

磷酸酯功能化介孔硅材料对钍(IV)的吸附性能

戚晓燕^{1,2}, 袁立永², 吴红枚^{1,*}, 石伟群², 冯一潇², 赵宇亮², 柴之芳²

(1. 南华大学 化学化工学院 高分子材料与工程系, 湖南 衡阳 421001; 2. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 钍作为潜在的核能资源, 其净化富集对未来核能发展具有重要的研究价值。本文利用静态批式方法研究磷酸酯功能化介孔硅材料(NP10)对 Th(IV) 的吸附行为, 考察 Th(IV) 起始浓度、pH、吸附时间、离子强度、固液比以及温度等对吸附的影响。实验结果表明, 在 $(14 \pm 1)^\circ\text{C}$ (室温) 条件下, NP10 对 Th(IV) 的吸附 30 min 即达到平衡, 最大吸附容量为 149 mg/g。当吸附温度升至 40°C 时, 吸附容量可进一步增加到 192 mg/g; pH 对吸附的影响较大, 当 pH 在 0.9~4 范围内时, NP10 对 Th(IV) 的吸附容量随着 pH 增大而显著增大; 相比而言, 溶液离子强度对吸附影响不大; 此外, 固液比对吸附影响很大, 随着吸附剂用量增加, NP10 对 Th(IV) 的吸附效率逐渐增加并趋于 100%。

关键词: 磷酸酯功能化介孔硅材料; 钍(IV); 吸附

中图分类号: TL941.21

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2012)06-0652-06

Mesoporous Silica Functionalized With Phosphonate as Sorbent for Th(IV) Extraction

QI Xiao-yan^{1,2}, YUAN Li-yong², WU Hong-mei^{1,*}, SHI Wei-qun²,

FENG Yi-xiao², ZHAO Yu-liang², CHAI Zhi-fang²

(1. Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. Institute of High Energy Physics, China Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Thorium, as an important natural radioactive element, is receiving an ever-increasing interest as nuclear fuel alternatives to uranium in nuclear power industry. In view of the extensive application, the development of reliable methods for the monitoring, and the recovery of Th from environmental and geological samples are of particular significance. Herein, a novel sorbent of Th(IV), phosphonate-functionalized mesoporous silica (NP10), was synthesized, and the adsorption of Th(IV) from aqueous solution using NP10 was studied in batch processes under varying operation conditions of pH, temperature, adsorption time and Th(IV) concentration. The experimental results show that the adsorption of Th(IV) by NP10 is ultra-fast, and the sorption

收稿日期: 2011-05-11; 修回日期: 2011-07-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91026007)

作者简介: 戚晓燕(1982—), 女, 山东临沂人, 硕士研究生, 应用化学专业

* 通信作者: 吴红枚, E-mail: wuhongmei@gmail.com

process reaches equilibrium after about 30 min. The adsorption process can be well described by the Langmuir equation and the maximum sorption capacity is estimated to 149 mg/g at temperature of $(14 \pm 1)^\circ\text{C}$. When the adsorption temperature is up to 40°C , the maximum sorption capacity reaches 192 mg/g. It is also found that the adsorption percentage of Th(IV) by NP10 increases rapidly with pH from 0.9 to 4, whereas ionic strength shows no obvious effect on the adsorption. Moreover, the adsorption percentage of Th(IV) by NP10 increases with the mass of NP10 until almost complete adsorption ($>97\%$).

