

聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶的 辐射合成及其对铀和碘的吸附

盖 涛, 韩 冬, 翟茂林, 褚泰伟*

北京大学 化学与分子工程学院, 放射化学与辐射化学重点学科实验室 北京分子科学国家实验室, 北京 100871

摘要: 采用 γ 射线辐射引发技术制备了一类聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶 (PAm- C_n vim₂Br₂)。当吸收剂量为 5 kGy 时, 得到了凝胶分数超过 95% 的聚离子液体凝胶, 其溶胀度可由吸收剂量控制。合成的 PAm- C_n vim₂Br₂ 可以从碳酸盐溶液中吸附铀最大吸附量约 130 mg/g, 或从碘化钠溶液中吸附碘离子最大吸附量约 160 mg/g, 吸附过程符合 Langmuir 模型。红外与 XPS 分析表明, 吸附过程遵循离子交换的反应机理。PAm- C_n vim₂Br₂ 凝胶对铀及碘有很好的吸附、解吸性能, 有望用于含有铀和碘的放射性废水处理。

关键词: 聚离子液体凝胶; U(VI); 碘; 吸附; 离子交换

中图分类号: TL941.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)04-0209-09

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2017026

Radiation Syntheses of Poly(Acrylamide)/Poly(Ionic Liquid) Gels for Adsorption of Uranyl and Iodide Ion

GAI Tao, HAN Dong, ZHAI Mao-lin, CHU Tai-wei*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry
and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, College of Chemistry and
Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: In order to remove uranyl and iodide ions from aqueous radioactive waste, poly (acrylamide)/poly(ionic liquid) hydrogels (PAm- C_n vim₂Br₂) were prepared by γ -radiation induced polymerization and crosslinking. A high gel fraction value of about 95% can be achieved under 5 kGy, and the equilibrium degree of swelling can be adjusted by absorbed dose. The resultant PAm- C_n vim₂Br₂ can strongly adsorb uranyl ion with an adsorption capacity as high as about 130 mg/g (U/gel) from carbonate solutions, or iodide ion with an adsorption capacity as high as about 160 mg/g (I/gel) from sodium iodide solution, following a Langmuir model. IR and XPS analyses indicate that it is an ion exchange mechanism. PAm- C_n vim₂Br₂ hydrogels have excellent adsorption and desorption performances for uranyl

收稿日期: 2017-03-27; **修订日期:** 2017-05-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11575010, 21371017)

作者简介: 盖 涛 (1987—), 男, 江苏镇江人, 硕士研究生, 应用化学专业, E-mail: yetu.2007@163.com

* **通信联系人:** 褚泰伟 (1971—), 男, 山西交城人, 博士, 副教授, 从事核燃料循环化学研究, E-mail: twchu@pku.edu.cn

网络出版时间: 2018-03-15; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180315.1335.008.html>

and iodide ion, and it is expected to be used in the disposal of aqueous radioactive waste.

Key words: polymeric ionic liquid gel; U(VI); iodine; adsorption; ion exchange

从工业核废液中高效分离、回收放射性核素对核燃料循环的发展至关重要^[1]。文献[2-3]表明,铀元素可以积累在肾脏、肝脏和骨骼中从而导致严重的疾病。碘是核裂变产物,在核电站产生的放射性核素中,有 15 种碘同位素,其中放射性强的¹³¹I 和裂变产量高的¹²⁹I 是对人和环境有重要危害的 2 种碘核素。进入体内的放射性碘主要浓集于甲状腺,从而导致甲状腺癌。

离子液体具有蒸汽压低、电导率高、电化学窗口宽、不挥发、不易氧化、不易燃、可设计、可回收、稳定性高等特性,已经引起科学界与工业界的广泛关注。离子液体具有的安全高效的特征使其适用于核燃料循环放射性核素分离系统^[4]。聚离子液体不仅具有离子液体的一些特殊性质^[5],如高电导率和高化学稳定性,并且克服了离子液体的流动性,同时具有聚合物材料稳定、耐用等优势,在催化化学、分离化学和电化学等领域都有重要的应用前景。目前,有机吸附剂通常使用质子化的氨基或季铵盐作为官能团。国际上苯乙烯类与脂肪烃类季铵盐吸附剂吸附碳酸铀酰离子与碘离子已有文献报道^[6-7],咪唑类阳离子是在离子液体中应用最广泛的阳离子,然而季铵盐咪唑类聚离子液体凝胶吸附碳酸铀酰离子与碘离子尚没有文献报道。

本工作拟采用辐射技术在常温下辐照丙烯酸酰胺与乙烯基咪唑离子液体合成聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶,以该凝胶为吸附剂从溶液中吸附碳酸铀酰离子与碘离子。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

FE20 酸度计,美国 Mettler-toledo 仪器有限公司;TH-Z-C 恒温振荡器,江苏太仓市实验设备厂;Prodigy 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),美国 Leeman Labs;FH463A 自动定标器,北京核仪器厂;Vario EL 元素分析仪,德国 Elementar Analysensysteme GmbH 公司;Apexiv 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪,美国 Bruker 公司;IR Affinity-1 傅里叶变换红外光谱仪(IR),日本岛津公司;Hitech 纯水仪,台湾泉毅电子股份有限公司;AV400 MHz NMR 核磁共振谱仪,美国 Bruker 公司;Axis Ultra X 射线光电子能谱仪(XPS),日本岛津集团全资子公司 Kratos Analytical Ltd.

