

聚丙烯腈/氧化石墨烯的偕氨肟化复合材料的制备及其对铀的吸附行为

陈俊畅¹, 李 广², 蒋冬梅³, 张晓腾¹, 郝 帅¹, 夏良树^{1,*}

1. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001;
3. 南华大学 创新创业学院, 湖南 衡阳 421001

摘要:合成了一种新型的具有高吸附量和较好吸附选择性的聚丙烯腈/氧化石墨烯的偕氨肟化复合材料(P-AO/GO)吸附剂,采用XRD、红外光谱对 P-AO/GO 进行了表征,通过静态吸附实验研究了pH值、固液比、吸附时间、铀溶液初始质量浓度等因素对吸附剂吸附铀的影响,并探讨了吸附过程的热力学和动力学。结果表明,吸附剂对铀的吸附量随吸附剂用量、吸附时间及铀酰离子初始浓度的增加而增加,但当这些因素达到一定值时,吸附达到平衡。在 $\text{pH}=5$ 、固液比 0.6 g/L 、吸附时间 60 min 、铀初始质量浓度 150 mg/L 的最佳吸附条件下, P-AO/GO 对铀的吸附量达 237 mg/g 。 P-AO/GO 对铀的吸附遵循Langmuir吸附等温线,说明 P-AO/GO 对铀的吸附属于单层吸附。 P-AO/GO 对铀的吸附较好地符合准二级动力学模型,表明吸附主要为化学吸附过程。

关键词:聚丙烯腈/氧化石墨烯的偕氨肟化复合材料;铀;吸附;热力学;动力学

中图分类号:TL941.1 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2018)03-0159-07

doi:10.7538/hhx.2018.YX.2017043

Adsorption Behavior of Uranium Based on Polyacrylonitrile/Oxidized Graphene Ammoximation Group Polymer

CHEN Jun-chang¹, LI Guang², JIANG Dong-mei³, ZHANG Xiao-teng¹,
HAO Shuai¹, XIA Liang-shu^{1,*}

1. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;
3. School of Innovation and Entrepreneurship, University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: A new type of polyacrylonitrile/oxidized graphene ammoximation group polymers/ P-AO/GO adsorbent was synthesised which had high adsorption capacity and better adsorption selectivity. It was characterized by infrared and XRD. Through static adsorption experiments, the effect of pH, solid-liquid ratio, adsorption time and initial concentration of uranium on the adsorption of uranium were studied. The thermodynamics and kinetics of adsorption

收稿日期:2017-06-07;修订日期:2017-08-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11575078)

作者简介:陈俊畅(1996—),男(畲族),浙江金华人,硕士研究生,核化工与核燃料工程专业,E-mail: cjc1124@outlook.com

* 通信联系人:夏良树(1966—),男,湖南衡阳人,博士,教授,从事放射性废物处理与处置研究,E-mail: xls1966@hotmail.com

网络出版时间:2018-03-20;网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180320.0954.002.html>

process and the relevant equation for matching were also discussed. Results show that the adsorption capacity for uranium increases with the increasing of adsorbent amount, the extension of adsorption time and initial concentration of uranium, but when these factors reach a certain value, the adsorption process reaches equilibrium. The experimental results show that at pH=5, the solid-liquid ratio of 0.6 g/L, the adsorption is basically balanced at 60 min. When the initial concentration is 150 mg/L, the saturated adsorption capacity can reach 237 mg/g. The adsorption of uranium on adsorbent follows Langmuir adsorption isotherm, which indicates that adsorption is monolayer adsorption; and it is in line with quasi-second order kinetic equation, which shows that the adsorption process is the chemical adsorption.