Key words: phosphonate-functionalized mesoporous silica; Th(IV); adsorption

钍(Th)作为潜在的核能资源,很可能替代日渐匮乏的铀资源成为未来核反应堆的主要燃料,为人类提供能源,但同时与之相关的核安全和核燃料的科学利用也是不容忽视的。若能将Th(IV)从核废料中回收重新利用,不但可提高资源利用率,还可提高核安全性和降低核废料处置费用,对未来核能的可持续发展意义重大。因此,Th的净化与富集具有重要的研究价值。Th(IV)的富集已有文献报道。例如,王所伟等^[1]研究了高庙子膨润土对Th(IV)的吸附行为。研究结果表明,Th(IV)在高庙子膨润土上的吸附主要通过表面络合和离子交换进行,8 h达到吸附平衡。Anirudhan等^[2]研究了甲基丙烯酸改性的斑脱土对Th(IV)的吸附。30 $^\circ\text{C}$ 时,斑脱土对Th(IV)的最大吸附容量可达110 mg/g,吸附平衡时间为2 h。许君政等^[3]利用静态批式的方法研究了pH、离子强度、温度和腐殖酸浓度等因素对Th(IV)在凹凸棒石上的吸附和解吸的影响。结果表明,Th(IV)在凹凸棒石的表面吸附主要通过内层络合形式进行,是一吸热且自发的过程。从以上研究不难看出,目前用于Th(IV)吸附的吸附剂一般为天然粘土及其衍生物,吸附容量较小且吸附时间长。如何使用少量的吸附剂在溶液浓度较低情况下,快速高效地富集Th(IV),是Th(IV)吸附富集研究努力的方向。介孔硅材料在高效快速吸附Th(IV)方面具有潜在的应用前景。

与纳米球和纳米管等其他纳米材料相比,介孔材料具有更大的比表面积和吸附能力更强等优点,因此在吸附方面更具优势。其中,氧化硅介孔材料还具有很好的化学稳定性和热稳定性,且耐辐照,适宜在核燃料后处理等强辐照环境中使用,但由于其吸附选择性较差,需对其表面进行功能性修饰。目前功能化介孔硅材料已被广

泛用于有害废气吸附与高效低成本处理生活和工业污水等领域^[4-5]。磷酸酯基对Th(IV)等锕系元素具有较好的配位能力^[6],所以本文通过共缩聚法合成磷酸酯功能化介孔硅材料(NP10),并将其用于Th(IV)的吸附。NP10不仅具有介孔材料的优点,同时还具有与Th(IV)配位能力强、吸附时间短、吸附容量大等优点。NP10对Th(IV)的吸附尚未见文献报道。本文从吸附时间、Th(IV)浓度、温度、pH及离子强度等方面考察NP10对Th(IV)的吸附性能。

1 实验

1.1 主要试剂

硝酸钍(分析纯,五矿稀土研究院有限公司),氢氧化钠(优级纯,北京北化精细化学品有限责任公司),氯乙酸(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),正硅酸乙酯(TEOS)、二乙基磷酸乙基三乙氧基硅烷(DPTS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)均为分析纯,购于深圳市迈瑞尔化学技术有限公司。以上试剂使用前均未经进一步纯化。

1.2 主要仪器设备

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;HJ-6A 型数显恒温多头磁力搅拌器,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;HC-2066 高速离心机,科大创新股份有限公司中佳分公司;AG245 双量程天平、FE20 pH计,Mettler Toledo。

1.3 NP10的合成^[7]

将0.2 g CTAB与96 mL H_2O 混合均匀后,加入0.7 mL 2 mol/L NaOH,加热到80 $^\circ\text{C}$,同时加入TEOS和DPTS,继续搅拌2 h。然后将混合液转移到聚四氟乙烯反应釜中,在100 $^\circ\text{C}$ 下老化2 d。取1 g老化后的材料,与6 mL乙醇胺和

100 mL 甲醇一起置于圆底烧瓶中,在 60 ℃下回流 12 h,过滤得沉淀,取沉淀再重复回流操作 1 次。最后用无水乙醇洗涤沉淀 3 次,干燥。将样品置于干燥器中,待用。

