# U(Ⅲ)在偕胺肟基功能化介孔二氧化硅上的吸附

李博林,朱 璐,王路生,孙亚楼,杨 柳,陈愫文\*

兰州大学 核科学与技术学院,甘肃 兰州 730000

摘要:通过嫁接法合成了偕胺肟基功能化修饰的介孔二氧化硅 SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO,采用傅里叶红外 谱图(FTIR)、X 射线粉末衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、比表面分析(BET)和元素分析等手段对所合成的样 品进行了表征;采用批式法对比研究了U(VI)在未功能化的 SBA-15 和偕胺肟功能基含量不同的样品 SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 上的吸附行为。结果表明:偕胺肟基的引入未破坏 SBA-15 的孔结构,其比表面积和 孔体积有所减小,但对U(VI)的吸附能力显著增强;室温下,偕胺肟基团含量较大的 SBA-15-2AO 对U(VI)的 吸附能力最大,其最大吸附容量约为 0.885 mmol/g,是未功能化的 SBA-15 最大吸附容量的 4 倍;U(VI)在 SBA-15、SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 上的吸附均较迅速,180 min 达到吸附平衡,均符合准二级吸附动力学 模型;吸附过程受 pH 影响显著,但离子强度对吸附的影响较小,吸附为放热过程;在一系列干扰离子存在下, 偕胺肟基功能化的 SBA-15 对 U(VI)具有良好的吸附选择性。

关键词:介孔二氧化硅;U(N);偕胺肟基;吸附

中图分类号:O647.32 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2018)03-0166-09 doi:10.7538/hhx.2018.YX.2018009

# Sorption of U(M) on Amidoxime-Functionalized Mesoporous Silica

LI Bo-lin, ZHU Lu, WANG Lu-sheng, SUN Ya-lou, YANG Liu, CHEN Su-wen\*

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

Abstract: Two amidoxime-functionalized mesoporous silica (SBA-15) materials were prepared by a post-grafting method, and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Brunner-Emmet-Teller (BET) measurements, and elemental analysis. The sorption of U(VI) on SBA-15 and amidoxime-functionalized SBA-15 was investigated by a batch method. The results indicate that the pore structure of amidoxime-functionalized mesoporous silica is the same as SBA-15, but the pore volume and BET surface area decreases. Compared to SBA-15, the sorption ability of amidoxime-functionalized SBA-15 for U(VI) is obviously increased. SBA-15-2AO with more amidoxime groups has the highest adsorption capacity of about 0.885 mmol/g for U(VI), which is 4 times of SBA-15. The sorption process is exo-

收稿日期:2018-01-22;修订日期:2018-02-25

作者简介:李博林(1991—),男,甘肃静宁人,硕士研究生,放射化学专业,E-mail: libl15@lzu. edu. en

<sup>\*</sup> 通信联系人:陈愫文(1980一),女,山东潍坊人,教授,从事多孔材料吸附放射性核素的机理和多金属氧酸盐锕系金属衍生物方面的研究,E-mail: chensuwen@lzu.edu.cn

网络出版时间:2018-05-31;网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180531.1422.018.html

thermic and follows a pseudo-second-order type sorption kinetics for all materials. In addition,  $U(V_I)$  adsorption depends strongly on pH, but the effect of ionic strength is weak. Amidoxime-functionalized mesoporous silica exhibites high selectivity and a better sorption ability for  $U(V_I)$  over a series of competing metal ions.

