



# 静态法和 EXAFS 技术研究 Eu(III) 在钛酸纳米管上的吸附行为和微观机制

盛国栋, 杨世通, 赵东林, 盛江, 王祥科\*

新型薄膜太阳能重点实验室, 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031

\*通讯作者, E-mail: xkwang@ipp.ac.cn

收稿日期: 2011-05-04; 接收日期: 2011-07-04; 网络版发布日期: 2011-08-29

doi: 10.1007/s11426-011-4370-3

**摘要** 结合静态实验和 X 射线吸收精细结构谱学(EXAFS)技术研究了 pH、时间、有机配体等环境因素对放射性核素 Eu(III)在钛酸纳米管上的吸附行为和微观机制的影响. 宏观实验结果表明: Eu(III)在钛酸纳米管上的吸附在 pH < 6.0 条件下受离子强度影响, 而在 pH > 6.0 条件下不受离子强度影响; 腐殖酸 HA/FA 在低 pH 条件下可以促进 Eu(III)在钛酸纳米管上的吸附, 而在高 pH 条件下抑制 Eu(III)在钛酸纳米管上的吸附. EXAFS 微观分析结果表明: 在 pH < 6.0 条件下, 吸附属于外层吸附机理; 在 pH > 6.0 条件下, 吸附属于内层吸附机理. pH < 6.0 时, 中心原子 Eu 周围只有 Eu-O 一个配位层, 其平均键长为 2.40 Å, 配位数在 9 左右; 随着 pH 逐渐升高, 第一配位层的配位数下降, 表明吸附 Eu 原子配位的对称性下降. 当吸附时间延长或 pH 升高, 吸附原子 Eu 周围出现了 Eu-Eu 和 Eu-Ti 第二配位层, 其平均键长分别为 3.60 Å 和 4.40 Å, 配位数分别在 2 或 1 左右, 表明形成了内层吸附产物或表面沉淀或表面多聚体. 腐殖酸 HA/FA 的存在, 可以改变 Eu(III)在钛酸纳米管表面的吸附形态和微观原子结构, Eu(III)不仅可以与钛酸纳米管的表面羟基直接键合形成二元表面复合物(Eu-TNTs), 还可以通过 HA/FA 的桥连作用形成三元表面复合物(HA/FA-Eu-TNTs). 这些研究结果对于评估放射性核素 Eu(III)与纳米材料在分子水平上的作用机理及分析 Eu(III)在环境中的物理化学行为具有重要的意义.

## 关键词

钛酸纳米管  
放射性核素 Eu(III)  
X 射线吸收精细结构谱学  
胡敏酸  
富啡酸

## 1 引言

自从 Kasuga 等<sup>[1, 2]</sup>发现钛酸纳米管(titanate nanotubes, TNTs)以来, 钛酸纳米管由于其独特的物理化学性质和微结构, 在传感器、催化剂载体、离子交换材料、吸附剂等多种领域有着极其重要的应用前景<sup>[3]</sup>. 在过去的几年里, 许多文献报道了 TNTs 对有机污染物<sup>[4-6]</sup>和重金属离子的吸附性能<sup>[7-9]</sup>, 结果表明 TNTs 对这些环境污染物有着很好的去除效果. 然

而, 这些研究主要是从宏观上阐述环境污染物在 TNTs 上的吸附动力学和热力学性质, 没有文献从微观上揭示污染物在 TNTs 上的吸附机制, 尤其是放射性核素在 TNTs 上的表面吸附形态和微观原子结构. 另外, 随着商用化生产 TNTs 成本的不断降低, 在不久的将来, TNTs 这一新型的纳米材料在环境污染物的实际处理中将有极为重要的应用.

在核废料处理处置中, 研究放射性核素在固相表面的吸附行为和机理, 对于评估放射性核素的物

理化学行为极为重要<sup>[10, 11]</sup>. 从这个角度讲, Eu(III)与其他三价镧系和锕系元素的化学性质类似, 很多文献采用批量平衡技术和光谱技术报道了 Eu(III)在各种固相表面的吸附和微观形态<sup>[10-14]</sup>, 并提出了很多机理, 包括离子交换、外层络合吸附、内层络合吸附、晶格置换、表面沉淀或共沉淀等<sup>[10-12]</sup>. 近年来, 基于同步辐射的 X 射线吸收精细结构谱学技术(Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) Spectroscopy)在揭示金属离子吸附机理和微观结构方面显示出了独特的作用<sup>[10-15]</sup>.

腐殖酸(humic substances, HSs), 诸如胡敏酸(humic acid, HA)和富啡酸(fulvic acid, FA), 由于对放射性核素有极强的络合性质, 引起了广大科技工作者极大的研究兴趣<sup>[10, 11]</sup>. 为了评估放射性核素在环境中的行为, 很多文献报道了腐殖酸与放射性核素的相互作用<sup>[10-12, 14]</sup>. 腐殖酸和相关的低分子量有机酸对金属离子在固/液界面吸附的影响研究表明腐殖酸的含氧官能团既可以与金属离子发生很强的络合作用, 同时也可以和固体表面发生很强的络合作用<sup>[10-12]</sup>. 普遍认为, 在低 pH 值的条件下, 腐殖酸促进金属离子固/液界面的吸附, 而在高 pH 值的条件下, 腐殖酸抑制金属离子固/液界面的吸附<sup>[10-12, 14]</sup>. 然而, 根据我们的文献调研, 没有文献报道腐殖酸对放射性核素在 TNTs 上的吸附的影响, 尤其是分子水平上的研究.

为了更好地认识和了解 TNTs 对放射性核素的吸附, 本文首先采用静态平衡法考察了时间、pH 和 HA/FA 对 Eu(III)在 TNTs 上的吸附的影响, 同时采用 EXAFS 技术研究了分子水平上 Eu(III)在 TNTs 上的吸附形态和微观结构. 本文的目的在于结合静态实验和 EXAFS 技术从宏观和微观两个方面研究 Eu(III)在 TNTs 上吸附性质、微观结构和吸附机理.

## 2 实验部分

### 2.1 材料和试剂

Eu 溶液的配制: 通过将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  在  $10^{-3}$  mol/L 高氯酸中溶解, 蒸发得到 Eu 的储备液. 其余试剂均为分析纯, 且所有的试剂均用二次蒸馏水配制.

钛酸纳米管(TNTs): 根据 Kasuga 等<sup>[1, 2]</sup>提供的方法制备, 以  $\text{TiO}_2$  为前躯体, 水热法制备. 前躯体  $\text{TiO}_2$  为 P25 (Degussa AG, Germany), 含有 20% 的金红

石和 80% 的锐钛矿, 颗粒的平均尺寸为 30 nm. 制备的过程如下: 3 g  $\text{TiO}_2$  为前躯体悬浮在 90 mL 10 mol/L NaOH 水溶液中, 然后在 250 mL 聚四氟乙烯高压釜中在 150 °C 的温度下水热处理 1 h. 水热处理完毕, 将白色沉淀用过滤的方法分离出来, 首先用 0.1 mol/L HCl 洗涤, 然后再用蒸馏水洗涤直到滤液的 pH 达到 7 为止, 将得到的白色沉淀在 120 °C 的真空干燥箱中烘干, 储存, 备用.

本实验中使用的 FA 和 HA 从甘肃土壤提取, Tao 等人<sup>[10, 16, 17]</sup>对其进行了相关表征. 根据各组分质量分布及不同类型碳的含量, 得出腐殖酸的各类碳含量的计算值. NMR 测量得到腐殖酸的波谱可分为五个结构带: 0~50, 51~105, 106~160 和 161~200 ppm, 分别属于脂肪碳、与氧相连的脂肪碳、芳香碳、羧基碳以及羰基碳(如表 1). 表 2 中的参数表明拟合得到的 FA 和 HA 上的所有官能团的浓度分别为  $2.71 \times 10^{-2}$  和  $6.46 \times 10^{-3}$  mol/g, 这也从实验上证明了 FA 比 HA 具有更多的表面官能团. 根据 Chin 等<sup>[18]</sup>给出的方法测得 HA 和 FA 的平均相对分子质量分别为 2108 和 1364.

### 2.2 吸附实验

吸附实验利用静态批式法在  $20 \pm 1$  °C 下进行. 首先向聚乙烯离心管中加入 TNTs 的悬浮液和电解质溶液, 并在振荡器上振荡 24 h, 然后将腐殖酸加入到 TNTs 和电解质溶液的悬浮液中平衡 24 h, 最后根据不同组份加入 Eu(III)储备液和示踪剂  $^{152+154}\text{Eu(III)}$  得到相应的浓度, 通过加入微量的 0.1 或 0.01 mol/L  $\text{HClO}_4$  或 NaOH 调节 pH 值. 将混合均匀的溶液在振荡器上震荡达到平衡后, 取 2 mL 悬浮液测其总活度, 于 18000 r/min 的转速下离心 30 min 分离固液相. 用 Packard3100TR/AB 型液体闪烁计数器(PerkinElmer)分析  $^{152+154}\text{Eu(III)}$  的放射性计数. 吸附率( $R$ )根据公式  $R(\%) = 100\% \times (1 - A_L/A_{\text{tot}})$  计算, 式中  $A_L$  是上清液中  $^{152+154}\text{Eu(III)}$  的浓度,  $A_{\text{tot}}$  是悬浮液中  $^{152+154}\text{Eu(III)}$  的浓度. 为了考虑 Eu(III)在管壁上的吸附对吸附作用的影响, 在实验中做了校正曲线, 即在无吸附剂存

表 1 FA/HA 的  $^{13}\text{C}$  NMR 的化学位移<sup>[10, 16, 17]</sup>

HSs	0~50 ppm	51~105 ppm	106~160 ppm	161~200 ppm	Aromaticity
FA	16	28	19	39	30
HA	15	21	47	17	57

表 2 FA/HA 用 FITEQL 3.1 拟合得到的参数列表<sup>[10, 16, 17]</sup>

	logK <sub>a</sub>			C (mol/g) <sup>a)</sup>			Surface sites density (mol/g)	WSOS/DF
	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	HL <sub>1</sub>	HL <sub>2</sub>	HL <sub>3</sub>		
HA	-5.04	-7.40	-9.60	2.20×10 <sup>-3</sup>	1.08×10 <sup>-3</sup>	3.18×10 <sup>-3</sup>	6.46×10 <sup>-3</sup>	2.37
FA	-5.19	-7.77	-10.53	1.83×10 <sup>-3</sup>	1.08×10 <sup>-3</sup>	2.42×10 <sup>-3</sup>	2.71×10 <sup>-2</sup>	0.10

a) HL<sub>1</sub>, HL<sub>2</sub> 和 HL<sub>3</sub> 分别代表 HA 和 FA 羧基 (-COOH), 酚羟基 (Ar-OH) 和氨基 (-NH<sub>2</sub>)

在下的吸附实验, 结果表明 Eu(III)在管壁上的吸附可以忽略不计. 所有的实验数据都是三次实验的平均值, 相对误差在 5%左右.

