

杯芳烃双冠醚萃淋树脂对 Cs^+ 的吸附性能

薛静怡, 吕洪彬, 郑卫芳*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 利用真空灌注技术合成了萃淋树脂 B4DC6/P120, 并利用扫描电镜 (SEM) 和红外光谱 (FTIR) 等手段对材料进行了表征。通过静态吸附实验, 研究了接触时间、 HNO_3 浓度、温度和共存离子对 B4DC6/P120 吸附 Cs^+ 性能的影响, 并通过动态吸附实验研究 B4DC6/P120 对 Cs^+ 的穿透曲线。结果表明: B4DC6/P120 对 Cs^+ 的吸附平衡时间约为 24 h, 吸附过程符合准一级动力学方程; 吸附性能随着酸度的升高先增大后减小; 升温有利于吸附; 该吸附剂对 Cs^+ 具有较高的吸附性能和选择性, 对大部分离子分离因子大于 10。B4DC6/P120 对 Cs^+ 的动态去除结果表明, 其对 Cs^+ 具有良好的吸附性能, 可用于去除放射性废水中 Cs^+ 。

关键词: B4DC6/P120; 树脂; 吸附; Cs^+

中图分类号: O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)04-0323-07

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2020004

Adsorption Behavior of Cs^+ on Calix-Bis-Crown Extraction Resin

XUE Jing-yi, LYU Hong-bin, ZHENG Wei-fang*

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The extraction resin B4DC6/P120 was synthesized by vacuum perfusion technology. Characterization of B4DC6/P120 were investigated by SEM and FTIR. The effects of contact time, nitric acid concentration, temperature and coexisting ions on the adsorption of Cs^+ on B4DC6/P120 were investigated by static adsorption experiments. The breakthrough curve was also studied by dynamic adsorption experiment. The results show that the adsorption equilibrium time of B4DC6/P120 for Cs^+ is about 24 h, and the adsorption kinetic conforms to the pseudo first-order kinetic equation. As the acidity increases, the adsorption performance increases first and then decreases. Increasing the temperature is conducive to the adsorption. High adsorption performance and selectivity for Cs^+ is observed, and the separation factor of Cs^+ towards most cations is more than 10. The results of dynamic removal of Cs^+ by B4DC6/P120 show good adsorption performance for Cs^+ and the resin can be used to remove Cs^+ from radioactive waste liquid.

Key words: B4DC6/P120; resin; adsorption; Cs^+

对核反应堆卸出的乏燃料进行后处理时,会产生大量的高放废液(HLLW)。高放废液的处理和处置是制约核能可持续发展的关键因素之一,其中 ^{137}Cs 是高放废液中较难处理的核素之一。如果能将放射比活度大、半衰期较长、释热量大的 ^{137}Cs 从高放废液中分离出来,不仅能达到减少玻璃固化体积、实现减容处置的目的,还能减少释热量,有助于简化地质处置的操作过程并节约成本^[1]。

目前,分离高放废液中Cs的方法主要有四种:沉淀法^[2]、离子交换法^[3]、溶剂萃取法^[4]和萃取色谱法。萃取色谱技术具有有机溶剂使用量少、废物产生少、操作简单、实验设备紧凑等优点,在Cs的分离中具有较好的应用前景。

关于萃取色谱法的研究有很多,基于不同的萃取剂和固相载体,形成了多种萃取色谱树脂。杯芳烃冠醚化合物因其对Cs的高萃取性能和选择性,被广泛应用于Cs的萃取和吸附分离,但其固体粉末较细,且水力学性能较差,易成黏糊状,不能直接应用于柱色谱分离,一般是通过与惰性载体复合制备成萃淋树脂使用。常见的载体有:硅胶^[5-7]、大孔树脂^[8-9]和大孔硅基 $\text{SiO}_2\text{-P}$ 等。文献^[9-14]通过物理真空灌注法以1,3-[(2,3-二乙基-庚基乙氧基)氧基]-2,4-冠-6-杯^[4](Calix^[4]arene-R14)为萃取剂,大孔硅基 $\text{SiO}_2\text{-P}$ 为载体,合成了大孔超分子识别材料Calix^[4]arene-R14/ $\text{SiO}_2\text{-P}$,并提出了从硝酸溶液中有效分离 Cs^+ 的萃取色谱分离流程。但由于萃取剂Calix^[4]arene-R14的分子结构较大,且极性较弱,不易负载进入硅基载体的孔隙中,仍需要采用亲水性较好的有机小分子对其进行活化修饰。