Key words: mesoporous silica;  $U(V_I)$ ; amidoxime; sorption

介孔二氧化硅 SBA-15 是一种具有二维六方 通孔结构的新型多孔材料[1],由于具有可调的孔 径、大比表面积、高孔隙率、优良的机械性能、结构 稳定等优点,这类材料被广泛应用于催化、生物医 药、气体吸附和重金属离子吸附等领域[2-5]。张萌 等<sup>[6]</sup> 以 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 为硅源制备的介孔二氧化硅 SBA-15 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附容量达 76.43 mg/g。但 是纯的介孔二氧化硅 SBA-15 在重金属离子的分 离方面却具有选择性差的局限性[7],为了提高介 孔二氧化硅 SBA-15 的吸附选择性,有必要对其表 面进行功能化修饰。SBA-15 表面含有大量的硅羟 基,可以通过水热共缩聚法和嫁接法对其表面进行 化学改性。秦睿等<sup>[8]</sup>以芦苇灰为硅源制备三胺改性 SBA-15,其对 Cd<sup>2+</sup>的吸附容量达 1.07 mmol/g。 Shahbazi 等<sup>[7]</sup> 采用嫁接法将三聚氰胺嫁接到 SBA-15 上,并研究了所得样品对 $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 的吸 附。Kang 等<sup>[9]</sup>采用嫁接法将巯基(-SH)嫁接到 SBA-15 上,提高了样品对  $Pb^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 的吸附选择 性。Mureseanu 等<sup>[10]</sup>合成了呋喃甲酰硫脲功能 化的介孔二氧化硅,发现修饰后的样品对 Hg<sup>2+</sup> 有良好的吸附性能。

腈基被偕胺肟化后得到偕胺肟基(—C(NH<sub>2</sub>)= N—OH,-AO),该基团对U( $\mathbb{N}$ )具有良好的选择 性和较强的配位能力,已被广泛修饰在各种材料 表面用于吸附去除水相中的UO<sup>2+</sup>。刘梅等<sup>[11]</sup>合 成了偕胺肟基纤维并应用于铀的吸附,在 pH=5 时,吸附容量达24.8 mg/g。Chi等<sup>[12]</sup>以聚乙烯 醇纤维为基体,辐照改性获得偕胺肟型功能纤维, 在50 min内对U( $\mathbb{N}$ )的吸附达到平衡,吸附容量 高达42.8 mg/g。赵英国等<sup>[13]</sup>合成了偕胺肟修饰 的磁性石墨烯材料应用于水溶液中U( $\mathbb{N}$ )的吸附。

本工作拟采用嫁接法将偕胺肟基修饰在介孔 二氧化硅 SBA-15 上,得到 SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 两种偕胺肟功能基含量不同的吸附剂。 用批式法对比研究 U(\I)在 SBA-15、SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 上的吸附行为,探讨溶液 pH 值、固液比、离子强度、铀的浓度、温度、两相接触 时间等因素对吸附的影响。与水热共缩聚法制备 的偕胺肟基功能化二氧化硅<sup>[14]</sup>相比,通过嫁接法 制备的 SBA-15-2AO 不仅保证了介孔二氧化硅 SBA-15 结构的有序性和完整性,同时又通过硅烷 化作用将两个偕胺肟基牢固的接枝在介孔二氧化 硅表面,接枝量更高,进一步增加了对 U(\I)的吸 附容量。

### 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Nicolet NEXUS 670 红外光谱仪,美国 Thermo Nicolet 公司; Philips X'Pert PROX 晶 体衍射仪,荷兰帕纳科公司; ChemiSorb 2750 比 表面积分析仪,美国麦克仪器公司; JSM-2010 型 投射电子显微镜,日本电子株式会社; AVANCE III 500 型核磁共振仪,德国 Bruker 公司; Vario EL III 型元素分析仪,德国 Elementar 公司; Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱 仪,美国 Thermo Electron 公司; H2050R-1 医用 离心机,长沙湘仪离心机有限公司; V-1800 型紫 外可见分光光度计,上海美谱达仪器有限公司;赛 多利斯 PB-10 精密 pH 计,德国赛多利斯仪器公 司; SHA-C 水浴恒温振荡器,常州国华仪器有限 公司; AUY220 分析天平,感量 0.1 mg,日本岛津 公司。

