

载银偕胺肟基功能化铁树叶纤维吸附海水铀的性能及机理研究

郭鑫欣^{1,2}, 张 辉^{1,2}, 曾天泽^{1,2}, 郭可儿^{1,2}, 凌 阳^{1,2}, 丁德馨^{1,2}

(1. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 植物纤维因其来源丰富、可生物降解, 已成为最具经济性的海水提铀材料之一; 然而材料的生物污损问题仍是海水提铀面临的挑战之一。为了开发兼具良好铀吸附性能和抗菌性能的吸附材料, 从铁树叶中提取植物纤维, 通过两步法(氰基化和肟化)对其进行偕胺肟基改性, 再通过原位还原制备载银偕胺肟基功能化铁树叶纤维(Ag@AO-CLF), 通过批量铀吸附试验、抑菌圈试验及 FT-IR、SEM-EDS、XPS 表征手段研究其吸附性能、抗菌性能和吸附机理。结果表明, 0.2 g/L 的 Ag@AO-CLF 在 pH=5.0、初始铀质量浓度为 5 mg/L 的溶液中对铀的吸附容量为 24.6 mg/g, 在含有多种竞争离子的环境下对 U(VI) 仍然表现出高达 98% 的吸附率; 在 pH=8.15、铀质量浓度为 5 mg/L 的模拟海水中, 该吸附剂对铀的吸附率和吸附容量分别为 98.4% 和 23.67 mg/g; 其对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌圈直径分别为 (12.8±0.2) mm、(11.0±0.5) mm, 抗菌性能良好。经过 5 次吸附-脱附循环后, Ag@AO-CLF 对 U(VI) 的去除率和脱附率均保持在 90% 以上, 再生性能良好, 稳定性强, 对海水提铀具有很好的适用性。同时, XPS 结果表明 Ag@AO-CLF 对 U(VI) 的吸附作用主要归因于偕胺肟基团上的 C=N 键和 N—O 键。

关键词: 海水提铀; 铁树叶; 偕胺肟基功能化; 原位还原载银; 抗菌; 吸附材料; 植物纤维

中图分类号: TL926 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)04-0001-14

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2025.06.01

核能, 凭借其能量密度高、低碳排放的突出优势, 成为全球能源格局中备受瞩目的关键力量。铀作为核燃料的核心原料, 为核能的稳定可持续发展提供了保障。随着核电规模的不断扩大与发展, 各国对铀资源的需求也在不断增长; 而全球已查明的可开采铀资源储量不到 800 万吨, 仅能支持全球约 100 年的铀需求^[1-2]。全球陆地铀资源经多年开采, 易开采的富矿已渐趋稀缺, 且分布极度不均衡, 因此亟需开拓新的铀资源。海洋中 U(VI) 储量约为 45 亿吨^[3-5], 因此从海水中提取铀有望成为解决日益增长能源需求的潜在方案。然而, 海水中 U(VI) 质量浓度极低 (约为 3 μg/L), 需处理 30 多万吨海水才能提取 1 kg 铀; 同时

也面临复杂竞争离子 (如 K、Mg、V、Cu 等) 的干扰及海洋生物污损的挑战^[6]。海洋环境中的生物污损导致材料表面形成微生物膜, 进而造成吸附位点堵塞和传质效率下降, 例如传统海水提铀材料在 42 d 的海试中吸附性能衰减 30%^[7]。因此, 亟需研发兼具良好吸附性能和抗菌性能的吸附材料。

传统的海水提铀方法, 如吸附法^[8]、膜分离法^[9]、化学沉淀法^[10]、生物处理法^[11]、离子交换法^[12]、电化学法^[13] 等各有成效, 但普遍面临成本高、选择性欠佳、环境友好性不足等问题。其中吸附法因其操作简单、能耗低、可设计性强等优势, 成为海水提铀领域的研究热点。吸附材料作为吸

收稿日期: 2025-06-06

基金项目: 中国海水提铀技术创新联盟创新发展基金科研项目 (CNNC-CXLM-202218); 湖南省自然科学基金项目 (2025JJ70185); 衡阳市科技创新计划项目 (202330046368)。

第一作者简介: 郭鑫欣 (1998—), 女, 山西运城人, 硕士, 主要研究方向为资源开发理论与技术。

通信作者简介: 张辉 (1987—), 男, 湖南衡阳人, 博士, 副教授, 主要研究方向为铀矿冶污染场地修复和环境功能材料开发。

附法的核心要素,其性能优劣直接决定了提铀效率与可行性。偕胺肟基(Amidoxime, AO)被证明是一种高效的铀特异性吸附官能团^[14-15], AO基团对铀酰离子(UO_2^{2+})的配位能力显著优于其他官能团,尤其在海水高盐度环境下仍能实现选择性吸附。

进入21世纪以来,随着海水提铀技术的不断更迭,偕胺肟基材料在海水提铀领域取得显著技术突破,如中国科学院上海应用物理研究所开发的多级孔结构高分子纤维材料对真实海水中铀的吸附容量超10 mg/g且循环使用10次后吸附率保持90%以上^[16-17]。陈吉平团队将聚偕胺肟水凝胶复合球包覆进A-PAA球中,其对加标真实海水中铀的吸附率为95.9%~99.5%(吸附10 d),对10 L真实海水获得的铀吸附容量达4.79 mg/g(吸附15 d),选择性系数显著优于传统材料。刘士成等人采用天然高分子材料纤维素为原料,对其进行化学改性制备了异相化/均相化偕胺肟铀吸附材料,该材料的最佳pH为7,更接近天然海水,同时提高了材料的吸附性能和稳定性,经过24 d的模拟海水吸附后对铀的吸附容量达50 mg/g^[18]。然而传统植物纤维在长期海水浸泡中易被微生物粘附,导致材料孔隙堵塞与吸附性能衰减,限制了其实际应用。目前,研究者制备的海水提铀材料使用的抗菌部分包括纳米银颗粒、二氧化钛、氧化锌、胍基和壳聚糖等^[19],如通过巯基-烯点击反应和原位共沉淀制备载银偕胺肟功能化羊毛纤维($\text{Ag}@ \text{Wool-AO}$),其吸附选择性和抗菌性得到显著提高^[20];通过在偕胺肟改性的汉麻纤维上接枝磺基甜菜碱两性离子侧链,有效提升了材料的抗生物污损性能,同时使其对 UO_2^{2+} 具有较好的吸附选择性^[21]。但偕胺肟基材料仍面临抗生物污损能力不足、规模化制备成本高以及真实海水适配性差等瓶颈问题。

因此,将银粒子与植物纤维有机结合,制备载银植物纤维吸附剂,一方面借助银的抗菌性为海水提铀创造稳定的材料运行环境;另一方面,通过合理的化学改性策略调控纤维表面性质,同步提升其铀配位亲和力与选择性吸附能力,最终实现抗菌性与选择性吸附铀的功能集成。基于此,本研究通过化学改性策略,实现AO基团的接枝与均匀负载,同时采用原位还原法负载银,旨在研发

一种具有抗菌性能的偕胺肟基功能化植物纤维,并通过FT-IR、SEM-EDS、XPS等表征手段,系统研究其抗菌性能、铀吸附性能及稳定性,最终为海水提铀提供兼具良好铀吸附性能和抗菌性能的新材料。

1 试验部分

1.1 试验材料与试剂

试验用铁树叶采自南华大学校园,试验用试剂有硝酸银(AgNO_3)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone, PVP)、氢氧化钠(NaOH)、乙二醛($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$)、丙烯腈($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$)、盐酸羟胺(NH_2OHCl)、甲醇(CH_3OH)等,均为分析纯;六水合硝酸铀酰购自阿拉丁试剂网,纯度>99%。

铀标准溶液:称取2.11 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于3%~5%的硝酸溶液中,定容至1 000 mL,制得1 000 mg/L的U(VI)标准溶液。在后续U(VI)吸附试验中,不同浓度U(VI)溶液均采用该标准溶液稀释得到。

1.2 载银偕胺肟基功能化铁树叶纤维制备

1.2.1 铁树叶的预处理与纤维提取

采集健康的铁树叶叶片,将采集到的叶片在清水中浸泡24 h,用软毛刷轻轻刷洗叶片表面,去除表面的灰尘、泥土、虫卵等杂质;然后把清洗干净的铁树叶晾干并放入鼓风干燥箱中,在60℃下干燥12 h;将干燥后的叶片破碎研磨,过200目(0.074 mm)筛,得到铁树叶粉末;将铁树叶粉末与5%的 NaOH 溶液按照1:30的固液比混合,在60℃下,搅拌碱煮2 h,去除叶片中的果胶、木质素等杂质;然后将反应产物离心分离,将得到的沉淀物用去离子水洗至中性,烘干、研磨,过200目筛,得到铁树叶纤维粉末(CLF)。