### 2.3 EXAFS 样品的制备

在 1 L 的容器中加入 0.5 g/L 的 TNTs, 0.01 mol/L NaClO<sub>4</sub> 和 4.0×10<sup>-6</sup> (或者 2.0×10<sup>-3</sup>) mol/L Eu(III), TNTs 和 NaClO<sub>4</sub> 先平衡 24 h, 然后分多次加入 Eu(III) 溶液: 每次加入 10~50 μL Eu(III)以避免 Eu(III)在 TNTs 表面沉淀<sup>[14]</sup>. 在 TNTs-HA/FA-Eu(III)三重体系中, TNTs 和 NaClO<sub>4</sub> 先平衡 24 h, 然后与 HA/FA 平衡, 最后加入 Eu(III)溶液, 并用 0.01 或 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub> 和 NaOH 调节 pH 值, 悬浮液平衡. 样品通过过滤回收, 并在空气气氛中干燥.

### 2.4 EXAFS 样品测试和数据分析

将用于 EXAFS 实验的 Eu-TNTs 吸附样品装入有机玻璃小槽中, 用胶带将小槽固定在 EXAFS 测定器上测定. 对于液体参照物(Eu<sup>3+</sup>溶液), 用微量进样器将液体注入一个有机玻璃容器中; 对于固体参照物(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Eu(OH)<sub>3</sub>), 将研磨之后的固体粉末均匀地涂于胶带上, 折叠之后用于 EXAFS 测定. EXAFS 实验测量在中国科学院上海光源(Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF), China)的 XAFS 实验站进行, 储存环电子能量为 3.5 GeV, 平均电流强度为 300 mA, 单色器为平面双晶 Si(111) 固定出口单色器, 固体探测器为探测器. 对于 Eu<sup>3+</sup>溶液及吸附样品, 使用荧光模式测试 Eu L<sub>III</sub>吸收边(6977 eV)的 EXAFS 谱, 能量扫描范围 6877~7620 eV; Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Eu(OH)<sub>3</sub> 固体样品采用透射模式测试 Eu 原子的 L 吸收边 EXAFS 谱, 能量扫描范围是 6777~7676 eV. 所有样品在吸收边 6883 eV 均有一个很强的主吸收峰(XANES 数据在文中没有给出), 说明 Eu(III)吸附在 TNTs 的表面, 且在所有的吸附样品中的 Eu 为三价<sup>[13]</sup>.

获得的 EXAFS 谱采用 Athnea 软件进行解析. Eu

的 L 边吸收谱经过背景扣除、归一化、μ<sub>0</sub>拟合、E-k 转化后得到 EXAFS 图谱, 然后经傅立叶变换得到径向结构函数. 选取相应的配位峰, 经傅立叶反变换到 k 空间得到相应配位层的 EXAFS 谱. 用 FEFF7 程序计算理论相移和振幅函数, 用 Eu(OH)<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Eu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶体结构分别产生 Eu-O, Eu-Eu, Eu-Mn 理论相移和振幅函数. 对图谱采用“曲线拟合法”处理, 得到 Eu 的近邻原子的配位数 N、对应的配位原子间距 R 和 Debye-Waller 因子 σ<sup>2</sup> 等结构参数.

## 3 结果和讨论

### 3.1 TNTs 的表征

图 1 是 TNTs 的场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)和透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 图. 从电子显微镜照片中可以看出, TNTs 呈现管状结构, 外径 10 nm 左右, 长度在几百纳米. 另外, 观察不到前躯体 TiO<sub>2</sub> 的颗粒, 这表明在水热处理过程中, TiO<sub>2</sub> 已经全部转化为 TNTs. ICP-MS 分析表明 TNTs 含有 ~0.15 wt% 的 Na 原子. 与碳纳米管相比, TNTs 的管状结构中管与管之间更加疏松, 管子的两端已经打开. 这些结果与文献[19, 20]报道的结果一致. 图 2 是 TNTs 和 TiO<sub>2</sub>(锐钛矿和金红石)的 X 射线衍射图. 对 TNTs 的 XRD 衍射峰(图 2(a))(2θ ≈

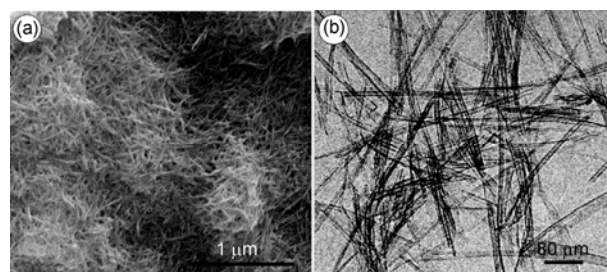


图 1 TNTs 的场发射扫描电镜(a)和透射电镜图(b)

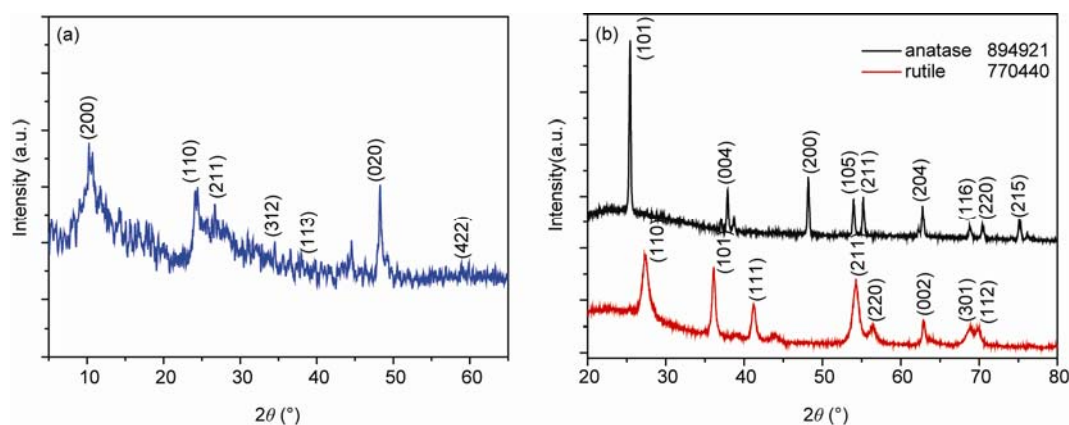


图2 TNTs (a) 和  $\text{TiO}_2$  (锐钛矿和金红石) (b) 的 XRD 图

10°, 25°, 29°和 50°)进行了指标化, 10°衍射峰代表 TNTs 的层间, 其分子式为  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , 这些与文献[19]报道的结果一致. XRD 分析结果表明  $\text{TiO}_2$  前驱体在水热处理过程中全部转化为 TNTs, 没有锐钛矿和金红石的衍射峰出现. 为了对比, 图 2(A)给出了锐钛矿和金红石的 X 射线衍射图. 图 3 给出了 TNTs 的红外光谱图, 从图中可以看出 TNTs 在  $3200\text{ cm}^{-1}$  处有一个很强的吸收峰, 这是 O-H 的伸缩振动峰, 表明在 TNTs 的表面和层间存在着大量的羟基和吸附的水分子. 在  $1600\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于 H-O-H 的变形振动模式, 这进一步证实了吸附水分子的存在. 在  $895\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于 Ti-O 的伸缩振动峰, 在  $490\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于 Ti-O-Ti 的变形振动. 这些结果与文献报道一致<sup>[7, 21]</sup>. 图 4 给出了 TNTs 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和相应的孔径分布图, 从  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线可以看出 TNTs 呈现一维结构<sup>[22]</sup>, 其平均孔径为

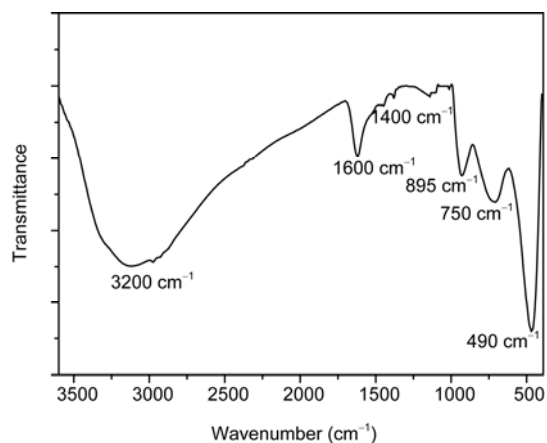


图3 TNTs 的红外光谱图

10.625 nm, 介孔是 TNTs 的主要孔体积, 比表面积和单分子层饱和吸附量分别为  $406.8\text{ m}^2/\text{g}$  和  $93.5\text{ cm}^3/\text{g}$ . 从图中明显可以看出, 与  $\text{TiO}_2$  前驱体相比, 通过水热法合成出来的 TNTs 比表面积和孔隙增大了不少, 其比表面积是 P25 ( $46.9\text{ m}^2/\text{g}$ ) 的 9 倍多<sup>[4, 6]</sup>. TNTs 这些特性, 使得 TNTs 可以作为金属离子和放射性核素的高效吸附剂, 在金属离子和放射性核素的处理中有着很大的潜在应用价值.

