

Eu(III)-硅酸盐胶体的制备与稳定性研究 ——一个由科研成果转化的放射化学综合实验的设计

张达鸣^{1,2}, 牛智伟³, 靳强^{1,3,*}, 陈宗元^{1,3}, 郭治军^{1,3}

¹ 兰州大学教育部稀有同位素前沿科学中心, 兰州 730000

² 温州医科大学公共卫生学院, 浙江 温州 325035

³ 兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000

摘要: 基于科研成果设计了一个放射化学综合实验——Eu(III)-硅酸盐胶体的制备与稳定性研究。实验内容包括环境胶体的制备及形貌结构表征, 环境因素(pH、离子强度)对胶体稳定性的影响, 聚集动力学实验和DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)相互作用能理论计算等。该实验综合性强、知识联结度高、所用试剂易得、操作简单且容易成功, 旨在培养学生掌握环境胶体的研究方法以及多种分析仪器的操作原理和数据分析方法。实验的开展不仅有利于提高学生的综合实验能力, 还可以培养学生对放射化学学科的科研兴趣, 拓展学生视野。

关键词: 放射化学综合实验; Eu(III)-硅酸盐胶体; 聚集动力学; DLVO理论

中图分类号: G64; O6

Preparation and Stability of Eu(III)-Silicate Colloids: Design of a Research-based Comprehensive Experiment in Radiochemistry

Daming Zhang^{1,2}, Zhiwei Niu³, Qiang Jin^{1,3,*}, Zongyuan Chen^{1,3}, Zhijun Guo^{1,3}

¹ MOE Frontiers Science Center for Rare Isotopes, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

² School of Public Health, Wenzhou Medical University, Wenzhou 325035, Zhejiang Province, China.

³ School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

Abstract: Based on scientific research findings, a comprehensive radiochemistry experiment has been designed to investigate the preparation and stability of Eu(III)-silicate colloids. The framework for this experiment includes the preparation of environmental colloids, followed by morphological and structural analyses. Additionally, it examines the effects of environmental factors, such as pH and ionic strength, on the stability of the colloids. The experiment also explores aggregation kinetics and incorporates theoretical calculations of the DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) interaction energy. This study is thorough and demonstrates a strong connection to existing knowledge. The reagents used are readily available, the procedures are straightforward, and the success rate is high. The primary aim of the experiment is to train students in research methods associated with environmental colloids, as well as the principles and operations of various analytical instruments and data analysis. This experiment not only enhances students' overall experimental skills but also fosters their interest in scientific research within the field of radiochemistry, thereby broadening their academic horizons.

Key Words: Comprehensive radiochemistry experiment; Eu(III)-silicate colloids; Aggregation kinetics; DLVO theory

收稿: 2024-08-11; 录用: 2024-09-20; 网络发表: 2024-10-21

*通讯作者, Email: jinq@lzu.edu.cn

基金资助: 甘肃省自然科学基金项目(24JRRA418); 兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金(lzujbky-2024-18)

高等学校放射化学专业致力于培养能够将核化学与放射化学技术应用于交叉学科并解决国民经济重大实际问题的专门人才^[1]。实验教学在培养放射化学专业学生的应用与创新能力方面至关重要,尤其是对于高年级的放射化学综合实验,其设计性和创新性要求尤为突出。通过引入教师的前沿科研项目,将最新科研成果融入实验,可以有效锻炼学生的设计思维,并增强他们的综合分析和研究能力,为其科研及职业生涯奠定基础^[2]。

作为放射化学的一个重要分支,环境放射化学在过去的半个多世纪里得到了快速发展。针对环境中的放射性污染物,环境放射化学重点研究与放射性废物的处理和处置相关的各种化学问题,当前在锕系元素和裂变产物的核素迁移方面进行着大量研究工作。放射性核素在环境介质中的迁移行为受多种因素影响,其中环境中普遍存在的胶体所起的作用不可忽视^[3]。放射性核素可以通过吸附作用与环境胶体(如黏土矿物、金属氧化物等无机胶体,以及生物炭、腐殖质等有机胶体)结合生成放射性假胶体(pseudo colloids)。此外,在特定的化学条件下,放射性核素还可以通过水解或与其他有机/无机配体离子相互作用生成放射性真胶体(intrinsic colloids)^[4]。放射性胶体的生成将显著改变放射性核素的物种分布及迁移规律,从而影响放射性核素在环境中的行为。因此,近年来环境中放射性胶体的来源及其属性(如稳定性与迁移能力)受到了越来越多的关注,成为环境放射化学领域的研究热点。

