

文章编号 1672-6634(2022)01-0064-06

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2021060008

环境阴离子与胡敏酸对铀在氧化石墨烯上的吸附影响研究

谭小丽,李建新,蔡雅文,方 明

(华北电力大学 环境科学与工程学院,北京 102206)

摘要 利用批实验方法,研究 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和腐殖酸(HA)对U(VI)在氧化石墨烯(GO)上吸附的影响。结果表明U(VI)在GO上的吸附强烈地受pH值影响。体系中 CO_3^{2-} 会与U(VI)离子相互配合生成可溶性配合物,使U(VI)离子在GO的吸附降低。 HPO_4^{2-} 会与GO以及铀酰离子络合产生三相配合物,从而对吸附有促进作用。 SO_4^{2-} 在吸附体系中与U(VI)离子在GO表面的吸附位点上产生竞争,并在低浓度时与铀酰络合形成可溶性络合物抑制了U(VI)在GO上的吸附。 Cl^- 对U(VI)离子吸附无显著影响。HA对U(VI)离子在pH<7.0时在GOs上的吸附有促进作用,而在碱性条件下有抑制作用。不同的吸附影响归因于环境离子与U(VI)的络合,以及与GOs结合能力有关。

关键词 氧化石墨烯;U(VI);吸附;环境离子;腐殖酸

中图分类号 O644

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Influence of Environmental Ions and Humic Acid on the Sorption of Uranium(VI) on Graphene

TAN Xiaoli, LI Jianxin, CAI Yawen, FANG Ming

(School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract The influences of CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- and humic acids (HA) on the sorption of U(VI) on graphene oxides(GOs) were investigated by batch experiments. The results suggest that the pH influence the sorption greatly. The formation of dissolved U- CO_3^{2-} complexes results in the decrease of U(VI) sorption, while the complexes of GOs-U(VI)- PO_4^{3-} can lead to the increase of the U(VI) sorption. The existing SO_4^{2-} may prohibit the U(VI) sorption weakly due to the occupation of the active sites and then compete with U(VI) sorption, also SO_4^{2-} can form the dissolved complexes in acidic condition in some extent for the decrease of sorption. Cl^- has no obviously influence on U(VI) sorption to GOs. HA can increase U(VI) sorption at pH<7.0, whereas decrease U(VI) sorption at alkaline conditions. Different ions may play different roles on U(VI) sorption to GOs, which are relate to the complexation of environmental ions and U(VI), and the bonding of environmental ions on GOs.

Key words graphene oxides; U(VI); sorption; environmental ions; humic acid

收稿日期:2021-06-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21876047);青海省千人计划与自然科学基金面上项目(2021-ZJ-925)资助

通讯作者:谭小丽,女,博士,教授,博士生导师,研究方向:环境放射化学,E-mail:xltan@ncepu.edu.cn。

0 引言

氧化石墨烯(GOs)是非常优秀的纳米吸附材料^[1-3]。由于 GOs 的结构中的含氧官能团十分丰富,且其比表面积较大,并拥有十分良好的机械性与热稳定性,因此在吸附的研究方向上,特别是对于核素的浓缩富集方面有着一定的发展空间^[3-5]。与一般的吸附剂相比,GO 的吸附能力明显优于其他的已报道的大多数吸附剂^[2-4]。GOs 在放射性核素的污染的治理能发挥较大作用,在自然水体中往往含有多种离子,如 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 与腐殖酸等物质往往会与核素离子共同存在^[7-9],并或多或少影响核素离子的在介质上的吸附分配。过去 GOs 对于核素的吸附能力的研究主要是针对单一的核素离子^[6-9],研究结果往往在实际中不能完全发挥作用,而多种离子之间的相互作用对于放射性核素离子在 GOs 表面上的吸附性能的研究更加贴近实际环境,在现实中对于污水处理有着指导作用。主要研究环境离子对铀在 GOs 上的吸附影响。

