

土壤腐殖酸的提取及其对 U(VI) 的吸附

朱海军¹, 廖家莉¹, 张东², 康厚军², 刘期凤¹, 杨远友¹, 刘宁¹

(1. 四川大学 原子核科学技术研究所 辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064;
2. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:用稀碱法从拟作为核废物填埋场的土壤中提取腐殖酸并用元素分析和红外光谱进行表征。用此腐殖酸对 U(VI) 进行的吸附实验结果表明:当 U(VI) 初始总浓度为 0.84×10^{-4} mol/L、溶液 pH 为 3 时, 5 mg 腐殖酸可从 20 mL 溶液中吸附 U(VI) 80% 以上;两相接触 8 h 后达到动态平衡;水相 U(VI) 浓度与吸附量之间的关系符合 Langmuir 经验公式;在 0~40 °C 范围内, 温度对吸附有不大的正影响; Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 CO_3^{2-} 、柠檬酸根离子、 SO_4^{2-} 和 EDTA 等能使该腐殖酸对 U(VI) 的吸附率显著降低, 而 K^+ 、 NO_3^- 等对吸附则无明显影响。

关键词:土壤;腐殖酸;提取;吸附;U(VI)

中图分类号:O615.2

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2007)06-0683-06

Adsorption of U(VI) by Humic Acid Extracted From Soil

ZHU Hai-jun¹, LIAO Jia-li¹, ZHANG Dong², KANG Hou-jun²,
LIU Qi-feng¹, YANG Yuan-you¹, LIU Ning¹

(1. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology, Ministry of Education,
Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;
2. Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Humic acid (HA) was extracted from the soil by using the procedure recommended by International Humic Substance Society (IHSS) with minor modifications. It was characterized by the element analysis and the IR spectra. Then the adsorption behaviors of U(VI) on the extracted HA were investigated by the static experimental method. The results show that more than 80% of the total U(VI) can be adsorbed by 5 mg humic acid at pH=3 from 20 mL aqueous solution of 0.84×10^{-4} mol/L U(VI) and the adsorption is increased with increasing pH in the range of 1-3 and decreased with increasing pH in the range of 3-10. The relationship between the concentration of U(VI) in aqueous solution and the adsorbed U(VI) is in accord with the Langmuir equation in the U(VI) concentration range from 10^{-6} to 10^{-4} mol/L. In the presence of Al^{3+} , Ca^{2+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , citric acid and EDTA, the adsorption of U(VI) on the

收稿日期:2006-07-11;修回日期:2006-12-01

基金项目:国家自然科学基金 NSAF 联合基金项目(10476015)

作者简介:朱海军(1981—),男,浙江磐安人,硕士研究生,无机化学专业

通讯作者:刘宁(1966—),男,四川仁寿人,研究员(教授),博士,放射化学专业,电话:028-85416858, E-mail:nliu720@263.net

humic acid is decreased relative to that in the absence of these ligands and bivalent and trivalent cations, while the effects of K^+ and NO_3^- are insignificant. The effect of temperature in the range of 0-40 °C on the adsorption of U(VI) was investigated.

Key words: soil; humic acid; extraction; adsorption; U(VI)

腐殖质是自然环境中广泛存在的一种天然高分子有机聚合物,一般占天然有机组分的50%以上。根据溶解性质的不同,可将腐殖质分为富里酸(Fulvic Acid,FA)、腐殖酸(Humic Acid,HA)和胡敏素(Humin)。这3种腐殖质的结构相似,相对分子质量、元素含量、官能团等则有所差别^[1-3]。

腐殖质比表面积大、结构复杂、带有多种活性官能团,如羧基、醇羟基、酚羟基、羰基和甲氧基等,能与放射性核素发生相互作用,从而影响这些核素在环境中存在的化学形态、转化、迁移、氧化-还原行为、生物可利用性及毒性等^[4-13]。为此,在进行放射性核素在环境中的行为及核素迁移等研究时,需考察腐殖质,特别是腐殖酸的影响。同时,进行放射性核素在腐殖酸上的吸附行为研究也可为放射性废物的地质处置及安全性评价提供实验数据和参考依据。

本工作采用稀碱法从取自中国工程物理研究院核物理与化学研究所拟作为废物填埋坑的土壤中提取腐殖酸,并对其元素含量和红外光谱等进行初步分析。在此基础上,实验研究上述腐殖酸对 U(IV)的吸附,并重点考察 pH、吸附时间及共存离子等因素对吸附的影响,以期含 U 放射性废物的地质处置提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