$C_2\text{vimBr}$ 、 $C_4\text{vim}_2\text{Br}_2$ 、 $C_6\text{vim}_2\text{Br}_2$ 、 $C_{12}\text{vim}_2\text{Br}_2$ 化学结构示于图 1。 $C_2\text{vimBr}$:中国科学院兰州化学物理研究所; $C_4\text{vim}_2\text{Br}_2$ 、 $C_6\text{vim}_2\text{Br}_2$ 、 $C_{12}\text{vim}_2\text{Br}_2$ 按照相关文献[8-9]合成。 $C_{12}\text{vim}_2\text{Br}_2$ 表征数据如下:¹H NMR 结果为 δH (400 MHz, DMSO, Me_4Si): 1.26(16H), 1.82(4H), 4.19(4H), 5.43(2H), 5.96(2H), 7.28(2H), 7.94(2H), 8.21(2H), 9.53(2H)。元素分析结果(w): 10.82% N, 51.27% C, 7.07% H。质谱: 437.2。

$C_4\text{vim}_2\text{Br}_2$ 表征数据如下:¹H NMR 结果为 δH (400 MHz, DMSO, Me_4Si): 1.86(4H), 4.28(4H), 5.42(2H), 5.99(2H), 7.33(2H), 7.98(2H),

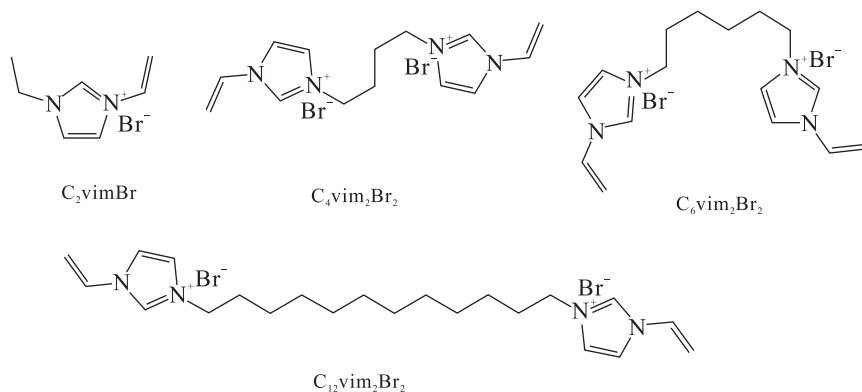


图 1 $C_2\text{vimBr}$ 、 $C_4\text{vim}_2\text{Br}_2$ 、 $C_6\text{vim}_2\text{Br}_2$ 和 $C_{12}\text{vim}_2\text{Br}_2$ 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of $C_2\text{vimBr}$, $C_4\text{vim}_2\text{Br}_2$, $C_6\text{vim}_2\text{Br}_2$, and $C_{12}\text{vim}_2\text{Br}_2$

8.24(2H), 9.63(2H)。元素分析结果(w): 13.78% N, 41.58% C, 4.96% H。质谱: 325.1。

C₆vim₂Br₂ 表征数据如下:¹H NMR 结果为 δ H(400 MHz, DMSO, Me₄Si): 1.32(4H), 1.86(4H), 4.24(4H), 5.44(2H), 6.01(2H), 7.34(2H), 8.01(2H), 8.26(2H), 9.71(2H)。元素分析结果(w): 13.0% N, 44.4% C, 5.6% H。质谱: 351.1。

六水合硝酸铀酰(进口试剂), 优级纯, 捷克斯洛伐克 Chemapol 公司; 乙烯基咪唑, 分析纯, 东京化成工业株式会社; 放射性示踪溶液¹³¹I⁻, 原子高科股份有限公司; 铀标准溶液(100 mg/L), 核工业北京化工冶金研究院; 实验所用其它化学试剂均为市售分析纯。

表 1 PAm-C₂vimBr 凝胶与 PAm-C_nvim₂Br₂ 凝胶未辐照前的组分

Table 1 Compositions of initial aqueous solutions for PAm-C₂vimBr gel and PAm-C_nvim₂Br₂ gels

样品	功能单体	功能单体浓度/(mol·L ⁻¹)	丙烯酸酰胺浓度/(mol·L ⁻¹)	MBA 浓度/(mol·L ⁻¹)
PAm-C ₂ vimBr	C ₂ vimBr	0.2	0.6	0.1
PAm-C ₄ vim ₂ Br ₂	C ₄ vim ₂ Br ₂	0.1	0.8	0
PAm-C ₆ vim ₂ Br ₂	C ₆ vim ₂ Br ₂	0.1	0.8	0
PAm-C ₁₂ vim ₂ Br ₂	C ₁₂ vim ₂ Br ₂	0.1	0.8	0

室温下, 将凝胶放入去离子水浸泡 7 d, 每天换水一次。在鼓风干燥箱中恒温 60 ℃ 烘干。求得凝胶分数(gel fraction, GF):

$$GF = m_g / m_0 \times 100\%$$
 (1)

其中: m_g 为凝胶部分质量, 由洗涤后的凝胶烘干得到; m_0 为凝胶部分和溶胶部分总质量, 由洗涤前的凝胶烘干得到。

室温下, 将烘干后的凝胶转入去离子水中, 浸泡 3 d, 求得溶胀度(equilibrium degree of swelling, EDS):

$$EDS = m_{wet} / m_{dry} \times 100\%$$
 (2)

