

文章编号:0253-9950(2012)06-0364-05

$^{63}\text{Ni}(\text{II})$ 在高岭土上的吸附行为和模型研究

宗鹏飞¹, 王海¹, 潘晖¹, 邵大冬², 赵耀林^{1,*}, 贺朝会¹

1. 西安交通大学核科学与技术学院, 陕西 西安 710049;

2. 中国科学院等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031

摘要:结合静态批实验研究 pH、离子强度对放射性核素 $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ 在高岭土上的吸附行为的影响,同时采用扩散层模型与 FITEQL 4.0 软件对吸附数据进行拟合研究。宏观的实验结果表明:放射性核素 $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ 在高岭土上的吸附在 $\text{pH} < 8.5$ 条件下受离子强度的影响,而在 $\text{pH} > 8.5$ 时不受离子强度的影响;放射性核素 $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ 的吸附在低 pH 条件下以阳离子交换和外层络合作用占主导,而在高 pH 时以内层络合作用为吸附的主要机理。研究结果对于评估放射性核素 $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ 在高岭土的吸附行为和形态分布、准确预测其在环境介质中的迁移与转化行为具有极其重要的现实意义。

关键词:放射性核素 $^{63}\text{Ni}(\text{II})$;高岭土;pH;吸附

中图分类号:TL942.1 文献标志码:A

Investigation of Radionuclide $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ Sequestration Mechanism and Model Study on Kaolinite

ZONG Peng-fei¹, WANG Hai¹, PAN Hui¹, SHAO Da-dong²,
ZHAO Yao-lin^{1,*}, HE Chao-hui¹

1. School of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

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

Abstract: The uptake of radionuclide on kaolinite has been investigated extensively due to its low penetrability and high sorption capacity. Herein, kaolinite was characterized by acid-base titration. The uptake behavior of $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ on kaolinite as a function of pH and ionic strength was studied by using batch technique under ambient conditions. The experimental data of $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ sorption on kaolinite was obtained using the diffuse layer model combined with the FITEQL 4.0 program and the consecutive acidity constants as $\text{p}K_a$ were optimized simultaneously. The uptake of $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ on kaolinite contains $\equiv\text{XONi}^+$ species at low pH values and $\equiv\text{YONi}^+$ species at high pH values. Macroscopic experiment results show that the uptake of $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ is greatly dependent on ionic strength at $\text{pH} < 8.5$, and independent

收稿日期:2012-04-11;修订日期:2012-07-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 21007074);中央高校基本科研业务费专项资助项目

作者简介:宗鹏飞(1983—),男,山西霍州人,博士,核科学与技术专业

* 通信联系人:赵耀林(1976—),男,讲师,现从事核技术与应用研究,E-mail: zhaoyaoлин@mail.xjtu.edu.cn

of ionic strength at $\text{pH} > 8.5$. At low pH , the uptake of ⁶³Ni(II) is predominated by ion exchange and/or outer-sphere surface complexation with $\text{Al}^{3+}/\text{H}^+$ on kaolinite surface, whereas inner-sphere surface complexation is the primary uptake mechanism at high pH values. The macroscopic uptake data of ⁶³Ni(II) surface speciation at the kaolinite/water interface should be significant to evaluate and predict the migration and uptake behavior of ⁶³Ni(II) in environment mediums.

Key words: radionuclide ⁶³Ni(II); kaolinite; pH ; sorption

近年来,随着核科学技术尤其是核电站的迅速发展,不可避免地产生了大量的核废物,如何对这些核废物进行处置已成为当今亟待解决的关键问题。大量长寿命的放射性核素在环境介质(黏土、氧化物、土壤等)中的物理化学行为已成为研究人员评估放射性核素对环境污染的主要参数。人们采用了诸如物理化学沉淀、离子交换、电渗析以及反渗透等技术来清除污染水体中的放射性核素和重金属离子,为了降低处理成本,研究人员拟采用高效廉价、储备量高、吸附能力强的材料来去除工业废水中的放射性核素和重金属离子。

