多氨基协效的偕胺肟基吸附材料制备及其铀吸附性能

任婉宁[1]　冯鑫鑫[2,3]　韩泓炜[4]　胡江涛[2]　吴国忠[1,2]

[1]（上海科技大学　上海 200031）

[2]（中国科学院上海应用物理研究所　上海 201800）

[3]（中国科学院大学　北京 100049）

[4]（上海大学　上海 200444）

摘要　海水中的有机物易于与铀酰离子络合成稳定的化合物，从而影响铀吸附材料的吸附性能。本研究使用聚丙烯/聚乙烯无纺布（PP/PE SNW）为基材，通过辐射诱导接枝聚合（RIGP）在基材表面引入甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）单体后，分别与三亚乙基四胺（TETA）、四亚乙基五胺（TEPA）以及五乙烯基六胺（PEHA）进行开环反应引入氨基，与丙烯腈进行加成反应后，再进行胺肟化反应制备出具有多氨基协效官能团的偕胺肟基（AO）吸附材料 P-TETA-AO、P-TEPA-AO、P-PEHA-AO。对制得的材料进行了结构表征、吸附性能探究以及吸附机理分析。实验结果表明：成功在基材表面修饰了 3 种不同链长功能高分子链，制备出目标偕胺肟基吸附材料；3 种材料 P-TETA-AO、P-TEPA-AO、P-PEHA-AO 的铀吸附行为均符合准二级动力学模型以及 Langmuir 等温吸附模型；24 h 内 3 种材料对铀的吸附容量分别为 66.1 mg/g、63.22 mg/g、65.62 mg/g，在 pH 为 5~9 范围内表现出良好的吸附性能；5 次吸附–解吸实验中材料的铀吸附率仅下降 6%，解吸率维持在 95% 以上，具有良好的可再生性；模拟海水吸附实验中 3 种材料的铀去除率分别为 72.94%、79.97%、87.78%，并且材料吸附性能随着接枝链的增长而上升；XPS 结果表明，3 种吸附材料在吸附铀的过程中，氨基与偕胺肟基均参与了与铀酰离子的配位，具有协效作用。

关键词　辐射接枝聚合，氨基协效，有机纤维，铀吸附，电子束辐照

中图分类号　TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0061

引用该文：

任婉宁, 冯鑫鑫, 韩泓炜, 等. 多氨基协效的偕胺肟基吸附材料制备及其铀吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(2): 020202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0061.

REN Wanning, FENG Xinxin, HAN Hongwei, *et al*. Preparation of amidoxime-based adsorption materials with amulti-amino synergistic effect and their uranium adsorption performance[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(2): 020202. DOI: 10.11889/j. 1000-3436.2023-0061.

基金资助：国家自然科学基金(22176194)资助

第一作者：任婉宁，女，1998年4月出生，2020年于武汉理工大学获学士学位，现为上海科技大学在读硕士研究生，高分子物理与化学专业

通信作者：胡江涛，副研究员，E-mail: hujiangtao@sinap.ac.cn；吴国忠，研究员，E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

收稿日期：初稿 2023-07-10；修回 2023-09-11

Supported by National Natural Science Foundation of China (22176194)

First author: REN Wanning (female) was born in April 1998, received her bachelor's degree from Wuhan University of Technology in 2020, and now she is a graduate student at Shanghai University of Science and Technology, majoring in polymer physics and chemistry

Corresponding author: HU Jiangtao, associated professor, E-mail: hujiangtao@sinap. ac. cn; WU Guozhong, professor, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

Received 10 July 2023; accepted 11 September 2023

Preparation of amidoxime-based adsorption materials with a multi-amino synergistic effect and their uranium adsorption performance

REN Wanning[1] FENG Xinxin[2,3] HAN Hongwei[4] HU Jiangtao[2] WU Guozhong[1,2]

[1](*ShanghaiTech University, Shanghai 200031, China*)

[2](*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

[3](*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

[4](*Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

ABSTRACT Uranyl ions in seawater are prone to complexing with organic matter, forming stable compounds that can impact the adsorption performance of uranium adsorption materials. Herein, glycidyl methacrylate (GMA) monomers were introduced onto the surface of the polypropylene/polyethylene nonwoven (PP/PE SNW) substract using radiation-induced graft polymerization (RIGP). Thereafter, three different polyamines, namely, triethylenetetramine (TETA), tetraethylenepentamine (TEPA), and pentaethylenehexamine (PEHA), were utilized to a ring-opening reaction, introducing the amine group into the substrate. This was followed by an addition reaction with acrylonitrile and an amidoxime reaction to produce the straight-chain-structured AO-based adsorbents, termed P-TETA-AO, P-TEPA-AO, and P-PEHA-AO. Subsequently, structural characterization, adsorption performance investigation, and adsorption mechanism analysis were performed. The experimental results confirm that three different functional polymer chains with varying chain lengths were successfully modified on the substrate surface and that the target amidoxime-based adsorption material was successfully prepared. The adsorption process followed a pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption isotherm was well described by the Langmuir model. The adsorption capacities of P-TETA-AO, P-TEPA-AO, and P-PEHA-AO for uranium were 66.1 mg/g, 63.22 mg/g, and 65.62 mg/g, respectively, within 24 h and exhibited adequate adsorption performance in the pH range of 5~9. The adsorption−desorption experiments indicated good regenerability, with only a 6% decrease in the uranium adsorption rate after five cycles, and a desorption ratio that was consistently above 95%. In the simulated seawater adsorption experiment, the uranium removal rates for P-TETA-AO, P-TEPA-AO, and P-PEHA-AO were found to be 72.94%, 79.97%, and 87.78%, respectively, indicating that the adsorption performance improved with the growth of the grafting chain in a highly saline, multi-competitive ion environment. The X-ray photoelectron spectroscopy results indicate that during uranium adsorption, the amino and amidoxime groups of all three adsorption materials participate in the coordination with uranyl ions, demonstrating a synergistic effect.

KEYWORDS Radiation grafting polymerization, Amino synergistic, Polymer fibers, Uranium adsorption, Electron beam irradiation

CLC TL13

铀是主要的核燃料之一，目前铀资源主要来源于地面铀矿开采，但陆地铀矿资源有限，且铀矿开采产生的放射性废水造成了严重的环境污染[1]。海洋中蕴藏着丰富的铀资源，其中铀资源总储备量达 42.9×10^9 t，是陆地储量的近 1 000 倍[2]。如果能将海水中的铀资源有效富集作为矿石类铀资源的补充或替代，将成为我国核电事业燃料稳定供应的一种重要补充和保障。

伴随核电技术的发展，海水提铀的研究就崭露头角，先后有吸附法、共沉法、生物法、浮选法等多种方法被提出[3−5]。经过科研工作者半个世纪的研究和尝试，吸附法被证实是海水中铀酰离子的吸附-解吸及循环利用方面最有效且最经济的方法[6−7]。其特征在于固态的吸附材料在与海水的接触过程中，选择性地吸附铀酰离子，然后用酸或碱淋对吸附材料解吸附，从而实现铀酰离子的富集和浓缩。目前，研究人员制备了大量的纳米吸附材料，并在不同条件下进行了对铀酰离子的吸附研究，如：氧化石墨烯、偕胺肟化修饰的金属有机框架材料、多壁碳纳米管、金属-有机框架

和多孔有机聚合物（POPs）等[8]。尽管上述纳米吸附材料在实验研究中具有吸附容量高、选择性强、pH适用范围宽等特点，但在真实海水条件下的吸附性能研究较少。在海水的复杂环境下，要求吸附材料具有便于安放、易于回收、高吸附容量和高比表面积等特点，因为海水中铀酰离子浓度只有3.3 μg/L，吸附时间较长；高机械强度且能反复使用，因为单次吸附需要30 d，甚至更长时间，同时要抵抗海浪冲击。在海洋吸附研究中，采用辐射接枝法制备高分子铀吸附材料的研究在海水提铀工程化方面迈出了坚实的一步。其中，中国科学院上海应用物理研究所基于超高分子量聚乙烯纤维通过辐射接枝法制得偕胺肟基吸附纤维，成功实现了吸附材料的批量制备并进行了海洋吸附实验。但在纤维基吸附材料铀吸附过程中发现，实验室吸附结果与海洋吸附数据存在较大偏差。其原因可能是铀酰离子主要以UO_2^{2+}、$(UO_2)_3OH^{5+}$、UO_2OH^+、$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$的形式存在于水溶液中，这些物质都带有正电荷，有利于被去质子化的带负电的吸附剂吸附。海水中存在大量的有机化合物及生物大分子，这些物质极易与铀酰离子络合，从而使铀酰离子以络合物的形式出现在真实海水中，对铀酰离子的富集过程产生负面影响。根据文献报道[9−11]，相较于单一偕胺肟基吸附材料，在铀吸附过程中具有协同效应的多官能团偕胺肟基吸附材料表现出更好的铀吸附性能。在本课题组前期的研究[12]中发现，氨基可以提高AO基团对铀酰离子的亲和力，从而实现对已产生络合结构的铀酰离子进行有效富集。前期研究发现，多氨基化合物因结构中具有多个活性位点，且分子链易弯曲，可以在吸附过程中为铀酰离子提供额外的结合位点，提高吸附性能[13−14]。为了研究不同结构的多元胺对铀酰离子富集的影响，本文提出使用不同结构的多元胺作为桥联结构及协效吸附基团，研究其在不同条件下对铀酰离子的协效吸附性能，为后续铀酰离子的竞争吸附和海洋吸附奠定前期的实验及理论基础。