硅是地壳中最丰富的元素之一,广泛存在于岩石和地表土壤中。由于地质风化作用以及含硅矿物普遍具有的微弱溶解性,地下水中溶解态硅酸的浓度可达到毫摩尔量级,使得硅酸成为环境中最常见的无机阴离子配体之一。硅酸在水溶液中的存在形式与浓度和pH密切相关^[5]。在溶解度范围内(25 °C条件下约为2.0 mmol·L⁻¹),硅酸主要以单硅酸形式存在。在更高浓度或碱性条件pH > 9.0下,硅酸可以通过聚合反应以二聚、三聚或聚合度更高的多聚体形式存在。研究表明,除生成1:1或1:2型溶解态配合物外^[6,7],高价态放射性离子还可与不同聚集程度的硅酸形成一类非常重要的放射性真胶体——硅酸盐胶体^[8]。Dreissig、Hennig和Husar等^[9-11]学者相继报道了高浓度(约1 mol·L⁻¹)的U(IV)、Th(IV)和Np(IV)在pH处于中性至弱碱性范围的硅酸溶液中,能够自发形成硅酸盐胶体。由于具有相似的物理化学性质和环境行为,Eu(III)通常被用作+3价锕系元素(如Am(III)和Cm(III))的非放射性化学类似物进行宏观吸附、配位及光谱研究。笔者^[12,13]以Eu(III)-硅酸盐胶体作为+3价锕系元素的模型胶体,研究其在不同实验条件下的化学稳定性,发现Eu(III)-硅酸盐胶体的稳定性受溶液pH、离子强度、Si/Eu比和富里酸浓度等因素的影响。此外,研究还发现Eu(III)-硅酸盐胶体的团聚过程具有一定程度的可逆性,其在不同水化学条件下的团聚与解聚行为可通过DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论进行定量解释。这些研究成果不仅加深了人们对放射性核素在富硅酸盐环境中化学行为的理解,也为预测放射性硅酸盐胶体在环境中潜在的迁移风险奠定了理论和实验基础。

为将最新科研成果融入放射化学综合实验教学,笔者设计了“Eu(III)-硅酸盐胶体的制备与稳定性研究”的综合实验。实验包括Eu(III)-硅酸盐胶体的制备与表征、不同化学条件下的稳定性特征、聚合动力学实验以及DLVO相互作用能的定量计算等内容。该实验能够综合训练学生使用pH计、纳米粒度电位仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪、X射线粉末衍射仪等仪器设备。同时,学生将初步接触并学习环境胶体的表征方法,深入理解环境胶体的基本特征,从而激发学生对放射化学及科研的兴趣。此综合实验所需的试剂成本低廉,实验现象显著,适合推广为放射化学专业高年级本科生的教学综合实验项目。

1 实验目的

- (1) 了解放射性硅酸盐胶体的来源及其对放射性核素迁移的影响。
- (2) 了解放射性硅酸盐胶体形成的化学条件。
- (3) 熟悉表征胶体稳定性的基本方法和原理。
- (4) 提高实验数据分析能力。

2 实验原理

2.1 Eu(III)-硅酸盐胶体的形成机理

Eu(III)-硅酸盐胶体的生成主要涉及以下几个过程:

- (1) Eu(III)与硅酸溶液接触。
- (2) 随着pH的升高, 硅酸单体逐渐转化为有利于配位的形态(H_3SiO_4^- 和 $\text{H}_3\text{SiO}_4^{2-}$)。
- (3) Eu(III)与硅酸进行配位作用, 形成Eu(III)硅酸盐配合物。
- (4) 在适当的pH条件下(> 8.0), Eu(III)硅酸盐配合物进一步聚集形成胶体。

Eu(III)-硅酸盐胶体的结构示意图如图1所示。笔者的研究成果表明^[12], 在固定Eu(III)浓度($0.10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的情况下, 通过调整硅酸浓度, 可以成功制备出具有不同Si/Eu比的稳定Eu(III)-硅酸盐胶体。当硅酸浓度小于 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 所形成的Eu(III)-硅酸盐胶体不容易保持稳定。此外, 在较低Si/Eu比下形成的胶体只有在较高的溶液pH条件下才能保持长期稳定。对比胶体生成前后Si/Eu比的变化情况发现, 体系中Eu(III)几乎完全被保留在胶体中(物质的量浓度> 99%), 而大部分Si(~70%)仍以溶解态存在, 且胶体中Si/Eu比与反应体系中初始加入的Si/Eu比呈正相关关系。

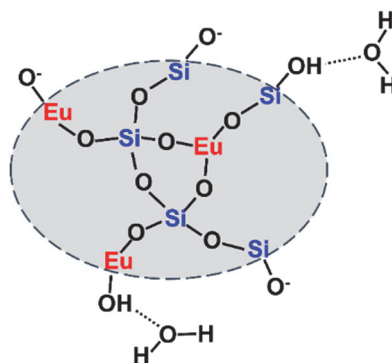


图1 Eu(III)-硅酸盐胶体的结构示意图

2.2 DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论

DLVO理论常用于计算胶体颗粒之间的相互作用能量, 被广泛用于解释和预测胶体粒子在溶液中的相互作用及其对分散系统稳定性的影响。DLVO理论主要包括两个相互竞争的作用力, 即范德华引力(V_{vdw})和电双层斥力(V_{edl}):