Key words: polyacrylonitrile/oxidized graphene ammoximation group polymers/ P-AO/GO ; uranium; adsorption; thermodynamics; kinetics

在核燃料循环及核技术应用过程中会产生大量的放射性废水,铀作为放射性废水中的一种主要元素,若排放到环境中易于迁移,将对环境造成较大的危害,因此,放射性废水中铀的回收和去除引起了越来越多相关科技工作者的重视。传统去除和回收铀的方法有:化学沉淀法^[1-2]、膜分离法^[3-4]、溶剂萃取法^[5]、离子交换法^[6]、吸附法^[7-8]、光催化还原法^[9]等。吸附法因具有吸附容量大、易处理和适应性广等特性已成为一种铀去除和回收的常用方法。常用的吸附剂包括无机类吸附剂、有机类吸附剂、生物类吸附剂及复合吸附剂。无机吸附材料具有良好的结构和化学稳定性,但吸附容量一般较低,故常用高分子材料(如聚丙烯腈)对无机基体材料进行修饰得到复合材料。如Wang等^[10]用偕氨肟对碳纳米管进行改性,制备出复合材料,用其对铀进行吸附,该材料对溶液中铀的吸附量为145 mg/g。

石墨是近年来研究较多的无机吸附材料,通过强氧化剂将石墨进行氧化得到氧化石墨,然后再对其进行分层剥离而得到氧化石墨烯。氧化石墨烯具有较好的电化学特性、优异的力学性能、良好的导热性能、铁磁性、较强的亲水性及较高的比表面积,但其吸附容量较小,吸附选择性较差,故对碳材料进行改性或嫁接功能团等方式制成复合吸附材料^[11]。与单独的无机吸附材料相比,复合吸附材料具有较大的吸附容量和较好的吸附选择性。与纯有机吸附材料和生物吸附材料相比,复合吸附材料有较强的机械性能及较好的热稳定性。

Zhao等^[12]根据氧化石墨烯上存在的大量羧基与二氨基顺丁烯二腈(DAMN)上的氨基的共

价反应,然后用羟氨将DAMN上的氰基还原为偕氨肟基,制备了偕氨肟基功能化磁性氧化石墨烯复合材料,用于对溶液中铀的吸附性能的研究,结果表明,120 min达到平衡,pH=5.0, $T=298\text{ K}$ 时,最大吸附量为1.197 mmol/g,吸附为吸热、自发过程。Zhang等^[13]通过在含有石墨烯的酸性溶液中,对苯胺单体进行原位聚合得到聚苯胺纤维改性氧化石墨烯。Wang等^[14]采用原位聚合法制备了聚氨酯/氧化石墨烯复合材料。溶液插层法是将聚合物溶解在溶剂中,将氧化石墨烯分散于溶剂中发生溶胀,将会有聚合物负载到氧化石墨烯表面,然后将溶剂蒸发,形成聚合物/氧化石墨烯纳米复合材料;Fang等^[15]通过插层法合成了聚苯乙烯/氧化石墨烯复合材料,Khan等^[16]通过溶液插层法合成了聚氨酯/氧化石墨烯复合材料。

本工作拟设计合成一种新型的具有高吸附量和较好吸附选择性的聚丙烯腈/氧化石墨烯的偕氨肟基复合材料(P-AO/GO)吸附剂,并研究其对铀酰离子的吸附行为。与单独的氧化石墨烯类吸附材料相比, P-AO/GO 具有较好的吸附选择性和较大的吸附容量,主要是因为这种材料既结合了能够和铀进行较好配位作用的偕氨肟基团,又保留了氧化石墨烯表面的羧基、羟基等含氧基团;与传统的偕氨肟吸附材料相比, P-AO/GO 具有较好的热稳定性、机械性能和较大的吸附量,主要是因为这种材料将聚丙烯腈与具有纳米材料性质和对铀有一定吸附能力的氧化石墨烯结合,克服了传统偕氨肟吸附材料的缺点,增加了对铀的吸附量。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

