



南 华 大 学
UNIVERSITY OF SOUTH CHINA

课程设计(报告)

题 目 壳聚糖/羟基磷灰石复合材料表征及其
对水中铀的吸附动力学和等温吸附线

学院名称 _____

指导教师 _____

职 称 _____

班 级 _____

学 号 _____

学生姓名 _____

2024-1-4

目录

1.铀的概况	1
1.1 铀污染状况	1
1.2 铀的分析方法及原理	2
2.羟基磷灰石及其复合材料的研究进展	4
2.1 壳聚糖和羟基磷灰石的特性	4
2.2 羟基磷灰石及其复合材料对放射性核素吸附的研究进展	6
3.仪器的原理	8
3.1 傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）的原理.....	8
3.2X-射线衍射仪(XRD)的原理	10
3.3 物相分析	10
4.关于吸附的概念	11
4.1 吸附效率	11
4.2 吸附量	11
4.3 吸附动力学模型	12
4.4 等温吸附模型	13
5.拟合动力学数据	13
6.吸附量随平衡吸附浓度的变化	14
7.总结及心得体会	15
8.参考文献	17

摘要

铀矿冶生产是铀在环境中富集的重要途径，特别是铀尾矿和废石中含有铀及其全部子体，此外少量的实验室、工厂等也会产生含铀废液。铀是放射性核素，其主要的同位素包括铀-234、铀-235 和铀-238。放射性同位素会对人体产生内照射和外照射，过量的放射性照射会对人体的造血器官、神经系统、生殖系统和消化系统造成损伤。

壳聚糖(chitosan)是由自然界广泛存在的几丁质(chitin)经过脱乙酰作用得到的，化学名称为聚葡萄糖胺(1-4)-2-氨基-B-D 葡萄糖，自 1859 年，法国人 Rouget 首先得到壳聚糖后，这种天然高分子的生物官能性和相容性、血液相容性、安全性、微生物降解性等优良性能被各行各业广泛关注，在医药、食品、化工、化妆品、水处理、金属提取及回收、生化和生物医学工程等诸多领域的应用研究取得了重大进展。针对患者，壳聚糖降血脂、降血糖的作用已有研究报告。

羟磷灰石是磷灰石中含氢氧根的纯正端元(endmember)，羟磷灰石的晶系为六方晶系，比重为 3.08，摩氏硬度为 5。纯的羟磷灰石粉末是白色，但天然的羟磷灰石会夹杂着棕色、黄色或绿色。也可以用人工的方式合成，应用于骨组织修复。羟基磷灰石还有另外一种晶体结构:单斜晶系。

准一级和准二级因为不是遵守理想的动力学模型，而是利用某种修正方法得到的新的模型。理想单因子环境中，单因子决定反应速率称为一级动力学；现实中并不存在单因子理想条件，但是众多因子中只存在一种因子决定反应速率或理论上不是一级动力学但可以相当于一级反应的动力学称为准一级动力学；二级与准二级动力学的区别同上。

关键词：铀；壳聚糖；羟基磷灰石；动力学模型；等温吸附

1. 铀的概况

1.1 土壤中铀的来源

土壤中铀的来源主要分为：天然放射性源和人为放射性源[1]。天然铀来源是指在天然物质中的铀元素及其同位素如 ^{234}U 、 ^{235}U 和 ^{238}U ，相对丰度分别为 0.005 5%、0.720% 和 99.27%。地壳是天然放射性核素的重要贮存库，但土壤中的放射性核素含量很低，对人类的生活影响不大。人为铀来源主要包括三方面[2]：

（1）来自于铀尾矿废渣

根据中国核能行业协会发布 2020 年 1~12 月全国核电运行情况，截至 2020 年 12 月 31 日，我国运行核电机组共 49 台，运行装机容量为 51 027.16 MWe（额定装机容量），占全国累计发电量的 4.94%。铀矿开采、冶炼、浓缩等过程留下的尾矿、废渣和废气等放射性污染物对周围土壤造成污染。据报道我国因铀矿开采产生的废石场和尾矿库等固体废物堆存场地约 200 处，废石总量约为 2 800 万 t，占地面积约 250 hm²；铀水冶厂排出的尾砂量约 3 000 万 t，若按平均堆放高度 4 m 计算，约需占地 375 hm²。铀矿地区中废渣、废石中铀的含量普遍比正常土壤本底值高，铀尾矿中残留铀以及其他重金属进入土壤、水体从而可能通过食物链进入人体[3]。