其中: m_{dry} 为凝胶干质量, m_{wet} 为达到溶胀平衡后凝胶湿质量。

聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶的辐射合成示于图 2。

1.3 聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶对碳酸铀酰离子的吸附

碳酸铀酰钠母液的配制: 文献[10-11]报道, 硝酸铀酰与碳酸钠摩尔比为 1:5 时碳酸铀酰离子稳定存在, 碳酸根离子浓度为 0.01 mol/L 时碳酸铀酰离子也可以稳定存在^[12], 本实验中母液铀质量浓度为 450 mg/L, 碳酸钠溶液浓度恒定为 0.01 mol/L,

1.2 聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶的辐射合成

由于单体化合物 C₄vim₂Br₂、C₆vim₂Br₂、C₁₂vim₂Br₂ 本身为交联剂, 本实验中, 使用丙烯酸酰胺共聚的方法改善凝胶的溶胀性能。其中, C₂vimBr 组中没有交联剂, 因此加入水溶性交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酸酰胺(MBA)。

在试管中加入一定量的功能单体与丙烯酸酰胺, 按照一定比例配制出含有 1.0 mol/L 乙烯基的溶液。接着, 使用钴源(Fricke 剂量计校准)剂量率 20 Gy/min 辐照一定时间, 得到相应的凝胶。凝胶命名、单体比例以及交联剂含量列入表 1。

硝酸铀酰与碳酸钠摩尔比小于 1:5。吸附等温线的实验中, 使用 0.01 mol/L 的碳酸钠溶液稀释。探究氟离子对凝胶吸附影响的实验中, 采用含有氟化钠的 0.01 mol/L 的碳酸钠溶液稀释。

实验均在 25 ℃ 下进行。通过平衡时间实验确定吸附达到平衡需要 10 h。为使凝胶吸附更完全, 吸附实验时间选为 16 h。取一整块洗涤干燥好的凝胶(约 30 mg)置于一定体积(1 L/g 凝胶)已知浓度的铀溶液中(40~450 mg/L), 在 50 mL 离心管中振摇 16 h。用 ICP-AES 测量铀离子的浓度^[13]。由此得吸附量 q_e 和吸附效率 Y :

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e) \frac{V}{m}$$
 (3)

$$Y = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\%$$
 (4)

式中: ρ_0 为吸附前铀的初始质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; ρ_e 为吸附后铀的质量浓度, mg/L; m 为凝胶的质量, g。

1.4 聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶对碘离子的吸附

配制初始碘离子质量浓度为 40~600 mg/L 的碘溶液, 并在其中加入 1 MBq 的放射性碘示踪液。取一粒洗涤干燥好的凝胶(约 30 mg)置于一

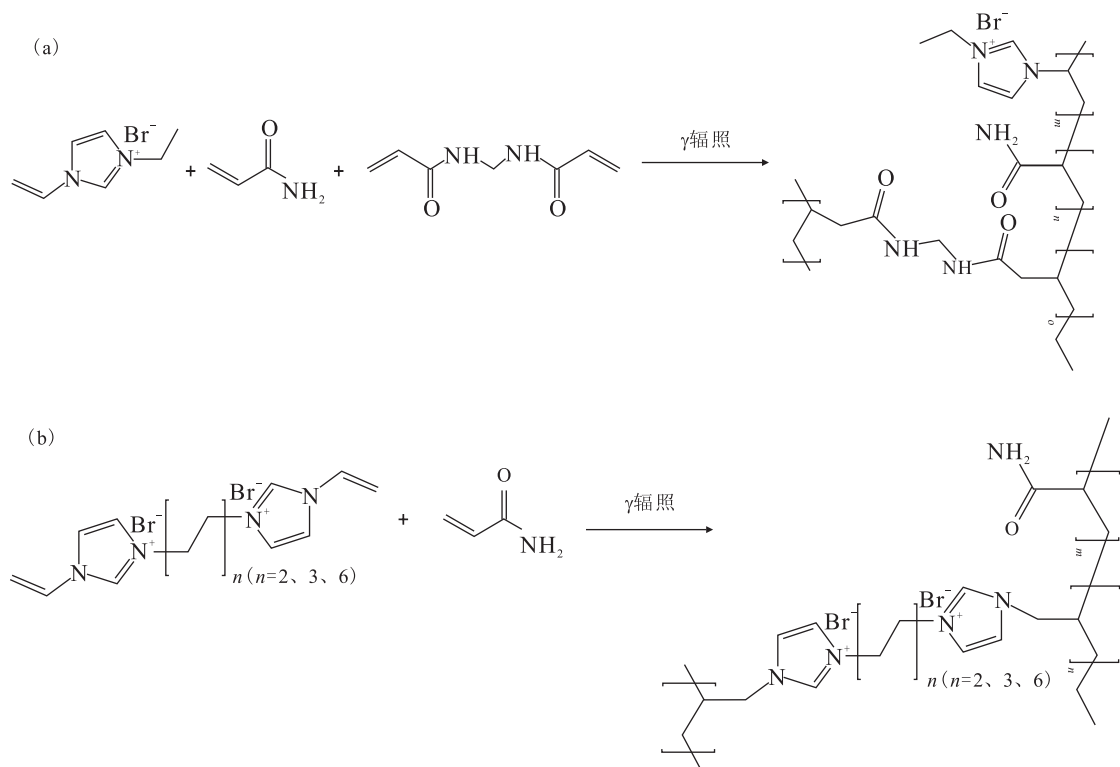


图2 PAm-C₂ vimBr(a)与 PAm-C_n vim₂ Br₂ (b)凝胶的辐照合成

Fig.2 Schematic illustration of preparation of PAm-C₂ vimBr gel(a) and PAm-C_n vim₂ Br₂ gels(b)

