

UiO-66-AO 的制备及其对铀的吸附

孙艳斌¹, 刘 颖¹, 高乾宏¹, 邵大冬¹, 肖无云²

1. 南京理工大学 环境与生物工程学院, 江苏 南京 210094; 2. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 100005

摘要:通过氮杂-迈克尔加成和胺肟化反应制备出 UiO-66-AO 材料, 利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)等手段对材料微观性质进行表征研究。深入考察了溶液的 pH 值、U(VI) 初始浓度和温度等环境因素对吸附性能的影响。结果表明:UiO-66-AO 材料对 U(VI) 的吸附在 pH=5、4 h 就达到平衡, 吸附过程符合准二级动力学模型; 在 pH=5、55 °C 时, 吸附容量可达到 244 mg/g, 吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型; 该吸附是一个自发、吸热反应过程。此外, UiO-66-AO 在众多其它金属离子存在情况下对 U(VI) 也具有优异的吸附效率。

关键词:UiO-66-AO; 吸附; U(VI); 热力学; 动力学

中图分类号:TL941.21 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2021)06-0523-08

doi:10.7538/hhx.2021.43.06.0523

Preparation of UiO-66-AO and Its Adsorption for Uranium

SUN Yan-bin¹, LIU Ying^{1,*}, GAO Qian-hong¹, SHAO Da-dong¹, XIAO Wu-yun²

1. School of Environmental and Biological Engineering,

Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. National Key Laboratory of Nuclear, Biological and Chemical Disaster Prevention, Beijing 100005, China

Abstract: UiO-66-AO material was prepared by Aza-Michael addition and amidoxime reaction, and was well characterized by Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), and X-ray diffractometer(XRD). To evaluate the selective adsorption capacity of UiO-66-AO for U(VI) from radioactive wastewater, the adsorption experiment of U(VI) on UiO-66-AO was studied by batch adsorption technique. The effect of environmental conditions, such as solution pH, initial U(VI) concentration, and temperature were studied in detail. The experimental results show that the adsorption process reaches equilibrium in 4 h at pH=5, and follows the pseudo-second-order kinetic model. The maximum adsorption capacity of UiO-66-AO for U(VI) can reach to 244 mg/g at 55 °C and pH=5, and it can be well described by Langmuir isotherm adsorption model. In addition, UiO-66-AO has excellent adsorption efficiency for U(VI) in the presence of many other metal ions.

Key words: UiO-66-AO; adsorption; U(VI); thermodynamics; adsorption kinetics

收稿日期:2019-12-10; 修订日期:2020-01-24

基金项目:国民核生化灾害防护国家重点实验室科研基金(SKLNBC2019-20)

共同第一作者:孙艳斌, 刘 颖

铀矿开采与冶炼、核燃料元件生产以及乏燃料处置过程中会产生大量的放射性污染物。放射性污染物不能通过常规的环境微生物降解和化学降解进行消除^[1],并会通过生物富集、食物链以及饮水等途径最终进入人体,以化学毒性和内照射的方式对人类健康产生长远的危害^[2-3]。放射性污染物的处理^[4]一直是全球广泛关注的主要环境污染问题之一。因此,必须对放射性污染物(如铀)进行有效的处理处置^[5],降低并消除其对环境的污染。

放射性废水的处理工艺^[6-7]主要有化学沉淀^[8]、离子交换^[9-10]、蒸发浓缩^[11]和吸附^[12]等。吸附法由于具有操作简单、吸附效率高、吸附材料来源广泛等优点而被广泛研究。吸附法的关键是高性能吸附剂的研发。UiO系列^[13]材料具有优异的稳定性,在含铀废水处理处置方面具有很好的应用前景。石伟群课题组^[14]研究了UiO-66-NH₂对U(VI)的吸附行为,发现其对U(VI)的吸附容量高达100 mg/g。在众多的铀吸附基团中,研究显示:在其它干扰离子存在的情况下,偕胺肟基^[15]对铀酰离子具有较强的亲和性和优异的选择吸附性,因此大量研究者关注偕胺肟基聚合物的吸附法。王祥科课题组^[16]在UiO-66-Br上接枝肟基(-CN),再引入偕胺肟基(C(NOH)NH₂)制备得到UiO-66-AO,考察了该材料对Eu(III)的去除能力,实验结果表明:反应2 h后,UiO-66-AO对Eu(III)的吸附容量达到253.8 mg/g。刘建明等^[17]通过在UiO-66-NH₂上引入醛基后再通过胺肟化反应得到UiO-66-AO纳米材料,考察它和UiO-66、Fe₃O₄@SiO₂-AO不同pH下的吸附性能,整体上UiO-66-AO表现出更好的U(VI)吸附性能,吸附容量达到227.8 mg/g。