### 3.2 宏观法和 EXAFS 技术研究 Eu(III) 在 TNTs 上的吸附

图 5 为  $\text{Eu(III)(aq)}$ ,  $\text{Eu(OH)}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  等标准样品的  $L_{III}$  边吸收谱经过背景扣除、归一化、 $\mu_0$  拟合、 $k$  空间转换和加权后获得的 EXAFS 谱图 (a) 以及经快速傅立叶变换后得到的径向结构函数 (b). 液态  $\text{Eu(III)(aq)}$  标准样品的 EXAFS 图谱在  $k > 3\text{ \AA}$  处仅有一个单调衰减的振动波, 表明  $\text{Eu(III)}$  在溶液中存在单一的配位层. 对应的径向结构函数中  $1.9\text{ \AA}$  附近有一明显的信号峰, 表明距离中心原子 Eu 最近邻层为 O 原子, Eu 是以外层络合物的形式存在. 由表 3 中的拟合结果可以看出,  $\text{Eu(III)(aq)}$  中 Eu-O 原子间距为  $2.426\text{ \AA}$ , 配位数为 8.9, 这与以往 EXAFS 研究中得出的结果是一致的. Schlegel 等人<sup>[13]</sup>研究发现在 pH 3.6 的酸性条件下溶液态  $\text{Eu(III)(aq)}$  中第一壳层 Eu-O 原子间距为  $2.427\text{ \AA}$ , 配位数为 9. Tan 等人<sup>[12]</sup>的研究结果表明  $\text{Eu(III)(aq)}$  中第一配位壳层 Eu-O 原子间距为  $2.427\text{ \AA}$ , 配位数为 8.8. 同时, Fan 等<sup>[11]</sup>人也发现酸性条件下  $\text{Eu(III)(aq)}$  中 Eu-O 原子间距为  $2.418\text{ \AA}$ , 配位数为 9.24. 本研究中 Eu-O 的配位数 8.9, 略小于 9,

表3 标准样品和吸附样品的 EXAFS 拟合参数

样品条件	第一层(Eu-O)			第二层(Eu-Eu/Ti)				
	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	bond	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	<i>R<sub>f</sub></i>
Eu(aq)	9.1	2.425	0.0085					0.034
Eu(OH) <sub>3</sub>	7.8	2.416	0.0082	Eu-Eu	2.4	3.63	0.0011	0.008
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.4	2.347	0.0104	Eu-Eu	6.2	3.58	0.0074	0.011
pH 4.0, 30 d, 4.0×10 <sup>-6</sup> M	8.9	2.417	0.0112					0.015
pH 6.0, 30 d, 4.0×10 <sup>-6</sup> M	8.7	2.408	0.0125	Eu-Ti	1.3	4.42	0.0085	0.032
pH 8.0, 30 d, 4.0×10 <sup>-6</sup> M	8.3	2.403	0.0124	Eu-Ti	1.5	4.41	0.0058	0.025
				Eu-Eu	2.2	3.64	0.0061	
pH 10.0, 30 d, 4.0×10 <sup>-6</sup> M	7.5	2.402	0.0165	Eu-Ti	1.3	4.42	0.0076	0.023
				Eu-Eu	2.5	3.62	0.0058	
pH 6.0, 30 d, 2.0×10 <sup>-3</sup> M	8.6	2.414	0.0145	Eu-Ti	1.2	4.41	0.0067	0.019
pH 6.0, 2 d, 4.0×10 <sup>-6</sup> M	9.1	2.415	0.0112	Eu-Eu	3.1	3.62	0.0072	0.021
pH 6.0, 60 d, 4.0×10 <sup>-6</sup> M	8.8	2.411	0.0122	Eu-Ti	1.1	4.41	0.0073	0.021
				Eu-Ti	1.3	4.42	0.0054	0.017
				Eu-Eu	2.7	3.64	0.0055	
pH 6.0, 30 d, 4.0×10 <sup>-6</sup> M, 10 mg/L HA	8.5	2.405	0.0113	Eu-Ti	1.2	4.42	0.0063	0.024
				Eu-C	2.3	2.72	0.0064	
pH 6.0, 30 d, 4.0×10 <sup>-6</sup> M, 10 mg/L FA	8.5	2.405	0.0114	Eu-Ti	1.4	4.41	0.0063	0.044
				Eu-C	2.1	2.72	0.0058	

*R*, 原子间距, *N*, 配位数,  $\sigma^2$ , 德拜因子, *R<sub>f</sub>*, 拟合因子  $R_f = \sum_k(k^2 x_{exp} - k^2 x_{calc}) / \sum_k(k^2 x_{exp})$ . Eu(aq), Eu(OH)<sub>3</sub> 和 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为标准样品, 其他的为吸附样品

表明液态 Eu(III)(aq)中的 Eu 的配位结构介于八配位和九配位之间, 这一结果与 Am(III), Gd(III) 和 Sm(III)等镧系元素的水溶液配位相似<sup>[15]</sup>. 与液态 Eu(III)(aq)相比, Eu(OH)<sub>3</sub> 和 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 EXAFS 图谱和对应的径向结构函数呈现出更为复杂的结构特征, 表明这些样品中心原子 Eu 周围存在有高散射的配位原子. 拟合结果表明 Eu(OH)<sub>3</sub>(s)样品的第一壳层 Eu-O 的原子间距为 2.416 Å, 配位数为 7.9; 第二壳层 Eu-Eu 的原子间距为 3.61 Å, 配位数为 2.2. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)样品的第一壳层 Eu-O 的原子间距为 2.346 Å, 配位数为 6.2; 第二壳层 Eu-Eu 的原子间距为 3.59 Å, 配

位数为 6.4. 上述三个 Eu 标准样品的 EXAFS 图谱及拟合结果与以往文献中报道的结果十分接近<sup>[11, 12]</sup>.

### 3.2.1 动力学研究

图 6 为 pH 6.0 条件下 Eu(III)在 TNTs 上的吸附动力学曲线. 从图中可以看出, 吸附过程在最初的几个小时内进行得很快, 然后随着接触时间的增长吸附速率减缓, 最终在 2 天左右达到平衡. 本研究中吸附过程分为“快”和“慢”两个阶段, 这一现象符合重金属离子在固液界面吸附的一般趋势. 在以往的研究中, 导致这一吸附行为的原因被归结为以下几个方

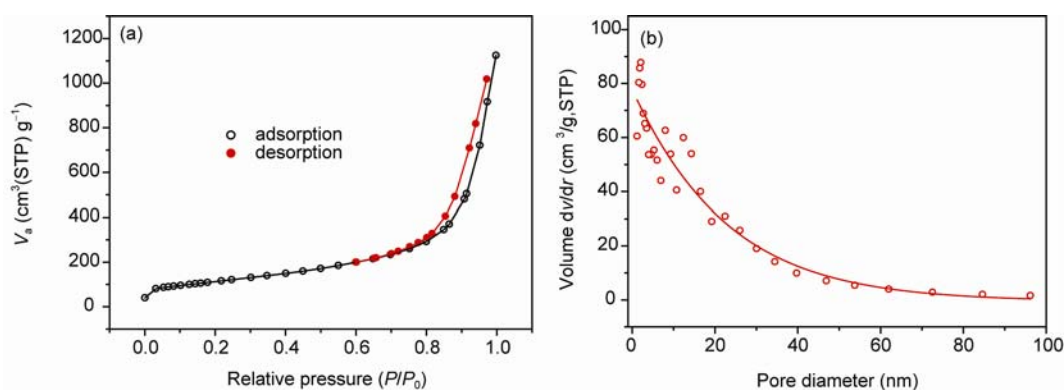


图4 TNTs 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线(a)和相应的孔径分布图(b). 孔径分布图从对应的吸附-脱附等温线中计算得到

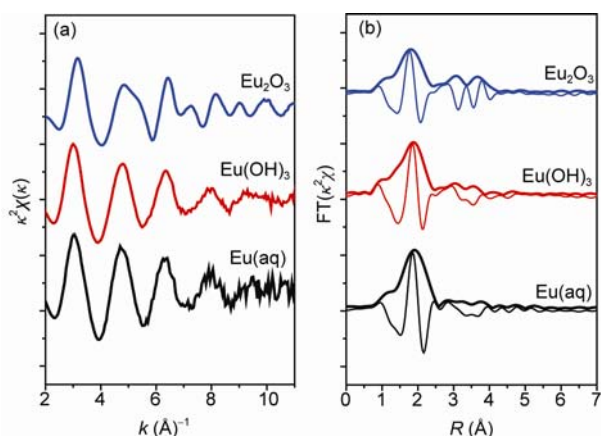


图5 标准样品(Eu(III)(aq), Eu(OH)<sub>3</sub>, 和 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 经过  $\mu_0$  拟合、归一化、 $E-k$  变换所得的  $k$  空间 EXAFS 谱(a)和相应的傅立叶变换图谱与其相对应的虚部(b)

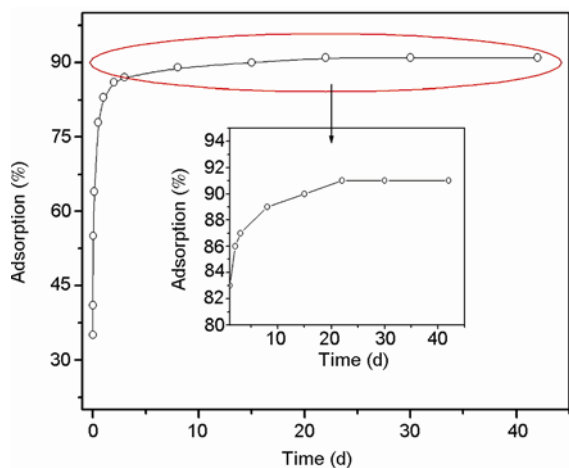


图6 时间对 Eu(III)在 TNTs 上吸附的影响, 实验条件:  $T = 20 \pm 1$  °C,  $C_{\text{Eu(III)initial}} = 4.0 \times 10^{-6}$  mol/L,  $m/V = 0.5$  g/L,  $I = 0.01$  mol/L NaClO<sub>4</sub>, pH 6.0

面: 金属离子在高活化能位点上的吸附, 扩散到 TNTs 的微孔中以及表面沉淀的逐步形成<sup>[23-25]</sup>.