八氧化三铀(U_3O_8),化学纯,Czechoslovakia(捷克斯洛伐克)生产;其它化学试剂均为国产分析纯。

HZQ-C 恒温空气浴振荡器,哈尔滨市东明医疗仪器厂;TGL-16C 离心机,上海安亭科学仪器厂;pHS-3C 精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂;BS210 数显分析天平,Sartorius 公司生产;721 分光光度计,上海第三分析仪器厂;1106 元素分析仪,意大利 Carlo Erba 公司生产;170SX 傅式红外光谱仪,美国 Nicolet 公司生产。

1.2 土壤采集与制备

将在指定地点采集的土壤自然风干、研细,过 60 目筛,装袋密封备用。土壤 pH 值在液固比 1 : 1 条件下用 pH 计测定^[15],测定值为 7.6。土壤中的组成元素含量列于表 1。

表 1 土壤中主要元素成分

Table 1 Primary element contents in soil

元素	含量/%	元素	含量/%	元素	含量/%
Fe	4.38	Cd	0.000 4	P	0.51
S	0.136	Mn	0.20	Si	28.48
K	2.02	Cu	0.012	C	1.22
Na	1.54	Cr	0.015	Mo	0.014
Ca	0.70	Pb	0.009	Co	0.003
Mg	0.86	Ba	0.70	As	0.001 2
Al	7.19	Be	<0.000 3	Se	1.12
Zn	0.024	Ni	0.011	Hg	<0.02

1.3 腐殖酸的提取

参照国际腐殖质学会(International Humic Substance Society, IHSS)推荐的方法提取 HA^[16]。将一定量的土壤与 0.5 mol/L HCl 按固液比 1 : 10(g/mL)于容器中室温下搅拌 5 h;静置 5 h,倾去上层清液,用蒸馏水洗涤土壤 3 次,离心;按固液比 1 : 10 往沉淀物中加入 0.4 mol/L NaOH 溶液,在室温下搅拌 5 h 后静置 5 h,离心除去沉淀物,得红棕色上清液;用 6 mol/L HCl 调 pH 至 2,静置过夜,离心得沉淀物为 HA 粗产品。

所得 HA 粗产品用氢氧化钠溶液溶解后用 6 mol/L HCl 沉降,用 1% HF-99% HCl 混合液洗涤离心所得沉淀,以去除硅酸盐,然后用蒸馏水洗涤,再用盐酸调 pH 至 7,用渗析袋透析到无 Cl^- 检出为止,室温下减压蒸馏得 HA。参照文献^[2]中的方法,测得其灰化率为 0.98%。

1.4 吸附实验

取 20 mL 一定浓度的 U(IV)溶液于 50 mL 锥形瓶中,调 pH 至所需值,加入 5 mg 腐殖酸,置于恒温空气浴振荡器,20 °C 下振荡 8 h,待吸

附达平衡后,取出 3 mL 液体,在 12 000 r/min 下离心 20 min,离心后,取 1 mL 上清液于 25 mL 容量瓶中,加入 5 mL pH=2.49 的一氯乙酸-乙酸钠缓冲溶液、1 mL 0.06% 偶氮胂 III 溶液,用蒸馏水稀释到刻度,摇匀,显色 10 min,在 $\lambda=646\text{ nm}$ 处以试剂空白测定其吸光度,根据标准曲线计算剩余溶液中 U(VI) 浓度。

1.5 吸附率的计算

吸附率 R 和吸附容量 Q 的计算公式分别为:

$$R = (1 - c/c_0) \times 100\%$$

$$Q = (c_0 - c)V/W$$

式中: c_0 、 c 分别为吸附前后溶液中的 U(VI) 浓度 (mol/L); V 为加入的 U(VI) 溶液体积 (mL); W 为腐殖酸质量 (mg)。

2 结果与讨论

2.1 HA 的元素分析和红外光谱

提取所得腐殖酸 (HA) 中 C、H、N 的分析结果为:C,40.50%; H,3.88%; N,3.59%。

HA 的红外图谱示于图 1,其特征吸收峰归属列于表 2。

一般来讲,不同来源 HA 的 C、H、N 含量各异,但大体保持在一定范围内。上述结果与文献[17]的数据相近。从图 1 及表 2 可看出,所提取 HA 的强吸收峰位于 3 300~3 600、1 618、1 385、1 042 cm^{-1} 处,且各吸收峰的强度比值相近,因而其主要基团为脂肪族—CH₃ 和—CH₂—、—COOH、—C=O、—C=C—。

