

文章编号: 0253-9950(2011)03-0167-06

# 放射性核素 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 在伊利石上的吸附行为

张 晖<sup>1</sup>, 张丽鹏<sup>1</sup>, 于先进<sup>1,\*</sup>, 董云会<sup>1</sup>, 王祥科<sup>2</sup>

1. 山东理工大学 化学工程学院, 山东 淄博 255049;  
2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031

**摘要:** 本工作利用 FTIR 和 XRD 对伊利石进行了详细的表征和分析, 并采用静态批式法研究了接触时间、pH、离子强度、溶液电解质离子类型和腐殖酸等环境因素对放射性核素 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 在伊利石上吸附行为的影响。实验结果表明, $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 在伊利石上的吸附受 pH 和离子强度影响明显。在  $\text{pH} < 8$  时腐殖酸促进 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 在伊利石上的吸附, 而在  $\text{pH} > 8$  时腐殖酸却抑制 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的吸附。在低 pH 下, $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 在伊利石上的吸附主要通过外层络合和离子交换进行, 而在高 pH 下, 吸附主要通过内层络合进行。结果表明, 伊利石在含放射性核素 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的废水廉价高效处理中具有广阔的应用前景。

**关键词:** 伊利石; 吸附;  $^{60}\text{Co}(\text{II})$ ; 腐殖酸

中图分类号: TL941.21 文献标志码: A

## Sorption of Radionuclide $^{60}\text{Co}(\text{II})$ on Illite

ZHANG Hui<sup>1</sup>, ZHANG Lipeng<sup>1</sup>, YU Xianjin<sup>1,\*</sup>, DONG Yunhui<sup>1</sup>, WANG Xiangke<sup>2</sup>

1. School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;  
2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

**Abstract:** In this work, a naturally occurring illite was characterized by using FTIR and XRD technique to determine its surface functional groups and crystal structure. Sorption of  $^{60}\text{Co}(\text{II})$  on illite as a function of contact time, pH, ionic strength, foreign ions and humic substances was studied under ambient conditions using batch technique. The results indicate that the sorption of  $^{60}\text{Co}(\text{II})$  on illite is strongly dependent on pH values and ionic strength. A positive effect of humic substances on  $^{60}\text{Co}(\text{II})$  sorption is found at  $\text{pH} < 8$ , whereas a negative effect is observed at  $\text{pH} > 8$ . At low pH, the sorption of  $^{60}\text{Co}(\text{II})$  is dominated by outer-sphere surface complexation and/or ion exchange with  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  on illite surfaces, whereas inner-sphere surface complexation is the main sorption mechanism at high pH. From the experimental results, it is possible to conclude that illite has good potentialities for cost-effective treatments of  $^{60}\text{Co}(\text{II})$ -contaminated wastewater.

**Key words:** illite; sorption;  $^{60}\text{Co}(\text{II})$ ; humic substances

收稿日期: 2010-08-02; 修订日期: 2010-12-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(20907055; 20971126; 51054003)

作者简介: 张 晖(1983—), 男, 山东潍坊人, 硕士研究生, 从事放射性废物处理研究工作

\* 通信联系人

随着核能的和平利用和核电的不断发展,放射性核废物的处理和处置是当今核能利用后必须解决的关键问题。核电的发展使放射性废物日益增多,核废物的处置已成为 20 世纪 70 年代以来核电发展最为人们所关注的问题,也是关系到核电能否进一步健康发展的关键问题之一<sup>[1]</sup>。<sup>60</sup>Co(II) 是核电站放射性废物的重要组成部分,又是良好的医用  $\gamma$  放射源,应用于肿瘤的放射治疗。残留的放射性核素<sup>60</sup>Co(II) 毒性大、半衰期较长(5.27 a)、 $\gamma$  射线能量高(平均 1.25 MeV),如不妥善处置会对环境及人类健康造成重大的影响。

伊利石黏土具有比表面大( $40 \text{ m}^2/\text{g}$ )、离子交换能力强且对放射性核素有高亲和性等性质,因而被认为是最有可能作为处理高放射性废物的深层地质处置回填材料。已有报道<sup>[2,4]</sup>表明黏土适用于废水中放射性核素的富集和固化处理。

