

## ZIF 材料对碘的吸附特性研究

刘蓉, 张炜, 陈元涛, 樊元睿, 胡广壮, 许成, 韩臻

(青海师范大学 化学与化工学院, 西宁 810008)

**摘要:** 核废水中的放射性碘对人类健康和环境有严重的危害, 但是由于碘在水中以多种形式存在, 很难准确测定其在水中的含量。开发能够准确测定水中碘单质含量的方法, 制备有效去除碘单质的材料对保护环境和人类健康尤其重要。为此, 本研究首先提出了用环己烷萃取法测定碘单质浓度的方法, 并且制备了两种沸石咪唑骨架材料 ZIF-8 和 ZIF-67, 研究了 ZIF-8 和 ZIF-67 对水环境中碘的吸附行为。利用分析仪器对 ZIF-8 和 ZIF-67 材料进行了表征。结果表明: 两种材料都具有良好的化学结构和较大的比表面积。吸附动力学实验结果表明, 60 min 内, 两种材料对碘的吸附可以达到平衡, 吸附行为更好地符合拟二级动力学模型。吸附热力学结果表明, 两种材料在水中碘的吸附过程均为线性吸附。ZIF-8 和 ZIF-67 材料对碘单质的吸附量可高达  $2000 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

**关键词:** ZIF-8; ZIF-67; 碘; 水溶液; 吸附

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

### Adsorption of Iodine by ZIF Materials

LIU Rong, ZHANG Wei, CHEN Yuantao, FAN Yuanrui, HU Guangzhuang, XU Cheng, HAN Zhen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810008, China)

**Abstract:** Radioactive iodine present in nuclear waste water streams is harmful to human health and environment. Since iodine will exist in multiple states in water, accurate quantification of the total iodine content in any given sample is very difficult. The development of a method for determining the total iodine content accurately in water, and finding materials which can effectively remove the iodine are of particular importance. Here, a method was proposed for determining the concentration of iodine by cyclohexane extraction. And two kinds of zeolite imidazole skeleton materials ZIF-8 and ZIF-67 were prepared to be used as adsorbents to effectively adsorb iodine from an aqueous environment. Samples ZIF-8 and ZIF-67 were characterized by different methods. The results show that these two kinds of materials have good chemical structure and large specific surface area. The results of adsorption kinetics experiments show that the adsorption of ZIF-8 and ZIF-67 materials to iodine can reach the equilibrium within 60 min. The iodine adsorption behaviors of both materials are fitted with the pseudo second-order kinetic model. Their adsorption thermodynamics indicate linear adsorption behavior for iodine in the case of both zeolites. Adsorption capacities of ZIF-8 and ZIF-67 for iodine could reach as high as  $2000 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**Key words:** ZIF-8; ZIF-67; iodine; aqueous solution; adsorption

随着全球科技的飞速发展, 大量基础工业的生产活动对于能源的要求越来越高, 同传统的高污染

收稿日期: 2019-07-15; 收到修改稿日期: 2019-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(B070302); 青海省自然科学基金(2016-ZJ-912)

National Natural Science Foundation of China (B070302); Natural Science Foundation of Qinghai Province (2016-ZJ-912)

作者简介: 刘蓉(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: 18910742916@163.com

LIU Rong(1995-), female, Master candidate. E-mail: 18910742916@163.com

通讯作者: 陈元涛, 教授. E-mail: chenyt@qhnu.edu.cn

CHEN Yuantao, professor. E-mail: chenyt@qhnu.edu.cn

低效率的能源相比,核能是一种优异的选择<sup>[1]</sup>。但是,随着放射性污染对环境风险的增加,如何对放射性废物进行处理、处置和管理,已经引起了极大关注<sup>[2-3]</sup>。而核废料中<sup>129</sup>I和<sup>131</sup>I都是危险的放射性同位素<sup>[4-5]</sup>,会对人体产生不可逆的影响。因此对于放射性废物碘,需要慎重处理<sup>[6]</sup>。

与此同时,碘又是重要的无机化工原料之一,属于稀缺资源。碘及碘的化合物在农业、医药科学和工业生产中有着广泛应用<sup>[7]</sup>。许多盐湖中碘资源丰富,大量的前期研究表明,卤水中碘的浓度远远高于海水中碘的浓度,极具开采价值<sup>[8]</sup>。在富集碘的各种技术中,基于固体吸附剂的固定床方法以其简单和成本相对较低而具有明显的优越性<sup>[9-11]</sup>。Pei等<sup>[12]</sup>制备的两种多孔有机骨架材料(POFs)在298 K/40 Pa的条件下,对碘的吸附容量分别为1.86及1.44 g·g<sup>-1</sup>。Sigen等<sup>[13]</sup>制备的金属-卟啉共轭微孔聚合物,用于吸附碘蒸气,吸附率达到202wt%,同时在有机溶剂中最高吸附量为326 mg·g<sup>-1</sup>。Li等<sup>[14]</sup>合成的多孔偶氮桥联卟啉-酞菁网络(AzoPPN)对碘蒸气的吸附性能优异,吸附率可达到290wt%。Janeta等<sup>[15]</sup>制备了一种用于可逆碘捕获的高效气凝胶,即多孔硅倍半氧嘧啶骨架(PSIF),其对碘的吸附率高达485wt%,是目前报道的最高水平。另外,Wang等<sup>[16]</sup>使用带有吡啶基团的MOFs材料在环己烷溶液中吸附碘,最大吸附容量可以达到1250 mg·g<sup>-1</sup>。但是由于碘的吸附剂一般具有强极性,在水中稳定性较差以及碘在水溶液中含碘难以准确测定等缺点,已有的研究几乎都是从有机溶剂中或者以固体吸附的方式吸附碘,从水环境中有效捕获碘仍然面临巨大的挑战。