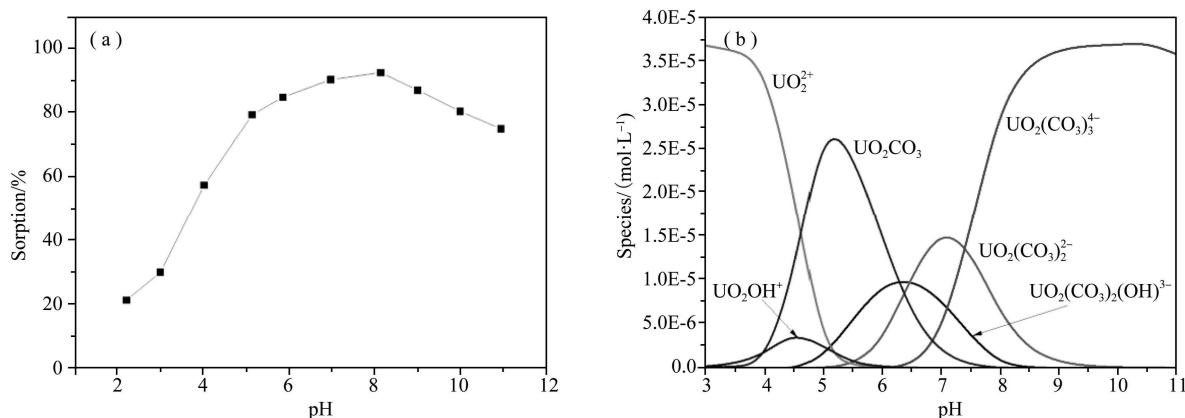
1 材料与实验方法

GOs 通过 hummer 方法制的^[10,11]。吸附批实验在 10 mL 聚四氟乙烯离心管中进行,对于铀的吸附具体操作如下:移取一定量 GOs 分散悬浊液于离心管中,保持吸附剂 GO 溶液浓度为 0.15 g/L,然后加入无机盐作为吸附体系的背景电解质离子溶液,并加入配制好的铀标准溶液为吸附质,最后用少量的 1 mol/L NaOH 或 HNO₃ 溶液调至所需 pH 值,将离心管放于恒温振荡器中调至所需温度振荡 24 h 并达到吸附平衡。为模拟实际环境,试管上空中少量的 CO₂ 参与反应。将吸附平衡后的离心管在 8000 r/min 的离心机中离心 10 min,取出上层清液并使用滤膜过滤出上清液待用。使用紫外可见分光光度计,通过偶氮砷Ⅲ显色在波长 650 nm 下测量 U(VI) 溶液的吸光度,并根据标准曲线得到对应铀离子的浓度^[8]。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 对 U(VI) 在 GOs 吸附的影响

pH 对于 U(VI) 在 GOs 上的吸附影响如图 1(a) 中所示,U(VI) 的吸附性能受 pH 值影响较为明显,其吸附能力随着 pH 值的升高而先升高后降低。在 pH 在 2.0~5.0 时,GOs 对于 U(VI) 离子的吸附能力显著增加;在 pH 在 5.0~8.0 时吸附百分数较为稳定,且保持在最大吸附百分数;然而当 pH>8.0 时,吸附百分数开始降低。这是 U(VI) 在吸附剂表面的典型的吸附曲线^[7,8],与 GOs 表面电势以及不同 pH 值下 U(VI) 的形态分布密切相关(图 1(b))。在 pH 在 2.0~5.0 时,U(VI) 离子主要以 UO_2^{2+} 、 UO_2OH^+ 的形态存在,而 GOs 的零电荷点 $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 3.9$ ^[12],因此在 pH<4.0 时,GOs 表面带正电,正电荷之间相互排斥,所以难以吸附 U(VI) 离子,同时在溶液中大量的 H⁺ 也会参与竞争,使得此时的吸附百分数较低,但是随着 pH 值的升高,当 pH>4.0 时,GOs 表面带负电,负电荷与正电荷之间相互吸引,且 H⁺ 浓度降低,竞争能力减弱,使得 GOs 对 U(VI) 的吸附能力逐渐增强^[13]。在 pH>8.0 时,空气中的 CO₂ 会溶解于溶液中,使 U(VI) 主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的形态存在,由于吸附剂 GOs 表面带负电,带负电的 U(VI) 由于相互排斥使得吸附能力在 pH>8.0 时又逐渐下降。值得指出的是,调节 pH 引入的 Na⁺ 和 NO₃⁻ 对 U(VI) 在 GOs 上吸附的影响较小,这与低的离子价态、离子水和半径等因素有关。