伊利石位密度分别是  $\equiv \text{SOH}$  为  $1.48 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 、 $\equiv \text{XNa}$  为  $3.20 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ ,而  $\equiv \text{SOH}_2^+$ 、 $\equiv \text{SO}^-$  和  $\equiv \text{XH}$  的固有酸度常数分别是 3.06、-3.62 和 2.76。伊利石的零电荷点是 4.5 (零电荷点即为总电荷数是零的点所对应的 pH 值,同时该点的阴、阳离子交换能力之差为零)。

腐殖酸(humic acid, HA/fulvic acid, FA)是自然界表层土壤和水体中存在的一类重要的天然有机质,是由不同形态的官能团组成的一类化学异构物。它包含羟基、羧基、胺基和酚羟基,在环境中由于去质子化反应而带负电荷<sup>[5]</sup>。Xu 等<sup>[6]</sup>用自动电位滴定法和 FITQEL3.2 软件对我国酒泉地区土壤腐殖酸进行了分析和表征,结果表明,腐殖酸的主要基团酚羟基(HL<sub>1</sub>)、羧基(HL<sub>2</sub>)和羟基(HL<sub>3</sub>)的酸度常数  $\text{pK}_a$  分别是 -5.23、-7.24 和 -9.57。

放射性核素与矿物表面腐殖酸的强络合能力已经引起了很多关注<sup>[7]</sup>。同时,腐殖酸对镧系和锆系元素在水溶液中的化学形态也有重要的影响<sup>[8]</sup>。但是研究金属离子-腐殖酸-粘土矿物相互作用的报道还很少见。因此,放射性核素在腐殖酸-矿物上的吸附研究对废物处置库的安全评估很重要。

虽然伊利石被广泛的用于吸附金属离子和放射性核素的研究,但是对该矿物详细的表征和分析的报道却仍然很少。基于上述原因,本工作拟研究用 FTIR 和 XRD 对伊利石进行表征和分析,并研究不同的实验条件对<sup>60</sup>Co(II) 在伊利石上吸附的影响,以探讨伊利石对<sup>60</sup>Co(II) 的吸附机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

伊利石,购自成明伊利石公司,是单斜晶系的含水层状结构硅酸盐矿物,其化学计量式为  $\text{K}_{0.75}(\text{Al}_{1.75}\text{R})[\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 。样品中以伊利石为主,此外还含少量石英、高岭石、绿泥石、蒙脱石、绢云母。

本工作所用腐殖酸(HA/FA)提取自甘肃省华家镇的土壤。其余试剂均为分析纯,且所有试剂均用二次蒸馏水配制。

### 1.2 主要仪器和设备

D/Max-2400 型 X 射线衍射仪,管压 40 kV,管流 80 mA, Cu K $\alpha$  辐射( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ );扫描范围:  $10^\circ \sim 70^\circ (2\theta)$ 。

用傅里叶变换红外光谱表征伊利石的表面官能团。测试红外的样品用 KBr 压片,在室温下将之放入布鲁克 EQUINOX55 型波谱仪(Nexus)中。光谱分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$ ,每扫描 150 次采集 1 个波谱。

用 3100 TR/AB 液体闪烁计数器(美国 Packard 公司)测定上清液中<sup>60</sup>Co(II) 的放射性活度。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 吸附实验** 实验采用静态批式法,在聚乙烯离心管中加入一定量的伊利石悬浮液和<sup>60</sup>Co(II) 溶液,用  $\text{NaClO}_4$  调节离子强度,用极少量的  $\text{HClO}_4$  或  $\text{NaOH}$  调节体系的 pH 至所需值。将混合均匀的悬浮液在振荡器上振荡,当吸附达到平衡后,在 9000 r/min 下离心 30 min,取一定体积的上清液。伊利石吸附<sup>60</sup>Co(II) 的量从吸附初始和平衡后两者的差值计算得到。所有实验数据都是 3 次实验的平均值,数据相对误差约为 5%。

**1.3.2 数据处理** 用吸附率(Y)来表示<sup>60</sup>Co(II) 的吸附,计算公式为:

$$Y = \frac{\rho_0 - \rho_{e_1}}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $\rho_0$  为吸附体系<sup>60</sup>Co(II) 初始质量浓度, mg/L;  $\rho_{e_1}$  是吸附平衡后上清液中<sup>60</sup>Co(II) 质量浓度, mg/L;。