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{vdw}} + V_{\text{edl}} \quad (1)$$

$$V_{\text{vdw}} = -\frac{A_{\text{H}}}{6} \left[\ln \left(\frac{h(4r+h)}{(2r+h)^2} \right) + \left(\frac{2r^2}{h(4r+h)} \right) + \left(\frac{2r^2}{(2r+h)^2} \right) \right] \quad (2)$$

$$V_{\text{edl}} = 2\pi r \epsilon \zeta^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) \quad (3)$$

其中 ϵ 代表水的介电常数, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时其值为 $78.36 \text{ C}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$; ζ 表示实验测得的胶体的Zeta电位; r 代表胶体颗粒的半径; h 代表胶体颗粒表面之间的距离; A_{H} 为Hamaker常数, 对于Eu(III)硅酸盐胶体, 其值近似等于 $3.6 \times 10^{-21} \text{ J}$ (即二氧化硅纳米颗粒的Hamaker常数)^[14]; κ^{-1} 表示双电层的厚度(即德拜长度), 可通过下式计算:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_{\text{B}} T}{e^2 \sum n_i z_i^2}} \quad (4)$$

其中 k_{B} 为玻尔兹曼常数($1.380649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$); T 为绝对温度; e 为电子的电荷常数($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$); z 和 n 分别代表溶液中离子的价态和数量。

3 实验试剂与仪器

3.1 实验试剂

实验所使用的化学试剂为商业产品, 直接使用未做进一步处理。各类电解质、酸、碱等为分析纯试剂, 正硅酸四甲酯(TMOS)纯度为98%, 均购自德国默克Sigma-Aldrich有限公司。Eu(III)储备液($20.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)为实验室储备品。所有溶液均采用超纯水($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$)配制。

3.2 实验仪器

2802G激光笔, 得力集团(宁波)有限公司; 781型pH计, 瑞士Metrohm公司; BEC-6800实验室电导率仪, 贝尔分析仪器(大连)有限公司; Competence系列实验室电子天平, Vivaflow 200型100 kDa回流循环超滤装置, 德国Sartorius公司; 手动移液器, 德国Eppendorf公司; Zetasizer Pro纳米粒度电位仪, 英国Malvern公司; PQ 9000电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES), 德国Jena公司; JEM-2100F透射电子显微镜-能谱仪, 日本JEOL公司; Nicolet NEXUS 670傅里叶变换红外光谱仪, 美国Thermo scientific公司; D/Max-2400 X射线粉末衍射仪, 日本Rigaku公司。

4 实验部分

4.1 胶体制备

准确称取0.381 g TMOS加入500 mL超纯水中, 摇匀后静置20 min, 获得浓度为 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硅酸溶液。随后使用移液枪移取2.50 mL Eu(III)储备液加入硅酸溶液中, 此时体系中Si/Eu的摩尔比为50/1。定容摇匀后, 用NaOH/HCl溶液快速将溶液的pH调至8.8左右即可生成Eu(III)-硅酸盐胶体, 此时使用激光笔水平照射溶液, 可观察到明显的光路(即丁达尔现象)。

将样品静置陈化1 h后, 采用透析浓缩-稀释的方法对样品进行纯化, 以除去未反应的硅酸、多余的电解质以及其他可能存在的杂质。具体过程如下: 首先使用分子截留量为100 kDa (粒径约13 nm)的回流循环超滤装置对样品进行浓缩。在浓缩过程中, 溶解态杂质可以通过100 kDa超滤膜被分离, 而分子量大于100 kDa的胶体颗粒则被保留在体系中。随着杂质的排出, 溶液体积不断减小。为了控制溶液的体积, 逐步添加相同pH的超纯水。重复上述两个步骤, 直到排除液的电导率与所加入超纯水的电导率基本相同, 此时认为体系中已不含多余杂质。将纯化后的样品再静置7天, 即可得到Eu(III)-硅酸盐胶体储备液。采用ICP-OES测量纯化后胶体悬浮液中Si和Eu的浓度并确定胶体的Si/Eu比。

4.2 胶体表征

使用纳米粒度电位仪测量胶体悬浮液的粒径和Zeta电位; 将胶体溶液滴加在超薄碳膜并风干后, 使用透射电子显微镜-能谱仪对胶体样品进行形貌与元素分布表征; 使用傅里叶变换红外光谱仪测量干燥得到的胶体固粉末的红外特征吸收; 使用X射线粉末衍射仪对胶体固体粉末样品的晶体结构进行表征。

4.3 pH和离子强度对胶体粒径和Zeta电位的影响

将4支10 mL聚乙烯塑料管编号, 分别移取2.50 mL Eu(III)-硅酸盐胶体储备液, 并加入2.49 mL超纯水, 接着加入0.01 mL浓度为 $500 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液(提前配制)使溶液总体积为5.0 mL, 此时体系的离子强度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。随后使用NaOH/HCl溶液将pH调节至 5.0 ± 0.1 、 6.0 ± 0.1 、 7.0 ± 0.1 、 8.5 ± 0.1 , 静置60 min, 测量不同pH时胶体样品的粒径和Zeta电位。

