

· 专论与综述 ·

无机纳米材料吸附分离放射性核素的研究进展

刘淑娟^{1,2}, 罗明标^{1*}, 李金英², 花榕¹, 林海禄¹, 李芳清¹

(1. 核资源与环境省部共建国家重点实验室培育基地(东华理工大学) 江西 南昌 330013;
2. 中国原子能科学研究院放射化学研究所 北京 102413)

摘要:介绍了无机纳米材料特殊的理化性质,综述了纳米氧化物、纳米含氧酸盐和碳纳米管等无机纳米材料在放射性核素吸附分离中的研究进展。提出应对纳米材料进行负载、修饰或功能化研究,制备高性能的复合纳米材料,提高其稳定性和选择性;寻求更经济可行的制备方法,降低纳米材料的生产成本,逐步实现产业化;深入研究纳米材料对放射性核素的吸附机理;在辐射效应对纳米吸附剂的结构稳定性影响方面开展研究,并与现有方法作比较,评价其应用的有效性和可靠性。

关键词:无机纳米材料; 吸附; 分离; 放射性核素

中图分类号: O652.6 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2012)03-0006-06

Research Development in Adsorption and Separation of Radioactive Nuclides by Inorganic Nano-materials

LIU Shu-juan^{1,2}, LUO Ming-biao^{1*}, LI Jin-ying², HUA Rong¹, LIN Hai-lu¹, LI Fang-qing¹

(1. State Key Laboratory Base of Nuclear Resources and Environment Ministry (East China Institute of Technology), Nanchang, Jiangxi 330013, China; 2. China Atomic Energy Science Research Institute of Radioactive Chemistry, Beijing 102413, China)

Abstract: The special physical and chemical properties of inorganic nano-materials were described. Research development was reviewed in inorganic nano-materials including nanosized oxides, nanosized oxy salt, carbon nanotubes for adsorption and separation of radionuclide. It made some suggestion that highlighting research emphases of nano-materials such as improving stability and selection of pollutant load, modification and functionalization to product high performance nano-materials, taking some measures for economic and feasible methods to reduce cost of nano-materials, and gradually realize the materials industrialization, exploring mechanism of nano-material adsorption for radionuclide, evaluating efficiency and reliability of inano-material application by comparison with methods in use today to research radiation effect on structure stability of nano-adsorbent.

Key words: Inorganic nano-materials; Adsorption; Separation; Radioactive nuclide

核工业的发展带动了世界发展,人们对核电发展可能带来的危害也越来越关注。在核燃料循环的工艺过程中不可避免地产生大量放射性废气、废液和废渣,由于某些核素的半衰期很长,使得核废物在很多年以后还对生物有危害作用。因此,如何妥善和严格管理核废物,避免其泄漏到生物圈中,已经成为一个国际性的政治问题和社会问题,也引起了世界各地尤其是有核国家的高度重视。如何安全、经济、妥善地处理和处置核废物,已成为核工

业可持续发展的重要问题之一。

在放射性“三废”中,放射性废水所占的比例相当大,主要来源于核燃料循环的工艺过程、医院、

收稿日期: 2011-05-17; 修订日期: 2012-04-06

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(2010GZH0012); 东华理工大学核资源与环境重点实验室开放基金资助项目(101119)

作者简介: 刘淑娟(1973—),女,陕西眉县人,副教授,硕士,研究方向为环境分析化学。

* 通讯作者: 罗明标 Email: mbluo@126.com

工厂及应用放射性同位素的研究所等。放射性核素污染的清除相当困难,针对大面积、低活度、长寿命放射性核素的处理,目前尚缺乏成熟的方法与技术,而面对核电事业的高速发展,又非常有必要开展放射性核素的分离与富集工作。传统的处理方法和技术在实际应用中都存在一定缺陷。如沉淀法属间歇式操作,步骤复杂,劳动强度大,目前已很少应用;溶剂萃取法容易实现连续自动化操作,适于在强放射性条件下使用,但目前尚未找到合适的萃取剂等。相比较而言,无机吸附材料具有操作工艺简单、机械、热和辐照稳定性强及对放射性核素非常显著的选择性等优点,被认为是一种较为有效的方法。吸附剂的研究也在不断发展,开发一些新型的具有强吸附性的环境功能材料是目前分析科学领域的重要研究方向。