## 2 结果与讨论

### 2.1 伊利石的 FTIR 和 XRD 表征

图 1 是伊利石的红外光谱图。从图 1 可以看

出,在 3 698 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰对应为结构羟基伸缩振动峰;在 3 623 cm<sup>-1</sup>附近的宽峰是伊利石中吸附水所对应的伸缩振动吸收峰;在 3 445 cm<sup>-1</sup>处的小峰归因于水在 1 638 cm<sup>-1</sup>处的弯曲振动吸收峰;在 795 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰,靠近 782 cm<sup>-1</sup>处有一个弯曲,证明该伊利石样品中含有石英混合物;在 700 cm<sup>-1</sup>附近的峰是 Si—O 伸缩振动;在 527 和 466 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰分别对应为 Al—O—Si 和 Si—O—Si 的弯曲振动吸收峰;682 cm<sup>-1</sup>附近的峰可能是成对的 Al—O 和 Si—O 所对应的外层吸收峰;在 1 024 cm<sup>-1</sup>附近出现的强峰是 Si—O 振动吸收峰<sup>[9]</sup>。

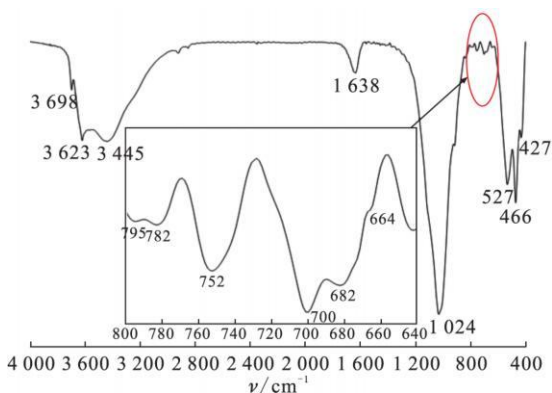


图 1 伊利石的 FTIR 光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of illite sample

图 2 是伊利石的 XRD 衍射图。从图 2 可以看出,伊利石的特征峰对应的衍射角 2θ 的值分别为 9°、19°和 26.5°。从 XRD 衍射图中还可以看出,该矿物中存在少量石英、高岭石等矿物杂质。

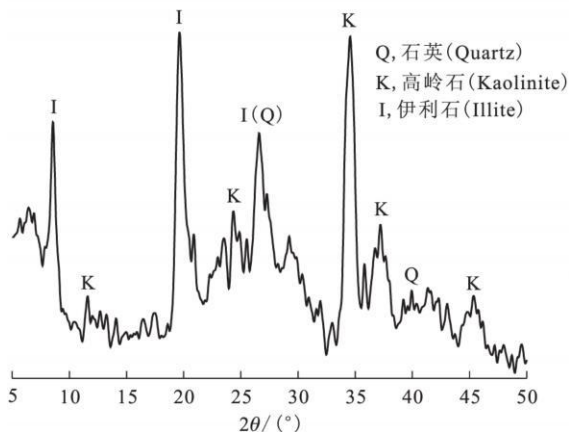


图 2 伊利石的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of illite sample

### 2 2 接触时间的影响

接触时间对伊利石吸附<sup>60</sup>Co(II)的影响示于图 3。由图 3 可以看出,吸附率随接触时间的延长而增加。4 h 以后,<sup>60</sup>Co(II)的吸附率基本上保持不变。吸附在较短的时间内就能达到平衡,这表明<sup>60</sup>Co(II)的吸附主要是化学吸附而不是物理吸附,并且在低 pH 下离子交换可能是吸附的机理之一<sup>[10]</sup>。采用准二阶方程拟合<sup>60</sup>Co(II)在伊利石上的吸附动力学<sup>[10]</sup>:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (2)$$

