

文章编号:0253-9950(2008)01-0056-05

Fe₃O₄ 纳米磁性微粒对钴和锶的吸附

刘峰¹, 杨枝¹, 刘和连¹, 罗新^{1, 2, *}

1. 东华理工大学 应用化学系, 江西 抚州 344000; 2. 东华理工大学 应用化学系 放射化学研究所, 江西 抚州 344000

摘要:为降低⁹⁰Sr和⁶⁰Co对环境的污染,用共沉淀法制备了粒径为10 nm的Fe₃O₄磁性微粒,分散于水中生成饱和磁化强度(*M*)为350 kA/m的水基磁流体,用此磁流体对Co²⁺, Sr²⁺进行了吸附研究。结果表明,在45℃,吸附60 min时,Co²⁺, Sr²⁺分别在pH=7和pH=8下达到吸附平衡,吸附容量为1.794, 0.962 mmol/g。用Langmuir等温模型、假二级动力学模型探讨了Fe₃O₄纳米磁性微粒对Co²⁺, Sr²⁺的吸附机制,研究结果表明,该过程是单离子层吸附过程。

关键词:钴; 锶; 吸附; Fe₃O₄ 纳米磁性微粒

中图分类号: O647.3 **文献标志码:** A

Adsorption of Cobalt and Strontium on Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles

LIU Feng¹, YANG Zhi¹, LIU He-lian¹, LUO Xin^{1, 2, *}

1. The Applied Chemistry Department, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China;
2. The Institute of Radiation Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China

Abstract: Adsorption is an efficiency method to decrease the pollution of ⁹⁰Sr and ⁶⁰Co. The adsorption behavior of cobalt and strontium on Fe₃O₄ magnetic nanoparticles was studied in this paper. The adsorbent applied here was prepared by co-precipitation, and can form water-based ferrofluids. Its saturation magnetization is 350 kA/m. The experiments show that the *Q*_{max} of cobalt and strontium are 1.794 mmol/g and 0.962 mmol/g at pH=7 and pH=8, respectively. The adsorption process follows a pseudo-second kinetics and the Langmuir isotherm, which indicates the adsorption is a monolayer adsorption.

Key words: cobalt; strontium; adsorption; Fe₃O₄ magnetic nanoparticles

放射性废物处理是当今世界的重大环境问题之一^[1-4]。⁹⁰Sr和⁶⁰Co是核电站放射性废物的重要组成部分。⁹⁰Sr来自于核燃料裂变产物,⁶⁰Co是核反应装置中的中子活化产物^[5]。这两种核素既会对环境产生污染,又可在医疗领域被广泛利用。⁶⁰Co是良好的医用γ放射源,应用于放射性治疗及化学治疗。⁹⁰Sr是β放射源,可用于表面探

伤、眼部疾病和免疫治疗等。如果把生物兼容性分子包覆的吸附有⁹⁰Sr或⁶⁰Co的纳米磁性微粒注射到人体内,在磁场作用下可以定位并富集于病灶,从而彻底改变目前传统的放疗模式,这将是一种高效、创新的放疗方法。因而,了解⁹⁰Sr和⁶⁰Co在磁性微粒上的吸附行为有着重要意义。

对有害离子的去除有许多传统的方法,例如

收稿日期:2006-12-25;修订日期:2007-03-21

作者简介:刘峰(1981—),男,山东青岛人,硕士研究生,纳米磁性材料专业

* 通讯联系人

沉淀、萃取、离子交换、电化学和生物富集等^[6-9]。吸附,尤其是磁性颗粒的吸附近来受到关注。Ebner 等^[5]利用天然磁铁矿石颗粒对放射性核素进行了吸附研究。纳米磁性微粒是一种新颖的吸附剂,它与传统的吸附剂相比有着比表面积大、高效、易于实现磁液分离等优点。磁液分离是指在一定磁场作用下将磁流体中的纳米磁性微粒与水相分离,这里应用的磁场是小型永久磁场。吸附完成后,将吸附有⁹⁰Sr 和⁶⁰Co 的磁性微粒用水泥固化。因为同位素的化学性质基本相同,它们的吸附行为也基本一致,本工作拟利用稳定元素 Sr 和 Co 来模拟磁性微粒对⁹⁰Sr 和⁶⁰Co 的吸附,以找到最佳 pH 值和吸附时间,并应用假二级动力学模型、Langmuir 等温方程探讨 Co^{2+} , Sr^{2+} 在磁性微粒上的吸附行为。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