石墨粉,分析纯,国药集团核心试剂有限公司;浓硫酸(纯度 98%)、双氧水(纯度 30%),天津大茂化学试剂有限公司;高锰酸钾、硝酸钠、盐酸羟胺,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;丙烯腈(纯度 98%),成都化夏化学试剂有限公司。

721-A 型分光光度计,厦门分析仪器厂;SHA-BA 水浴恒温振荡器,荣华仪器制造有限公司;TD4 型高速离心机,湖南凯达实业发展有限公司;PHS-3C 型 pH 计,上海鹏顺科学仪器有限公司;FA1004N 型电子精密分析天平,精度 0.1 mg,上海民桥精密科学仪器有限公司;ZKF040 型真空干燥箱,上海实验仪器厂有限公司;Shimadzu IR Prestige-21 型红外光谱仪,日本岛津公司;JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜,日本电子公司。

1.2 吸附剂的制备

1) 氧化石墨烯的制备

根据文献[17]制备。在烧杯中加入 46 mL 浓硫酸,然后加入 1.0 g 石墨粉和 1.0 g 硝酸钠,冰浴条件下冷却到 0 °C 左右,在剧烈搅拌条件下,缓慢加入 6.0 g 高锰酸钾,控制溶液中的温度不高于 0 °C,然后将其转移到 35 °C 的水浴中反应 2 h 后缓慢加入 92 mL 蒸馏水,控制烧杯内温度不高于 98 °C,继续反应 15 min,烧杯中呈现棕色。然后加入 280 mL 温水和 20 mL 双氧水用来减少溶液中剩余的高锰酸钾和二氧化锰转化为硫酸锰,烧杯中溶液的颜色变为亮黄色,趁热过滤,用稀盐酸进行洗涤,60 °C 真空干燥得氧化石墨。将一定量干燥好的氧化石墨分散在去离子水中,超声分散一定时间,得到稳定的烯分散液,然后冷冻干燥备用。

2) 聚丙烯腈/氧化石墨烯的制备

根据文献[18]制备。在四口烧瓶中加入 1.0 g 重蒸的丙烯腈, $w=1\%$ 的氧化石墨烯、5 g 二甲基亚砜(DMSO)及单体质量的 $w=0.5\%$ 的偶氮二异丁腈,用氮气排空,在氮气气氛下、恒温水浴锅中 65 °C 进行反应,反应一定时间后,将产物取出、洗涤,50 °C 真空干燥 24 h,得聚丙烯腈/氧化石墨烯复合材料(P-CN/GO)。

3) 聚丙烯腈/氧化石墨烯的偕氨胍化复合材料(P-CN/GO)的制备

将上步中制得的 P-CN/GO 采用盐酸羟胺进

行还原得到 P-CN/GO ,采用文献[19]所提到的方法,于圆底烧瓶中加入适量 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 和蒸馏水,用氢氧化钠调 pH 值至 6~7,加入 P-CN/GO ,70 °C 反应 12 h,用蒸馏水洗至中性,60 °C 真空干燥 24 h,得 P-CN/GO 吸附材料。

1.3 吸附实验

用移液管移取一定浓度的铀溶液于锥形瓶中,加入一定量的吸附剂,恒温水浴振荡一定时间,用磁倾析分离,取上清液,采用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定铀的浓度。根据吸附前后铀的浓度计算出吸附剂的吸附量 $Q(\text{mg/g})$ 和去除率 $R(\%)$,计算公式如下:

$$Q = (\rho_0 - \rho)V/m \quad (1)$$

$$R = (\rho_0 - \rho)/\rho_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_0 、 ρ 分别为吸附前和吸附后铀的质量浓度, mg/L ; V 为溶液的体积, L ; m 为吸附剂的用量, g ; Q 为吸附剂对铀的吸附量, mg/g ; R 为吸附剂对铀离子的去除率, $\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