基于UiO-66-NH₂良好的稳定性和偕胺肟基官能团对U(VI)的优异吸附性能,本工作拟通过氮杂-迈克尔加成和胺肟化反应将偕胺肟基修饰到UiO-66-NH₂表面,制备偕胺肟化UiO-66材料(UiO-66-AO)。之前的研究大多是在有毒物质或有机溶剂中在UiO-66-NH₂上引入肟基^[16-17],本工作在水溶液中引入肟基的方式绿色高效,后续的胺肟化反应也简便可行。再利用FTIR、XPS、XRD等手段对材料微观性质进行表征,采用批实验技术研究UiO-66-AO对U(VI)的吸附性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪、D8AdvanceX射线衍射仪,德国 Bruker 公司;ASAP 2460 比表面积测试仪,美国 Micromeritics 公司;AXIS Ultra DLD X 射线光电子能谱,英国 Kratos 公司;Optima 8000 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)仪,美国 Perkin Elmer 公司。

氢氧化钠(纯度为96%,片状)、碳酸钠(纯度≥99.5%)、二甲基亚砷(色谱级,纯度≥99.9%)、三乙胺(分析纯,纯度为99.0%)、N,N-二甲基甲酰胺(色谱级,纯度≥99.9%),上海麦克林生化科技有限公司;2-氨基对苯二甲酸(色谱级)、无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;无水甲醇,纯度为99.5%,南京化学试剂股份有限公司;丙烯腈,纯度≥99.0%,上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 UiO-66-AO 制备

UiO-66-AO 制备流程示于图1。

UiO-66-NH₂ 制备步骤^[18]如下:称取0.134 g 2-氨基对苯二甲酸超声溶解在10 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中。将0.125 g 四氯化锆加入到含有5 mL DMF 和1 mL 浓盐酸中超声溶解。将上述两种溶液混合超声20 min 后80 °C 反应24 h,然后冷却至室温。所得样品用DMF 和乙醇各洗涤离心3次,然后在50 °C 下真空干燥。

UiO-66-CN 制备^[19]:将117 mg UiO-66-NH₂ 和0.10 mL 丙烯腈加入7 mL 去离子水中,在120 °C 反应48 h,反应结束后自然冷却至室温。所得样品用甲醇和蒸馏水离心洗涤3次后在50 °C 下真空干燥。

UiO-66-AO 制备^[20]:将UiO-66-CN(0.552 g)、盐酸羟胺(1.29 g)和三乙胺(1.88 g)分散在50 mL 乙醇溶液中,在75 °C 下搅拌反应24 h。用乙醇洗涤3次再离心,所得固体在50 °C 下真空干燥12 h。

1.3 吸附实验

采用批实验(每组3次)研究UiO-66-AO对U(VI)的吸附性能。向聚乙烯离心管中加入UiO-66-AO和NaNO₃溶液,然后在振荡器上振荡1 d使UiO-66-AO和NaNO₃在加U(VI)前达到平衡。加入适量硝酸铀酰和去离子水后调节溶液pH值。当混合溶液在振荡器上振荡一定时间

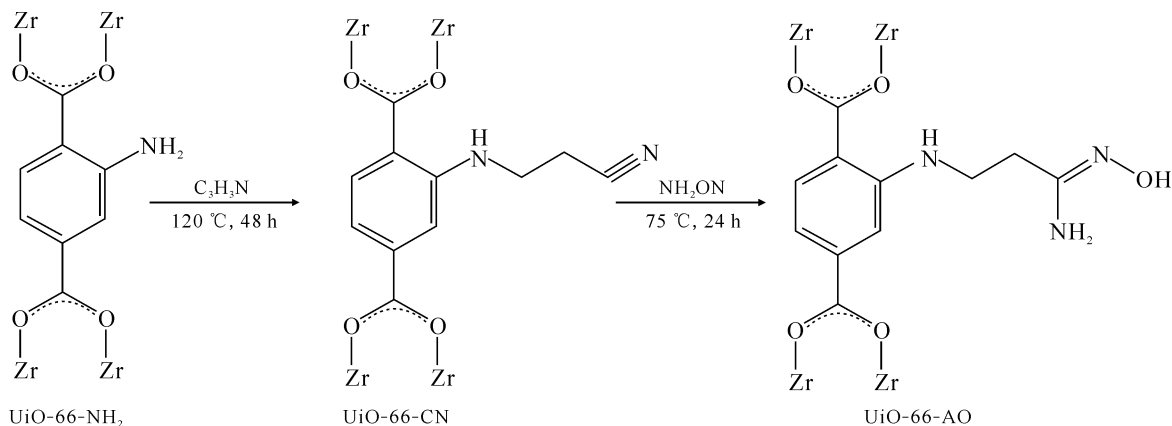


图 1 UiO-66-AO 制备流程

Fig. 1 Preparation process of UiO-66-AO

后,在 25 °C 下 9 000 r/min 的转速下离心分离固液相。采用 ICP-OES 测定溶液中 U(VI) 的剩余浓度。UiO-66-AO 对 U(VI) 的平衡吸附容量通过式(1)计算。