（2）科研产生的核废物

高校等一些科研单位应用铀等放射性核素进行科研实验，除此之外，核电站、核武器试验、放射性仪表、医疗仪器、辐射加工、农业育种和食品保藏等诸多领域都有应用。1986 年 4 月 26 日切尔诺核电站发生爆炸，爆炸泄露的核燃料浓度高达 60%，释放约 $1.2 \times 10^{10} \text{TBq}$ 放射性物质，由于放射性烟尘的扩散，整个欧洲都被笼罩在核污染的阴霾中[4-5]。2011 年 3 月 11 日，日本发生地震，之后福岛第一核电站发生核泄漏，严重污染土壤地表面和地下水以及海洋水资源，据统计受污染的水达到 1.15 万 t。

（3）战争中使用核武器

贫化铀（DU）是在天然铀中提取 ^{235}U 过程中产生的副产物，被用来制造贫铀武器如贫铀弹、穿甲炸弹、燃烧装置等[61]。近年来，贫铀武器经常被用于战争，导致战争地区的水和土壤受到严重污染。1991 年第一次海湾战争，美国及其盟国部队共投放贫铀弹近 100 万枚，总计约 3200 t。1994

年波黑冲突中北约使用 1 万多枚贫铀弹。1999 年北约对南联盟 78 d 轰炸期间，共使用 3.1 万枚贫铀弹。参加战争的士兵以及当地人出现神经衰弱、肌肉疼痛、失眠、头晕眼花、头发减少等奇怪的病症，这就是著名的“海湾战争综合症”或“巴尔干半岛综合症”。

1.2 铀的毒性

铀是毒性很强的重金属元素，其毒性主要表现在化学毒性和放射性毒性两个方面，并且和铀化合物的可溶性密切相关。土壤中溶解态铀含量越大则化学毒性越强，不溶态铀含量越大则放射性毒性越强。铀的放射性毒性表现为铀及其子体衰变产生 α 、 β 射线，致使人体患骨癌、肺癌；化学毒性表现为对人体肾脏的危害。环境中的铀经过食物链、呼吸、饮水等途径进入人体，对人体造成永久性伤害。铀具有生物动态毒性、代谢毒性和化学毒性，对哺乳动物的繁殖以及生物多样性具有长期潜在的危害[7]。

国际社会对于铀矿区的环境问题也一直保持着高度关注。瑞士洛桑联邦理工大学的研究人员在 2013 年 12 月于《Nature Communications》上报道了关于废弃矿山的铀污染问题，发现在法国中部一个湿地土壤中的铀浓度较高，原因为该地曾受过铀矿开采的影响[8]。在污染地点采集的甲虫中，铀的浓度比对照地点高 2 倍。多个研究表明，铀生产造成的污染对土壤生物的重要群体有着严重的负面生物效应。和西方国家不同的是，中国的铀矿冶企业很多在人口稠密区，如我国南方某铀矿区，目前有近 10 万农民在矿区范围内居住、生活和从事各项农业生产活动，有研究发现，该区域农田土壤有不同程度的铀污染。国内关于铀尾矿周边土壤铀污染的情况已多次报道[9,10]，如研究发现华东某铀矿开采区和尾矿库区周边稻田土壤的铀含量均超过背景值，且离污染源越近铀含量越高，同时变异系数很大，说明受人类活动的强烈影响。多个研究已经证明，铀污染对于矿区当地的生态环境和人群健康构成了严重威胁。因此，有必要以典型区域为例进行研究，分析铀污染特征及来源，进而为解决矿区放射性污染土壤的修复提出具体的解决方案。

1.3 铀的主要分析测试方法

国内外报导铀的分析方法主要为两类：放射分析法和化学分析法。放射分析法主要包括： α 能谱法、 γ 能谱法、中子活化法、裂变径迹法等[11]。化学分析法

主要包括：容量法/滴定法、分光光度法/比色法、电化学法、荧光光度法、激光
荧光法/紫外脉冲荧光法、X射线荧光光谱法（XRF）、电感耦合等离子体发射光

谱法（ICP-AES 或者 ICP-OES）、热电离质谱法（TIMS）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）等。本文着重综述了铀的分析方法在环境土壤、含铀废液、含铀矿石及铀矿地气、铀矿选冶流程、核燃料生产、核事故医学应急等方面的应用[12,13]。