介孔二氧化硅 SBA-15,上海碳联科技环保有 限公司;偶氮胂Ⅲ,分析纯,天津市大茂化学试剂 厂;3-腈乙基三乙氧基硅烷,纯度为 95%,东京化 成工业株式会社;丙烯腈,分析纯,上海永生试剂 厂;盐酸羟胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公 司。实验所用其他试剂均为市售分析纯,溶液均 由去离子水配制而成。

## 1.2 偕胺肟基功能化介孔二氧化硅的合成

(1) SBA-15-AO 的合成

SBA-15-AO的合成路线示于图 1<sup>[15]</sup>。准确 称取 5.00 g(100 ℃下真空干燥 12 h)介孔二氧化 硅 SBA-15,将其均匀分散在 100 mL 无水甲苯 中。在氮气保护下,加入 0.45 g 的 2-腈乙基三乙 氧基硅烷,加热回流24 h。冷却至室温后过滤,并



图 1 SBA-15-AO 的合成路线<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of synthesis process of SBA-15-AO<sup>[15]</sup>

依次用甲苯、二氯甲烷、甲醇洗涤,将所得固体在 80℃真空干燥12 h。该固体产物即为 SBA-15-CN。

准确称取 5.59 g 所制得的 SBA-15-CN 并将 其均匀分散在 50 mL 无水甲醇中,在氮气保护 下,加入 2.795 g 的盐酸羟胺,然后滴加氢氧化钠 的甲醇溶液直至体系的 pH 为 8.0,加热回流 24 h,冷却至室温后过滤,并依次用甲醇、去离子 水、无水乙醇充分洗涤滤饼。所得的固体产物在 50 ℃真空干燥 12 h,即得到 SBA-15-AO。

(2) SBA-15-2AO 的合成

SBA-15-2AO的合成路线示于图 2。准确称 取 5.00 g(100 ℃下真空干燥 12 h)介孔二氧化硅 SBA-15,将其均匀分散在 100 mL 无水甲苯中。 在氮气保护下,加入 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (10.0 mL,42.7 mmol),加热回流 24 h。冷却至 室温后过滤,并依次用甲苯、乙醇洗涤多次,所 得固体在 50 ℃真空干燥 12 h,该产物即为 SBA-15-NH<sub>2</sub><sup>[16-17]</sup>。

准确称取 3.131 g 所制得的 SBA-15-NH<sub>2</sub> 并 将其分散在 100 mL 无水甲醇中,在氮气保护下, 加入丙烯腈(11.8 mL,180.0 mmol),加热回流 12 h。冷却至室温后过滤,并依次用去离子水、无 水乙醇洗涤多次,所得固体在 50 ℃真空干燥12 h, 该产物即为 SBA-15-2CN。从 SBA-15-2CN 到 SBA-15-2AO 的制备方法与 SBA-15-AO 的制备关似。

#### 1.3 吸附实验

吸附实验以 NaNO<sub>3</sub> 为背景电解质,维持离 子强度为 0.1 mol/L(离子强度对吸附的影响实 验除外),固液比为 0.5 g/L,温度为室温(298± 1) K,容器为聚乙烯离心管。加入所需体积的 U(\I)标准储备液,用体积可忽略不计的 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 溶液调节 pH 值,振荡 24 h 后离心分离 30 min(10 000 r/min),取 1.0 mL 上清液用偶氮 胂Ⅲ溶液显色,在选择 652 nm 波长下用分光光 度计测量其吸光度,通过计算得出上清液中 U(\I)的浓度。竞争吸附实验时,上清液中各种 离子的浓度采用 ICP-AES 进行测量。采用以下 公式计算吸附百分数和吸附量:

$$Y = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\%$$
(1)

$$q = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \tag{2}$$

式中:Y,吸附剂对 U( $\mathbb{N}$ )的吸附百分数; $c_0$ , U( $\mathbb{N}$ )的初始浓度,mol/L; $c_e$ ,达平衡状态后上清 液中 U( $\mathbb{N}$ )的浓度,mol/L;q,吸附量,mol/g;V, 液相体积,L;m,吸附剂的质量,g。