$$q_e = \frac{\rho_0 - \rho_e}{m} \times V \tag{1}$$

式中: q_e ,平衡吸附容量,mg/g; ρ_0 和 ρ_e 分别为初始和平衡时 U(VI) 的质量浓度,mg/L; V ,溶液体积,L; m ,吸附剂质量,g。

2 结果和讨论

2.1 材料表征

UiO-66-NH₂、UiO-66-CN 和 UiO-66-AO 的红外图谱示于图 2。由图 2 可知:加成反应后 UiO-66-CN 在约 2 250 cm⁻¹ 处出现一个对应于—CN 伸缩振动的新峰,表明丙烯腈成功修饰到 UiO-66-NH₂ 表面。UiO-66-CN 经过胺肟化

处理反应后,腈基的特征吸收峰(2 250 cm⁻¹)消失,同时在 1 653 cm⁻¹和 922 cm⁻¹处出现了对应于偕胺肟基的 C=N 和 N—O 吸收振动的弱峰。这表明胺肟化处理后材料表面—CN 官能团充分转化为—AO 官能团。

为了进一步证明偕胺肟基引入到 UiO-66-NH₂ 上,将胺肟化后的样品进行 XPS 测试,结果示于图 3。由图 3 可知,在 UiO-66-AO 的 XPS 全谱上可以看到较强的 O 1s、C 1s、N 1s 和 Zr 3d 信号,并对 N 1s 谱图进行拟合,分别在 400.78、399.68 eV 和 398.98 eV 处分为三个峰,各归属于 C=N—OH、C(=N—OH)—NH₂ 和 ArNH—,且峰面积之比约为 1:1:1,进一步说明成功制备出 UiO-66-AO。

UiO-66-NH₂、UiO-66-CN 和 UiO-66-AO 的 XRD 图谱示于图 4。UiO-66-NH₂ 的 XRD 图谱与文献[14]一致,说明 UiO-66-NH₂ 制备成功。修饰后样品 UiO-66-CN、UiO-66-AO 和 UiO-66-NH₂ 的 XRD 谱图高度相似,这说明修饰过程未破坏材料的晶格结构。

2.2 吸附实验

2.2.1 吸附动力学 平衡时间是评价吸附剂实用性的重要参数之一。平衡时间短有利于降低吸附剂用量和操作所需时间,进而降低处理成本。图 5 为不同温度下 UiO-66-AO 对 U(VI) 的吸附容量随时间的变化曲线。如图 5 所示,不同温度下 UiO-66-AO 对 U(VI) 的吸附容量均随吸附时间的增加而逐渐上升。在吸附初始,由于 U(VI) 浓度较高和 UiO-66-AO 表面可用吸附活性点较多,吸附速率较快,吸附 1 h 吸附率达 85%;随着