注: $C(\text{U})_{\text{initial}} = 10 \text{ mg/L}$, $t = 24 \text{ h}$, $C(\text{NaNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$ 。

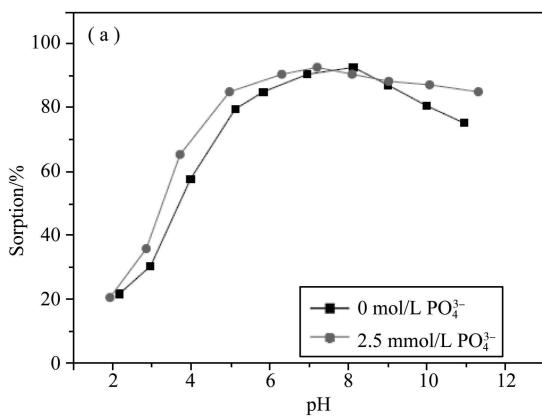
图 1 (a) pH 对 U(VI) 在 GOs 上吸附的影响;(b) 标准大气压下,U(VI) 在不同 pH 下的存在形态

2.2 CO_3^{2-} 对 U(VI) 在 GOs 吸附的影响

溶解在水体中的 CO_3^{2-} 能够影响 U(VI) 的形态分布^[14,15], 从而会影响 U(VI) 在 GOs 表面上的吸附。图 2 给出体系 CO_3^{2-} 浓度为 2.5 mmol/L 时, U(VI) 吸附变化。可以看到 U(VI) 的吸附百分数迅速上升后逐渐降低, 在 pH 在 7.0~8.0 之间达到最大值后逐渐下降。在整个 pH 范围, 吸附趋势与未加入 CO_3^{2-} 时较为相似, 并且吸附下降。随着 CO_3^{2-} 浓度升高时, CO_3^{2-} 增多会生成越多的可溶性的 UO_2CO_3 络合物, 使得 U(VI) 在 GOs 上的吸附进一步降低, 所以较 NO_3^- 为背景吸附离子时, 吸附边界向右偏移, 即此时 CO_3^{2-} 抑制了 U(VI) 在 GOs 上的吸附。当 pH 在 4.0~6.0 时, 此时 U(VI) 主要以 UO_2^{2+} 、 UO_2OH^+ 、 $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 以及 $(\text{UO}_2)\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 的形态存在, 此时的 GOs 表面带负电, 使得 U(VI) 较为容易吸附在 GOs 表面, 吸附百分数逐渐变大, 但是由于有大部分的 UO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 相互结合形成可溶性的 UO_2CO_3 络合物。在 pH 值 $\text{pH} > 6.0$ 时, 溶液中的 U(VI) 大量以 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 等阴离子形态存在, 这些阴离子难以吸附在表面带负电荷的 GOs 上, 导致 GOs 对于 U(VI) 的吸附能力随着 pH 升高而明显降低。

2.3 PO_4^{3-} 对 U(VI) 在 GOs 吸附的影响

图 3 所示, PO_4^{3-} 作为吸附体系的背景电解质离子时, U(VI) 离子的吸附边界向左偏移, 并且吸附百分数最大值也略微上升, 说明 PO_4^{3-} 的存在提高了 U(VI) 离子在 GOs 上的吸附。这是由于一方面 U(VI) 与 PO_4^{3-} 有较强的络合^[16], 可以看到在 pH 在 2.0~8.0 时, 此时 U(VI) 离子可形成大量的 $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ 、 $\text{UO}_2\text{HPO}_4^-$ 的形态, 他们在体系中浓度较大, 从而能够明显的影响 U(VI) 的吸附。另一方面, PO_4^{3-} 也能够与 GOs 形成络合^[9], 最终 GOs 表面的吸附基团 $=\text{COH}$ 会与 UO_2^{2+} 和 HPO_4^{2-} 生成 $=\text{COUO}_2\text{PO}_4^{2-}$ 、 $=\text{COUO}_2\text{HPO}_4^-$ 或 $=\text{COUO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 生成三相络合物, 从而增加了 U(VI) 离子在 GOs 上的吸附。当 pH > 8.0 时, PO_4^{3-} 增加了 GOs 与 U(VI) 离子之间的排斥作用使得吸附百分数逐渐降低。