# 图 2 SBA-15-2AO 的合成路线

Fig. 2 Schematic illustration of synthesis process of SBA-15-2AO

### 2 结果与讨论

### 2.1 偕胺肟基功能化介孔二氧化硅的表征

图 3 为 SBA-15、SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 的红外光谱。由图 3 可知:波数在 3 435 cm<sup>-1</sup> 和 1 630 cm<sup>-1</sup>的振动峰属于 SBA-15 表面硅羟基的 振动峰;波数约在 1 080 cm<sup>-1</sup>、804 cm<sup>-1</sup>和 461 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰分别属于 Si-O-Si 不对称伸缩、对称伸 缩和弯曲伸缩振动峰<sup>[14]</sup>。偕胺肟基功能化后的 SBA-15 在 1 690 cm<sup>-1</sup>处出现了 C=N 的伸缩振 动峰,在 951 cm<sup>-1</sup>处出现了 N-H 的伸缩振动 峰<sup>[14]</sup>,这表明偕胺肟基已成功地嫁接在 SBA-15 上。需要指出的是,由于 SBA-15 超强的本底,偕 胺肟基的特征吸收峰强度比较弱。SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 的元素分析结果列入表 1。由 表 1可知,偕胺肟基功能化后的 SBA-15 的 C、H、 N 元素的百分含量均有所增加,通过 N 元素百分 含量的变化,计算得出 SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 的官能团接枝量分别为 0.268 mmol/g 和 0.740 mmol/g。



表 1 SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 的元素分析结果 Table 1 Results of elementanalysis for SBA-15-AO and SBA-15-2AO

样品	w(C)/%	w(N)/%	w(H)/%	功能化基团含量/(mmol $\cdot$ g <sup>-1</sup> )
SBA-15-AO	6.790	0.750	1.698	0.268
SBA-15-2AO	11.750	5.180	2.455	0.740

SBA-15、SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 的 X 射线粉末衍射图(XRD)示于图 4。由图 4 可知, 在 0.9°处有一个比较尖锐的强峰,在 1.5°和 1.74°处分别有两个弱峰。据文献[17]报道,这三 个衍射峰分别对应六方晶格的(100)、(110)和 (200)的晶面,这表明 SBA-15 和偕胺肟化后的 SBA-15 均具备高度有序的介孔结构。由于偕胺



图 4 SBA-15、SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 的 XRD 图 Fig. 4 XRD patterns of SBA-15, SBA-15-AO and SBA-15-2AO

肟基的引入,SBA-15-AO和SBA-15-2AO的衍射 峰强度变弱,衍射峰的位置未发生变化。

SBA-15、SBA-15-AO和 SBA-15-2AO 的透射电 镜(TEM)图示于图 5。由图 5 可以看出:当电子束垂 直于圆柱形孔道方向入射时,所有吸附剂均能观察 到一系列平行的孔道结构;当电子束平行于圆柱形 孔道入射时,能观察到一系列排列整齐的六方介孔结 构,这表明引入偕胺肟基未破坏 SBA-15 的介孔结构。

SBA-15、SBA-15-AO和 SBA-15-2AO的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线示于图 6。根据国际理论(化 学)与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)分类,其 N<sub>2</sub>吸附/脱附等温线的形状为 IV 型,其滞后环属 于 H1 型,这与文献[16-17]中报道的介孔二氧化 硅 SBA-15 的 N<sub>2</sub>吸附/脱附等温线相一致。根据 其 N<sub>2</sub>吸附/脱附等温线,可以计算得出材料的比 表面积、孔体积及平均孔径,结果列入表 2。由表 2 可知:与纯 SBA-15 相比, SBA-15-AO和 SBA-15-2AO 的比表面积、孔体积及平均孔径均有所减小, 这是由于部分偕胺肟化反应发生在其孔道内。这 进一步表明,偕胺肟基成功地嫁接在 SBA-15 上。