高岭土属于二八面体1:1型的层状硅酸盐矿物,主要由小于 $2\ \mu\text{m}$ 的管状、微小片状以及叠片状的高岭石簇矿物组成。由于其具有良好的吸附性、优良的黏粘性和电绝缘性以及稳定的化学性等多种工艺性能,从而被广泛应用于造纸、橡胶、化工、环境保护和国防等领域。近年来,许多研究者开始利用各种手段探索高岭土在污水处理中的应用潜能,报道了相关的研究机理和结果^[1-2]。为了准确预测放射性核素在环境介质中的迁移转化及其生物有效性行为,有必要对污染物在高岭土/水界面的化学形态分布和吸附机理进行深入系统的研究。

镍是人体必需的微量元素,同时也是环境污染源之一,可溶性镍的吸收将直接对人体组织细胞造成损伤甚至产生致癌作用,国际致癌研究中心(IARC)已将其列为第I类致癌物^[3]。随着环境污染的日益加重,以及工业、医疗中镍金属的使用已引起人们的广泛关注。⁶³Ni($T_{1/2} = 100\ \text{a}$)作为一种人工放射性同位素,发生一次 β 衰变后生成1个⁶³Cu同时放出1个 β 电子,射线能量为 $0.067\ \text{MeV}$ ^[4]。鉴于此,本工作拟采用批实验研究 pH 、离子强度对⁶³Ni(II)在高岭土上的吸附行为影响,同时采用扩散模型和FITEQL 4.0软件对其具体形态进行模拟研究,并进一步根据实验

结果预测不同水环境化学条件下⁶³Ni(II)在高岭土/水界面的吸附机理。

1 实验部分

1.1 试剂

实验中用到的所有化学药品均为市购分析纯试剂,并且在使用前没有做任何纯化处理,所有溶液均采用去离子水配制而成。高岭土来源于国药集团化学试剂有限公司,化学计量式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$,采用氮吸附法测定其比表面积为 $16.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 。放射性示踪剂⁶³Ni-NiCl购自中国同位素公司,其放射性活度浓度为 $7.4 \times 10^9\ \text{Bq/L}$ 。

Packard 3100TR/AB型液体闪烁计数器,美国PerkinElmer公司。

1.2 实验方法

利用静态批式法在常温下进行吸附实验,首先向聚乙烯离心管中加入高岭土悬浮液和 NaClO_4 溶液,然后置于振荡器上振荡48 h后,将一定体积含有痕量⁶³Ni-NiCl放射性示踪剂的⁶³Ni(II)储备液加到离心管中,使得体系中的各种组分达到实验所需的浓度,通过加入微量 0.01 或 $0.1\ \text{mol/L}$ 的 HClO_4 或 NaOH 来调节体系 pH 值。当混合均匀的溶液在振荡器上振荡2 d达平衡后,于 $8\ 000\ \text{r/min}$ 下离心30 min分离固液相。

采用Packard 3100TR/AB型液体闪烁计数器分析放射性⁶³Ni(II)的浓度。⁶³Ni(II)在高岭土上的吸附率(Y)根据公式: $Y = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\%$ 进行计算,式中 c_0 是镍的初始浓度, c_e 为离心后上清液中的镍浓度。所有的实验数据均为3次实验的平均值,相对误差约为5%。

2 结果和讨论

2.1 电位滴定

电位滴定:可以通过测定高岭土表面的官能

团的变化来体现质子的连续反应。滴定体系通过采用格氏图可以判断在平衡点时加入滴定剂的体积,对于氢氧化物反滴定,格氏方程具体如下:

$$\text{酸性一侧: } G_a = (V_0 + V_{at} + V_b) \times 10^{\frac{E}{59.175}} = (V_0 + V_{at} + V_b) \times 10^{-\text{pH}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{碱性一侧: } G_b = (V_0 + V_{at} + V_b) \times 10^{-\frac{E}{59.175}} = (V_0 + V_{at} + V_b) \times 10^{-(13.8 - \text{pH})} \times 100 \quad (2)$$

式中 G 为格氏函数; V_0 为悬浊液的初始体积, mL; V_{at} 为加入的 HNO_3 的体积, mL; V_b 为滴定中加入的 NaOH 体积, mL; E 为玻璃电极的 emf 读数。

格氏图是采用格氏函数对所加入的滴定体积作图而得到。利用线性回归,在滴定体积轴上的截距点即为滴定的化学计量点 (V_{eb1} 与 V_{eb2})。图 1 所示为在离子强度为 0.01 mol/L NaClO_4 下的格氏图,其对应的化学计量点也表示于该图中。

