过程的一个重要因素, 因为改变溶液的 pH 值会影响吸附剂的表面性质 同时会影响放射性核素的水解、络合和沉淀。pH 值对碳纳米管-乙烯吡啶和碳纳米管富集 Co(II) 的影响示于图 1。由图 1 可知,pH 对 Co(II)的 富集有重要影响,Co(II)在两种材料上的富集率 均随 pH 升高而增加。碳纳米管的零电荷点约为 5^[13],在 pH<5 时,碳纳米管的表面带正电荷,由 于静电斥力的作用,带正电的钴离子不易被吸附, 同时溶液中的 H⁺与钴离子竞争吸附位,故在低 pH 值下碳纳米管对 Co(II)的富集率较低。而碳 纳米管-乙烯吡啶由于乙烯吡啶的引入不仅改善 了碳纳米管的分散性,同时还提高了官能团的含量,修饰在碳纳米管表面上的乙烯吡啶中含有的官能团,能通过式(3)和(4)与Co(II)形成络合物^[14]。因此在低 pH 值下,碳纳米管-乙烯吡啶对 Co(II)的 富集率远远高于碳纳米管。随着 pH 值的增加,表 面位去质子化伴随着钴离子的水解,碳纳米管和碳 纳米管-乙烯吡啶对Co(II)的富集率均增加。从钴 的形态分布图^[15]可以看出,在 pH=8.5~11,钴的主 要形态是 Co(OH)⁺和 Co(OH)₂,它们均易吸附在带 负电荷的材料表面,故钴的富集率达到最大。因此 在高 pH 值下,2种材料对钴的富集率区别不大。



2.2 吸附等温线

常温下 Co(II)在碳纳米管上的吸附等温线示 于图 2。分别采用 Langmuir¹⁶ 和 Freundlich¹⁷ 模 型对实验数据进行拟合。2 种模型表达式如下:

$$C_{\rm s} = C_{\rm max} \, \frac{K_{\rm L} \rho_{\rm e}}{1 + K_{\rm L} \rho_{\rm e}} \tag{5}$$

$$C_{\rm s} = K_{\rm F} \rho_{\rm e}^{\frac{1}{n}} \tag{6}$$

式中: C_s ,富集到碳纳米管-乙烯吡啶上的 Co([]) 量,mg/g; C_{max} ,平衡时的最大吸附量,mg/g; K_L , Langmuir 模型常数; K_F 和 *n*, Freundlich 模型 常数。

由 2 个模型计算得到的各参数值列入表 1。 以拟合的相关系数 r 作为评价标准可以看出, Langmuir 模型最适合用来拟合 Co(Ⅱ)在碳纳米 管-乙烯吡啶上的富集。通过 Langmuir 模型拟合 得出碳纳米管-乙烯吡啶对 Co(Ⅱ)单层最大吸附 容量为 13.9 mg/g。

吸附容量决定了从给定的溶液中定量富集吸附质时吸附剂的用量^[18]。表2列出了通过Langmuir 模型计算得到的不同材料对Co(II)的最大



图 2 MWCNTs-g-VP 富集 Co(Ⅱ)的吸附等温线

Fig. 2 Sorption isotherm of Co(II) by MWCNTs-g-VP



吸附容量。由表 2 可知,碳纳米管-乙烯吡啶对 Co(Ⅱ)的单层吸附容量高于大多数吸附剂,说明 碳纳米管-乙烯吡啶可以用于溶液中放射性核素 ⁶⁰Co(Ⅱ)的富集。

表 1 Langmuir 和 Freundlich 模型参数 Table 1 Langmuir and Freundlich parameters of Co(Ⅱ) preconcentration on MWCNTs-g-VP

	Langmuir	Freundlich			
$C_{\max}/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$K_{\rm L}/({\rm L} \cdot { m mg}^{-1})$	r^2	n	$K_{\mathrm{F}}/(\mathrm{mg}^{1-n} \cdot \mathrm{L}^n \cdot \mathrm{g}^{-1})$	r^2
13.9	0.189	0.958	0.562	2.633	0.920

表 2 不同材料对 Co(Ⅱ)吸附量的比较

Fable 2	Comparison	of	Co(]])	sorption	capacity	by	various	sorbents
---------	------------	----	--------	----------	----------	----	---------	----------