1.2.2 偕胺肟基功能化铁树叶纤维制备

氰基化:将乙二醛(5.0 mL)、丙烯腈(5.0 mL)和制备好的铁树叶纤维粉末(0.5 g)搅拌均匀,然后分散到40 mL去离子水中;将盛有混合物的容器置于高压釜中于180℃下反应8 h;反应结束后用乙醇和去离子水彻底洗涤所得的氰基化铁树叶纤维(AN-CLF)。

肟化:将盐酸羟胺(纤维素三倍质量)与其二分之一物质的量的碳酸钠溶解在1:1甲醇水溶液中;再加入1%的AN-CLF,然后在70℃条件下

机械搅拌反应 6 h;反应结束后,将反应产物离心分离,将得到的固体用乙醇和去离子水洗涤至中性,最后经冷冻干燥得到偕胺肟基功能化铁树叶纤维(AO-CLF)。

1.2.3 载银偕胺肟基功能化铁树叶纤维制备

称取 0.10 g PVP,在 60 ℃水浴加热条件下,缓慢搅拌使其溶解在 90.00 mL 蒸馏水中,得到 PVP 溶液,室温放置备用。称取 0.17 g 硝酸银,溶解于 10.00 mL 蒸馏水中,配制成硝酸银水溶液(0.1 mol/L),室温避光放置备用。在 60 ℃水浴条件下,向 50.00 mL 质量分数为 1% 的 AO-CLF 分散液中加入配制好的 PVP 溶液;然后滴加 1 mol/L NaOH 溶液,调节溶液 pH 为 8.0;随后向溶液中添加 2 g 葡萄糖,将温度快速升至 80 ℃,并逐滴加入配制好的硝酸银溶液,继续搅拌反应 4 h^[22];最后将所得沉淀用无水乙醇和蒸馏水进行离心洗涤,并进行超声处理,得到载银偕胺肟基功能化铁树叶纤维(Ag@AO-CLF)。

1.3 Ag@AO-CLF 表征

Ag@AO-CLF 吸附铀前后所用表征仪器及方法:Thermo Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),采用溴化钾压片制样,在 4 000~400 cm⁻¹ 波数范围内扫描 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹;Regulus 8100/Su8600 扫描电子显微镜(SEM)和 Sigma 300 能谱仪(EDS);Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS),所得碳谱在 284.8 eV 处进行校正。

1.4 Ag@AO-CLF 的抗菌性能测试

海洋生物环境复杂,难以在试验条件下完全复原海洋细菌生态。本试验主要以革兰氏阴性大肠杆菌(*E. coli*)和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)为研究对象,采用抑菌圈研究法中的 K-B 法(Kirby-Bauer test)^[23-24]评价 Ag@AO-CLF 的抗菌性能。其中 *E. coli* 购自北京博瑞康沐生物技术有限公司,编号 CMCC(B)44102; *S. aureus* 购自北京百欧博伟生物技术有限公司,编号 CMCC(B)26003。

抗菌性能测试操作方法:首先在无菌操作台中,将 *E. coli* 和 *S. aureus* 接种至无菌肉汤(LB)培养基中,将其置于 37 ℃的恒温振荡器中振荡培养 18~24 h;培养好后转移至无菌操作台中,用无菌生理盐水稀释细胞悬液至细胞密度[以菌

落形成单位(CFU)计数]为 1×10⁶ CFU/mL 左右备用;接着用无菌棉签蘸取稀释好的菌悬液,并在固体培养基表面均匀涂布,并在室温放置 3~5 min,以便菌液渗入琼脂培养基;然后用无菌镊子将浸泡过 Ag@AO-CLF 溶液(质量浓度为 10 mg/mL)的药敏试纸贴放于琼脂培养基表面,均匀按压纸片,使试样和琼脂培养基充分接触;最后封好平板并将其转移至 37 ℃的恒温培养箱中倒置培养 24 h 后取出,观察该吸附剂的抗菌效果并记录抑菌圈的大小。

1.5 吸附试验

采用批量吸附试验研究 pH(3~9)、吸附剂质量 m (10~30 mg)、吸附时间 t (0~600 min)、铀初始质量浓度 C_0 (20~120 mg/L)、温度 T (25~45 ℃),以及干扰离子等因素对 Ag@AO-CLF 吸附 U(VI)的影响,探讨 U(VI)吸附的反应动力学和热力学行为,每组试验均做 3 组平行样。

首先配制不同初始浓度的铀溶液,用体积可忽略不计的 HCl、Na₂CO₃ 溶液调节溶液 pH;取 50 mL 溶液置于 100 mL 离心管中,加入 10 mg Ag@AO-CLF,使其固液比为 0.2 g/L;随后置于 25 ℃恒温振荡器中,以 200 r/min 的转速振荡吸附 24 h;用分光光度计在 578 nm 波长处测定上清液中的 U(VI)浓度,并用式(1)、式(2)计算该吸附剂的吸附容量(q_e , mg/g)和对 U(VI)的去除率(R , %)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}, \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: C_0 、 C_e 分别代表初始和吸附平衡时溶液中的铀质量浓度,mg/L; V 是溶液的体积,mL; m 是吸附剂的质量,mg。

1.6 吸附-脱附循环试验

将 20 mg Ag@AO-CLF 加入到 50 mL、pH=5.0、 $C_0=50$ mg/L 的 U(VI)的溶液中,经 24 h 吸附后,将该吸附剂离心分离,并用 50 mL、0.1 mol/L 的 Na₂CO₃ 将分离得到的吸附剂洗脱 24 h,随后取样测定溶液中 U(VI)的浓度。用式(1)、式(3)分别计算吸附容量和脱附率(D_e , %)。将经过脱附后的吸附剂用超纯水洗涤至中性后,在 60 ℃下干燥后,再重复上述吸附过程;经过 5

次吸附-脱附循环,考察吸附剂的再生性能。

$$D_e = \frac{C_{de}}{C_0 - C_e} \times 100\%, \quad (3)$$

式中: C_{de} 代表脱附后溶液中的铀质量浓度,mg/L;其余符号同前。

1.7 竞争离子试验

将 10 mg Ag@AO-CLF,加入到 50 mL、 $C_0=5$ mg/L、pH=5.0 的溶液中,向其中添加 V、K、Ca、Na、Mg、Zn、Cu、Ni 等干扰离子,使其浓度为真实海水中离子浓度的 100 倍左右^[25];将混合物置于 25 ℃恒温振荡器中,以 200 r/min 的转速振荡吸附。平衡时取样并检测溶液中的 U(VI) 浓度,采用电感耦合等离子体-光学发射光谱法(ICP-OES,Agilent,USA)测定上清液中干扰离子的浓度,并用(4)式计算分配系数 K_d (L/g),考察该吸附剂对某一金属离子的吸附选择性;用式(5)计算选择系数 $K_{U(VI)/M}$,考察对另一金属离子的选择性。

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{m}, \quad (4)$$

$$K_{U(VI)/M} = \frac{K_{d[U(VI)]}}{K_{d(M)}}. \quad (5)$$

1.8 模拟海水试验

在模拟海水试验中,按表 1 配方配制模拟海水^[26-27],向其中加入 5 mL 质量浓度 1 000 mg/L 的铀标准溶液,定容至 1 L;使用体积可忽略不计的 NaOH 和 HCl 溶液,调溶液 pH 至 8.15,得到 $C_0=5$ mg/L 的模拟海水。称取 10 mg Ag@AO-CLF 加入到 50 mL 模拟海水中,吸附后测定溶液中铀浓度,考察 Ag@AO-CLF 对模拟海水中 U(VI) 的吸附性能。

表 1 模拟海水配方

Table 1 Recipe of simulated seawater

试剂	质量浓度/(g/L)
NaCl	2.480
Na ₂ SO ₄	920
KBr	0.096
NaF	0.003
MgCl ₂ · 6H ₂ O	10.61
CaCl ₂	1.11
SrCl ₂ · 6H ₂ O	0.04

2 结果与分析

2.1 Ag@AO-CLF 的表征

CLF、AO-CLF 和 Ag@AO-CLF 的 FT-IR 图谱见图 1a。可以看出,3 种材料均在 3 447 cm⁻¹、2 925 cm⁻¹、1 057.9 cm⁻¹处出现了纤维素特征基团吸收峰(O—H、C—H、C—O)^[28-29];与 CLF 相比,AN-CLF 在 2 245 cm⁻¹处出现了一个强而尖锐的吸收峰,这是 AN-CLF 中的氰基键(—CN)的伸缩振动引起的,说明高温反应已成功将氰基接枝到材料表面。AO-CLF 在 2 245 cm⁻¹处的—CN 峰明显消失,于 1 651.9 cm⁻¹、843.9 cm⁻¹处出现了 C=N、N—O 键伸缩振动形成的脒基特征吸收峰,表明脒基改性成功。载银后 AO-CLF 和 Ag@AO-CLF 的红外图谱变化不大,表明负载银离子未改变 AO-CLF 表面官能团。

