第44卷第9期 原子能科学技术 Vol. 44, No. 9
2010年9月 Atomic Energy Science and Technology Sep. 2010

碳纳米管-环糊精复合材料对Eu(Ⅲ)的吸附

李瑞东[1],侯立安[2],张志利[1],王 磊[3],赵 兵[1]
(1.第二炮兵工程学院,陕西 西安 710025;2.第二炮兵工程设计研究院,北京 100011;3.91003部队,海南 三亚 572016)

摘要:在等离子体条件下用有机大分子材料环糊精对碳纳米管进行功能化处理,制备出一种新的放射性核素吸附材料,即碳纳米管-环糊精复合材料。实验研究了pH、时间、离子强度对该材料吸附Eu(Ⅲ)的影响。该材料对废水中Eu(Ⅲ)的吸附速率快,吸附率在95%以上,通过吸附方程推算得到对Eu(Ⅲ)的最大吸附量可达约80 mg/g,废水中其它离子及浓度对Eu(Ⅲ)的吸附无明显影响。

关键词:碳纳米管;环糊精;吸附;Eu(Ⅲ)
中图分类号:X703.1;TB383 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-6931(2010)09-1043-04

Adsorption of Eu(Ⅲ) Onto Composite Material of Multiwall Carbon Nanotubes-β-Cyclodextrin

LI Rui-dong[1], HOU Li-an[2], ZHANG Zhi-li[1], WANG Lei[3], ZHAO Bing[1]
(1. *The Second Artillery Engineering Institute*, *Xi'an* 710025, *China*;
2. *Engineering Design & Research Institute of the Second Artillery Crops*, *Beijing* 100011, *China*;
3. *No.* 91003 *Army of PLA*, *Sanya* 572016, *China*)

Abstract: β-cyclodextrin (β-CD) was grafted on multiwall carbon nanotubes (MWCNT) by using plasma techniques. The new material of MWCNT-β-CD composites can adsorb radionuclides quickly. Effects of pH, contact time and ionic strength on the adsorption of Eu(Ⅲ) to MWCNT-β-CD composites were investigated. The results indicate that the sorption of Eu(Ⅲ) from aqueous solution is fast and more than 95% Eu(Ⅲ) is adsorbed to MWCNT-β-CD composites. The adsorption capacity of MWCNT-β-CD composites is about 80 mg/g for Eu(Ⅲ) calculated from the adsorption isotherms. Other ions and their concentrations have no obvious effect on adsorption of Eu(Ⅲ) onto composite material of MWCNT-β-CD.

Key words: multiwall carbon nanotubes; β-cyclodextrin; adsorption; Eu(Ⅲ)

随着核能和放射性同位素的大规模应用,放射性废水的处理日益受到各国重视,经过几十年的研究,放射性废水处理技术获得极大发展。吸附法因其工艺简单、去污系数高、可净化高含盐量(大于10 g/L)的放射性废水等特点受到青睐[1]。目前,高选择性复合吸附剂的研究开发是吸附法运用中的热点。

碳纳米管是一种新型纳米材料。自1991年

收稿日期:2010-01-25;修回日期:2010-04-29
作者简介:李瑞东(1986—),男,山东潍坊人,硕士研究生,兵器发射理论与技术专业

日本电镜学家 Iijima 用真空电弧蒸发石墨电极制备出碳纳米管以后[2]，其特殊的结构引起广泛关注。研究发现，碳纳米管具有丰富的纳米空隙结构和巨大的比表面积。理论计算得出，碳纳米管的比表面积可在 50～1 315 m^2/g 大范围变化[3]，因此，碳纳米管有着良好的吸附性能。Yang 和 Gong 等[4-5]把碳纳米管应用于水中苯酚、苯胺和阳离子染料的脱除，具有很好的吸附效果，且易于分离。对碳纳米管功能化处理可进一步增强其吸附性能，适当的功能化处理不仅可除去碳纳米管表面的无定形碳、碳纳米管颗粒等杂质，而且能引入不同种类的官能团，提高吸附性能。三价镧系和三价锕系元素的价电子结构、离子半径以及化学性质极为相似，因此，具有相似的吸附性质。Eu(Ⅲ)是三价锕系元素，具有较强的代表性[6-7]。

环糊精(β-CD)是一种天然的有机大分子材料，由 7 个葡萄糖分子组成，分子形如 1 个圆筒，内部为一疏水空腔，外部含有大量羟基。环糊精不仅对许多有机物质产生包络作用，而且对一些放射性核素具有极强的结合能力，易与放射性核素 Eu(Ⅲ)形成共价络合[8-9]。通过等离子体技术将环糊精接到碳纳米管表面，可增强碳纳米管与放射性核素 Eu(Ⅲ)的相互作用，提高碳纳米管的吸附能力。