注: $C(\text{U})_{\text{initial}} = 10 \text{ mg/L}$, $t = 24 \text{ h}$, $T = 25^\circ\text{C}$ 。

图 3 (a) pH 与 PO_4^{3-} 浓度对 U(VI) 在 GOs 上吸附的影响;

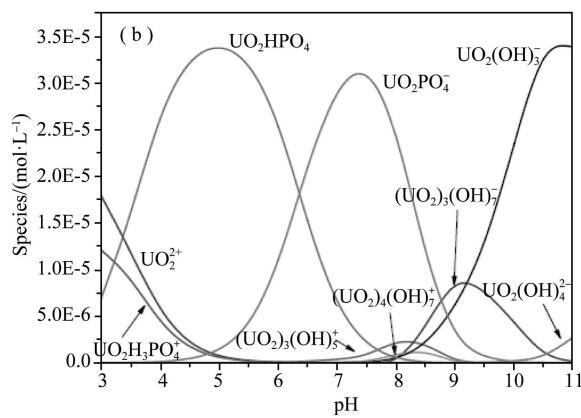


图 3 (b) U(VI) 和 PO_4^{3-} 共同存在时形态分布

2.4 SO_4^{2-} 对 U 在 GOs 吸附的影响

当溶液中存在不同程度 SO_4^{2-} 离子时, U(VI) 在 GOs 上的吸附能力在 pH 范围内, 较没加 SO_4^{2-} 相比最大吸附量略有降低。在 pH 为 2.0~4.0 时, 体系中的 U(VI) 离子主要以 UO_2^{2+} 形态存在, 与 GOs 表面所带正电荷相互排斥, 吸附能力较低, 但是有很多文献研究表明 UO_2^{2+} 与 SO_4^{2-} 可以相互络合后可以形成多种硫酸铀酰络阴离子, 虽然对于两者所形成的络合物的性质方面依然存在争议, 如络合物的稳定常数等, 但大多数的作者都认为存在如下反应^[17]

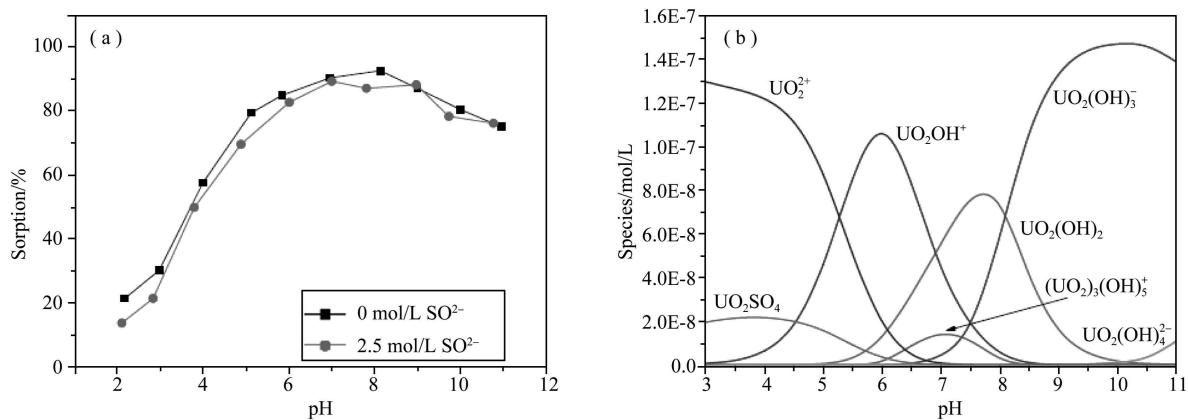
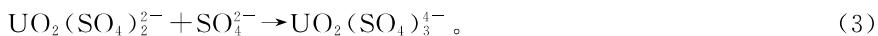