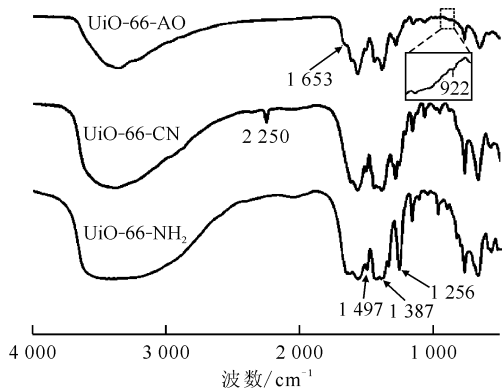


图 2 UiO-66-NH₂、UiO-66-CN 和 UiO-66-AO 的红外图谱

Fig. 2 FTIR spectra of UiO-66-NH₂,

UiO-66-CN and UiO-66-AO

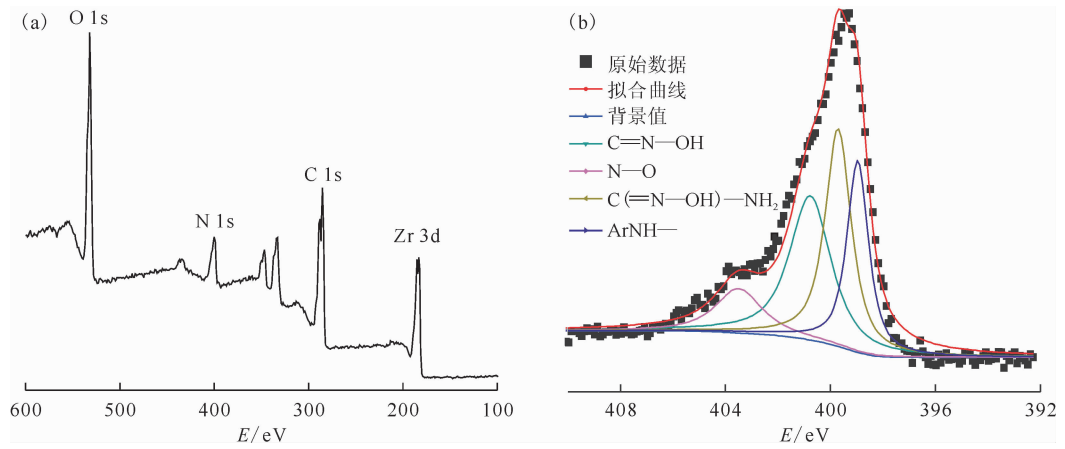


图3 UiO-66-AO 的 XPS 全谱(a)和 N 1s(b)谱
Fig. 3 XPS survey(a) and N 1s(b) spectra of UiO-66-AO

吸附的进行,U(VI)浓度和 UiO-66-AO 表面可用吸附活性位点均逐渐降低,吸附速率逐渐下降,并在 4 h 达到吸附平衡。动力学研究不但能够直观地反映反应的平衡过程及去除能力,还能揭示反应机制。为探究 UiO-66-AO 对 U(VI)的吸附机理,采用准一级和准二级动力学方程模型^[21]对 U(VI)吸附动力学数据进行拟合,计算相关吸附动力学参数。准一级动力学的线性方程如式(2)。

模型的速率常数以及相应的线性拟合相关系数(r^2)结果列入表1。由表1可知:准二级动力学线性拟合 r^2 值更高,这表明 UiO-66-AO 对 U(VI)的吸附更符合准二级动力学模型^[22]。这表明 U(VI)在 UiO-66-AO 表面上的吸附主要受化学吸附控制,且吸附容量与材料表面吸附位点紧密相关。

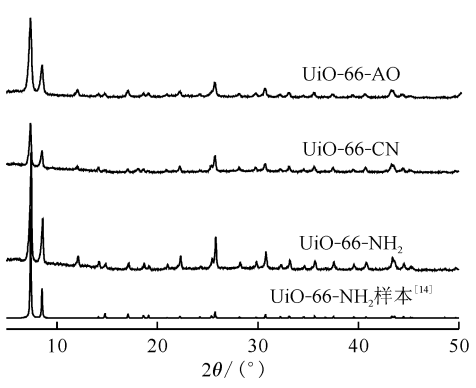
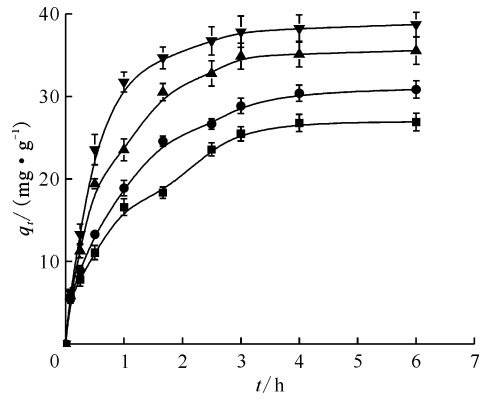


图4 UiO-66-NH₂、UiO-66-CN 和
UiO-66-AO 的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of UiO-66-NH₂,
UiO-66-CN and UiO-66-AO



$m/V=0.20\text{ g/L}, \rho_0(\text{U(VI)})=10\text{ mg/L},$
 $c(\text{NaNO}_3)=0.1\text{ mol/L}, \text{pH}=5$
 $\theta, ^\circ\text{C}: \blacksquare-25, \bullet-35, \blacktriangle-45, \blacktriangledown-55$
图5 反应时间对 UiO-66-AO 吸附 U(VI)的影响
Fig. 5 Effect of reaction time
on U(VI) adsorption on UiO-66-AO

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

式中: k_1 ,准一级动力学常数, h^{-1} ; t ,反应时间, h ; q_e ,平衡吸附容量, mg/g ; q_t , t 时刻的吸附容量, mg/g 。准二级动力学线性方程如式(3)。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