目前,关于萃取色谱法分离Cs的研究都还仅处于实验室规模,距离工业化仍有很长的一段距离,要将萃取色谱法应用于工业规模的Cs分离中,需要探索研究新型有效的萃取剂。本工作拟采用杯^[4]芳烃-双(二甲基苯并冠-6)(Calix^[4]arene-bis-(di-methylbnzocrown-6), B4DC6, 结构式示于图1)为萃取剂,负载到载体P120(基体是聚苯乙烯和二乙烯苯基共聚物或聚甲基丙烯酸酯)上来制备萃淋树脂,并研究其对 Cs^+ 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

JA5003N 电子天平,精度 0.1 mg,德国赛多利

斯集团;HY-4 振荡器,江苏省常州国华电器有限公司;JI80-2B 台式离心机,上海安亭科学仪器厂;X-Series II 型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;IRAffinity-1S 红外谱仪(FTIR),日本岛津公司;KYKY-EM3200 型扫描电镜(SEM),北京中科科仪公司。

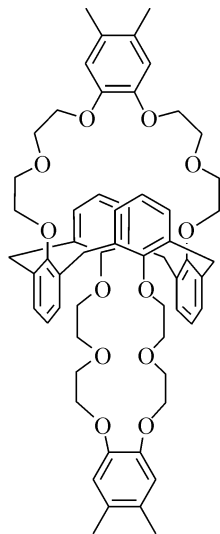


图1 B4DC6 化学结构

Fig. 1 Structure of B4DC6

CsNO_3 ,分析纯,天津市永大化学试剂开发中心;B4DC6,分析纯,宁波康贝生化有限公司;P120,北京元宝山色谱科技有限公司;其它试剂均为市售分析纯,国药集团公司。

1.2 B4DC6/P120 的制备

称取一定量的 B4DC6 于 250 mL 圆底烧瓶中,用 100 mL 二氯甲烷将其完全溶解,在不断搅拌的条件下加入一定比例(2 倍质量比)的 P120,将混合物在室温下于旋转蒸发仪上旋转搅拌 120 min。将旋转蒸发仪的水浴锅调到 45 $^{\circ}\text{C}$,打开真空泵,旋蒸除去二氯甲烷,直至混合物成松散的粉末。将溶剂蒸干的烧瓶置于真空干燥箱中,设置干燥温度为 45 $^{\circ}\text{C}$,真空干燥过夜。

1.3 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜观察材料的整体形貌特征。采用傅立叶变换红外光谱仪表征材料的表面基团价键,扫描范围为 500~4 000 cm^{-1} ,扫描步长为 4 cm^{-1} 。

1.4 静态吸附实验

由于 ^{137}Cs 与非放射性的常量Cs具有相同的化学性能,因此实验中均采用常量Cs用于吸附实验。

吸附动力学实验:准确称量 0.10 g 的吸附剂置于 15 mL 的离心管内,加入 10.0 mL 2.0 mol/L HNO₃ 介质下的 Cs⁺ 溶液($\rho_0 = 80 \text{ mg/L}$),在 25 °C 恒温水浴中振荡,每隔一段时间,离心分相后取上层清液用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测定溶液中 Cs⁺ 的浓度,计算出吸附剂吸附容量 q (式(1))。

$$q = \frac{(c_0 - c_e)}{m} \cdot V \tag{1}$$

其中: c_0 为吸附前料液中金属离子的初始浓度,mmol/L; c_e 为吸附达平衡时料液中剩余金属离子浓度,mmol/L; V 为所加料液体积,L; m 为所加吸附剂质量,g。

HNO₃ 浓度影响实验:分别配制 HNO₃ 浓度为 0.1~5.0 mol/L 的 Cs⁺ 溶液($\rho_0 = 80 \text{ mg/L}$) 10.0 mL 置于离心管中,加入 0.05 g 吸附剂。实验温度 25 °C,达到吸附平衡后取上层清液用 ICP-MS 测定 Cs⁺ 的浓度,计算出吸附分配系数 K_d (式(2))。

$$K_d = \frac{(c_0 - c_e)}{c_e} \cdot \frac{V}{m} \tag{2}$$

温度影响实验:配制 HNO₃ 浓度为 3.0 mol/L Cs⁺ 溶液($\rho_0 = 80 \text{ mg/L}$) 10 mL 置于离心管中,加入 0.05 g 吸附剂。实验温度分别设置为 25 °C 和 10 °C,每隔一段时间,取上层清液用 ICP-MS 测定 Cs⁺ 的浓度,计算出吸附剂吸附容量 q (式(1))。