图 7(a)所示为接触时间 2 天、30 天和 60 天条件下 Eu(III)在 TNTs 上吸附样品的 EXAFS 图谱, 其对应的径向结构函数如图 7(b)所示. 从图中可以看出, 这三个时间相关的吸附样品在 1.9 Å 附近呈现一个特征的信号峰, 对应于第一壳层 O 原子的特征振动; 在 3.1 Å 和 4.1 Å 附近的配位峰分别对应于高壳层 Eu 和 Ti 原子的结构配位. 接触时间为 2 天的吸附样品的中心原子 Eu 周围的 O 原子配位数接近于 9, 原子间距为 2.40 Å, 表明 Eu(III)的配位状态介于八配位和九配

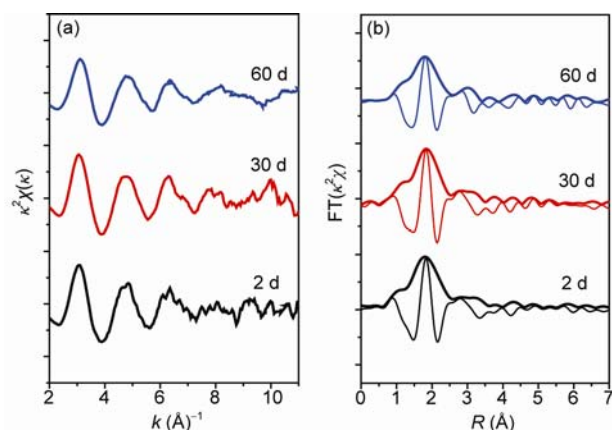


图7 (a) 不同时间条件下 Eu/TNTs 吸附样品(A)经过  $\mu_0$  拟合、归一化、 $E-k$  变换所得的  $k$  空间 EXAFS 谱; (b)相应的傅立叶变换图谱与其相对应的虚部. 实验条件:  $t = 2, 30, 60$  d,  $m/V = 0.5$  g/L,  $C_{\text{Eu(III)initial}} = 4.0 \times 10^{-6}$  mol/L, pH 6.0,  $T = 20 \pm 1$  °C,  $I = 0.01$  mol/L NaClO<sub>4</sub>

位结构之间<sup>[12]</sup>. 径向结构函数中 4.1 Å 附近配位峰的出现表明有内层络合物的形成<sup>[12]</sup>. 从表 3 中可以看出该样品中第二壳层 Eu-Ti 的原子间距 4.42 Å, 配位数为 1 左右. 对接触时间为 30 天的吸附样品的图谱进行拟合, 也得到类似的拟合结果 (如表 3 和图 7 所示). 然而, 接触时间为 60 天的吸附样品的径向结构函数在 3.1 Å 附近还可以看到一个配位峰, 对应于原子间距为 3.62 Å 的两配位 Eu-Eu 结构, 表明 Eu 在 TNTs 表面形成了多核金属配合物或者表面沉淀, 这一结论与以往研究中归结的导致第二壳层配位结构变化的因素相一致<sup>[23]</sup>. 然而, 本文的研究结果与其他研究中提出的支配金属离子吸附动力学过程的机理为表面或者颗粒内扩散的论断不一致<sup>[23, 25]</sup>. 为了避免多核金属配合物或者表面沉淀的形成, 在接下来的实验中 Eu(III)和 TNTs 的接触时间限制在 30 d 以内.

### 3.2.2 pH 影响

图 8(a)所示为不同溶液 pH 时 TNTs 对 Eu(III)的吸附曲线. 从图中可以看出 Eu(III)的吸附受到体系 pH 的强烈影响. 在 pH 2.0~6.0 的范围内, Eu(III)的吸附率随 pH 的增大急剧地提高到 95%左右, pH > 6.0 时 Eu(III)的吸附率随 pH 的增大保持不变. 在 pH > 6.0 的条件下不同离子强度溶液中  $\log K_d$  (分配系数  $K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m}$ , 其中  $C_o$  是 Eu(III)初始浓度,  $C_e$  是离心后上清液中 Eu(III)的平衡浓度,  $V$  是悬浮液的体

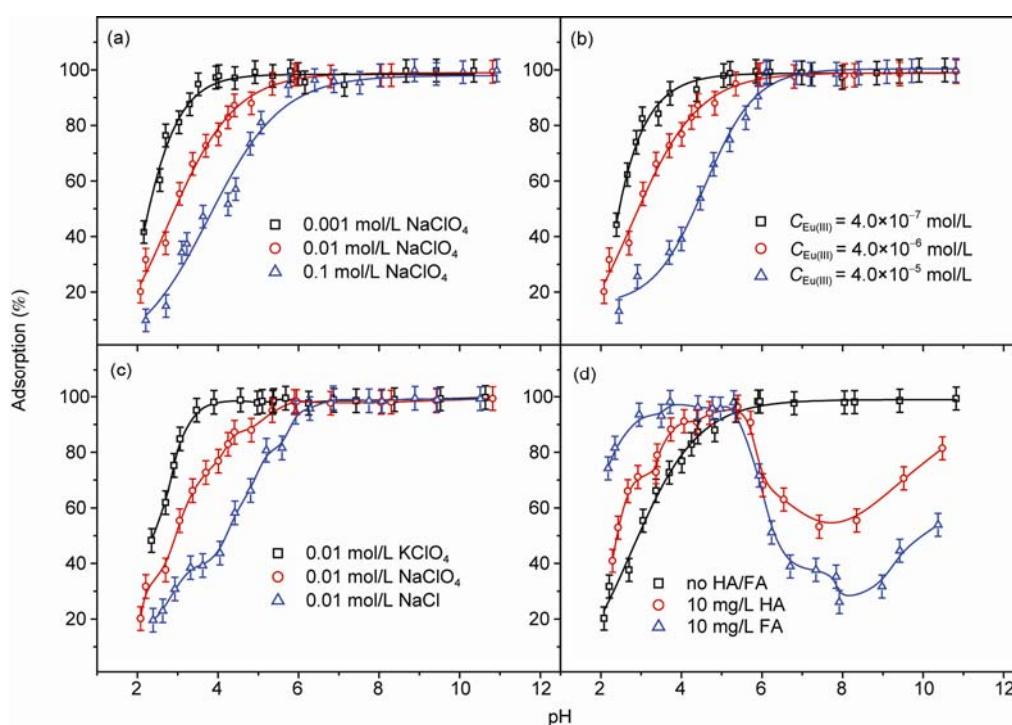


图 8 pH 对 Eu(III)在 TNTs 上吸附的影响. 实验条件: (a) 离子强度对吸附的影响,  $C_{\text{Eu(III)initial}} = 4.0 \times 10^{-6}$  mol/L; (b) 初始浓度对吸附的影响,  $I = 0.01$  mol/L  $\text{NaClO}_4$ ; (c) 电解质对吸附的影响,  $C_{\text{Eu(III)initial}} = 4.0 \times 10^{-6}$  mol/L; (d) HA/FA 对吸附的影响,  $C_{\text{Eu(III)initial}} = 4.0 \times 10^{-6}$  mol/L,  $I = 0.01$  mol/L  $\text{NaClO}_4$ ,  $T = 20 \pm 1$  °C,  $m/V = 0.5$  g/L,  $t = 30$  d

积,  $m$  是 TNTs 的质量)的数值保持在  $5.0 \pm 0.6$  左右, 并不随离子强度的变化而发生变化. 这一结果与 Eu(III)在水合氧化铝<sup>[10]</sup>、凹凸棒石<sup>[11]</sup>、天然赤铁矿<sup>[26]</sup>以及碳纳米管/四氧化三铁磁性复合材料上的吸附趋势一致<sup>[27]</sup>. TNTs 对金属离子的吸附性能强烈地依赖于其表面特性. TNTs 的表面存在着  $\equiv \text{TiOHTi} \equiv$ 、 $\equiv \text{TiOH}$ 、 $\equiv \text{TiOH}_2^+$  以及  $\equiv \text{TiO}^-$  等四种官能团. 随着溶液 pH 的升高, 这些表面官能团逐渐水解, 导致 TNTs 的表面带负电, 这些带负电荷的表面位点和带正电的 Eu(III)离子之间的电荷吸引作用促进了 TNTs 表面金属-配体络合物的形成<sup>[12]</sup>. 从图 8(a)中可以看出,  $\text{pH} < 6.0$  时 Eu(III)的吸附受到离子强度的强烈影响, 而在  $\text{pH} > 6.0$  时, 已观察不到离子强度对 Eu(III)吸附率的影响. 离子强度对吸附反应的影响趋势是确定吸附机理的一个重要的依据<sup>[28]</sup>. 溶液中的背景电解质离子浓度能影响吸附剂表面双电层的厚度, 进而影响金属离子的吸附反应. 离子强度强烈地影响金属离子的吸附对应于  $\beta$ -面吸附机理, 反之则对应于  $\alpha$ -面吸附机理<sup>[28]</sup>. 图 8(a)的结果表明在  $\text{pH} < 6.0$  条件下, Eu(III)在 TNTs 上吸附的主要机理是  $\beta$ 面吸附

或者离子交换, 而  $\text{pH} > 6.0$  条件下的主要机理是  $\alpha$ -面吸附或者内层络合. 这一实验现象与 Eu(III)在凹凸棒石<sup>[11]</sup>和 ZSM-5 分子筛上的吸附结果一致<sup>[29]</sup>. 图 8(b)所示为不同初始 Eu(III)浓度条件下, 溶液 pH 变化对 Eu(III)在 TNTs 上吸附的影响曲线, 从中可以看出 Eu(III)在 TNTs 上的吸附跨越 3 个 pH 单元. 此外, 较高 Eu(III)初始浓度条件下吸附边界向高 pH 端迁移, 这一结果与 Eu(III)在凹凸棒石<sup>[11]</sup>、天然赤铁矿<sup>[26]</sup>以及碳纳米管/四氧化三铁磁性复合材料上的吸附趋势一致<sup>[27]</sup>. 然而, 我们以前的研究结果表明 Eu(III)在锐钛矿和金红石上的吸附并不受离子强度变化的影响, 对应于内层络合的吸附机理<sup>[12]</sup>.