定体积(1 L/g 凝胶)已知浓度的碘溶液中,在50 mL离心管中振摇。水相碘的浓度采用自动定标器和井形探头测量¹³¹I的计数获得。

凝胶对碘离子的吸附量(q'_e):

$$q'_e = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \cdot \frac{V'}{m'} \rho'_0 \quad (5)$$

式中: N_1 、 N_2 为吸附前、后每 mL 水相中的放射性核素计数率, s^{-1} ; ρ'_0 , 吸附前碘离子的初始质量浓度, mg/L; V' , 溶液体积, L; m' , 凝胶质量, g。通过平衡时间实验确定吸附达到平衡需要 2 h。为使凝胶吸附更完全, 后续实验的吸附时间选为 4 h。

1.5 聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶对碳酸铀酰离子、碘离子的解吸与循环使用

为了评估聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶吸附碳酸铀酰离子、碘离子的可重复性, 吸附-解吸循环实验进行 6 次循环。吸附铀的凝胶用 0.1 mol/L HCl 处理直至铀从吸附剂中几乎完全释放, 然后用去离子水浸泡洗涤 3 次再进行吸附实验。吸附实验条件: 25 °C, 铀初始质量浓度 450 mg/L, 吸附时间 16 h。而吸附碘的凝胶用 2 mol/L NaCl 处理直到碘从吸附剂中几乎完全释放, 然后用去离子水浸泡洗涤 3 次再进行吸

附实验。吸附实验条件: 25 °C, 碘初始质量浓度 600 mg/L, 吸附时间 4 h。

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶的制备与表征

众所周知, 辐射引发交联聚合是一种清洁有效的方法: 它不需要加热, 在室温下即可进行, 且不需要额外的引发剂, 依靠 γ 射线就能引发聚合反应。在本工作中依靠乙烯基双键的聚合得到凝胶。不同吸收剂量下 PAm-C₂ vimBr 与 PAm-C_n vim₂ Br₂ 凝胶的凝胶分数(GF)与溶胀度(EDS)示于图 3。由图 3 可知: 随着吸收剂量的增加, 样品的凝胶分数不断升高, 当吸收剂量达到 3 kGy 时, 除了 C₂ vimBr 组凝胶(凝胶分数为 80%), 其余三组凝胶其凝胶分数已经达到 95% 以上, 且它们的溶胀度下降变缓。

在实验中, 固定乙烯基官能团的浓度为 1.0 mol/L, 各组凝胶交联剂的浓度为 0.1 mol/L, 使用聚离子液体交联剂凝胶的凝胶分数明显高于普通的水溶性交联剂 MBA, 这说明离子液体聚合交联剂在辐射交联聚合中更具有优势。同时, 聚

丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶的凝胶分数随着离子液体交联剂双咪唑中间碳链的长度增加而增加。当吸收剂量达到 4 kGy 以上时,各组凝胶的凝胶分数基本恒定。比较 4 种凝胶,PAm-C₄vim₂Br₂ 溶胀度最小。由于吸附碘离子与碳酸铀酰离子的凝胶需要一定的力学强度,因此溶胀度较小的凝胶更便于操作。为保证凝胶的力学强度,故选择 5 kGy 吸收剂量的凝胶进行后续的吸附实验。吸附实验中的凝胶均为 5 kGy 吸收剂量,辐照所需吸收剂量很低,这远远低于之前文献[8]报道的辐照合成聚离子液体凝胶 40 kGy 的吸收剂量,而且凝胶分数接近 100%。

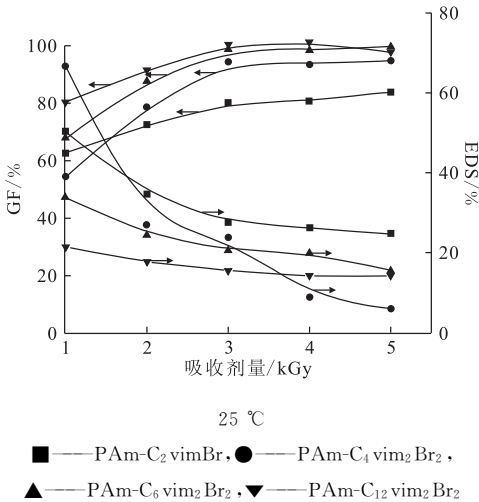


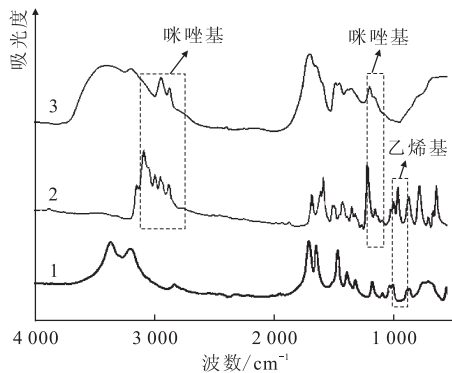
图 3 不同吸收剂量下 PAm-C₂vimBr 与 PAm-C_nvim₂Br₂ 凝胶的凝胶分数与溶胀度

Fig. 3 GF and EDS of PAm-C₂vimBr gel and PAm-C_nvim₂Br₂ gels as functions of absorbed dose

丙烯酰胺、C_nvim₂Br₂ 与 PAm-C_nvim₂Br₂ 凝胶的红外光谱示于图 4。由图 4 可知:700~1 000 cm⁻¹ 处的峰为乙烯基指纹振动峰,丙烯酰胺与离子液体 C_nvim₂Br₂ 在此均有明显吸收;凝胶 PAm-C_nvim₂Br₂ 则没有吸收,说明聚合过程中,乙烯基双键已经参与聚合反应。在 5 kGy 吸收剂量下,咪唑环未被破坏,符合文献[14-15]的报道,凝胶中几乎无单体存在。