七水合硫酸亚铁、硝酸铁、氯化钴、氯化锶、氯化镧、碳酸铯均为市售国产分析纯。GGX-9 型原子吸收光谱仪,北京科创海光仪器有限公司;MPD X'PERT 型 X 射线粉末衍射仪,荷兰 Philips 公司;JEM-2000EX 型透射电子显微镜,日本电子公司。

1.2 Fe_3O_4 纳米磁性微粒的制备

将适量的 FeSO_4 溶液、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入到三颈瓶中,氮气保护下低速搅拌,滴加氨水至 pH 为 11 后,45 °C 水浴恒温 50 min。然后将产物转移至烧杯中,在小型永久磁场作用下,将纳米磁性微粒从水相中分离,蒸馏水洗涤 3 次后成为水基磁流体。

1.3 吸附实验

不同 pH 值下,将 40 mL 含有 0.232 g 的磁流体加到一定量的 Co^{2+} 溶液中,吸附 60 min 后磁液分离,取上层清液进行原子吸收光谱分析。

不同 pH 值下,将 40 mL 含有 0.232 g 的磁流体加到一定量的 Sr^{2+} 中,吸附 60 min 后磁液分离,加入 15 mL 2 g/L 镧盐消除共存元素铁的干扰和 30 mL 1 g/L 铯盐消除电离干扰后,取上层清液进行原子吸收光谱分析。

控制 pH 值,分别在不同吸附时间和不同 Co^{2+} , Sr^{2+} 浓度下,进行磁流体对 Co^{2+} , Sr^{2+} 的吸附实验,分析方法同上。

1.4 表征手段

利用 X 射线粉末衍射仪对所得产物进行晶型检测,利用透射电子显微镜对所得产物进行粒径检测。

2 结果和讨论

2.1 Fe_3O_4 纳米磁性微粒的物相和形貌

Fe_3O_4 纳米磁性微粒的 X 射线粉末衍射图和透射电子显微图示于图 1, 2。如图 1, 2 所示,产物粒子的 XRD 衍射特征峰表明为反尖晶石结构的 Fe_3O_4 , 电镜照片显示粒子为球形,分散均匀,粒径约为 10 nm。

2.2 pH 和 Co^{2+} , Sr^{2+} 初始质量浓度对吸附的影响

pH 值对 Fe_3O_4 纳米磁性微粒吸附 Co^{2+} , Sr^{2+} 的影响示于图 3。从图 3 看出, Co^{2+} , Sr^{2+} 分别在 pH=7 和 pH=8 达到最大吸附量。磁性微粒对 Co^{2+} 的吸附量随着 pH 值的增大而逐渐增大,在 pH=7 时达到最大吸附量 1.794 mmol/g;

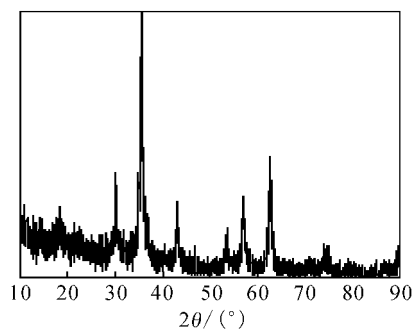


图 1 Fe_3O_4 纳米磁性微粒的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

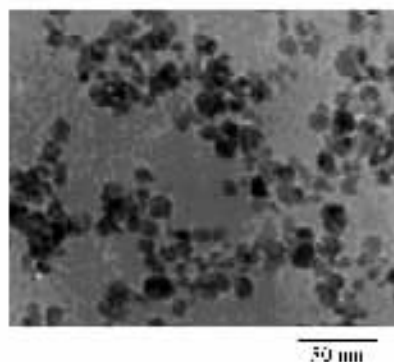


图 2 Fe_3O_4 纳米磁性微粒的 TEM 图
Fig. 2 TEM photo of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