首先，通过辐射诱导接枝聚合（RIGP），制备接枝GMA的无纺布（P-GMA）材料，然后选择不同长度的直链多氨基化合物（三亚乙基四胺（TETA）、四亚乙基五胺（TEPA）、五乙烯基六胺（PEHA））对P-GMA进行改性，再通过迈克尔加成以及胺肟化反应制备含有直链结构的偕胺肟基吸附材料：P-TETA-AO、P-TEPA-AO以及P-PEHA-AO，并对其吸附性能进行了研究。研究结果表明，3种吸附材料均制备成功，且在pH为5~9范围内具有良好的铀吸附效果，最大吸附容量分别为63.22 mg/g、65.62 mg/g和66.10 mg/g；24 h基本达到吸附平衡；吸附过程符合准二级动力学模型，等温线符合Langmuir模型；吸附机理为较为复杂的协同配位吸附。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

聚丙烯/聚乙烯无纺布（PP/PE SNW）购自河南科高辐射化学技术有限公司，克重30 g/m²；甲基丙烯酸缩水甘油酯（Glycidyl methacrylate，GMA）购自西格玛奥德里奇（上海）贸易有限公司；三亚乙基四胺（Triethylenetetramine，TETA）、四亚乙基五胺（Tetraethylene-pentamine，TEPA）、五乙烯基六胺（Pentaethylenehexamine，PEHA）、丙烯腈（Acrylonitrile，AN）和硝酸铀酰固体（$UO_2(NO_3)_2·6H_2O$）购自上海麦克林生化有限公司；吐温80、1,4-二氧六环、盐酸羟胺（$NH_2OH·HCl$）、盐酸（HCl）、氢氧化钠（NaOH）、氢氧化钾（KOH）、丙酮、二甲基亚砜（Dimethyl sulfoxide，DMSO）和无水乙醇购自国药集团化学试剂有限公司。所有试剂纯度均为分析纯，且无进一步纯化处理。若无额外说明，所有实验均使用去离子水。

1.2 多氨基协效的偕胺肟基改性无纺布的制备方法

3种AO基吸附材料制备工艺流程如图1所示。本实验使用电子束射线对PP/PE SNW进行预辐照处理，电子加速器能量为1.5 MeV，吸收剂量率约为0.6 kGy/s；电子束射线源来自中国科学院上海应用物理研究所。

1.2.1 预辐射接枝

PP/PE SNW基材接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应依据本课题组先前文献进行[15]。在250 mL的锥形瓶中加入5 mL吐温80、15 mL GMA和130 mL去离子水，放置在磁力搅拌器上搅拌5 min使其成为稳定乳液；取约2 g辐照处理后的无纺布放入锥形瓶中浸泡并通氮气15 min去除反应体系中的氧气，随后将锥形瓶密封，在65 ℃恒温水浴条件下反应2 h，反应结束后将接枝GMA的PP/PE SNW（表示为P-GMA）转移到索氏提取器中，用

丙酮抽提约24 h，去除无纺布表面残留的单体和均聚物，在60 ℃真空烘箱中干燥至恒重。接枝率DG通过公式(1)计算得到。本研究使用的无纺布接枝GMA(P-GMA)的接枝率为20.43%。

$$R_{DG} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中：R_{DG}为接枝率，%；W_0和W_1分别表示接枝反应前后PP/PE SNW的质量，g。

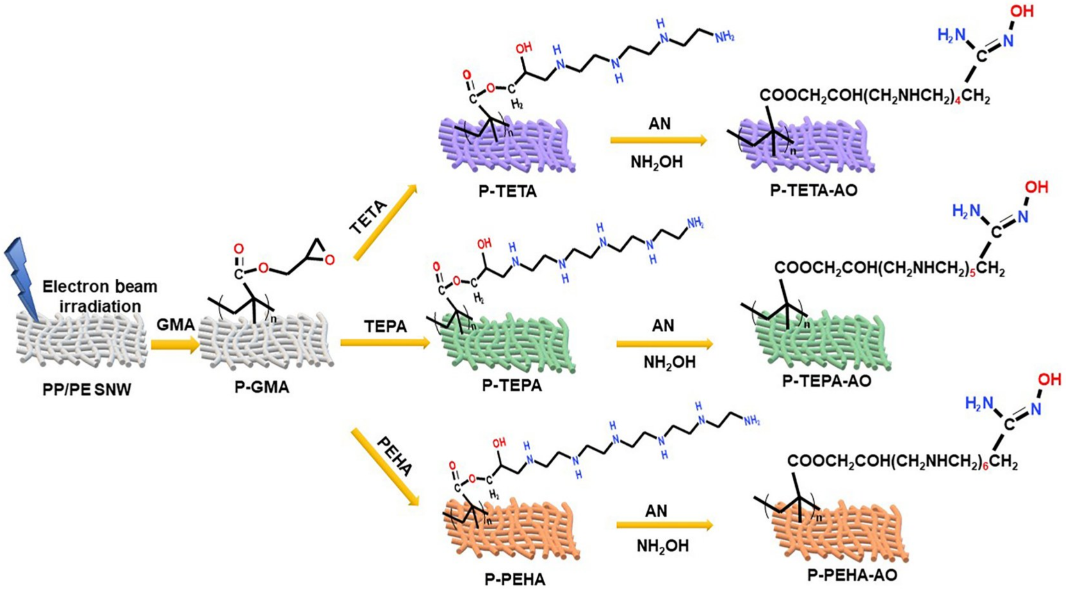

图1 P-TETA-AO、P-TEPA-AO、P-PEHA-AO的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of P-TETA-AO, P-TEPA-AO, and P-PEHA-AO

1.2.2 开环反应

以1,4二氧六环为溶剂，配制150 g、质量分数为20%的TETA、TEPA以及PEHA溶液，分别加入三个锥形瓶中。然后将P-GMA放入锥形瓶中充分浸泡，超声处理后通氮气去除反应体系中的氧气，随后密封锥形瓶，在80 ℃恒温水浴条件下反应4 h。反应结束后，分别用乙醇和去离子水清洗产物以去除残留溶剂，在60 ℃真空烘箱中干燥至恒重，所得产物分别命名为P-TETA、P-TEPA以及P-PEHA。反应式如图2所示。

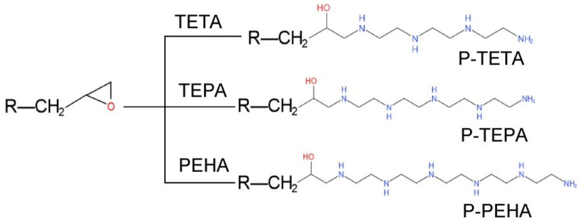

图2 P-TETA、P-TEPA、P-PEHA的合成反应式

Fig.2 Synthesis reaction formula of P-TETA, P-TEPA, and P-PEHA

1.2.3 迈克尔加成反应

在锥形瓶中加入AN 30 mL和乙醇120 mL，搅拌均匀后分别加入P-TETA、P-TEPA与P-PEHA。通氮气以去除反应体系中的氧气，随后密封锥形瓶，在40 ℃恒温水浴条件下反应6 h。反应结束后，分别用乙醇和去离子水清洗产物以除去残余的AN和溶剂，在60 ℃真空烘箱中干燥至恒重。所得产物命名为P-TETA-AN、P-TEPA-AN以及P-PEHA-AN。反应式如图3所示。

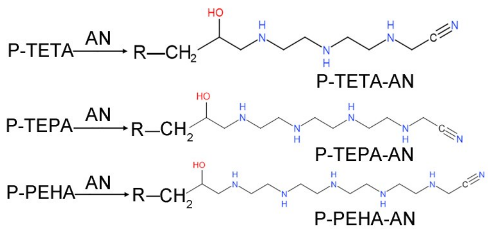

图3 P-TETA-AN、P-TEPA-AN、P-PEHA-AN的合成反应式

Fig. 3 Synthesis reaction formula of P-TETA-AN, P-TEPA-AN, and P-PEHA-AN

1.2.4 胺肟化反应

将30 g $NH_2OH·HCl$溶解于285 g去离子水中，随后加入285 g DMSO搅拌均匀，并用少量饱和NaOH溶液调节至混合液pH约为7。将配制好的反