（1）铀的放射检测法

α 能谱法: 放射性核素放射出 α 粒子而变成另一新核素的变化过程称 α 衰变, α 放射性测量的目的就是通过对 α 粒子能量和数量的探测从而得知被测样品中的核素种类和含量。根据不同的测量目的, 可分为总 α 放射性测量和 α 能谱测量。总 α 放射性测量不能得知样品中具体含有哪些核素和这些核素的各自活度, 这在许多情况下是远远不够的, α 能谱法就是一种利用 α 谱仪识别样品中 α 核素的种类并定量其活度的核物理学分析方法[149,10]。

γ 能谱法: γ 能谱法是通过探测和测量样品中天然放射性核素或其子体所发射的特征 γ 射线, 完成对相应放射性核素定性和定量分析的方法。

中子活化法: 中子活化分析(NAA)的原理是用反应堆、加速器或同位素中子源产生的中子作为轰击粒子的活化分析方法,是确定物质元素成分的定性和定量分析方法。

裂变径迹法: 裂变径迹法的原理是在无机玻璃或塑料绝缘材料上辐照样品, 热中子诱导裂变形成的重核将会产生亚微观径迹, 经过化学刻蚀后, 测量这些径迹的特征, 可以实现定性和定量分析。

（2）铀的化学分析法

容量法/滴定法: 穆佩娟等^[2]对行业标准方法《铀矿石中铀的测定三氯化钛还原/钒酸铵氧化滴定法》(EJ 267. 3-1984)进行了改进,在测定选冶流程样品中的铀含量时, 首先 550°C 焙烧样品 90min,继而采用盐酸-双氧水氢氟酸混酸体系和盐酸-氯化亚锡-磷酸混酸体系两步法溶样,将磷酸预先加入到锥形瓶中,以降低样品溶液的黏度,缩短过滤时间。选用二苯胺作指示剂,二氯化锡作还原剂,改善了终点灵敏度,解决了钼干扰和滴定过量的问题。该方法测定范围为 0.005%~2%(质量分数),主要用于高含量铀的测定[15]。

分光光度法/比色法: 分光光度法/比色法是通过选择不同的显色剂, 根据显色剂对铀的反应灵敏度不同, 用分光光度计来测定的分析方法。

电化学法：电位滴定法是根据滴定过程中电极电位的变化来确定终点的一种电化学分析法，与传统的氧化还原滴定不同之处是无需指示剂，而是通过指示电极与参比电极的电位变化来判断终点。

荧光光度法：荧光光度法是利用某些物质被紫外光或可见光照射后，产生能够反映该物质特性的荧光，对其进行定性和定量分析的一种光谱分析技术，由于有些物质本身不发射荧光，这就需要把不发射荧光的物质转化成为能发射荧光的物质，例如用某些荧光染料，使其与不发射荧光的物质生成络合物而发射荧光，然后再进行测定，从而大大扩展了荧光分析法的应用范围[16]。

激光荧光法/紫外脉冲荧光法：激光荧光法与普通的分子荧光法原理相似，不同之处是激光荧光法的光源采用激光器。由于激光有亮度高、方向性好、单色性好、相干性好等特点，许多仪器厂家用脉冲激光作为光源，开发出了特定的激光荧光仪器，使得仪器的信噪比大大增强，显示出较高的灵敏度和较好的选择性。近年来一些仪器厂家又将激光光源改为紫外脉冲光源，研制开发了微量铀分析仪，使得仪器的使用寿命和稳定性显著增强，这一类检测方法都统称激光荧光法。

X 射线荧光光谱法（XRF）：X 射线荧光光谱法具有不破坏样品、制样简单、分析速度快等优点，已逐渐成为一种重要的分析手段。

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES 或 ICP-OES)：发射光谱常用的光源有直流电弧、交流电弧、电火花以及电感耦合等离子体光源。前三者均为固体样，基体影响大，而 ICP 光源是 20 世纪 60 年代研制出的新型光源，ICP 光源看似火焰却并非火焰，温度远高于火焰，在此高温下，待测物原子被迅速电离激发，处于激发态的原子不稳定会从较高能级跃迁到基态，发射出具有特定特征谱线的光，通过检测器探测这种特征谱线并检测其强度，可以定量计算待测物浓度。电感耦合等离子体发射光谱仪简称 ICP-AES 或 ICP-OES。

热电离质谱法（TIMS）：热电离质谱法，又称热表面电离质谱法，是通过加热使原子电离后引入质谱仪分析，能分析从锂到铀的大部分元素，是铀同位素丰度测量最准确和常用的方法之一，广泛应用于铀矿勘探、地质研究和核燃料生产等领域[3]。