1.4 表征手段

利用 JEOL JSM-7401F 扫描电镜 (SEM) 在电压 1.0 kV 下观察样品的表观形态。通过 JEOL JEM-2100 高分辨透射电镜 (HRTEM) 在加速电压 200 kV 下观察样品的微观形态。D/MAX-2200/PC 型小角粉末 X 射线衍射仪 (XRD) 用于分析样品结构的有序性及孔径大小。测试条件: Cu K_α 边,扫描范围 2θ 为 0.6°~6°,管电压 40 kV,管电流 30 mA。通过 Quantachrome Nova 4200E 测定氮气吸附-脱附等温曲线,并计算样品的 BET 比表面积、BJH 孔径以及孔径分布、孔容等参数。TU-1901 型紫外分光光度计用于测定吸附前后溶液中的 Th(IV) 浓度。

1.5 Th(IV) 吸附实验

取 4 mg 吸附剂材料置于 25 mL 圆底烧瓶中,向其中加入 10 mL 一定浓度的 Th(NO₃)₄ 溶液(溶液 pH 提前用 NaOH 调节至设计值),室温下磁力搅拌 3 h。将混合溶液离心 20 min,使固液充分分离。取上层清液,用分光光度法^[8]测定其中的 Th(IV) 浓度。采用相同方法在相同条件下进行空白实验(未加 NP10),最后依据下式计算吸附效率 *E* 和吸附容量 *q*。

$$E = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100\%$$
 (1)

$$q = \frac{C_0 - C_{eq}}{m_{sorbent}} \times V_{solution}$$
 (2)

式中: *C*₀ 和 *C*_{eq} 分别为空白实验平衡 3 h 后溶液

中 Th(IV) 浓度和吸附实验平衡 3 h 后溶液中 Th(IV) 浓度; *m*_{sorbent} 和 *V*_{solution} 分别为吸附实验使用的吸附剂质量和溶液体积。

每个数值平行测定 2 次,误差小于 5%。

2 结果与讨论

2.1 NP10 的表征

图 1 为样品 NP10 的 SEM 和 TEM 图谱。通过 SEM 可直观地看到 NP10 的表观形态为球形纳米颗粒,平均粒径为 100 nm。通过 HRTEM 图谱从微观角度观测到纳米颗粒结构是有序孔状结构。在 XRD 谱(图 2a)中,2θ 接近 2.1° 时有一衍射峰,2θ 在 3.5°~4.5° 范围内有一宽而弱的峰。这些衍射峰说明 NP10 具有有序介孔结构。通过 N₂ 吸附-脱附等温线(图 2b,c)计算得到 NP10 的比表面积、最大孔容和孔径分别为 920 m²/g、0.73 cm³/g 和 2.7 nm。NP10 的 N₂ 吸附-脱附等温线为 IV 型,符合介孔材料 N₂ 吸附的特点。

2.2 NP10 对钍的吸附

1) MCM-41 与 NP10 的吸附对比
将 NP10 与未功能化的 MCM-41 进行 Th(IV) 吸附性能对比,实验结果如图 3 所示。NP10 对钍的吸附容量较大,分析其原因为:

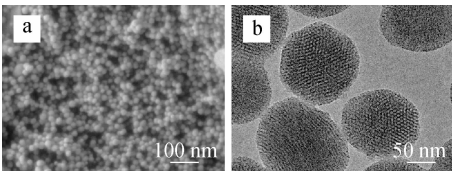


图 1 NP10 的 SEM(a) 和 TEM(b) 照片
Fig.1 SEM (a) and TEM (b) of NP10

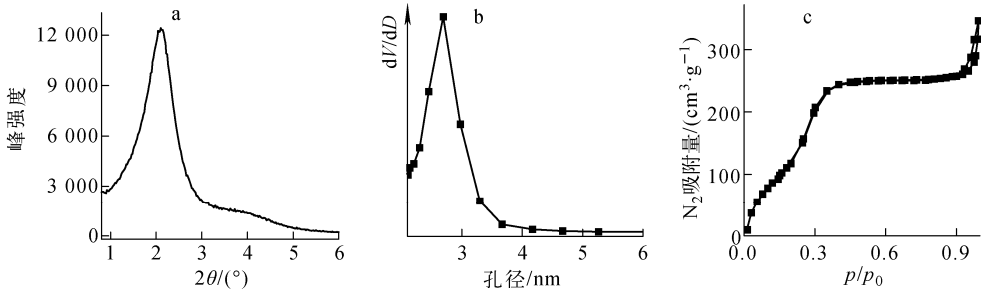


图 2 NP10 的 XRD 和 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig.2 XRD and N₂ adsorption/desorption isotherm of NP10
a——小角衍射图谱;b——孔径分布;c——N₂ 吸附-脱附等温线

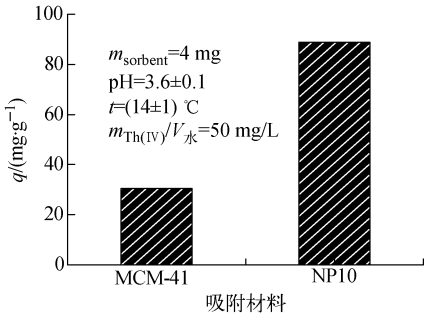


图3 MCM-41与NP10对Th(IV)的吸附对比
Fig. 3 Comparison of adsorption capacity by MCM-41 and NP10

NP10中的磷酸酯基为活性基团,且基团中氧原子与Th(IV)有较好的配位能力,有助于NP10对Th(IV)的吸附。

2) 吸附时间对NP10吸附Th(IV)的影响

从吸附动力学角度考察了NP10对Th(IV)的吸附性能。吸附时间从1 min到5 h,实验结果如图4所示。在前5 min内NP10对Th(IV)的吸附非常迅速,30 min后吸附即达到平衡。NP10具有很大的比表面积和较高的孔隙率,能保证吸附剂与溶液的充分接触,因此吸附能很快完成。

3) 吸附等温线

材料对被吸附离子的吸附容量是考察材料吸附能力的重要因素。本文考察了Th(IV)初始浓度对NP10吸附Th(IV)的影响,结果如图5所示。从图5可看出,随着Th(IV)初始浓度增加,NP10对Th(IV)的吸附容量逐渐增加,最后趋于饱和。Langmuir吸附模型是描述固液吸附的常用模型,其表达式^[9]为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}b}$$

(3)

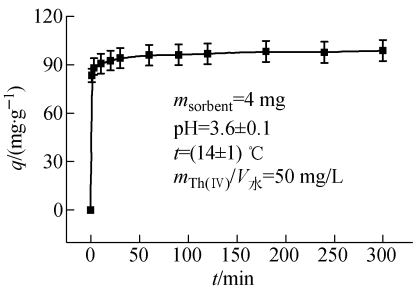


图4 吸附平衡时间对NP10吸附Th(IV)的影响
Fig. 4 Effect of different time on NP10 for Th(IV) adsorption

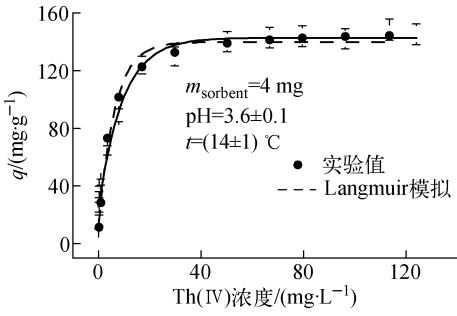


图5 实验和Langmuir模拟吸附等温线
Fig. 5 Experimental and Langmuir adsorption isotherms

式中: C_e 为吸附平衡时Th(IV)溶液浓度; q_e 为吸附平衡时的吸附容量; $q_{\max}$ 为饱和吸附容量。

对吸附实验得到的数据进行Langmuir拟合,线性相关系数 $R^2 > 0.99$,说明NP10对Th(IV)的吸附符合Langmuir吸附等温模式(图5)。通过式(3)计算所得的饱和吸附容量 $q_{\max}$ 为149 mg/g,与实验结果吻合。Langmuir吸附等温式有如下基本假设:1) 固体表面是均匀的;2) 被吸附分子间无相互作用;3) 吸附是单分子层吸附;4) 在一定条件下吸附和脱附之间可建立动态平衡。NP10对Th(IV)的吸附符合Langmuir吸附等温式,一方面说明此吸附为均匀单层吸附,另一方面也在一定程度上说明NP10表面是高度均匀有序的。

