

文章编号:0253-9950(2008)02-0120-05

# Eu(Ⅲ)和 Am(Ⅲ)在凹凸棒石上的吸附行为

张茂林, 杨子谦, 吴王锁\*

兰州大学核科学与技术学院放射化学与核环境研究所, 甘肃兰州 730000

**摘要:**采用静态批式法研究了 Eu(Ⅲ)和 Am(Ⅲ)在凹凸棒石上的吸附行为。探讨了液固比( $V/m$ )、震荡时间、pH、离子强度( $I$ )及腐殖酸等因素对吸附的影响。测定了(25±1)℃下不同离子强度时的吸附等温线。实验结果表明, pH对吸附的影响比较大, 在 pH=2.5~5.5的吸附边界, 离子强度对吸附的影响较小。Eu(Ⅲ)和 Am(Ⅲ)在凹凸棒石上的吸附主要通过表面络合进行。

**关键词:**凹凸棒石; 吸附; Eu(Ⅲ); Am(Ⅲ)

**中图分类号:** TL941.21 **文献标志码:** A

## Sorption of Eu(Ⅲ) and Am(Ⅲ) on Attapulgite

ZHANG Mao-lin, YANG Zi-qian, WU Wang-suo\*

Radiochemistry Laboratory, School of Nuclear Science and Technology,  
Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

**Abstract:** Sorption of Eu(Ⅲ) and Am(Ⅲ) on attapulgite as a function of pH, ionic strength and Eu(Ⅲ) and Am(Ⅲ) concentrations was studied under ambient condition using batch technique. The results indicate that sorption of Eu(Ⅲ) and Am(Ⅲ) on attapulgite is strongly affected by pH values and weakly dependent on ionic strength. The sorption of both elements increases steeply with increasing pH from 2.5 to 5.5. Sorption of Eu(Ⅲ) and Am(Ⅲ) is mainly dominated by surface complexation, although ion exchange also contributes to Eu(Ⅲ) and Am(Ⅲ) sorption.

**Key words:** attapulgite; sorption; Eu(Ⅲ); Am(Ⅲ)

放射性废物的安全处置日益受到世界范围的关注。因此, 研究放射性核素的吸附行为具有重要意义。尤其是一些超铀核素, 具有半衰期长、毒性大、化学行为复杂等特点, 使得这些核素在天然介质中的吸附与迁移研究更显重要。

<sup>241</sup>Am 是锕系元素中的重要人工放射性核素, 且为极毒核素, 其不同介质中的迁移与吸附引起国内外学者的关注<sup>[1-4]</sup>。Eu 属于稀土元素,

由于其离子半径、化学价态, 特别是它的电子组态在基态和电离状态都特别类似 Am, 因此, 在研究极毒的放射性元素 Am 的化学行为时, 都以 Eu 作为 Am 的类比物<sup>[5-9]</sup>。

凹凸棒石为层链状结构的镁铝硅酸盐粘土矿物, 发育的内孔道赋予其较大的比表面积, 因而具有很好的吸附性能。由于凹凸棒石表面具有永久的负电荷, 因此, 可以被阳离子的表面活化剂修

收稿日期:2007-06-11; 修订日期:2007-09-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(J0630962); 兰州市科技局科技计划资助项目(06-2-97)

作者简介:张茂林(1982—), 女, 内蒙古呼和浩特人, 硕士研究生, 放射化学专业

\* 通讯联系人:吴王锁, wuws@lzu.edu.cn

饰,从而提高其去污及对放射性核素的吸附能力。凹凸棒石作为重金属离子的吸附剂的研究已有报道<sup>[10]</sup>。但是,凹凸棒石对 Eu(III)和 Am(III)的吸附研究尚未见报道,本工作拟采用天然凹凸棒石粘土,对 Eu(III)和 Am(III)的吸附行为进行研究,以对二者的吸附行为进行比较。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

<sup>241</sup>Am 由兰州近代物理研究所提供,HPGe  $\gamma$  能谱仪测定其放射性纯度大于 99%; <sup>152</sup>, <sup>154</sup>Eu 由中国原子能科学研究院提供,放射性纯度大于 99%;凹凸棒石由甘肃凯西生态环境工程有限公司提供;腐殖酸(HA),其提供单位、提取方法和元素组成参见文献<sup>[11]</sup>;其它试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器