共存离子影响实验:配制 HNO₃ 浓度为 3.0 mol/L 的模拟高放废液(具体组成列入表 1) 10.0 mL 置于离心管中,加入 0.05 g 吸附剂。实验温度 25 °C,达到吸附平衡后取上层清液用 ICP-MS 测定各金属离子的浓度,计算出吸附分配系数 K_d (式(2))和 Cs⁺ 与其它金属离子(M)的分离因子 $SF_{Cs/M}$ (式(3))。

表 1 模拟高放废液组成
Table 1 Composition of simulated
high level radioactive liquid waste(HLLW)

元素	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	元素	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
Na	812	Pd	92
Fe	760	Cs	160
Rb	24	Ba	116
Sr	52	Ce	200
Zr	244	Nd	268
Mo	224	Eu	200
Ru	144		

$$SF_{Cs/M} = \frac{K_d(Cs)}{K_d(M)} \tag{3}$$

其中: $K_d(Cs)$ 为 Cs⁺ 的吸附分配系数,mL/g; $K_d(M)$ 为其它金属离子的吸附分配系数,mL/g。

1.5 动态吸附实验

采用 HNO₃ 浓度为 3.0 mol/L 的 Cs⁺ 溶液($\rho_0 = 30 \text{ mg/L}$),使用的柱尺寸为 $\phi 4 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$,装载的吸附剂质量为 0.14 g,设置的流速为 0.1 mL/min,每隔一段时间取样,用 ICP-MS 测定 Cs⁺ 的浓度,计算出吸附剂对 Cs⁺ 的吸附容量 q (式(4))和总去除率 η (式(5))^[15]。

$$q = \frac{v}{m} \int_0^t (\rho_0 - \rho) dt = \frac{\rho_0 v}{m} (t - A) \tag{4}$$

$$\eta = \frac{qm}{\rho_0 vt} \times 100\% \tag{5}$$

其中: ρ_0 为进水中 Cs⁺ 的初始质量浓度,mg/L; ρ 为出水中 Cs⁺ 的质量浓度,mg/L; v 为流速,mL/min; m 为所加吸附剂质量,g; t 为流程时间,min; A 为穿透曲线下方面积。

2 结果和讨论

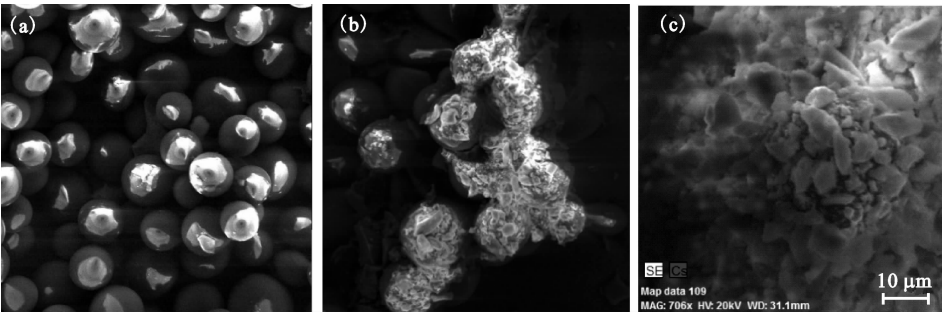
2.1 吸附剂的表征

P120 和 B4DC6/P120 的 SEM 表征结果示于图 2(a,b)。图 2(c)为 B4DC6/P120 吸附 Cs⁺ 过程中表面 Cs⁺ 的分布情况。由图 2 可知,B4DC6 成功负载在 P120 上,担载 B4DC6 后 P120 颗粒大小与担载前没有明显的变化,B4DC6 粉末附着在 P120 基体上,B4DC6/P120 微球表面粗糙,存在大量的缝隙,这样的结构有利于吸附过程的快速进行。