材料(Sorbents)	$C_{\rm max}/({ m mg} \cdot { m g}^{-1})$	条件(Conditions)	文献(References)
颗粒活性炭(Granular activated carbon)	4.993	pH=5.0,T=298 K	[19]
臭氧氧化的颗粒活性炭	16.124	pH=5.0, T=298 K	[19]
(Granular activated carbon oxide by O_3)			
天然约旦吸附剂(Natural Jordanian sorbent)	4.479	pH=7.0, T=298 K	[20]
钠基凹凸棒石(Na-attapulgite)	7.602	pH = 6.0, T = 293 K	[21]
壳聚糖(Chitosan)	0.477	pH=6.0,室温(Room temperature)	[22]
磁性氧化石墨烯复合物	12.98	pH = 6.8, T = 303 K	[23]
(Magnetite/graphene oxide composite)			
MWCNTs-g-VP	13.9	pH=7.5, <i>T</i> =283 K	本工作(This work)

2.3 吸附剂浓度对吸附的影响

吸附剂浓度对碳纳米管-乙烯吡啶富集 Co(Ⅱ) 和 K_d值的影响示于图 3。由图 3 可知:Co(Ⅱ)的富

集率随吸附剂浓度的增加而增加;随着吸附剂浓度 的增加,可用的吸附位增加,因此在高吸附剂浓度 下,Co(II)的富集率更高;K。值在整个吸附剂浓度





Fig. 3 Effect of solid content on the preconcentration of Co($[\![$) by MWCNTs-g-VP

 ρ_0 (Co([])) = 6 mg/L, pH=7.50±0.02, c(NaCl) = 0.01 mol/L, T=283 K

范围内无变化,这与分配系数的物理化学特性一致,即K_d值在低固液比时与吸附剂浓度无关^[24]。

2.4 离子强度对吸附的影响

离子强度对碳纳米管-乙烯吡啶富集 Co(II) 的影响示于图 4。由图 4 可知,随着离子强度的 增加,碳纳米管-乙烯吡啶对 Co(II)的富集率下 降,说明在此富集过程中存在外层络合作用,此 结果与 Shao 等^[9]的研究一致。随着离子强度的 增加,由于盐的引入产生表面电荷的屏蔽效应 将导致放射性核素与固体表面的静电作用(吸 引或 排斥)减小^[25]。同时 Na⁺ 的存在,将与 Co(II)竞争吸附位,导致 Co(II)的有效吸附位 减少,降低 Co(II)的富集率。离子强度对



on the preconcentration of Co([I]) by MWCNTs-g-VP ρ_0 (Co([I]))=6 mg/L, ρ_{solid} =0.6 g/L, pH=7.50±0.02, T=283 K Co(Ⅱ)在碳纳米管-乙烯吡啶上的富集有影响, 说明存在外层络合物。

3 结 论

通过对碳纳米管进行功能化处理制备得到的 碳纳米管-乙烯吡啶复合材料对 Co(Ⅱ)具有良好 的富集效果。基于本工作的实验结果,可得出以 下结论:

(1) Co(Ⅱ)在碳纳米管-乙烯吡啶上的富集
 受 pH 值和离子强度的影响,说明吸附机理包括
 外层络合和内层络合;

(2)乙烯吡啶的引入不仅能改善碳纳米管的 分散性,还能提高官能团的含量,使得改性后碳纳 米管对 Co(Ⅱ)的富集率远远高于改性前;

(3) Langmuir 吸附模型拟合实验数据比 Freundlich模型好,根据 Langmuir模型推算,1g 碳纳米管-乙烯吡啶可以富集 13.9 mg 钴。与其 他吸附材料相比,碳纳米管-乙烯吡啶具有相对较 高的吸附性能,适用于放射性废水中放射性核素 的预富集和固化处理。

参考文献:

- [1] 李瑞东,侯立安,张志利,等.碳纳米管-环糊精复合 材料对 Eu(Ⅲ)的吸附[J].原子能科学技术,2010, 44(9):1 043-1 046.
- [2] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [3] Hussain C M, Saridara C, Mitra S. Modifying the Sorption Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes via Covalent Functionalization[J]. Analyst, 2009, 134: 1 928-1 933.
- [4] Rao G P, Lu C, Su F. Sorption of Divalent Metal Ions From Aqueous Solution by Carbon Nanotubes: a Review[J]. Sep Purif Technol, 2007, 58: 224-231.
- [5] Yang K, Xing B. Adsorption of Organic Compounds by Carbon Nanomaterials in Aqueous Phase: Polanyi Theory and Its Application[J]. Chem Rev, 2010, 110: 5 989-6 008.
- Lu C, Chiu H. Chemical Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes for Sorption of Zn²⁺
 From Aqueous Solution [J]. Chem Eng J, 2008, 139: 462-468.
- [7] 刘淑娟,李金英,罗明标,等.纯化及羧化多壁碳纳
 米管吸附铀的研究[J].核化学与放射化学,2011, 33(5):285-290.