1 纳米材料对放射性核素的吸附

纳米材料是近些年发展起来并受到广泛关注的一种新兴功能材料,已经在微电子器件^[1]、传感器^[2]、电化学^[3]和磁记录^[4]等方面获得了广泛的研究与关注。与普通块状材料相比,纳米材料具有一系列特殊的物理、化学性质,随着粒径减小,其表面原子数迅速增大,表面积、表面能和表面结合能也迅速增大。纳米材料内部具有网络结构的微孔通道,与一般的吸附材料相比,在较短的时间内即可达到吸附平衡^[5],且在吸附容量、浸渍和固化方面的性能好,还能被功能化,使其吸附性能有可能超过其他吸附材料,是一种较为理想的固相萃取吸附材料。早期在环境方面的研究主要是修复和尾端处理技术,在修复土壤、沉积物和地下水中主要关注的是重金属和有机化合物(苯、含氯溶剂和甲苯等)的吸附。在放射性核素分离与富集方面的研究虽然近几年刚刚开始,但是已经显示出引人注目的应用前景。

用作吸附剂研究的纳米材料包括金属氧化物、富勒烯、碳纳米管、纳米含氧酸盐等无机纳米材料,有机纳米材料及无机-有机杂化纳米材料等。随着纳米技术的发展,无机纳米材料的制备、表征技术已经比较成熟,而且对许多重金属离子均表现出较好的吸附能力。因此,应用于吸附分离研究的纳米材料多采用纳米金属氧化物、纳米含氧酸盐和碳纳米管等。

1.1 纳米氧化物

纳米氧化物表面显示出既有路易斯碱又有路易斯酸的特性,这些固体酸碱的特性在角和边上更强,残留的表面羟基和阴/阳离子空穴也能增加纳米氧化物的表面活性^[6]。纳米氧化物在分离与富集上得到了广泛研究,Vassileva等^[7]最早研究了纳米 TiO₂ 用于吸附金属离子的可行性。目前,纳米氧化物作为固相吸附剂,对铜、钙、钴、铬、锌、铅、镉及稀土金属离子吸附性能的研究已有报道^[8-10]。在放射性核素的分离与富集方面,Tan等^[11]研究了土壤中腐殖酸、富利酸、pH 值及离子强度对 Th⁴⁺ 在纳米 TiO₂ 微粒上吸附性能的影响,发现 Th⁴⁺ 在纳米 TiO₂ 上的吸附与离子强度无关,当 pH 值从 1 增加到 4 时,纳米 TiO₂ 对 Th⁴⁺ 的吸附量从 0 增至 94%,主要的吸附机理为表面络合作用。

Eu 是重要的稀土元素之一,许多物理和化学性质与放射性铀系元素非常相似,研究 Eu 在纳米材料上的吸附可以为掌握其他放射性元素(如 U 和 Pu)的吸附行为提供重要信息。胡萍^[12]研究了 Eu³⁺ 的水合离子在纳米 SiO₂ 表面的吸附与结构,发现随着 pH 值的增加, Eu 在纳米 SiO₂ 表面的吸附急剧增加,当 pH 值 > 6 时,几乎所有 Eu 都被吸附。吸附机理除了静电吸引外,还包括 Eu 与纳米 SiO₂ 表面形成了化学键,即表面化学吸附机理。