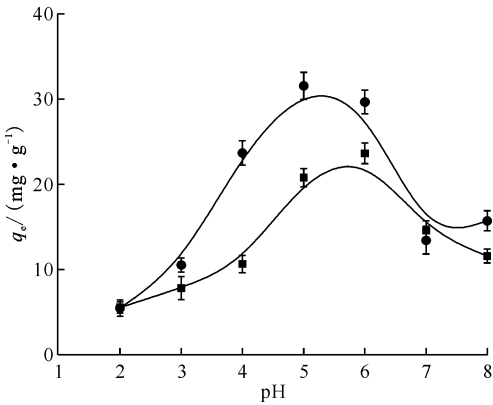
式中: k_2 ,准二级动力学常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 。两种

2.2.2 溶液 pH 的影响 pH 对 UiO-66-NH₂ 和 UiO-66-AO 吸附 U(VI)的影响示于图 6。由图 6 可知:U(VI)在 UiO-66-NH₂ 表面的吸附随着 pH 值的增大而上升,当 pH 为 5~6 时达到最大,然后随 pH 值的上升而降低;U(VI)在 UiO-66-AO 表面吸附的变化规律与 UiO-66-NH₂ 表

表 1 UiO-66-AO 吸附 U(VI)的动力学参数
Table 1 Kinetic parameters of UiO-66-AO adsorption for U(VI)

$\theta/^\circ\text{C}$	$q_{\text{e,exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准一级动力学			准二级动力学		
		k_1/h^{-1}	$q_{\text{e,cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	r^2	$10^2k_2/\text{h}^{-1}$	$q_{\text{e,cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	r^2
25	26.9	1.18	33.1	0.908	3.28	30.3	0.988
35	30.8	0.96	26.7	0.973	2.89	31.8	0.996
45	35.5	1.13	32.1	0.976	2.54	38.5	0.997
55	38.7	1.07	27.7	0.972	2.38	41.7	0.998

面相似。这说明 U(VI)的吸附受溶液 pH 值的影响。当溶液 pH 较低时,U(VI)主要以游离 UO_2^{2+} 形式存在,而吸附剂上的活性位点被质子化并带正电荷。由于静电排斥,带正电荷的 UO_2^{2+} 不易与同样带正电荷的活性位点结合^[17],因此 UiO-66-AO 对 U(VI)的吸附较小。在高 pH 值时,溶液中 U(VI)除了以柱铀矿($(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)的形式存在,部分以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的形式存在^[23],都不易与偕胺肟基配位,导致 UiO-66-AO 的 U(VI)吸附容量迅速降低。

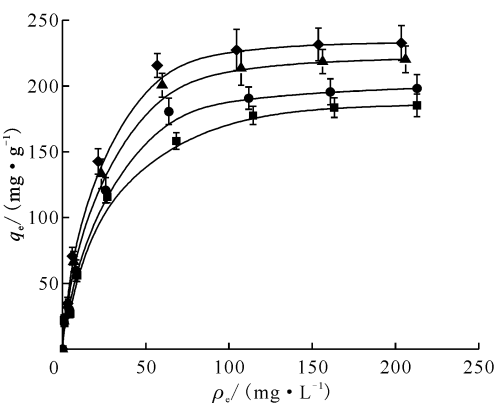


$m/V=0.20\text{ g/L},\rho_0(\text{U(VI)})=10\text{ mg/L},$
 $\theta=25\text{ }^\circ\text{C},c(\text{NaNO}_3)=0.1\text{ mol/L}$
■——UiO-66-NH₂,●——UiO-66-AO

图 6 pH 对 UiO-66-NH₂ 和
UiO-66-AO 吸附 U(VI)的影响

Fig. 6 Effect of pH on UiO-66-NH₂ and
UiO-66-AO adsorption for U(VI)

2.2.3 吸附等温线 吸附等温线^[24]表示在吸附达到平衡时吸附物质在固-液两相的分布情况,这对于评估 UiO-66-AO 对 U(VI)的吸附能力非常重要。考察 U(VI)浓度对吸附的影响,结果示于图 7。由图 7 可知:UiO-66-AO 对 U(VI)的吸附容量随着 U(VI)浓度的增加而逐渐升高,并随温



$m/V=0.20\text{ g/L},\text{pH}=5,$
 $t=24\text{ h},c(\text{NaNO}_3)=0.1\text{ mol/L}$
 $\theta,^\circ\text{C}:\blacksquare\text{---}25,\bullet\text{---}35,\blacktriangle\text{---}45,\blacklozenge\text{---}55$