4) pH对NP10吸附Th(IV)的影响

Th(IV)在水溶液中易发生水解,生成相应的羟基复合物,如 $[Th(OH)]^{3+}$ 。pH越大,水解反应越显著。当 $pH > 4$ 时,Th(IV)甚至水解生成 $Th(OH)_4$ 进而从溶液中析出^[10-11]。本文选择pH在0.9~4范围内进行Th(IV)的吸附实验,以考察pH对NP10吸附Th(IV)的影响,结果示于图6。由图6可看出,pH对NP10吸附Th(IV)的影响很大。当pH在0.9~2.3时,吸附容量平缓增加;随后吸附容量随pH增加而急剧增加。原因可能是,在低pH下,NP10中的磷酸酯基质子化^[12],从而使吸附剂表面带正电荷。带正电的吸附剂与带正电的Th(IV)相互排斥,因而NP10对Th(IV)的吸附容量较小且随pH增加而缓慢增加。随着溶液pH增大,NP10中的磷酸酯基发生去质子化,使吸附剂表面逐渐趋于中性甚至由于O本身的电负性而使吸附剂表面具有一定电负性。静电排斥作用的消失以及磷

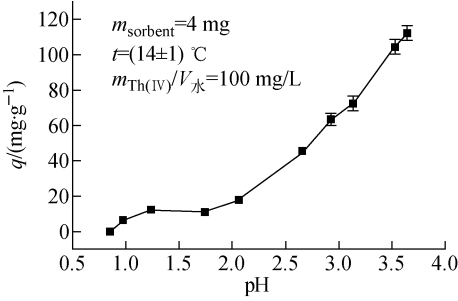


图6 pH对NP10吸附Th(IV)的影响

Fig. 6 Effect of pH on NP10 for Th(IV) adsorption

酸酯基与Th(IV)的强配位能力使吸附容量显著增加。从NP10对Th(IV)的高吸附容量和Th(IV)的沉淀析出两方面考虑,Th(IV)吸附实验的最佳pH应控制在3.6左右。

5) 离子强度对NP10吸附Th(IV)的影响

由于ClO₄⁻与Th(IV)有弱的配位^[13],本实验选用NaClO₄作为改变溶液中离子强度的惰性电解质,通过改变其浓度,考察溶液离子强度对NP10吸附Th(IV)的影响,实验结果如图7所示。从图中可看出,NaClO₄溶液浓度对NP10吸附Th(IV)的影响不大,吸附容量在所使用NaClO₄浓度范围内变化不大。分析原因可能是,Na⁺与NP10配位能力很弱,从而Th(IV)优先被吸附,所以对吸附剂NP10的吸附能力影响不大。

6) 固液比对NP10吸附Th(IV)的影响

固液比是衡量固液吸附实际应用经济性的重要指标。在达到相同吸附效果的情况下,吸附剂用量越少,经济性越好,越有利于实现规模应用。本实验中,保持Th(IV)溶液体积(10 mL)和浓度(100 mg/L)不变,通过改变NP10用量来考察固