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）：电感耦合等离子体质谱法是将电感耦合等离子体(ICP)的高温电离特性与四级杆质谱计的灵敏快速扫描的优点相结合而形成的一种新型元素/同位素分析技术，与目前各种无机多元素分析技术相比，ICP-MS 是目前公认的最强有力的痕量、超痕量无机元素分析技术，已被广泛地应用于环境、半导体、医学、刑侦、生物、冶金、石油、核材料等分析领域，特别是对于一些有挑战性的痕量、超痕量元素如地质及环境样品中铀的测定,ICP-MS 有其他传统分析方法难以满足的优点。

2.羟基磷灰石及其复合材料的研究进展

2.1 壳聚糖和羟基磷灰石的特性

壳聚糖(Chitosan) 是甲壳素经化学处理脱乙酰基后的产物。甲壳素在自然资源非常丰富，是许多低等动物，特别是节肢动物，如昆虫类及其它动物外壳的重要成分。其分子链中含有大量的氨基和羧基，并可与许多重金属离子、腐殖酸类物质及表面活性剂形成稳定的螯合物，在废水处理领域有良好的作用[17]。

壳聚糖是一种白色或灰白色半透明的片状或粉状固体，无味、无臭、无毒性，纯壳聚糖略带珍珠光泽。在一些固定的条件下，壳聚糖能通过一些反应形成不同的壳聚糖衍生物，使其拥有的较大的应用范围。羟基磷灰石的晶系为六方晶系，比重为 3.08，摩氏硬度为 5。纯的羟磷灰石粉末是白色，但天然的羟磷灰石会夹杂着棕色、黄色或绿色。合成壳聚糖/羟基磷灰石的方法有很多，比如原位合成法、乳化交联法、冷冻干燥法、反向微乳液法、浸渍一提拉法和化学沉淀法等。

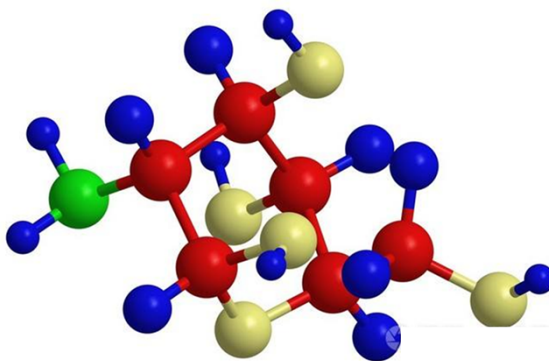


图 2.1 壳聚糖的分子结构

羟基磷灰石，又称羟磷灰石，是钙磷灰石（ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ）的自然矿物化。但是经常被写成（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）的形式以突出它是由两部分组成的。

磷灰石根据 Ca/p 比值的不同，可分为不同种类的磷酸盐。当 Ca/P 比值为 1.67 时，磷酸盐则为羟基磷灰石(HAP)，化学式为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ，通常用

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 表示。羟基磷灰石呈六方晶系结构（图 1），具有 $P6_3/m$ 空间群，属磷酸盐材料类。其中有 4 个 $\text{Ca}(\text{I})$ 原子和 6 个 PO_4^{3-} 中的 9 个 O 原子配位；6 个 $\text{Ca}(\text{II})$ 离子与 5 个 PO_4^{3-} 基团和氢氧根离子配位，这些离子之间的键合主要靠离子相互作用，而基团之间靠共价键作用。 $\text{Ca}(\text{I})$ 和 $\text{Ca}(\text{II})$ 均可用一些金属阳离子代替。羟基磷灰石晶体在自然中主要以无机物的形式存在于动物骨头组织以及牙齿中，因此羟基磷灰石在自然界中分布广泛，来源丰富[18]。

在不同环境修复中，羟基磷灰石都可被大量的阴阳离子基团所取代。HAP 结构中的 Ca^{2+} 易与 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 UO_2^{2+} 等二价阳离子取代； $-\text{OH}$ 也可与 F^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 等发生离子交换作用；部分 PO_4^{3-} 可与 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 等进行离子交换。研究表明，HAP 的吸附能力与其表面的结合位点有关，在 HAP 表面有两个吸附位点，分别是 C 和 P 位点，由钙离子组成的 C 位点带正电荷，优先吸附酸性分子；而由磷酸盐基团组成的 P 位点带负电荷，优先吸附碱性分子。不仅如此，HAP 的 Ca/P 摩尔比也与其吸附能力有着较大关系。Ca/P 摩尔比增加将有利于对酸性分子的吸附，但不利于碱性化合物的吸附。