XPS 全谱图显示(图 1b),AO-CLF 中存在 N1s 信号峰,Ag@AO-CLF 中出现了 Ag3d 信号峰。为探究 CLF 经脒基改性和载 Ag 前后表面形貌变化,利用 SEM-EDS 分析材料形貌与元素组成(图 2 和图 3)。通过不同放大倍率的 SEM 图可看出,CLF 表面相对平滑,还存在一些不均匀的沟壑等(图 2a);AO-CLF 表面粗糙,出现一些较为均匀的微小凸起(图 2b),使得该吸附剂的比表面积增大,有利于 U(VI) 在材料表面的吸附。结合 EDS 分析可知,AO-CLF 新增了 N 元素(图 3a 和图 3b),证实脒基接枝成功。对比载银前后材料,Ag@AO-CLF 表面形成致密团聚颗粒(图 2b 和图 2c),且含有 16.3% 的 Ag 元素(图 3b 和图 3c),表明银离子成功负载。综合上述表征,成功制备得到一种载银脒基改性铁树叶纤维(Ag@AO-CLF)。

2.2 Ag@AO-CLF 的抗菌性能

Ag@AO-CLF 的抗菌性能见图 4。浸泡过 Ag@AO-CLF 溶液的滤纸周围出现明显的抑菌圈,经测量其对 *E. coli* 和 *S. aureus* 菌株的平均抑菌圈直径分别为 (12.8 ± 0.2) mm、(11.0 ± 0.5) mm,而 AO-CLF 周围并未产生抑制区域。Ag@AO-CLF 的抗菌机制可能是由银离子的正电荷与细胞膜表面带负电荷的 *E. coli* 和 *S. aureus* 之间的相互作用,使得银离子吸附在细菌细胞膜上,并穿透细胞壁进入细胞内,与细胞内的巯基

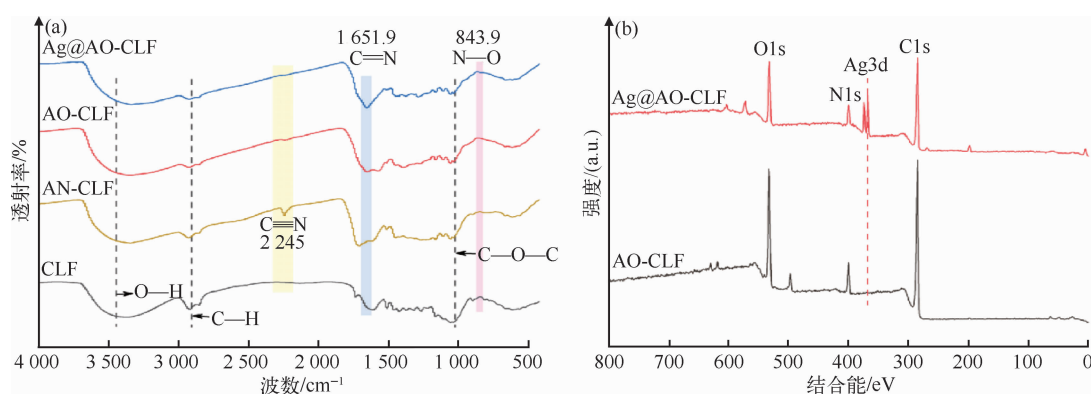
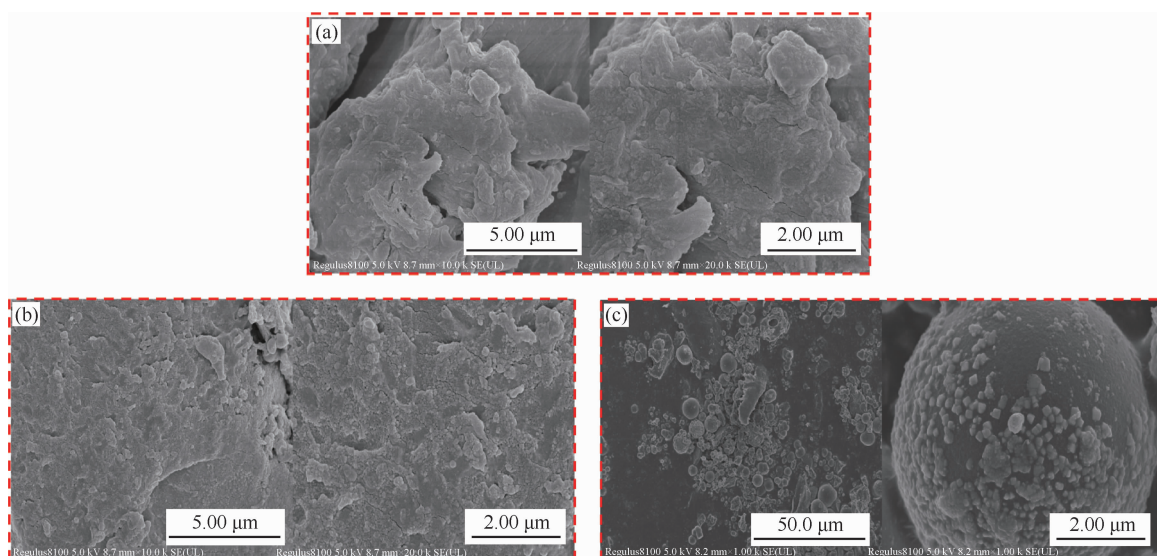


图 1 改性前后铁树叶纤维的傅里叶变换红外图谱(a)和 XPS 光电子能谱图(b)

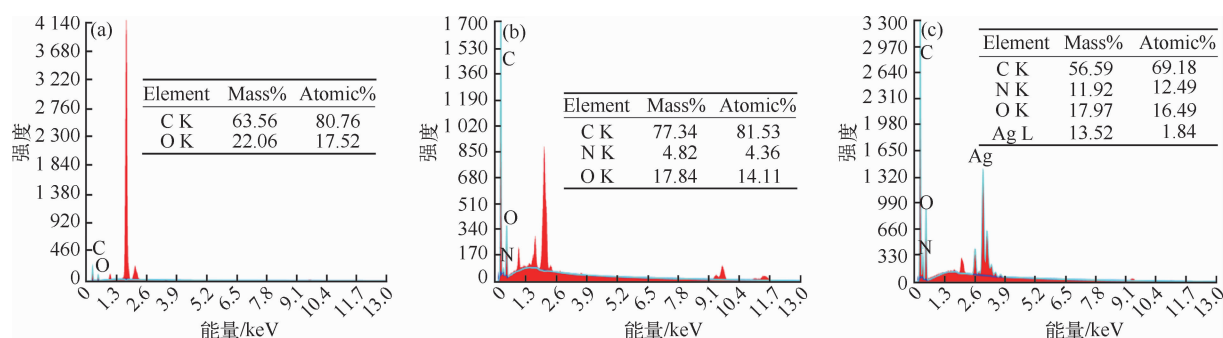
Fig. 1 FT-IR(a) and XPS(b) of cycas leaves fibers before and after modification



(a)CLF; (b)AO-CLF; (c)Ag@AO-CLF。

图 2 改性前后铁树叶纤维的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of cycas leaves fibers before and after modification

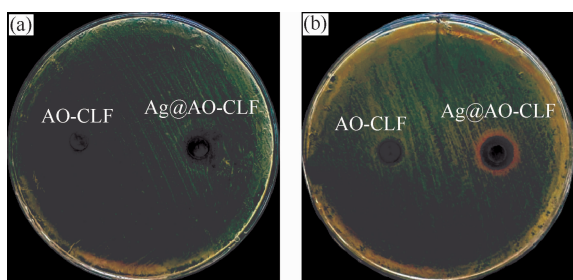


(a)CLF; (b)AO-CLF; (c)Ag@AO-CLF。

图 3 改性前后铁树叶纤维的 EDS 图谱及元素含量

Fig. 3 EDS spectra and elemental contents of cycas leaves fibers before and after modification

(-SH)反应,使蛋白质凝固,从而破坏细胞膜与酶活性,最终导致细胞膜渗透性改变而死亡^[30-31]。同时,银离子还能破坏微生物的电子传输系统、呼吸系统和物质传输系统,从多个方面干扰细菌的正常生理代谢过程,最终导致细菌死亡。上述结果表明,负载银离子是提高吸附剂抗生物污损能力的有效策略,有望在复杂海洋环境中防止吸附剂吸附位点的堵塞。