B4DC6/P120 和 P120 的 FTIR 谱图示于图 3。比较图 3 的 FTIR 谱可知,B4DC6/P120 和 P120 的吸收峰峰形及峰位大致相同,B4DC6/P120 在合成过程中没有改变 P120 原有的化学结构。另外,B4DC6/P120 的 FTIR 谱中无新的特征峰产生,表明 B4DC6 与 P120 之间的复合过程为物理过程。

2.2 静态吸附实验

2.2.1 Cs⁺ 的吸附动力学 按照 1.4 节所述方法研究 B4DC6/P120 对 Cs⁺ 的吸附动力学,吸附容量随时间的变化示于图 4。由图 4 可知,B4DC6/P120 对 Cs⁺ 的吸附容量为 $3.93 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ (5.22 mg/g),吸附反应在 24 h 内基本达到平衡,吸附反应速率较慢。以下实验时间均采用 24 h。



(a)——P120($\times 500$), (b)——B4DC6/P120($\times 1\,000$), (c)——吸附Cs⁺的B4DC6/P120($\times 5\,000$)

图2 P120及B4DC6/P120的SEM图

Fig. 2 SEM pictures of P120 and B4DC6/P120

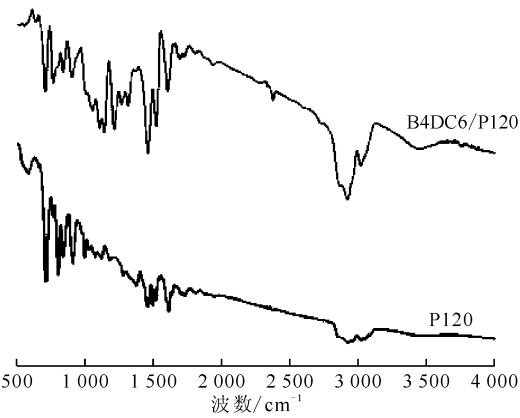


图3 B4DC6/P120及P120的FTIR谱

Fig. 3 FTIR spectrum of B4DC6/P120 and P120

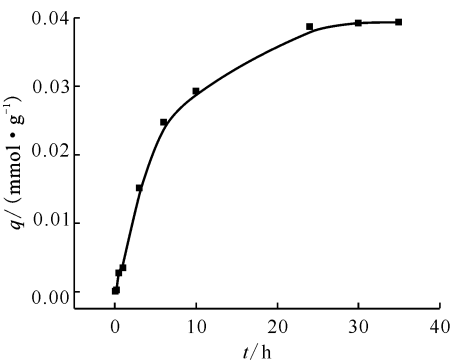
对吸附动力学数据分别采用准一级动力学模型(式(6))和准二级动力学模型(式(7))拟合如下^[16]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303}t \tag{6}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{7}$$

式中: q_t 和 q_e 分别为在 t 时刻和吸附平衡时的吸附容量,mg/g; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ;

k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为吸附时间,min。两种模型拟合曲线示于图5,拟合模型参数列入表2。由准一级动力学方程得到的平衡吸附容量理论值为5.60 mg/g,与实验所得吸附容量5.22 mg/g相比无明显偏差。准一级动力学方程拟合曲线的相关系数 $r^2=0.989$,明显好于准二级动力学方程($r^2=0.784$)。这说明相较于准二级动力学方程,吸附剂对Cs⁺的吸附过



0.10 g 吸附剂, $c(\text{HNO}_3)=2.0\text{ mol/L}$, $\rho_0=80\text{ mg/L}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$

图4 Cs⁺的吸附动力学曲线

Fig. 4 Cesium adsorption kinetics curve

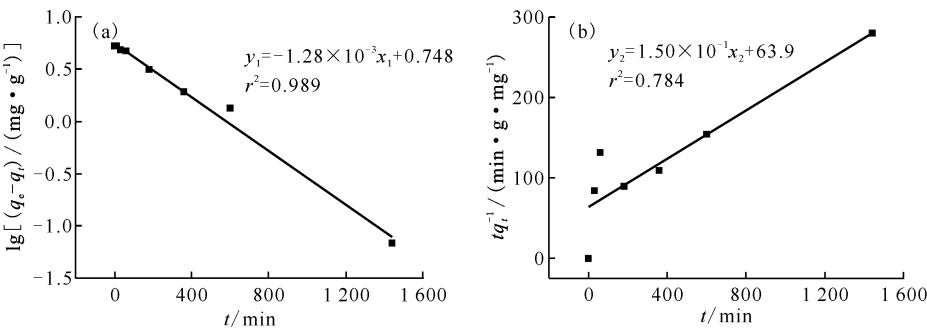


图5 准一级动力学(a)与准二级动力学(b)模型

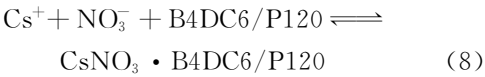
Fig. 5 Pseudo first-order(a) and second-order(b) model