Fe₂O₃ 对许多可溶性离子有较强的亲和力,而纳米尺寸的 Fe₂O₃ 由于具有大的比表面积,边角的表面吸附位增加,表面的不规则性和表面收缩程度都有所增加。纳米微粒表面的结构和能量与宏观粒子有很大不同,大大提高了其对金属离子的吸附性能。Zeng 等^[13]用气溶胶法合成了尺寸在 12 nm ~ 125 nm 范围的 Fe₂O₃ 微粒,研究了 U 在微粒上的吸附,探讨了纳米尺寸对 U 吸附性能的影响,结果发现,随着纳米尺寸从 12 nm 增加到 125 nm,纳米氧化物微粒对 U 的吸附力逐渐降低。Emily 等^[14]也详细研究了 pH 值对 U 在纳米 Fe₂O₃ 上吸附性能的影响。

纳米磁性 Fe₃O₄ 微粒是一种新型的吸附剂,与传统的吸附剂相比具有比表面积大、高效、易于实现磁液分离等优点,可用于吸附废水中的污染物。刘峰等^[15]采用 Fe₃O₄ 纳米磁性微粒对 Sr²⁺ 进行了吸附研究,吸附容量为 0.962 mmol/g,结果表明,纳米磁性 Fe₃O₄ 微粒比 Fe(OH)₃、天然磁铁矿石颗粒和 Fe₃O₄ 颗粒吸附量大;吸附完成后,即有可

能对吸附了 ^{60}Co 、 ^{90}Sr 的磁性微粒进行固化,也可以采用合适的解吸剂将其解吸,进行核素的回收利用。磁性颗粒表面可以通过物理包覆法和化学衍生法进行功能化,能够在一定的条件下利用表面含有的特殊官能团,以及聚合物自身的吸附作用分离和提取某些离子或化合物。如壳聚糖分子链中存在大量可与金属离子络合的氨基,是一种良好的天然生物吸附剂,因而壳聚糖作为吸附重金属离子的天然功能高分子材料正日益受到化学工作者的重视。但是相对分子质量比较小的壳聚糖具有极强的吸水能力,完成吸附作用后从被吸附基质中分离很困难。制备包裹纳米磁性颗粒的壳聚糖复合材料,将其用于分离与富集,结合了两者的优点,既提高了吸附效率,又易于用简单的磁分离方法将吸附金属离子后的磁性壳聚糖与基质分离。Stopa等^[16]制备了一种包裹了壳聚糖的纳米磁性 Fe_3O_4 ,利用壳聚糖浸渍的纳米磁铁矿微粒研究了对 UO_2^{2+} 的吸附行为,吸附容量可达 42 mg/g 。

纳米氧化物的制备方法简单,具有稳定性好、再生性能强、价廉易得等优点,成为研究最多的吸附剂。但是单一纳米氧化物颗粒细微,在水溶液中易凝聚失活,不易沉降,难以回收再利用,因而限制了其应用。将纳米氧化物负载在稳定的载体表面,不仅保持了纳米材料对金属离子的吸附性能,而且增强了稳定性,易重复利用,解决了吸附材料难以回收的问题。也可以对纳米氧化物进行表面改性,改变纳米粉体表面的可润湿性,增强纳米粉体在介质中的界面相容性,提高其在介质中的分散性,从而提高纳米材料的力学性能。负载型纳米氧化物和表面改性的纳米氧化物用于很多金属离子的吸附研究都有报道,但在放射性核素吸附分离研究方面的报道却很少见,而这也正是纳米氧化物作为新型的吸附材料需要深入研究的一个方向。

1.2 纳米含氧酸盐

在诸多无机纳米材料中,纳米含氧酸盐因具有优异的加载、催化、光电化学、离子交换和吸附等性能,已引起广泛的重视。纳米含氧酸盐主要有纳米钛酸盐、磷酸盐、钼酸盐、铬酸盐等,在分离与富集方面研究较多的是纳米钛酸盐材料。纳米含氧酸盐材料按其显微透射形貌,可以分为纳米颗粒、纳米线、纳米纤维、纳米管等。具有一维结构的纳米线、纳米纤维和纳米管通常具有一些特殊的性质,已经在光催化、电化学、热导等方面表现出优异的