1) 氧化石墨的 XRD 分析

氧化石墨的 XRD 表征示于图 1。从图 1 中可知,石墨粉转变为氧化石墨的过程中,其结构发生了变化。石墨粉在 2 倍衍射角为 26° 处出现石墨特征峰,说明石墨粉的结晶度较高;当石墨被氧化成氧化石墨后,石墨的特征峰消失了,其 2 倍衍射峰在 11° 左右的位置出现,此为氧化石墨烯的 XRD 特征峰。由石墨粉和氧化石墨的 XRD 图对比可知,本实验中的石墨粉通过高锰酸钾已完全氧化为氧化石墨。

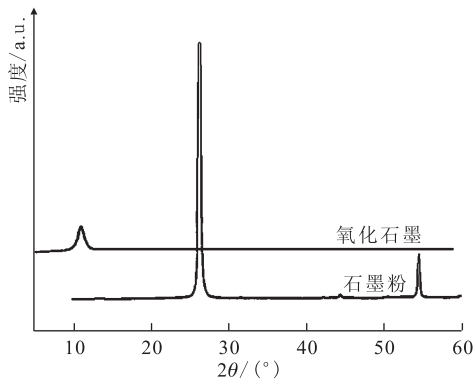


图 1 石墨粉及氧化石墨的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD image of graphite and oxidized graphene

2) P-AO/GO 复合吸附剂的红外光谱分析

P-AO/GO 复合吸附剂的红外光谱图示于图 2。从图 2 中曲线 a 可知, $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 为氧化石墨表面所带有的 -OH 的伸缩振动吸收峰, $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C=O 伸缩振动吸收峰, $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰为 C-OH 伸缩振动吸收峰, $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 附近处出现的吸收峰为 C-O 伸缩振动吸收峰; 图中还出现了一 OH 、 -COOH 等含氧基团, 说明原料石墨粉转化为氧化石墨的反应得以发生。从图 2 中曲线 b 可知, $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 的一 OH 吸收峰、 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 的 C=O 吸收峰、 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ C-OH 吸收峰及 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 的 C-O 吸收峰仍然存在, 新增 $2\,320\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动吸收峰、 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处的 C-H 伸缩振动吸收峰, 图中并未出现 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 左右的 C=C 吸收峰, 说明聚合反应的发生以及聚丙烯腈/氧化石墨烯得以制备。

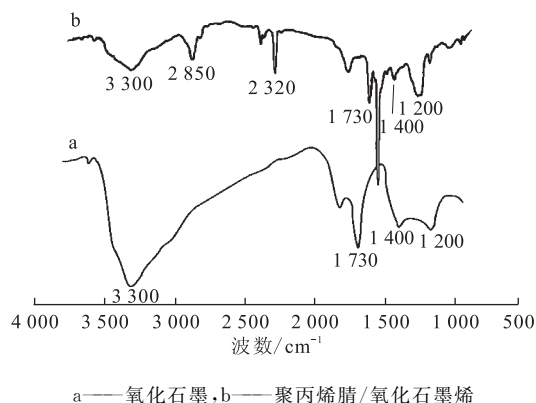


图 2 氧化石墨及聚丙烯腈/氧化石墨烯的红外光谱图
Fig. 2 IR spectra of oxidized graphene and polyacrylonitrile/oxidized graphene

2.2 吸附条件对 P-AO/GO 吸附 U(VI) 的影响

1) pH 对吸附剂吸附铀的影响

分别于 50 mL 锥形瓶中加入 10.0 mg P-AO/GO 吸附剂, 移取 10.0 mL 一定浓度的铀溶液, 用 0.1 mol/L 硝酸和 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 $2\sim 9$, 探讨溶液 pH 值对吸附剂吸附铀的影响, 结果示于图 3。由图 3 可知, 随着 pH 的增加, P-AO/GO 对 U(VI) 的吸附量和去除率先增加后减少, 在 $\text{pH}=5$ 时, P-AO/GO 对 U(VI) 的吸附量和去除率达到最大值。这主要是由于不同的 pH 条件下, 铀在溶液中的存在形式不同及吸附剂质子化程度不同引起的。在 $\text{pH}=5$