使用移液枪移取2.50 mL Eu(III)-硅酸盐胶体溶液至4支聚乙烯塑料管中, 分别加入2.49、2.0、1.5、0.5 mL超纯水以及0.01、0.5、1.0、2.0 mL NaCl溶液($500 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)。此时体系的离子强度分别为1、50、100和 $200 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。使用NaOH/HCl溶液将体系pH调节至 8.5 ± 0.1 , 静置60 min, 并测量不同离子强度时胶体体系的粒径和Zeta电位。

4.4 聚集动力学实验

采用动态光散射(DLS)技术研究NaCl浓度对Eu(III)-硅酸盐胶体悬浮稳定性的影响。首先配制浓度分别为300、500、700、900、1000、1100、1200、1300、1400 mmol·L⁻¹的NaCl溶液5.0 mL。使用NaOH/HCl溶液调节不同浓度的NaCl溶液以及胶体悬浮液的pH稳定在8.5 ± 0.1。分别移取同体积(0.5 mL) Eu(III)-硅酸盐胶体悬浮液和电解质溶液于DLS测量池中混合, 随后将测量池放入光散射装置, 开始团聚动力学测量。以第一次测量时刻为时间零点, 记录胶体悬浮液中的水力学粒径(*d*)随时间的变化情况, 采样时间间隔为10 s, 团聚动力学测量时间持续10 min。

5 实验数据记录及结果讨论

5.1 Eu(III)-硅酸盐胶体的表征

5.1.1 胶体储备液的Si/Eu比及粒径分布

由ICP-OES测量结果计算得出胶体储备液的最终Si/Eu比为14.7。使用标准差重法确定胶体储备液的质量浓度为130 mg·L⁻¹。由DLS技术测量的Eu(III)-硅酸盐胶体储备液的粒径分布如图2所示。所制备的胶体储备液的平均粒径为135.2 nm, 粒径分布范围为50–500 nm, 多分散指数(Polydisperse Index, PDI)为0.302。

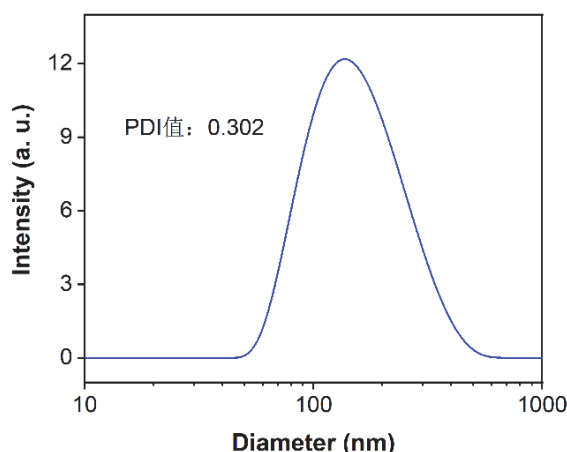


图2 Eu(III)-硅酸盐胶体储备液的粒径分布

5.1.2 透射电子显微镜(TEM)与X射线能谱分析(EDS)

从TEM图像(图3)可知Eu(III)-硅酸盐胶体的初级颗粒形状较为规则, 呈圆形或椭圆形, 颗粒直径约10–20 nm, 相互连接形成不规则聚集体。在EDS mapping图像中, Si、O和Eu元素均匀分布在胶体颗粒中。值得注意的是, TEM观察到的胶体颗粒粒径远小于DLS测得的水动力学直径(图2)。这可能是因为胶体颗粒在水相中存在一定程度的团聚。此外, 在TEM制样的过程中(滴加-室温风干), 胶体颗粒可能会发生“缩水”现象。

5.1.3 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和X射线粉末衍射(XRD)表征

图4a给出了Eu(III)-硅酸盐胶体储备液的FT-IR谱图。Eu(III)-硅酸盐胶体的FT-IR谱图与无定型氧化硅的FT-IR谱图特征相似^[15]。3442 cm⁻¹处的红外吸收峰是由H₂O分子的伸缩振动引起的。1633 cm⁻¹处的红外吸收峰是由H₂O分子的弯曲振动引起的。1384 cm⁻¹处的红外吸收峰对应了SiO₃OH³⁻的弯曲振动。1082 cm⁻¹处非常强烈和宽广的红外吸收峰属于Si—O—Si的不对称伸缩振动。966 cm⁻¹处的红外吸收峰则归因于Si—OH的对称伸缩振动。800 cm⁻¹处的红外吸收峰可归于Si—O—Si的对称伸缩振动, 而470 cm⁻¹处的红外吸收峰则与O—Si—O的弯曲振动有关。由于胶体中Si含量远大于Eu含量, FT-IR谱图中未发现与Eu有关的特征峰。