图 8(c)所示为在 0.01 mol/L  $\text{KClO}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$  和  $\text{NaCl}$  电解质溶液条件下 Eu(III)在 TNTs 上的吸附曲线. 从图中可以看出, 阳离子在  $\text{pH} < 6.0$  的范围内对 Eu(III)的吸附有很大的影响, 表面阳离子可以改变 TNTs 的表面性质, 进而影响 Eu(III)和 TNTs 的相互作用. 在 Eu(III)溶液加入之前,  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  已经预先和 TNTs 悬浮液达到了接触平衡. 因此, Eu(III)在 TNTs 上的吸附可以看做是 Eu(III)与 TNTs 表面吸附的  $\text{K}^+$

和  $\text{Na}^+$  之间的交换反应. 从图中可以看出,  $\text{Eu(III)}$  在  $\text{KClO}_4$  溶液中的吸附率高于其在  $\text{NaClO}_4$  溶液中的吸附率, 这一现象可以归因于  $\text{K}^+$  的水合离子半径 (2.32 Å) 比  $\text{Na}^+$  的小 (2.76 Å)<sup>[30, 31]</sup>. 相对于  $\text{K}^+$  而言,  $\text{Na}^+$  与 TNTs 表面有更高的亲和力, 更倾向于和 TNTs 表面活性位点发生离子交换, 从而抑制了  $\text{Eu(III)}$  在 TNTs 表面的吸附. 由于 TNTs 拥有带极大负电荷的比表面, 在本研究中吸附反应主要是以外层络合的形式进行<sup>[32]</sup>. 这一现象可以归于以下两个因素: (1)  $\text{Eu(III)}$  离子和 TNTs 能形成双电层络合物, 进而有助于  $\text{Eu(III)}$  在低离子强度溶液中的吸附. 这一趋势表明  $\text{Eu(III)}$  离子和 TNTs 表面官能团之间的反应本质上是离子交换; (2) 阳离子可以通过影响电荷反应进而影响颗粒物的聚集. 溶液离子强度的升高能降低 TNTs 颗粒之间的电荷斥力, 导致 TNTs 颗粒的聚集, 从而减少表面有效结合位点的含量, 降低了  $\text{Eu(III)}$  的吸附. 然而, 在  $\text{pH} > 6.0$  的条件下,  $\text{Eu(III)}$  在  $\text{NaClO}_4$  和  $\text{KClO}_4$  两种电解质溶液中的吸附没有明显的区别, 表明在这个  $\text{pH}$  范围内形成了内层络合物. 从图 8(c) 中可以看出, 在  $\text{pH} < 6.0$  的条件下,  $\text{Eu(III)}$  在  $\text{NaCl}$  溶液中的吸附率低于其在  $\text{NaClO}_4$  溶液中的吸附率. 这种现象可以归因于以下几个方面: (I)  $\text{Cl}^-$

与  $\text{Eu(III)}$  具有很强的络合或者配位作用, 可以形成可溶性的络合物  $\text{EuCl}_x^{(2-x)-}$ , 而  $\text{ClO}_4^-$  的络合或配位能力比较弱, 几乎不能与  $\text{Eu(III)}$  形成络合物; (II)  $\text{Cl}^-$  较  $\text{ClO}_4^-$  更容易吸附到 TNTs 的表面, 导致 TNTs 表面可吸附位点数目的降低; (III)  $\text{Cl}^-$  的无机酸根离子半径较  $\text{ClO}_4^-$  的小, 因此  $\text{Cl}^-$  可以占据更多的离子交换位点, 进而降低  $\text{Eu(III)}$  在 TNTs 表面的吸附.

为了进一步确定  $\text{Eu(III)}$  的吸附机理, 在实验中我们测定了反应溶液的初始  $\text{pH}$  和平衡  $\text{pH}$ , 结果如图 9 所示, 图中虚线假定了吸附过程中溶液  $\text{pH}$  值保持不变. 从图中可以明显地看出吸附反应平衡后溶液的  $\text{pH}$  值较吸附前有所降低, 并且在整个  $\text{pH}$  范围内随着初始  $\text{pH}$  的升高反应溶液平衡  $\text{pH}$  值降低幅度逐渐增大.  $\text{Eu(III)}$  离子与 TNTs 表面羟基官能团之间的交换反应如下式所示:  $\text{TiOH}^{3+} + \text{Eu}^{3+} = \text{TiOEu}^{5+} + \text{H}^+$ . 溶液中交换下来的  $\text{H}^+$  浓度随着  $\text{Eu(III)}$  离子在 TNTs 表面吸附量的升高而增大, 因此反应后溶液的  $\text{pH}$  呈现出如图 9 所示的向酸性一端偏移的趋势.

图 10 是  $\text{pH} 4.0$  条件下,  $\text{Eu(III)}$  吸附样品的 EXAFS 图谱, 其与图 5 中液态  $\text{Eu(III)}$  (aq) 标准样品的图谱相似. 在径向结构函数 1.9 Å 附近有一个宽峰, 对应于第一壳层氧原子的特征散射. 在此较低的

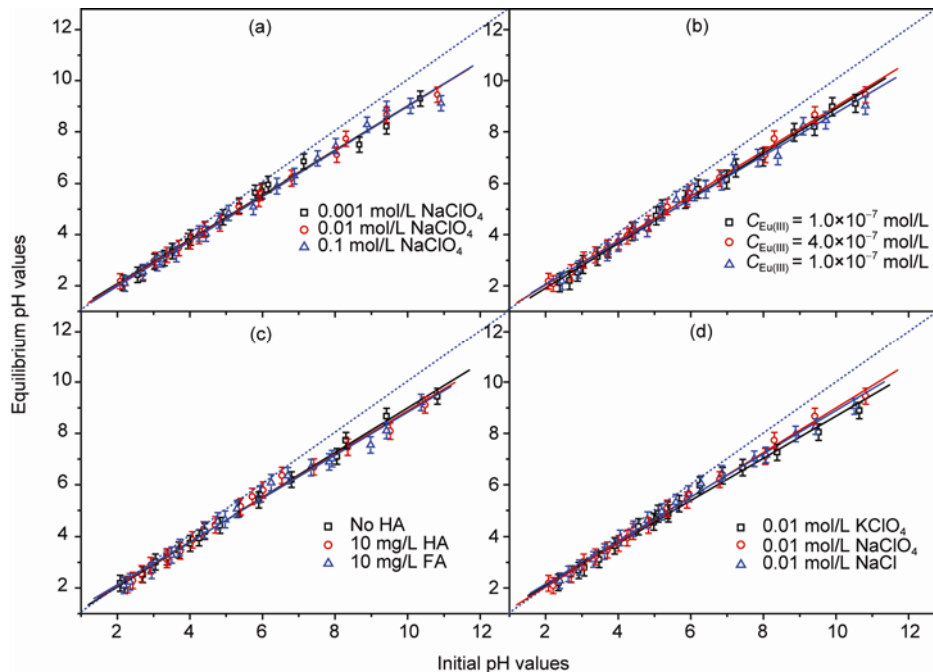


图9  $\text{Eu(III)}$  在 TNTs 上吸附的平衡  $\text{pH}$  与初始  $\text{pH}$  的关系. 实验条件:  $T = 20 \pm 1$  °C,  $m/V = 0.5$  g/L. (a)  $C_{\text{Eu(III)initial}} = 4.0 \times 10^{-6}$  mol/L, (b)  $I = 0.01$  mol/L  $\text{NaClO}_4$ , (c)  $C_{\text{Eu(III)initial}} = 4.0 \times 10^{-6}$  mol/L, (d)  $C_{\text{Eu(III)initial}} = 4.0 \times 10^{-6}$  mol/L



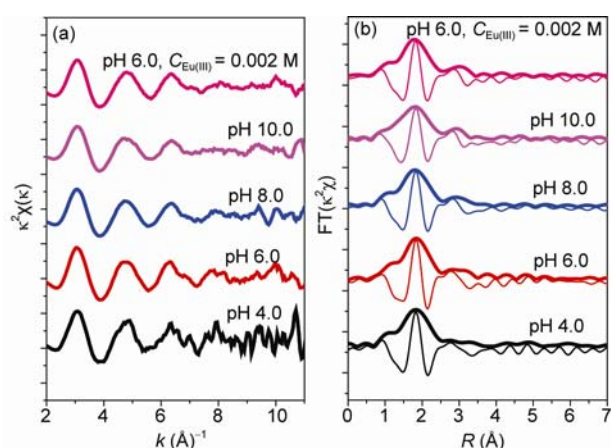


图 10 不同 pH 和初始浓度条件下 Eu/TNTs 吸附样品(a) 经过  $\mu_0$  拟合、归一化、 $E-k$  变换所得的  $k$  空间 EXAFS 谱和相应的傅立叶变换图谱与其相对应的虚部(b). 实验条件:  $m/V = 0.5$  g/L,  $C_{Eu(III)initial} = 4.0 \times 10^{-6}$  或  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L, pH 4.0, 6.0, 8.0 和 10.0,  $T = 20 \pm 1$  °C,  $I = 0.01$  mol/L NaClO<sub>4</sub>

pH 条件下 Eu(III)在 TNTs 表面的吸附量很低, 存在着很大的结构无序和热无序, 并且中心原子 Eu 周围的近邻结构中没有高散射原子的贡献, 因此得到的 EXAFS 谱图有较大的噪音<sup>[33]</sup>. 与液态 Eu(III) (aq)的 EXAFS 图谱和拟合结果比较可以得出该样品中 Eu(III)是通过电荷作用以外层络合的方式结合到 TNTs 的表面<sup>[28]</sup>.