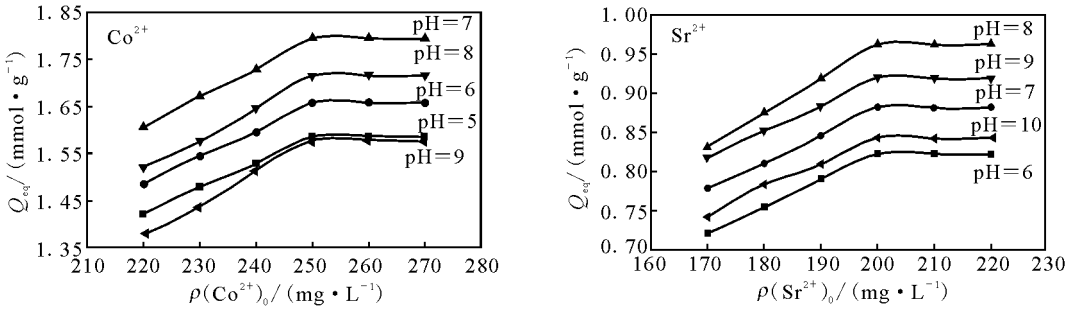


图 3 pH 值和 Co^{2+} , Sr^{2+} 初始质量浓度对 Fe_3O_4 纳米磁性微粒吸附 Co^{2+} , Sr^{2+} 的影响

Fig. 3 Effects of pH and the mass concentration on the adsorption of Co^{2+} and Sr^{2+} on Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

$t=45\text{ }^\circ\text{C}$, $t=60\text{ min}$

继续增大 pH 值, 吸附量反而呈现下降的趋势。磁性微粒对 Sr^{2+} 的吸附量与 Co^{2+} 的吸附量变化趋势相似, 但在 $\text{pH}=8$ 时达到最大吸附量 0.962 mmol/g 。

初始质量浓度越大, Fe_3O_4 纳米磁性微粒对 Co^{2+} , Sr^{2+} 的吸附量越大, 当 Co^{2+} , Sr^{2+} 的初始质量浓度分别大于 250 mg/L 和 200 mg/L 时, 吸附量不再有明显变化。

2.3 温度对吸附的影响

$\text{pH}=7$ 时, 将 0.232 g Fe_3O_4 纳米磁性微粒加入到 50 mL 初始质量浓度为 250 mg/L 的 Co^{2+} 溶液中, 在不同温度下进行吸附。 $\text{pH}=8$ 时, 将 0.232 g Fe_3O_4 纳米磁性微粒加入到 50 mL 初始质量浓度为 200 mg/L 的 Sr^{2+} 溶液中, 在不同温度下进行吸附。温度对 Fe_3O_4 纳米磁性微粒吸附 Co^{2+} , Sr^{2+} 的影响示于图 4。从图 4 看出, 随着温度的升高, 磁性微粒对 Co^{2+} , Sr^{2+} 的吸附量逐渐升高, 在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大吸附量, 分别为 1.791 mmol/g Co , 0.959 mmol/g Sr 。继续升高温度, 磁性微粒对 Co^{2+} , Sr^{2+} 的吸附量呈现下降的趋势。

2.4 吸附时间对吸附的影响

$45\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$ 时, 将 0.232 g Fe_3O_4 纳米磁性微粒加入到 50 mL 初始质量浓度为 250 mg/L 的 Co^{2+} 溶液中, 在不同时间下进行吸附。 $45\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8$ 时, 将 0.232 g Fe_3O_4 纳米磁性微粒加入到 50 mL 初始质量浓度为 200 mg/L 的 Sr^{2+} 溶液中, 在不同时间下进行吸附。吸附时间对磁性微粒吸附 Co^{2+} , Sr^{2+} 的影响示于图 5。从图 5 看出, 随着时间的增加, Fe_3O_4 纳米磁性微粒对 Co^{2+} , Sr^{2+} 的吸附量不断增大, 在吸附时间为 60