(a)对 *E. coli* 的抗菌效果;(b)对 *S. aureus* 的抗菌效果。

图4 改性前后铁树叶纤维的抗菌性能

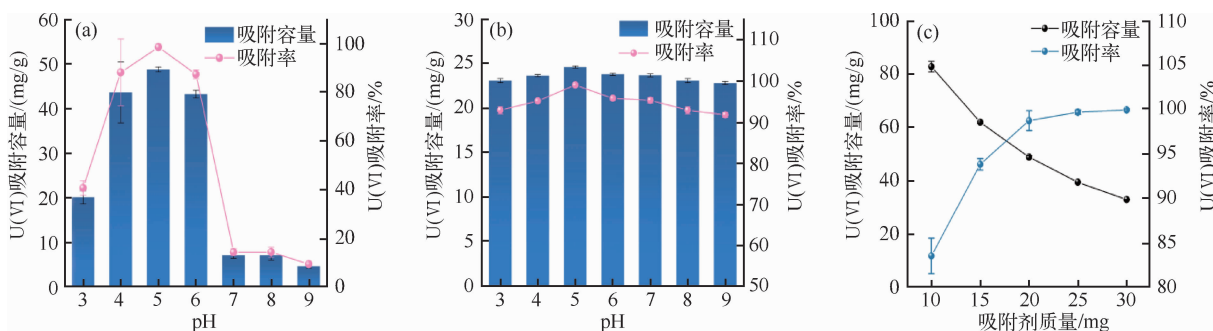
Fig. 4 Antibacterial performance of cysas leaves fibers before and after modification

2.3 pH及吸附剂用量对吸附U的影响

在 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 C_0 (5、20 mg/L) 条件下,研究 pH 对 Ag@AO-CLF 吸附铀的影响,结果见图5。可以看出,Ag@AO-CLF 对 U(VI) 的吸附随 pH 的变化呈现先增后减的变化趋势。当 $\text{pH}=5.0$ 时吸附性能最佳,0.4 g/L 的 Ag@AO-CLF 对 20 mg/L 的 U(VI) 溶液中 U(VI) 的吸附率为 98.7%,吸附容量为 48.85 mg/g;而 0.2 g/L 的 Ag@AO-CLF 对 5 mg/L 的 U(VI) 溶液中 U(VI) 的

吸附率和吸附容量分别为 98.9% 和 24.60 mg/g。pH 对吸附剂结合位点的表面电荷和铀的形态分布具有重要影响,当 $\text{pH}<6.0$ 时,溶液中的铀主要以 UO_2^{2+} 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 、 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ 等带正电离子形态存在^[32],更容易与表面带负电荷的纤维素材料通过静电作用吸附到材料表面,但过酸的环境则会提供更多的 H^+ ,从而与 U(VI) 的各种带正电离子相互竞争吸附剂表面的结合位点,导致吸附能力下降;当 $\text{pH}>6.0$ 时,溶液中的铀主要以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 等带负电离子形态存在^[33],这些带负电荷的离子被静电力排斥出材料表面,从而降低了吸附剂对 U(VI) 的吸附能力。对于低浓度 U(VI) 溶液的吸附[如 5 mg/L 的 U(VI)],该吸附剂在宽 pH 范围内都表现出较好的吸附性能,当 $\text{pH}=8.0$ 时,其对 U(VI) 的吸附容量为 20.8 mg/g,吸附率为 92.8%,表明 Ag@AO-CLF 可适用于真实海水中 U(VI) 的提取。

吸附剂用量也是影响铀吸附的重要参数之一,它决定了吸附过程中与铀结合的活性位点的量。图 5(c) 所示,在 $\text{pH}=5.0$ 条件下, m (10~30 mg) Ag@AO-CLF 对 20 mg/L U(VI) 溶液的吸附结果表明:随着吸附剂用量增加, U(VI) 去除率显著上升,而吸附容量下降。这是由于活性位点增多使 U(VI) 更易被吸附,导致去除率提升,但单位质量吸附量随之降低。当 m 从 10 mg 提升到 15 mg 时,吸附材料的性能较其他阶段显著提升,因此基于此研究结果,后续其他铀吸附试验在 $\text{pH}=5.0$ 、 m (10~20 mg) 条件下进行。



(a) $C_0=20\text{ mg/L}$ 、 $m/V=0.4\text{ g/L}$; (b) $C_0=5\text{ mg/L}$ 、 $m/V=0.2\text{ g/L}$; (c) $\text{pH}=5.0$ 、 $C_0=20\text{ mg/L}$ 。

图5 pH及吸附剂用量对 Ag@AO-CLF 吸附 U(VI) 的影响

Fig. 5 Effects of pH and adsorbent dosage on the adsorption U(VI) by Ag@AO-CLF

2.4 吸附动力学

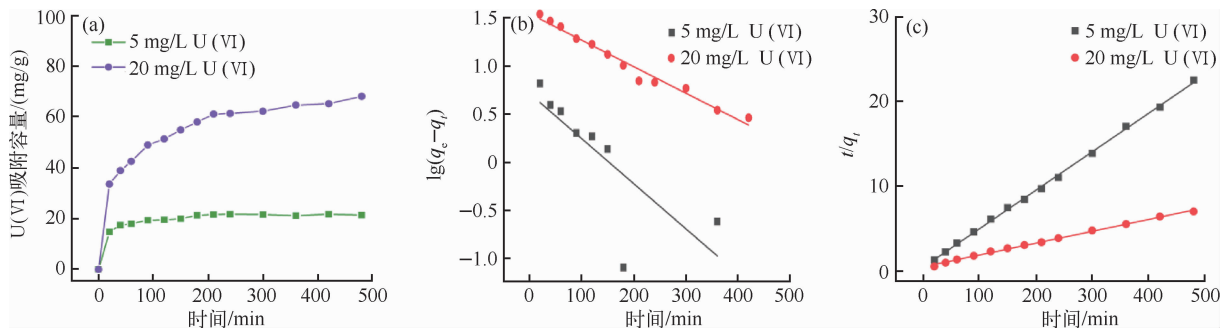
在 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $C_0(5, 20\text{ mg/L})$ 、 $\text{pH}=5.0$ 条件下研究 0.2 g/L 的 Ag@AO-CLF 吸附铀的动力学(图 6)。结果显示, Ag@AO-CLF 吸附容量在 $0\sim 20\text{ min}$ 内快速上升, 随后趋于平缓。对 20 mg/L U(VI) 溶液, 480 min 左右达吸附平衡, 饱和铀吸附容量为 68.1 mg/g ; 对 5 mg/L U(VI) 溶液, 200 min 内达到平衡, 饱和铀吸附容量为 21.3 mg/g 。为了进一步研究吸附动力学, 对试验数据进行一级动力学和二级动力学模型拟合, 其计算公式见式(6)~式(7)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (7)$$

式中: $q_e(\text{mg/g})$ 和 $q_t(\text{mg/g})$ 分别为平衡时刻和 t 时刻的吸附容量; $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2(\text{g} \cdot \text{min}/\text{mg})$ 分别为准一级和准二级的动力学模型常数。

准一级动力学模型和准二级动力学模型的拟合曲线见图 6, 动力学参数见表 2。结果表明, Ag@AO-CLF 对这 2 种不同浓度铀溶液的准二级动力学相关系数 $R_2^2(0.999\text{ 和 }0.997)$ 均大于准一级动力学相关系数 $R_1^2(0.550\text{ 和 }0.975)$, 而且由准二级动力学模型计算的平衡吸附量分别为 22.1 mg/g 和 78.1 mg/g , 与实际吸附量 21.3 mg/g 和 68.1 mg/g 更为接近。因此, 准二级动力学模型能够更加准确地描述 U(VI) 在 Ag@AO-CLF 上的吸附行为, 即吸附过程中化学吸附占主导作用, 吸附速率与浓度和时间相关。



(a) $\text{pH}=5.0$, $C_0=5, 20\text{ mg/L}$, $m/V=0.2\text{ g/L}$; (b) 准一级动力学模型; (c) 准二级动力学模型。

图 6 Ag@AO-CLF 对溶液中 U(VI) 的吸附容量随时间的变化及动力学模型拟合

Fig. 6 Change of adsorption capacity of U(VI) in solution by Ag@AO-CLF with time and fitting curve of kinetic model