式中,  $q_t$  是  $t$  时刻时伊利石表面<sup>60</sup>Co(II)的吸附量, mg/g;  $k$  是吸附速率常数, g/(mg·h);  $q_e$  是平衡时的吸附量, mg/g。动力学拟合结果示于图 3, 相关动力学参数可以从公式(2)中求得:  $q_e = 7.00$  mg/g,  $k = 1.16$  g/(mg·h),  $r^2 = 0.9998$ , 数据表明准二级动力学模型可以很好的拟合<sup>60</sup>Co(II)在伊利石上的吸附动力学。参照吸附动力学结果, 本工作取 24 h 作为吸附实验的平衡时间, 以确保吸附达到平衡。

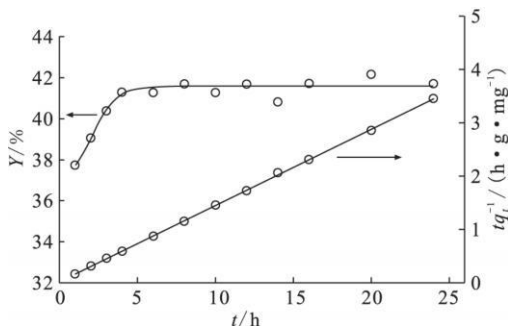


图 3 接触时间对<sup>60</sup>Co(II)吸附的影响和伊利石吸附<sup>60</sup>Co(II)的准二级动力学模型

Fig. 3 Effect of shaking time on the sorption of <sup>60</sup>Co(II) to illite and the pseudo second order kinetic model

for the sorption of <sup>60</sup>Co(II) to illite  
 pH = 6.5 ± 0.1, θ = (25 ± 1) °C, c(NaClO<sub>4</sub>) = 0.01 mol/L,  
 m/V = 0.4 g/L, ρ<sub>initial</sub>(<sup>60</sup>Co(II)) = 10 mg/L

### 2 3 pH 和离子强度的影响

在离子强度分别为 0.001、0.01 和 0.1 mol/L NaClO<sub>4</sub> 条件下, 伊利石吸附<sup>60</sup>Co(II)随 pH 的变化示于图 4。从图 4 可以看出,<sup>60</sup>Co(II)吸附受到体系 pH 的影响强烈。在 pH = 3~6 范围内,<sup>60</sup>Co(II)的吸附率随 pH 的增大缓慢增加, 在 pH = 6~9 范围内,<sup>60</sup>Co(II)的吸附率随着 pH 的

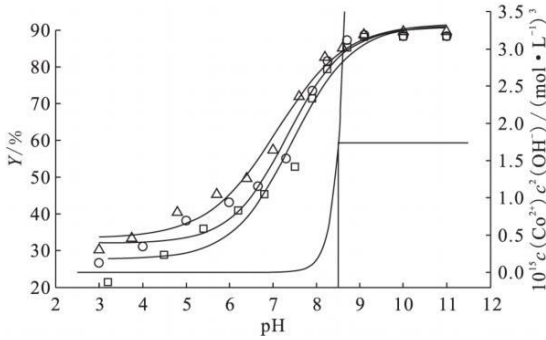


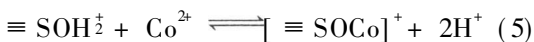
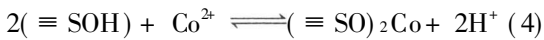
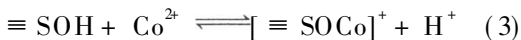
图 4 pH 值和离子强度对 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 在伊利石上吸附的影响

Fig. 4 Effect of ionic strength on  $^{60}\text{Co}(\text{II})$  sorption to illite as a function of pH values

$\theta = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $m/V = 0.4 \text{ g/L}$ ,  $\rho_{\text{initial}}(^{60}\text{Co}(\text{II})) = 10 \text{ mg/L}$   
 $c(\text{NaClO}_4)$ , mol/L:  $\square$ —0.1,  $\circ$ —0.01,  $\triangle$ —0.001

增大急剧增加,  $\text{pH} > 9$  时 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的吸附随  $\text{pH}$  的增大保持高吸附率不变。