从图 10 中可以看出, pH 6.0, 8.0 和 10.0 条件下吸附样品的 EXAFS 图谱与 pH 4.0 的图谱有很大的差异. 在这三个吸附样品的图谱中观察到高频率的振动波形, 表明在中心原子 Eu 周围存在着两层甚至更多的近邻壳层. EXAFS 图谱中  $6 \text{ \AA}^{-1}$  附近的振动强度随着溶液 pH 的升高逐渐增强; 尽管谱图噪音会在一定程度上掩盖近邻原子的配位振荡, 从谱图中还是可以看出  $7\sim 9 \text{ \AA}^{-1}$  区间的波峰振动随着 pH 的升高有一定扩展. 上述两个特征表明 Eu(III)的配位结构随着溶液 pH 条件的变化发生了一定的改变.

如前所述, 径向结构函数  $4.1 \text{ \AA}$  附近出现的 Eu-Ti 配位峰表明有内层络合物的形成<sup>[34]</sup>, 不同 pH 条件下第一壳层 Eu-O 原子间距的变化也是这一结论的佐证. 从表 3 中可以看出, pH 6.0 条件下 Eu-O 原子间距 ( $R_{Eu-O} = 2.408 \text{ \AA}$ ) 比 pH 4.0 条件下的 ( $R_{Eu-O} = 2.417 \text{ \AA}$ )短, 这一结果表明 Eu 同时和 H<sub>2</sub>O 结构中以及 TNTs 表面官能团中的 O 原子发生相互作用. 但是由于这两种配位结构中 Eu-O 的键长差别比较小, 因

此在图谱拟合中不能区分这两种配位结构.

随着 pH 的升高, 得到的图谱存在一些微小的差别. 首先, 第一壳层 Eu-O 的配位数有所降低, 导致这一现象的原因是在 Eu-O 的配位结构中引入了不对称振动. EXAFS 图谱振动强度的减低可能来源于频率差别很小的几个振动之间的相互干涉. 其次, 随着 pH 的升高, 径向结构函数中  $3.10 \text{ \AA}$  附近出现一个新的配位峰. 在溶液 pH 10.0 条件下, 第一壳层 Eu-O 的信号峰出现在  $1.8 \text{ \AA}$  附近, 相对于其他吸附样品的 Eu-O 信号峰位置向左偏移了  $0.1 \text{ \AA}$  左右<sup>[33]</sup>. 该样品第二壳层 Eu-Eu 的原子间距为  $3.60 \text{ \AA}$ , 配位数为 2, 表明在 TNTs 表面形成了多聚体络合物. 在平衡时间为 60 天和 Eu 初始浓度为  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的样品图谱拟合中也得到了相似的结果(图 10 和表 3 所示). 初始 Eu(III)浓度为  $4.0 \times 10^{-6}$  mol/L 的样品第二壳层 Eu-Ti 的原子间距为  $4.41\sim 4.42 \text{ \AA}$ , 配位数为 1, 而初始 Eu(III)浓度为  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的样品第二壳层 Eu-Ti 的原子间距为  $4.41 \text{ \AA}$ , 配位数为 1, Eu-Eu 的原子间距为  $3.62 \text{ \AA}$ , 配位数为 3. 上述结果表明 Eu(III)在 TNTs 表面形成了内层络合物或者表面多聚体. Bouby 等人<sup>[34]</sup>采用宏观吸附实验和 EXAFS 技术研究了 Eu(III)在二氧化钛(Degussa P-25)上的吸附和微观结构随 pH 和离子强度的变化关系. 宏观吸附实验没有发现吸附作用有很强的离子强度效应, EXAFS 实验表明在 pH 6.3~7.2 的范围内, 吸附机理和微观结构形态与 pH 无关, 都形成了内层络合吸附产物. 在本论文中, 我们采用宏观吸附实验和 EXAFS 技术研究了在很宽的 pH 值范围内(pH 4.0~10.0), Eu(III)在钛酸纳米管上的吸附和微观结构随着 pH 和离子强度的变化关系. 非常有趣的是, 在我们的研究体系中, 吸附机理和微观结构形态与 pH 存在着很大的关系. 即, 在 pH 4.0 时, Eu(III)在钛酸纳米管上形成外层络合吸附产物; 在 pH 6.0 和 8.0 时, Eu(III)在钛酸纳米管上形成内层络合吸附产物; 在 pH 10.0 时, Eu(III)在钛酸纳米管上形成表面多聚体或表面沉淀. 在 pH 6.0~8.0 的范围内, 我们的研究结果与 Bouby 等人<sup>[34]</sup>的研究结果一致, 但是 Bouby 等人<sup>[34]</sup>并没有研究高 pH 和低 pH 条件下的吸附机理和微观结构形态.

### 3.2.3 HA/FA 影响

图 8(d)表示了不同 pH 值下 HA/FA 对 Eu(III)在 TNTs 上吸附的影响. 由图可见, 溶液中 HA/FA 的存

在对 Eu(III) 在 TNTs 上吸附的影响十分明显. 在  $\text{pH} < 6.0$  的条件下, HA/FA 对 Eu(III) 在 TNTs 上的吸附有增强作用; 当  $\text{pH} > 6.0$  时, HA/FA 的存在对 Eu(III) 在 TNTs 上的吸附影响有抑制作用. 这是因为: 由于 HA/FA 具有大量的羧基、羟基功能团, 所以容易与金属离子形成较强的络合物. 在低  $\text{pH}$  值下, HA/FA 表面带负电荷, 易于吸附在固体颗粒的表面. 因此在低  $\text{pH}$  值下, HA/FA 在 TNTs 上吸附后形成了新的表面络合物而增强 Eu(III) 的吸附. HA/FA 吸附在 TNTs 的表面, 提供了大量的带负电荷的功能团, 由于静电作用  $\text{Eu}^{3+}$  与 TNTs 表面的 HA/FA 发生络合. HA/FA 随  $\text{pH}$  值不同吸附在 TNTs 上的量如图 11. 在低  $\text{pH}$  值, HA/FA 几乎全部吸附在 TNTs 的表面, 从而促进了 Eu(III) 的吸附. 随  $\text{pH}$  值升高 HA/FA 很难吸附到表面带负电的 TNTs 上, HA/FA 以分子形态存在于液相中<sup>[35]</sup>. 从图 11 还可以看出, HA 和 FA 在 TNTs 上的吸附规律类似, 这是因为, HA 和 FA 是从同一土壤中提取出来的, 它们在结构上极其类似, 含有相同的含氧官能团, 而这些官能团对 HA 和 FA 在 TNTs 上的吸附的影响很大, 故 HA 和 FA 这些类似的化学性质决定了它们在 TNTs 上的吸附规律类似. 在接近于中性即  $6.0 < \text{pH} < 8.0$  的条件下, HA/FA 存在时, Eu(III) 的吸附量明显小于 Eu/TNTs 体系. 这与 Eu(III) 在溶液中的形态有很大关系. Eu(III) 与 HA/FA 溶液中少量的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子形成了  $\text{Eu}(\text{CO}_3)^+(\text{HA/FA})$  和  $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}(\text{HA/FA})$  络合物<sup>[35, 36]</sup>, 该络合物随着 HA/FA 在溶液中浓度的增加, 而抑制了 Eu(III) 在 TNTs 上的吸附. 当  $\text{pH} > 8.0$  时, Eu(III) 在 HA/FA 存在时的吸附量又开始慢慢地增加. 此时, HA/FA 在 TNTs 上的吸附量很少, 由于 Eu(III) 与溶液中存在的 HA/FA 形成了可溶性的  $\text{Eu}(\text{CO}_3)^+(\text{HA/FA})$  络合物, 同时 TNTs 表面对  $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$  有很大的排斥作用, 导致相当一部分 Eu(III) 并没有吸附在 TNTs 上<sup>[37, 38]</sup>.