80-2 型离心沉淀机,上海手术器械厂;HY-4 调速多用振荡器,张家港市国华机械厂;FH463A 阱型 NaI 闪烁测量器,北京核仪器厂;pHS-3B 精密 pH 计,上海雷磁公司。

### 1.3 实验方法

实验所用凹凸棒石为原土,过 80 目筛后备用。

在确定液固比、平衡时间的基础上,在一系列的聚乙烯塑料离心管中加入 40.0 mg 的凹凸棒石,一定体积的硝酸钾溶液用来调节离子强度,一定体积的不同 pH 的蒸馏水用来调节酸度,一定体积已知浓度的 Am(III)或 Eu(III)的放射性溶液,总体积为 8.0 mL。摇匀后放在振荡器上振荡,使溶液中的颗粒保持悬浮状态,调节恒温箱的温度保持在(25±1)℃。待平衡后取出离心分离,取上清液 2.0 mL,测量其放射性计数。若计数太低,则延长测量时间或是增加测量次数,控制测量误差在 1%,并用 pH 计测量平衡后的 pH 值。

### 1.4 吸附率的计算

吸附率( $R$ )按下式计算:

$$R = (1 - 4N/N_T) \times 100\%$$

式中, $N$  为 2 mL 上清液净计数率,  $s^{-1}$ ;  $N_T$  为加入管中总的净计数率,  $s^{-1}$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 振荡时间对吸附的影响

振荡时间对凹凸棒石吸附 Eu(III)和 Am(III)的影响示于图 1。由图 1 可以看出,吸附率随振

荡时间的增加而增加。4 h 以后,Am(III)的吸附率达到 60%以上,而 Eu(III)的吸附率达到 50%左右,且都基本上保持不变,所以本工作取 8 h 作为后续实验的平衡时间。

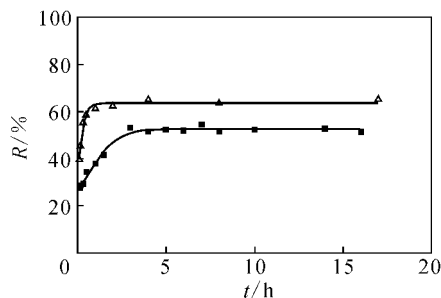


图 1 振荡时间对凹凸棒石吸附 Eu(III)和 Am(III)的影响

Fig. 1 Sorption of Eu(III) and Am(III) onto attapulgite as a function of shaking time  
 $I(KNO_3) = 0.05 \text{ mol/kg}$ ,  $t = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $V/m = 200 \text{ mL/g}$   
 $\triangle$  —  $c(Am)_0 = 0.0296 \text{ nmol/L}$ ,  $pH = 4.0$ ;  
 $\blacksquare$  —  $c(Eu)_0 = 357 \text{ nmol/L}$ ,  $pH = 4.1$

### 2.2 液固比对吸附的影响

液固比对吸附的影响示于图 2。图 2 表明,当液固比为 100 mL/g 时, Eu(III)和 Am(III)的吸附率接近 100%。当液固比为 200 mL/g 时, Am(III)的吸附率为 70%左右, Eu(III)的吸附率为 40%左右。随着液固比的增加,吸附率减小,当液固比为 400 mL/g 时,二者的吸附率不到 20%。由于液固比太小,上清液计数率很低,导致测量误差很大;但是液固比太大时,会导致称量误差增大。所以,本工作选择 200 mL/g 作为后续实验的液固比。

### 2.3 pH 和离子强度对吸附的影响

不同离子强度下 pH 对吸附的影响示于图 3,图 4。图 3,图 4 表明,在液固比为 200 mL/g,不同离子强度  $KNO_3$  溶液中, Eu(III)和 Am(III)在凹凸棒石上的吸附受到 pH 强烈的影响,吸附曲线均呈 S 型,且比较相似。在  $pH < 2.5$  时,吸附率很小,且几乎没有发生什么变化;在  $pH = 2.5 \sim 5.5$  时,吸附率显著提高,由 20% 提高到 90% 以上;在  $pH > 5.5$  时,吸附达到饱和。王萍等<sup>[12]</sup>使用微型电泳仪测定了凹凸棒石微粒在不同 pH 值下的  $\xi$  电位,在  $pH = 1.2 \sim 5.0$  时,  $\xi$  电位由 9.15 mV 降到 -23.87 mV,而在此范围内