应液加入含P-TETA-AN、P-TEPA-AN、P-PEHA-AN的锥形瓶中，通氮气去除反应体系中的氧气，随后密封锥形瓶，在80 ℃恒温水浴下反应3 h。反应结束后，用去离子水清洗产物数次，随后在60 ℃的真空烘箱中干燥至恒重。所得产物命名为P-TETA-AO、P-TEPA-AO以及P-PEHA-AO。

1.3 表征方法

1.3.1 傅里叶变换红外光谱测试

傅里叶变换红外光谱（FTIR）在BRUKER Tensor 27型仪器上测试。首先，将样品在60 ℃的真空烘箱中干燥至恒重，以尽可能去除样品中的水分。然后。将样品裁剪为1 cm×1 cm样条，在全反射模式下进行红外光谱测试，扫描波数范围为4 000~400 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，扫描32次。

1.3.2 X射线光电子能谱测试

X射线光电子能谱测试（XPS）在K-Alpha型仪器上测试。采用C1s峰校正，氮气流速为20 mL/min。

1.3.3 扫描电子显微镜测试

扫描电子显微镜（SEM）在SUPRA-55型仪器上测试。样品表面提前进行喷金处理，扫描电压为10 kV。

1.3.4 热重分析

热重分析（TGA）在U-3900型仪器上测试。测试温度范围为25~800 ℃，氮气流速为30 mL/min，升温速率为10 ℃/min。

1.3.5 水接触角测试

水接触角测试在CA-200S型仪器上测试。将样品裁成2 cm×4 cm的样条，拍照时常设置为60 s。

1.4 铀吸附实验

1.4.1 批量吸附实验

使用$UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$配制铀溶液：将2.108 g $UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$固体溶解在盛有2% HNO_3溶液的容量瓶中，并用2% HNO_3溶液定容至1 000 mL，获得浓度为1 000 mg/L的铀储备溶液。实验中使用铀储备溶液与去离子水配制浓度不同的铀溶液备用，使用1.0 mol/L的NaOH和HCl溶液对铀溶液的pH进行调节。将25 mg吸附材料放入50 mL铀溶液中，密封后固定在恒温振荡器中以25 ℃，120 r/min的条件进行时长为24 h的吸附实验。通过控制变量法考察pH、吸附时间以及初始铀浓度对铀吸附性能的影响，每次实验重复三次并取平均值。根据铀溶液浓度的大小不同，吸附前后溶液中的铀浓度使用ICP-MS或ICP-OES检测，铀的去除率（R_U）与吸附容量Q_t（mg/g）分别通过公式（2）、（3）进行计算。

$$R_U = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V/m \tag{3}$$

式中：C_0为溶液中初始铀浓度，μg/L；C_t为吸附时间为t时溶液中铀浓度，μg/L；C_e为达到吸附平衡时溶液中铀浓度，μg/L；V为溶液体积，mL；m为吸附材料质量，mg。

1.4.2 实验室模拟海水吸附实验

采用8种金属离子标准溶液（1 000 mg/L）、天然海水析出得到的海盐、与去离子水配制pH≈8.1的模拟海水。取35.0 g海盐完全溶于1 L蒸馏水后，加入各金属离子标准溶液调节至表1所示浓度，而后使用1.0 mol/L的NaOH溶液调节模拟海水pH至约8.1。1 L模拟海水中加入0.50 g吸附材料，在恒温振荡器中以25 ℃、120 r/min的条件进行时长为24 h的吸附实验，吸附实验后使用石墨消解仪消解吸附后的材料并使用ICP-MS确定铀的吸附量。

1.4.3 吸附-解吸实验

配制浓度为500 μg/L、pH=5的铀溶液、浓度为0.1 mol/L的HCl溶液（解吸剂）、浓度为0.44 mol/L KOH溶液（脱质子化）。将50 mg吸附材料置于铀溶液中，在25 ℃恒温振荡器中进行24 h吸附实验后取出，置于HCl溶液中振荡3 h解吸，然后80 ℃水浴条件下，置于KOH溶液中浸泡1 h进行脱质子化，随后用去离子水清洗材料3次，并置于真空烘箱中干燥，再生的吸附材料重新放入新鲜的铀溶液中进行24 h吸附，循环5次，每次吸附和解吸过程结束后使用ICP-MS测定溶液中剩余铀浓度。

表 1 模拟海水中各金属离子浓度
Table 1 Ions concentration of simulated seawater

元素 Element	U	Zn	V	Cu	Fe	Ni	Co	Pb
浓度 / ($\mu g\cdot L^{-1}$) Ion concentration	330	400	150	60	100	100	5	3

2 结果与讨论

2.1 改性前后材料的表征

2.1.1 ATR-FTIR光谱

图4所示为归一化处理后初始PP/PE SNW以及改性后材料的全反射红外光谱图，可以观察到材料在改性前后结构中官能团的变化。与原始PP/PE SNW相比，接枝了GMA的P-GMA的红外光谱在906 cm^{-1}、1 145 cm^{-1}以及1 720 cm^{-1}出现新的吸收峰，分别归属于环氧基、−C−O和−C=O[16]，说明GMA通过化学键成功接枝到纤维表面；胺肟化反应后，P-TETA-AO、P-TEPA-AO以及P-PEHA-AO材料都出现了C=N峰（1 662 cm^{-1}）、N−O峰（929 cm^{-1}）以及N−H峰（3 000~3 500 cm^{-1}），说明氰基转化成偕胺肟基团[17−18]。

2.1.2 扫描电镜与能谱分析

图5（a~h）是原始PP/PE SNW、制得的3种吸附材料及其吸附铀后的扫描电镜图。与原始PP/PE SNW的光滑表面相比，可以看出，经过改性后的材料直径略有增加，且表面形貌有不同程度的改变，变得凹凸不平和粗糙；吸附铀后3种材料的直径没有明显变化，表面出现了致密颗粒状结构，说明铀成功吸附到了材料表面。

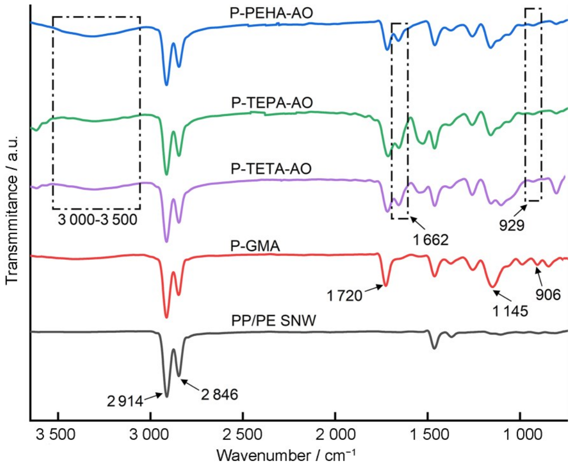

图4 材料改性前后的全反射红外光谱图

Fig. 4 ATR-FTIR spectra of the material before and after modification

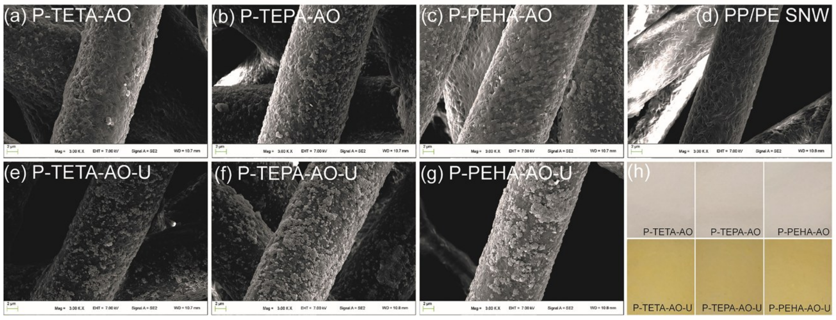

图5 原始PP/PE SNW，以及P-TETA-AO、P-TEPA-AO、P-PEHA-AO吸铀前后的扫描电镜图（a~g），3种吸附材料吸附铀前后材料的颜色变化示意图（h）（彩色见网络版）

Fig. 5 SEM images of pristine PP/PE SNW, and P-TETA-AO, P-TEPA-AO, P-PEHA-AO before and after uranium absorption (a~g), image on color changes of three kinds of adsorption materials before and after uranium adsorption (h) (color onlinr)

2.1.3 热重分析

通过热重测试分析了原始PP/PE SNW与3种吸附材料的热稳定性，TG以及DTG的结果如图6所示。原始PP/PE SNW在467.2 ℃的初始分解温度下表现出明显的单步降解，只有单一的热失重平台，并且在约500 ℃时降解完全。从DTG曲线观察到，3种偕胺肟改性材料表现出相似的多步降解过程，均在180 ℃、300 ℃以及465 ℃附近出现热失重平台，分别对应于接枝链的热分解、结构中偕胺肟官能团分解[19]以及PP/PE SNW基材降解[20]；P-TETA-AO、P-TEPA-AO以及P-PEHA-AO材料的最大失重温度分别为462.2 ℃、463.8 ℃以及464.2 ℃，并在500 ℃时完全降解。改性后与原始PP/PE SNW相比，3种材料的热稳定性略有下降，但在吸附反应温度下（25 ℃）不会发生降解，性质保持稳定。