羟基磷灰石是磷灰石中含氢氧根的纯正端元(endmember)，羟基磷灰石的晶系为六方晶系，比重为 3.08，摩氏硬度为 5。纯的羟基磷灰石粉末是白色，但天然的羟基磷灰石会夹杂着棕色、黄色或绿色。也可以用人工的方式合成，应用于骨组织修复。羟基磷灰石还有另外一种晶体结构：单斜晶系[19]。

羟基磷灰石是人体骨骼组织的主要无机组成成分。植入体内后，钙和磷会游离出材料表面被身体组织吸收，并生长出新的组织。有研究证明羟基磷灰石的晶粒越细，生物活性越高。牙齿表面的珐琅质的主要成份亦是羟基磷灰石。

羟基磷灰石可由自己制作的方式来取得。制作羟基磷灰石粉末的方法很多，比较常见的方法有沉淀法、水解法、水热法及固相等。其中水热法的设备比较复杂而且昂贵。相较于水热法，沉淀法则是操作简单、设备便宜、产能大，目前大多数以此种方法为主。但是沉淀法有一些缺点，像是粉末容易聚集在一起、质量不稳定等等。

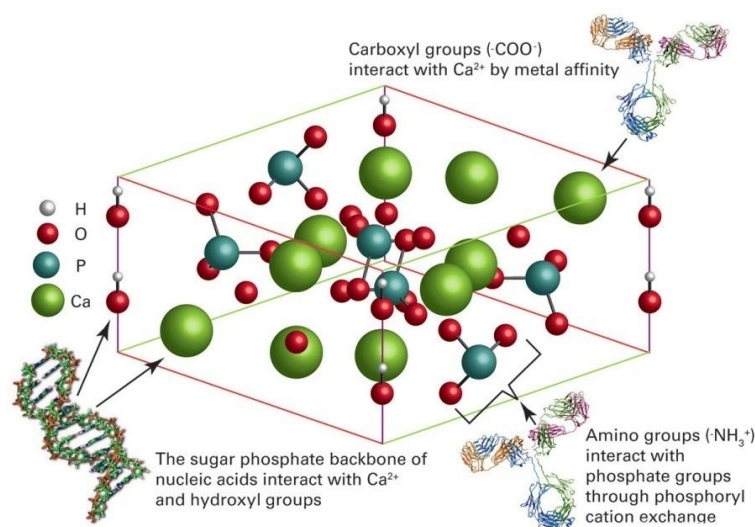


图 2.2 羟基磷灰石结构

2.2 羟基磷灰石及其复合材料的合成

（1）原位合成法

原位合成法是一种最近发展起来制备复合材料的新方法。通过这种方法制备的复合材料，增强体是在金属基体内形核、自发长大，因此，增强体表面无污染，基体和增强体的相溶性良好，界面结合强度较高。同时，不像其它复合材料，省去了繁琐的增强体预处理工序，简化了制备工艺[20]。

（2）冷冻干燥法

冷冻干燥技术是通过将湿水的物质先冻结成固态，然后通过真空条件使水分不通过升华直接变成气态，最终使材料进行脱水的处理技术。优点是干燥后的物质保持原来的化学组成和物理性质(如多孔结构、胶体性质等)。以壳聚糖和羟基磷灰石为原料，戊二醛为交联剂，采用冷冻干燥法成功制备了壳聚糖/羟基磷灰石复合海绵，并考察了在不同条件下复合海绵对铅的吸附性能。

（3）化学沉淀—涂膜法

化学沉淀法主要是向电解质溶液中加入合适的前体，其中各种组分被消散并反应形成沉淀均匀且精确的热分解，以获得高纯度的纳米粉尘材料。它的优点是可以通过溶液中的各种化学反应直接接收具有均匀化学组成的纳米粉末材料，而且容易得到均匀分布的小尺寸纳米粉体材料。采用化学沉淀法合成羟基磷灰石粉体，将粉体超声分散在壳聚糖醋酸溶液中，通过溶液共混和磁力搅拌的方法制备羟基磷灰石—壳聚糖悬浮液。使制得的 HA—CS 复合膜具有优良性能。为 HA—CS 复合膜附着金属植入物在人体环境内成功生长提供理论参[21]考。