图 5 SBA-15(a)、SBA-15-AO(b)和 SBA-15-2AO(c)的 TEM 图 Fig. 5 TEM images of SBA-15(a), SBA-15-AO(b) and SBA-15-2AO(c)



图 6 SBA-15、SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 的 N2 吸附/脱附等温线

Fig. 6  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of pure and functionalized SBA-15 samples

表 2	吸附	剂的比	比表面积、孔体积和孔径
Tał	ole 2	BET	specific surface area,
pore	volum	ie and	pore size of adsorbents

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ・g <sup>-1</sup> )	孔体积/ (cm <sup>3</sup> ・g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm
SBA-15	789.9	1.153	7.592
SBA-15-AO	463.8	0.939	6.707
SBA-15-2AO	321.8	0.603	6.872

# 2.2 SBA-15、SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 对 U(Ⅱ) 的吸附

**2.2.1** pH 对吸附 U(N)的影响 U(N)在 SBA-15、SBA-15-AO和 SBA-15-2AO 吸附的 pH 边界示于图 7。由图 7 可知,吸附过程受 pH 影响 显著。当 pH<3.0时,三种吸附剂对 U(N)的吸 附百分数很小,当 3.0<pH<5.0时,U(N)的吸 附百分数急剧增加,而当 pH>5.0时,三种吸附 剂对 U(N)的吸附百分数达到最大。pH 不仅影 响了吸附剂的表面特性,而且影响了 U(N)的物种分布。在低 pH 条件下,U(N)的主要存在形式为 UO<sup>2+</sup>。由于质子化作用,低 pH 下吸附剂表面的结合位点带有正电荷,从而导致 U(N)和 吸附剂之间产生较强的静电斥力,因此对 U(N)的吸附百分数较小<sup>[18-20]</sup>。随着 pH 的增加,去质子化作用使表面的结合位点逐渐表现出阴离子特性,U(N)和吸附剂表面的结合位点之间产生较强的静电引力,有利于 U(N)形成表面配合物,因此对 U(N)的吸附百分数急剧增加<sup>[20]</sup>,直到达到最大吸附。



Fig. 7 Effect of pH on U(M) adsorption

2.2.2 固液比对吸附 U(VI)的影响 固液比对 吸附 U(VI)的影响示于图 8。由图 8 可知,随着 吸附剂浓度(固液比)的增加,U(VI)的吸附百分 数急剧增加。这是因为随着固液比的增加,吸附 剂表面的结合位点也随之增加,更多的结合位点 增加了吸附剂对 U(VI)的吸附能力<sup>[14]</sup>。SBA-15-

AO和 SBA-15-2AO的吸附量比 SBA-15 更高,这 是因为其表面含有大量的官能团( $-C(NH_2) =$ N-OH),偕胺肟基跟 U(VI)配位形成配合物,因 此偕胺肟化后的 SBA-15-2AO 对 U(VI)的吸附 容量更高。



2.2.3 离子强度对吸附 U( $\Pi$ )的影响 离子强 度对吸附 U( $\Pi$ )的影响示于图 9。由图 9 可知, 离子强度对吸附的影响较小。当  $c(NaNO_3) <$ 0.4 mol/L 时,随着离子强度的增加,三种吸附剂 对 U( $\Pi$ )的吸附百分数缓慢减小,这是由于随着 溶液中 Na<sup>+</sup>浓度的增加,Na<sup>+</sup>与 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 对吸附剂 表面的吸附位点发生竞争现象所导致<sup>[20]</sup>。当  $c(NaNO_3) > 0.4$  mol/L 时,所有吸附剂对 U( $\Pi$ ) 的吸附百分数保持不变。离子强度的影响较小,