图4 (a) pH 与 SO_4^{2-} 浓度对 U(VI) 在 GOs 上吸附的影响图;(b) 不同 pH 条件下 U(VI) 和 SO_4^{2-} 共同存在时形态分布



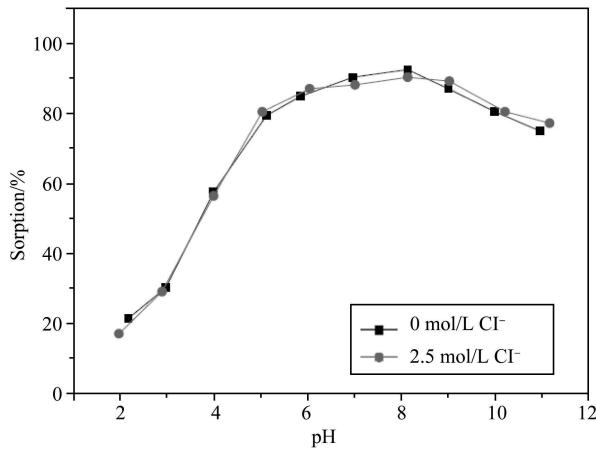
这些反应通常在酸性条件下进行,并与 SO_4^{2-} 浓度有关,所以在以 SO_4^{2-} 作为吸附体系的背景电解质离子时,会有可溶性络合物 UO_2SO_4 的产生,使得在 pH 在 2.0~4.0 时吸附百分数较 NO_3^- 作为吸附体系的背景电解质离子时略微降低,但是由于此时吸附体系中的 UO_2SO_4 浓度较低,所以所体现出的影响较小。当 pH>4.0 时, SO_4^{2-} 对 GOs 的表面有一定程度的改变,但是对 U(VI) 的形态与吸附影响不明显^[18]。

2.5 Cl^- 对 U(VI) 离子吸附的影响

图5给出 Cl^- 对 U(VI) 在 GO 表面吸附的影响, Cl^- 对于 U(VI) 离子在 GO 上的吸附与没加时相比没有显著差别, Cl^- 浓度与 pH 值对于吸附体系的影响不大。因为在 Cl^- 几乎不与 UO_2^{2+} 相互结合形成络合物,仅在 pH<6.0 时存在反应