时, 吸附剂在溶液中的质子化程度较低, 去质子化程度较强, 且在 $\text{pH}=5$ 时, 铀在溶液中以 UO_2^{2+} 的形式存在, 所以, 吸附剂在 $\text{pH}=5$ 时对溶液中的 U(VI) 的去除率最好。在 $\text{pH}=2$ 时其吸附量和去除率最小, 说明在强酸性环境下不利于此吸附剂对铀的吸附, 表明可在酸性条件下进行解吸。因此选择最佳 pH 值为 5。

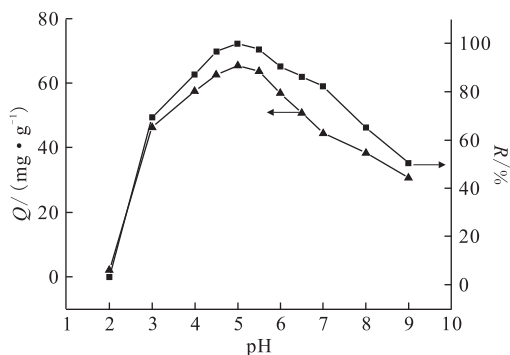


图 3 溶液 pH 值对吸附剂吸附铀的影响
Fig. 3 Effect of pH on adsorption of uranium

2) 固液比对吸附剂吸附铀的影响

分别于 50 mL 锥形瓶中加入一定量的 P-AO/GO 吸附剂, 用移液管分别移取 10.0 mL 一定浓度的铀溶液, 控制吸附剂的用量与铀溶液的体积之比分别为 $0.2\sim 1.4\text{ g/L}$, 探讨溶液固液比对吸附铀的影响, 结果示于图 4。由图 4 可知, 吸附剂对铀的吸附量在 $\text{pH}=5$ 时, 随着固液比的增加而降低, 去除率随着固液比的增加而增加, 这是因为在吸附剂用量较少时, 溶液中有足够的铀酰离子与吸附剂结合, 在吸附剂用量较多时, 溶液中有限的铀酰离子基本上能够完全与 P-AO/GO

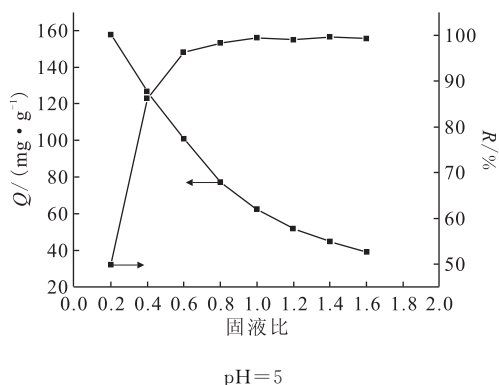


图 4 固液比对吸附剂吸附铀的影响
Fig. 4 Effect of amount of adsorbent on adsorption of uranium

吸附剂上的偕氨胍基及羟基和羧基进行配位作用和静电作用,所以,溶液中铀酰离子的去除率随着吸附剂用量的增加而增加,吸附量随着吸附剂的增加而减小,当固液比达到 0.6 g/L 时,溶液中的铀酰离子基本全部与吸附剂结合,所以,吸附剂的用量继续增加,溶液中铀酰离子的去除率保持不变,而吸附剂对铀的吸附量减小。因此,最佳固液比为 0.6 g/L。