本工作首先建立测定水溶液中碘浓度的一般方法,然后制备ZIF-8及ZIF-67两种沸石咪唑骨架材料,研究其在水中碘的吸附情况。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂:六水合硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, AR)、六水合硝酸锌(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, AR)、2-甲基咪唑(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, AR)、碘(I<sub>2</sub>)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、环己烷(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)。

仪器:控温摇床(IKA/KS4000,德国 IKA 仪器设备有限公司)、双光束紫外-可见分光光度计(TU-1901,北京普析通用仪器有限公司)、扫描电子显微镜(SEM)(KYKY-EM3200,中科科仪)、同步热

分析仪(TGA/DSC)(TGA/DSC1,瑞士梅特勒-托利多)、X射线粉末衍射仪(XRD)(XRD-6000,岛津公司)、N<sub>2</sub>吸脱附测试仪(Autosorb-iQ,美国康塔仪器公司)。

### 1.2 材料制备

ZIF-8的制备:参照文献[17],首先将1.5 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和3.32 g 2-甲基咪唑,分别溶解在70 mL无水甲醇中;然后将含2-甲基咪唑的水溶液加入到Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶液中搅拌,在25 °C下剧烈搅拌24 h,对所得乳浊液进行离心处理,用无水甲醇洗涤固体三次,在70 °C下真空干燥24 h,得到样品ZIF-8。

ZIF-67的制备:参照文献[18],将328.0 mg 2-甲基咪唑和249.0 mg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O分别溶解在25 mL去离子水中,超声处理,将含2-甲基咪唑的水溶液加入到Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶液中,搅拌10 min后静置20 h,收集紫色固体,用无水乙醇和去离子水分别清洗三次,在60 °C下真空干燥24 h,得到样品ZIF-67。

### 1.3 吸附实验

实验中所有碘溶液均用纯度为99.8%的碘作为碘源。用去离子水制备溶液,用1 mol·L<sup>-1</sup>盐酸调整溶液pH为5。

建立标准曲线:配制一系列浓度梯度碘水溶液,分别取5 mL碘水溶液置于50 mL的分液漏斗中,分三次用环己烷进行萃取,每次加入5 mL,将三次萃取的萃取液混合,通过紫外分光光度计测量其吸光度,建立碘-环己烷标准曲线( $R^2 = 0.9990$ ) (图1)。

吸附实验结果测定:进行吸附实验,吸附达到平衡后,取吸附完成的溶液若干,过滤后取5 mL滤液置于50 mL的分液漏斗中,分三次用环己烷

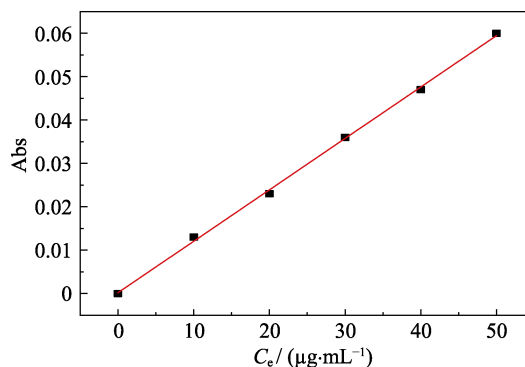


图1 用环己烷从水中萃取碘后的碘-环己烷标准曲线  
Fig. 1 Standard curve of iodine-cyclohexane after extraction of iodine from water with cyclohexane

进行萃取,每次加入 5 mL,将三次萃取的萃取液混合,用紫外分光光度计测定碘的浓度。理论计算表明,经三次萃取,萃取率可达 99%以上。在每组实验中,我们都建立空白对照组,以消除碘升华对吸附结果的影响。所有数据均为三次重复实验的平均值。

#### 1.4 数据分析

由样品对碘的平衡吸附量式(1)得出;等温吸附曲线通过 Langmuir 方程(式(2))<sup>[19]</sup>和 Freundlich 方程(式(3))<sup>[20]</sup>进行线性拟合,以得到吸附剂对 I<sub>2</sub> 的理论最大吸附量。吸附动力学通过拟一级动力学方程(式(4))<sup>[21]</sup>和拟二级动力学方程(式(5))<sup>[22]</sup>进行拟合。