2.2 聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶对碳酸铀酰离子的吸附等温线

为了评价凝胶的吸附性能,进行了吸附碳酸铀酰离子吸附等温线的实验。室温下,碳酸铀酰离子起始质量浓度从 40~450 mg/L,结果示于图 5。由图 5 可得 PAm-C_nvim₂Br₂ 凝胶的最大吸附量约



1——丙烯酰胺,2——C_nvim₂Br₂,3——PAm-C_nvim₂Br₂

图 4 丙烯酰胺、C_nvim₂Br₂ 与 PAm-C_nvim₂Br₂ 凝胶的红外光谱

Fig. 4 IR spectra of acrylamide monomer, C_nvim₂Br₂ crosslinker, and PAm-C_nvim₂Br₂ gel

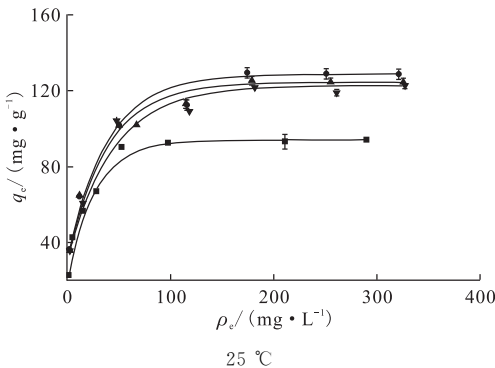


图 5 PAm-C₂vimBr 和 PAm-C_nvim₂Br₂ 凝胶吸附碳酸铀酰离子的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of U(VI) onto PAm-C₂vimBr gel and PAm-C_nvim₂Br₂ gels

为 130 mg/g,已经达到文献[2,6]报道的大部分吸附铀材料的吸附量,并有进一步改进的空间。

吸附数据使用 Langmuir 吸附模型模拟,Langmuir 吸附模型其方程表达式如下^[16-17]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}b} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad (6)$$

式中: b 为 Langmuir 常数; $q_{\max}$ 为最大吸附量; c_e , 吸附平衡时溶液中离子浓度。对实验数据进行线性拟合即可获得最大吸附量。对凝胶吸附碳酸铀酰离子的热力学行为进行分析,采用 Langmuir 等温吸附方程对吸附等温线进行线性拟合,其拟合结果列入表 2。由表 2 可知,Langmuir 等温吸附方程能较好地反映聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶对碳酸铀酰离子的吸附平衡关系。

表 2 铀在凝胶上吸附 Langmuir 等温方程拟合结果

Table 2 Langmuir parameters for U(VI) sorption

凝胶	$q_{\max}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	r^2
PAm-C ₂ vimBr	96.10	0.142 3	0.999
PAm-C ₄ vim ₂ Br ₂	140.1	0.035 5	0.982
PAm-C ₆ vim ₂ Br ₂	129.5	0.081 4	0.997
PAm-C ₁₂ vim ₂ Br ₂	125.7	0.087 7	0.998

2.3 氟离子对聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶吸附碳酸铀酰离子的影响

在核工业富集铀的碱性废水当中,含有大量的氟离子^[11]。铀的质量浓度大约为 60 mg/L,而氟离子的质量浓度约为 0.5 g/L^[7]。对于大部分吸附剂来说,氟离子的浓度会影响铀酰吸附量。根据文献[7]报道,虽然强碱性季胺类吸附剂对碳酸铀酰离子的选择性远远强于氟离子,但是在氟离子大量存在情况下,吸附剂对碳酸铀酰离子的吸附会受到影响。因此,研究氟离子浓度对碳酸铀酰离子吸附的影响显得十分重要。在本实验中,固定溶液初始铀的浓度(60 mg/L),改变氟离子的浓度(0~2.5 g/L),探究了氟离子对凝胶吸附碳酸铀酰离子的影响,结果示于图 6。由图 6 可知,氟离子的存在对碳酸铀酰离子的吸附有一定的影响,当氟离子质量浓度为 0.5 g/L 时,与无氟离子相比,PAm-C_n vim₂ Br₂ 凝胶的吸附量仅仅下降了 5 mg/g 左右。这说明 PAm-C_n vim₂ Br₂ 凝胶对核工业废水中碳酸铀酰离子的吸附具有较好

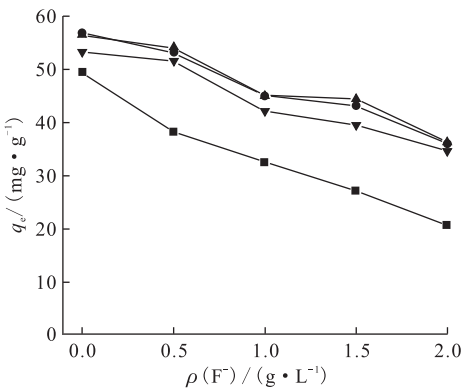


图 6 氟离子对铀吸附的影响
Fig. 6 Effect of fluoride ions on adsorption of uranium

的选择性。

2.4 聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶对碘离子的吸附等温线

室温下,改变碘离子初始质量浓度(40~600 mg/L),得到凝胶吸附碘离子的吸附等温线,结果示于图 7。由图 7 可得 PAm-C_n vim₂ Br₂ 凝胶吸附量最大达到约 160 mg/g。