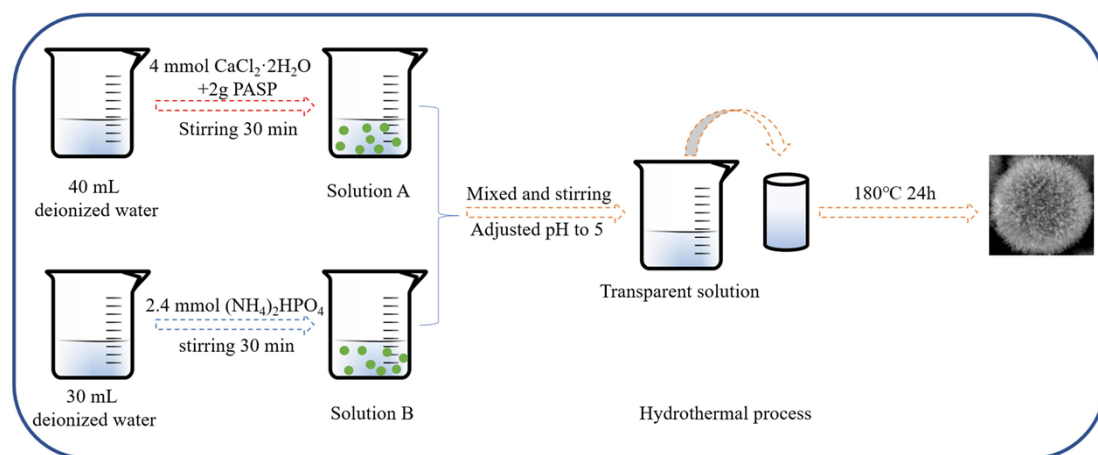


图 2.3 羟基磷灰石及其复合材料的合成原理图

2.3 羟基磷灰石及其复合材料对放射性核素吸附的研究进展

（1）络合作用

工业废水中大量的冶金废水、金属酸洗废水等，含有各种不同的重金属离子，由于壳聚糖/羟基磷灰石含有大量的活性基团，水中的重金属离子可以和各个基团形成一定的络合物且不会析出沉淀，当这些金属组分转化为络合物后，这种毒害的影响就可以减轻。达到重金属废水的处理效果。

（2）吸附架桥作用

吸附架桥机理是指微生物可通过离子键、氢键等作用与固体悬浮物相结合形成桥式连接。吸附架桥的必要条件是在胶体微粒表面存在空白空间。在通常情况下，微生物絮凝剂的絮凝效果随着该絮凝剂分子量的增加而加强，即分子量增加，絮凝效率亦随之提高；在架桥的过程中，倘若出现了微生物絮凝剂链段间的重叠，则亦会产生一定的排斥作用。壳聚糖/羟基磷灰石因其链长而和污染物发生絮凝，以达到处理废水的效果。

HAP 可以与金属阳离子形成稳定的矿物，并在氧化或还原条件下具有很高的稳定性。在不考虑其他阴阳离子共存的情况下，HAP 与铀反应的主要机制有 3 种（图 2.4）。

1、溶解沉淀作用。在酸性条件下，羟基磷灰石会溶解部分的 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} ，并与铀离子发生沉淀并形成新的物质，如 $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ；

2、离子交换作用。在溶液中二价金属离子易与羟基磷灰石发生离子交换反应，HAP 表面的钙位点可与铀离子发生离子交换作用；

3、吸附作用。 UO_2^{2+} 通过占据羟基磷灰石上的 $-\text{OH}$ 和 PO_3 的活性位点以实现铀的吸附。

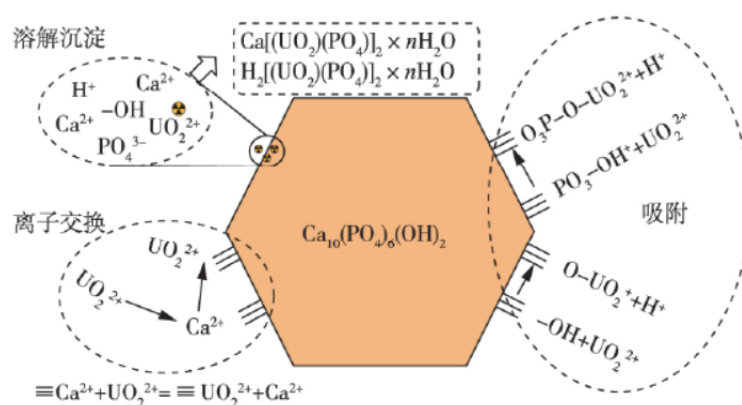


图 2.4 羟基磷灰石除铀机理图

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/448116126117007021>