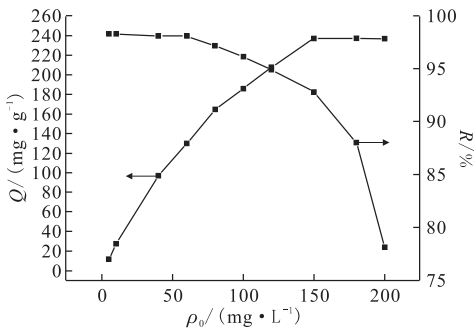
3) 吸附时间对吸附剂吸附铀的影响

配制一定浓度的铀溶液,调节 pH=5,控制固液比为 0.6 g/L,探讨吸附时间对铀吸附的影响,结果示于图 5。由图 5 可知,在 pH=5、固液比为 0.6 g/L 的条件下,Ⓟ-AO/GO 对溶液中的铀酰离子的去除率和吸附量在 60 min 时达到一个较大值,随着吸附时间的继续增加,溶液中铀的吸附量和去除率增加很少,最后维持不变。从图 5 可知,在最开始 10 min 内吸附最快,而后吸附速率降低。这是因为在最初的时候,溶液中铀酰离子的数量最多,而且Ⓟ-AO/GO 吸附剂中活性位点的数量也最多。溶液中的铀酰离子有较大的机会与吸附剂表面的活性基团进行结合,所以其吸附速率较快。而随着吸附时间的增加,溶液中的铀酰离子和吸附剂表面的活性位点均有所减少,故吸附速率降低。到 60 min 时,溶液中的铀酰离子和吸附剂表面的活性位点基本上全部结合,而吸附剂表面所剩余的活性位点较少,所以随着吸附时间的继续增加,吸附剂对溶液中的铀酰离子的吸附量和去除率基本上保持不变。因此,Ⓟ-AO/GO 对铀酰离子的最佳吸附时间为 60 min。

4) 铀初始质量浓度对吸附剂吸附铀的影响

配制不同铀初始质量浓度(ρ_0)的溶液,调节

pH=5,固液比为 0.6 g/L,控制吸附时间为 60 min,探讨铀初始浓度对铀吸附的影响,结果示于图 6。由图 6 可知,在 pH=5、固液比为 0.6 g/L、 $t=60$ min 的条件下,Ⓟ-AO/GO 吸附剂对溶液中铀的去除率随着溶液中铀初始浓度的增加而减小,而Ⓟ-AO/GO 吸附剂对溶液中铀的吸附量随着溶液中铀初始浓度的增加先增加后保持不变。Ⓟ-AO/GO 对铀酰离子的最大吸附量为 237 mg/g。这是因为吸附剂用量一定情况下,溶液中铀酰离子的浓度较低时,溶液中所有的铀酰离子全部与吸附剂结合,所以最开始吸附剂对铀酰离子的去除率较高,而吸附量较小;随着溶液中铀酰离子的浓度增加到一定值,吸附剂表面的活性位点基本上全部与溶液中的铀酰离子结合,随着铀酰离子浓度的继续增加,吸附剂表面已没有足够的活性点位与溶液中的铀酰离子结合,所以溶液中铀酰离子的去除率逐渐降低,而吸附量基本保持不变。



pH=5,固液比 0.6 g/L,t=60 min

图 6 溶液中铀初始质量浓度对吸附的影响

Fig. 6 Effect of initial mass concentration on adsorption of uranium

2.3 吸附剂吸附铀的动力学

为研究吸附剂吸附铀的动力学特性,对实验数据采用准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合,拟合结果示于图 7。

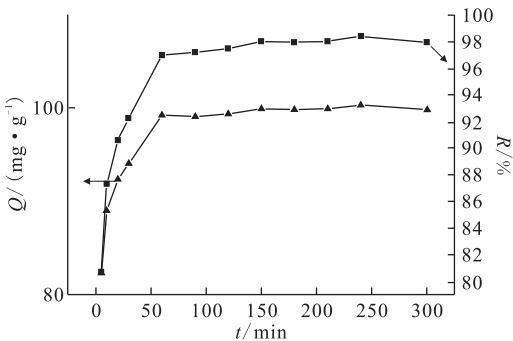
准一级动力学方程

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (3)$$

准二级动力学方程

$$t / Q_t = 1 / (k_2 Q_e)^2 + t / Q_e \quad (4)$$

式中: Q_e 为吸附达到平衡时的吸附量, mg/g; Q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学方程的吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学方程的吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为吸附时间, min。