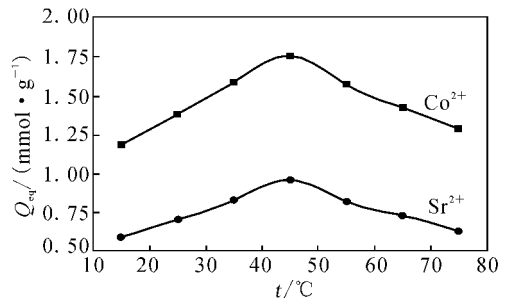


图 4 温度对 Fe_3O_4 纳米磁性微粒吸附 Co^{2+} 和 Sr^{2+} 的影响

Fig. 4 Effects of temperature on the adsorption of Co^{2+} and Sr^{2+} on Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

$t=60\text{ min}$

Co^{2+} : $\text{pH}=7$, $\rho(\text{Co}^{2+})_0=250\text{ mg/L}$;

Sr^{2+} : $\text{pH}=8$, $\rho(\text{Sr}^{2+})_0=200\text{ mg/L}$

min 时, 分别达到最大吸附量 1.795 mmol/g Co 和 0.961 mmol/g Sr 。

应用假二级动力学模型分析了吸附时间与 Fe_3O_4 纳米磁性微粒吸附 Co^{2+} , Sr^{2+} 的关系。 Fe_3O_4 纳米磁性微粒吸附 Co^{2+} , Sr^{2+} 的动力学方程为:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_{eq} - Q_t)^2 \quad (1)$$

式(1)经分离变量和重排后得到:

$$\frac{1}{(Q_{eq} - Q_t)} = \frac{1}{Q_{eq}} + kt \quad (2)$$

式(2)经重排后得到:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (3)$$

式(3)即为假二级动力学方程, 其中 Q_{eq} 为平衡吸附量, mmol/g ; t 为吸附时间, min ; k 为吸附速率

常数, $g \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。利用图 5 中的数据依据式(3)作图, 得到动力学曲线并示于图 6, 拟合结果列入表 1。

由各参数可知, Fe₃O₄ 磁性微粒对 Co²⁺, Sr²⁺ 的吸附行为完全符合假二级动力学模型。由该模型理论可以推断, Fe₃O₄ 磁性微粒对 Co²⁺, Sr²⁺ 的吸附是共用或交换电子的过程^[10]。

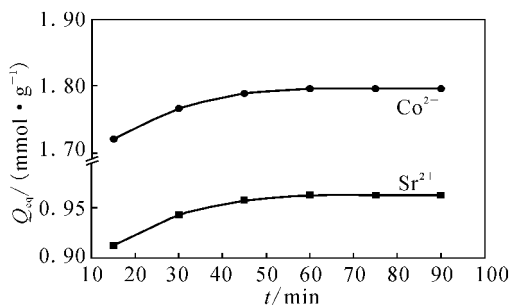


图 5 吸附时间对 Fe₃O₄ 纳米磁性微粒吸附 Co²⁺ 和 Sr²⁺ 的影响

Fig. 5 Effects of contact time on adsorption of Co²⁺ and Sr²⁺ on Fe₃O₄ magnetic nanoparticles

$t = 45 \text{ } ^\circ\text{C}$

Co²⁺: pH=7, $\rho(\text{Co}^{2+})_0 = 250 \text{ mg/L}$;