2.2 pH 值的影响

溶液 pH 值对 HA 吸附 U(VI) 的行为有显著影响 (图 2)。由图 2 可看出,当 pH<3 时,HA 对 U(VI) 的吸附率随着 pH 值的增加而不断增大;当 pH>3 时,U(VI) 的吸附率随着 pH 值的升高而不断减少。这一方面是由于 HA 的溶解度随着 pH 的升高而不断增大,另一方面也可能是 pH 较高时溶液中 U(VI) 的化学形态发生变化,从而影响它在 HA 上的吸附。

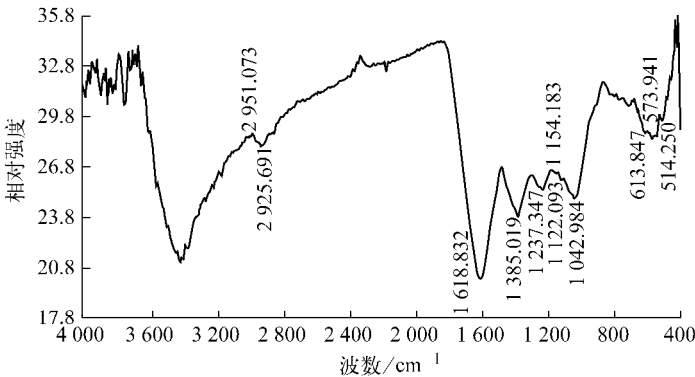


图 1 HA 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of humic acid

表 2 HA 红外光谱的特征吸收带归属

Table 2 Assignments of absorption bands in FTIR spectra of humic acid

吸收带位置/ cm^{-1}	归属
3 500~3 300	—COOH、苯酚及醇中的—OH 伸缩振动和 N—H 伸缩振动
3 000~2 800	脂肪族中—CH ₃ 、—CH ₂ —和—C—H 的伸缩振动
1 650~1 600	醛酮中—C=O 的伸缩振动或芳香基上的 C=C 伸缩振动
1 400~1 385	脂肪族中—CH ₃ 和—CH ₂ —的振动,羧基上的不对称伸缩振动或 C—OH 的变形振动
1 240~1 200	羧基上的 C—O 不对称伸缩振动,羧基上的 C—OH 变形振动
1 170~1 150	脂肪族上的 C—OH、C—O 伸缩振动
1 080~1 020	酚类或醇类上的 C—O 不对称伸缩振动
615~610	C=C=O 振动

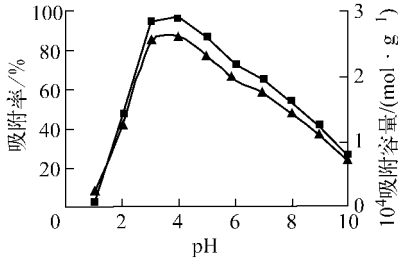


图2 pH对HA吸附U(IV)的影响

Fig. 2 Effect of pH on U(IV) adsorption by HA
 $c_0(\text{U(IV)}) = 0.84 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $m(\text{HA}) = 5.0 \text{ mg}$,
 $V = 20 \text{ mL}$, $t = 8 \text{ h}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$

■——吸附容量; ▲——吸附率

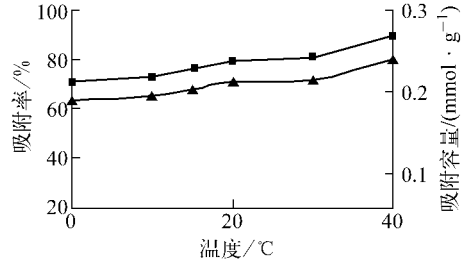


图4 温度对HA吸附U(IV)的影响

Fig. 4 Temperature vs. U(IV) adsorption by HA
 $c_0(\text{U(IV)}) = 0.84 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $m(\text{HA}) = 5.0 \text{ mg}$,
 $V = 20 \text{ mL}$, $t = 8 \text{ h}$, $\text{pH} = 3$