非常有趣的是, 在 HA/FA 初始浓度为  $10 \text{ mg/L}$ , Eu(III) 初始浓度为  $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  时, FA 对 Eu(III) 在 TNTs 上的吸附的影响明显高于 HA 的影响(图 8(d)). 这是因为: HA 和 FA 在结构上类似, 含有相同的含氧官能团, 如羧基、羟基、氨基, 而这些官能团对 HA 和 FA 在对 Eu(III) 在 TNTs 上的吸附影响很大<sup>[10]</sup>. 尽管 HA 和 FA 是从同一土壤中提取出来的, 但是它们含氧官能团的数量并不是完全一致. 表 2 给出了 HA 和 FA 含氧官能团的定量结果, 从中可以发

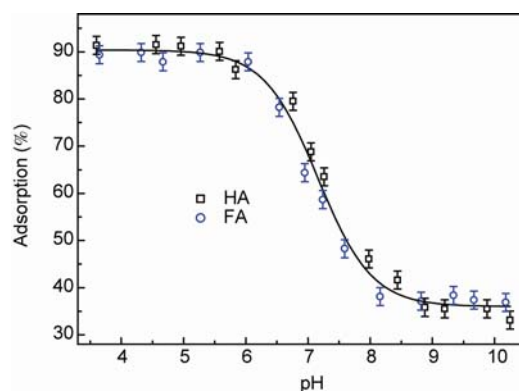


图 11 HA 和 FA 在 TNTs 上的吸附,  $C_{(\text{HA/FA})} = 10.0 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{TNT}} = 0.5 \text{ g/L}$ ,  $I = 0.01 \text{ mol/L NaClO}_4$ ,  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

现 FA 的表面位浓度 ( $2.71 \times 10^{-2} \text{ mol/g}$ ) 比 HA 的 ( $6.46 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ ) 要大一些, 这表明 FA 可以提供更多的官能团来结合金属离子. 另外, 随着  $\text{pH}$  升高, FA 分子上的  $-\text{OH}$  和  $-\text{COOH}$  等官能团可以更好地发生离子化作用, 使得 FA 上的氢键给体消失从而提高其溶解度<sup>[36]</sup>. 所有这些因素表明, FA 对 Eu(III) 在 TNTs 上的吸附的影响高于 HA.

根据实验条件不同, Eu(III) 在 TNTs 表面存在着多种微观结构. 没有 HA/FA 存在时, Eu(III) 与 TNTs 表面的羟基结合直接形成二元复合物; 在 HA/FA 存在时, Eu(III) 既可以与 TNTs 表面的羟基结合直接形成二元复合物, 同时也可以形成 A 型金属桥连三元复合物, 以及 B 型配体桥连三元复合物, 这类复合物中 Eu(III) 与 TNTs 表面的羟基没有直接发生作用. Eu(III) 在 TNTs 表面存在的这些微观结构的相对含量与溶液化学密切相关, 这些吸附规律与之前文献报告的结果一致<sup>[25]</sup>.

在低  $\text{pH}$  值时, HA/FA 在 TNTs 表面的吸附达到最大, HA/FA 的存在促进 Eu(III) 在 TNTs 表面的吸附, 这可以归结为 Eu(III) 和 HA/FA 在 TNTs 表面形成了 B 型配体桥连三元复合物, Eu(III) 和 HA/FA 同时吸附在固相表面<sup>[24, 25]</sup>. 另外, HA/FA 对吸附的促进作用也可以解释如下, 带负电的腐殖酸吸附到带正电的固相表面, 可以减少固相表面的正电性, 从而增强与带正电的金属离子之间的静电相互作用. 而在高  $\text{pH}$  值时, HA/FA 存在抑制 Eu(III) 在 TNTs 表面的吸附, 这是因为腐殖酸与金属离子在溶液中形成了络合物, 与吸附过程发生竞争作用<sup>[25]</sup>.

图 12 为 Eu(III) 在  $\text{pH}$  为 6.0 的条件下, 在 TNTs

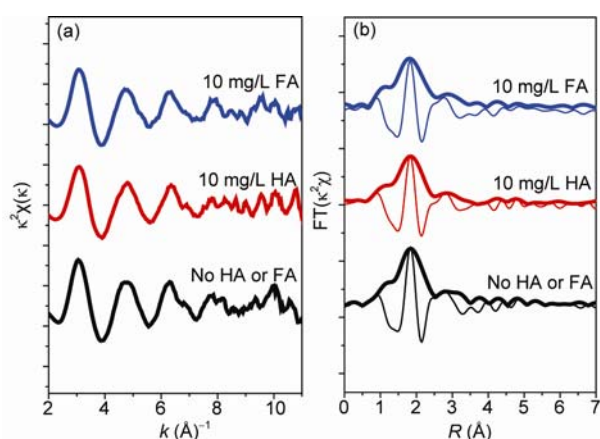


图 12 Eu/TNTs 和 Eu/HA/FA/TNTs 吸附样品(a)经过  $\mu_0$  拟合、归一化、 $E-k$  变换所得的  $k$  空间 EXAFS 谱和(b)相应的傅立叶变换图谱与相对应的虚部, 实验条件:  $m/V = 0.5 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{Eu(III)initial}} = 4.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH } 6.0$ ,  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.01 \text{ mol/L NaClO}_4$ ,  $C_{(\text{HA/FA})} = 10.0 \text{ mg/L}$

或(HA/FA)-TNT 复合体上吸附样品经过  $\mu_0$  拟合、 $E-k$  变换所得的  $k$  空间 EXAFS 谱和傅立叶变换图谱。不同条件下金属的微观结构差异将影响到它们在环境中的行为。Eu(III)在(HA/FA)-TNT 复合体上吸附样品的  $k$  空间 EXAFS 谱和傅立叶变换图谱与 Eu(III)在 TNTs 上吸附样品不同, 而与 Eu-(HA/FA)样品相似<sup>[11]</sup>, 表明 Eu(III)在(HA/FA)-TNT 复合体上的吸附不是通过与 TNTs 表面的羟基发生直接结合, 而是通过 HA/FA 配体的桥连作用结合的。EXAFS 分析证实 HA/FA 对 Eu(III)的吸附介于桥梁的作用, Eu(III)与 TNTs 表面吸附的 HA/FA 能发生强烈的络合, 从而形成 B 型配体桥连三元复合物。对 Eu/HA/FA/TNTs 进行了拟合, 在  $2.7 \text{ \AA}$  的吸收峰主要来自于  $\text{Eu}\cdots\text{C}$  和  $\text{Eu}-\text{O}-\text{C}$  散射<sup>[12]</sup>。我们虽不能给出 Eu(III)与羧基团、酚基团的精确配位情况, 但显然  $\text{Eu}\cdots\text{C}$  和  $\text{Eu}-\text{O}-\text{C}$  散射在谱图中有很大的贡献。

EXAFS 光谱实验从微观上揭示了天然有机质对 Eu(III)在 TNTs 表面吸附的影响以及不同的微观结构, 在天然有机质存在下, Eu(III)在 TNTs 表面可以形成三元表面复合物, 对于评估放射性核素在环境中的行为意义很大。

### 3.2.4 吸附机理

宏观吸附实验和微观结果分析表明 Eu(III)在 TNTs 表面可以发生多种吸附作用(图 13), 其吸附机

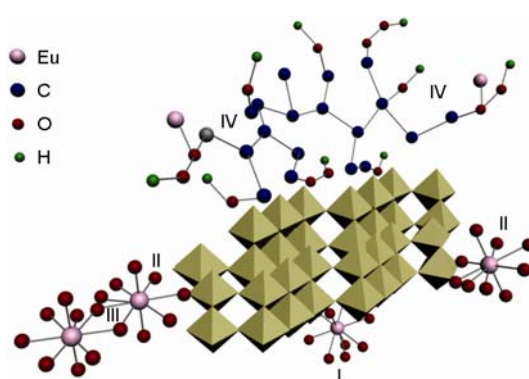


图 13 Eu(III)在 TNTs 表面存在的多种吸附机理和微观结构, I 代表外层络合吸附产物, II 代表内层络合吸附产物, III 代表表面多聚体或者沉淀, IV 代表配体桥联三元表面复合物

理随着环境条件如时间、pH 和 HA/FA 的改变而改变。在低 pH (即 pH 4.0)条件下, Eu(III)在 TNTs 表面的吸附机理属于外层络合吸附(图 13 I)。在 pH 6.0 和 8.0 的条件下, Eu(III)在 TNTs 表面的宏观吸附量比在低 pH 条件下的要大, 其吸附机理属于内层络合吸附(图 13 II)。在 pH 10.0 的条件下, Eu(III)在 TNTs 表面的吸附机理属于表面多聚体或者表面沉淀(图 13 III)。腐殖酸 HA/FA 的存在, 可以改变 Eu(III)在钛酸纳米管表面的吸附形态和微观结构, Eu(III)不仅可以与钛酸纳米管的表面羟基直接键合形成二元表面复合物(Eu-TNTs), 还可以通过 HA/FA 的桥连作用形成三元表面复合物(Eu-HA/FA-TNTs)(图 13 IV)。Eu(III)在 TNTs 表面的吸附和锁定作用可以降低其在环境中的迁移转化行为和生物有效性。本文的实验结果可以为评估放射性核素与环境相互作用提供更好的模型, 也为 EXAFS 技术在判断各种不同吸附机理方面的应用提供了参考。同时, 本文对于从分子水平上揭示放射性核素在固/液界面的作用机制和模式具有重要的意义。

## 4 结论

本论文采用静态法和 EXAFS 光谱法研究了 Eu(III)在 TNTs 上的吸附和微观结构。随着溶液化学条件的不同, Eu(III)在 TNTs 上可以形成外层络合, 二元、三元内络合, 表面多聚体或沉淀等多种吸附产物。EXAFS 光谱结果显示, pH 为 4.0 时的吸附样品, 在 EXAFS 图谱中只出现单一的 O 散射层, 表明 Eu(III)在 TNTs 上形成外层络合产物。而在高 pH 值, EXAFS

图谱中出现了金属 Eu 或者 Ti 的散射层, 表明 Eu(III) 在 TNTs 上形成了内层络合吸附产物或表面多聚体或沉淀. 天然有机配体 HA/FA 在 Eu(III) 在 TNTs 上的吸附过程中可以起到“桥”的作用, 在 HA/FA 存在下, Eu(III) 在 TNTs 表面形成配体桥连三元复合物. 本文的发现对于从微观上阐述 Eu(III) 等放射性核素与

TNTs 等纳米材料之间的作用机理和模式有很大的参考价值, 对于揭示天然环境中 Eu(III) 等放射性核素在固/液界面的吸附过程也有一定的意义. 随着商业化生产 TNTs 成本的不断降低, 在不久的将来, TNTs 这一新型的纳米材料在核废料的实际处理中将有极为重要的应用.