因此可以推测内层配位是吸附的主要机理。

2.2.4 吸附动力学研究 吸附随接触时间的变 化曲线示于图 10。由图 10 可知:随着接触时间 的增加,U(N)的吸附百分数逐渐增加,约在 180 min时,达到吸附稳定状态,三种吸附剂对 U(N)的吸附百分数不再随着时间的增加而增加。 采用准二级动力学方程对吸附动力学数据进行了 拟合,结果示于图 11。准二级动力学方程如式(3)。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

式中:t,接触时间,min; $q_i$ ,接触时间为t时U( $V_i$ )的吸附量,mol/g; $q_e$ ,吸附平衡时U( $V_i$ )的吸附量,mol/g;k,准二级吸附速率常数,g/(mol·min)。准二级动力学拟合结果列入表 3。从 $r^2$ 值可以看出实验结果符合准二级动力学模型,表



c<sub>0</sub>(U(叭))=2.00×10<sup>-4</sup> mol/L,m/V=0.5 g/L,T=(298±1) K, c(NaNO<sub>3</sub>)=0.1 mol/L,pH=4.00±0.05 1----SBA-15,2----SBA-15-AO,3----SBA-15-2AO 图 10 接触时间对吸附 U(叭)的影响

Fig. 10 Effect of contact time on U(VI) adsorption ability to adsorbents



c<sub>0</sub>(U(YJ))=2.00×10<sup>-4</sup> mol/L,m/V=0.5 g/L,T=(298±1) K, c(NaNO<sub>3</sub>)=0.1 mol/L,pH=4.00±0.05 1---SBA-15,2---SBA-15-AO,3---SBA-15-2AO 图 11 U(YI)吸附过程的准二级动力学模型 Fig. 11 Pseudo second-order sorption kinetics of U(YI) on adsorbents

明三种吸附剂对 U(W)的吸附为化学吸附<sup>[14]</sup>。 2.2.5 吸附等温线 不同温度下 SBA-15、SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO 吸附 U(W)的等温线示 于图 12。由图 12 可知:随着 U(W)浓度的增加, U(W)的吸附量也在增加;而随着温度的升高,三 种吸附剂对 U(W)的吸附量都在下降,说明吸附 是放热反应。采用 Langmuir(图 13(a))和 Freundlich(图 13(b))模型对实验数据进行了拟合。

表 3 准二级动力学模型拟合参数	X
------------------	---

Table 3 Kinetic sorption parameters

of pseudo second-order models

样品	$q_{\rm e}/({ m mol} \cdot { m g}^{-1})$	$k/(g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$	$r^2$
SBA-15	$1.02 \times 10^{-4}$	2.778 $\times 10^{2}$	1.00
SBA-15-AO	$1.19 \times 10^{-4}$	4. $482 \times 10^2$	0.99
SBA-15-2AO	2.43×10 <sup>-4</sup>	1. $405 \times 10^{2}$	1.00





Fig. 12 Sorption isotherms of U(VI) onto SBA-15(a), SBA-15-AO(b) and SBA-15-2AO(c)



Fig. 13 Isotherms of Langmuir(a) and Freundlich(b) models for U(VI) sorption

其中 Langmuir 方程为:

$$\frac{c_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{c_{\rm e}}{K_{\rm L}(q_{\rm max}+1)} \tag{4}$$

Freundlich 方程为:

$$\lg q_{\rm e} = \lg K_{\rm F} + n \lg c_{\rm e} \tag{5}$$

式中: $c_e$ ,吸附平衡时 U( $\mathbb{N}$ )的浓度,mol/L; $q_e$ ,平 衡时的吸附量,mol/g; $q_{max}$ ,最大吸附容量,mol/g;  $K_L$ ,Langmuir 常数,L/mol; $K_F$ ,Freundlich 系 数,mol<sup>1-n</sup> • L<sup>n</sup>/g;n,吸附依赖平衡浓度的程度。 模型拟合参数列入表 4。由表 4 可知,偕胺肟基 功能化介孔二氧化硅 SBA-15-2AO 更符合 Langmuir 吸附模型。在 298 K 时, SBA-15-2AO 吸附 U(11)的最大吸附容量约为 0.885 mmol/g, 是未 功能化的 SBA-15 最大吸附容量的 4 倍。