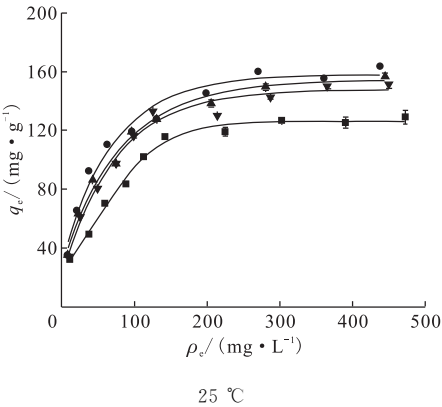


图 7 PAm-C₂ vimBr 和 PAm-C_n vim₂ Br₂ 凝胶吸附碘离子的吸附等温线
Fig. 7 Adsorption isotherms of iodine onto PAm-C₂ vimBr gel and PAm-C_n vim₂ Br₂ gels

将测得的吸附实验数据用 Langmuir 吸附模型进行拟合,结果列入表 3。由表 3 可知,聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶对碘离子的吸附过程能够较好地符合 Langmuir 模型,拟合相关度均达到了 0.99 以上。

表 3 碘离子在凝胶上吸附 Langmuir 等温方程拟合结果

Table 3 Langmuir parameters for iodine sorption

凝胶	$q_{\max}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	r^2
PAm-C ₂ vimBr	143.3	0.019	0.994
PAm-C ₄ vim ₂ Br ₂	173.6	0.028	0.996
PAm-C ₆ vim ₂ Br ₂	169.7	0.024	0.998
PAm-C ₁₂ vim ₂ Br ₂	164.5	0.023	0.997

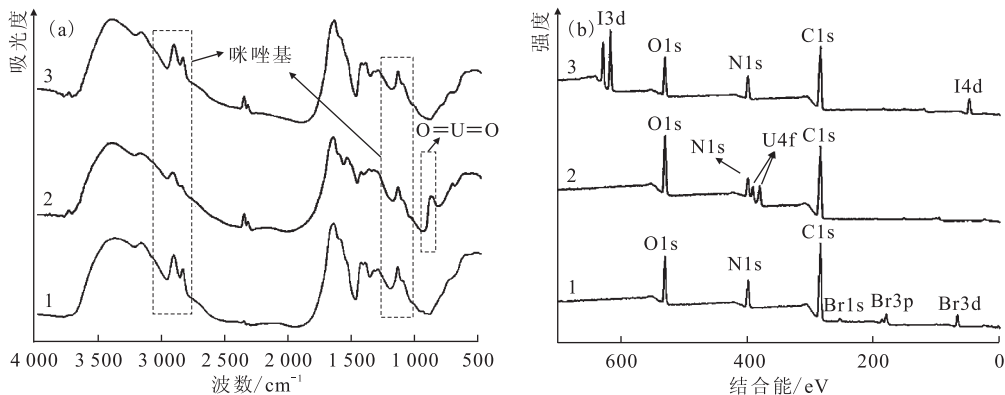
核电厂中一般使用除盐水,为避免自来水中的无机离子对核设备造成腐蚀,核电厂对除盐水水质有严格要求,特别是对水中 Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、Ca²⁺、Mg²⁺ 等的含量有严格限制^[18]。因此,核废液中的非放射性无机离子非常少。放射性碘元素主要在核燃料芯中伴随其它放射性元素

产生,放射性 I^- 则主要由放射性碘蒸气与水作用产生,因此在此不需要讨论聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶对放射性 I^- 的吸附选择性。

2.5 聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶对碳酸铀酰离子及碘离子的吸附机理

聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶对于碳酸铀酰离子与碘离子的吸附机理应为离子交换,即凝胶中的溴离子被溶液中的碳酸铀酰离子或碘离子置换。此凝胶属于季铵盐型凝胶,故其吸附机理应与相同类型的树脂类似,为离子交换机理。在此使用 IR 与 XPS 表征方法证明^[8]。取未吸附离子的凝胶、吸附碘离子和吸附碳酸铀酰离子的凝胶分别进行 IR 与 XPS 分

析,结果示于图 8。由图 8 可知,聚合物在吸附碘离子过程中,红外光谱几乎没有任何变化,这意味着聚合物在吸附过程中没有结构上的改变。在吸附碳酸铀酰离子之后,大部分峰形与吸附前保持一致,但在 $880\sim920\text{ cm}^{-1}$ 出现了铀氧双键不对称伸缩振动峰,这应当是阴离子交换造成的,铀以铀酰的形式被吸附上了凝胶。从 XPS 分析得知,未进行吸附前,凝胶中含有大量的溴元素,吸附铀或碘的过程结束后,未观察到谱图上溴元素的能谱峰,说明溴元素被相应的铀元素或碘元素取代。因此,聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶对碳酸铀酰离子及碘离子的吸附机理应当为离子交换机理。



1——PAm- C_n vim₂Br₂, 2——吸附 $UO_2(CO_3)_{1/2}^-$ 后, 3——吸附 I^- 后

图 8 PAm- C_n vim₂Br₂ 凝胶吸附前、后的红外光谱(a)与 XPS 图(b)

