

壳聚糖/咪唑交联聚偕胺肟水凝胶的制备 及其海水提铀性能研究

李 壑^{1,2}, 陈树森^{1,2}, 李 昊^{1,2}, 崔 琦^{1,2}, 王凤菊^{1,2}, 李子明^{1,2},
宋 艳^{1,2}, 吴浩天^{1,2}, 尚子茗^{1,2}

(1. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149;
2. 铀资源探采与核遥感全国重点实验室, 北京 101149)

摘要:针对现有海水提铀水凝胶材料存在吸附容量有限及易受干扰离子影响等问题, 研制了一种新型复合水凝胶吸附材料——壳聚糖/咪唑交联聚偕胺肟水凝胶(CS/PAO@IA)。该材料以壳聚糖为三维网络骨架、咪唑-2-甲醛为化学交联剂, 通过氢键效应和希夫碱反应构建了兼具刚性与柔性的三维网络。利用多种表征方法验证了该材料的结构正确性, 分析了材料表面的微观样貌及材料吸附铀前、后表面元素的组成及价态变化。系统测试了 CS/PAO@IA 材料对铀的吸附性能与离子选择性能。结果表明: 在铀质量浓度为 3.3 mg/L 的加标海水中, 该材料对铀酰离子具有良好的吸附选择性, 铀吸附容量最高可达 18.13 mg/g。该研究可为开发高效、稳定、多功能的海水提铀水凝胶材料提供一种新思路。

关键词: 铀; 海水提铀; 水凝胶; 化学交联; 聚偕胺肟; 希夫碱; 吸附

中图分类号: TF804.3; TL212 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2026)03-0383-09

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2026.03.013

海洋中蕴藏着约 45 亿 t 铀资源, 可作为陆地铀资源的潜在补充, 因此发展海水提铀技术对保障核能可持续发展具有重大战略意义^[1]。吸附法是目前最具应用前景的海水提铀技术之一, 其核心在于高性能吸附材料的开发。偕胺肟基团因对铀酰离子具有特异性的强配位能力, 已成为海水提铀功能材料的首选官能团^[2]。偕胺肟基团的分子结构中同时含有胺基($-\text{NH}_2$)和肟基($=\text{N}-\text{OH}$), 二者可与铀酰离子(UO_2^{2+})形成稳定的五元环螯合结构。在近中性或弱碱性条件下(如海水 $\text{pH} \approx 8$), 偕胺肟基团会发生去质子化反应, 此时, 肟基中的氧原子和胺基中的氮原子能同时提供孤对电子, 与铀酰离子中心的铀原子形成配位键, 并通过“侧向配位”或“桥联配位”的方式形成稳定的配合物。但传统的偕胺肟基吸附材料, 如合成纤维或多孔颗粒, 仍面临动力学缓慢、在复杂海水环境中稳定性不足, 以及易受微生物和有机物附着(生物附着)影响导致性能衰减等问题。

水凝胶材料因具有三维亲水网络结构, 能实现功能基团的高密度负载, 并为离子传输提供快速通道, 近年来引起了海水提铀领域研究人员的广泛关注^[3]。在结构设计层面, 通过蜡铸造法和“相转换”过程制备了具有大孔结构的聚偕胺肟水凝胶粒子, 并将其包覆于海藻酸-聚丙烯酸球中, 所得复合球材料兼具高吸附容量、良好机械强度和重复使用性, 对加标真实海水中铀的提取率达 95.9% 以上^[4]; 在功能复合层面, 将两性离子聚合物引入偕胺肟水凝胶体系, 利用其反聚电解质效应增强材料在海水中亲水性的同时, 通过定量论证介观尺度下聚合物链段构象对吸附性能的影响规律, 实现了具有链段构象优势的嵌段聚合物型海水提铀材料的优化设计与精准合成, 为突破功能配体利用率低的瓶颈提供了理论指导^[5]。在宏观形态层面, 通过对静电纺丝聚丙烯腈纳米纤维进行预环化处理, 并构建薄层偕胺肟水凝胶壳层, 避免了偕胺肟化过程导致的纤维脆化, 并保留了

收稿日期: 2026-01-27; 修订日期: 2026-03-31

第一作者简介: 李壑(1999—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为有机高分子分离材料研发。

通信作者简介: 陈树森(1978—), 男, 博士, 研究员级高级工程师, 主要研究方向为有机高分子分离材料研发。

纳米纤维高比表面积的优势^[6]。有关水凝胶在海水提铀领域的研究虽取得一定进展,但仍存在吸附性能不佳、吸附选择性差等问题,因此进一步加强相关研究具有重要意义。

壳聚糖作为一种天然氨基多糖,生物相容性较好,其分子链上丰富的氨基和羟基易于改性,是构建功能性水凝胶的优良基底^[7]。通过将聚偕胺肟与壳聚糖网络相结合,有望协同提升材料的吸附性能与机械稳定性。此外,引入具有化学交联潜力的功能单元(如咪唑衍生物中的咪唑-2-甲醛)可使水凝胶结构更为稳定^[8]。