表 2 Ag@AO-CLF 的动力学模型参数

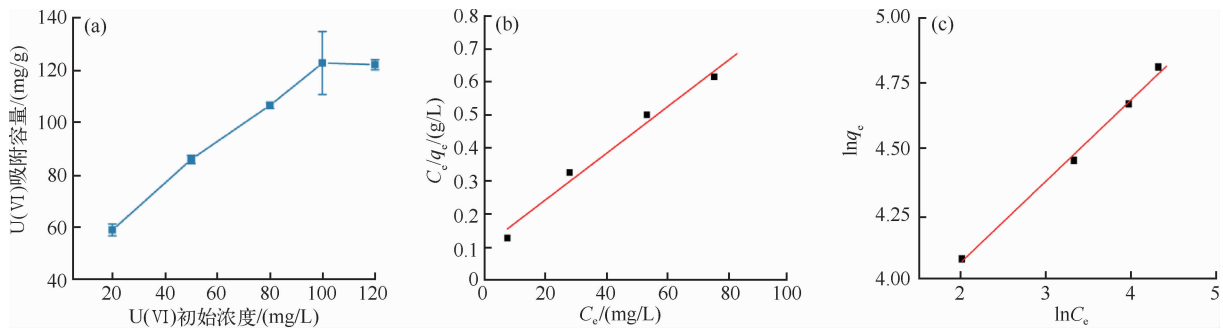
Table 2 Kinetic model parameters of Ag@AO-CLF

初始溶液铀 质量浓度/(mg/L)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_{e1}/(\text{mg/g})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R_1^2	$q_{e2}/(\text{mg/g})$	$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	R_2^2
5	2.106 ± 0.510	$5.0 \times 10^{-3} \pm 2.0 \times 10^{-3}$	0.550	22.097 ± 0.212	$4.0 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-3}$	0.999
20	4.682 ± 0.140	$3.0 \times 10^{-3} \pm 1.3 \times 10^{-4}$	0.975	71.805 ± 1.105	$4.0 \times 10^{-4} \pm 4.6 \times 10^{-5}$	0.997

2.5 初始浓度的影响及等温吸附模型

在 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=5.0$ 、 $C_0(20\sim 120\text{ mg/L})$ 条件下研究了 U(VI) 溶液初始质量浓度对 0.2 g/L 的 Ag@AO-CLF 吸附性能的影响(图 7a), 结果表明随着铀溶液初始浓度的增大, 该吸附剂的吸附容

量先快速增大, 后趋于平缓, 最终达到平衡, 平衡时饱和吸附量约为 122 mg/g 。进一步利用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对试验结果进行分析, 具体见式(8)~式(9), 拟合曲线见图 7(b) 和图 7(c), 所得的吸附等温模型参数见表 3。



(a) $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=5.0$ 、 $m/V=0.2\text{ g/L}$; (b) Langmuir 等温吸附模型; (c) Freundlich 等温吸附模型。

图7 Ag@AO-CLF 对溶液中 U(VI) 的吸附容量随初始浓度的变化及等温吸附模型拟合

Fig. 7 Change of adsorption capacity of U(VI) in solution by Ag@AO-CLF with initial concentration and fitting curve of isothermal adsorption model

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}, \quad (8)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (9)$$

式中: q_m (mg/g) 为吸附剂单层吸附最大吸附容量; b_L (L/mg) 为吸附常数, 与吸附自由能有关, 值越大表示吸附亲和力越强; K_F (mg/g) 和 n 是分别与吸附容量和吸附强度有关的吸附常数。

由拟合结果可看出, Freundlich 等温吸附模型更符合该吸附剂的吸附过程。表明吸附剂表面存在能量分布不同的吸附位点, 可能同时存在物理吸附和化学吸附, U(VI) 在 Ag@AO-CLF 表面的吸附不是简单的单分子层吸附。Freundlich 等温模型中, 参数 n 与吸附性质有关, 一般认为, $0.1 < 1/n < 0.5$ 时, 利于吸附反应发生, $1/n > 2$ 时难以发生吸附^[34]。本试验中 $1/n = 0.31 < 0.5$, 表明该吸附剂吸附铀的行为利于发生。

表3 Ag@AO-CLF 的等温吸附模型参数

Table 3 Parameters of the isothermal adsorption model for Ag@AO-CLF

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$q_{\max}/(\text{mg/g})$	$b_L/(\text{L/mg})$	R_L^2	$K_F/(\text{mg/g})$	n	R_F^2
142.25	0.069	0.984	31.33	3.228	0.995

2.6 温度的影响及吸附热力学模型

在 $\text{pH}=5.0$ 、 $C_0=20\text{ mg/L}$ 、 $T(15\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C})$ 条件下研究 0.2 g/L 的 Ag@AO-CLF 对 U(VI) 溶液的吸附, 结果见图 8a。可以看出, 随温度上升,

Ag@AO-CLF 对铀的吸附容量从 67 mg/g 逐渐上升到 98 mg/g ; 表明随着温度的上升, 吸附反应加剧。通过式(10)~式(12)分别计算吉布斯自由能 ΔG (kJ/mol), 焓变 ΔH (kJ/mol) 和熵变 ΔS [kJ/(mol·K)]^[35], 进一步判定该吸附过程, 计算结果见表 4。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (10)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (11)$$

$$K = \frac{q_e}{C_e}, \quad (12)$$

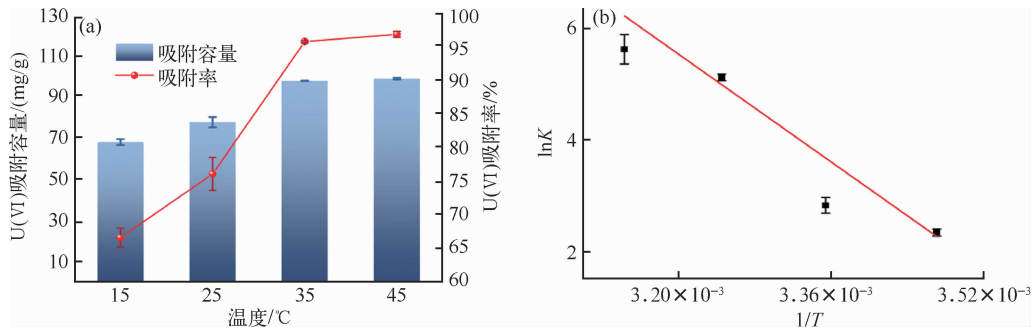
式中: K 是热力学分配系数, L/g; T 是绝对温度, K; R 为理想气体常数, $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

从表 4 可看出, Ag@AO-CLF 对铀的吸附过程, $\Delta H=100.311\text{ kJ/mol}$, 为正值, 表明该吸附过程是一个吸热过程; ΔG 值为负, 表明该反应在给定条件自发进行; 而 $\Delta S=0.637\text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, 为正值, 表明该吸附过程是一个熵增反应, 体系的混乱度增大。综上, Ag@AO-CLF 吸附 U(VI) 的过程为吸热反应, 适当提高反应温度可加快反应进程。

表4 Ag@AO-CLF 的吸附热力学模型参数

Table 4 Parameters of the adsorption thermodynamic model of Ag@AO-CLF

T/K	$\Delta H/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S/[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$	$\Delta G/(\text{kJ/mol})$
288.15	100.311	0.367	-5.611
298.15			-7.005
308.15			-13.110
318.15			-14.821



(a) pH=5.0, $C_0=20$ mg/L, $m/V=0.2$ g/L; (b) 吸附热力学。

图 8 Ag@AO-CLF 对溶液中 U(VI) 的吸附容量和吸附率随温度变化及吸附热力学模型拟合

Fig. 8 Change of adsorption capacity and adsorption rate of U(VI) in the solution by Ag@AO-CLF with temperature, and fitting curve of adsorption thermodynamic model

2.7 吸附条件和吸附容量比较

文献报道的改性纤维 U(VI) 吸附材料的吸附条件和吸附容量见表 5, 本研究制备 Ag@AO-

CLF 植物纤维在 pH=5.0、 $T=25$ °C、 $m/V=0.2$ g/L、 $C_0=20$ mg/L 条件下的铀平衡吸附容量达 78.11 mg/g, 其吸附性能优于大部分文献报道的含偕胺肟官能团的纤维改性吸附材料。

表 5 Ag@AO-CLF 与其他吸附剂的吸附性能比较

Table 5 Comparison of adsorption performance between Ag@AO-CLF and other uranium adsorbents

吸附剂	吸附条件	铀平衡吸附容量/(mg/g)	参考文献
LC-AO	pH=6.0, $T=25$ °C, $m/V=0.4$ g/L, $C_0=50$ mg/L	83.27	[36]
CTS-g-PAO	pH=6.0, $T=25$ °C, $m/V=0.4$ g/L, $C_0=100$ mg/L	217.86	[37]
Ag@AO-PAN/PNF	pH=8.2, $T=25$ °C, $m/V=0.5$ g/L, $C_0=11.24$ mg/L	17.46	[26]
Ag@Wool-AO	pH=6.0, $T=25$ °C, $m/V=0.5$ g/L, $C_0=50$ mg/L	172.70	[20]
AO-PAN	pH=4.0, $T=25$ °C, $m/V=0.14$ g/L, $C_0=100$ mg/L	98.50	[38]
WPANF/TiO ₂	pH=8.0, $T=25$ °C, $m/V=0.4$ g/L, $C_0=50$ mg/L	40.60	[39]
Ag@AO-CLF	pH=5.0, $T=25$ °C, $m/V=0.2$ g/L, $C_0=20$ mg/L	78.11	本研究