■——吸附容量; ▲——吸附率

2.3 接触时间的影响

接触时间对吸附的影响示于图3。当 $t < 8 \text{ h}$ 时,随着接触时间的增加,所提取的腐殖酸对U(IV)的吸附率逐渐增加;当接触时间超过8 h后,吸附率变化不明显,估计吸附达到了动态平衡。据此,以下各实验的接触时间设定为8 h。

2.4 温度的影响

温度对HA吸附U(IV)的影响示于图4。从图4可看出,温度对吸附有一定影响。在实验设定的温度范围(0~40 °C)内,吸附率随温度的升高而缓慢增加。为减少温度带来的实验误差,所有的吸附实验均在20 °C下进行。

2.5 HA用量的影响

HA用量对HA吸附U(IV)的影响示于图5。由图5可看出,随着HA用量增加,HA对U(IV)的吸附率随之增大。在HA用量为0.5~40 mg时,HA对U(IV)的吸附率随HA

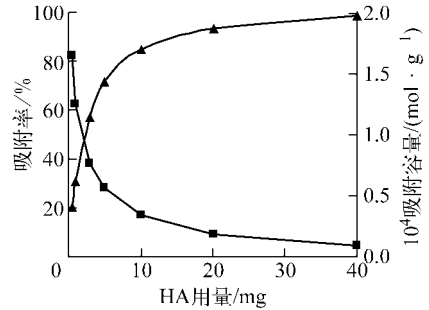


图5 HA用量对HA吸附U(IV)的影响

Fig. 5 Weight of HA vs. U(IV) adsorption by HA
 $c_0(\text{U(IV)}) = 0.84 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $V = 20 \text{ mL}$, $t = 8 \text{ h}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$

■——吸附容量; ▲——吸附率

用量增加而升高。由于U(IV)浓度固定,吸附容量随HA用量的增加而减少。除特别说明外,吸附实验中的HA用量均为5 mg。

2.6 U(IV)浓度的影响

U(IV)浓度对HA吸附U(IV)的影响示于图6。

由图6可知,在实验浓度范围内,HA对U(IV)的吸附率随U(IV)浓度的升高而降低。U(IV)浓度 $< 0.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,HA对U(IV)的吸附率都达90%以上,当U(IV)浓度升高到 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,HA对U(IV)的吸附率都降到40%左右。由于HA用量固定,其吸附容量随着U(IV)浓度的升高而增加。

2.7 Langmuir 吸附等温线

将不同U(IV)浓度下的吸附实验数据按Langmuir吸附等温方程处理,结果示于图7。

通过拟合,求得U(IV)的吸附等温方程式

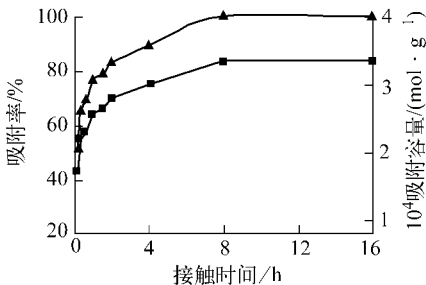


图3 接触时间对HA吸附U(IV)的影响

Fig. 3 Contact time vs. U(IV) adsorption by HA
 $c_0(\text{U(IV)}) = 0.84 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $m(\text{HA}) = 5.0 \text{ mg}$,
 $V = 20 \text{ mL}$, $\text{pH} = 3$