**致谢** 感谢国家自然科学基金委(20907055, 20971126 & 21077107)和国家重大基础研究计划(2007CB936602 & 2011CB933700)对本文的经费支持. 感谢中国科学院上海光源黄宇营研究员和高星博士在 EXAFS 测试分析方面提供了许多有益的帮助. 感谢 G. Montavon 博士(Subatech 实验室, 法国)对本文的数据分析和处理提供了很多有益的建议和讨论.

## 参考文献

- 1 Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 1998, 14: 3160–3163
- 2 Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Adv Mater*, 1999, 11: 1307–1311
- 3 Ou HH, Lo SL. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Sep Purif Technol*, 2007, 58: 179–191
- 4 Lee CK, Lin KS, Wu CF, Lyu MD, Lo CC. Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes. *J Hazard Mater*, 2008, 150: 494–503
- 5 Lee CK, Wang CC, Juang LC, Lyu MD, Hung SH, Liu SS. Effects of sodium content on the microstructures and basic dye cation exchange of titanate nanotubes. *Colloids Surf A*, 2008, 317: 164–173
- 6 Xiong L, Yang Y, Mai JX, Sun WL, Zhang CY, Wei DP, Chen Q, Ni JR. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. *Chem Eng J*, 2010, 156: 313–320
- 7 Chen YC, Lo SL, Kuo J. Pb(II) adsorption capacity and behavior of titanate nanotubes made by microwave hydrothermal method. *Colloids Surf A*, 2010, 361: 126–131
- 8 An HQ, Zhu BL, Wu HY, Zhang M, Wang SR, Zhang SM, Wu SH, Huang WP. Synthesis and characterization of titanate and CS<sub>2</sub>-modified titanate nanotubes as well as their adsorption capacities for heavy metal ions. *Chem J Chinese U*, 2008, 29: 439–444
- 9 Liu SS, Lee CK, Chen HC, Wang CC, Juang LC. Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solution. *Chem Eng J*, 2009, 147: 188–193
- 10 Tan XL, Wang XK, Geckeis H, Rabung Th. Sorption of Eu(III) on humic acid or fulvic acid bound to hydrous alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS and batch techniques. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 6532–6537
- 11 Fan QH, Tan XL, Li JX, Wang XK, Wu WS, Montavon G. Sorption of Eu(III) on attapulgite studied by batch, XPS, and EXAFS techniques. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 5776–5782
- 12 Tan XL, Fan QH, Wang XK, Grambow B. Eu(III) sorption to TiO<sub>2</sub> (anatase and rutile): batch, XPS, and EXAFS studies. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3115–3121
- 13 Schlegel ML, Pointeau I, Coreau N, Reiller P. Mechanism of europium retention by calcium silicate hydrates: an EXAFS study. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 4423–4431
- 14 Montavon G, Markai S, Andrés Y, Grambow B. Complexation studies of Eu(III) with alumina-bound polymaleic acid: effect of organic polymer loading and metal ion concentration. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 3303–3309
- 15 Stumpf Th, Hennig C, Bauer A, Denecke MA, Fanghänel Th. An EXAFS and TRLFS study of the sorption of trivalent actinides onto smectite and kaolinite. *Radiochim Acta*, 2004, 92: 133–138
- 16 Tao ZY, 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. *Anal Chim Acta*, 1999, 395: 199–203
- 17 Zhang J, Zhai J, Zhao FZ, Tao ZY. Study of soil humic substances by cross-polarization magic angle spinning <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance and pyrolysis-capillary gas chromatography. *Anal Chim Acta*, 1999, 378: 177–182

- 18 Chin YP, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 1853–1858
- 19 Suetake J, Nosaka AY, Hodouchi K, Matsubara H, Nosaka Y. Characteristics of titanate nanotube and the states of the confined sodium ions. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 18474–18482
- 20 Niu HY, Wang JM, Shi YL, Cai YQ, Wei FS. Adsorption behavior of arsenic onto protonated titanate nanotubes prepared via hydrothermal method. *Micro Macro Mater*, 2009, 122: 28–35
- 21 Rodrigues CM, Ferreira OP, Alves OL. Interaction of sodium titanate nanotubes with organic acids and base: chemical, structural and morphological stabilities. *J Braz Chem Soc*, 2010, 21: 1–8
- 22 Lee B, Lu D, Kondo JN, Domen K. Three-dimensionally ordered mesoporous niobium oxide. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11256–11257
- 23 Lee S, Anderson PR, Bunker GB, Karanfil C. EXAFS study of Zn sorption mechanisms on montmorillonite. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5426–5432
- 24 Nachtegaal M, Sparks DL. Nickel sequestration in a kaolinite-humic acid complex. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 529–534
- 25 Strathmann TJ, Myneni SB. Effect of soil fulvic acid on nickel(II) sorption and bonding at the aqueous-boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) interface. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 4027–4034
- 26 Rabung Th, Geckeis H, Kim J, Beck HP. The influence of anionic ligands on the sorption behavior of Eu(III) on natural hematite. *Radiochim Acta*, 1998, 82: 243–248
- 27 Chen CL, Wang XK, Nagatsu M. Europium adsorption on multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composite in the presence of polyacrylic acid. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2362–2367
- 28 Hayes KF, Leckie JO. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J Colloid Interf Sci*, 1987, 115: 564–572
- 29 Shao DD, Fan QH, Li JX, Niu ZW, Wu WS, Chen YX, Wang XK. Removal of Eu(III) from aqueous solution using ZSM-5 zeolite. *Micro Macro Mater*, 2009, 123: 1–9
- 30 Esmadi F, Simm J. Adsorption of cobalt(II) by amorphous ferric hydroxide. *Colloids Surf A*, 1995, 104: 265–270
- 31 邵大冬, 许笛, 王所伟, 范桥辉, 吴王锁, 董云会, 王祥科. 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. *中国科学 B 辑:化学*, 2008, 38: 1025–1034
- 32 Takamatsu R, Asakura K, Chun W, Miyazaki T, Nakano M. EXAFS studies about the sorption of cadmium ions on montmorillonite. *Chem Lett*, 2006, 35, 224–225
- 33 Strawn DG, Sparks DL. The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *J Colloid Interf Sci*, 1999, 216: 257–269
- 34 Bouby, M, Lützenkirchen, J, Dardenne, K, Preocanin, T, Denecke, MA, Klenze, R, Geckeis, H. Sorption of Eu(III) onto titanium dioxide: Measurements and modeling. *J Colloid Interf Sci*, 2010, 350: 551–561
- 35 Fairhurst AJ, Warwick P, Richardson S. The influence of humic acid on the sorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Colloid Surf A*, 1995, 99: 187–199
- 36 Geckeis H, Rabung Th, Ngo MT, Kim JI, Beck HP. Humic colloid-borne natural polyvalent metal ions: Dissociation experiment. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 2946–2952
- 37 Yang K, Xing BS. Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water. *Environ Pollut*, 2009, 157: 1095–1100
- 38 胡君, 谢治, 贺博, 盛国栋, 陈长伦, 李家星, 陈义学, 王祥科. 静态法和 X 射线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. *中国科学:化学*, 2010, 40: 567–576

## Adsorption of Eu(III) on titanate nanotubes studied by a combination of batch and EXAFS technique

SHENG GuoDong, YANG ShiTong, ZHAO DongLin, SHENG Jiang, WANG XiangKe\*

Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells; Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

\*Corresponding author (email: xkwang@ipp.ac.cn)

**Abstract:** The effects of pH, contact time and natural organic ligands on radionuclide Eu(III) adsorption and mechanism on titanate nanotubes (TNTs) are studied by a combination of batch and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) techniques. Macroscopic measurements show that the adsorption is ionic strength dependent at  $\text{pH} < 6.0$ , but ionic strength independent at  $\text{pH} > 6.0$ . The presence of humic acid (HA)/fulvic acid (FA) increases Eu(III) adsorption on TNTs at low pH, but reduces Eu(III) adsorption at high pH. The results of EXAFS analysis indicate that Eu(III) adsorption on TNTs is dominated by outer-sphere surface complexation at  $\text{pH} < 6.0$ , whereas by inner-sphere surface complexation at  $\text{pH} > 6.0$ . At  $\text{pH} < 6.0$ , Eu(III) consists of  $\sim 9$  O atoms at  $R_{\text{Eu-O}} \approx 2.40 \text{ \AA}$  in the first coordination sphere, and a decrease in  $N_{\text{Eu-O}}$  with increasing pH indicates the introduction of more asymmetry in the first sphere of adsorbed Eu(III). At long contact time or high pH values, the Eu(III) consists of  $\sim 2$  Eu at  $R_{\text{Eu-Eu}} \approx 3.60 \text{ \AA}$  and  $\sim 1$  Ti at  $R_{\text{Eu-Ti}} \approx 4.40 \text{ \AA}$ , indicating the formation of inner-sphere surface complexation, surface precipitation or surface polymers. Surface adsorbed HA/FA on TNTs modifies the species of adsorbed Eu(III) as well as the local atomic structures of adsorbed Eu(III) on HA/FA-TNT hybrids. Adsorbed Eu(III) on HA/FA-TNT hybrids forms both ligand-bridging ternary surface complexes (Eu-HA/FA-TNTs) as well as surface complexes in which Eu(III) remains directly bound to TNT surface hydroxyl groups (i.e., binary Eu-TNTs or Eu-bridging ternary surface complexes (HA/FA-Eu-TNTs)). The findings in this work are important to describe Eu(III) interaction with nanomaterials at molecular level and will help to improve the understanding of Eu(III) physicochemical behavior in the natural environment.

**Keywords:** titanate nanotubes, radionuclide Eu(III), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy, humic acid, fulvic acid