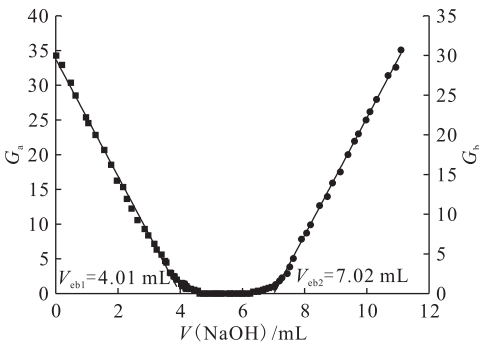


图 1 在离子强度为 0.01 mol/L NaClO_4 时高岭土的格氏图

Fig. 1 Gran plot of the titration of kaolinite sample in 0.01 mol/L NaClO_4

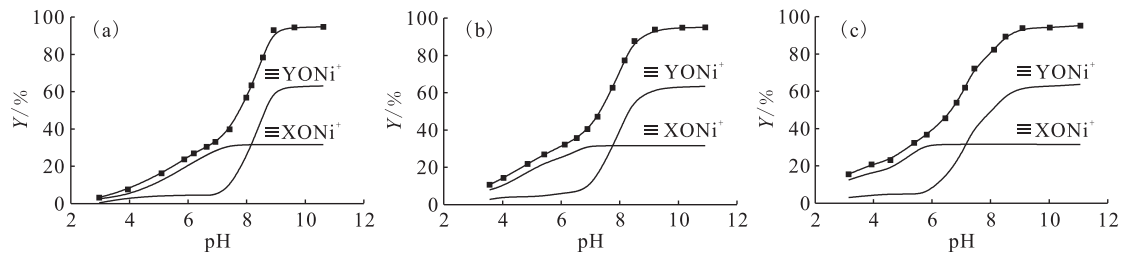


图 2 表面络合模型拟合的不同离子强度下 pH 对高岭土吸附 $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ 的影响

Fig. 2 Effect of pH on $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ uptake on kaolinite with surface complexation theory at different ionic strength

$m/V = 1.5 \text{ g/L}, c_0(^{63}\text{Ni}(\text{II})) = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, T = 293 \text{ K}$

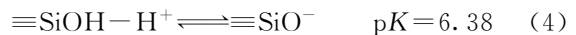
■——实验数据 (Experimental data); 实线 (Solid line)——DLM 模型拟合 (DLM model fitted)

$c_0(\text{NaClO}_4)$, mol/L; (a)——0.1, (b)——0.01, (c)——0.001

2.2 表面位建模

采用非线性最小平方优化程序 FITEQL 4.0 来计算质子化常数^[5], FITEQL 是一个迭代优化程序, 用来优化化学平衡模式中的平衡常数以及总组分浓度等参数。需输入的参数为: 自由 H^+ 离子浓度的对数; 总质子浓度; 吸附剂浓度以及吸附剂的比表面积。程序的模拟结果采用 WSOS/DF 这个参数来表示好坏, 通常这个值在 0.1 和 20 之间表示拟合结果非常合理^[6]。

对于表面络合反应而言, 通常假定在一个均匀的表面, 存在着 2 个表面反应, 一个是吸质子反应, 另一个为脱质子反应。通过电势滴定测定其表面官能团的变化来检测质子的连续反应。酸碱滴定数据通过质子化和脱质子化反应进行拟合, 表达式如下:



利用 FITEQL 4.0 中的扩散层模型 (DLM) 拟合实验数据得到的实验结果示于图 2, 由图 2 看出, $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ 在高岭土中的吸附形态包括 $\equiv\text{YONi}^+$ 和 $\equiv\text{XONi}^+$, 即在低 pH 下, $\text{Ni}(\text{II})$ 在高岭土上的吸附形态以 $\equiv\text{XONi}^+$ 占主导, 而在 $\text{pH} > 8.0$ 时, 主要以 $\equiv\text{YONi}^+$ 的形态存在。图 3 是采用 FITEQL 4.0 软件模拟计算不同离子强度分布与 pH 值之间的关系。由图 3 看出, 在 3 种不同的离子强度下, $\equiv\text{YOH}$ 在 $\text{pH} = 3 \sim 7$ 范围占主导; 而在 $\text{pH} > 9$ 时, 则主要以 $\equiv\text{YO}^-$ 形态存在; 另一位的形态分布在低 pH 范围内以 $\equiv\text{XOH}$ 占优势。即高岭土主要以 $\equiv\text{YOH}$ 和 $\equiv\text{XOH}$ 的形态存在。