2.8 循环吸附及竞争离子试验

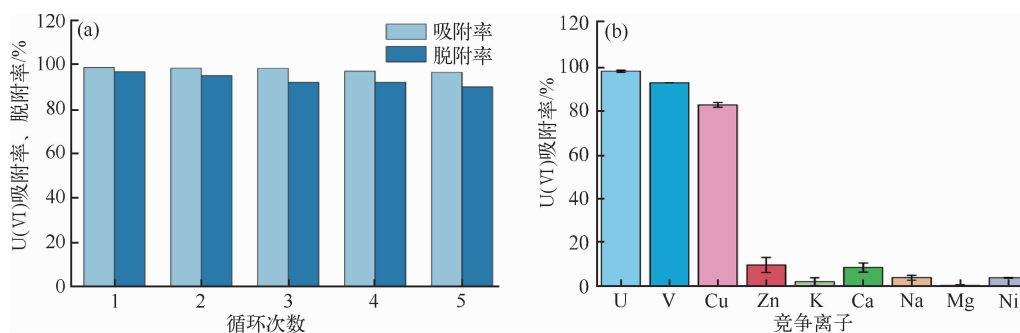
选择 0.1 mol/L 的 Na_2CO_3 作为洗脱液, 使用相同吸附剂进行 5 次吸附-脱附循环, 研究 Ag@AO-CLF 的可重复使用性, 结果见图 9(a)。经过 5 次循环后, 该吸附剂的吸附性能略有下降, 但对 U(VI) 吸附率和脱附率均保持在 90% 以上, 再生性能良好。

在 $T=25$ °C、pH=5.0、 $C_0=5$ mg/L 条件下研究了 0.2 g/L 的 Ag@AO-CLF 在复杂竞争离子(如 V、K、Ca、Na、Mg、Zn、Cu、Ni)溶液中的吸附性能, 结果见图 9(b)。可以看出该吸附剂在含有多种竞争离子的环境下对 U(VI) 仍表现出很高的吸附效果, 吸附率高达 98%; 对钾、钙、钠、镁、锌、镍等的吸附率很低, 均未超过 10%; 对铜的吸附效果也较好, 为 80% 左右; 而对钒的吸附率高

达 90%, 这是因为 Ag@AO-CLF 表面含有肟基和丰富的羟基, 钒离子的半径和电荷密度适中, 使得它与偕胺肟基形成的配位键具有合适的强度, 从而将钒离子固定在材料表面。

2.9 模拟海水试验

在 $T=25$ °C、pH=8.15、 $C_0=5$ mg/L 条件下研究了 0.2 g/L 的 AO-CLF 和 Ag@AO-CLF 对模拟海水的吸附效果。结果表明, 在高盐及高 pH 环境下, AO-CLF 和 Ag@AO-CLF 对 U(VI) 的吸附率分别为 98.9% 和 98.4%, 吸附容量分别为 23.8 mg/g 和 23.67 mg/g; 证明该吸附剂对 U(VI) 在高盐以及高 pH 的环境下仍有良好的吸附性能, 同时还具备了一定的抗菌性能, 是一种兼具良好吸附性能和抗菌性能的海水提铀新材料。



(a) pH=5.0, $C_0=20$ mg/L, $m/V=0.4$ g/L; (b) pH=5.0, $C_0=5$ mg/L, $m/V=0.2$ g/L.

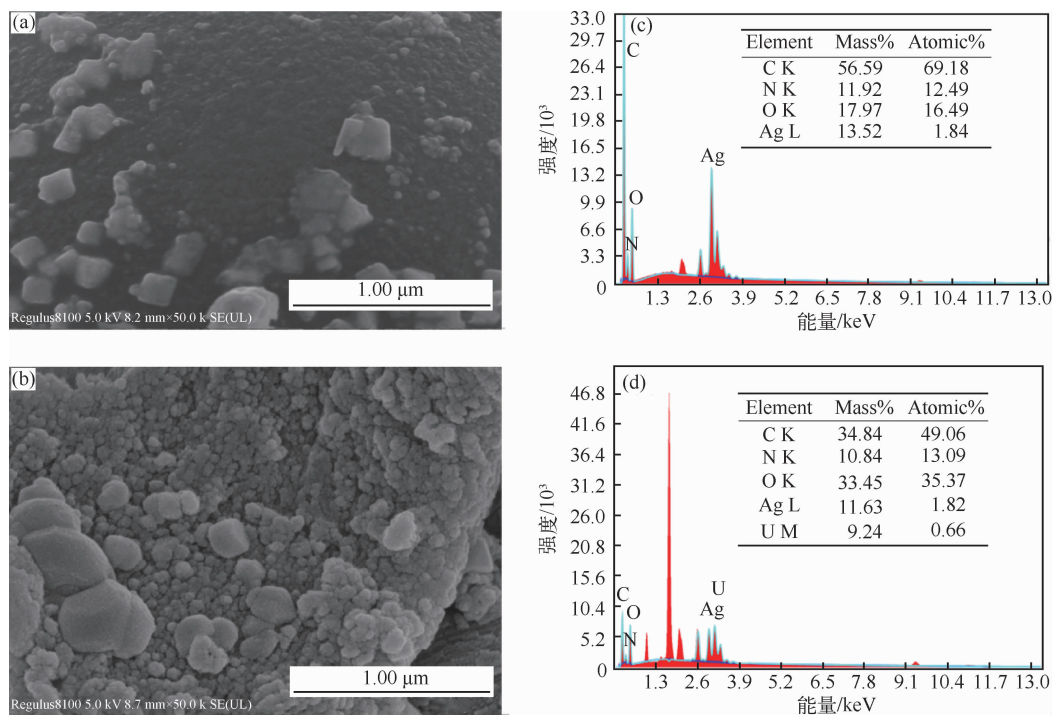
图9 循环次数及竞争离子对Ag@AO-CLF吸附、脱附U(VI)的影响

Fig. 9 Effects of the number of cycles and competitive ions on the adsorption/desorption rate of U(VI) by Ag@AO-CLF

2.10 Ag@AO-CLF 吸附 U(VI) 的机理研究

Ag@AO-CLF 吸附 U(VI) 前后的表面形貌及元素分析见图 10。吸附后 U-Ag@AO-CLF 表面出现

新的团聚颗粒(图 10b), 结合 EDS 分析(图 10c~图 10d), 吸附后材料新增 U 元素(占比 11.32%), 证实 U(VI) 成功吸附于 Ag@AO-CLF 表面。



(a)、(b) Ag@AO-CLF 和 U-Ag@AO-CLF 的 SEM 图像; (c)、(d) Ag@AO-CLF 和 U-Ag@AO-CLF 的 EDS 图谱及元素分析。