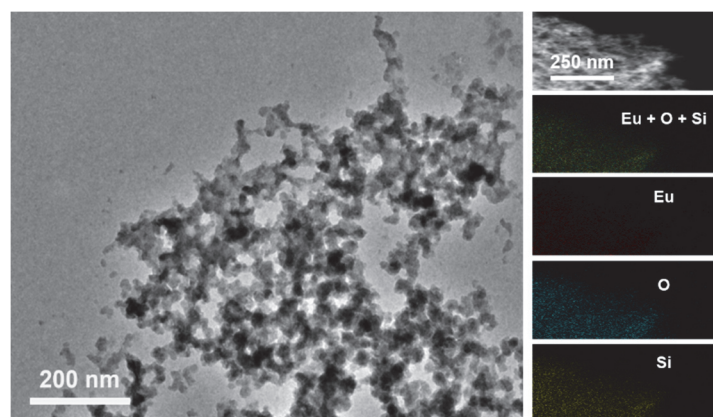


图3 胶体样品的TEM-EDS图像

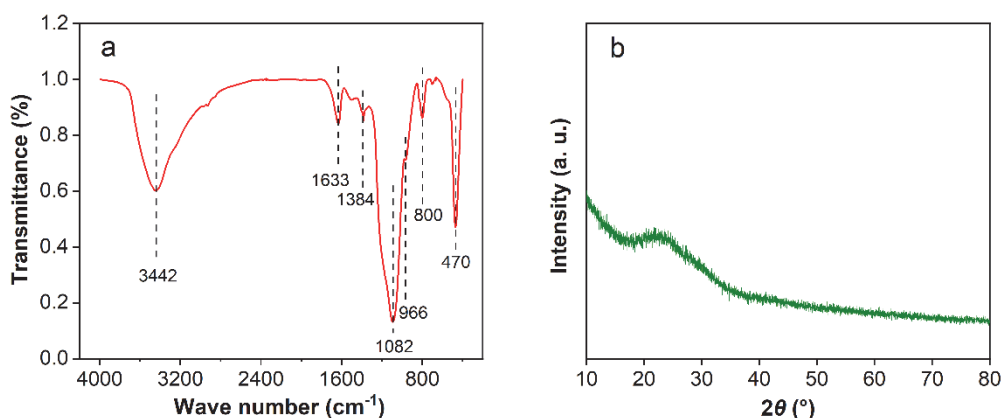


图4 胶体样品的FT-IR谱图(a)和XRD谱图(b)

由XRD谱图结果(图4b)可知, Eu(III)-硅酸盐胶体具有无定型结构, 仅在 $2\theta = 23^\circ$ 处存在一宽峰。Eu(III)-硅酸盐胶体的XRD谱图与无定形氧化硅的XRD特征一致^[16], 也与其他金属-硅酸盐胶体/沉淀的XRD结果相似^[17]。

5.2 pH和离子强度对胶体粒径和Zeta电位的影响

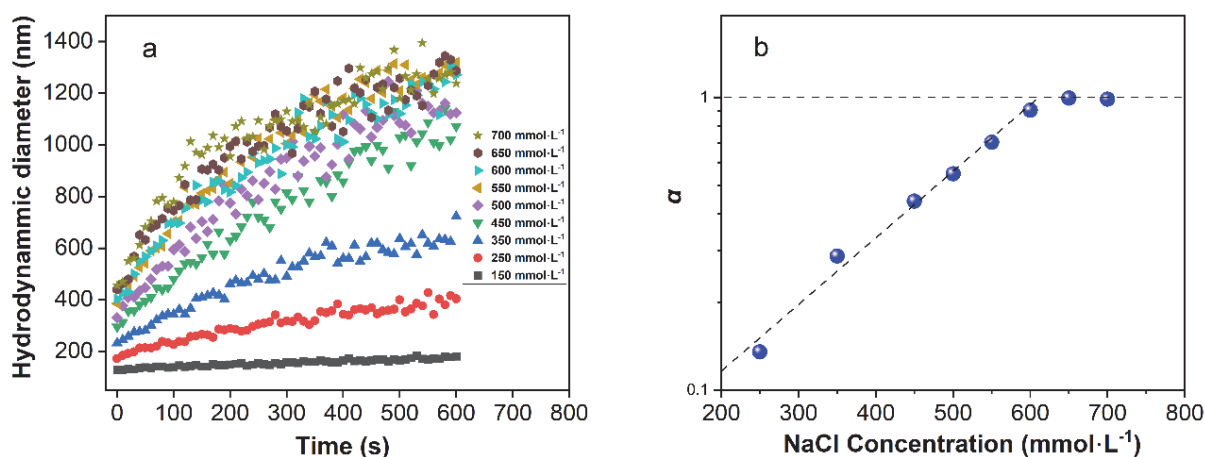
表1归纳了不同pH和离子强度时胶体的粒径和Zeta电位。当pH从5.0增加到8.5时, 胶体的平均粒径从 268.2 ± 4.7 nm减少到 135.5 ± 3.1 nm, 对应的Zeta电位的绝对值从 -11.1 ± 0.5 mV增加到 -31.0 ± 1.2 mV。这是因为胶体表面羟基随着pH的增加不断发生去质子化反应, 因而胶体表面产生了更多的负电荷。当离子强度从 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $200.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 胶体表面双电层的厚度减小, 因而胶体Zeta电位的绝对值随离子强度增加而降低, 对应的胶体平均粒径增加。一般情况下, 胶体表面所带的电荷越多, 胶体的悬浮稳定性就越好。因此, Eu(III)-硅酸盐胶体在较高pH和较低离子强度条件下具有较好的稳定性。