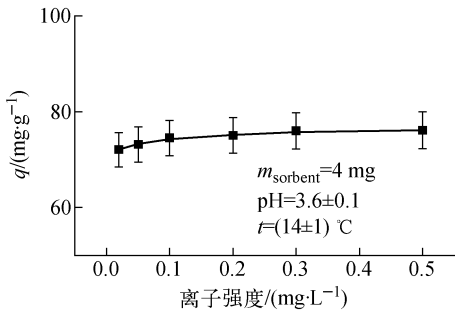


图7 离子强度对NP10吸附Th(IV)的影响

Fig. 7 Ionic strength vs NP10 for Th(IV) adsorption

液比对NP10吸附Th(IV)的影响,结果如图8所示。实验结果表明,随着吸附剂NP10用量的增加即固液比增加,NP10对Th(IV)的吸附效率逐渐增大,最后趋于完全吸附(>97%)。

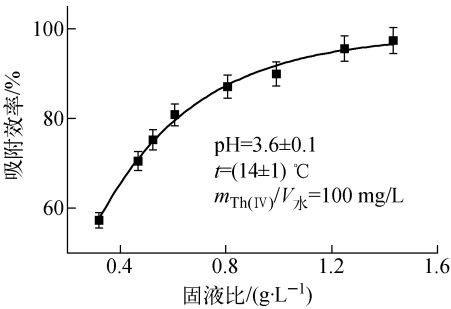


图8 不同质量NP10对Th(IV)吸附效率的影响

Fig. 8 Mass of NP10 vs Th(IV) adsorption rates

7) 温度对NP10吸附Th(IV)的影响

在 $m_{\text{sorbent}} = 4 \text{ mg}$ 、 $\text{pH} = 3.6 \pm 0.1$ 、 $m_{\text{Th(IV)}}/V_{\text{水}} = 100 \text{ mg/L}$ 条件下,温度分别为14、15.5、30、40 °C时,NP10吸附Th(IV)的吸附容量分别为151.46、154.16、162.06、192.28 mg/g。可见,随着吸附温度升高,NP10对Th(IV)的吸附容量显著增加。当吸附温度升高到40 °C时,NP10对Th(IV)的吸附容量达192 mg/g。由此可见,温度对NP10吸附Th(IV)影响很大。说明NP10对Th(IV)的吸附为吸热反应。

8) Th(IV)的脱附

在 $m_{\text{sorbent}} = 4 \text{ mg}$ 、 $\text{pH} = 3.6 \pm 0.1$ 、 $t = (14 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $m_{\text{Th(IV)}}/V_{\text{水}} = 100 \text{ mg/L}$ 条件下,当HNO₃浓度分别为0.01、0.05、0.1、0.5 mol/L时,NP10对Th(IV)的脱附率分别为92%、94%、95%、100%。可看出,0.5 mol/L HNO₃即可将Th(IV)从NP10上完全脱附下来。如前所述,pH对NP10吸附Th(IV)的影响很大。这是因为溶液pH影响NP10中磷酸酯基的质子化程度,即影响NP10吸附剂表面的电荷分布,进而影响NP10对Th(IV)的吸附。从这个角度分析,HNO₃对Th(IV)的脱附是离子交换机制,即溶液中的H⁺将Th(IV)从NP10吸附剂中置换下来。此实验结果与Yuan等^[14]所报道NP10对铀酰离子的吸附实验结果一致。说明NP10吸附剂本身在HNO₃脱附过程中并未发生功能基团的破坏,吸附剂可循环使用。

3 结论

本研究采用共缩聚法合成了磷酸酯功能化介孔硅材料(NP10),并将其用作吸附剂从水溶液中吸附 Th(IV)。通过研究得到以下结论。

1) NP10 对 Th(IV) 的吸附非常迅速, 30 min后即达到吸附平衡;当 $\text{pH}=3.6 \pm 0.1$ 、 $t=(14 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时, NP10 对 Th(IV) 的饱和吸附容量为 149 mg/g。当将吸附温度进一步提高到 40°C 时, 吸附容量达 192 mg/g。