■——吸附容量; ▲——吸附率

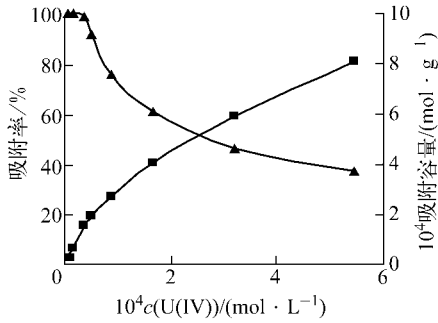


图6 U(IV)浓度对 HA 吸附 U(IV)的影响

Fig. 6 Effect of U(IV) concentration on U(IV) adsorption by HA

pH=3, m(HA)=5.0 mg, V=20 mL, t=8 h, 20 °C

■——吸附容量; ▲——吸附率

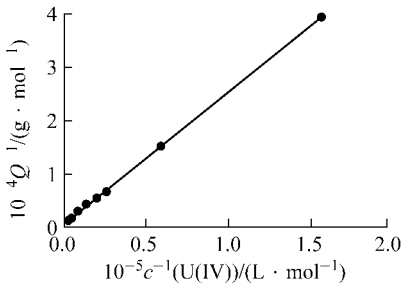


图7 HA 吸附 U(IV)的 Langmuir 等温线

Fig. 7 Langmuir isotherm of adsorption by HA

pH=3, m(HA)=5.0 mg, V=20 mL, t=8 h, 20 °C

为 $1/Q = 0.24431/c(U(IV)) + 0.0714$, 相关系数 $r = 0.9997$ 。因此, HA 对 U(IV)的吸附符合 Langmuir 吸附等温公式 $c/Q = (1/kb) + c(U(IV))/k^{[18]}$ 。式中, k 和 b 是 Langmuir 常数, 分别表征吸附容量和吸附系数的大小, Q 是单位 HA 质量的 U(IV)吸附量。

2.8 阴阳离子对吸附的影响

参照表 1 所列土壤中离子的种类和含量, 研究了阴阳离子对 HA 吸附 U(IV)的影响, 结果列于表 3。从表 3 可看出, pH 为 3 时, CO_3^{2-} 、EDTA 和柠檬酸根离子均可使 HA 对 U(IV)的吸附率显著降低, NO_3^- 和 Cl^- 等阴离子对 U(IV)的吸附无明显影响, 而 $C_2O_4^{2-}$ 使 HA 对 U(IV)的吸附率有所升高。这可能是由于 CO_3^{2-} 、EDTA 和柠檬酸根等阴离子与 U(IV)具有较强的络合能力, 从而与 HA 竞争导致 U(IV)在 HA 上的吸附率下降, 而 $C_2O_4^{2-}$ 使其与 U(IV)形成沉淀而影响了 U(IV)吸附。

在实验考察的离子浓度范围内, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 等阳离子可使吸附率明显降低; 而 K^+ 对吸附的影响不明显。这可能是由于共存高价阳离子能与 U(IV)发生竞争吸附, 而使得 U(IV)的吸附率下降。HA 对不同离子的吸附能力有所差别, 说明 HA 对金属离子的吸附具有一定的选择性。

表 3 阴阳离子对腐殖酸吸附 U(IV)的影响

Table 3 Effects of anions and cations on U(IV) adsorption by extracted humic acid

离子	$c(U(IV))/$ ($mol \cdot L^{-1}$)	U(IV) 吸附率/%
	0.84×10^{-4}	80.22
CO_3^{2-}	0.1	1.87
柠檬酸根	0.1	12.02
EDTA	饱和	19.00
SO_4^{2-}	0.1	35.29
CH_3COO^-	0.1	65.04
NO_3^-	0.1	80.66
$C_2O_4^{2-}$	0.1	>99
Cl^-	0.1	>99
K^+	5×10^{-3}	80.67
Mg^{2+}	5×10^{-3}	68.13
Ca^{2+}	5×10^{-3}	19.38
Al^{3+}	5×10^{-3}	2.1
Nd^{3+}	6.9×10^{-5}	31.49
Eu^{3+}	6.6×10^{-5}	32.27

注: $c_0(U(IV)) = 0.84 \times 10^{-4} mol/L$, pH=3, HA 质量 5.0 mg, U(IV)溶液体积 20 mL, 时间 8 h, 温度 20 °C

3 结论

1) 室温下, U(IV)初始浓度为 $0.84 \times 10^{-4} mol/L$ 、pH 为 3、吸附时间 8 h 时, HA 对 U(IV)的吸附率达 80% 以上。在 0~40 °C 范围内, 温度对 HA 吸附 U(IV)有一定影响。

2) pH < 3 时, U(IV)吸附率随 pH 值增加而增大; pH > 3, U(IV)吸附率随 pH 值增加显著降低。

3) 在本实验条件下, U(IV)浓度和吸附容量间的关系符合 Langmuir 经验公式, 拟合得到 U(IV)的吸附等温方程式为 $1/Q = 0.24431/c(U(IV)) + 0.0714$, 相关系数 $r = 0.9997$ 。

4) 在 $U(IV)$ 浓度为 0.84×10^{-4} mol/L、HA 质量为 5 mg 时, Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 CO_3^{2-} 、柠檬酸根离子和 EDTA 可使 HA 对 $U(IV)$ 的吸附率明显降低, $C_2O_4^{2-}$ 使吸附率有所升高, 而 K^+ 、 NO_3^- 等离子对 $U(IV)$ 的吸附则无明显影响。