试验研究设计并合成了一种兼具高吸附性能和良好吸附选择性的新型复合水凝胶。主要通过将聚偕胺肟、壳聚糖与咪唑-2-甲醛进行一体化交联,构建兼具刚性与柔性的三维网络。系统分析了该材料的微观结构,探讨了其对海水中铀的吸附-脱附行为,以期为海水提铀水凝胶吸附材料的实际应用提供理论依据与技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

原料:壳聚糖(CS,脱乙酰度 80%~95%,黏度 50~800 mPa·s,生化试剂 BR),聚丙烯腈(分子量 $\approx$ 150 000),咪唑-2-甲醛(99%,AR)。

试剂:氢氧化钠(99%,AR),盐酸(标准溶液,2 mol/L),无水甲醇(99%,AR),*N,N*-二甲基甲酰胺(99%,AR),偏钒酸铵(98%,AR),六水合氯化铁(98%,AR),二水合氯化铜(98%,AR),六水合氯化钴(98%,AR),氯化镍(98%,AR),氯化锌(98%,AR)等。试验用水为超纯水,天然海水取自海南省昌江县附近海域,吸附测试用加标海水使用铀质量浓度为 14.5 g/L 的硝酸铀酰溶液与天然海水配制。

1.2 材料的制备

聚偕胺肟的制备:将 3.0 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)溶于 25 mL *N,N*-二甲基甲酰胺溶剂,在室温下磁力搅拌 30 min 至完全溶解;向溶液中加入 1.75 g NaOH 粉末,持续搅拌 30 min 以中和 HCl;加入 2.5 g PAN 粉末,于 60 °C 下恒温搅拌 5 h,之后以 10 000 r/min 转速将反应液离心,将上清液滴入大量去离子水中进行相分离以取得沉淀;取 2 g 沉淀溶解于 20 mL、8% NaOH 溶液中,得聚偕胺肟溶液。

壳聚糖交联聚偕胺肟水凝胶的制备:将 1.5 g 壳聚糖粉末缓慢加入 100 mL、2% HCl 溶液中,机械搅拌至完全溶解,得到澄清黏稠溶液;再将聚偕胺肟溶液逐滴加入溶液中,混合均匀后,用盐酸标准溶液调节溶液 pH 至 4.5;将咪唑-2-甲醛溶于少量无水甲醇后缓慢滴加至上述混合溶液中,并于 20 °C 下搅拌 10 min,之后倒入模具中静置 4 h 定型;最后在 -45 °C 下冷冻干燥 8 h,得壳聚糖交联聚偕胺肟水凝胶(CS/PAO@IA)。

1.3 材料的结构表征

采用 WQF-510A 型傅里叶变换红外光谱仪测定所合成材料的红外光谱(FT-IR),扫描范围为 4 000~350 cm^{-1} ;使用配备有能量色散 X 射线光谱分析仪(EDS,INC250,日本)的扫描电镜(SEM)来观察材料的形貌。X 射线光电子能谱(XPS)测定通过具有单色 Al $\text{K}\alpha$ 辐射($h\nu = 1\,846.6\text{ eV}$)的 Thermo ESCALAB 250Xi 光谱仪进行。用承德鼎盛 JY-82C 型视频接触角测定仪检测材料的静态亲水性。

1.4 CS/PAO@IA 对铀的吸附试验

固定其他试验条件,分别研究单一因素(pH、温度等)对铀吸附容量的影响。各因素每组试验进行 3 次,结果取平均值,并按式(1)计算铀吸附率 r 。

$$r = \frac{mq}{\rho_0 V} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ_0 —配制铀溶液中铀初始质量浓度,mg/L; q —材料对铀的吸附容量,mg/g; m —材料质量,g; V —配制铀溶液体积,L。

1.5 吸附动力学分析

配制铀质量浓度为 3.3 mg/L 的加标海水(调节 pH=8)进行吸附测试。每组试验投加 0.2 g CS/PAO@IA 材料于 2 L 加标海水中,分别在吸附 2、4、8、16、24、32、40、48 h 后取出并测定该材料对铀的吸附容量。同一吸附时间条件下平行测试 3 次,分析铀吸附容量,并绘制吸附动力学曲线,之后分别采用准一级和准二级动力学模型对试验数据进行拟合^[9]。

1.6 吸附等温线

分别配制铀质量浓度为 10、20、200、500、1 000 mg/L 的加标海水各 200 mL,调节初始 pH=8,每组溶液中投加 CS/PAO@IA 材料 0.2 g,吸附 48 h。同一铀质量浓度条下平行测试

3 次,分析材料的铀吸附容量,对比不同铀质量浓度下该材料对铀的吸附率。绘制吸附等温线并分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对试验数据进行拟合。

1.7 铀的解吸

选取不同浓度的盐酸溶液作为解吸剂。每组试验称取 0.2 g 负载铀的 CS/PAO@IA 材料,将其分别置于 400 mL 不同浓度的盐酸中,振荡反应 4 h 后取部分解吸液,同一盐酸浓度下平行测试 3 次,测定溶液中铀质量浓度,对比不同盐酸浓度的解吸效果并确定其最佳解吸液浓度。铀解吸率 s 计算公式如下:

$$s = \frac{\rho V'}{mq} \times 100\% \tag{2}$$

式中: ρ —解吸液中铀质量浓度,mg/L; V' —解吸液体积,L; q —材料对铀的吸附容量,mg/g; m —材料质量,g。

1.8 材料的离子选择性

配制 1 000 倍于真实海水中 VO_3^- 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度的加标海水(铀质量浓度为 3.3 mg/L),并保持 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 在海水中的浓度不变。将 CS/PAO@IA 材料加入到该海水中,在室温下振荡吸附 48 h 后取出,同一条件下平行测试 3 次,测定各离子吸附容量,分析该吸附材料的离子选择性。