1 碳纳米管-环糊精复合材料制备

将碳纳米管置于 N_2 等离子体发生器中，连续振荡 40 min，条件为 N_2 等离子体(10 Pa)，70 W，650 V，60 mA。将在等离子体条件下处理过的碳纳米管加热到 80 ℃，把环糊精(100 mL，浓度 1.50 g/L)注入发生器内，然后将碳纳米管与环糊精在80 ℃条件下连续振荡 1 周，获得的样品反复冲洗至用光谱测定法无法检测出环糊精分子。在 18 000 r/min 下离心分离碳纳米管-环糊精复合材料，不断将其从悬浮液中分离。最后将分离出的碳纳米管-环糊精复合材料在烤箱内 95 ℃下烘烤 24 h[10]。图 1a为普通碳纳米管材料，图 1b 为功能化处理后的碳纳米管-环糊精复合材料，可看出，处理后的碳纳米管表面具备了大量的功能基团分子。

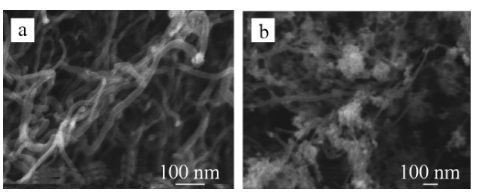

图 1 普通碳纳米管(a)与功能化处理后的碳纳米管-环糊精(b)

Fig. 1 Raw MWCNT (a) and MWCNT-β-CD (b)

在 N_2 等离子体条件下，碳纳米管表面会产生大量的自由 N 和 O 配位基团，这些 N、O 配位基团易与环糊精结合在一起，即 N 和 O 配位基团与环糊精的羟基结合在一起，使天然大分子环糊精结合在碳纳米管上。图 2为碳纳米管在等离子体条件下接枝环糊精的过程。

2 静态批吸附实验

实验所用放射性核素为 ^{152}Eu 和 ^{154}Eu 的混合物，其中 ^{154}Eu 为示踪元素。静态批吸附实验过程如图 3 所示。

关于吸附剂浓度、pH、离子强度影响的批实验步骤是：向聚乙烯离心管中加入一定量碳纳米-环糊精复合材料的悬浮液与设定离子强度的

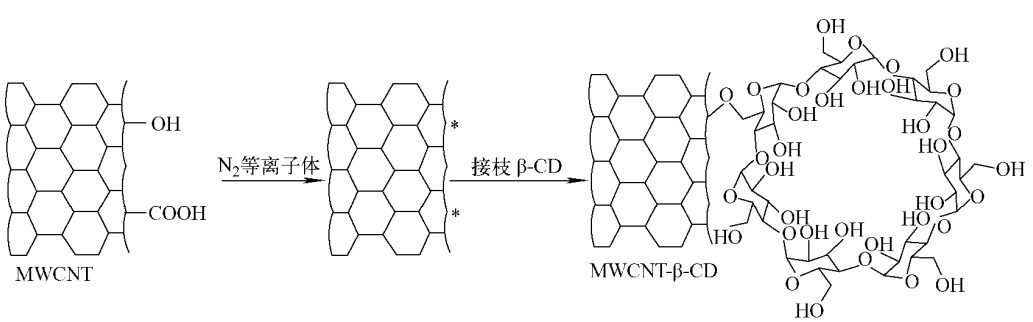

图 2 碳纳米管在等离子体条件下接枝环糊精的过程

Fig. 2 Procedure of β-CD grafted on MWCNT by using plasma techniques

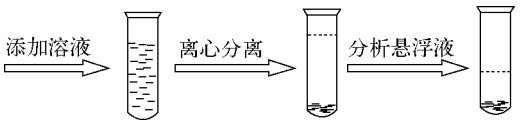

图 3　吸附实验过程示意图

Fig. 3　Procedure of sorption experiments

电解质溶液预平衡 24 h,然后加入设定浓度的 ^{152}Eu和放射性示踪元素^{154}Eu 溶液,用极少量的 $HClO_4$或 NaOH 调节体系的 pH 至所需值。然后将混合均匀的悬浮液于室温下在振荡器上振荡 4 d后,用液闪测量其计数。为消除管壁的影响,首先取悬浮液,用液闪测量其计数 $C_{悬浮}$,然后将剩余的悬浮液在 18 000 r/min 转速下离心30 min,取同样体积的上清液,用液闪测量其计数 $C_{上清}$,根据下式分别求出吸附百分数 R、吸附质在固相中的浓度c_s(mol/g)和分配系数 K_d(mL/g)。

$$R = (C_{悬浮} - C_{上清})/C_{悬浮} \times 100\%$$

$$c_s = c_0 R/m$$

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \cdot \frac{V}{m} = \frac{c_s}{c_e}$$