Sr²⁺: pH=8, $\rho(\text{Sr}^{2+})_0 = 200 \text{ mg/L}$

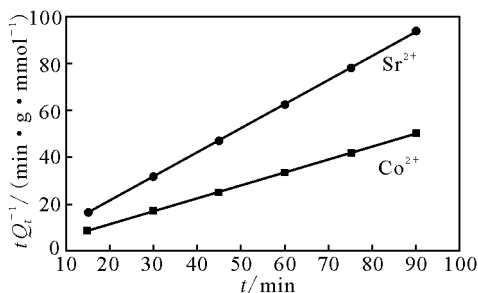


图 6 Fe₃O₄ 纳米磁性微粒吸附 Co²⁺ 和 Sr²⁺ 的动力学曲线

Fig. 6 Kinetic curve for the adsorption of Co²⁺ and Sr²⁺ on Fe₃O₄ magnetic nanoparticles

表 1 Co²⁺ 和 Sr²⁺ 的动力学参数

Table 1 Kinetic constants of Co²⁺ and Sr²⁺

M ²⁺	Q _{eq} / (mmol · g ⁻¹)	k/ (g · mmol ⁻¹ · min ⁻¹)	r ²
Co ²⁺	1.804	1.024	0.998
Sr ²⁺	0.971	1.112	0.997

2.5 Langmuir 吸附等温线

Langmuir 等温模型是比较常用的等温模型, 其等温方程式为:

$$\frac{\rho_{\text{eq}}}{Q} = \frac{\rho_{\text{eq}}}{Q_{\text{max}}} + \frac{1}{K_1 Q_{\text{max}}} \quad (4)$$

式(4)中, Q_{max} 代表最大吸附量, mmol/g; Langmuir 吸附等温方程常数 K₁ 表示单分子层的吸附能力, L/g; ρ_{eq} 为吸附平衡时溶液中 Co²⁺ 或 Sr²⁺ 的质量浓度, mg/L。

应用 Langmuir 等温模型研究 Co²⁺, Sr²⁺ 在 Fe₃O₄ 纳米磁性微粒上的吸附行为, 相应的吸附等温线示于图 7; 利用吸附等温线的斜率和截距计算等温模型中的常数列入表 2。结果表明, 磁性微粒对 Co²⁺, Sr²⁺ 的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温模型。说明磁性微粒的表面由大量吸附活性中心组成, 每个活性中心只能吸附一个离子, 当吸附中心达到吸附饱和状态时, 磁性微粒表面便会形成类似单分子层结构的离子吸附层, 即磁性微粒吸附 Co²⁺, Sr²⁺ 的过程属于单离子层吸附。根据吸附等温线计算得到 Co²⁺, Sr²⁺ 的最大吸附量分别为 1.803, 0.974 mmol/g, 与实验得出的结果基本符合。

2.6 其它种类吸附剂对 Co²⁺, Sr²⁺ 的吸附

采用其它种类吸附剂对 Co²⁺, Sr²⁺ 进行吸附研究, 并与 Fe₃O₄ 纳米磁性微粒的吸附性能作比较, 结果列入表 3。与 Fe(OH)₃、天然磁铁矿石

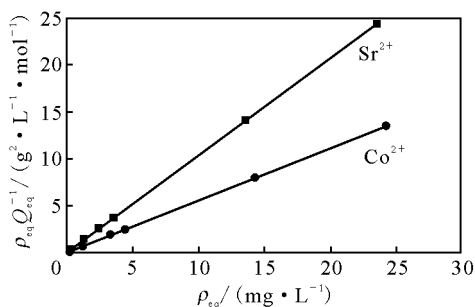


图 7 Co²⁺ 和 Sr²⁺ 的 Langmuir 等温线

Fig. 7 Langmuir isotherm of Co²⁺ and Sr²⁺

表 2 Co²⁺ 和 Sr²⁺ 的 Langmuir 等温模型及其参数

Table 2 Langmuir isotherm constants of Co²⁺ and Sr²⁺

M ²⁺	Q _{max} / (mmol · g ⁻¹)	K ₁ / (L · g ⁻¹)	r ²
Co ²⁺	1.803	15.62	0.997 4
Sr ²⁺	0.974	14.22	0.997 9

表 3 不同吸附剂对 Co^{2+} 和 Sr^{2+} 的吸附Table 3 Adsorption of Co^{2+} and Sr^{2+} on different adsorbents