图 7 UiO-66-AO 吸附 U(VI)的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of UiO-66-AO for U(VI)

度的升高而逐渐升高,开始增长迅速,之后变得平缓,直至材料的吸附容量达到饱和。这表明高温有利于 U(VI)的吸附。采用 Langmuir 和 Freundlich 模型^[25]对吸附等温线进行拟合计算,以进一步研究 UiO-66-AO 与 U(VI)之间的相互作用关系。Langmuir 等温方程如式(4)。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \tag{4}$$

式中: ρ_e ,平衡时液相中 U(VI)的质量浓度,mg/L;
 q_e ,平衡吸附容量,mg/g; q_m ,最大吸附容量,mg/g;
 K_L ,Langmuir 吸附平衡常数,L/mg。Freundlich 模型方程如式(5)。

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \tag{5}$$

式中: n 为经验常数,代表吸附强度,一般认为 $1/n$ 值越小其吸附性能越好; K_F ,Freundlich 吸附平衡常数, $\text{mg}^{1-\frac{1}{n}}\cdot\text{L}^{\frac{1}{n}}\cdot\text{g}^{-1}$ 。两种模型拟合的结果列入表 2。由表 2 可知:Langmuir 吸附等温线拟合的 r^2 值均显著高于 Freundlich 模型拟合结

果。因此,Langmuir 吸附等温模型更适合描述 U(VI)吸附到 UiO-66-AO 的过程。随着温度由 25 ℃增加到 55 ℃时,UiO-66-AO 吸附 U(VI)的最大单层吸附容量由 204 mg/g 增加到 244 mg/g。相较于先前研究的 UiO-66-NH₂ (吸附容量为

100 mg/g)^[14]及通过在 UiO-66-NH₂ 上引入醛基后再通过胺肟化反应得到 UiO-66-AO 纳米材料(吸附容量达到 227.8 mg/g)^[17],在水溶液中引入腈基制备得到的 UiO-66-AO 也表现出良好的吸附 U(VI)的效果。

表 2 UiO-66-AO 吸附 U(VI)的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模拟参数
Table 2 Langmuir and Freundlich parameters for U(VI) adsorption on UiO-66-AO

$\theta/^\circ\text{C}$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	r^2	$K_F/(\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{L}^{\frac{1}{n}} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	r^2
25	204	0.048 5	0.997	1.60	2.91	0.950
35	213	0.058 4	0.996	1.58	3.06	0.955
45	238	0.067 6	0.997	1.56	3.23	0.956
55	244	0.082 7	0.998	1.52	3.44	0.941

2.2.4 吸附热力学 吸附热力学主要研究材料吸附过程的表现焓变、表现熵变和表现 Gibbs 自由能变^[26],在吸附过程中是否需要提供能量或者为自发反应。相关热力学方程如下:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{6}$$

$$K_d = \frac{V}{m} \times \frac{C_0 - C_e}{C_e} \tag{7}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{8}$$

式中: K_d ,热力学分配系数,L/g; R ,理想气体常数,8.314 J/(mol · K); T ,吸附平衡时溶液绝对温度,K; ΔH ,吸附焓变,kJ/mol; ΔS ,吸附熵变,J/(mol · K); ΔG ,Gibbs 自由能,kJ/mol。通过 Van't Hoff 方程(6)得到图 8,再结合公式(7)和

(8)计算 UiO-66-AO 吸附 U(VI)的相关热力学参数,结果列入表 3。由表 3 可知:正的 ΔS 值表明 UiO-66-AO 吸附 U(VI)的过程中固-液界面间的混乱度增加;正的 ΔH 值说明 UiO-66-AO 对 U(VI)吸附过程为吸热过程,温度越高越有利于吸附;负的 ΔG 值表明 UiO-66-AO 对 U(VI)吸附过程是自发过程,同时随着温度的升高, ΔG 变小,进一步证明温度越高越有利于其吸附的进行。

表 3 UiO-66-AO 吸附 U(VI)的热力学参数
Table 3 Thermodynamic parameters of UiO-66-AO adsorption for U(VI)

$\theta/^\circ\text{C}$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
25	-5.07	29.9	114
35	-6.22		
45	-7.36		
55	-8.50		

2.2.5 吸附选择性 为了评估 UiO-66-AO 的吸附选择性能及其在实际核工业废水中的潜在应用,采用模拟核工业废水进行研究。金属离子种类和初始浓度列入表 4^[27]。不同固液比时模拟废水中 UiO-66-AO 对 U(VI)的吸附示于图 9(a)。由图 9(a)可知:随着固液比的增大,该材料对 U(VI)的吸附率越高;当固液比增至 5 g/L 时,吸附效果最佳,吸附率为 95.3%。UiO-66-AO 对模拟核工业废水中不同金属离子的吸附率示于图 9(b)。由图 9(b)可知:各金属离子的吸附选择性如下: $\text{UO}_2^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{La}^{3+} >$