性能^[17-19]。在金属离子的分离与富集方面,由于一维含氧酸盐纳米材料的直径通常为几到几十 nm ,长度可以达到几 mm ,具有物理上的稳定结构及有序的几何构型,从而具有较大的吸附效能。另外,能够被功能化使其吸附性能有可能超过其他吸附材料,因而在放射性核素的吸附分离方面具有广阔的应用前景。

钛酸盐纳米管的开口、层状结构及其内外壁上的羟基,使其具有极高的离子交换能力^[20],而且在进行离子交换时具备一定的稳定性。有研究表明,钛纳米管能够很好地吸附 Cu^{2+} ,吸附容量达 120 mg/g ^[21],对 As^{3+} 和 As^{5+} 的吸附容量分别为 208 mg/g 和 60 mg/g ^[22],对 Pb^{2+} 的吸附性能更加优异,吸附容量高达 $2\ 000\text{ mg/g}$ ^[23]。张麟熹等^[24]指出,在环境治理方面,若能在钛纳米管内装入一些核素离子,并与其牢固结合,必将对放射性核素的分离研究起到推动作用。常阳等^[25]利用水热法制备了钛纳米管,首次研究了其对铀的吸附性能,饱和吸附容量达 62.9 mg/g ,吸附等温线符合Langmuir和Freundlich等温吸附模型,热力学研究表明该吸附是吸热的自发反应。Yang等^[26]合成了层状的钛酸盐纳米纤维,在层状结构之间有可交换的 Na^+ ,研究了该纤维在硝酸介质中对 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 的吸附, Ba^{2+} 的离子半径与 ^{226}Ra 相近,应该具有类似的离子交换行为;对被吸附离子在水溶液中再次释放行为的研究表明,经过 48 h 的震荡,保留在纳米纤维上的 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 分别为 92% 和 95% ,证明钛酸盐纳米纤维是从污染水中分离放射性离子的有效吸附剂;X-射线衍射表明,吸附后的钛酸盐纳米纤维结构变得更为稳定,从而有可能将放射性离子永久保留。磷灰石的主要成分是磷酸钙,发生同晶取代的可能性更大,可以吸附分离二价、三价的阳离子,其吸附分离金属离子的研究已有报道^[27],用于吸附分离含 U 废水中的 U 具有较好的效果。纳米级磷灰石具有更大的比表面积,Volodymyr等^[28]研究了放射性核素 ^{90}Sr 在纳米磷灰石上的吸附和解吸行为,发现纳米磷灰石对 ^{90}Sr 有很强的吸附能力,而且吸附后的纳米磷灰石在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 可以转换为更稳定的晶态,使 ^{90}Sr 稳定地保存在磷灰石的结构中。

1.3 碳纳米管

自1991年被发现以来,碳纳米管就以其独特的结构和物理化学性质受到了广泛关注。碳纳米

管是由单层或多层石墨片围绕中心轴,按一定螺旋角卷绕而成的无缝中空管,高比表面积、高比表面能和高反应活性的特点决定了其优良的吸附能力。在气相吸附方面,碳纳米管储氢研究取得的进步最大^[29-30];在液相吸附方面,碳纳米管在金属离子和非金属离子方面的吸附研究刚刚起步,但发展十分迅速,尤其是对重金属离子的吸附研究,是吸附领域的一个研究热点。

在放射性核素的分离与富集方面,碳纳米管近几年被认为是一种很有发展前景的吸附材料,有关的研究报道也较其他纳米材料更多。王兴海等^[31]研究了用碳纳米管从硝酸溶液中回收 Am,发现随着硝酸浓度降低,Am 的吸附率迅速升高,当溶液 pH 值 > 5 时,碳纳米管对 Am 的吸附率达到 99.95% 以上。Wang 等^[32]研究了多壁碳纳米管对²⁴³Am 的吸附,详细讨论了浓度、酸度、离子强度对吸附性能的影响,结果表明吸附在很大程度上与 pH 值有关,而受离子强度的影响较小,多壁碳纳米管和²⁴³Am 之间可以形成稳定的络合物。Perevalov 等^[33]研究了 Pu 的不同氧化态在多壁碳纳米管上的吸附行为,发现不同氧化态 Pu 的吸附能力随着 Pu(VI) > Pu(IV) > Pu(V) 的顺序降低,在中性到弱碱性介质中吸附效率高,聚合态的 Pu(IV) 在所有氧化态中吸附效率最高。Lu 等^[34]研究了放射性核素 Eu³⁺ 在多壁碳纳米管上的吸附和解吸行为,结果表明,在 pH 值较低时, Eu³⁺ 的吸附与离子强度有关,而在 pH 值较高时则与离子强度无关;主要的吸附机理为表面络合作用和离子交换作用;利用盐酸可以将吸附到多壁碳纳米管上的 Eu³⁺ 解吸,实现多壁碳纳米管的重复利用。