程更符合准一级动力学方程,虽然杯芳烃双冠醚理论上可以萃取两个 Cs⁺,但动力学方程显示其更可能只结合了一个 Cs⁺。

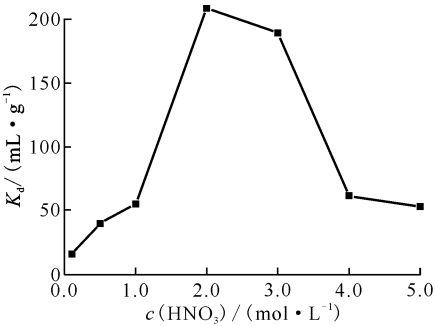
表 2 准一级动力学与准二级动力学模型参数
Table 2 Parameters of pseudo first-order and second-order model

动力学模型	<i>k</i>	<i>q_e</i> /(mg·g ⁻¹)	<i>r</i> ²
准一级	2.95×10 ⁻³ min ⁻¹	5.60	0.989
准二级	0.150 g/(mg·min)	6.66	0.784

2.2.2 HNO₃ 浓度对 Cs⁺ 吸附性能的影响 考察不同酸度条件下 B4DC6/P120 对 Cs⁺ 的吸附性能,结果示于图 6。由图 6 可知,B4DC6/P120 对 Cs⁺ 的吸附分配系数随着酸度的升高先增大后减小。当 HNO₃ 浓度为 2.0~3.0 mol/L 时,B4DC6/P120 对 Cs⁺ 表现出良好的吸附性能,在 2.0 mol/L 和 3.0 mol/L HNO₃ 时 Cs⁺ 的吸附分配系数分别为 208 mL/g 和 189 mL/g。当 HNO₃ 浓度从 0.1 mol/L 增加至 2.0 mol/L,B4DC6/P120 对 Cs⁺ 的吸附分配系数明显增加,说明在低 HNO₃ 浓度下,B4DC6 与 Cs⁺ 之间的配位作用占主导地位,即 B4DC6/P120 对 Cs⁺ 的吸附占主导地位,吸附过程表示如下^[14]:

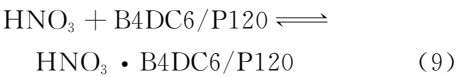


当 HNO₃ 浓度大于 2.0 mol/L 时,B4DC6/P120 对 Cs⁺ 的吸附分配系数有所降低,说明在较高 HNO₃ 浓度条件下,B4DC6 与 HNO₃ 分子之间的缔合作用占主导地位,与 B4DC6/P120 对 Cs⁺ 的吸附过程形成竞争反应,缔合过程表示如下^[14]:

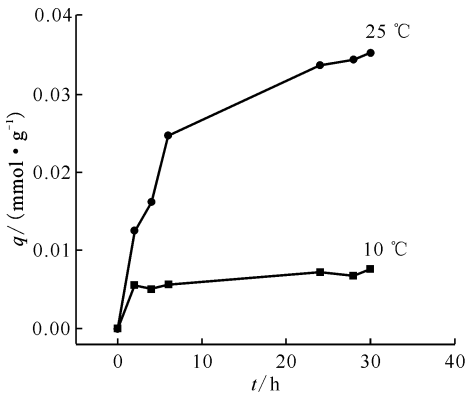


0.05 g 吸附剂, $\rho_0=80$ mg/L, 25 °C

图 6 酸度对 B4DC6/P120 吸附 Cs⁺ 的影响
Fig. 6 Effect of HNO₃ concentration on adsorption of Cs⁺ onto B4DC6/P120