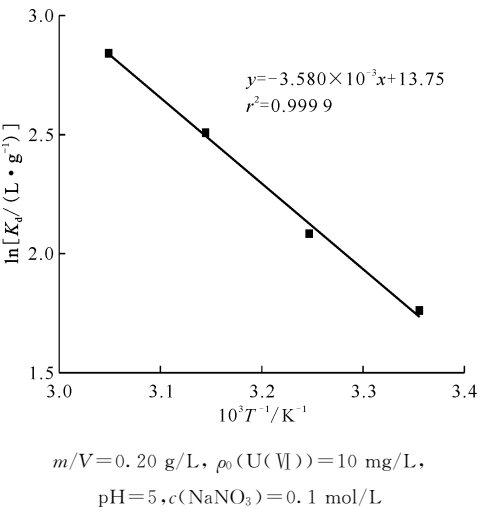


图 8 UiO-66-AO 吸附 U(VI)的 Van't Hoff 图
Fig. 8 Van't Hoff plot for adsorption of U(VI) on UiO-66-AO

$\text{Na}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ 。该研究表明在模拟核工业废水中,UiO-66-AO 材料对 U(VI) 具有优异的选择吸附性。

表 4 模拟核工业废水中金属离子的种类和初始浓度^[27]
Table 4 Species and initial concentrations of metal ions in simulated nuclear industrial wastewater^[27]

元素	金属离子价态	$\rho_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
U	UO_2^{2+}	80
Na	Na^+	5 000
Sr	Sr^{2+}	97
Cr	Cr^{3+}	148
Ni	Ni^{2+}	106
Mn	Mn^{2+}	106
Zn	Zn^{2+}	153
Co	Co^{2+}	119
La	La^{3+}	92
Ce	Ce^{3+}	107

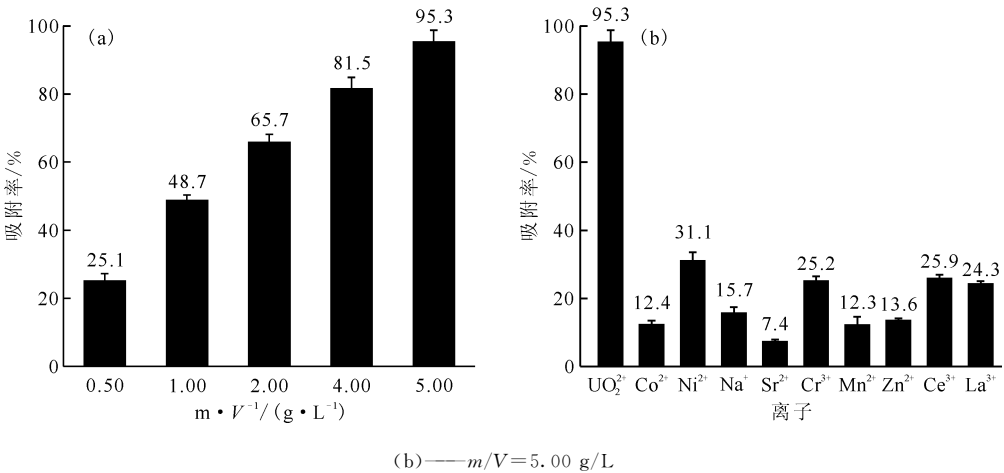


图 9 不同固液比时模拟核工业废水中 UiO-66-AO 对 U(VI) 的吸附(a)和吸附选择性研究(b)

Fig. 9 Adsorption of U(VI) on UiO-66-AO in simulated nuclear industrial wastewater with different solid-liquid ratios(a) and adsorption selectivity(b)

参考文献:

[1] 丁敏霞,刘国卿,苏玲玲,等. 深圳近岸海域海水及沉积物中放射性核素水平[J]. 核化学与放射化学, 2017,39(6):61-65.

[2] Wang Y L, Song L J, Zhu L, et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solution using iminodiacetic acid derivative functionalized SBA-15 as adsorbents[J]. Dalton Trans, 2014, 43(9): 3739-3749.

[3] 刘红艳,刘建功,党旭红,等. 辐射防护剂和治疗剂的研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2016,38(6): 321-326.