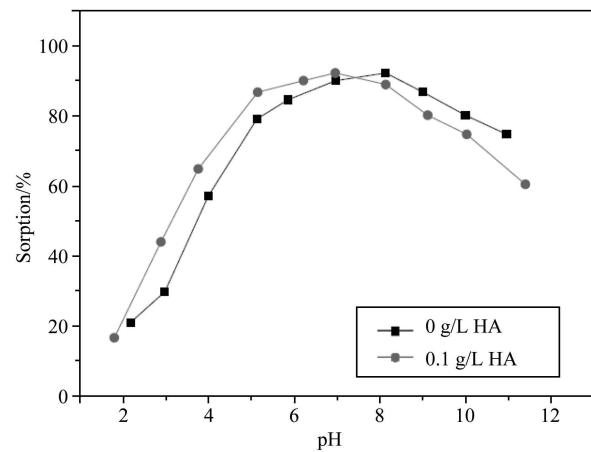


但是反应产物浓度非常小,可以忽略不计,所以 Cl^- 浓度与 pH 值的变化均不对吸附体系产生影响。



注:C(U)initial=10 mg/L, t=24 h, T=25 °C。

图5 pH 与 Cl^- 浓度对 U(VI) 在 GOs 上吸附的影响

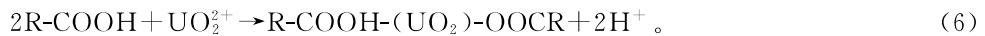


注:C(U)initial=10 mg/L, t=24 h, T=25 °C。

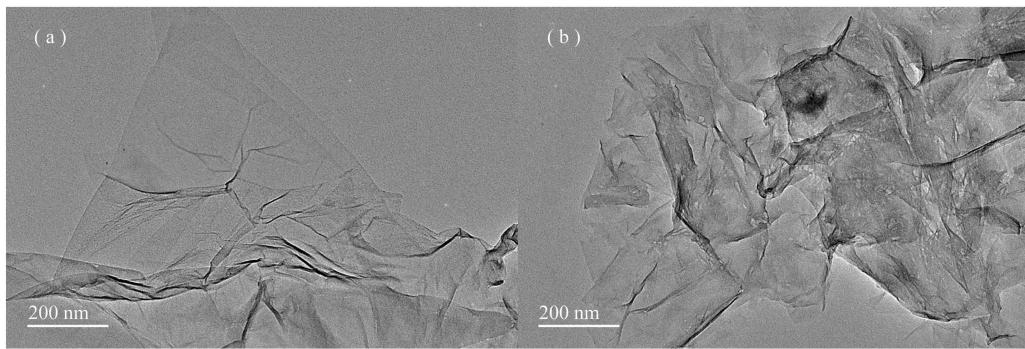
图6 pH 与 HA 浓度对 U(VI) 在 GOs 吸附的影响

2.6 腐殖酸与 pH 对 U(VI) 离子吸附的影响

HA 广泛存在与水体与土壤体系中,能够较大程度的影响石墨烯的分散性以及 U(VI) 的形态^[19-21]。图6 所示,在 pH 在 2.0~7.0 时,吸附百分数逐渐增大,并且吸附边界左移,说明此时腐殖酸对 U(VI) 离子在 GOs 上的吸附有促进作用。因为在 pH 值较低时,带负电的腐殖酸很容易吸附在 GOs 表面上,而腐殖酸与 U(VI) 有较强的络合,以 UO_2^{2+} 、 UO_2OH^+ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 以及 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_5^{2+}$ 等形态存在的 U(VI) 容易与腐殖酸表面的官能团接触,腐殖酸中的-COOH 会与 UO_2^{2+} 络合,存在反应

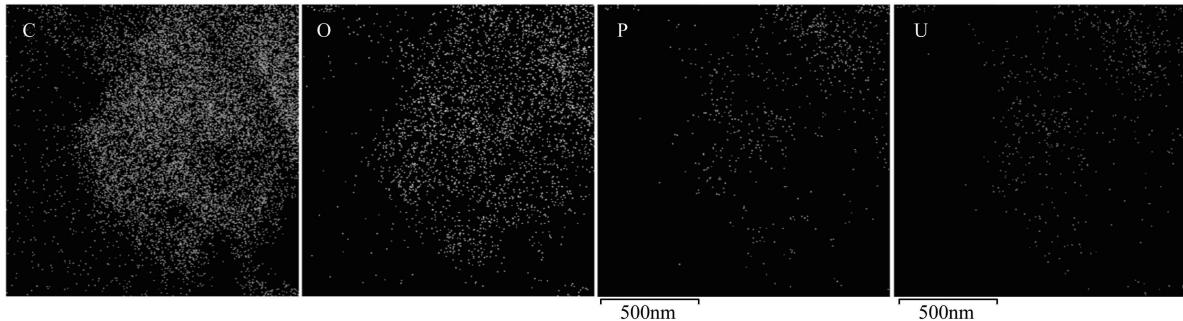


通过络合吸附到腐殖酸的表面,所以对于U(VI)离子在GOs上的吸附有增强作用。随着pH值的增大,负电荷的腐殖酸不易吸附在GOs表面,并且此时腐殖酸与U(VI)能够形成可溶性的物质,从而降低了U(VI)的吸附,当pH>7.0时,此时的GOs表面带负电荷,腐殖酸表面也带负电荷,而U(VI)离子主要是以 $UO_2(OH)_3^-$ 和 $(UO_2)_3(OH)_7^-$ 等带负电荷的形态存在,这些物质在吸附体系中由于电荷相同而互相排斥,所以溶液中的U(VI)离子的浓度升高,吸附百分数逐渐下降。