2.2.6 选择性吸附实验 存在其他竞争离子时, 三种材料对 U(Y)的吸附实验结果示于图 14。 竞争离子的浓度为  $c_0(K^+)=2.58\times10^{-3} \text{ mol/L},$  $c_0(Ca^{2+})=3.58\times10^{-3} \text{ mol/L}, c_0(Mg^{2+})=3.42\times10^{-3} \text{ mol/L}, c_0(Cd^{2+})=2.50\times10^{-3} \text{ mol/L},$  $c_0(Co^{2+})=3.48\times10^{-3} \text{ mol/L}, c_0(Sr^{2+})=3.65\times10^{-3} \text{ mol/L},$  $10^{-3} \text{ mol/L}, c_0(2^{2+})=2.50\times10^{-3} \text{ mol/L},$  $c_0(Co^{2+})=3.48\times10^{-3} \text{ mol/L}, c_0(Sr^{2+})=3.65\times10^{-3} \text{ mol/L},$  $10^{-3} \text{ mol/L}, c_0^2+, K^+, Mg^{2+}, Sr^{2+})$ 存在的情况

表 4 Langmuir 和 Freundlich 模型相关参数 Table 4 Langmuir and Freundlich models parameters

样品 —	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/(\mathrm{mol} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$K_{\rm L}/({\rm L} \cdot {\rm g}^{-1})$	$r^2$	$\overline{K_{\mathrm{F}}/(\mathrm{mol}^{1-n}\cdot\mathrm{L}^{n}\cdot\mathrm{g}^{-1})}$	п	$r^2$
SBA-15	2.137 8 $\times 10^{-4}$	0.885 0	0.95	$1.08 \times 10^{-2}$	0.565 2	0.97
SBA-15-AO	7.967 5 $\times 10^{-4}$	1.269 0	0.88	6.56×10 <sup>-2</sup>	0.700 2	0.98
SBA-15-2AO	8.848 $3 \times 10^{-4}$	5.932 6	0.96	8.19×10 <sup>-3</sup>	0.384 8	0.88

下,SBA-15-2AO对U(N)的吸附表现出较高选择性,且偕胺肟基团含量较大的SBA-15-2AO的选择性明显高于SBA-15和SBA-15-AO。



## 3 结 论

通过嫁接法成功制备了两种偕胺肟基功能化 的介孔二氧化硅材料 SBA-15-AO 和 SBA-15-2AO,用批式法研究了它们对 U(VI)的吸附行为 并与 SBA-15 进行了比较。偕胺肟化的介孔二氧 化硅保留了原有的介孔结构,由于偕胺肟基的引 人,其比表面积和孔体积有所减小,但对 U(VI)的 吸附能力显著增强。吸附过程受 pH 影响显著,但 离子强度的影响较小。吸附为放热过程,室温下偕 胺肟基团含量较大的 SBA-15-2AO 对U(VI)的吸 附能力最大,其吸附等温线符合 Langmuir 模型, pH=4.0 时的最大吸附容量约为 0.885 mmol/g, 是未功能化的 SBA-15 最大吸附容量的 4 倍。在 其它干扰离子存在的条件下, SBA-15-2AO 对 U(VI)具有良好的吸附选择性。

#### 参考文献:

[1] 魏建文,王记华,赵淞盛,等.偕胺肟基螯合氧化硅的

合成及其 Cu<sup>2+</sup> 亲和性能[J]. 无机材料学报,2016,31 (5):449-453.