- [8] Tan Z Q, Abe H, Naito M, et al. Arrangement of Palladium Nanoparticles Templated by Supramolecular Self-Assembly of SDS Wrapped on Single-Walled Carbon Nanotubes [J]. Chem Commun, 2010, 46: 4 363-4 365.
- [9] Shao D D, Ren X M, Hu J, et al. Preconcentration of Pb²⁺ From Aqueous Solution Using Poly(Acrylamide) and Poly(N,N-Dimethylacrylamide) Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. Colloids Surf A, 2010, 360: 74-84.
- [10] Shao D, Jiang Z, Wang X. SDBS Modified XC-72 Carbon for the Removal of Pb([]) From Aqueous Solutions[J]. Plasma Processes Polym, 2010(7): 552-560.
- [11] Malynych S, Luzinov I, Chumanov G. Poly(Vinyl Pyridine) as a Universal Surface Modifier for Immobilization of Nanoparticles [J]. J Phys Chem B, 2002, 106: 280-1 285.
- [12] Ren X M, Shao D D, Zhao G X, et al. Plasma Induced Multiwalled Carbon Nanotube Grafted With 2-Vinylpyridine for Preconcentration of Pb([]) From Aqueous Solutions[J]. Plasma Process Polym, 2011(8): 589-598.
- [13] Xu D, Tan X L, Chen C C, et al. Removal of Pb([]) From Aqueous Solution by Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes[J]. J Hazard Mater, 2008, 154: 407-416.
- [14] Allender C J, Castell O K, Davies P R, et al. A Glimpse of the Inner Workings of the Template Site[J]. Chem Comm, 2009(2): 165-167.
- [15] Guo Z Q, Li Y, Zhang S W, et al. Enhanced Sorption of Radiocobalt From Water by Bi(Ⅲ) Modified Montmorillonite: a Novel Adsorbent[J]. J Hazard Mater, 2011, 192: 168-175.
- [16] Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Sur-

faces of Glass, Mica and Platinum[J]. J Am Chem Soc, 1918, 40: 1 361-1 403.

- [17] Freundlich H. Concerning Adsorption in Solutions[J]. Z Phys Chem, 1906, 57: 385-470.
- [18] Stafiej A, Pyrzynska K. Adsorption of Heavy Metal Ions With Carbon Nanotubes[J]. Sep Purif Technol, 2007, 58: 49-52.
- [19] Jaramillo J, Gomez-Serrano V, Alvarez P M. Enhanced Adsorption of Metal Ions Onto Functionalized Granular Activated Carbons Prepared From Cherry Stones[J]. J Hazard Mater, 2009, 161: 670-676.
- [20] Al-Degs Y S, El-Barghouthi M I, Issa A A, et al. Sorption of Zn([]), Pb([]), and Co([]) Using Natural Sorbents: Equilibrium and Kinetic Studies[J]. Water Res, 2006, 40: 2 645-2 658.
- [21] Tan L Q, Jin Y L, Chen J, et al. Sorption of Radiocobalt(II) From Aqueous Solutions to Na-Attapulgite[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 289: 601-610.
- [22] Padala A N, Bhaskarapillai A, Velmurugan S, et al. Sorption Behaviour of Co([]) and Cu([]) on Chitosan in Presence of Nitrilotriacetic Acid[J]. J Hazard Mater, 2011, 191: 110-117.
- [23] Liu M, Chen C, Hu J, et al. Synthesis of Magnetite/Graphene Oxide Composite and Application for Cobalt([]) Removal [J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 25 234-25 240.
- [24] 邵大东,许笛,王所伟,等. pH 值和离子强度对放射 性核素镍在 MX-80 黏土上的吸附影响和模型研 究[J].中国科学,2008,38:1 025-1 034.
- [25] López-Ramón V, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J, et al. Ionic Strength Effects in Aqueous Phase Adsorption of Metal Ions on Activated Carbons[J]. Carbon, 2003, 41: 2020-2022.