2 试验结果与讨论

2.1 水凝胶材料的结构表征

2.1.1 红外光谱表征

为分析和鉴定材料功能基团在合成前后是否有改变,对比了 CS 与 CS/PAO@IA 的红外光谱,结果如图 1 所示。

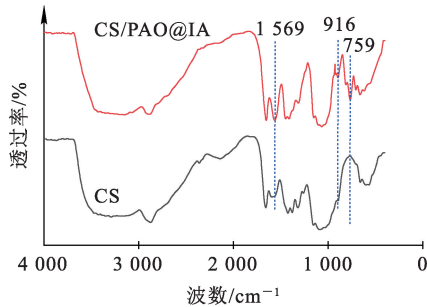


图 1 CS 与 CS/PAO@IA 的红外光谱对比
Fig. 1 Comparison of FT-IR spectra for CS and CA/PAO@IA

由图 1 可知:在 CS/PAO@IA 谱线的 3 430 cm^{-1} 处出现了宽峰,该峰归属于 O—H 和 N—H 的伸缩振动;与 CS 谱线对比,1 569 cm^{-1} 处出现了 1 个尖锐吸收峰,这是壳聚糖链上氨基($-\text{NH}_2$)与咪唑-2-甲醛醛基反应生成的希夫碱键($-\text{CH}=\text{N}-$)中 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰,是化学交联成功的关键证据^[7,10],同时,在 916 cm^{-1} 附近出现了明显的吸收峰,其对应聚偕胺肟中偕胺肟基团的 N—O 伸缩振动峰($\text{C}=\text{N}-\text{O}$),证实聚偕胺肟被成功引入水凝胶网络中。

2.1.2 水接触角测试

为分析水凝胶合成前后材料的亲水性能,分别对 CS 与 CS/PAO@IA 进行静态水接触角测试,结果如图 2 所示。可知,CS 的静态平均水接触角为 $58.04^\circ \pm 0.17^\circ$,CS/PAO@IA 的静态平均水接触角为 $12.07^\circ \pm 0.67^\circ$,相比之下,CS/PAO@IA 显示出更良好的亲水性,有利于水分子和铀酰离子在凝胶网络内部的扩散。

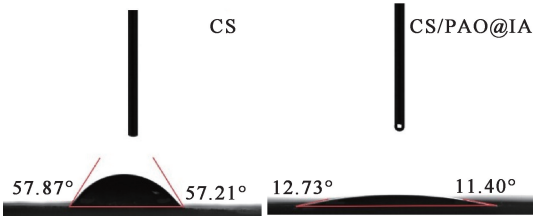


图 2 CS 与 CS/PAO@IA 的静态水接触角对比
Fig. 2 Comparison of static water contact angles for CS and CS/PAO@IA

2.1.3 扫描电镜表征

为观察水凝胶合成后材料的形貌,对 CS/PAO@IA 进行扫描电镜表征。可知,CS/PAO@IA 水凝胶呈现出相互连通的三维多孔结构,可为铀酰离子的快速扩散与高效吸附提供有利条件。