与活性炭和沸石等吸附剂相比,碳纳米管的吸附能力比较强,对一些无机离子的表面吸附量是活性炭的十几甚至几十倍。碳纳米管的吸附作用主要通过离子交换产生,性能主要取决于其表面的官能团或络合物,表面的酸性官能团越多,分散相酸性就越强,氧含量就越高,阳离子交换能力也越强。普通碳纳米管经硝酸等氧化剂氧化处理后,其表面产生了大量官能团,这些官能团的引入,特别是羟基和羧基的引入,一方面增加了碳纳米管的亲水性,有利于对水溶性金属离子的吸附;另一方面,生成的羟基、羧基等官能团可与重金属离子产生表面络合作用,从而强烈吸附水中的重金属离子。Schierz 等^[35]研究了酸处理后的碳纳米管表面性

能、胶体稳定性及其对 UO₂²⁺ 吸附性能的影响,结果表明,表面处理对碳纳米管在溶液中的行为有显著影响,酸处理过的碳纳米管稳定性增加,吸附容量提高;加入腐殖酸也可以提高吸附稳定性,对 U 的最高吸附量达 193 mg/g。Chen 等^[36]研究了硝酸氧化改性的多壁碳纳米管对 Th 的吸附性能,获得了吸附动力学和热力学的相关数据,结果表明 Th 在氧化后的多壁碳纳米管表面上的吸附是可逆的,通过调节 pH 值可以对 Th 解吸。此外,采用氧化后的多壁碳纳米管吸附 Eu、Sr、Cs 等的研究也已有相关报道^[37-39]。

对碳纳米管进行功能化修饰,不仅可以提高其在水中的分散性,而且可以提高其对金属离子的选择性。Shao 等^[40]制备了等离子体诱导羧甲基纤维素枝接的多壁碳纳米管,研究了其对溶液中 UO₂²⁺ 的去除效果,结果表明枝接了羧甲基纤维素的多壁碳纳米管与未枝接的相比,对 UO₂²⁺ 有更高的吸附能力,吸附容量是后者的 8 倍,且枝接后易分散。关于碳纳米管对放射性核素吸附分离的研究表明,采用多壁碳纳米管从溶液中富集和固化一些镧系和锕系元素,以及将其作为修复材料具有良好的应用前景。Belloni 等^[41]综述了碳纳米管在核废物处置方面可能的应用前景,指出从新近的关于碳纳米管和锕系、镧系元素之间反应的研究结果看,碳纳米管在核废料处理和处置方面具有潜在的应用价值。此外,对于过渡元素和重金属的吸附研究正将其应用扩展到裂片产物。但是还存在许多需要解决的问题,一方面目前对于碳纳米管和离子之间吸附机理和影响因素的研究不够深入;另一方面,需要开发更好的方法,对碳纳米管进行进一步的改性和功能化处理,使其在吸附水体中金属离子和非金属离子方面达到更好的效果。目前碳纳米管价格比较昂贵,也使其应用受到了限制。

2 展望

无机纳米材料因其特殊的物理化学性能,在放射性核素的分离与富集方面已成为研究热点。一般来说,无机固体纳米材料比块状宏观材料更不稳定,更容易转化成其他的晶相。纳米材料一旦吸附放射性离子,会由亚稳态转变成稳定的晶相结构,有可能成为永久牢固吸附核素的新材料,这为研究纳米材料在核工业方面的应用,寻找新型核素吸附材料提供了新思路。然而,放射性废液的处理是一