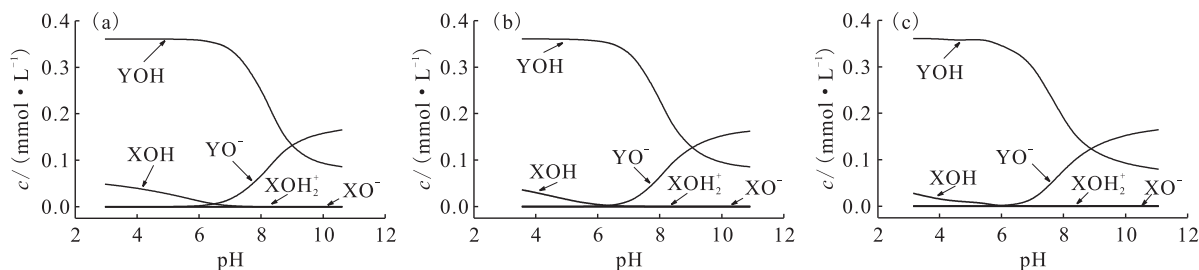


图 3 DLM 模型拟合的不同离子强度下 pH 对表面位分布的影响

Fig. 3 Distribution of surface sorption sites on kaolinite as a function of pH in different ion strength with diffuse layer model
 $c_0(\text{NaClO}_4)$, mol/L: (a) — 0.1, (b) — 0.01, (c) — 0.001

2.3 pH 值和离子强度的影响

测定离子强度的变化对放射性核素和金属离子在环境介质中吸附行为的影响是推断其吸附机理的一种宏观的实验手段。考虑到 ClO_4^- 离子不会与水体共存的金属离子形成络合物, 鉴于此, 为了更有助于分析和比较离子强度变化对吸附行为的影响, 采用 NaClO_4 作为背景电解质溶液, 研究了在 0.1、0.01、0.001 mol/L NaClO_4 浓度条件下 ⁶³Ni(II) 在高岭土上的吸附行为, 实验结果示于图 4。

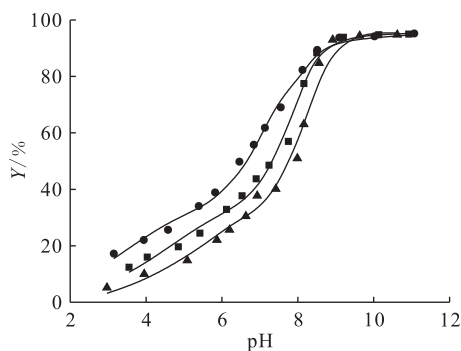


图 4 pH 和离子强度对 ⁶³Ni(II) 在高岭土上吸附的影响

Fig. 4 Effect of pH and ionic strength on ⁶³Ni(II) sorption on kaolinite

$m/V = 1.5 \text{ g/L}$, $c_0(\text{Ni}(\text{II})) = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $T = 293 \text{ K}$
 实线(Solid line) — DLM 模型拟合(DLM model fitted)
 $c_0(\text{NaClO}_4)$, mol/L: ● — 0.001, ■ — 0.01, ▲ — 0.1

从图 4 可以看出 ⁶³Ni(II) 的吸附率随体系 pH 值发生明显变化。在 $\text{pH} = 2 \sim 6$ 范围内, ⁶³Ni(II) 的吸附率随 pH 增大而缓慢增大; 在 $\text{pH} = 6 \sim 8.5$ 范围内, ⁶³Ni(II) 的吸附率随 pH 的增大而迅速