2.1.4 亲水性分析

通过接触角测试来表征原始和改性材料的亲水性。材料改性前后的水接触角变化如图7所示。可以发现，3种吸附材料在制备过程中亲水性的变化趋势基本一致。接枝GMA后材料的接触角增大，使用不同的多氨化合物进行开环反应引入氨基后，吸附材料水接触角减小，亲水性有不同程度的提高，这是由于多氨基化合物为亲水性物质；接枝链中引入氰基后接触角再次增大，胺肟化后3种吸附材料的水接触角均降低为0°，转变为超亲水材料。吸附材料的超亲水性有利于吸附材料在水中的溶胀，从而使内部更多的吸附基团暴露出

来，同时有利于铀酰离子在吸附材料内部的扩散，提高材料的铀吸附性能。

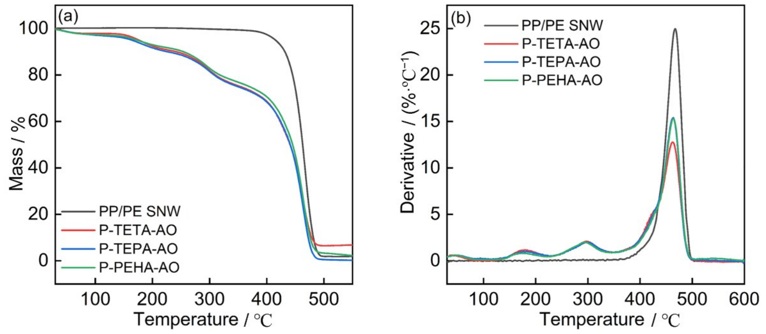

图 6　原始PP/PE SNW与P-TETA-AO、P-TEPA-AO、P-PEHA-AO的TG（a）和DTG（b）曲线（彩色见网络版）
Fig. 6　(a) TG and (b) DTG curves of pristine PP/PE SNW, P-TETA-AO-U, P-TEPA-AO-U, and P-PEHA-AO-U (color online)

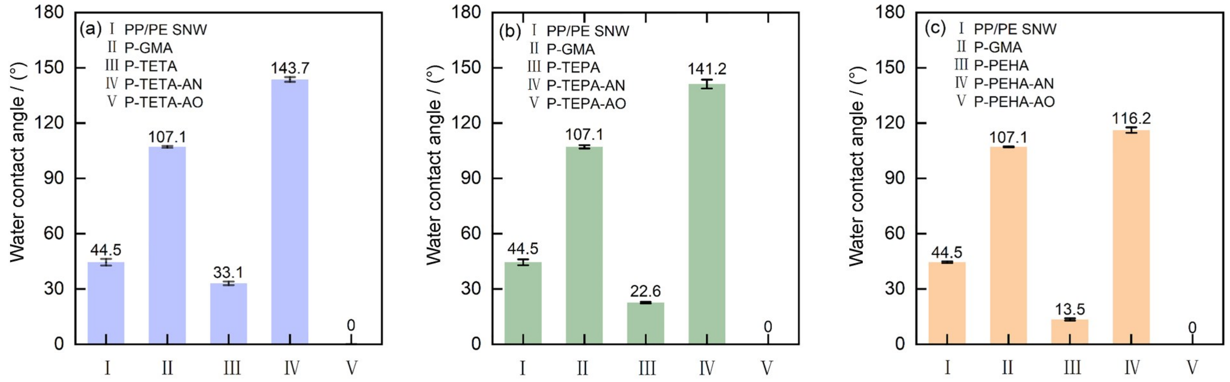

图 7　改性前后水接触角变化示意图：（a）P-TETA-AO；（b）P-TEPA-AO；（c）P-PEHA-AO
Fig. 7　Diagrams of changes in water contact angle before and after modification of (a) P-TETA-AO, (b) P-TEPA-AO, and (c) P-PEHA-AO

2.2　材料吸附性能评估

2.2.1　pH对铀吸附性能的影响

由于溶液的pH决定了铀酰离子在溶液中的存在形式和吸附材料表面的电荷分布[21]，因此，考察了pH在3~9的范围内、材料在500 μg/L铀溶液中的铀去除率，结果如图8所示。在pH为3时，3种材料的铀去除率较低，在5%以下；pH为4时，去除率大幅提升至92%左右，3种材料在pH为5时去除率最高，分别为97.72%（P-TETA-AO）、98.06%（P-TEPA-AO）和98.31%（P-PEHA-AO），此时溶液中剩余铀酰离子浓度均低于10 μg/L。随着pH继续增加至9，去除率略微下降，但仍保持在97%以上。在pH为3的条件下，AO与H^+作用发生质子化，质子化的材料对UO_2^{2+}有排斥作用，导致溶液中铀去除率较低；随着pH升高，溶液中UO_2^{2+}的水解以及材料的脱质子化使这种排斥作用减弱[22]，当pH逐渐上升至9，吸附材料表面电荷向负转变，阻碍吸附材料与铀酰离子的相互作用，使其吸附效果减弱，导致去除率降低[23]。通过实验结果发现，直链多氨基化合物改性的吸附材料适用pH范围为5~9，根据相关文献报道[24]，pH为5时，铀酰离子的存在形式与海水中铀酰离子的存在形式一致。因此，为了准确考察材料对UO_2^{2+}的吸附作用，选择pH=5作为后续吸附条件。

2.2.2　吸附时间对铀吸附的影响以及吸附动力学

根据文献报道，吸附过程具有较强的时间依赖性，本节在浓度500 μg/mL、pH=5的铀溶液中进行24 h的吸附实验，考察了时间对吸附的影响；此外，通过准一级和准二级动力学模型分析了吸附过程，准一级和准二级动力学公式分别如公式(4)与(5)所示。

$$\ln\left(Q_e - Q_t\right) = \ln Q_e - k_1 t \tag{4}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \tag{5}$$

式中：Q_e是吸附到达平衡时材料对铀的吸附容量，mg/g；Q_t是吸附时间t时材料的吸附容量，mg/g；k_1(min^{-1})和k_2(g·mg^{-1}·min^{-1})分别是准一级方程和准二级动力学方程的速率常数。

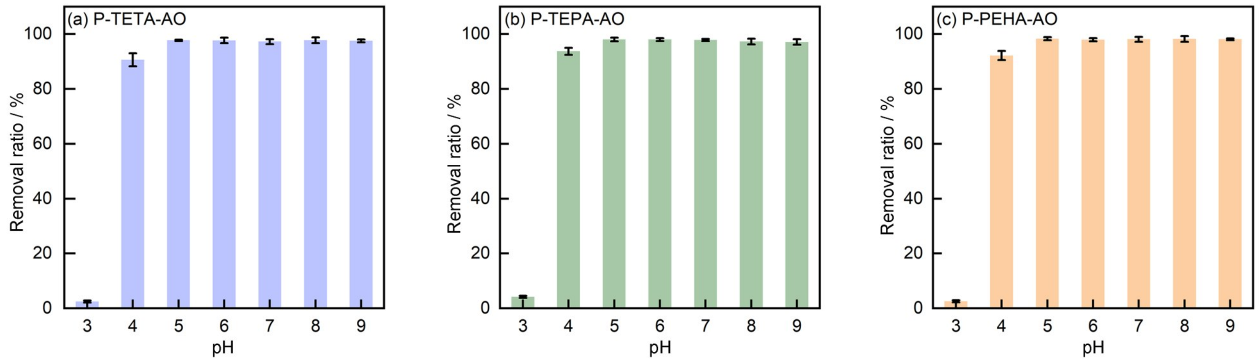

图8 pH对（a）P-TETA-AO、（b）P-TEPA-AO和（c）P-PEHA-AO铀去除率的影响
Fig. 8 Effects of pH on uranium removal ratio of (a) P-TETA-AO, (b) P-TEPA-AO and (c) P-PEHA-AO

实验结果如图9所示，准一级和准二级动力学模型的拟合结果如表2所示。3种吸附材料的铀去除率在60 min内达到75%以上，随后吸附速度变慢直至达到吸附平衡，12 h内去除率达到97%以上。在最初的60 min内铀浓度迅速降低，后续铀浓度下降速率减缓。其原因主要归因于以下两方面：(1)随着铀浓度下降，铀酰离子被吸附材料吸附的几率降低；(2)由于铀吸附引起吸附材料表面发生交联，铀酰离子向吸附材料内部的扩散通道受阻，导致吸附材料的吸附容量和吸附速率下降。3种吸附材料在吸附24 h内达到吸附平衡，24 h后材料的铀去除率分别为98.02%（P-TETA-AO）、98.56%（P-TEPA-AO）、98.58%（P-PEHA-AO）。动力学拟合结果表明，3种材料对铀的吸附均更符合准二级吸附模型，相关系数R_2^2>0.99，说明铀酰离子与吸附官能团发生了配位作用，吸附过程由化学吸附主导。