个复杂的问题,在以纳米材料为吸附剂的研究过程中还存在许多问题:①选择性较差,易团聚失活,进行水处理时容易流失,回收困难,有些纳米材料稳定性较差。因此,对纳米材料进行负载、修饰或功能化研究,制备高性能的复合纳米材料,提高其稳定性和选择性,将是以后研究的重点。②目前纳米材料的合成过程大多数在实验室条件下进行,应用研究也仅处于实验室阶段。寻求更经济可行的制备方法,降低纳米材料的生产成本,实现产业化还需要进一步努力。③相对于在重金属、稀土等方面的吸附研究,纳米材料对放射性核素的吸附研究还比较少,有关纳米材料吸附机理的研究更少,提出的多是一些假设。因此,还需要深入研究纳米材料对放射性核素的吸附机理。④针对放射性核素不同于其他元素的特性,还应在辐射效应对纳米吸附剂的结构稳定性影响方面开展研究,并与现有方法作比较,评价其应用的有效性和可靠性。可以预见,通过深入研究纳米材料的吸附性质,具备优异吸附性能和高选择性的纳米材料的制备和修饰也将成为可能,纳米吸附技术作为一门全新的学科必将对环境保护产生重要影响。

[参考文献]

- [1] CHO J. 1D Nanowire electrode materials for power sources of microelectronics [M]//WONG C P, MOON K S, LI Y. Nano-Bio-electronic, photonic and MEMS packaging. Springer 2010: 167-183.
- [2] YE M L, XU B, ZHANG W D. Sputtering deposition of Pt nanoparticles on vertically aligned multiwalled carbon nanotubes for sensing L-cysteine [J]. Microchimica Acta 2010, 172(3-4): 439-446.
- [3] 卫应亮, 邵晨, 韩华峰, 等. 纳米 TiO₂-碳纳米管复合膜修饰电极伏安法测定水中 α -萘酚和 β -萘酚 [J]. 环境监测管理 2009, 21(4): 36-39.
- [4] DUPUIS V, FAVRE L, STANESCU S, et al. Magnetic assembled nanostructures from pure and mixed Co-based clusters [J]. J. Phys.: Condens. Matter 2004, 16: 1-10.
- [5] 丁宗庆, 吕丽丽, 徐晖. 纳米材料在痕量重金属离子测定中的应用 [J]. 环境监测管理 2009, 21(2): 14-17, 25.
- [6] LUCAS E, DECKER S, KHALEEL A, et al. Nanocrystalline metal oxides as unique chemical reagents/sorbents [J]. Chem. Eur. J. 2001, 7(12): 2505-2510.
- [7] VASSILEVA E, PROINOVA I, HADJIIVANOV K. Solid-phase extraction of heavy metal ions on a high surface area titanium dioxide [J]. Analyst, 1996, 121: 607-612.
- [8] HANG Y, QIN Y. Separation and preconcentration of trace heavy metal ions with nanometer-size titanium dioxide (anatase) and determination by fluorination assisted ETV-ICP-AES with slurry sampling [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2003, 58(11): 1049-1053.
- [9] ZHANG L, WANG Y N, YUAN Z, et al. Thermodynamics of rare-scattered element In³⁺ adsorption by nanometer titanium oxide [J]. Inorganic Materials 2007, 43(2): 156-161.
- [10] LIANG P, CAO J, LIU R, et al. Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after preconcentration with immobilized nanometer titanium dioxide [J]. Microchim Acta 2007, 159: 35-40.
- [11] TAN X L, WANG X K, CHEN C L. Effect of soil humic and fulvic acids, pH and ionic strength on Th(IV) sorption to TiO₂ nanoparticles [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2007, 65(4): 375-381.
- [12] 胡萍. Eu³⁺ 水合离子在纳米二氧化硅表面的吸附与结构 [J]. 矿物学报 2005, 25(3): 263-267.
- [13] ZENG H, SINGH A, BASAK S, et al. Nanoscale size effects on uranium(VI) adsorption to hematite [J]. Environmental Science & Technology 2009, 43(5): 1373-1378.
- [14] EMILY K L, JAMES F R, BRUCE D. Analysis of pH dependent uranium(VI) sorption to nanoparticulate hematite by flow field-flow fractionation-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environ Sci Technol 2009, 43(14): 5403-5409.
- [15] 刘峰, 杨枝, 刘和连. Fe₃O₄ 纳米磁性微粒对钴和锶的吸附 [J]. 核化学与放射化学 2008, 30(1): 56-60.
- [16] STOPA L C B, YAMAURA M. Uranium removal by chitosan impregnated with magnetite nanoparticles: adsorption and desorption [J]. International Journal of Nuclear Energy Science and Technology 2010, 5(4): 283-289.
- [17] 崔云涛, 王金淑, 李洪义, 等. 原位合成 TiO₂ 纳米管阵列及其光催化性能研究 [J]. 无机材料学报 2008, 23(6): 1259-1262.
- [18] 李景琼, 黄其煜. 氧化钛纳米管对 DSCs 电池性能的影响 [J]. 太阳能学报 2008, 29(2): 139-144.
- [19] 盛显良, 刘娜仁, 翟锦, 等. 一维纳米材料在染料敏化太阳能电池中的应用 [J]. 化学进展 2009, 21(9): 1969-1979.
- [20] 李云飞, 韦志仁, 罗小平. 钛酸盐纳米管的研究及应用进展 [J]. 材料导报 2008, 22(4): 45-49.
- [21] LIU S S, LEE C K, CHEN H C, et al. Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solution [J]. Chem Eng J 2009, 147: 188-193.
- [22] CHEN Y C, LO S L, KUO J. Pb(II) adsorption capacity and behavior of titanate nanotubes made by microwave hydrothermal method [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2010, 361: 126-131.
- [23] NIU H Y, WANG J M, SHI Y L, et al. Adsorption behavior of arsenic onto protonated titanate nanotubes prepared via hydrothermal method [J]. Microporous and Mesoporous Materials 2009, 122: 28-35.
- [24] 张麟熹, 罗明标, 刘淑娟. 钛纳米管的水热合成研究及应用