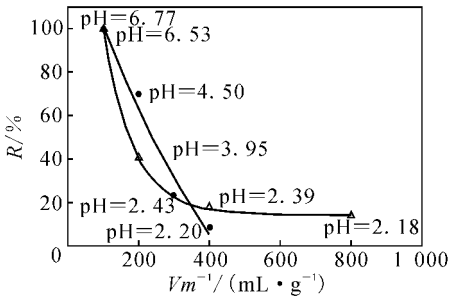


图 2 液固比对凹凸棒石吸附 Eu(III)和 Am(III)的影响

Fig.2 Sorption of Eu(III) and Am(III) onto attapulgite as a function of  $V/m$   
 $I(\text{KNO}_3)=0.05 \text{ mol/kg}$ ,  $t=(25\pm 1)^\circ\text{C}$   
 $\triangle$ — $c(\text{Eu})_0=28.7 \text{ nmol/L}$ ,  
 $\bullet$ — $c(\text{Am})_0=0.0296 \text{ nmol/L}$

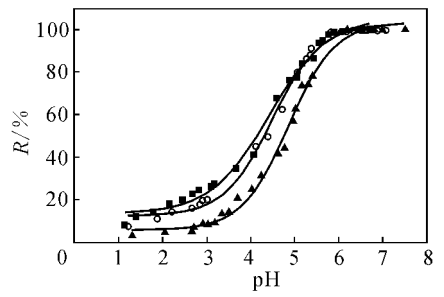


图 4 pH对凹凸棒石吸附 Eu(III)的影响  
 Fig.4 Sorption of Eu(III) onto attapulgite as a function of pH

$c(\text{Eu})_0=30 \text{ nmol/L}$ ,  $t=(25\pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $V/m=200 \text{ mL/g}$   
 $I(\text{KNO}_3)$ , mol/kg:  $\blacksquare$ —0.05,  $\circ$ —0.10,  $\blacktriangle$ —0.25

Eu(III)和Am(III)在凹凸棒石上吸附率的增加很显著,由此可以推断出 Eu(III)和 Am(III)在凹凸棒石上的吸附主要是通过表面络合发生的<sup>[13]</sup>,而不是靠静电力。且离子强度对二者在凹凸棒石上的吸附影响不大,在  $I(\text{KNO}_3)=0.05 \text{ mol/kg}$  和  $0.25 \text{ mol/kg}$  时,吸附曲线的差别也比较小,可推断形成了内层络合,因为内层络合的形成与离子强度没有关系。

2.4 腐殖酸对吸附的影响

腐殖酸对吸附的影响示于图 5,图 6。由图 5,图 6 可以看出,加入腐殖酸后 Eu(III)和 Am(III)在凹凸棒石上的吸附曲线仍呈 S 型,但是吸附边界由没加腐殖酸时的  $\text{pH}=2.5\sim 5.5$  左

移到了  $\text{pH}=1.5\sim 3.5$ 。  $\text{pH}<6$  时,腐殖酸提高了 Eu(III)和 Am(III)在凹凸棒石上的吸附。腐殖酸对 Eu(III)和 Am(III)吸附的影响,主要取决于 Eu(III)和 Am(III)在溶液中的形态。在低 pH 时提高其吸附,这可能是由于吸附在凹凸棒石上的腐殖酸增加了其表面的负电荷,而低 pH 时 Eu(III)和 Am(III)主要以三价阳离子状态存在,从而提高了二者在低 pH 范围的吸附<sup>[6,13]</sup>。另外,低 pH 有利于腐殖酸在矿石上的吸附<sup>[13-14]</sup>,而腐殖酸上的羧基和酚羟基与金属离子有强的配位作用,从而也提高了金属离子在矿物上的吸附。腐殖酸对 Eu(III)和 Am(III)的影响比较复杂,在不同的吸附剂上其行为也不尽相同。如在氧化铝上 pH 为中性及弱碱性时,腐殖酸降低了 Eu(III)和 Am(III)在氧化铝上的吸附<sup>[5]</sup>,这可能是由于吸附在氧化铝上的腐殖酸减少,而且 Eu(III)和 Am(III)在高 pH 时的形态也不利于吸附作用。