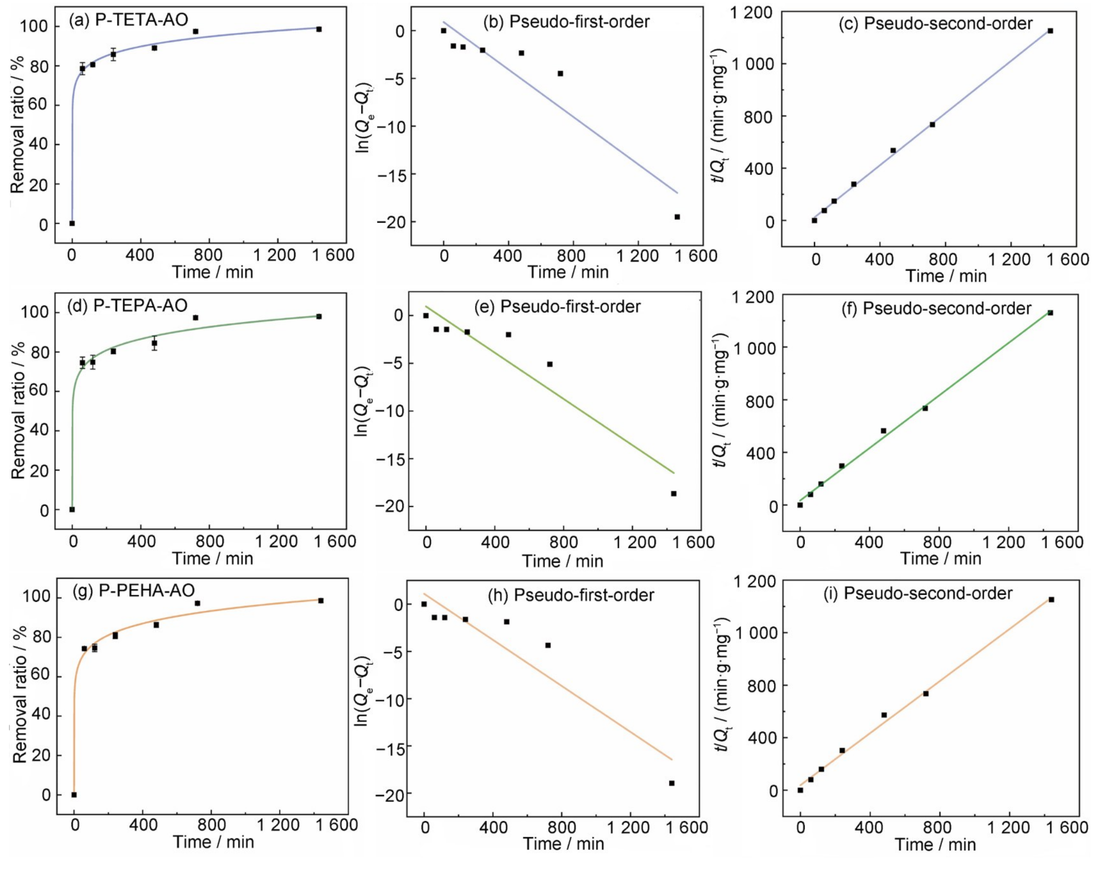

图9 （a~c）P-TETA-AO、（d~f）P-TEPA-AO（d~f）、（g~i）P-PEHA-AO的铀去除率随时间的变化，准一级动力学拟合以及准二级动力学拟合
Fig. 9 Dependence of uranium removal ratio on time, pseudo-first-order and pseudo-second-order models kinetic fitting for (a~c) P-TETA-AO, (d~f) P-TEPA-AO, (g~i) P-PEHA-AO

表 2 P-TETA-AO、P-TEPA-AO、P-PEHA-AO的铀吸附准一级和准二级吸附动力学模型拟合参数
Table 2 Fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models for uranium adsorption of P-TETA-AO, P-TEPA-AO, and P-PEHA-AO

	准一级动力学模型 Pseudo-first-order adsorption model			准二级动力学模型 Pseudo-second-order adsorption model		
	k_1 / 10^{-3}(min^{-1})	Q_e / (mg·g^{-1})	R_1^2	k_2 / (g·(mg·min)$^{-1}$)	Q_e / (mg·g^{-1})	R_2^2
P-TETA-AO	12.42	0.244	0.861 0	0.041	1.02	0.998 4
P-TEPA-AO	12.11	0.258	0.882 9	0.029	1.01	0.996 8
P-PEHA-AO	12.19	0.296	0.858 0	0.026	1.01	0.995 0

2.2.3 初始铀浓度对铀吸附性能的影响以及吸附等温线

本节使用浓度在5~100 mg/L范围内的铀溶液探究了铀的初始浓度C_0对3种吸附材料性能的影响，结果如图10所示。观察到随着C_0的增加，3种吸附材料对铀的吸附量逐渐增加，并最终趋于稳定。在C_0为100 mg/L时测得P-TETA-AO、P-TEPA-AO、P-PEHA-AO的吸附容量分别是63.22 mg/g、65.62 mg/g以及66.10 mg/g。根据实验结果，使用公式(6)和(7)对3种吸附材料分别进行Langmuir和Freundlich等温吸附模型的拟合[25]，拟合结果如图11所示。拟合参数列于表3。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \tag{6}$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right)\ln C_e \tag{7}$$

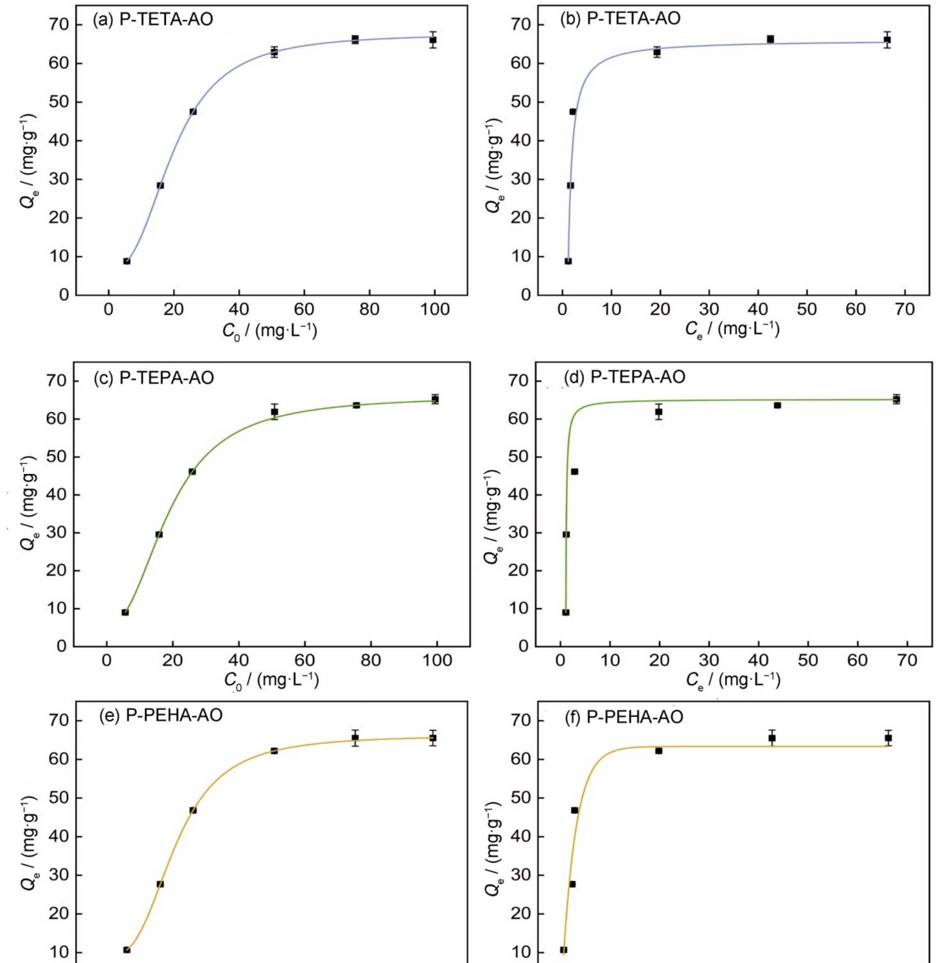

图 10 P-TETA-AO（a~b）、P-TEPA-AO（c~d）、P-PEHA-AO（e~f）的吸附性能受铀初始浓度的影响以及吸附等温线拟合
Fig. 10 Adsorption properties of (a~b) P-TETA-AO, (c~d) P-TEPA-AO, (e~f) P-PEHA-AO affected by the initial concentration of uranium and adsorption isotherm.