伊利石的表面官能团是 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 吸附的重要因素。在液相体系中伊利石表面的官能团可以通过 2 种途径发生质子变化: 1) 在酸性条件下, 表面位得到质子发生质子化反应:  $\equiv\text{SOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SOH}_2^+$ ; 2) 在碱性条件下, 表面位失去质子发生去质子化反应:  $\equiv\text{SOH} \rightleftharpoons \equiv\text{SO}^- + \text{H}^+$ 。由于存在上述 2 个反应, 表面形态(中性表面位  $\equiv\text{SOH}$ 、正电荷表面位  $\equiv\text{SOH}_2^+$ 、负电荷表面位  $\equiv\text{SO}^-$ ) 的浓度会随  $\text{pH}$  的变化而不同。 $\text{Co}^{2+}$  在溶液中的吸附过程可以假设为:



随着  $\text{pH}$  值的升高, 负电荷官能团  $\equiv\text{SO}^-$  增加, $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的水解程度也在增加, $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的吸附也随之增加。吸附强烈地依赖  $\text{pH}$  值, 表明 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 在伊利石表面的吸附主要是由表面络合反应引起的。

从图 4 还可以看出, 当  $\text{pH} < 8$  时伊利石对 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的吸附受离子强度影响很大; 当  $\text{pH} = 8 \sim 10$  时, 受离子强度影响较小; 当  $\text{pH} > 10$  时, 吸附不受离子强度的影响。从  $\text{pH} < 8$  时吸附受离子强度的影响, 可以推断出 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 在伊利石上的吸附在该  $\text{pH}$  范围内主要是通过外层络合或通过与占据了吸附剂表面位的氢离子或者  $\text{Na}^+$  离子进行离子交换来实现<sup>[11]</sup>。在此  $\text{pH}$  范围内

$^{60}\text{Co}(\text{II})$  吸附量的缓慢增加也支持上面的结论。 $^{60}\text{Co}(\text{II})$  的吸附率在高浓度的  $\text{NaClO}_4$  溶液中比在低浓度的  $\text{NaClO}_4$  溶液中的要小, 这一现象也证明了上面的吸附理论。在质量浓度为  $10 \text{ mg/L}$  时 $^{60}\text{Co}(\text{II})$  的沉淀曲线也可以从图 4 中看出。显然, 在不添加伊利石时,  $^{60}\text{Co}(\text{II})$  在  $\text{pH} \approx 8.5$  时开始沉淀。然而, 在  $\text{pH} = 8.5$  时,  $^{60}\text{Co}(\text{II})$  在伊利石的吸附量大于 85%。因此, 在  $\text{pH} < 8.5$  时,  $^{60}\text{Co}(\text{II})$  在伊利石的吸附作用并不是因为产生了  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀, 而在  $\text{pH} > 8.5$  时 $^{60}\text{Co}(\text{II})$  同  $\text{OH}^-$  形成一些单核、多核和聚合物的水解产物, 从而对降低溶液中  $\text{Co}(\text{II})$  浓度起到重要的作用。由于  $\text{pH}$  和  $\text{Co}(\text{II})$  浓度的影响, 在  $\text{pH} > 8.5$  时  $\text{Co}(\text{II})$  水解形成许多复合物如  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3^-$  和  $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ , 并沉淀吸附到伊利石上。

## 2.4 不同电解质离子对吸附的影响

不同  $\text{pH}$  值下,  $0.01 \text{ mol/L LiClO}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{KClO}_4$ 、 $\text{NaN}_3$  和  $\text{NaCl}$  对 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 在伊利石上吸附的影响示于图 5。由图 5(a) 可看出, 不同阳离子对 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 在伊利石上的吸附有明显的影响, 特别是在低  $\text{pH}$  值范围内。当  $\text{pH} < 8$  时, 同一  $\text{pH}$  值下, 不同阳离子对伊利石吸附 $^{60}\text{Co}(\text{II})$  的影响次序是  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ , 这表明体系中维持离子强度的阳离子会改变伊利石的表面性质, 进而影响了伊利石对 $^{60}\text{Co}(\text{II})$ 的吸附能力。同一  $\text{pH}$  值下 $^{60}\text{Co}(\text{II})$  吸附量在  $\text{K}^+$  体系中最小, 在  $\text{Li}^+$  体系中最大, 这一顺序和它们的水合离子半径的大小顺序一致:  $r(\text{K}^+) = 0.232 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Na}^+) = 0.27 \text{ nm}$  和  $r(\text{Li}^+) = 0.34 \text{ nm}^{[12]}$ 。 $^{60}\text{Co}(\text{II})$  在伊利石上的吸附可以认为是 $^{60}\text{Co}(\text{II})$  与  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  在伊利石表面的竞争吸附。 $\text{K}^+$  的水合半径是 3 种阳离子中最小的, 因此  $\text{K}^+$  相对于另外 2 种离子来说, 对吸附的影响也是最明显的。但是总体来说, 一价碱金属离子对伊利石吸附二价金属离子的影响还是很微弱的。Esmadi 等<sup>[12]</sup> 研究了  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  3 种电解质离子对  $\text{Co}(\text{II})$  在无定形  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  上吸附的影响, 也得到了相似的结论: 在  $\text{pH} = 3 \sim 8$  的范围内, 3 种阳离子对吸附有一定的影响, 而在  $\text{pH} > 8$  时, 对吸附几乎没有影响。在实验体系中, 单价碱金属离子的浓度比 $^{60}\text{Co}(\text{II})$  的浓度高很多, 在体系中加入 $^{60}\text{Co}(\text{II})$  之前, 伊利石已经和碱金属离子预先达到了平衡, 随后加入的 $^{60}\text{Co}(\text{II})$  在伊利石上的吸附可以认为