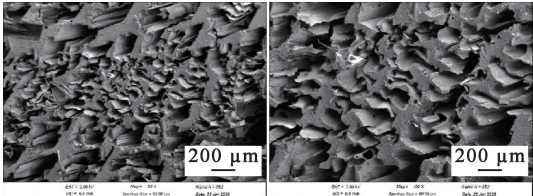
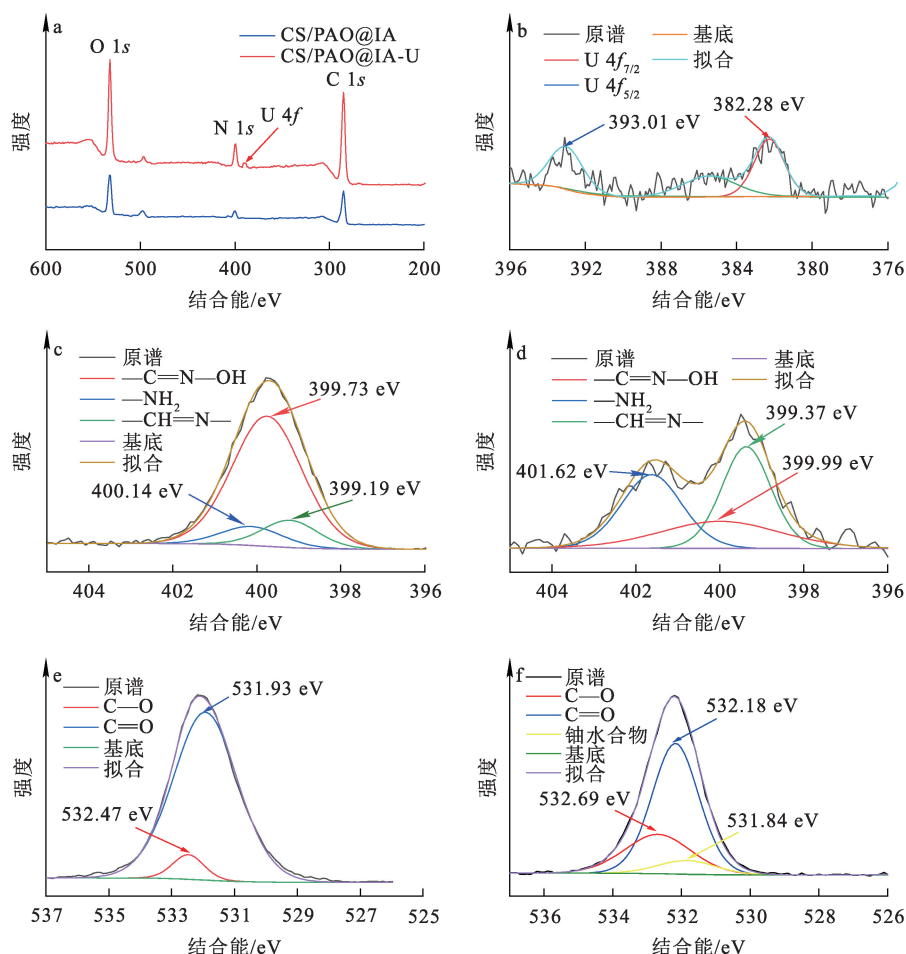


图 3 CS/PAO@IA 的扫描电镜照片
Fig. 3 Scanning electron microscope images of CS/PAO@IA

2.1.4 X 射线光电能谱表征

为探究材料在铀吸附前后各元素的化学价态

变化,分别对 CS 与 CS/PAO@IA 进行 X 射线光电能谱表征,结果如图 4 所示。



a—CS/PAO@IA 和 CS/PAO@IA-U 的全谱;b—CS/PAO@IA-U 的 U 4f 单谱;c—CS/PAO@IA 的 N 1s 单谱;
d—CS/PAO@IA-U 的 N 1s 单谱;e—CS/PAO@IA 的 O 1s 单谱;f—CS/PAO@IA-U 的 O 1s 单谱

图 4 CS/PAO@IA 吸附铀前、后的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of CS/PAO@IA before and after uranium adsorption

由图 4(a)可知:吸附铀前,材料的 XPS 全谱中含有 C、N、O,这些元素是咪唑环和偕胺肟基团的特征元素;吸附铀后,材料的 XPS 全谱中出现了 U 4f 的特征峰,结合(图 4(b))中出现了新的 U 4f_{5/2} (393.01 eV)和 U 4f_{7/2} (382.28 eV) 强双峰判断, U(VI) 成功吸附在 CS/PAO@IA 的表面。这与文献[10-11]的结论基本吻合。

图 4(c)中出现了 3 个特征谱峰,分别对应希夫碱氮(—CH=N—)、偕胺肟基氮(—C(NH₂)=N—OH)和少许氨基(—NH₂),进一步说明了各组分通过化学键成功复合^[7-9]。对比图 4(c)、(d)可知,吸附铀后的结合能均升高,且偕胺肟基氮峰发生明

显位移并出现新峰(401.62 eV)。这是因为偕胺肟基与 UO₂²⁺ 配位时,氮原子电子云密度降低,导致其结合能升高,因此在 401.62 eV 处形成归属于金属配位氮的峰。这也是铀发生化学吸附的最直接的证据。

图 4(e)中出现了 2 个特征谱峰,分别对应酰胺双键氧(C=O)和壳聚糖糖环和偕胺肟基的羟胺单键氧(C—O—H/C—O—C)^[10-11]。对比图 4 (e)、(f)可知,与铀配位的偕胺肟基上的氧原子(O—N 或 O—H)结合能升高,而在 531.84 eV 处出现了 1 个明显的新峰,这归因于配位到铀上的水分子中的氧所贡献信号^[12]。上述分析结果

均表明,CS/PAO@IA 的偕胺肟和氨基均参与吸附过程,这些官能团的协同作用赋予了 CS/PAO@IA 铀吸附性能。

2.2 CS/PAO@IA 对铀的吸附性能分析

2.2.1 pH 对铀吸附行为的影响

在铀吸附过程中,溶液酸度的影响很大,水溶液中铀的存在形式受 pH 及其化学性质和吸附材料表面结合位点的影响^[13-14]。在配制的加标海水(2 L,铀质量浓度为 3.3 mg/L)中通过添加稀硝酸和碳酸氢钠调节溶液 pH 为 4~9,在 CS/PAO@IA 材料投加量 0.2 g、室温((25±0.5)℃)条件下吸附 24 h,考察溶液 pH 对铀吸附行为的影响,结果如图 5 所示。