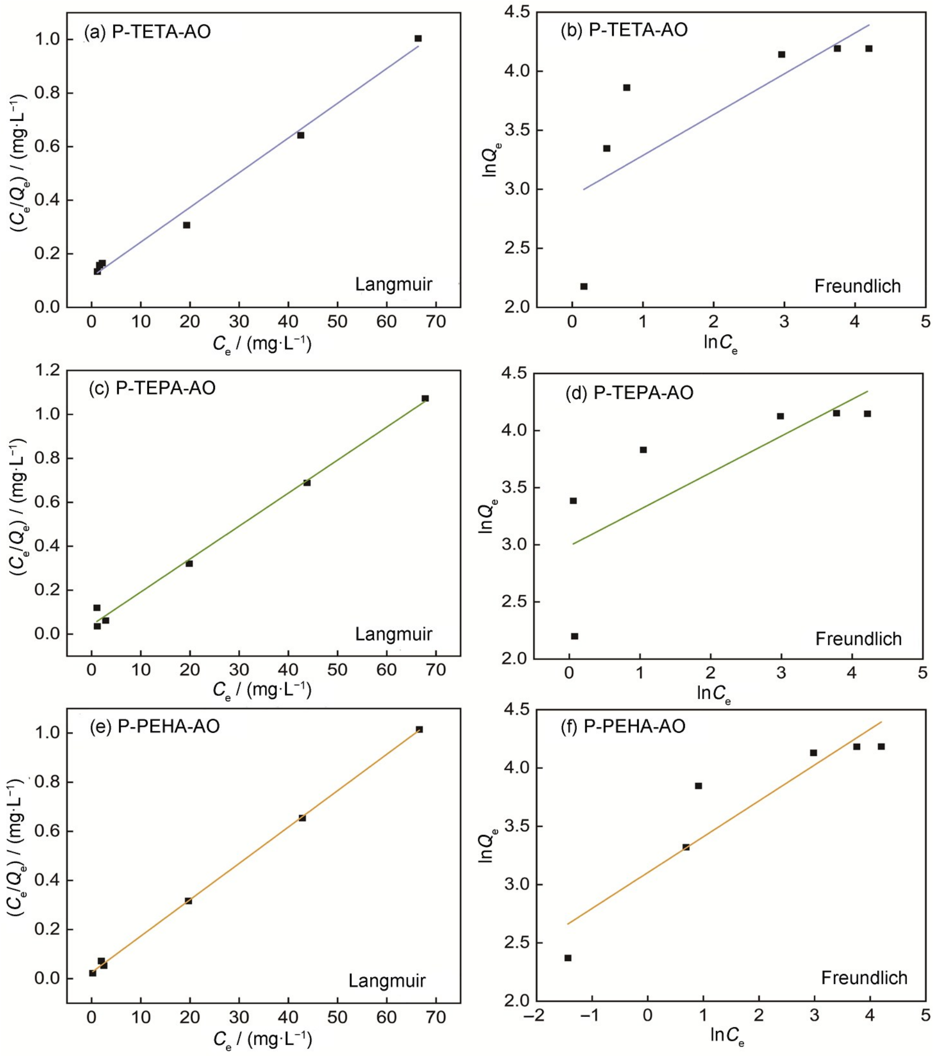

图 11 P-TETA-AO(a~b)、P-TEPA-AO(c~d)、P-PEHA-AO(e~f)的Langmuir模型与Freundlich模型等温线拟合
Fig. 11 Langmuir and Freundlich isotherms models of (a~b) P-TETA-AO, (c~d) P-TEPA-AO, (e~f) P-PEHA-AO

表 3 Langmuir和Freundlich模型的拟合参数
Table 3 Isotherm adsorption parameters for Langmuir isotherms model and Freundlich isotherm model

	Langmuir等温吸附模型 Langmuir isotherm model			Freundlich等温吸附模型 Freundlich isotherm model		
	Q_m / (mg·g^{-1})	b / (L·mg^{-1})	R_L^2	K_F	1/n	R_F^2
P-TETA-AO	66.57	4.248	0.990 7	8.00	0.346	0.607 4
P-TEPA-AO	67.16	2.751	0.993 6	8.12	0.321	0.613 1
P-PEHA-AO	67.52	1.692	0.999 4	8.44	0.308	0.859 8

式中：b是Langmuir常数，其数值可以用作衡量吸附材料上结合位点亲和力大小的标准；C_e、Q_e和Q_m分别为吸附平衡时铀浓度(mg·L^{-1})、吸附平衡容量(mg·g^{-1})和最大吸附容量(mg·g^{-1})；n和K_F是Freundlich常数，分别可以用于衡量吸附强度和吸附容量。b、Q_m、n以及K_F的值可以分别从式（6）和(7)的斜率和截距中计算出来。根据拟合结果与计算结果得出，3种材料的Langmuir拟合参数R_L^2均大于Freundlich拟合参数R_F^2，说明3种吸附材料的铀吸附行为更符合Langmuir等温吸附模型。Langmuir等温线模型假设吸附是均匀的，其中每个分子都具有吸附活化能和恒定的焓[26]。所有位点都应对吸附物具有相同的亲和力，并且在表面平面上没有吸附物迁移。通过Langmuir模型计算

P-TETA-AO、P-TEPA-AO以及T-PEHA-AO的吸附容量Q_m分别为66.57 mg/g、67.16 mg/g和67.52 mg/g，与实验测得Q_e相近。

2.2.4 实验室模拟海水快速吸附实验

为了考察吸附材料在海水环境中的吸附性能，对P-TETA-AO、P-TEPA-AO、P-PEHA-AO进行模拟海水吸附实验，结果如图12所示。经过24 h的吸附，3种直链多氨基化合物改性的吸附材料中，P-PEHA-AO表现出的吸附性能最好。根据Valeria等[27]的计算结果，随着链长增加，直链多氨基化合物的质子化常数增大，意味着更容易与UO_2^{2+}发生配位反应。由于PEHA的分子链段更长、更灵活，构象更易发生转变，在吸附过程中支链上的氨基更容易与铀酰离子接触，协同AO共同与铀酰离子配位，促进了材料对铀酰离子的吸附[28]。

2.2.5 吸附材料的吸附-解吸实验

5次吸附-解吸过程结束后，材料的吸附与解吸结果如图13所示。在5个循环后，3种材料在前4次吸附中吸附率基本保持稳定，第5次吸附时吸附率从约96%降至92%，这是因为未解吸下来的铀酰离子会占据吸附材料上的活性位点及部分吸附官能团结构被破坏。5次循环中，材料吸附率虽略微下降，但依旧保持在一个较高的水平；解吸率则一直维持95%以上；说明3种吸附材料都具有较好的可再生性和循环使用性能。

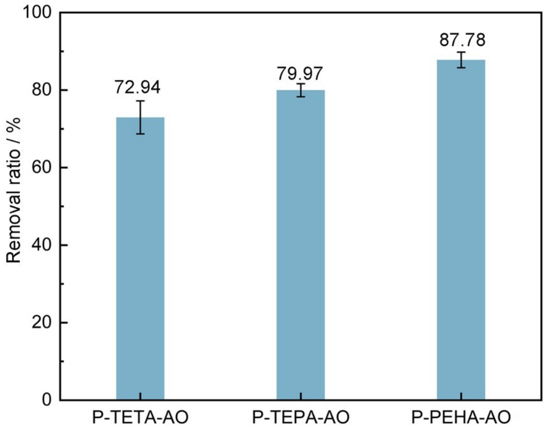

图12 P-TETA-AO、P-TEPA-AO、P-PEHA-AO在模拟海水中的铀去除率

Fig. 12 Uranium removal ratio of P-TETA-AO, P-TEPA-AO, and P-PEHA-AO in simulated seawater.