[4] 汪萍,吕彩霞,盛青,等. 含铀废水处理技术的研究进展[J]. 现代化工, 2016,36(12):23-27.

[5] Shi W Q, Zhao Y L, Chai Z F. Nuclear and radio chemistry in China: present status and future perspectives[J]. Radiochim Acta, 2012, 100: 529-539.

[6] 李博林,朱璐,王路生,等. U(VI)在偕胺肟基功能化介孔二氧化硅上的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2018,40(3):166-174.

[7] 何诗诗,周南,赵志荣,等. 氧化石墨烯材料对水溶液中放射性元素的吸附去除研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2019,41(2):169-178.

[8] 李春鸿,刘跃田. 沉淀吸附载带法处理含铀废水的研究[J]. 环境科学, 1979,3:39-43.

[9] Saito T, Brown S, Chatterjee S, et al. Uranium recovery from seawater: development of fiber

- adsorbents prepared *via* atom-transfer radical polymerization[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 14674-14681.
- [10] Zou W, Zhao L, Han R. Removal of uranium(VI) by fixed bedion-exchange column using natura lzeo-litecoated with manganese oxide[J]. *Chinese J Chem Eng*, 2009, 17(4): 585-593.
- [11] Sani R K, Peyton B M, Dohnalkova A. Toxic effect of uranium on *desulfovibrio desulfuricans* G20[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2006, 25(5): 1231-1238.
- [12] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. Systematic design of poresize and functionality in isoreticular MOFs and their application inmethane storage[J]. *Science*, 2002, 295(5554): 469-472.
- [13] Katz M J, Brown Z J, Colón Y J, et al. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(82): 9449-9451.
- [14] Luo B C, Yuan L Y, Shi W Q, et al. U(VI) capture from aqueous solution by highly porous and stable MOFs; UiO-66 and its amine derivative[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 307(1): 269-276.
- [15] Das S, Pandey A K, Athawale A A, et al. Exchanges of uranium(VI) species in amidoxime-functionalized sorbents[J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113(18): 6328-6335.
- [16] Wu Y H, Li B Y, Wang X X, et al. Determination of practical application potential of highly stable UiO-66-AO in Eu(III) elimination investigated by macroscopic and spectroscopic techniques[J]. *Chem Eng J*, 2019, 365: 249-258.
- [17] Liu J M, Yin X H, Liu T. Amidoxime-functionalized metal-organic frameworks UiO-66 for U(VI) adsorption from aqueous solution[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2018, 95: 416-423.
- [18] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks(MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 933-969.
- [19] Amer Hamzah H, Crickmore T, Rixson D, et al. Post-synthetic modification of zirconium metal-organic frameworks by catalyst-free Aza-Michael additions[J]. *Dalton T*, 2018, 47(41): 14491-14496.
- [20] Chen L, Bai Z, Zhu L, et al. Ultrafast and efficient extraction of uranium from seawater using an amidoxime appended metal-organic framework[J]. *Appl Mater Inter*, 2017, 9(38): 32446-32451.
- [21] Ma F, Dong B, Gui Y, et al. Adsorption of low-concentration uranyl ion by amidoxime polyacrylonitrile fibers[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(51): 17384-17393.
- [22] Pan H B, Wai C M, Kuo L J, et al. Bicarbonate elution of uranium from amidoxime-based polymer adsorbents for sequestering uranium from seawater[J]. *Chemistry Select*, 2017, 2(13): 3769-3774.
- [23] Yu J, Bai H, Wang J, et al. Synthesis of aluminananosheets via supercritical fluid technology with high uranyl adsorptive capacity[J]. *New J Chem*, 2013, 37(2): 366-372.
- [24] Tan L, Wang J, Liu Q, et al. The synthesis of amanganese dioxide-ironoxide-graphenemagnetic nanocomposite for enhanced uranium(VI) removal[J]. *New J Chem*, 2015, 39(2): 868-876.
- [25] Huang G L, Chen Z S, Liang X Z, et al. Adsorption behavior of U(VI) ions from aqueous solution on novel cross-linked magnetic chitosan beads[J]. *CIESC Journal*, 2012, 39(3): 834-840.
- [26] Kaynar Ü H, Ayvacklı M, Hiçsönmez Ü, et al. Removal of thorium(IV) ions from aqueous solution by a novel nanoporous ZnO: isotherms, kinetic and thermodynamic studies[J]. *J Environ Radioact*, 2015, 150: 145-151.
- [27] 张明星,李荣,刑哲,等. 胺脒基尼龙 66 纤维的制备及其对模拟核工业废水中铀的选择性吸附[J]. *核化学与放射化学*, 2017, 35(4): 59-66.