图10 Ag@AO-CLF 吸附铀前后的 SEM 图像、EDS 图谱及元素分析

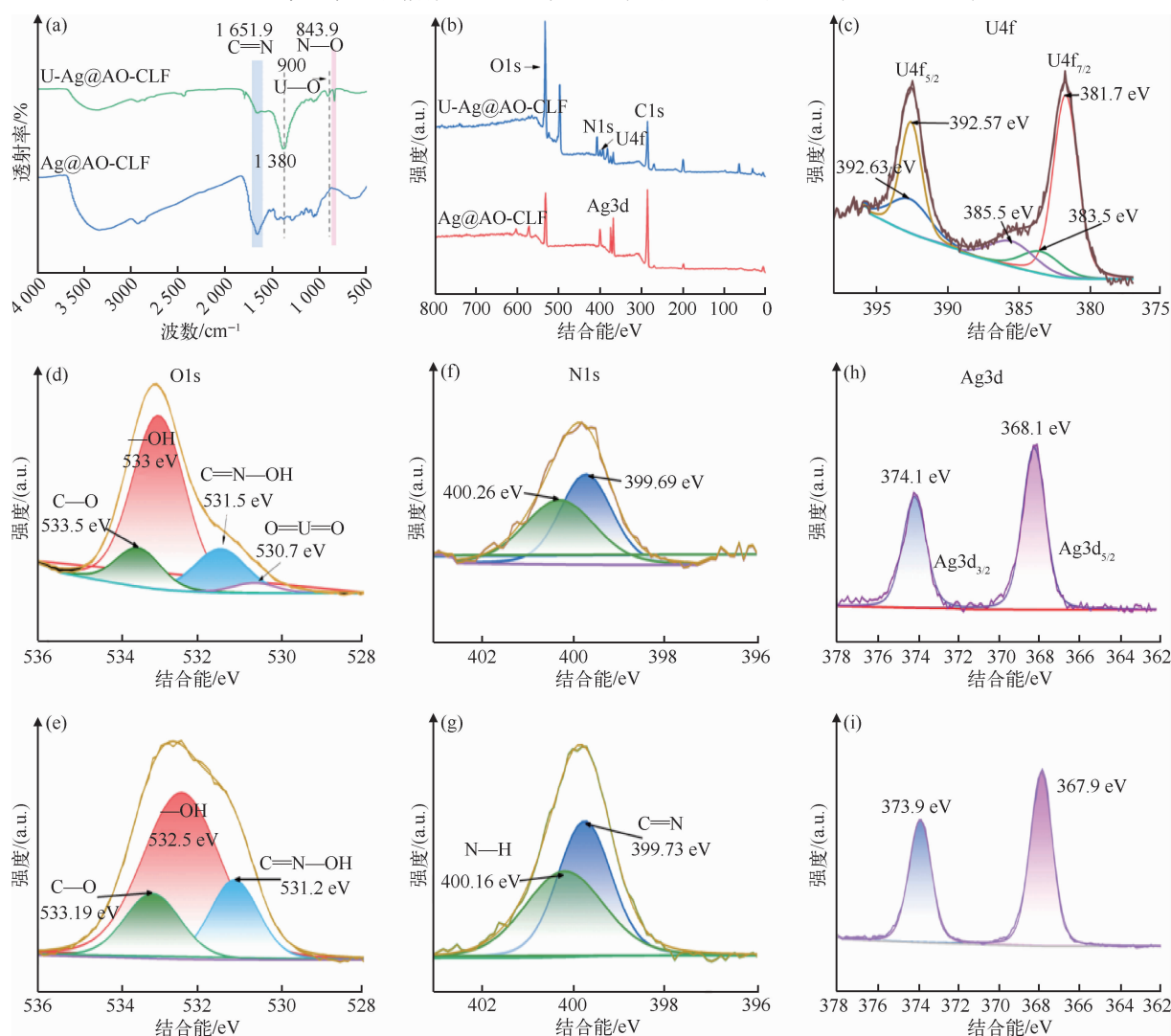
Fig. 10 SEM images, EDS spectra and elemental analysis of Ag@AO-CLF before and after uranium adsorption

Ag@AO-CLF 吸附 U(VI) 前后的 FT-IR 分析结果见图 11(a), 吸附后 U-Ag@AO-CLF 在 900 cm^{-1} 处出现了 U—O 键的特征吸收峰, 在 843.9 cm^{-1} 处也出现明显的尖峰, 这是因为 U(VI) 与材料表面偕胺肟基团中的 N—O 键相互作用形成的 U—O 配位键伸缩振动导致的峰。同时,

U-Ag@AO-CLF 在 1651.9 cm^{-1} 附近的 C=N 键消失, 并在 1380 cm^{-1} 处出现尖峰; 这是由于在吸附铀后, UO_2^{2+} 与偕胺肟基团中的 C=N 键产生强配位作用, 并且聚集在材料中的 C—H 基团附近, 影响了 C—H 键的振动环境, 使得原本的 C—H 键振动频率发生了改变。

U-Ag@AO-CLF 的 XPS 全谱(图 11b)显示,吸附 U(VI)后的吸附剂 XPS 谱图中出现 U4f 信号;对 U4f 进行分峰处理得到 $U4f_{5/2}$ 和 $U4f_{7/2}$ 的高分辨率光谱(图 11c),进一步证实了吸附后材料中 U(VI)的存在。此外,根据 O1s 的分峰拟合结果(图 11d、11e)可以看出,C—O 和 O—H 键特征峰的结合能在吸附 U(VI)前后略有偏移,峰强度未发生明显的变化;而 N—O 键的特征峰左移,从 531.2 eV 偏移至 531.5 eV,结合能变大,且在 520.7 eV 附近出现 O=U=O 键的特征峰。这表明偕胺肟基中的 N—O 键参与了 U(VI)的吸附。根据 N1s 的分峰图谱(图 11f、11g)可以看出,400.16 eV 和 399.73 eV 处分别属于偕胺肟基团中

C—NH₂ 键和 C=N 键的特征峰,吸附 U(VI)后,C—N 键和 C=N 键的结合能偏移至 400.26 eV 和 399.69 eV,且峰面积明显减小;这是因为—NH₂ 向 U(VI)提供成键电子,自身周围的电子云密度降低,参与了溶液中 U(VI)的吸附。从该抗菌材料吸附铀前后 Ag3d 的分峰谱图(图 11h、11i)可以看出,吸附前后 Ag3d_{3/2} 和 Ag3d_{5/2} 的结合能略有增大,分别从 373.9 eV 和 367.9 eV 增大到了 374.1 eV 和 368.1 eV,峰面积有所减小;这可能是由于在吸附铀的过程中,少部分银在溶液中反应被氧化,从而导致银的化学环境发生了变化。结合以上发现,可以推断出:溶液中 U(VI)的吸附作用主要归因于偕胺肟基团上的 C=N 键和 N—O 键。



(a) Ag@AO-CLF 和 U-Ag@AO-CLF 的 FT-IR 图谱; (b) Ag@AO-CLF 和 U-Ag@AO-CLF 的 XPS 全谱图;
(c) U-Ag@AO-CLF 的 U4f 高分辨率谱图; (d) (e) U-Ag@AO-CLF 和 Ag@AO-CLF 的 O1s 高分辨率谱图;
(f) (g) U-Ag@AO-CLF 和 Ag@AO-CLF 的 N1s 高分辨率谱图; (h) (i) U-Ag@AO-CLF 和 Ag@AO-CLF 的 Ag3d 高分辨率谱图。

图 11 Ag@AO-CLF 吸附 U(VI) 前后的 FT-IR 分析及 XPS 分析

Fig. 11 FT-IR analysis and XPS analysis of Ag@AO-CLF before and after the adsorption of U(VI)

3 结论和建议

3.1 结论

选取廉价易得的铁树叶作为主要原材料,通过偕胺肟基改性和原位还原载银方法成功制备了一种抗菌海水提铀材料——Ag@AO-CLF。通过 FT-IR、SEM-EDS、XPS 等表征手段,对材料的微观形貌结构及官能团进行了系统分析,并测试了其吸附性能与抗菌性能,综合评估了其在海水提铀中的应用可行性,得到如下研究结果。

1) Ag@AO-CLF 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌圈直径分别为 (12.8 ± 0.2) mm、 (11.0 ± 0.5) mm, 抗菌性能良好。

2) Ag@AO-CLF 吸附 U(VI) 的最佳 pH 是 5.0, 在该 pH 条件下, 0.4 g/L 的 Ag@AO-CLF 对 20 mg/L 的 U(VI) 溶液中 U(VI) 的吸附率为 98.7%, 吸附容量为 48.85 mg/g; 0.2 g/L 的吸附剂对 5 mg/L 的 U(VI) 溶液中 U(VI) 的吸附率和吸附容量分别为 98.9% 和 24.60 mg/g。当 pH=8.0 时, 该吸附剂仍能表现出 23.08 mg/g 的吸附容量, 表明其可适用于海水提铀。同时, 该吸附剂对 U(VI) 的吸附遵循准二级动力学吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型, 其对铀的吸附过程为熵增、可自发进行的吸热反应, 提高反应体系的温度有利于 U(VI) 在材料表面的吸附。

3) Ag@AO-CLF 经过 5 次吸附-脱附循环后, 对 U(VI) 的去除率和脱附率均保持在 90% 以上, 再生性能良好, 稳定性强, 可适用于长期海水提铀应用场景。Ag@AO-CLF 对 U(VI) 的吸附作用主要归因于偕胺肟基团上的 C=N 键和 N—O 键。

4) 在 pH=5.0 时, Ag@AO-CLF 在含有多种竞争离子的环境下对 U(VI) 仍然表现出高达 98% 的吸附率。对于 pH=8.15、 $C_0=5$ mg/L 的模拟海水, Ag@AO-CLF 对其中 U(VI) 的吸附率和吸附容量分别为 98.4% 和 23.67 mg/g; 表明 Ag@AO-CLF 具有较好的吸附性能, 有望成为一种绿色低碳、节能经济的抗菌型海水提铀材料。