参考文献:

- [1] 李克斌. 土壤腐殖酸的提取及表征[J]. 陕西化工, 1998, 27(4): 11-13.
LI Kebin. Extract ion and characterization of humic acid in soil[J]. Shanxi Chemical Industry, 1998, 27(4): 11-13(in Chinese).
- [2] 杨敏, 王红斌, 宁平, 等. 云南沼泽土中提取腐植酸的研究[J]. 化学世界, 2002, 7: 351-353.
YANG Min, WANG Hongbin, NING Ping, et al. Extracting of humic acid from swampy soil by dilute base[J]. Chemical World, 2002, 7: 351-353(in Chinese).
- [3] 彭安, 王文华. 水体腐殖酸及其络合物[J]. 环境科学学报, 1981, 1(2): 126-138.
PENG An, WANG Wenhua. Aquatic humic acid and its complexes[J]. Acta Scientiae Sircumstantiae, 1981, 1(2): 126-138(in Chinese).
- [4] MANTOURA R F C, DICKSON A, RILEY J P. The complexation of metals with humic materials in natural waters[J]. Estuar Coast Mar Sci, 1975, 6: 387-400.
- [5] 吕福荣, 刘艳. 腐殖酸对钴、镉作用的研究[J]. 大连大学学报, 2002, 23(4): 63-67.
LU Furong, LIU Yan. Study on sorption of Co^{2+} , Cd^{2+} on humic acid[J]. J Dalian University, 2002, 23(4): 63-67(in Chinese).
- [6] SPOSITO G. Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters[J]. CRC Crit Rev Environ Ctrl, 1986, 16:193-227.
- [7] 杨殿忠, 于漫. 铀有机地球化学研究进展[J]. 地质与资源, 2001, 10(4): 262-266.
YANG Dianzhong, YU Man. The uranium-organic geochemistry development[J]. Geology and Resources, 2001, 10(4): 262-266(in Chinese).
- [8] DZOMBAK A D, FISH W, MOREL F M M. Metal-humate interactions: Discrete ligand and continuous distribution models[J]. Environ Sci Technol, 1986, 20(7): 669-675.
- [9] LIN C F, LIU S H, HAO O J. Effect of functional groups of humic substances on UF performance[J]. Wat Res, 2001, 35: 2 395-2 402.
- [10] 王丹丽, 关子川, 王恩德. 腐殖质对重金属离子的吸附作用[J]. 黄金, 2003, 24(1): 47-49.
WANG Danli, GUAN Zichuan, WANG Ende. Adsorption of heavy metal ions onto humus[J]. Gold, 2003, 24(1): 47-49(in Chinese).
- [11] ABATE G, MASINI J C. Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite[J]. Physicochem, 2003, 226: 25-34.
- [12] JOHN L J, BRUCE H. Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(19/20): 2 891-2 901.
- [13] SCHMEIDE K, SACHS S, BUBNER M, et al. Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy[J]. Inorganica Chimica Acta, 2003, 351: 133-140.
- [14] JAMES D P, ALKA J, DAVID R T, et al. Uranium(VI) sorption behavior on silicate mineral mixtures[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2001, 47: 241-253.
- [15] 安永锋, 李书绅, 李伟娟, 等. 中国黄土对 ^{241}Am 吸附特性的实验研究[J]. 辐射防护, 2003, 23: 372-376.
AN Yongfeng, LI Shushen, LI Weijuan, et al. Experimental study on adsorption characteristics of chinese loess for ^{241}Am [J]. Radiation Protection, 2003, 23:372-376(in Chinese).
- [16] THURMAN E M, MALCOLM R L. Preparative isolation of aquatic humic substances[J]. Environ Sci Technol, 1981, 15: 463-466.
- [17] 杨克莲, 陈甫华, 邵洪波. 海河河口水体表层底质中腐殖质的提取及性能表征[J]. 南开大学学报, 1994, 4: 26-30.
YANG Kelian, CHEN Fuhua, SHAO Hongbo. Extraction and characterization of humic substances in the surface sediment from Haihe estuary[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, 1994, 4: 26-30(in Chinese).
- [18] 何玉萼, 袁永明, 胡常伟. 物理化学:下册[M]. 四川: 四川大学出版社, 1987: 232-236.