2.5 吸附等温线

Eu(III)和 Am(III)在凹凸棒石上的吸附等温线示于图 7。不同离子强度下 Am(III)在凹凸棒石上的吸附等温线示于图 8。根据 Freundlich 吸附等温式  $C_s = a c_{\text{aq}}^{1/n}$ ,其中,  $C_s$  为金属离子  $\text{M}^{3+}$  在固相的平衡浓度(mol/g),  $c_{\text{aq}}$  为其在液相的平衡浓度(kmol/L),  $a$  和  $n$  均为常数。则  $\lg C_s = \lg a + 1/n \lg c_{\text{aq}}$ ,用  $\lg C_s$  对  $\lg c_{\text{aq}}$  作图,得到良好的线性关系,符合 Freundlich 吸附模型。从图 8 可以求得  $1/n$ ,二者均大于 0.8,可知 Eu(III)和 Am(III)在凹凸棒石上的吸附反应较易进行,通常吸附指数  $1/n$  大于 2 时吸附反应不易进行。直线型等温线表明,在所做浓度范围内及所对应的

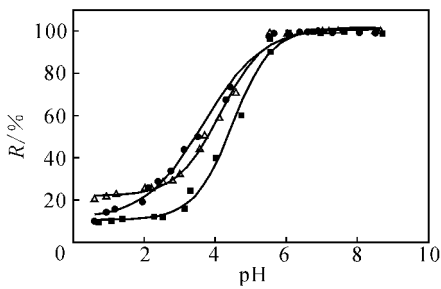


图 3 pH对凹凸棒石吸附 Am(III)的影响  
 Fig.3 Sorption of Am(III) onto attapulgite as a function of pH

$c(\text{Am})_0=13 \text{ nmol/L}$ ,  $t=(25\pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $V/m=200 \text{ mL/g}$   
 $I(\text{KNO}_3)$ , mol/kg:  $\bullet$ —0.05,  $\triangle$ —0.10,  $\blacksquare$ —0.25

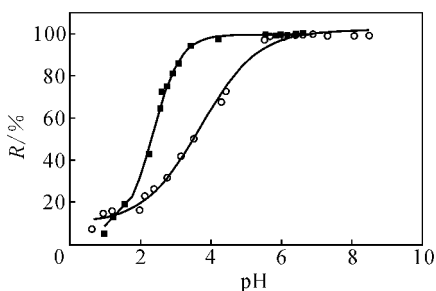


图 5 腐殖酸对凹凸棒石吸附 Am(III)的影响

Fig. 5 Sorption of Am(III) onto attapulgite as a function of humic acid

$t = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V/m = 200 \text{ mL/g}$ ,

$I(\text{KNO}_3) = 0.05 \text{ mol/kg}$

○——无腐殖酸(No HA),  $c(\text{Am})_0 = 13 \text{ nmol/L}$ ;

■—— $\rho(\text{HA}) = 20.3 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{Am})_0 = 45 \text{ nmol/L}$

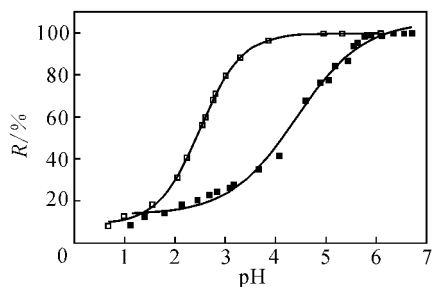


图 6 腐殖酸对凹凸棒石吸附 Eu(III)的影响

Fig. 6 Sorption of Eu(III) onto attapulgite as a function of humic acid

$t = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V/m = 200 \text{ mL/g}$ ,

$I(\text{KNO}_3) = 0.05 \text{ mol/kg}$

□—— $\rho(\text{HA}) = 20.3 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{Eu})_0 = 43 \text{ nmol/L}$ ;