增强; 在 $\text{pH} > 8.5$ 时, ⁶³Ni(II) 的吸附率随 pH 的增大而保持不变。该实验结果同时表明: 在 $\text{pH} < 8.5$ 范围内 ⁶³Ni(II) 的吸附率依赖于离子强度的变化; 而在 $\text{pH} > 8.5$ 的范围内 ⁶³Ni(II) 的吸附率对离子强度变化没有明显的影响。本实验结果与 ⁶³Ni(II) 在丝光沸石上的吸附行为较为类似^[7-8]。⁶³Ni(II) 在高岭土上的吸附行为依赖于高岭土自身的表面化学性质和晶体结构, 其表面存在着 $\equiv\text{YOH}$ 和 $\equiv\text{XOH}$ 两种吸附位, 在 $\text{pH} < 6$ 的范围以 $\equiv\text{YOH}$ 的表面形态占主导, 由此推断: ⁶³Ni(II) 和高岭土结构中的 $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ 等可交换离子之间的阳离子交换作用/外层络合是低 pH 条件下 ⁶³Ni(II) 吸附的主要机理; 在 $\text{pH} = 6 \sim 8.5$ 范围内, ⁶³Ni(II) 的吸附率迅速上升归因于 $\equiv\text{YO}^-$ 形态的形成, 该形态有利于吸附 ⁶³Ni(II)。由于 ⁶³Ni(II) 与高岭土之间的表面络合作用得到了增强, 因此其吸附率也随之升高。当 $\text{pH} > 8.5$ 时, ⁶³Ni(II) 在高岭土上的吸附率不受离子强度影响, 表明在该 pH 范围内主要是通过内层络合作用来实现的。另外值得一提的是: 在低 pH 时吸附边界的跨度超过了 3 个 pH 单位, 这与多种表面络合物的形成有很大的关系^[9]。

3 结 论

采用静态批实验研究了放射性核素 ⁶³Ni(II) 在高岭土上的吸附行为, 同时采用了 FITEQL 4.0 软件对实验数据进行了模拟计算。宏观的实验结果表明: pH 值对 ⁶³Ni(II) 在高岭土上的吸附有显著的影响, ⁶³Ni(II) 的吸附率在低 pH 范围内依赖于离子强度的变化, 而在高 pH 范围内不

受离子强度的影响;在 $\text{pH} < 8.5$ 时,以离子交换和外层络合为吸附的主要机理;而在 $\text{pH} > 8.5$ 时,吸附主要以内层络合作用的方式进行。扩散层模型很好地解释了 $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ 在高岭土上的吸附行为,表面反应可能与得失质子反应有关。实验结果对于准确预测 $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ 在污染水体的修复以及环境介质中的迁移转化行为有着非常重要的指导意义和潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Kang M J, Hahn P S. Adsorption Behavior of Aqueous Europium on Kaolinite Under Various Disposal Conditions[J]. Korean J Chem Eng, 2004, 21: 419-424.
- [2] Unuabonah E I, Adebowale K O, Olu-Owolabi B I, et al. Comparison of Sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} on Kaolinite Clay and Polyvinyl Alcohol-Modified Kaolinite Clay[J]. Adsorption, 2008, 14: 791-803.
- [3] Wang F, Fan X S. Nickel Versus Animal Nutrition[J]. Feed Rev, 2003(3): 30-31.
- [4] 孟昭兴,孙兆祥,唐志刚,等.放射化学实验方法与技术[M].北京:北京师范大学出版社,1997:229-246.
- [5] Herbelin A, Westall J C. FITEQL: A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants Form Experimental Data[R]. America: Oregon State University, 1994.
- [6] Shao D D, Xu D, Wang S W, et al. Modeling of Radionickel Sorption on MX-80 Bentonite as a Function of pH and Ionic Strength[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2009, 52: 362-371.
- [7] Yang S T, Sheng G D, Guo Z Q, et al. Investigation of Radionuclide $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ Sequestration Mechanisms on Mordenite by Batch and EXAFS Spectroscopy Study[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2012, 55: 632-642.
- [8] Yang S T, Sheng G D, Tan X L, et al. Determination of Ni(II) Uptake Mechanism on Mordenite Surface: A Combined Macroscopic and Microscopic Approach[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75: 6 520-6 534.
- [9] Kowal-Fouchard A, Drot R, Simoni E, et al. Use of Spectroscopic Techniques for Uranium(VI) Montmorillonite Interaction Modeling[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 1 399-1 407.