pH=5,固液比为 0.6 g/L

图 5 吸附时间对吸附剂吸附铀的影响

Fig. 5 Effect of time on adsorption of uranium

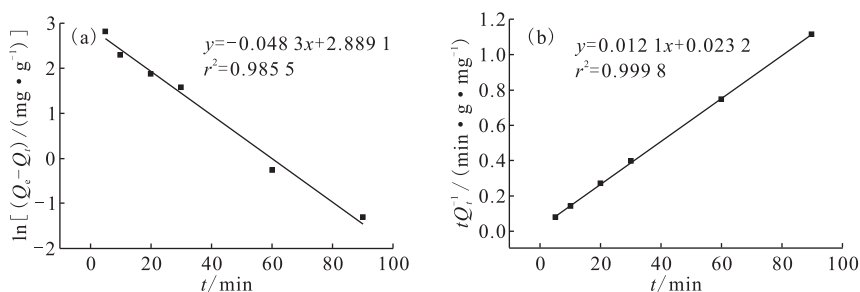


图7 准一级(a)和准二级(b)动力学方程拟合结果

Fig. 7 Matching results of quasi-first order(a) and quasi-second order(b) kinetic model

由图7可知,准二级动力学模型对吸附过程的拟合相关系数达0.9998,明显好于准一级动力学模型,这说明吸附剂对铀的吸附为化学吸附过程。

2.4 吸附剂吸附铀的热力学

吸附剂吸附铀的热力学研究常用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程进行描述。

Langmuir 等温线方程:

$$\rho_e/Q_e = \rho_e/Q_{\max} + 1/(bQ_{\max}) \quad (5)$$

Freundlich 等温线方程:

$$\lg Q_e = (1/n)\lg \rho_e + \lg k \quad (6)$$

式中: Q_e 为吸附过程中吸附达到平衡时的吸附量,mg/g; $Q_{\max}$ 为吸附过程中的最大吸附量,

mg/g; b 为吸附过程中的吸附平衡常数,L/mg; ρ_e 为达到平衡时铀的质量浓度,mg/L; k 、 $1/n$ 均为经验常数。

根据式(5)、(6)对实验数据进行拟合,结果示于图8。由图8可见,采用 Langmuir 等温线方程对实验数据进行拟合,其相关系数为 $r^2=0.9988$,而采用 Freundlich 等温线方程对实验数据进行拟合时,其相关系数 $r^2=0.8103$ 。所以,采用 Langmuir 等温线方程对实验数据进行拟合的结果要好于采用 Freundlich 等温线方程进行拟合的结果,这说明Ⓟ-AO/GO对铀的吸附主要为单层吸附。

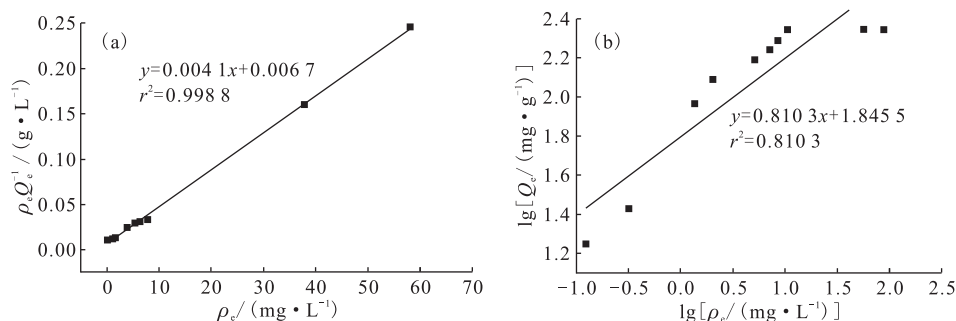


图8 Langmuir(a)和 Freundlich(b)吸附等温线性模型

Fig. 8 Langmuir(a) and Freundlich(b) isotherm of adsorption

3 结论

(1) 在 pH=5、固液比 0.6 g/L、吸附时间 60 min、铀初始质量浓度 150 mg/L 的最佳吸附条件下,Ⓟ-AO/GO对铀的吸附量达 237 mg/g;