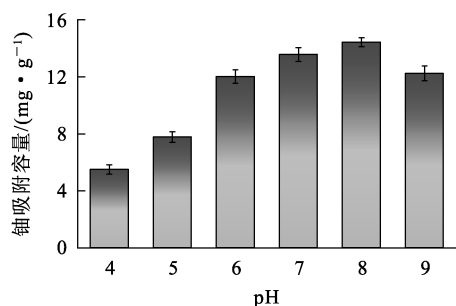


图 5 不同 pH 下 CS/PAO@IA 对铀的吸附容量的变化

Fig. 5 Variation of uranium adsorption capacity of CS/PAO@IA under different pH values

由图 5 可知,溶液 pH 在 4~8 范围内,铀吸附容量随 pH 升高明显升高;pH 升至 9 时,铀吸附容量下降。这是由于偕胺肟基团会在酸性环境中发生质子化效应,携带的正电荷产生静电斥力,抑制其对铀的吸附;pH 大于 9 时,铀酰离子一般以配合阴离子(如 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^{2-}$ 和 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_{10}^{4-}$)形式存在,同样不利于吸附。当 pH=8 时,CS/PAO@IA 材料对铀吸附容量达最高,为(14.3±0.316)mg/g,这表明该材料对海水中铀的吸附具有一定应用潜力。

2.2.2 温度对铀吸附行为的影响

温度主要通过影响离子传导速率影响 CS/PAO@IA 材料对铀的吸附。配制 3 组 2 L 的加标海水(铀质量浓度为 3.3 mg/L),调节初始 pH 为 8,加入 CS/PAO@IA 材料 0.2 g,在不同温度(10、20、30℃)下分别吸附 4、8、12、24 h,之后取样测定其铀吸附容量。不同温度下 CS/PAO@IA 对铀的吸附容量变化如图 6 所示。

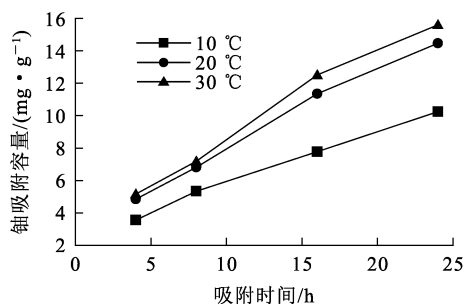


图 6 不同温度下 CS/PAO@IA 对铀的吸附容量变化

Fig. 6 Variation of uranium adsorption capacity of CS/PAO@IA under different temperatures

由图 6 可知:随温度升高,铀吸附速率和吸附容量均缓慢升高;吸附材料在 10、20、30℃下吸附 24 h 后,铀吸附容量分别为(10.25±0.096)、(14.46±0.316)、(15.60±0.244)mg/g。这是因为温度升高有利于材料表面及水溶液中离子的传质,加快吸附速率,说明 CS/PAO@IA 材料在常温下对海水中的铀具有较好的吸附效果。

2.2.3 吸附动力学分析

CS/PAO@IA 吸附铀的准一级、准二级动力学拟合曲线如图 7 所示,拟合参数见表 1。

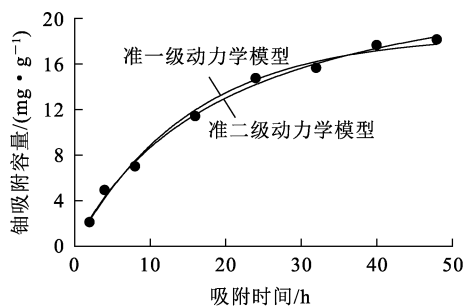


图 7 CS/PAO@IA 吸附铀的准一级、准二级动力学拟合曲线

Fig. 7 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic fitting curves for uranium adsorption by CS/PAO@IA

CS/PAO@IA 材料对铀的平衡吸附容量最高为 18.67 mg/g,此时虽已形成吸附平衡,但仍未达到饱和吸附容量,小于理论值。由图 7 及表 1 可知,准二级动力学模型的拟合相关系数 R^2 比准一级动力学的 R^2 更接近于 1,说明 CS/PAO@IA 材料的吸附过程更符合准二级动力学模型,吸附过程以化学吸附为主导^[11,15]。

表 1 CS/PAO@IA 吸附铀的动力学拟合参数
Table 1 Kinetic fitting parameters for uranium adsorption by CS/PAO@IA

配制溶液初始 铀质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_{e, \text{理论}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / h^{-1}	R^2	$q_{e, \text{理论}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	R^2
3.3	18.55	0.064 7	0.991 06	26.14	0.001 89	0.992 16

2.2.4 吸附等温线

取铀质量浓度为 14.5 g/L 的硝酸铀酰溶液, 用天然海水稀释, 配制质量浓度分别为 10、20、200、500、1 000 mg/L 的加标海水。调节初始 pH 为 8 (接近海水 pH), 取不同浓度的加标海水 200 mL 进行试验, 每组试验投加 CS/PAO@IA 材料 0.2 g, 吸附 48 h。CS/PAO@IA 对不同铀质量浓度的加标海水中的铀的吸附容量如图 8 所示。可知, CS/PAO@IA 的铀吸附容量随溶液中铀质量浓度升高而升高, 对铀质量浓度分别为 10、20、200、500、1 000 mg/L 的加标海水吸附 48 h 后, 铀吸附容量分别为 (8.23 ± 0.21)、(15.41 ± 0.46)、(148.1 ± 2.08)、(357.4 ± 6.09)、(674.7 ± 5.85) mg/g, 但对应的铀吸附率分别为 82.33% ± 2.10%、77% ± 2.31%、74.03% ± 1.04%、70.94% ± 1.22%、67.47% ± 0.58%。