注:C(U)initial=20 mg/L, C(PO_4^{3-})=0.0025 mol/L, pH=4.50, t=24 h, T=25 °C。

图7 GOs吸附U(VI)前GO(a)与吸附后GO+ PO_4^{3-} +U(VI)后(b)的透射电子显微镜(TEM)图



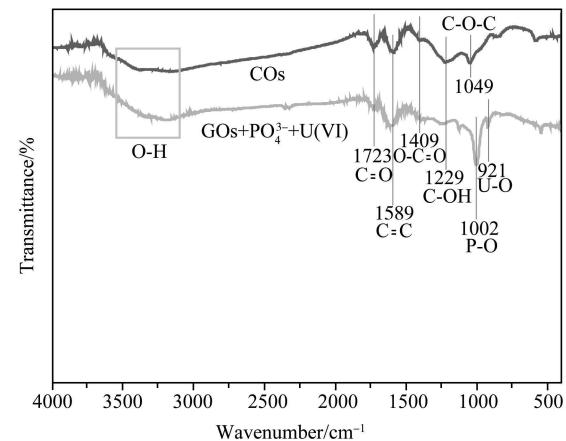
注:C(U)initial=20 mg/L, C(PO_4^{3-})=0.0025 mol/L, pH=4.50, t=24 h, T=25 °C。

图8 GOs吸附U(VI)后GO+ PO_4^{3-} +U(VI)的TEM-EDS元素面分布图

2.7 GOs吸附U(VI)前后TEM与红外分析

采用TEM-EDS探究了在添加 PO_4^{3-} 作为吸附体系的背景电解质离子的条件下,GOs吸附U(VI)前后微观形态的变化以及U(VI)和 PO_4^{3-} 在GOs上的分布情况。如图7(a)和(b)所示,在吸附U(VI)之前,GOs呈现片状结构,片层数较少,厚度较薄,有明显的褶皱,且表面较为光滑;在吸附U(VI)之后,GOs的整体形貌基本保持完好,但是材料的表面明显变得粗糙,厚度变得不均,并出现了破碎和堆叠现象,这是由于GOs表面负载了大量U(VI)及其络合物以及吸附过程中的不断振荡导致的。此外,从图8中P和U元素的TEM-EDS面分布图来看, PO_4^{3-} 和U(VI)较为均匀地分布在GOs上,且分布区域几乎重合,这表明U(VI)和 PO_4^{3-} 通过与GOs上存在的活性位点结合形成相应的三相络合物。

利用FTIR光谱技术进一步阐明GOs在 PO_4^{3-} 作为背景电解质离子存在的条件下和U(VI)之间的相互作用机理。如图9所示,比较GOs吸附U(VI)前后的FTIR谱图,一些化学键的特征吸收峰的位置和强度都发生了明显的变化。较之原始GOs,在吸附了U(VI)的GOs样品的谱图中,C=O键吸收峰的相对强度变弱(同相邻的C=C键相比),这是由于GOs上的-COOH参与了对U(VI)的吸附。而C-OH键吸收峰的相



注:C(U)initial=20 mg/L, C(PO_4^{3-})=0.0025 mol/L, pH=4.50, t=24 h, T=25 °C。

图9 GOs吸附前后的傅里叶变换红外(FTIR)谱图

对强度明显变弱且峰位置发生了红移,这表示 GOs 表面的-OH 位点也参与了对 U(VI) 的固定。此外,吸附了 U(VI) 的样品中还出现了 U-O 键和 P-O 键的峰^[22]。这表明,U(VI) 与 PO₄³⁻ 在 GOs 表面吸附并形成三相络合物(=COUO₂PO₄²⁻、=COUO₂HPO₄⁻ 或 =COUO₂H₂PO₄⁻)。

3 结语

GOs 对 U(VI) 具有较好的吸附,环境中存在各种阴离子与腐殖酸对 U(VI) 在 GOs 的吸附有不同程度的影响。总的来说,U(VI) 与环境离子之间的络合程度,以及环境离子在 GOs 表面的吸附能力会影响 U(VI) 在 GOs 表面上的吸附分配行为。实际的环境体系较为复杂,多种离子共存时,U(VI) 在 GOs 上的吸附与体系的成分密切相关,从单个的阴离子或 HA 反应体系来看,不同的离子对 U(VI) 在 GOs 上的吸附影响与反应机理不同。多种离子存在应考虑单个离子与 GOs 和 U(VI) 之间的作用,并且要考虑离子与离子之间的相关作用,共存离子与 U(VI) 或 GOs 的作用。研究结果对环境中其他吸附剂对 U(VI) 吸附行为,以及 U(VI) 在环境中的吸附扩散行为具有指导和理论意义。