Fig. 8 IR spectra(a) and XPS(b) of PAm- C_n vim₂Br₂ before and after adsorption

2.6 聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶关于铀的解吸附再生

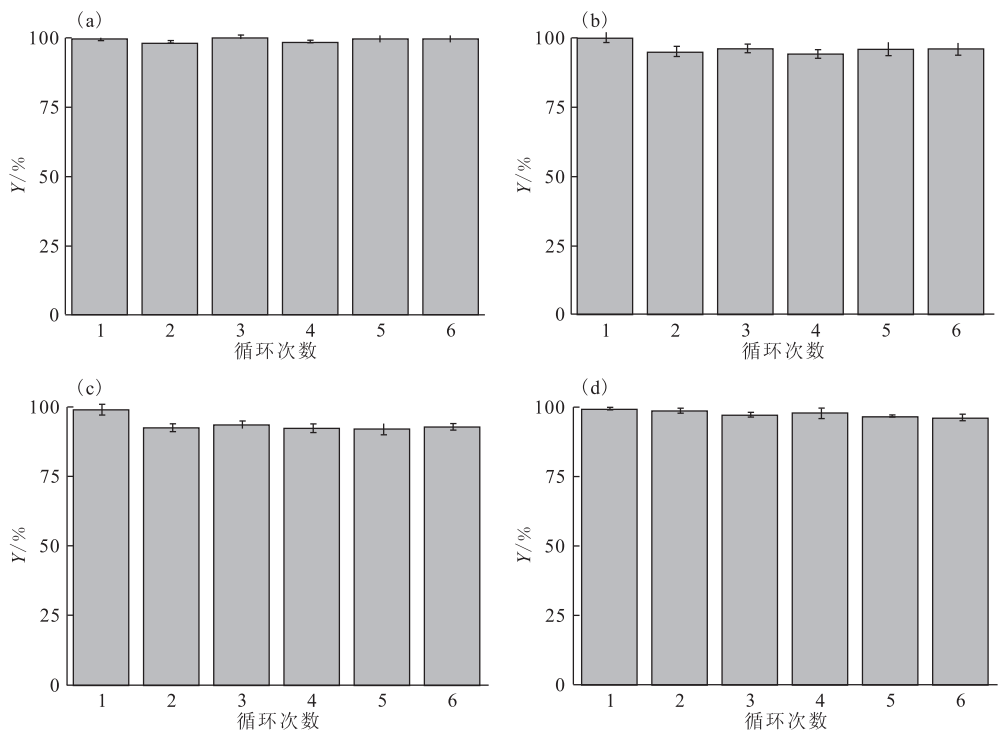
吸附材料的循环利用十分重要。采用 0.1 mol/L HCl 溶液用作解吸剂进行吸附剂的铀解吸附研究,结果示于图 9。由图 9 可知,经过 6 个循环吸附后 PAm- C_n vim₂Br₂ 凝胶吸附效率从 100% 下降到 $98\%\sim96\%$ 。结果表明,凝胶在铀解吸再生后仍然有较高的吸附效率。

2.7 聚丙烯酰胺-咪唑类聚离子液体凝胶关于碘的解吸附再生

采用 2 mol/L NaCl 溶液用作解吸剂进行吸附剂的碘解吸附研究,结果示于图 10。由图 10 可知,经过 6 个循环吸附后 PAm- C_2 vimBr 和 PAm- C_n vim₂Br₂ 凝胶吸附效率从 100% 下降到 $96\%\sim94\%$ 。结果表明,凝胶在碘解吸再生后仍然有较高的吸附效率。

3 结 论

总之,PAm- C_n vim₂Br₂ 凝胶通过 γ 射线辐照聚合交联制备简单,制备所需射线剂量只需要 5 kGy ,就能获得凝胶分数 95% 以上的凝胶,而使用普通水溶性交联剂 MBA 的 PAm- C_2 vimBr 凝胶的凝胶分数仅达到 80% ,这说明聚离子液体交联剂在相同浓度交联剂情况下交联聚合反应中更具有优势。同时,在制备 PAm- C_n vim₂Br₂ 凝胶过程中发现,双咪唑离子液体咪唑中间碳链越长制备所得的凝胶其凝胶分数越高。采用 PAm- C_n vim₂Br₂ 凝胶可以获得约 $130\text{ mg/g}(U/\text{gel})$ 、 $160\text{ mg/g}(I/\text{gel})$ 的最大吸附量,且吸附等温线均能较好地符合 Langmuir 模型。通过 IR 与 XPS 证明了 PAm- C_n vim₂Br₂ 凝胶吸附铀与碘的过程为离子交换机理。PAm- C_n vim₂Br₂ 凝胶结合了