主要是<sup>60</sup>Co(II)与碱金属离子的离子交换过程。

由图 5(b)可以看出,在 pH < 8 时,<sup>60</sup>Co(II)在伊利石上的吸附率在 0.01 mol/L NaClO<sub>4</sub> 电解质溶液中最高,而在 0.01 mol/L NaCl 电解质溶液中最低;在相同 pH 值条件下,不同阴离子对<sup>60</sup>Co(II)的吸附率的影响次序为 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>。这种现象可能是因为以下几个原因:(1) Cl<sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 Co<sup>2+</sup> 具有一定的络合或者配位作用,在溶液中形成可溶性的络合物 CoCl<sup>+</sup>、CoNO<sub>3</sub><sup>+</sup> 等,而 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的络合或配位能力非常弱,几乎不能与 Co<sup>2+</sup> 形成络合物;Co<sup>2+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的亲合力强于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; (2) Cl<sup>-</sup> 较 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

更容易吸附到伊利石的表面。3 种阴离子在伊利石表面上的吸附能力顺序为: Cl<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [10]。阴离子的存在改变了伊利石表面的电荷状态,随无机酸根离子半径 (r(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) > r(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) > r(Cl<sup>-</sup>)) 减小,阴离子或无机酸根离子占据了更多表面吸附位,因而降低了伊利石表面的吸附位点和吸附能力。3 种阴离子对<sup>60</sup>Co(II)在伊利石上吸附的影响同时还表明,在低 pH 值下,离子交换是<sup>60</sup>Co(II)在伊利石上吸附的主要机理;而在高 pH 值下,则形成内层络合物。多种作用的共同结果导致了<sup>60</sup>Co(II)的吸附率随阴离子种类的不同而变化 [13]。

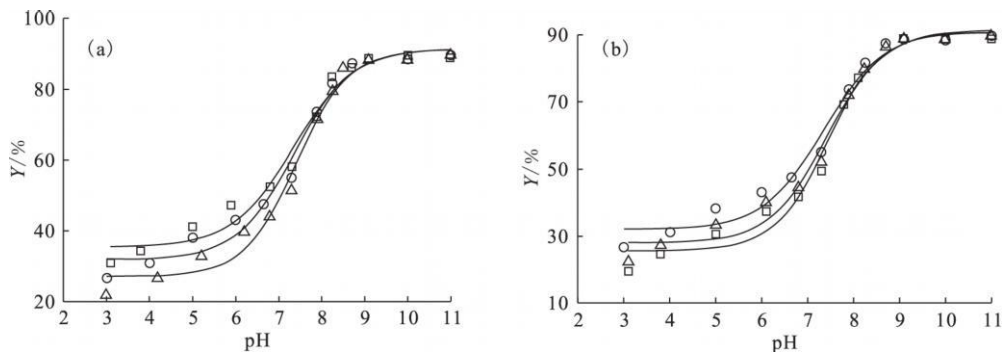


图 5 不同电解质离子对伊利石吸附<sup>60</sup>Co(II)的影响

Fig. 5 Influence of foreign ions and pH on the sorption of <sup>60</sup>Co(II) on illite