参 考 文 献

- [1] 岳焕娟,孙红娟,彭同江,等.三维石墨烯材料的制备及在水处理中的应用研究进展[J].材料导报,2018,32(8):2601-2617.
- [2] Yu S, Wang X, Ai Y, et al. Experimental and theoretical studies on competitive adsorption of aromatic compounds on reduced graphene oxides [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 5654-5662.
- [3] 张蓉,付婧,罗田,等.氧化石墨烯纳米材料的制备及其对 Eu(III)吸附性能[J].环境化学,2018,37(4):798-806.
- [4] Zhao G, Wei T, Yang X, et al. Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solution [J]. Dalton Transactions, 2012, 41: 6182-6188.
- [5] Sun Y, Yang S, Chen Y, et al. Adsorption and desorption of U(VI) on functionalized graphene oxides: a combined experimental and theoretical study [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49: 4255-4262.
- [6] Wang Y, Liu X, Huang Y, et al. Interaction mechanism of U(VI) and graphene oxide from the perspective of particle size distribution [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 311: 209-217.
- [7] Mei H, Tan X, Yu S, et al. Effect of silicate on U(VI) sorption to γ -Al₂O₃: Batch and EXAFS studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 371-378.
- [8] Liu G, Mei H, Zhu H, et al. Investigated of U(VI) sorption on silica aerogels: Effects of specific surface area, pH and coexistent electrolyte ions [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 246: 140-148.
- [9] Ren X, Wu Q, Xu H, et al. New insight into GO, cadmium(II), phosphate interaction and its role in GO colloidal behavior [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50: 9361-9369.
- [10] 王敏,邵鑫,刘凤珍.水热法制备硫化铜-氧化石墨烯复合物及其电化学性能研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2013,26(1):53-56.
- [11] 刘雪华,邵鑫,刘凤珍,等.氧化石墨-氧化铜复合材料的制备及其光催化性能研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2013,26(1):40-42.
- [12] Zhao G, Li J, Ren X, et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45: 10454-10462.
- [13] 胡耀强,郭敏,叶秀深,等.磺酸基树脂对铜、铅、镉离子的吸附行为[J].聊城大学学报(自然科学版),2021,34(3):48-54.
- [14] Chen W, Cai Y, Lv Z, et al. Improvement of U(VI) removal by tuning magnetic metal organic frameworks with amine ligands[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 334: 116495.
- [15] Katsoyannis I A. Carbonate effects and pH-dependence of uranium sorption onto bacteriogenic iron oxides: Kinetic and equilibrium studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 139: 31037.
- [16] Mehta V S, Maillet F, Wang Z, et al. Effect of reaction pathway on the extent and mechanism of uranium(VI) immobilization with calcium and phosphate [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50: 3128-3136.
- [17] 巴恩斯,王顺昌,王景津.硫酸水溶液中阴离子交换铀的扩散动力学[J].核原料,1976,1:30-37.
- [18] 刘文娟,徐伟昌,王宝娥.溶液中其他离子对微生物吸附铀的影响[J].铀矿冶,2004,23(3):143-146.
- [19] Tan X L, Wang X K, Geckes H, et al. Sorption of Eu(III) on humic acid or fulvic acid bound to hydrous alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS, and batch techniques[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 6532-6537.
- [20] Tan L, Wang X, Tan X, et al. Bonding properties of humic acid with attapulgite and its influence on U(VI) sorption [J]. Chemical Geology, 2017, 464: 91-100.
- [21] Liu G, Mei H, Zhang H, et al. Characterization of the sorption behavior and mechanism of U(VI) on sericite by batch experiments and spectroscopic techniques[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 313: 333-342.
- [22] 王念念,鱼海龙,田力,等.有机膦改性氧化石墨烯的制备及其在 PP 及 EP 中的阻燃性能[J].聊城大学学报(自然科学版),2020,33(6):88-94.