2) NP10 对 Th(IV) 的吸附符合 Langmuir 吸附模型, 表明该吸附为单层、均匀、有限吸附。

3) pH 对 NP10 吸附 Th(IV) 的影响很大。随着溶液 pH 增加, NP10 对 Th(IV) 的吸附容量显著增大。

4) NaClO_4 作为改变离子强度的惰性电解质, 对 NP10 吸附 Th(IV) 的影响不大。

5) 0.5 mol/L HNO_3 溶液可将吸附在 NP10 上的 Th(IV) 完全脱附。

参考文献:

- [1] 王所伟, 李家星, 陈磊, 等. Th(IV) 在高庙子膨润土上的吸附行为[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(2): 106-110.
WANG Suwei, LI Jiaying, CHEN Lei, et al. Sorption of Th(IV) on GMZ bentonite[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2010, 32(2): 106-110(in Chinese).
- [2] ANIRUDHAN T S, RIJITH S, THARUN A R, et al. Adsorptive removal of thorium(IV) from aqueous solutions using poly(methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: Process design and equilibrium studies[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 2010, 368(1-3): 13-22.
- [3] 许君政, 范桥辉, 白洪彬, 等. 离子强度、温度、pH 和腐殖酸浓度对 Th(IV) 在凹凸棒石上吸附的影响[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(3): 179-185.
XU Junzheng, FAN Qiaohui, BAI Hongbin, et al. Effects of ionic strength, temperature and humic substances concentration on the sorption of Th(IV) to attapulgite[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2009, 31(3): 179-185(in Chinese).
- [4] WALCARIUS A, MERCIER L. Mesoporous organosilica adsorbents: Nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(22): 4 478-4 511.
- [5] YOUSEFI S R, AHMADI S J, SHEMIRANI F, et al. Simultaneous extraction and preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples by new modified mesoporous silica prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination[J]. Talanta, 2009, 80(1): 212-217.
- [6] EKBERG C, KNUTSSON A, ALBINSSON Y, et al. Complexation of thorium with phosphate[J]. Radiochim Acta, 2011, 99: 31-35.
- [7] JIN Y G, QIAO S Z, XU Z P, et al. Porous silica nanospheres functionalized with phosphonic acid as intermediate-temperature proton conductors[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(8): 3 157-3 163.
- [8] 杨金玲, 杨春莉, 吴俊德, 等. 分光光度法测定水溶液中的微量 Th[M]// 中国原子能科学研究院年报. 北京: 原子能出版社, 2007: 269.
- [9] PAN J M, ZOU X H, LI C X, et al. Synthesis and applications of Ce(III)-imprinted polymer based on attapulgite as the sacrificial support material for selective separation of cerium(III) ions[J]. Microchimica Acta, 2010, 171(1-2): 151-160.
- [10] TSUSHIMA S. Hydrolysis and dimerization of Th^{4+} ion[J]. J Phys Chem B, 2008, 112(23): 7 080-7 085.
- [11] TEKSÖZ S, ACAR C, ÜNAK P. Hydrolytic behavior of Th^{4+} , UO_2^{2+} , and Ce^{3+} ions at various temperatures[J]. J Chem Eng Data, 2009, 54(4): 1 183-1 188.
- [12] 钱丽娟, 胡佩卓, 牟婉君, 等. 铀酰离子在磷酸锆上的吸附性能[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(4): 216-220.
QIAN Lijuan, HU Peizhuo, MU Wanjun, et al. Sorption of uranium(VI) zirconium phosphate surface[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2010, 32(4): 216-220(in Chinese).
- [13] ZUO L M, YU S M, ZHOU H, et al. Th(IV) adsorption on mesoporous molecular sieves: Effects of contact time, solid content, pH, ionic strength, foreign ions and temperature[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 288(2): 379-387.
- [14] YUAN L Y, LIU Y L, SHI W Q, et al. High performance of phosphonate-functionalized mesoporous silica for U(VI) adsorption from aqueous solution[J]. Dalton Trans, 2011, 40(28): 7 446-7 453.