(2) Ⓟ-AO/GO对铀的吸附较好地符合准二级动力学模型,表明吸附主要为化学吸附过程;

(3) Ⓟ-AO/GO对铀的吸附更好地符合 Langmuir 等温吸附模型,说明Ⓟ-AO/GO对铀的

吸附属于单层吸附。

参考文献:

- [1] Veliscek-Carolan J. Separation of actinides from spent nuclear fuel: a review[J]. J Hazard Mater, 2016, 318: 266.
- [2] Mellah A, Chegrouche S, Barkat M. The precipitation of ammonium uranyl carbonate(AUC): thermodynamic and kinetic investigations[J]. Hydrometallurgy, 2007, 85(2): 163-171.

- [3] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes[J]. *Science*, 2014, 343(6172): 752-754.
- [4] Gupta S K, Rathore N S, Sonawane J V, et al. Dispersion-free solvent extraction of U(VI) in macro amount from nitric acid solutions using hollow fiber contactor[J]. *J Membr Sci*, 2007, 300(1): 131-136.
- [5] Singh H, Mishra S L, Vijayalakshmi R. Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-nonyl phenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 73(1): 63-70.
- [6] Rao T P, Metilda P, Gladis J M. Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination: an overview[J]. *Talanta*, 2006, 68(4): 1047-1064.
- [7] de Pablo L, Chávez M L, Abatal M. Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite[J]. *Chem Eng J*, 2011, 171(3): 1276-1286.
- [8] Xiao F, Peng G, Ding D, et al. Preparation of a novel biosorbent ISCB, and its adsorption and desorption properties of uranium ions in aqueous solution[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 306(2): 349-356.
- [9] Lu C, Zhang P, Jiang S, et al. Photocatalytic reduction elimination of UO_2^{2+} , pollutant under visible light with metal-free sulfur doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$, photocatalyst[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 200: 378-385.
- [10] Wang Y, Gu Z, Yang J, et al. Amidoxime-grafted multiwalled carbon nanotubes by plasma techniques for efficient removal of uranium(VI)[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 320: 10-20.
- [11] 李兴亮, 宋强, 刘碧君, 等. 炭材料对铀的吸附[J]. *化学进展*, 2011, 23(7): 1446-1453.
- [12] Zhao Y, Li J, Zhang S, et al. Efficient enrichment of uranium(VI) on amidoximated magnetite/graphene oxide composites[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(41): 18952-18959.
- [13] Zhang K, Zhang L L, Zhao X S, et al. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(4): 1392-1401.
- [14] Wang X, Hu Y, Song L, et al. In situ polymerization of graphene nanosheets and polyurethane with enhanced mechanical and thermal properties[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(12): 4222-4227.
- [15] Fang M, Wang K, Lu H, et al. Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(10): 1982-1992.
- [16] Khan U, May P, O'Neill A, et al. Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane[J]. *Carbon*, 2010, 48(14): 4035-4041.
- [17] William S, Hummers J R, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339.
- [18] Wu F, Lu Y, Shao G, et al. Preparation of polyacrylonitrile/graphene oxide by in situ polymerization[J]. *Polymer International*, 2012, 61(9): 1394-1399.
- [19] Pekel N, Şahiner N, Akkaş P, et al. Uranyl ion adsorptivity of N-vinyl 2-pyrrolidone/acrylonitrile copolymeric hydrogels containing amidoxime groups[J]. *Polymer Bulletin*, 2000, 44(5-6): 593-600.