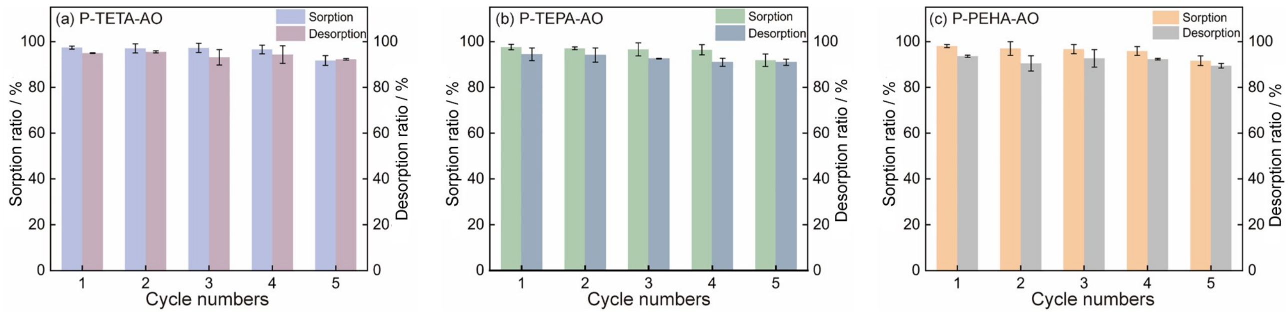

图13 （a）P-TETA-AO、（b）P-TEPA-AO、（c）P-PEHA-AO对铀的吸附-解吸效率

Fig. 13 Adsorption-desorption efficiency of (a) P-TETA-AO, (b)P-TEPA-AO, and (c) P-PEHA-AO for uranium

2.3 吸附机理分析

使用FTIR与XPS研究了吸附材料与铀酰离子的相互作用机理，材料吸附铀前后的全反射红外光谱图如图14所示。观察到吸附铀后的3种材料分别在896.8 cm^{-1}、896.9 cm^{-1}和896.6 cm^{-1}处出现O=U=O的特征吸收峰，证明铀的成功吸附[29]。

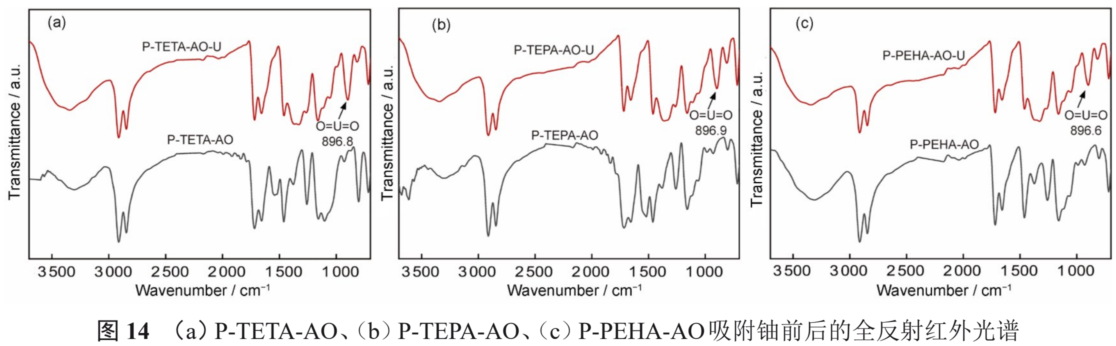

图14 （a）P-TETA-AO、（b）P-TEPA-AO、（c）P-PEHA-AO吸附铀前后的全反射红外光谱

Fig. 14 ATR-FTIR spectra of (a) P-TETA-AO, (b) P-TEPA-AO, and (c) P-PEHA-AO before and after uranium adsorption

材料改性前后以及吸附铀后的XPS能谱如图15所示。3种材料的XPS光谱中各元素峰的变化基本一致，以P-TETA-AO材料为例进行说明。吸附后的材料总谱图（图15(a)）中出现U4f峰，对其进行分峰拟合（图15(b)）得到了归属于$U4f_{5/2}$(392.6 eV)与$U4f_{7/2}$(381.9 eV)的峰[30]，说明铀是以正六价的形式被吸附在无纺布上。对C1s进行分峰拟合(图15(c))，发现材料中C元素可分为−COO(289.0 eV)、C−N(286.1 eV)、C−C(284.8 eV)[31]，吸附铀后只有C−N峰的峰位迁移至286.4 eV，其余峰位保持不变，说明只有C−N中的N原子参与了铀的配位。对N1s进行分峰拟合（图15(d)），得到了分别归属于401.1 eV的$-NH_2$峰以及399.8 eV的C=N−OH峰[32]。吸附铀后峰位分别迁移至400.5 eV和399.9 eV。对O1s进行分峰拟合（图15(e)），发现材料中O有两种存在形式：−COO(533.3 eV)和−C=N−OH(532.2 eV)，吸附铀后出现了归属于O=U=O(531.6 eV)的新峰[33]，且−C=N−OH的峰位迁移至532.4 eV，−COO峰位保持不变。

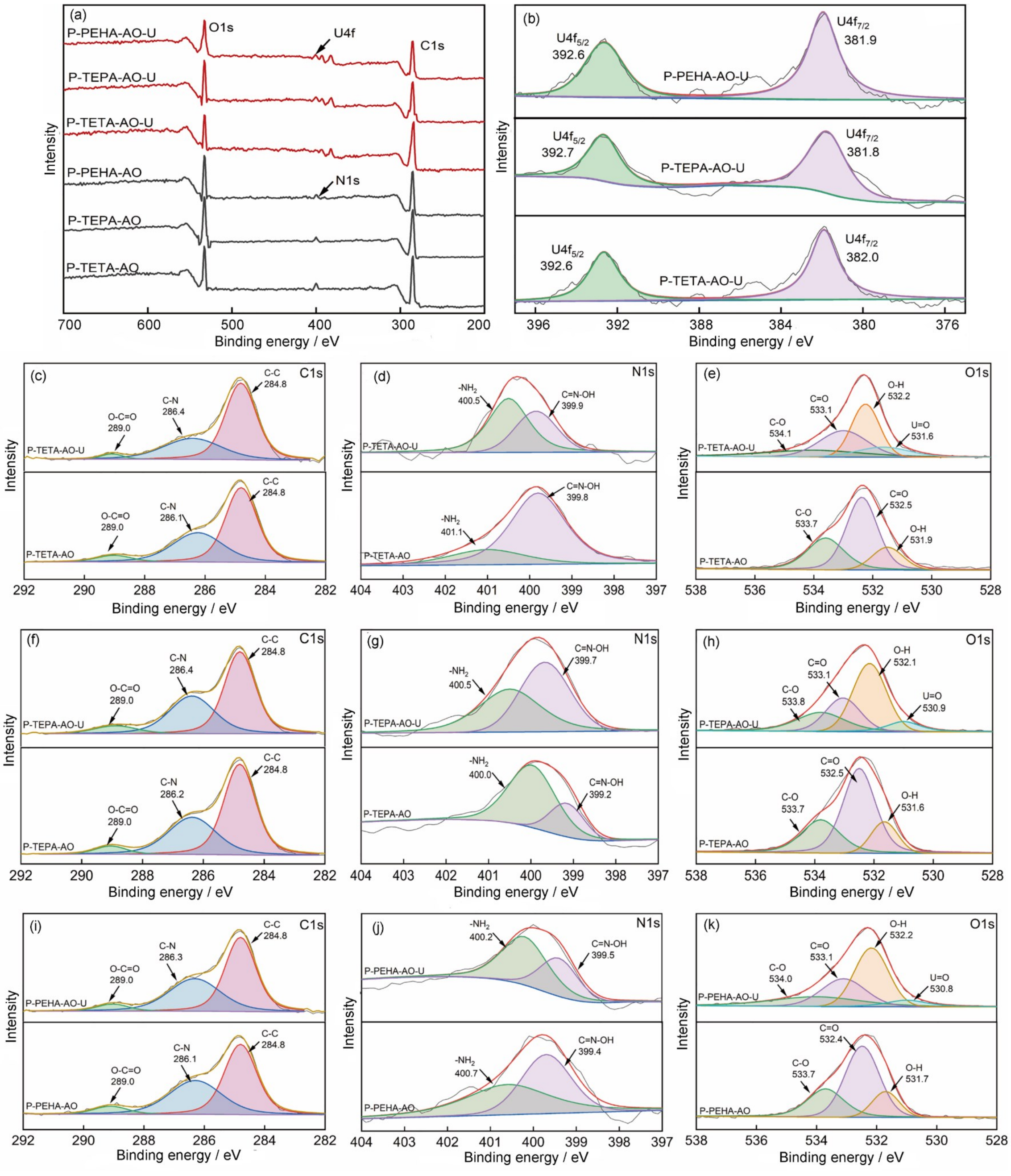

图15 (a)3种材料吸附铀前后的XPS总谱图;(b)吸附铀后的U4f光谱图;(c~k)吸附铀前后的各元素光谱图

Fig. 15 (a) XPS spectra of three materials before and after uranium adsorption; (b) U4f spectra after uranium adsorption; (c~k) spectra of various elements before and after uranium adsorption

XPS的拟合结果说明偕胺肟基上的氨基与肟基的N、O原子均参与铀的配位。吸附材料的超亲水性使吸附层能够在水中充分伸展，吸附过程中铀酰离子可以充分与活性吸附位点接触和络合，多氨基接枝链中的仲氨基也可能参与了偕胺肟基与铀酰离子的配位[12]。因此，推测铀与材料中官能团的配位比纯偕胺肟基团的η^2配位模式更加复杂[34]。进一步的研究需要EXFS等相关分析，后续研究仍在推进中。

3 结论

本文通过预辐射接枝技术成功制备了链长不同的偕胺肟基吸附材料P-TETA-AO、P-TEPA-AO以及P-PEHA-AO。实验结果表明，3种材料具有良好的可重复利用性；在pH 5~9条件下对低浓度铀溶液的吸附率高于97%；测得吸附容量分别为63.22 mg/g、65.62 mg/g、66.10 mg/g，24 h内基本达到吸附平衡。通过实验室模拟海水吸附实验测得3种吸附材料的铀去除率分别为72.94%、79.97%、87.78%，说明在高盐度和多共存离子的影响下，接枝链越长，吸附性能越好。通过吸附铀前后的XPS光谱与FTIR光谱对吸附机理进行分析，发现材料官能团与铀的配位模式较为复杂，偕胺肟基及协效吸附的氨基均参与了配位，并非传统的η^2配位。本研究对于吸附具有络合结构的铀酰离子提供了一定的借鉴意义。

作者贡献声明 任婉宁、胡江涛、吴国忠设计实验方案并撰写初稿；任婉宁、冯鑫鑫进行了实验；任婉宁、韩泓炜对实验数据进行了表征和分析；胡江涛和吴国忠对初稿进行了修改。所有作者均已对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

1 Li J Q, Gong L L, Feng X F, *et al*. Direct extraction of U(VI) from alkaline solution and seawater via anion exchange by metal-organic framework[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **316**: 154-159. DOI: 10.1016/j.cej.2017.01.046.