$\theta = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}, m/V = 0.4 \text{ g/L}, \rho_{\text{initial}}(^{60}\text{Co(II)}) = 10 \text{ mg/L}$

$c = 0.01 \text{ mol/L}$ : (a):  $\square$  — LiClO<sub>4</sub>,  $\Delta$  — KClO<sub>4</sub>,  $\circ$  — NaClO<sub>4</sub>; (b):  $\square$  — NaCl,  $\Delta$  — NaNO<sub>3</sub>,  $\circ$  — NaClO<sub>4</sub>

### 2.5 HA/FA 对<sup>60</sup>Co(II)吸附的影响

腐殖酸对粘土矿物吸附放射性核素有重要影响,所以被广泛地研究 [14]。腐殖酸对<sup>60</sup>Co(II)吸附的影响示于图 6。由图 6 可以看出,在 pH < 8 的范围内,HA/FA 的存在明显增加了<sup>60</sup>Co(II)在伊利石上的吸附;而在 pH > 8 时,HA/FA 的存在则抑制了<sup>60</sup>Co(II)的吸附。在低 pH 值下,HA/FA 表面带负电荷,易于吸附在固体颗粒的表面 [15]。因此在低 pH 值下,HA/FA 在矿物上吸附后形成了新的表面络合物而增强<sup>60</sup>Co(II)的吸附。在高 pH 值条件下,HA/FA 在伊利石上的吸附减少,导致溶液中存在更多的 HA/FA,进而与<sup>60</sup>Co(II)形成可溶性的 HA/FA-<sup>60</sup>Co(II)络合形态抑制了<sup>60</sup>Co(II)在伊利石上的吸附。

由图 6 还可以看出,FA 对<sup>60</sup>Co(II)在伊利石上吸附的影响比 HA 的大。腐殖酸(HA/FA)可以看成是大分子芳香烃(主要是酚烃)的聚合物,

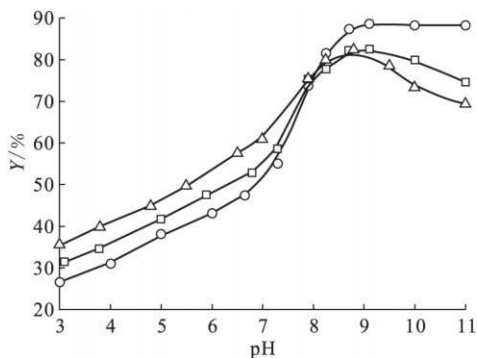


图 6 不同 pH 值下 HA/FA 对伊利石吸附<sup>60</sup>Co(II)的影响

Fig. 6 Sorption of <sup>60</sup>Co(II) on illite as a function of pH in the presence of FA/HA

$\theta = (25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}, c(\text{NaClO}_4) = 0.01 \text{ mol/L}, m/V = 0.4 \text{ g/L}, \rho_{\text{initial}}(^{60}\text{Co(II)}) = 10 \text{ mg/L}$   
 $\circ$  — 不含 FA/HA (Without FA/HA),  
 $\square$  —  $\rho(\text{HA}) = 10 \text{ mg/L}, \Delta$  —  $\rho(\text{FA}) = 10 \text{ mg/L}$

其上含有大量的碳氧官能团<sup>[16]</sup>。由于 HA/FA 的高官能团特性使得其可以与<sup>60</sup>Co(II) 形成很强的络合, 从而影响伊利石对<sup>60</sup>Co(II) 的吸附性能。吸附率的提高归因于 FA/HA 与伊利石表面的结合增强了<sup>60</sup>Co(II) 在伊利石的吸附。在该实验中, FA 对<sup>60</sup>Co(II) 的吸附的增强作用明显高于 HA。Tan 等<sup>[8]</sup> 计算了 FA 和 HA 的表面功能基团的质量摩尔浓度分别为  $2.71 \times 10^{-2}$  mol/g 和  $6.46 \times 10^{-3}$  mol/g, 从理论上计算得出 FA 的功能基团浓度高于 HA 的功能基团浓度, 说明了 FA 对<sup>60</sup>Co(II) 的吸附影响高于 HA 的影响。