吸附剂 (Adsorbents)	$Q(\text{Co}^{2+})_{\text{eq}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q(\text{Sr}^{2+})_{\text{eq}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0.437	0.195
天然磁铁矿颗粒 ^[5] (Natural magnetic particle)	7.76×10^{-3}	4.14×10^{-3}
Fe_3O_4 颗粒 ($\approx 50 \mu\text{m}$) (Fe_3O_4 particle)	1.08	0.588
Fe_3O_4 纳米磁性微粒 (Fe_3O_4 magnetic nanoparticles)	1.794	0.962

颗粒^[5]、 Fe_3O_4 颗粒 ($50 \mu\text{m}$) 3 种吸附剂相比, 纳米磁性微粒对 Co^{2+} , Sr^{2+} 的吸附量最大, 说明 Fe_3O_4 纳米磁性微粒对 Co^{2+} , Sr^{2+} 的吸附是高效的。

3 结 论

用稳定同位素⁵⁹Co 和⁸⁸Sr 来模拟放射性⁶⁰Co 和⁹⁰Sr 在 Fe_3O_4 纳米磁性微粒上的吸附。 Co^{2+} , Sr^{2+} 在磁性微粒上的吸附容量分别为 1.794, 0.962 mmol/g。与其他几种不同吸附剂相比, Co^{2+} , Sr^{2+} 在 Fe_3O_4 纳米磁性微粒的吸附是高效的。吸附完成后, 可将吸附有 Co^{2+} , Sr^{2+} 的磁性微粒用常规的方法进行固化处理 (如水泥固化)。 Co^{2+} , Sr^{2+} 在 Fe_3O_4 纳米磁性微粒的吸附过程符合假二级动力学模型。该吸附过程可用 Langmuir 等温式来描述, 为单离子层吸附。

把吸附有⁶⁰Co 或⁹⁰Sr 的纳米磁性微粒应用于实际放疗, 尚在进一步研究工作中。

参考文献:

[1] 章英杰, 范显华, 苏锡光, 等. Pu 在铁及铁氧化物上的吸附行为研究[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27 (4): 193-197.

[2] 李世红, 李春江, 于 涛, 等. Cs^+ 和 Yb^+ 在方解石、高岭石、蒙脱石、绿泥石和海绿石上的吸附实验研究[J]. 核化学与放射化学, 2002, 24(2): 70-76.

[3] 石正坤, 康厚军, 张 东, 等. ⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 在水泥固化体中的吸附核迁移行为[J]. 同位素, 2001, 14(3-

4): 174-178.

- [4] 李德成, 黄圣彪, 王文华, 等. 铈 (III) 在不同土壤中的吸附、解吸动力学研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 548-553.
- [5] Ebner A D, Ritter J A, Navratil J D. Adsorption of Cesium, Strontium, and Cobalt Ions on Magnetite and a Magnetite-Silica Composite [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 1 615-1 623.
- [6] Bird G A, Hesslein R H, Mills K H, et al. Bioaccumulation of Radionuclides in Fertilized Canadian Shield Lake Basins[J]. Sci Total Environ, 1998, 218(1): 67-83.
- [7] Tomioka N, Tanaka K, Uchiyama H, et al. Recovery of Cs-137 by Bioaccumulation System Using Phodococcus Erythropolis CS98[J]. J Ferm Bioeng, 1998, 85(6): 604-608.
- [8] Ernest M V, Bibler J P, Whitley R D, et al. Development of a Carousel Ion-Exchange Process for Removal of Cesium-137 From Alkaline Nuclear Waste [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 36 (7): 2 775-2 788.
- [9] Asfari Z, Bressot C, Vicens J E A. Doubly Crowned Calix[4]arenes in the 1, 3-Alternate Conformation as Cesium-Selective Carriers in Supported Liquid Membranes [J]. Anal Chem, 1995, 67(18): 3 133-3 139.
- [10] Sheha R R, Metwally E. Equilibrium Isotherm Modeling of Cesium Adsorption Onto Magnetic Materials[J]. J Hazard Mater, 2007, 143(1-2): 354-361.