- 进展[J]. 化工新型材料 2010, 38(7): 23-25.
- [25] 常阳, 张麟熹, 罗明标, 等. 钛纳米管的制备和对铀离子的吸附[J]. 材料研究学报 2010, 24(4): 424-428.
- [26] YANG D J, ZHENG Z F, ZHU H Y, et al. Titanate nanofibers as intelligent absorbents for the removal of radioactive ions from water[J]. Advanced Materials 2008, 20: 2777-2781.
- [27] 陈朝猛, 曾光明, 汤池. 羟基磷灰石吸附处理含铀废水的研究[J]. 金属矿山 2009, 395(5): 135-137.
- [28] VOLODYMYR K, NATALY K, ANATOLY L. Adsorption properties of nano-dispersed apatite [J]. Journal of Materials Science and Engineering 2009(12): 52-56.
- [29] LI X S, ZHU H W, CI L J, et al. Effects of structure and surface properties on carbon nanotubes' hydrogen storage characteristics [J]. Chinese Science Bulletin 2001, 46(16): 1358-1360.
- [30] YANG Q H, LIU C, LIU M. Pore structure of SWNTs with high hydrogen storage capacity [J]. Science in China Series E: Technological Sciences 2002, 45(6): 561-568.
- [31] 王兴海, 李辰砂, 陈靖. 用碳纳米管从硝酸溶液中回收镭[J]. 核化学与放射化学 2005, 27(4): 239-241.
- [32] WANG X K, CHEN C L, HU W P, et al. Sorption of ^{243}Am (III) to multi-wall carbon nanotubes [J]. Environ Sci Technol 2005, 39(8): 2856-2860.
- [33] PEREVALOV S A, MOLOCHNIKOVA N P. Sorption of Pu in various oxidation states onto multiwalled carbon nanotubes [J]. J Radioanal Nucl Chem 2009, 281: 603-608.
- [34] LU S S, XU J Z, ZHANG C C, et al. Adsorption and desorption of radionuclide europium(III) on multiwalled carbon nanotubes studied by batch techniques [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2011, 287(3): 893-898.
- [35] SCHIERZ A, ZÄNKER H. Aqueous suspensions of carbon nanotubes: surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption [J]. Environmental Pollution 2009, 157(4): 1088-1094.
- [36] CHEN C L, LI X L, ZHAO D L, et al. Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects 2007, 302: 449-454.
- [37] CHEN C L, WANG X K, NAGATSU M. Europium adsorption on multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composite in the presence of polyacrylic acid [J]. Environ Sci Technol 2009, 43(7): 2362-2367.
- [38] YAVARI R, HUANG Y D, MOSTOFIZADEH A. Sorption of strontium ions from aqueous solutions by oxidized multiwall carbon nanotubes [J]. J Radioanal Nucl Chem 2010, 285: 703-710.
- [39] YAVARI R, HUANG Y D, AHMADI S J. Adsorption of cesium (I) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes [J]. J Radioanal Nucl Chem 2011, 287: 393-401.
- [40] SHAO D D, JIANG Z Q, WANG X K. Plasma induced grafting carboxymethyl cellulose on multiwalled carbon nanotubes for the removal of UO_2^{2+} from aqueous solution [J]. J Phys Chem B 2009, 113(4): 860-864.
- [41] BELLONI F, KTAHYALI C, RONDINELLA V V, et al. Can carbon nanotubes play a role in the field of nuclear waste management? [J]. Environ Sci Technol 2009, 43: 1250-1255.