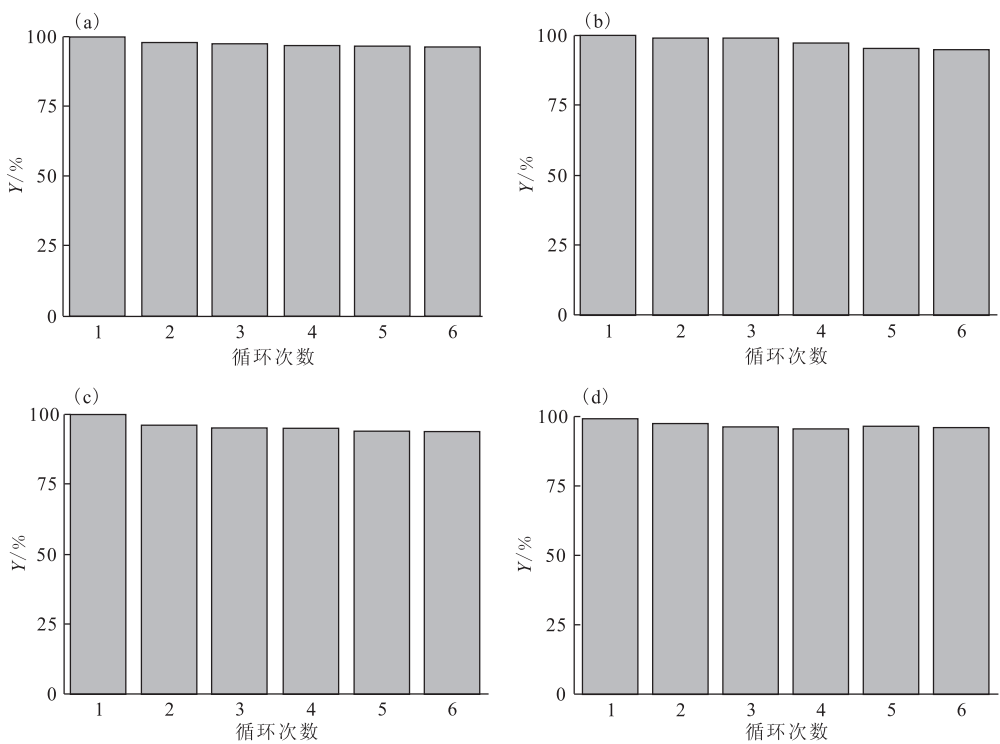


25 °C,解吸剂为 0.1 mol/L HCl 溶液

(a)——PAm-C₂ vimBr, (b)——PAm-C₄ vim₂ Br₂, (c)——PAm-C₆ vim₂ Br₂, (d)——PAm-C₁₂ vim₂ Br₂

图 9 PAm-C₂ vimBr 和 PAm-C_n vim₂ Br₂ 凝胶在铀吸附中的循环使用

Fig. 9 Recycling of PAm-C₂ vimBr and PAm-C_n vim₂ Br₂ gels in U(VI) sorption



25 °C,解吸剂为 2 mol/L NaCl 溶液

(a)——PAm-C₂ vimBr, (b)——PAm-C₄ vim₂ Br₂, (c)——PAm-C₆ vim₂ Br₂, (d)——PAm-C₁₂ vim₂ Br₂

图 10 PAm-C₂ vimBr 和 PAm-C_n vim₂ Br₂ 凝胶在碘吸附中的循环使用

Fig. 10 Recycling of PAm-C₂ vimBr and PAm-C_n vim₂ Br₂ gels in iodine sorption

离子液体和聚合物的双重性质,克服了液-液萃取成本高、回收率低及环境不相容等缺点,同时在大量氟离子存在下对铀吸附有较好的选择性,有望将来应用于低浓度下放射性废水中的铀、碘的分离提取。

参考文献:

- [1] Xian L, Tian G, Beavers C M, et al. Glutarimidedioxime: a complexing and reducing reagent for plutonium recovery from spent nuclear fuel reprocessing[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 55(15): 4671-4673.
- [2] Aly M M, Hamza M F. A review: studies on uranium removal using different techniques; overview[J]. *J Dispersion Sci Technol*, 2013, 34(2): 182-213.
- [3] Gavrilescu M, Pavel L V, Cretescu I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 163(2): 475-510.
- [4] Sun X, Luo H, Dai S. Ionic liquids-based extraction: a promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(4): 2100-2128.
- [5] Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes[J]. *Prog Polym Sci*, 2011, 36(12): 1629-1648.
- [6] Zhang L, Huang L, Zeng Z, et al. Zeta potential-assisted sorption of uranyl tricarbonate complex from aqueous solution by polyamidoxime-functionalized colloidal particles[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(18): 13026-13032.
- [7] Ladeira A C Q, Morais C A. Uranium recovery from industrial effluent by ion exchange: column experiments[J]. *Miner Eng*, 2005, 18(13): 1337-1340.
- [8] Han D, Li X, Peng J, et al. A new imidazolium-based polymeric ionic liquid gel with high adsorption capacity for perchlorate[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(73): 69052-69059.
- [9] 常州大学. 一种基于双咪唑阳离子交联剂的阴离子交换膜的制备方法: 中国, 201310223647. 6[P]. 2013-06-07.
- [10] Song Y, Wang Y, Wang L, et al. Recovery of uranium from carbonate solutions using strongly basic anion exchanger: 4. column operation and quantitative analysis[J]. *React Funct Polym*, 1999, 39(3): 245-252.
- [11] Shen Y, Wu J, Liu Z, et al. Environmentally friendlier approach to nuclear industry: recovery of uranium from carbonate solutions using ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(34): 8624-8628.
- [12] Shinkai S, Koreishi H, Ueda K, et al. A new hexacarboxylate uranophile derived from calix[G]arene[J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1986(3): 233-234.
- [13] 吴涛, 康厚军, 张东. 水中铀的电感耦合等离子体发射光谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2007, 26(6): 845-846.
- [14] Yuan L, Peng J, Zhai M, et al. Influence of γ -radiation on room-temperature ionic liquid [bmim][PF₆] in the presence of nitric acid[J]. *Radiat Phys Chem*, 2009, 78(7): 737-739.
- [15] Wang S, Liu J, Yuan L, et al. Towards understanding the color change of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide during gamma irradiation: an experimental and theoretical study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(35): 18729-18735.
- [16] Iyer N, Ruhela R, Vishwakarma P, et al. Sorption studies of uranium on novel imino diacetamide grafted styrene divinyl benzene polymeric resin[J]. *Sep Sci Technol*, 2015, 50(17): 2625-2630.
- [17] Zhou L, Shang C, Liu Z, et al. Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-imprinted magnetic chitosan resins[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 366(1): 165-172.
- [18] 张薛, 李福志, 赵璇. 核电厂放射性废水调研[J]. *核安全*, 2015, 14(3): 65-70.