2 Zhang M X, Gao Q H, Yang C G, *et al*. Preparation of amidoxime-based nylon-66 fibers for removing uranium from low-concentration aqueous solutions and simulated nuclear industry effluents[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, **55**(40): 10523-10532. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02652.

3 Chen T, Yu K F, Dong C X, *et al*. Advanced photocatalysts for uranium extraction: elaborate design and future perspectives[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, **467**: 214615. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214615.

4 Abney C W, Mayes R T, Saito T, *et al*. Materials for the recovery of uranium from seawater[J]. Chemical Reviews, 2017, **117**(23): 13935-14013. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00355.

5 Ma F Q, Gui Y Y, Liu P, *et al*. Functional fibrous materials-based adsorbents for uranium adsorption and environmental remediation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **390**: 124597. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124597.

6 Zhou T C, Shao R, Chen S, *et al*. A review of radiation-grafted polymer electrolyte membranes for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2015, **293**: 946-975. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.026.

7 Xu X, Xu L, Ao J X, *et al*. Ultrahigh and economical uranium extraction from seawater *via* interconnected open-pore architecture poly(amidoxime) fiber[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, **8**(42): 22032-22044. DOI: 10.1039/D0TA07180C.

8 Kim J, Tsouris C, Mayes R T, *et al*. Recovery of uranium from seawater: a review of current status and future research needs[J]. Separation Science and Technology, 2013, **48**(3): 367-387. DOI: 10.1080/01496395.2012.712599.

9 He N N, Li H, Cheng C, *et al*. Enhanced marine applicability of adsorbent for uranium via synergy of hyperbranched poly(amido amine) and amidoxime groups[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **395**: 125162. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125162.

10 Xu L Z, Chen Y B, Su W X, *et al*. Synergistic adsorption of U(VI) from seawater by MXene and amidoxime mixed matrix membrane with high efficiency[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **309**: 123024. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.123024.

11 Li Y, Ren Q, Hua R, *et al*. Synergistic strategy design of (malonamide-amidoxime) bifunctional branching network crosslinked membrane and application in uranium (VI) resource recovery[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **461**: 142013. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142013.

12 He Y L, Mu L H, Wang M L, *et al*. Efficient removal of trace uranium from nuclear effluents using irradiation-functionalized fibrous adsorbents with very high salt tolerance[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **461**: 141978. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141978.

13 Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpää M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity[J]. Water Research, 2016, **91**: 156-173. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.008.

14 黄源涛, 刘晓阳, 刘立恒, 等. 偕胺肟基功能材料对铀的吸附研究进展[J]. 功能材料, 2021, **52**(5): 5050-5056. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2021.05.008.
HUANG Yuantao, LIU Xiaoyang, LIU Liheng, *et al*. Research progress of amidoxime functional materials for uranium adsorption[J]. Journal of Functional Materials, 2021, **52**(5): 5050-5056. DOI: 10.3969/j. issn. 1001-9731.2021.05.008.

15 Ren W N, Feng X X, He Y L, *et al*. Branched fibrous amidoxime adsorbent with ultrafast adsorption rate and high amidoxime utilization for uranium extraction from seawater[J]. Nuclear Science and Techniques, 2023, **34**(6): 90. DOI: 10.1007/s41365-023-01237-9.

16 Zheng C H, He C L, Yang Y J, *et al*. Characterization of waste amidoxime chelating resin and its reutilization performance in adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) ions[J]. Metals, 2022, **12**(1): 149. DOI: 10.3390/met12010149.

17 Saito K, Yamada S, Furusaki S, *et al*. Characteristics of uranium adsorption by amidoxime membrane synthesized by radiation-induced graft polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 1987, **34**(3): 307-315. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)83171-3.

18 Wang Q, Wang Z Q, Ding K Y, *et al*. Novel amidoxime-functionalized SBA-15-incorporated polymer membrane-type adsorbent for uranium extraction from wastewater [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, **43**: 102316. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102316.

19 Shao D D, Wang X X, Wang X L, *et al*. Zero valent iron/poly(amidoxime) adsorbent for the separation and reduction of U(vi)[J]. RSC Advances, 2016, **6**(57): 52076-52081. DOI: 10.1039/C6RA10817B.

20 Xie J Y, Wu Y S, Yin Z F, *et al*. Annealing of oriented PP/PE double-layer film within the melting range of PE: the role of partial melting and self-nucleation[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2022, **40**(4): 403-412. DOI: 10.1007/s10118-022-2681-9.

21 Pang L J, Zhang L J, Hu J T, *et al*. High-performance functionalized polyethylene fiber for the capture of trace uranium in water[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, **314**(3): 2393-2403. DOI: 10.1007/s10967-017-5603-5.

22 Sun Q, Aguila B, Perman J, *et al*. Bio-inspired nano-traps for uranium extraction from seawater and recovery from nuclear waste[J]. Nature Communications, 2018, **9**: 1644. DOI: 10.1038/s41467-018-04032-y.

23 Hui J J, Wang Y Q, Liu Y H, *et al*. Effects of pH, carbonate, calcium ion and humic acid concentrations, temperature, and uranium concentration on the adsorption of uranium on the CTAB-modified montmorillonite[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, **319**(3): 1251-1259. DOI: 10.1007/s10967-019-06415-x.

24 Liu S D, Yang Y, Liu T H, *et al*. Recovery of uranium(VI) from aqueous solution by 2-picolylamine functionalized poly(styrene-*co*-maleic anhydride) resin[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, **497**: 385-392. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.02.062.

25 冯鑫鑫, 邱龙, 张明星, 等. 偕胺肟基超高分子量聚乙烯纤维对含氟含铀溶液中铀的吸附性能研究[J]. 核技术, 2020, **43**(2): 020301. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2020. hjs.43.020301.
FENG Xinxin, QIU Long, ZHANG Mingxing, *et al*. Preparation of amidoxime-based ultra-high molecular weight polyethylene fiber for removing uranium from fluorine-containing wastewater[J]. Nuclear Techniques, 2020, **43**(2): 020301. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2020. hjs.43.020301.

26 Al-Ghouti M A, Da'ana D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **393**: 122383. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.

27 Nurchi V M, Crisponi G, Sanna G, *et al*. Complex formation equilibria of polyamine ligands with copper(II) and zinc(II)[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2019, **194**: 26-33. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2019.02.006.

28 Huang C, Xu X A, Ao J X, *et al*. Selective adsorption, reduction, and separation of Au(III) from aqueous solution with amine-type non-woven fabric adsorbents[J]. Materials, 2020, **13**(13): 2958. DOI: 10.3390/ma13132958.

29 Li Y, Dai Y, Gao Z, *et al*. Adsorption of uranium onto amidoxime-group mesoporous biomass carbon: kinetics, isotherm and thermodynamics[J]. Journal of

Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2022, **331**(1): 353-364. DOI: 10.1007/s10967-021-08115-x.

30 Ilton E S, Bagus P S. XPS determination of uranium oxidation states[J]. Surface and Interface Analysis, 2011, **43**(13): 1549-1560. DOI: 10.1002/sia.3836.

31 Li L Y, Li H, Lin M Z, *et al*. Effects of chain conformation on uranium adsorption performance of amidoxime adsorbents[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **307**: 122777. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122777.

32 Liu C, Li Y, Liu S, *et al*. UO_2^{2+} capture using amidoxime grafting low-cost activated carbon (AO-AC) from solution: Adsorption kinetic, isotherms and interaction mechanism[J]. Inorganica Chimica Acta, 2023, **544**: 121226. DOI: 10.1016/j.ica.2022.121226.

33 Li H, He N N, Cheng C, *et al*. Antimicrobial polymer contained adsorbent: a promising candidate with remarkable anti-biofouling ability and durability for enhanced uranium extraction from seawater[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **388**: 124273. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124273.

34 Zeng Z H, Wei Y Q, Shen L A, *et al*. Cationically charged poly(amidoxime)-grafted polypropylene nonwoven fabric for potential uranium extraction from seawater[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, **54**(35): 8699-8705. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01852.