(上接第 5 页)

按照国家环保法及其他相关规定,企业污染源自动监测设施应与环保监管部门联网,并保证正常运行。因此,环保监管部门应该按照法律规定,督促企业必须按照国家有关设备运行维护管理规范和要求,采取规范的自运行或社会化运营的方式,保障设备运行正常。对于环保部门建设的重金属废水自动监测系统,责任部门应做好运行维护资金申请、运营方的确定、运营管理与考核,建立规范、可行的数据监控、现场检查、运营调度与考核等长效管理机制,切实保障设备的运行质量和数据质量。

青岛市通过以上对策和措施的应用,已建成的重金属废水自动监测设施基本实现持续、稳定运行。

4 结语

在目前国家还没有出台重金属废水自动监测有关技术规范和要求,各地已陆续启动此项工作的

情况下,应充分做好责任分工、人员配备、资金准备、技术保障、督办落实等工作,稳步推进,避免设备闲置、运行维修不及时、或数据质量等问题的出现,为全面开展和推广重金属废水自动监测工作提供经验,为环境管理决策提供支持与服务。

[参考文献]

- [1] 张浩,王济,曾希柏. 城市土壤重金属污染及其生态环境效应 [J]. 环境监测管理与技术 2010, 21(2): 11-18.
- [2] 沈敏,于红霞,邓西海. 长江下游沉积物中重金属污染现状与特征 [J]. 环境监测管理与技术 2006, 18(5): 15-18.
- [3] 齐文启,孙宗光,汪志国. 环境监测仪器和技术的新进展 [J]. 现代科学仪器, 2006, 16(4): 20-25.
- [4] 刘亢旺,王继鹏,闫磊. 浅析安装在线监测仪器的利与弊 [J]. 科技创业 2009(12): 139-140.
- [5] 陈怀满,郑春荣. 中国土壤重金属污染现状与防治对策 [J]. AMBIO-人类环境杂志, 1999, 28(2): 130-134.
- [6] 张思相,王静. 水中重金属在线监测技术探讨 [J]. 中国环保产业 2010, 16(8): 41-43.

本栏目责任编辑 陈宝琳