3.2 建议

由于试验条件限制, 本研究集中于实验室环境条件, 未进行真实海水的长期吸附试验, 后续需考虑吸附材料在真实海洋条件下的动态吸附性能, 进一步调控改善材料性能, 为其工业化应用做

足准备工作。另外, Ag@AO-CLF 长时间浸泡在海水中, 可能存在抗菌银离子脱落或因氧化、团聚而失活的问题, 后续可以考虑改变抗菌剂, 使用更加绿色经济型的抗菌基团, 以适应长期高盐度及复杂微生物侵蚀的海水浸泡环境。

参考文献:

- [1] 史永谦. 核能发电的优点及世界核电发展动向[J]. 能源工程, 2007(1): 1-6.
SHI Yongqian. Benefits of nuclear power generation and status of world nuclear power development[J]. Energy Engineering, 2007(1): 1-6(in Chinese).
- [2] 伍浩松, 张焰. 2022 年版铀红皮书发布[J]. 国外核新闻, 2023(4): 24-28.
WU Haosong, ZHANG Yan. Uranium 2022: Resources, production and demand[J]. Foreign Nuclear News, 2023(4): 24-28(in Chinese).
- [3] TIAN G X, TEAT S J, RAO L F. Thermodynamic studies of U(VI) complexation with glutardiamidoxime for sequestration of uranium from seawater[J]. Dalton Transaction, 2013, 42(16): 5690-5696.
- [4] LU Y. Coordination chemistry in the ocean[J]. Nature Chemistry, 2014, 6(3).
- [5] FENG M L, SARMA D, QI X H, et al. Efficient removal and recovery of uranium by a layered organic-inorganic hybrid thiostannate[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138 (38): 12578-12585.
- [6] SHI S, LI B, QIAN Y, et al. A simple and universal strategy to construct robust and anti-biofouling amidoxime aerogels for enhanced uranium extraction from seawater[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125337.
- [7] 李璐琰, 文君, 胡胜, 等. 抗生物污损型海水提铀材料研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2022, 44(3): 299-312.
LI Luyan, WEN Jun, HU Sheng, et al. Research progress of anti-biofouling materials for uranium extraction from seawater[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2022, 44(3): 299-312(in Chinese).
- [8] SONG Y C, DENG B L, WANG K, et al. Highly-efficient adsorbent materials for uranium extraction from seawater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113967.
- [9] LUO W, XIAO G, TIAN F, et al. Engineering robust metal-phenolic network membranes for urani-

- um extraction from seawater[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(2): 607-614.
- [10] DIMIROPOULOS V, KATSOYIANNIS I A, ZOUBOULIS A I, et al. Enhanced U (VI) removal from drinking water by nanostructured binary Fe/Mn oxy-hydroxides[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 7: 227-236.
- [11] 张馨月, 雷新颖, 孙洪飞, 等. 电催化末端产生 H_2O_2 诱导含铀酰(VI)废水生成纳米过氧化铀[J]. *中国科学: 化学*, 2025, 55(2): 495-504.
ZHANG Xinyue, LEI Xinying, SUN Hongfei, et al. Post electro-catalytically produced H_2O_2 induced the formation of nano-uranyl peroxide from uranyl(VI)-containing wastewater[J]. *Scientia Sinica: Chimica*, 2025, 55(2): 495-504 (in Chinese).
- [12] PARK Y S, LEE J, JANG M J, et al. High-performance anion exchange membrane alkaline seawater electrolysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(15): 9586-9592.
- [13] LIU C, SHU P C, XIE J, et al. A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(4): 1-8.
- [14] VUKOVIC S, WATSON L A, KANG S O, et al. How amidoximate binds the uranyl cation[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(6): 3855-3859.
- [15] 胡莉军, 毛选之, 冯鑫鑫, 等. 胍基抗菌型超高分子量聚乙烯纤维海水提铀吸附材料的制备及其性能[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, 42(4): 56-67.
HU Lijun, MAO Xuanchi, FENG Xinxin, et al. Preparation and properties of guanidine-based antimicrobial ultra-high molecular weight polyethylene fiber for uranium extraction from seawater[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, 42(4): 56-67 (in Chinese).
- [16] YANG J, GENG N, 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*, 2024(14): 2418340.
- [17] XU X, ZHANG H, AO J, et al. 3D hierarchical porous amidoxime fibers speed up uranium extraction from seawater[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6): 1979-1988.
- [18] 刘士成. 纤维素偕胺肟化海水提铀材料制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2022.
- [19] 张宇江. 植物单宁树脂制备及海水提铀应用基础研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2024.
- [20] ZHAO Y, CHENG H M. Preparation of Ag-loaded amidoxime-functionalized wool fibers via Thiol-Ene click reaction for uranium (VI) adsorption with good antibiofouling properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(5): 2244-2254.
- [21] 谷慧泉. 抗污损汉麻纤维铀吸附材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2022.
- [22] 樊丽, 刘鹏涛, 刘新亮. 抗菌性载银纳米微晶纤维素的制备及表征[J]. *中国造纸学报*, 2019, 34(2): 8-13.
FAN Li, LIU Pengtao, LIU Xinliang. Preparation and characterization of silver-loaded nanocrystalline cellulose[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2019, 34(2): 8-13 (in Chinese).
- [23] 谭瑶, 赵清, 舒为群, 等. K-B 纸片扩散法药敏试验[J]. *检验医学与临床*, 2010, 7(20): 2290-2291.
TAN Yao, ZHAO Qing, SHU Weiqun, et al. Antimicrobial susceptibility test by Kirby-Bauer disc diffusion method[J]. *Laboratory Medicine and Clinic*, 2010, 7(20): 2290-2291 (in Chinese).
- [24] 谭才邓, 朱美娟, 杜淑霞, 等. 抑菌试验中抑菌圈法的比较研究[J]. *食品工业*, 2016, 37(11): 122-125.
TAN Caideng, ZHU Meijuan, DU Shuxia, et al. Study on the inhibition zone method in antimicrobial test[J]. *The Food Industry*, 2016, 37(11): 122-125 (in Chinese).
- [25] 黄晨, 毛承凯, 姚运友, 等. 海水提铀用偕胺肟基纤维吸附材料的研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2022, 44(3): 246-264.
HUANG Chen, MAO Chengkai, YAO Yunyou, et al. Research progress of amidoxime-based fiber for uranium extraction from seawater[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2022, 44(3): 246-264.
- [26] 杜子尧. 抗生物附着偕胺肟基材料的制备及其海水提铀性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2022.
- [27] 苏守政. 功能化丝瓜络海水提铀材料的制备及其吸附性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.
- [28] DU Z Y, QU C, MENG X J, et al. Preparation of porous amidoximated nanofibers with antibacterial properties, and experiments on uranium extraction from seawater[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, 332(3): 669-682.
- [29] 覃发梅. 羧甲基化纤维素纳米纤维材料的制备及

- 其 Cu^{2+} 吸附性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [30] MATÉS J M, SÁNCHEZ-JIMÉNEZ F M. Role of reactive oxygen species in apoptosis: Implications for cancer therapy[J]. *International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 2000, 32: 157-170.
- [31] XU H Y, QU F, XU H, et al. Role of reactive oxygen species in the antibacterial mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli* O157: H7 [J]. *Biomaterials*, 2012, 25: 45-53.
- [32] AHMAD M, CHEN J J, YANG K, et al. Preparation of amidoxime modified porous organic polymer flowers for selective uranium recovery from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129370.
- [33] SAHINER N. Fast and high amount of uranyl ion uptake by p(vinyl phosphonic acid) microgels prepared by UV irradiation technique[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, 225: 1-8.
- [34] 薛金花. 新型铀复合吸附剂的制备及其吸附性能研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2019.
- [35] 蒋亚廷. 含磷基团功能化纤维的制备及对含铀废水的高效吸附研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
- [36] 矫昊. 有机功能化丝瓜络纤维的制备及其铀吸附性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2022.
- [37] 杜志远. 壳聚糖基抗生物污损复合材料的制备及其 U(VI) 吸附性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2024.
- [38] 姜芸捷, 王繁, 王兴磊, 等. 电纺丝法制备功能化聚丙烯腈纳米纤维及其对 U(VI) 的吸附[J]. *核化学与放射化学*, 2020, 42(5): 397-407.
- JIANG Yunjie, WANG Fan, WANG Xinglei, et al. Preparation of modified polyacrylonitrile nanofibers by electrospinning and adsorption of U(VI) [J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2020, 42(5): 397-407 (in Chinese).
- [39] LIU J, SHI S, SHU J, et al. Synthesis and characterization of waste commercially available polyacrylonitrile fiber-based new composites for efficient removal of uranyl from $\text{U(VI)}-\text{CO}_3$ solutions[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 822: 153507.

(下转第 50 页)