■——无腐殖酸(No HA),  $c(\text{Eu})_0 = 30 \text{ nmol/L}$

pH 值下, Eu(III)和 Am(III)形成了相同类型的表面物种。由图 8 可以得出, 离子强度对吸附有影响, 但是影响不大。随着离子强度的增加, 分配比  $D$  减小, 这与图 3、图 4 得出的结论一致<sup>[14]</sup>。

### 3 结论

(1) pH 对 Eu(III)和 Am(III)在凹凸棒石上的吸附影响比较大, 可推断出 Eu(III)和 Am(III)在凹凸棒石上的吸附主要通过表面络合进行。离子强度对其吸附影响比较小, 可知, 同时也发生了内层络合。

(2) 腐殖酸对二者在凹凸棒石上吸附的影响也比较显著, 在  $\text{pH} < 6$  时, 提高了其吸附率。

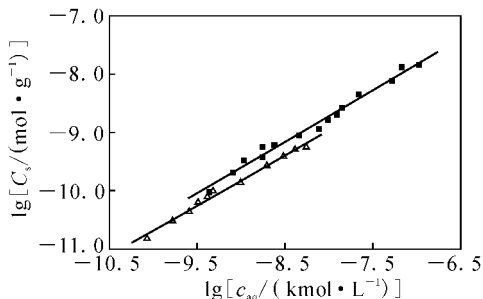


图 7 Eu(III)和 Am(III)在凹凸棒石上的吸附等温线

Fig. 7 Sorption isotherms of Eu(III) and Am(III) on attapulgite

$t = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V/m = 200 \text{ mL/g}$ ,

$I(\text{KNO}_3) = 0.05 \text{ mol/kg}$

■——Eu,  $\text{pH} = 3.44$ ,  $y = 0.8842x - 1.6416$ ,  $r^2 = 0.9861$ ;

△——Am,  $\text{pH} = 3.38$ ,  $y = 0.8560x - 2.1199$ ,  $r^2 = 0.9908$

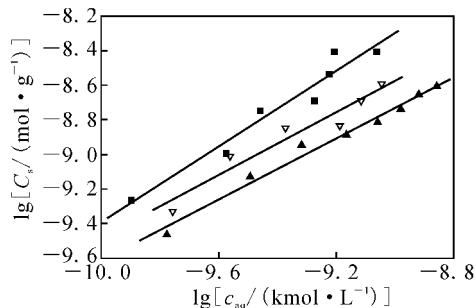


图 8 不同离子强度下的 Am(III)的吸附等温线

Fig. 8 Sorption isotherms of Am(III) on attapulgite at three ionic strengths

$t = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V/m = 200 \text{ mL/g}$ ,  $\text{pH} = 3.4 \pm 0.4$

■—— $I(\text{KNO}_3) = 0.05 \text{ mol/kg}$ ,  $D = 188 \text{ mL/g}$ ,

$y = 0.8831x - 0.7824$ ,  $r^2 = 0.9824$ ;

▽—— $I(\text{KNO}_3) = 0.10 \text{ mol/kg}$ ,  $D = 107 \text{ mL/g}$ ,

$y = 1.0634x + 1.0052$ ,  $r^2 = 0.8912$ ;

▲—— $I(\text{KNO}_3) = 0.15 \text{ mol/kg}$ ,  $D = 79 \text{ mL/g}$ ,

$y = 1.0926x + 1.5348$ ,  $r^2 = 0.9486$

(3) 在所做浓度范围内, Eu(III)和 Am(III)在凹凸棒石上的吸附等温线呈直线, 符合 Freundlich 吸附模型, 可知, 形成了相同的表面物种。

(4) 由以上的数据可以得出, Eu(III)在凹凸棒石的吸附行为与 Am(III)在凹凸棒石上的吸附行为类似, Eu(III)可以作为 Am(III)的类比物来研究 Am(III)的吸附行为。