5.3 聚集动力学实验结果

不同NaCl浓度下Eu(III)-硅酸盐胶体聚合动力学实验结果如图5a所示。随着NaCl浓度的增加, 胶体的平均粒径随时间的变化表现出先快后慢的增长动力学过程。当电解质浓度相对较低时, 粒径的增长速率较缓慢; 随着电解质浓度的不断提高, 增长速率逐渐加快。值得注意的是, 当电解质浓度超过 $600 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 胶体粒径的增长速率基本达到最大, 此时粒径随时间变化的曲线基本重叠, 不再响应电解质浓度的增加。这是由于此时胶体的团聚行为已由反应限制型聚集(reaction limited aggregation, RLA)过程转变为扩散限制型聚集(diffusion limited aggregation, DLA)过程, 即胶体已达

表1 不同pH和离子强度条件下Eu(III)-硅酸盐胶体的粒径和Zeta电位

编号	pH	离子强度/(mmol·L ⁻¹)	胶体粒径/nm	胶体Zeta电位/mV
1	5.0	1.0	268.2 ± 4.7	-11.1 ± 0.5
2	6.1	1.0	192.1 ± 4.1	-18.4 ± 0.6
3	7.2	1.0	152.3 ± 3.3	-27.2 ± 1.1
4	8.5	1.0	135.5 ± 3.1	-31.0 ± 1.2
5	8.5	50.0	144.7 ± 4.2	-21.0 ± 0.8
6	8.5	100.0	266.8 ± 4.9	-20.0 ± 0.5
7	8.5	200.0	357.0 ± 5.1	-19.0 ± 0.8


 图5 Eu(III)-硅酸盐胶体的聚集动力学(a)和接触效率 α 随浓度的变化结果(b)

到当前体系条件下的最大团聚速率。引发DLA所需的最少电解质浓度即为该电解质的临界聚沉浓度值(CCC值)，因此，CCC值可以用于定量比较不同电解质对胶体稳定性的影响。对于特定的电解质类型，可以由电解质浓度与颗粒接触效率(α)的关系来拟合其CCC值。将相对团聚速率标准化后，计算得到各个电解质浓度下的颗粒接触效率(α)：

$$\alpha = \frac{k}{k_{\text{fast}}} = \frac{\left(\frac{dd(t)}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}}{\left(\frac{dd(t)}{dt}\right)_{t \rightarrow 0, \text{fast}}} \quad (5)$$

其中， k 是某电解质浓度下胶体粒径的聚集速率常数，取胶体粒径增长到某一程度时的斜率得出(通常采用 $d = 1.5$ 倍 d_0 时的数值)。而 k_{fast} 是快速聚集速率，即高浓度电解质下不变的DLA聚集速率常数，计算方法与 k 相同。由此， α 临界于1时对应的电解质浓度，即为当前电解质的CCC值。

将图5a中的胶体聚集动力学数据根据式(5)进行处理，计算得到 α 随浓度的变化值，结果如图5b所示。胶体的 α 值随电解质浓度线性增大，达到1后趋于稳定。曲线折线的两个部分分别对应胶体的RLA和DLA阶段，经拟得CCC值为612 mmol·L⁻¹。相比于环境中其他类型的胶体，如铁氧化物胶体(CCC_{NaCl} = 52 mmol·L⁻¹, pH 6)^[18]和膨润土胶体(CCC_{NaCl} = 33 mmol·L⁻¹, pH 8.5)^[19]，相近实验条件下Eu(III)-硅酸盐胶体的CCC值更高，因而具有更好的稳定性及更高的迁移潜力。

5.4 DLVO理论计算

将Eu(III)-硅酸盐胶体的哈梅克常数(3.6×10^{-21} J)、表1中胶体的粒径和Zeta电位等参数带入式(1)–式(4)，得到在不同pH和离子强度条件下胶体的DLVO能量曲线随胶体颗粒表面距离的变化规律。如图6所示，DLVO作用能通常在两表面相距较远时趋向于0。随着距离的缩短，能量逐渐升高，达到一

个能量峰值后又迅速下降。这个峰值即为胶体颗粒发生“永久团聚”的能量势垒。对能量曲线进行微分处理，可以得到胶体颗粒相互作用力的大小，微分曲线斜率的正负表示作用力的方向。在两颗粒表面接近的过程中，首先会受到排斥作用，越过势垒后，颗粒间的相互作用将转变为吸引。因此，能量势垒越高，通常表明胶体体系越稳定，胶体发生团聚所需具备的能量也就越高。