式中:c_0 为吸附前 Eu(Ⅲ)初始浓度,mol/L;c_e为吸附达到平衡后上清液中核素的浓度,mol/L;V 为悬浮液体积;m 为吸附质质量。

3　实验结果分析

3.1　溶液 pH 的影响

考虑到废水 pH 可能会对碳纳米管-环糊精吸附 Eu(Ⅲ)产生影响,因此,在 Eu(Ⅲ)初始浓度 9×10^{-5} mol/L,$NaClO_4$ 离子强度 $I=0.1$ mol/L,吸附剂浓度 $m/V=0.5$ g/L,$T=(298\pm1)$ K 条件下进行了不同 pH 对碳纳米管-环糊精复合材料吸附 Eu(Ⅲ)的影响实验,结果示于图 4。从图 4 可看出,在 pH 低于 5 的情况下,Eu(Ⅲ)在碳纳米管-环糊精复合材料上的吸附随 pH 升高而增加,在 pH 大于 5 情况下,吸附率已达最大值,pH 再增高对吸附率影响不大。所以优化实验条件,在废水 pH 高于 6 情况下,碳纳米管-环糊精复合材料对 Eu(Ⅲ)的吸附能力最高。由此得出,在废水 pH 低于 6 情况下,处理前需对废水进行 pH 调节,使废水 pH 尽量高于 6。

3.2　时间的影响

时间是衡量碳纳米管-环糊精材料对放射性核素吸附能力大小的 1 个重要指标。图 5 示出 Eu(Ⅲ)初始浓度为 6.5 μmol/L,pH = 6.3±0.2,$NaClO_4$ 离子强度 $I=0.1$ mol/L,$m/V=0.5$ g/L,$T=(298\pm1)$ K 条件下,碳纳米管-环糊精复合材料吸附 Eu(Ⅲ)随时间的变化曲线。可见,在 3 min 之内,溶液中 Eu(Ⅲ)已被碳纳米管-环糊精复合材料吸附,吸附速率很快。吸附达到平衡时,碳纳米管-环糊精对 Eu(Ⅲ)的吸附率超过 95%,吸附效率高。

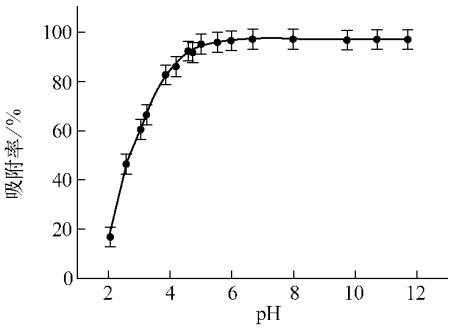

图 4　pH 对碳纳米管-环糊精吸附 Eu(Ⅲ)的影响

Fig. 4　Effect of pH on adsorption of Eu(Ⅲ) onto MWCNT-β-CD

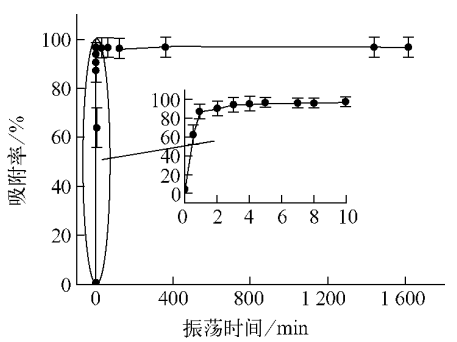

图 5　时间对碳纳米管-环糊精吸附 Eu(Ⅲ)的影响

Fig. 5　Effect of contact time on adsorption of Eu(Ⅲ) onto MWCNT-β-CD

3.3　离子强度的影响

吸附等温线可表示和计算碳纳米管-环糊精复合材料对废水中 Eu(Ⅲ)的去除能力。图 6 所示为初始 pH = 6.3 ± 0.1,$NaClO_4$ 离子强度 $I=0.01$和0.1 mol/L,$m/V=0.5$ g/L 下,Eu(Ⅲ)在碳纳米管-环糊精上的吸附等温线。图 6 表明,Eu(Ⅲ)在碳纳米管-环糊精上的吸附等温线呈线性,离子强度对 Eu(Ⅲ)在碳纳米管-环糊精上的吸附无明显影响。理想的线性吸附等温线