## 参考文献:

- [1] 刘期凤, 廖家莉, 张东, 等. 包气带土壤对 Eu(III) 的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(4): 210-215.
- [2] Tao Zuyi, Li Weijuan, Zhang Fuming. Adsorption of Am(III) on Red Earth and Natural Hematite [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2006, 268(3): 563-568.
- [3] Maccordick H J, Hubert J C, Schleifler J J. Selective Adsorption of Europium(III) and Americium(III) in Non-Proliferative Microbacterial Suspensions[J]. J Radioanal Nucl Chem, Letter, 1989, 135(5): 349-357.
- [4] Gascon J L, Crespo M T, Acena M L. Study of the Adsorption of Americium on Manganese-Dioxide-Impregnated Filters[J]. J Radioanal Nucl Chem, Letter, 1990, 146(1): 67-73.
- [5] 丁国清, 张茂林, 吴王锁. 几种有机物对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附 Eu(III) 和 Am(III) 的影响[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(4): 240-243.
- [6] Wang Xiangke, Chen Yixue, Wu Yican. Diffusion of Eu(III) in Compacted Bentonite-Effect of pH, Solution Concentration and Humic Acid [J]. Appl Radiat Isot, 2004, 60: 963-969.
- [7] Dong Wenming, Wang Xiangke, Bian Xiaoyan, et al. Comparative Study on Sorption/Adsorption of Radioeuropium on Alumina, Bentonite and Red Earth: Effects of pH, Ionic Strength, Fulvic Acid and Iron Oxids in Red Earth[J]. Appl Radiat Isot, 2001, 54: 603-610.
- [8] Wang Xiangke, Dong Wenming, Dai Xiongxin, et al. Sorption and Desorption of Eu and Yb on Alumina; Mechanisms and Effect of Fulvic Acid [J]. Appl Radiat Isot, 2000, 52: 165-173.
- [9] Rabung T, Kim H G, Jae-II, Beck H P. Sorption of Eu(III) on a Natural Hematite: Application of a Surface Complexation Model [J]. J Colloid Interface Sci, 1998, 208: 153-161.
- [10] 王文己, 陈浩, 王爱勤. 热酸处理凹凸棒石粘土对 Pb<sup>2+</sup> 吸附性能的研究[J]. 非金属矿, 2006, 29(4): 42-45.
- [11] Tao Zuyi, Chu Taiwei, Du Jinzhou, et al. Effect of Fulvic Acids on Sorption of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Zn, Yb, I and Se(IV) Onto Oxides of Aluminum, Iron and Silicon [J]. Appl Geochem, 2000, 15: 133-139.
- [12] 王萍, 李国昌. 凹凸棒石颗粒吸附剂制备及其性能[J]. 非金属矿, 2005, 28(5): 21-24.
- [13] Fairhurst A J, Warwick P. The Influence of Humic Acid on Europium-Mineral Interactions [J]. Colloids and Surfaces A, 1998, 145: 229-234.
- [14] Lützenkirchen J. Ionic Strength Effects on Cation Sorption to Oxides: Macroscopic Observations and Their Significance in Microscopic Interpretation [J]. J Colloid Interface Sci, 1997, 195: 149-155.

## 会议通知

## 2008 年四川省放射化学与化工学术交流会征文通知

2008 年四川省放射化学与化工学术交流会拟于 2008 年 9 月举办, 征文截止日期 7 月 10 日。征求作者同意后, 会议将推荐未公开发表的优秀论文到中文核心期刊《核化学与放射化学》上发表。

本次会议主要征文范围如下: (1) 核燃料化学与化工; (2) 核化学与放射化学; (3) 放射分析化学及仪器分析; (4) 核用材料表面物理和化学; (5) 同位素化学、示踪原子应用及有关分离分析方法同位素分离技术; (6) 核(放)药物化学与标记化合物; (7) 环境放射化学与放射性调查、核素迁移; (8) 放射性三废处理与处置技术; (9) 辐照化学与工艺; (10) 同位素效应研究; (11) 材料设计与材料化学; (12) 放化工艺与核燃料循环工艺; (13) 物料衡算技术; (14) 其他相关核技术基础研究。论文请参照《核化学与放射化学》征稿要求撰写, 需要打印件 1 份和电子文本, 附单位保密审查意见。请提供大摘要一份。

联系人: 陆春海 (Tel: 0816-3626979, 13108106745); 周南华 (Tel: 0816-3625540, 13990134303)

通讯地址: 四川绵阳 919 信箱 71 分箱 邮政编码: 621900 E-mail: luchhi@126.com