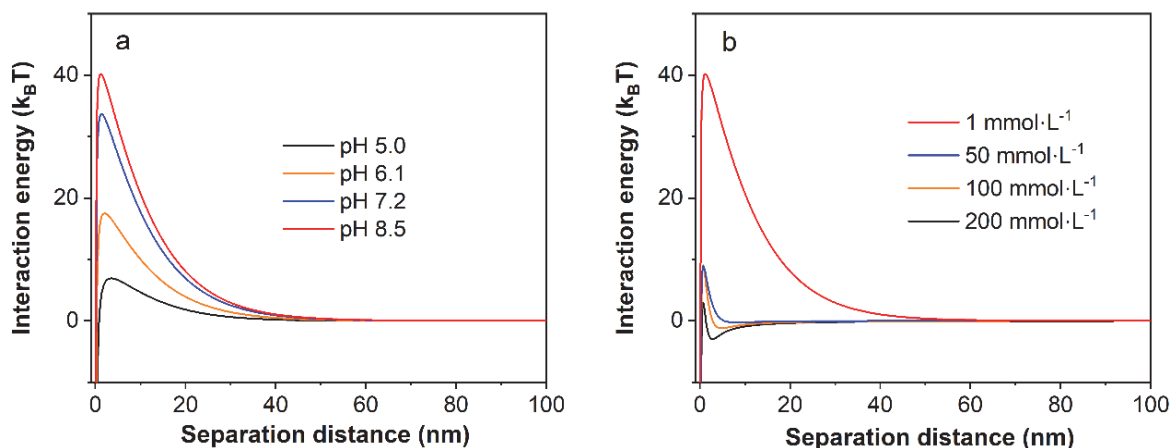


图6 Eu(III)-硅酸盐胶体的DLVO势能曲线随pH (a)和离子强度(b)的变化

随着pH的升高，能量势垒逐渐增加，这表明Eu(III)-硅酸盐胶体发生团聚所需克服的能量越来越高。同时，随着离子强度的增加，能量势垒显著下降。以上计算结果表明，pH的升高和离子强度的降低有助于胶体的稳定性，这与实验现象相吻合。图7是pH和离子强度对Eu(III)-硅酸盐胶体DLVO势能的影响机理图，pH主要通过质子化/去质子化反应改变胶体表面的电荷状态来影响静电斥力，而离子强度则主要通过改变双电层的厚度和静电斥力的屏蔽效应来影响胶体颗粒之间的相互作用。

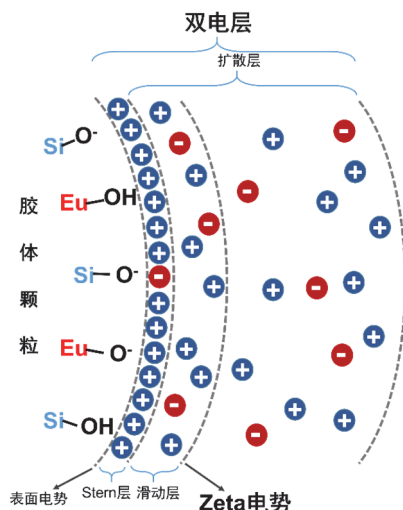


图7 pH和离子强度对Eu(III)-硅酸盐胶体DLVO势能的影响机理

6 可行性分析及教学建议

6.1 可行性分析

该放射化学实验设计的可行性可通过以下几个方面进行分析：

(1) 实验紧密围绕放射化学学科发展的前沿，内容新颖，能够有效激发学生的学习兴趣。

(2) 实验所用的原料价格低廉且易于获取, 不涉及易燃、易爆、易制毒、易腐蚀等存在安全隐患的化学试剂, 具有较高的安全性。

(3) 实验操作方法简单, 实验现象明显。通过丁达尔效应可以判断胶体的生成, 利用TEM、EDS、FT-IR和XRD可以观察胶体的微观形貌和结构。此外, 纳米粒度电位仪能够直接测量不同实验条件下胶体的粒径和电位情况。因此, 该实验的可操作性强, 容易成功。这使得学生在完成实验后能够获得明显的成就感, 进而激发他们对放射化学相关研究的热情, 为放射化学学科的发展吸引更多优秀人才。

(4) 实验内容综合性较强。通过该实验教学环节, 可以培养学生运用理论知识和实验技术解决科研问题的能力。这不仅有助于提高学生的实际操作技能, 还能增强他们的创新意识和综合运用知识的能力。

6.2 教学建议

(1) 本实验涉及环境胶体的制备, 大型仪器的应用与谱图分析, 胶体的分离与表征等内容, 适合放射化学专业的四年级学生开设, 并可结合本科毕业设计进行。建议学生在课前充分预习, 查阅相关书籍和文献资料, 了解环境胶体的基本特性和稳定性原理, 学习实验图谱的解析和数据处理方法。