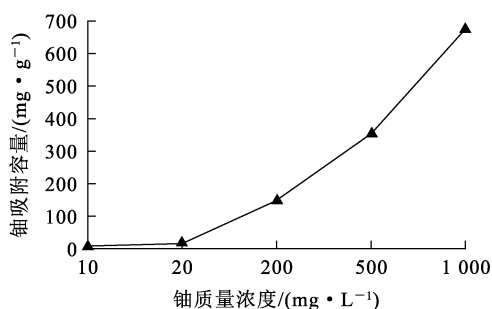


图 8 CS/PAO@IA 对不同铀质量浓度的加标海水中的铀吸附容量
Fig. 8 Uranium adsorption capacity of CS/PAO@IA in spiked seawater with different uranium concentrations

根据 CS/PAO@IA 在不同铀质量浓度下的吸附试验数据绘制吸附等温线, 并分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合, 结果如图

9、10 所示, 热力学参数见表 2。

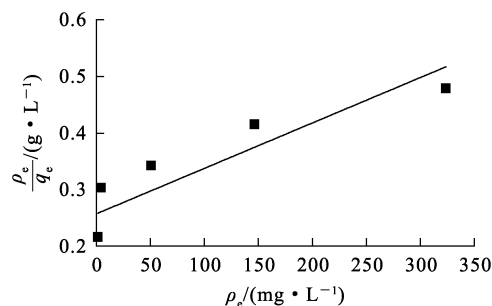


图 9 CS/PAO@IA 吸附铀的 Langmuir 等温吸附拟合曲线
Fig. 9 Langmuir isothermal adsorption fitting curve of uranium adsorption by CS/PAO@IA

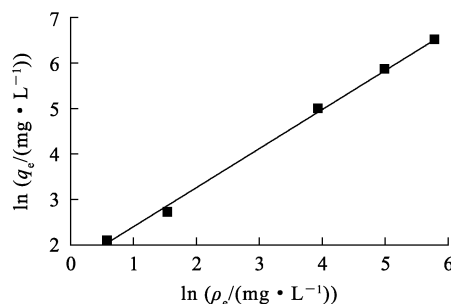


图 10 CS/PAO@IA 吸附铀的 Freundlich 等温吸附拟合曲线
Fig. 10 Freundlich isothermal adsorption fitting curve of uranium adsorption by CS/PAO@IA

由图 9、10 及表 2 可知: Freundlich 等温吸附模型的拟合相关系数 ($R^2 = 0.994\ 27$) 明显高于 Langmuir 等温吸附模型的拟合相关系数 ($R^2 = 0.683\ 53$), 表明 CS/PAO@IA 材料吸附铀的过程更符合 Freundlich 等温吸附模型, 存在不均匀表面的多分子层吸附^[11,16]; $1/n < 1$, 说明 CS/PAO@IA 材料对铀有一定的吸附能力。

表 2 CS/PAO@IA 吸附铀的等温吸附拟合参数
Table 2 Equilibrium adsorption fitting parameters of uranium adsorption by CS/PAO@IA

$T / ^\circ\text{C}$	Langmuir			Freundlich		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	$k_F / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
25	1247.77	0.003 11	0.683 53	0.856 92	4.715 85	0.994 27

2.3 铀的解吸

根据文献[17-18]的试验方法,采用不同浓度的盐酸溶液对载铀 CS/PAO@IA 进行解吸试验,结果如图 11 所示。可知:HCl 浓度较低时,铀解吸率较低;当 HCl 浓度增至 0.8 mol/L 时,解吸率可达 $92.37\% \pm 1.83\%$;继续增大 HCl 浓度,铀解吸率逐渐趋于平稳。经分析推断盐酸对 CS/PAO@IA 的解吸机制为:盐酸提供的酸性环境,使得 H^+ 与 UO_2^{2+} 竞争偕胺肟基团上的配位位点,偕胺肟基团中的氮原子($-NH_2$)和氧原子($-OH$)在酸性条件下会发生质子化,而质子化后的偕胺肟基带正电荷,会与同样带正电的 UO_2^{2+} 产生静电斥力,从而削弱或破坏其与 UO_2^{2+} 的配位键,促使 UO_2^{2+} 从材料表面被解吸并进入溶液。

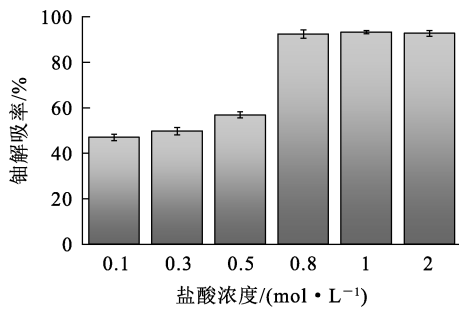


图 11 不同浓度的盐酸对载铀 CS/PAO@IA 的解吸率对比

Fig. 11 Comparison of desorption rate of uranium-loaded CS/PAO@IA by different concentrations of hydrochloric acid