### 3 结 论

(1) <sup>60</sup>Co(II) 在伊利石上的吸附在 4 h 内就能达到吸附平衡, 并且吸附过程服从准二级吸附动力学模型。

(2) <sup>60</sup>Co(II) 在伊利石上的吸附受 pH 值影响强烈, 吸附率随 pH 值增大而增大, 达到约 90% 时基本保持不变。

(3) 离子强度对伊利石吸附<sup>60</sup>Co(II) 有很大影响,<sup>60</sup>Co(II) 在伊利石上的吸附率随着离子强度的增大而减小。

(4) 腐殖酸在低 pH 下促进<sup>60</sup>Co(II) 在伊利石上的吸附, 而在高 pH 下抑制了<sup>60</sup>Co(II) 的吸附。

#### 参考文献:

[1] 周 祥. 蒙脱土表征和对重金属离子镍 Ni(II) 的吸附研究[D]. 合肥: 中国科学院等离子体物理研究所, 2007.

[2] Sheng G D, Shao D D, Fan Q H, et al. Effect of pH and Ionic Strength on Sorption of Eu(III) to MX-80 Bentonite: Batch and XAFS Study[J]. *Radiochim Acta*, 2009, 97: 621-630.

[3] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, et al. Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 38-46.

[4] Boualia A, Mellah A, Aissaoui T, et al. Sorption of Organic Matter Contained in Industrial H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Onto Bentonite: Batch Contact Time and Kinetic Study[J]. *Appl Clay Sci*, 1993, 7: 431-445.

[5] 胡 君, 谢 治, 贺 博, 等. 静态法和 X 射线吸收精细结构光谱技术研究腐殖酸对 Eu(III) 在高庙子

膨润土上吸附影响[J]. *中国化学: 化学*, 2010, 40: 1-10.

- [6] Xu D, Chen C L, Tan X L, et al. Sorption of Th(IV) on Na-Rectorite: Effect of HA, Ionic Strength, Foreign Ions and Temperature[J]. *Appl Geochem*, 2007, 22: 2892-2906.
- [7] Montavon G, Markai S, Andrés Y, et al. Complexation Studies of Eu(III) With Alumina Bound Polymaleic Acid: Effect of Organic Polymer Loading and Metal Ion Concentration[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 3303-3309.
- [8] Tan X L, Wang X K, Geckeis H, et al. Sorption of Eu(III) on Humic Acid or Fulvic Acid Bound to Alumina Studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS and Batch Techniques[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 6532-6537.
- [9] Liu W X. Modeling Description and Spectroscopic Evidence of Surface Acid-Base Properties of Natural Illites[J]. *Wat Res*, 2001, 35: 4111-4125.
- [10] Sheng G D, Hu J, Wang X K. Sorption Properties of Th(IV) on the Raw Diatomite Effects of Contact Time, pH, Ionic Strength and Temperature[J]. *Appl Radiat Isot*, 2008, 66: 1313-1320.
- [11] 邵大冬, 许 笛, 王所伟, 等. pH 值和离子强度对放射性核素镍在 MX-80 黏土上的吸附影响和模型研究[J]. *中国科学: 化学*, 2009, 52: 362-371.
- [12] Esmadi F, Simm J. Sorption of Cobalt by Amorphous Ferric Hydroxide[J]. *Colloid Surf A*, 1995, 104: 265-270.
- [13] Fan Q H, Shao D D, Hu J, et al. Comparison of Ni<sup>2+</sup> Sorption to Bare and ACT-Graft Attapulgitess: Effect of pH, Temperature and Foreign Ions[J]. *Surf Sci*, 2008, 602: 778-785.
- [14] 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.
- [15] Wang X K, Xu D, Chen C L, et al. Sorption and Complexation of Eu(III) on Alumina: Effect of pH, Ionic Strength, Humic Acid and Chelating Resin on Kinetic Dissociation Study[J]. *Appl Radiat Isot*, 2006, 64: 414-421.
- [16] Tao Z Y, Zhang J, Zhai J. Characterization and Differentiation of Humic Acids and Fulvic Acids in Soils From Various Regions of China by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy[J]. *Anal Chim Acta*, 1999, 395: 199-203.