- [2] Taguchi A, Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2005, 77(1): 1-45.
- [3] Liu Y M, Tsunoyama H, Akita T, et al. Preparation of ~1 nm gold clusters confined within mesoporous silica and microwave-assisted catalytic application for alcohol oxidation[J]. Phys Chem C, 2009, 113(31): 13457-13461.
- [4] Shylesh S, Chweizer J, Demeshko S, et al. Nanoparticle supported, magnetically recoverable oxodiperoxo molybdenum complexes: efficient catalysts for selective epoxidation reactions [J]. Adv Synth Catal, 2009, 351(13): 1789-1795.
- [5] 高肖汉,吕雪川,徐杰.金属改性的介孔硅材料 FSM-16催化苯酚与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成苯二酚[J].化学试剂,2010,32(2):151-154.
- [6] 张萌,杨亚提,秦睿,等.二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd<sup>2+</sup>离子的吸附研究[J].环境科学, 2013,34(7):2677-2685.
- [7] Shahbazi A, Younesi H, Badiei A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column[J]. Chem Eng J, 2011, 168(2): 505-518.
- [8] 秦睿,王力,张增强,等.以芦苇灰为硅源制备三胺 改性 SBA-15 及其对溶液中 Cd<sup>2+</sup> 的吸附[J].环境工 程学报,2014,8(10):4393-4401.
- [9] Kang T, Park Y, Yi J. Highly selective adsorption of Pt<sup>2+</sup> and Pd<sup>2+</sup> using thiol-functionalized mesoporous silica[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(6): 1478-1484.
- [10] Mureseanu M, Reiss A, Cioatera N, et al. Mesoporous silica functionalized with 1-furoyl thiourea urea for Hg(II) adsorption from aqueous media[J]. Hazard Mater, 2010, 182(1-3); 197-203.
- [11] 刘梅,朱桂茹,苏燕,等. 偕胺肟基纤维的合成及对 铕的吸附性能研究[J]. 水处理技术,2009,35(2):

13-16.

- [12] Chi F T, Hu S, Xiong J, et al. Adsorption behavior of uranium on polyvinyl alcohol-g-amidoxime: physicochemical properties, kinetic and thermodynamic aspects[J]. Sci China Chem, 2013, 56(11): 1495-1503.
- [13] Zhao Y G, Li J X, Zhang S W, et al. Efficient enrichment of uranium (VI) on amidoximated magnetite/graphene oxide composites[J]. Rsc Advances, 2013, 3(41): 18952-18959.
- [14] Zhao Y G, Li J X, Zhang S W, et al. Amidoximefunctionalized magnetic mesoporous silica for selective sorption of U(VI)[J]. Rsc Advances, 2014, 4(62): 32710-32717.
- [15] Florek J, Giret S, Juere E, et al. Functionalization of mesoporous materials for lanthanide and actinide extraction[J]. Dalton T, 2016, 45(38): 14832-14854.

- [16] Ghorbani-Vaghei R, Hemmati S, Veisi H. Pd immobilized on amidoxime-functionalized mesoporous SBA-15: a novel and highly active heterogeneous catalyst for Suzuki-Miyaura coupling reactions[J]. J Mol Catal A Chem, 2014, 393(2): 240-247.
- [17] Chen J, Qu R, Zhang Y, et al. Preparation of silica gel supported amidoxime adsorbents for selective adsorption of Hg(Ⅱ) from aqueous solution[J]. Chem Eng J, 2014, 209(41): 235-244.
- [18] 成建峰,冷阳春, 庹先国,等. pH 值对 U、Pu 的吸附 影响[J]. 核化学与放射化学, 2017, 39(3): 213-217.
- [19] 聂小琴,丁德馨,董发琴,等.水生植物大薸和凤眼 莲对水中铀的去除[J].核化学与放射化学,2015,37 (4):243-249.
- [20] Singer D M, Maher K, Brown G E. Uranyl-chlorite sorption/desorption: evaluation of different U(VI) sequestration processes[J]. Geochim Cosmochim Ac, 2009, 73(20): 5989-6007.