2.4 材料的离子选择性能

配制 1 000 倍于天然海水中的 VO_3^- 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度的含铀(3.3 mg/L)海水 2 L,并保持 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 在海水中的浓度不变(表 3)。在 CS/PAO@IA 材料投加量 0.2 g 条件下吸附 48 h,考察各干扰离子对吸附铀的影响,结果如图 12 所示。可知:CS/PAO@IA 材料对 VO_3^- 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附容量分别达 (2.77 ± 0.11) 、 (3.51 ± 0.34) 和 (3.78 ± 0.21) mg/g,说明这些干扰离子对铀的吸附有一定干扰作用;但即使加标海水中含有大量干扰离子,CS/PAO@IA 材料对铀仍有良好的吸附性能,铀吸附容量达 (18.13 ± 0.54) mg/g。该材料对 UO_2^{2+} 吸附容量较高,这可能是由于材

料中希夫碱基团与偕胺肟基团协同作用的结果[8];该材料对 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 的吸附容量很高,这是因为这几种金属离子在海水中含量较高,初始浓度比 UO_2^{2+} 高 3、4 个数量级(表 3),且大多在吸附过程中物理吸附于材料表面[13],经 CS/PAO@IA 吸附 48 h 后, Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 的吸附容量分别可达 U 吸附容量的 1.32、0.96、0.80、1.23 倍左右,均与铀的吸附容量在同一量级。综上说明,该材料在含有大量干扰离子的加标海水中仍对铀酰离子具有较高的选择性。

表 3 1 000 倍干扰离子浓度
Table 3 List of 1 000-fold competitive ion concentrations

干扰离子	天然海水中干扰离子浓度/ 10^{-9}	1 000 倍于天然海水中干扰离子浓度(计算值)/ 10^{-6}	1 000 倍于模拟海水中干扰离子浓度(实际值)/ 10^{-6}
UO_2^{2+}	3.3	3.3	3.58
VO_3^-	1.5	1.5	1.84
Co^{2+}	0.05	0.05	0.08
Ni^{2+}	1.0	1.0	1.13
Cu^{2+}	0.6	0.6	0.79
Zn^{2+}	4.0	4.0	5.2
Na^+	10.77×10^6	10.77×10^3	9.98×10^3
Mg^{2+}	1.29×10^6	1.29×10^3	1.35×10^3
K^+	0.399×10^6	0.399×10^3	0.432×10^3
Ca^{2+}	0.412×10^6	0.412×10^3	0.406×10^3

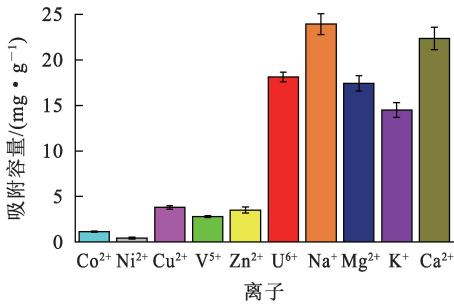


图 12 不同干扰离子的吸附容量

Fig. 12 Adsorption capacities of different interfering ions interfering ions Adsorption

3 结论

通过希夫碱交联反应研究制备了一种新型壳聚糖/聚偕胺肟/咪唑-2-甲醛复合水凝胶(CS/PAO@IA),并将其用于海水提铀,研究结论如下:

1)CS/PAO@IA 材料具有三维多孔结构和良好亲水性。当吸附溶液 pH 在 7~9 时,其对铀

的吸附效果较好;当 pH 为 8 时,其对铀吸附容量可达最大值,表明该材料适用于海水中进行铀的吸附。此外,吸附时间的延长和温度的适当升高均对该材料的铀吸附容量有促进作用。

2) 吸附动力学和热力学分析结果表明,CS/PAO@IA 对海水中铀的吸附过程更符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型,吸附过程以化学吸附为主导,属于不均匀的多分子层吸附。

3) CS/PAO@IA 的铀吸附容量随溶液铀质量浓度升高而升高,但对应的铀吸附率会随溶液的铀质量浓度升高而降低,该材料更适用于低铀质量浓度环境。吸附铀后的 CS/PAO@IA 水凝胶用 0.8 mol/L 的盐酸溶液解吸效果最佳,解吸率可达 $92.37\% \pm 1.83\%$ 。

4) CS/PAO@IA 水凝胶在富含干扰离子的铀质量浓度为 3.3 mg/L 的加标海水中吸附 48 h 后,材料的铀吸附容量可达 (18.13 ± 0.54) mg/g,其对铀的吸附性能受其他干扰离子影响较小,在真实海水环境中具有一定应用潜力。

后续研究将集中在真实海水中进行长期吸附与抗生物附着性能测试,并进一步优化组分结构以增强其再生及循环使用性能。

参考文献:

- [1] LIU P, AN M, HE T Y, et al. Recent advances in antibiofouling materials for seawater-uranium extraction: a review [J]. *Materials*, 2023, 16(19): 6451.
- [2] 田国新, 刘婷婷, 杨素亮. 偕胺肟基材料海水提铀技术研究评述及展望[J]. *原子能科学技术*, 2023, 57(1): 1-22.
TIAN Guoxin, LIU Tingting, YANG Suliang. Review and perspective on technology for uranium extraction from seawater using amidoxime-based materials[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2023, 57(1): 1-22.
- [3] ZHANG L, ZHANG Y, LIU Y, et al. Chitosan-based hydrogels for environmental applications: a review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 277: 118883.
- [4] YANG J J, GENG N B, LI Y, et al. Wax-casted macroporous polyamidoxime hydrogel particles encapsulated in alginate-polyacrylic acid beads for highly efficient uranium capture from seawater[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(14): 2418340.
- [5] LIU Z Y, LAN Y S, JIA J F, et al. Multi-scale computer-aided design and photo-controlled macromolecular synthesis boosting uranium harvesting from seawater [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3918.
- [6] ALALI T K, ZHU J, LIU Q, et al. Hydrogel polyamidoxime shell layer constructed on cyclized polyacrylonitrile nanofibrous mats for efficient uranium extraction from seawater [J]. *Desalination*, 2024, 586: 117856.
- [7] ABDALLA T H, NASR A S, BASSIONI G, et al. Fabrication of sustainable hydrogels-based chitosan schiff base and their potential applications[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15(1): 103511.
- [8] LIU N, WANG D Q, WANG N N, et al. An amidoxime-functionalized chitosan dual-network hydrogel: enhanced uranium-water separation capacity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 289: 138867.
- [9] WU J K, SHI N, LI N, et al. Dual-ligand ZIF-8 bearing the cyano group for efficient and selective uranium capture from seawater[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(40): 3C09809.
- [10] WU X, HE Y, LI L, et al. Interpenetrating porous biomass hydrogel with dual photoactive adsorption function for extracting uranium from carbonate containing wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 525: 170566.
- [11] ZHAO S L, YUAN Y H, YU Q H, et al. A dual-surface amidoximated halloysite nanotube for high-efficiency economical uranium extraction from seawater [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2019, 58(42): 14979-14985.
- [12] YE R, LIU S, ZHU W, LI Y, et al. Synthesis, characterization, properties, and biomedical application of chitosan-based hydrogels[J]. *Polymers*, 2023, 15(11): 2482.
- [13] WANG D, SONG J, LIN S, et al. A marine-inspired hybrid sponge for highly efficient uranium extraction from seawater [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(32): 1901009.
- [14] LIU R R, WEN S X, SUN Y, et al. A nanoclay enhanced amidoxime-functionalized double-network hydrogel for fast and massive uranium recovery from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130060.
- [15] ZHENG S Y, LI S H, LUO X Y, et al. Photothermal composite polyamidoxime-graphene oxide/polyacrylamide hydrogel for efficient and selective uranium extraction from seawater[J]. *Desalination*, 2025, 593: 118238.
- [16] ZHANG B, GAO B, MA W J. Adsorption of uranium(VI) by natural vermiculite: isotherms, kinetic, thermodynamic and mechanism studies [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2023, 270: 107305.
- [17] WANG Q X, XIE Q A, CAO P, et al. Structuring and shaping of mechanically robust and functional hydrogels toward wearable and implantable applications [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(23): 2309952.
- [18] KOU L J, PAN H B, WAI C M, et al. Investigations into the reusability of amidoxime-based polymeric adsorbents for seawater uranium extraction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(40): 11603.

Preparation of Chitosan/Imidazole Crosslinked Polyamidoxime Hydrogel and Its Performance in Uranium Extraction from Seawater

LI He^{1,2}, CHEN Shusen^{1,2}, LI Hao^{1,2}, CUI Qi^{1,2}, WANG Fengju^{1,2}, LI Ziming^{1,2},
SONG Yan^{1,2}, WU Haotian, SHANG Ziming^{1,2}

(1. *Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC,
Beijing 101149, China;*

2. *National Key Laboratory of Uranium Resources Exploration and Extraction and Nuclear
Remote Sensing, Beijing 101149, China)*

Abstract: In response to the problems of limited adsorption capacity and susceptibility to interference from ions in the existing seawater uranium extraction hydrogel materials, a novel composite hydrogel adsorbent, chitosan/imidazole crosslinked polyamidoxime hydrogel (CS/PAO@IA) was developed. This material is based on chitosan as the three-dimensional network framework and imidazole-2-formaldehyde as the chemical crosslinking agent. Through hydrogen bond effects and Schiff base reactions, a flexible and strong three-dimensional network was constructed. The correctness of the synthesized material structure was verified by systematic characterization methods, and the microscopic morphology of the material surface and the composition and valence state changes of the elements on the surface after uranium adsorption were analyzed. The uranium adsorption performance and ion selectivity of the material were tested separately. The results show that the material has good adsorption selectivity for uranyl ions in the spiked seawater with uranium mass concentration of 3.3 mg/L, and the uranium adsorption capacity is up to 18.13 mg/g. This study can provide a new idea for the development of efficient, stable and multifunctional hydrogel materials for uranium extraction from seawater.

Key words: uranium; uranium extraction from seawater; hydrogel; chemical crosslinking; polyamidoxime; schiff base; adsorption