(2) 本实验总学时建议为20学时, 分四次完成。其中Eu(III)-硅酸盐胶体的制备与纯化实验4学时, 胶体的表征实验4学时, pH/离子强度对胶体稳定性的影响以及聚集动力学实验8学时, 胶体聚集动力学实验数据处理以及DLVO相互作用能的计算4学时。实验中采用以学生为主体、教师为主导的教学模式。进行实验时, 建议将学生4-6人分为1组。教师在讲解实验时运用启发式教学, 促进学生深入思考, 培养学生的创新意识。

(3) 实验完成后, 要求学生提交的实验报告以科技论文的形式完成, 内容包括背景知识介绍与实验原理、采取的研究方法和技术路线、实验结果与数据分析、实验总结与改进等部分, 以达到考查学生综合实验能力和撰写科技论文能力的教学目标。

7 结语

放射性胶体属于环境放射化学领域近年来的研究热点。本文将前沿科学成果融入放射化学综合实验教学, 设计了一个包含+3价锕系硅酸盐胶体的制备、放射性胶体组成与结构的表征方法、现代先进表征分析技术的应用、放射性胶体稳定性的研究以及实验数据处理方法等相关内容。该实验安全性高、操作方法简单、现象明显。通过开展这项综合性实验, 学生可以深入了解放射性胶体的研究方法, 同时增强对分析仪器基本原理及其使用方法的认识。学生还将掌握多种仪器的常规操作技能, 提升综合能力和科学研究思维, 为后续学生在深造过程中进行实验操作或参加科研类项目训练奠定理论和实践基础。

参 考 文 献

- [1] 黄筑赟, 刘培. 中国科技史杂志, **2022**, *43* (1), 25.
- [2] 沈颖林, 李晓敏, 李天赐. 大学化学, **2022**, *37* (7), 2201016.
- [3] Walther, C.; Deneck, M. A. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 995.
- [4] Zänker, H.; Hennig, C. *J. Contam. Hydrol.* **2014**, *157*, 87.
- [5] Exley, C.; Guerriero, G.; Lopez, X. *Sci. Total. Environ.* **2019**, *665*, 432.
- [6] Panak, P. J.; Kim, M.; Klenze, R.; Kim, J. I.; Fanghänel, T. *Radiochim. Acta* **2005**, *93* (3), 133.
- [7] Thakur, P.; Singh, D.; Choppin, G. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360* (12), 3705.
- [8] Zänker, H.; Weiss, S.; Hennig, C.; Brendler, G.; Ikeda-Ohno, A. *ChemistryOpen* **2016**, *5* (3), 174.
- [9] Hennig, C.; Weiss, S.; Banerjee, D.; Brendler, E.; Honkimäki, V.; Cuello, G.; Ikeda-Ohno, A.; Scheinost, A. C.; Zänker, H. *Geochim. Cosmochim.*

Acta **2013**, *103*, 197.

- [10] Dreissig, I.; Weiss, S.; Hennig, C.; Brendler, G.; Zänker, H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75* (2), 352.
- [11] Husar, R.; Weiss, S.; Hennig, C.; Hübner, R.; Ikeda-Ohno, A.; Zänker, H. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (1), 665.
- [12] Zhang, D. M.; Wang, Y. X.; Heng, J. X.; Diao, X. Y.; Zu, G. L.; Jin, Q.; Chen, Z. Y.; Guo, Z. J. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *438*, 129363.
- [13] Zhang, D. M.; Zhao, X.; Zu, G. L.; Chen, K.; Gao, G. J.; Fan, Y.; Jin, Q.; Chen, Z. Y.; Guo, Z. J. *J. Hazard. Mater.* **2024**, *477*, 135300.
- [14] Ueno, K.; Inaba, A.; Kondoh, M.; Watanabe, M. *Langmuir* **2008**, *24* (10), 5253.
- [15] Stefanescu, M.; Stoia, M.; Stefanescu, O. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, *41*, 71.
- [16] Martínez, J. R.; Palomares-Sánchez, S.; Ortega-Zarzosa, G.; Ruiz, F.; Chumakov, Y. R. *Mater. Lett.* **2006**, *60* (29–30), 3526.
- [17] Soderholm, L.; Skanthakumar, S.; Gorman-Lewis, D.; Jensen, M. P.; Nagy, K. L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, *72* (1), 140.
- [18] Liu, Z.; Rios-Carvajal, T.; Andersson, M. P.; Ceccato, M.; Stipp, S. L. S.; Hassenkam, T. *Environ. Sci. Nano* **2019**, *6* (7), 2281.
- [19] Xian, D. F.; Zhou, W. Q.; Pan, D. Q.; Du, L.; Chang, M. K.; Hu, N.; Wang, J. Y.; Wu, W. S.; Tan, Z. Y.; Liu, C. L. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2020**, *601*, 125020.