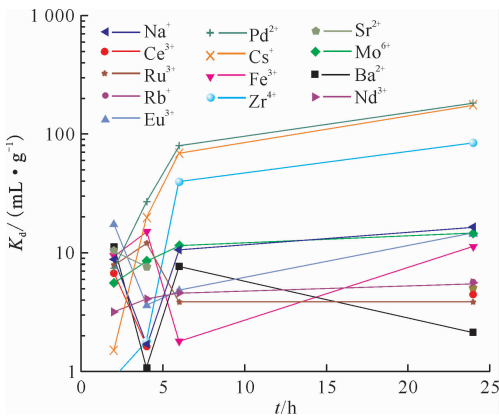
2.2.3 温度对 Cs⁺ 吸附性能的影响 考察不同温度条件下 B4DC6/P120 对 Cs⁺ 的吸附性能,结果示于图 7。由图 7 可知,B4DC6/P120 对 Cs⁺ 的吸附容量随温度的升高明显增大,说明升高温度有利于 Cs⁺ 的吸附,降低温度有利于 Cs⁺ 的解吸。



0.05 g 吸附剂, $c(\text{HNO}_3)=3.0$ mol/L, $\rho_0=80$ mg/L

图 7 温度对 B4DC6/P120 吸附 Cs⁺ 的影响
Fig. 7 Effect of temperature on adsorption of Cs⁺ onto B4DC6/P120

2.2.4 共存离子对 Cs⁺ 吸附性能的影响 利用模拟高放废液考察了多种共存离子条件下 B4DC6/P120 对 Cs⁺ 的吸附性能,结果示于图 8。从图 8 可以看出,B4DC6/P120 对 Na⁺、Rb⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Fe³⁺、Nd³⁺、Ru³⁺、Ce³⁺、Eu³⁺ 和 Mo⁶⁺ 基本不吸附或吸附性能较弱,对 Cs⁺、Pd²⁺ 和 Zr⁴⁺ 吸附能力较强。B4DC6/P120 对 Cs⁺ 和对其它金属



0.05 g 吸附剂, 模拟高放废液 ($c(\text{HNO}_3)=3.0$ mol/L), 25 °C

图 8 共存金属离子 K_d 值随接触时间的变化
Fig. 8 K_d values of metal ions varies with contact time

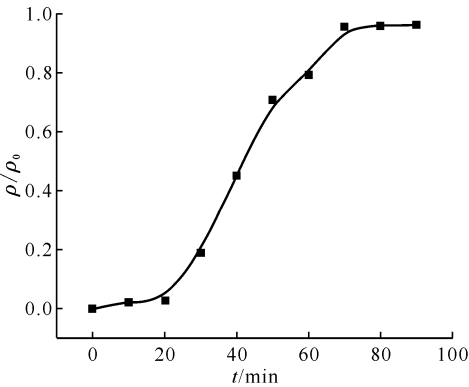
离子的分离因子列入表3。表3结果表明：B4DC6/P120对Cs⁺的选择性良好，对Cs⁺和其它金属离子的分离因子较高，除Pd²⁺和Zr⁴⁺外，分离因子均大于10，说明在HNO₃浓度为3.0 mol/L时，采用B4DC6/P120为固定相的萃取色谱法可将Cs⁺与其它金属离子相分离。

表3 Cs⁺对其它金属离子的分离因子
Table 3 Separation factor of Cs⁺
to other metal ions

SF _{Cs/Ba}	SF _{Cs/Ce}	SF _{Cs/Eu}	SF _{Cs/Fe}	SF _{Cs/Mo}	SF _{Cs/Na}
82.7	39.5	12.1	15.6	12.1	10.8
SF _{Cs/Nd}	SF _{Cs/Rb}	SF _{Cs/Ru}	SF _{Cs/Sr}	SF _{Cs/Zr}	SF _{Cs/Pd}
32.0	31.5	45.8	35.0	2.10	0.970

2.3 动态吸附实验

为了进一步验证B4DC6/P120对Cs⁺的吸附特性，将其装入离子交换柱中进行了动态吸附性能研究，结果示于图9。从图9可以看出，穿透曲线形状呈S形，表明萃取剂B4DC6并没有从载体P120中脱漏出来。 $\rho/\rho_0=0.05$ 的穿透点处理溶液量约为2.2 mL，吸附饱和时的溶液处理量约为9.0 mL，所对应的吸附容量分别为 3.42×10^{-3} mmol/g和 6.99×10^{-3} mmol/g，交换柱对Cs⁺的总去除率为49.0%。



0.14 g 吸附剂, $c(\text{HNO}_3)=3.0\text{ mol/L}$,
 $\rho_0=30\text{ mg/L}$, 流速 0.1 mL/min , 室温