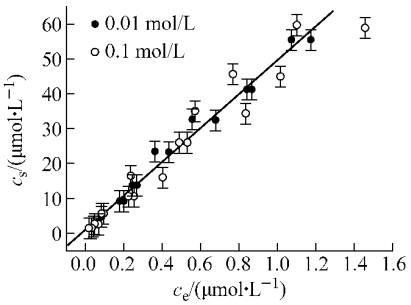

图 6 Eu(Ⅲ)在碳纳米管-环糊精上的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of Eu(Ⅲ) onto MWCNT-β-CD composites

表明，在吸附剂浓度为 0.5 g/L、Eu(Ⅲ)初始浓度高达 2.8×10^{-5} mol/L 时，碳纳米管-环糊精对 Eu(Ⅲ)的吸附还未达到饱和状态。通过计算，在 pH≈6.3 条件下，1 g 碳纳米管-环糊精材料吸附 0.015 g Eu(Ⅲ)后还未达到饱和。根据 Langmuir 方程 ($Q_e = Q_m K c_e/(1+Kc_e)$，其线性表达式为 $c_e/Q_e = 1/Q_m K + c_e/Q_m$。式中：$c_e$为被吸附物质在溶液中的浓度；$K$ 为吸附等温线斜率；Q_e和 Q_m 分别为被吸附物质在吸附材料上的浓度和最大吸附量)推算，1 g 碳纳米管-环糊精材料可吸附Eu(Ⅲ)达约0.08 g。

4 结论

碳纳米管具有丰富的纳米空隙结构和巨大的比表面积的特点，决定了碳纳米管优异的吸附能力。通过对碳纳米管进行功能化处理，制备出的碳纳米管-环糊精复合材料对 Eu(Ⅲ)具有良好的吸附能力。通过实验可得出如下结论：碳纳米管-环糊精复合材料对 Eu(Ⅲ)具有吸附快的特点，实验中几 min 内吸附率即达 95%以上；根据 Langmuir 吸附方程推算，1 g 碳纳米管-环糊精材料可吸附 Eu(Ⅲ)达约0.08 g；通过吸附等温线可得出，碳纳米管-环糊精复合材料对离子强度不敏感，具有一定的选择性吸附能力，但在高含盐量(大于 10 g/L)情况下，碳纳米管-环糊精复合材料对 Eu(Ⅲ)的选择性吸附情况有待进一步研究。

参考文献：

[1] 黄明犬，周从直，康青. 中低放射性废水处理现状与发展[J]. 西南给排水，2003，25(6)：29-32.
HUANG Mingquan, ZHOU Congzhi, KANG Qing. Development and present condition of the low and medium level radioactive liquid waste treatment[J]. Southwest Water & Waste Water, 2003, 25(6): 29-32(in Chinese).

[2] IIJIMA S. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.

[3] PEIGNEY A, LAURENT C H, FLAHAUT E, et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes[J]. Carbon, 2001, 39: 507.

[4] YANG K, WU W, JING Q, et al. Aqueous adsorption of aniline, phenol, and their substitutes by multi-walled carbon nanotubes[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42: 7 931-7 936.

[5] GONG Y, WANG B, ZENG G, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164: 1 517-1 522.

[6] RABUNG T, STUMPF T, GECKEIS H, et al. Sorption of Am(Ⅲ) and Eu(Ⅲ) onto γ-alumina: Experiment and modeling[J]. Radiochim Acta, 2000, 88: 711-716.

[7] 吴剑峰，金玉仁，许启初，等. 逆流色谱分离镅(Ⅲ)和铕(Ⅲ)的研究[J]. 分析化学，2006，34(9)：1 311-1 314.
WU Jianfeng, JIN Yuren, XU Qichu, et al. Separation of americium and europium by high speed countercurrent chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(9): 1 311-1 314(in Chinese).

[8] 张毅民，张国栋，甘永江，等. 系列单取代烷氧基-2-羟丙基-β-环糊精的合成与表征[J]. 有机化学，2006，26(6)：860-865.
ZHANG Yimin, ZHANG Guodong, GAN Yongjiang, et al. Synthesis and characterization of monosubstituted 3-aikyloxy-2-hydroxypropyl-β-cyclodextrins[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2006, 26(6): 860-865(in Chinese).

[9] 王超. β-环糊精作用下甾体化合物的生物转化特性研究[D]. 天津：天津科技大学，2005.

[10] SHAO Dadong, JIANG Zhongqing, WANG Xiangke, et al. Plasma Induced grafting carboxymethyl cellulose on multiwalled carbon nanotubes for the removal of UO_2^{2+} from aqueous solution [J]. Physical Chemistry, 2009, 113: 860-864.

[11] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. J Am Chem Soc, 1918, 40: 1 361-1 403.