图9 B4DC6/P120对Cs⁺的穿透曲线
Fig. 9 Breakthrough curve
of Cs⁺ from B4DC6/P120

3 结 论

(1) B4DC6/P120对Cs⁺的吸附平衡时间约

为24 h,其吸附过程符合准一级动力学方程。

(2) B4DC6/P120对Cs⁺的吸附性能随着酸度的升高先增大后减小，HNO₃浓度为2.0~3.0 mol/L时，对Cs⁺的吸附性能良好；高温有利于Cs⁺的吸附。

(3) 模拟高放废液吸附结果显示，B4DC6/P120对Cs⁺具有较好的吸附性能和较高的选择性，对Pd²⁺和Zr⁴⁺之外的金属离子的分离因子均大于10。

(4) B4DC6/P120对Cs⁺的动态饱和吸附容量为 6.99×10^{-3} mmol/g。

参考文献：

[1] 顾忠茂.我国先进核燃料循环技术发展战略的一些思考[J].核化学与放射化学,2006,28(1):1-10.

[2] 王宝贞.放射性废水处理[M].北京:科学出版社,1979.

[3] 罗上庚.放射性废离子交换树脂的处理技术[M].北京:中国学术期刊电子出版社,2001:398-404.

[4] Vicens J. Applied and fundamental research: their mutual stimulation in the real world of chemistry-developing calyx bis crowns for nuclear waste treatment[J]. J Incl Phenom Macro, 2006, 55(1/2): 193-196.

[5] Arena G, Casnati A, Contino A, et al. Synthesis of new calixcrowns and their anchoring to silica gel for selective separation of Cs⁺ and K⁺[J]. Chem Commun, 1996, 19: 2277-2278.

[6] Arena G, Contino A, Longo E, et al. Two calix-crown based stationary phases: synthesis, chromatographic performance and X-ray photoelectron spectroscopy investigation[J]. J Supramolecular Chem, 2002, 2(6): 521-531.

[7] Tavlarides L L, Lee J S, Nam K H, et al. Sol-gel synthesized adsorbents for metal separation[J]. Tsinghua Science and Technology, 2006, 11: 233-240.

[8] Kremliaikova N Y, Novikov A P, Myasoedov B E. Extraction chromatographic separation of radionuclides of strontium, cesium and barium with the use of TVEX-DCH18C6[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1990, 145(1): 23-28.

[9] Dietz M L, Ensor D D, Harmon B, et al. Separation and preconcentration of cesium from acidic media by extraction chromatography[J]. Sep Sci Technol, 2006, 41(10): 2183-2204.

[10] Zhang A, Wei Y Z, Hoshi H, et al. Partitioning of cesium from a simulated high level liquid waste by

- extraction chromatography utilizing a macroporous silica-based supramolecular calix[4]arene-crown impregnated polymeric composite[J]. *Sol Extr Ion Exch*, 2007, 25(3): 389-405.
- [11] Zhang A, Kuraoka E, Kumagai M. Development of the chromatographic partitioning of cesium and strontium utilizing two macroporous silica-based calix[4]arene-crown and amide impregnated polymeric composites: PREC partitioning process[J]. *J Chromatog A*, 2007, 1157(1-2): 85-95.
- [12] Zhang A, Hu Q, Chai Z. Synthesis of a novel macroporous silica-calix[4]arene-crown polymeric composite and its adsorption for alkali metals and alkaline-earth metals[J]. *Indust Eng Chem Res*, 2010, 49(5): 2047-2054.
- [13] Zhang A, Hu Q, Chai Z. Chromatographic partitioning of cesium by a macroporous silica-calix[4]arene-crown supramolecular recognition composite[J]. *AIChE Journal*, 2010, 56(10): 2632-2640.
- [14] Zhang Auyun, Dai Ying, Xu Lei, et al. Solvent extraction of cesium with a new compound calix[4]arene-bis[(4-methyl-1,2-phenylene)-crown-6][J]. *J Chem Eng Date*, 2013, 58(11): 3275-3281.
- [15] Moon J K, Kim K W, Jung C H, et al. Preparation of organic-inorganic composite adsorbent beads for removal of radionuclides and heavy metal ions[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2000, 246: 299-307.
- [16] Ai L, Zhang C, Liao F, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetic loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 198: 282.