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{\omega} \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

上述各方程中,  $Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$  是吸附达到平衡时的平衡吸附量,  $C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$  是初始溶液中 I<sub>2</sub> 浓度,  $C_e/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$  是吸附达到平衡时溶液中 I<sub>2</sub> 浓度,  $V/\text{mL}$  是 I<sub>2</sub> 溶液的体积,  $\omega/\text{mg}$  是加入的吸附剂的质量;  $Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$  是吸附剂对 I<sub>2</sub> 的最大理论吸附量,  $k_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$  是 Langmuir 模型常数,  $k_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$  是 Freundlich 模型常数,  $n$  是线性常数;  $Q_t/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$  是时间  $t$  时的吸附量,  $k_1/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$  和  $k_2/(\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})$  是一级、二级动力学模型的速率常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

图2为 ZIF-8 及 ZIF-67 的 XRD 谱图,从图中可看出, ZIF-8 与 ZIF-67 的特征衍射峰位置与模拟标准峰一致,并且衍射峰比较尖锐,表明材料成功合成<sup>[23]</sup>,且纯度较高、结晶度较好。

由图3(a, c)可知, ZIF-8 和 ZIF-67 都呈正十二面体结构,断面整齐,表面光滑的形貌<sup>[24]</sup>。ZIF-8 与 ZIF-67 相比,分子大小明显较小;吸附碘之后,材料结构发生明显变化,由立体结构变为片状结构(图3(b, d))。EDS 谱图结果表明, ZIF-8 和 ZIF-67 吸附碘之后,碘元素分布均匀,碘在材料中的含量高

达 60%以上,由此可知, ZIF-8 和 ZIF-67 能够很好地吸附 I<sub>2</sub>(图4)。

利用热重分析仪测定 ZIF-8 及 ZIF-67 材料的热稳定性,设置温度为 50~800 °C,升温速率为 10 °C/min。由图5(a)可知,未吸附碘时, ZIF-8 材料从 50 °C 升温至 232 °C 时,样品损失了 2.23wt%,可能是残存的水从材料中脱除造成的;当温度升高到 631 °C 时,样品损失了 21.47wt%,可能是有机配体脱除导致的;当温度升高到 793 °C 时,样品损失了 55.53wt%,这可能是材料框架结构坍塌,晶体不再完整造成的。从以上分析可以看出, ZIF-8 具有较好的热稳定性,热稳定温度为 631 °C。吸附碘后,从 50 °C 升温至 573 °C,样品损失了 66.94wt%,可能是由于碘分子从材料上脱除造成的。由图5(b)可知, ZIF-67 未吸附碘时,在 100 °C 左右出现缓慢失重;升温至 446 °C 左右时,损失的质量约为 1.5wt%,主要归因于水分子的挥发,之后质量趋于稳定;升温至 497 °C 时,质量开始急

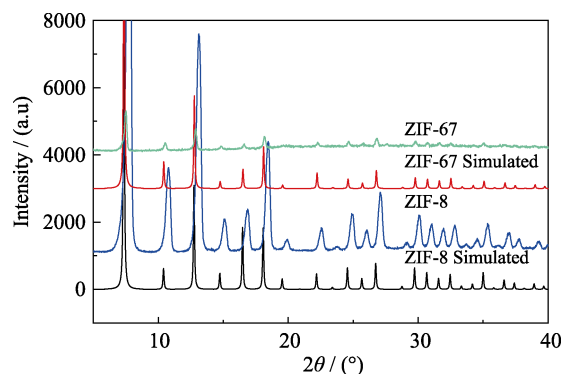


图2 ZIF-8 和 ZIF-67 的模拟及实验 XRD 图谱  
Fig. 2 Simulated and experimental XRD patterns of ZIF-8 and ZIF-67

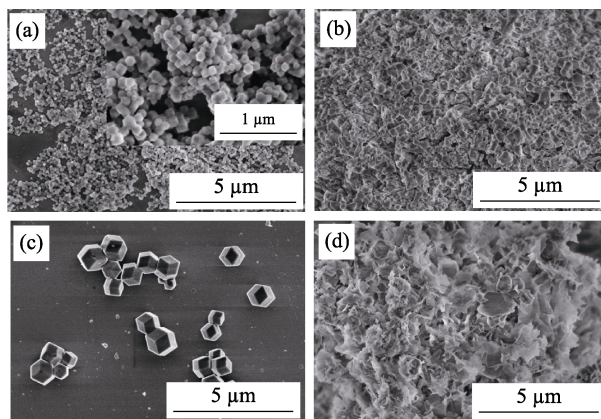


图3 ZIF-8 及 ZIF-67 吸附碘前后扫描电镜照片  
Fig. 3 SEM images of ZIF-8 and ZIF-67 before and after iodine adsorption  
(a) ZIF-8 before adsorption, (b) ZIF-8 after adsorption, (c) ZIF-67 before adsorption, (d) ZIF-67 after adsorption

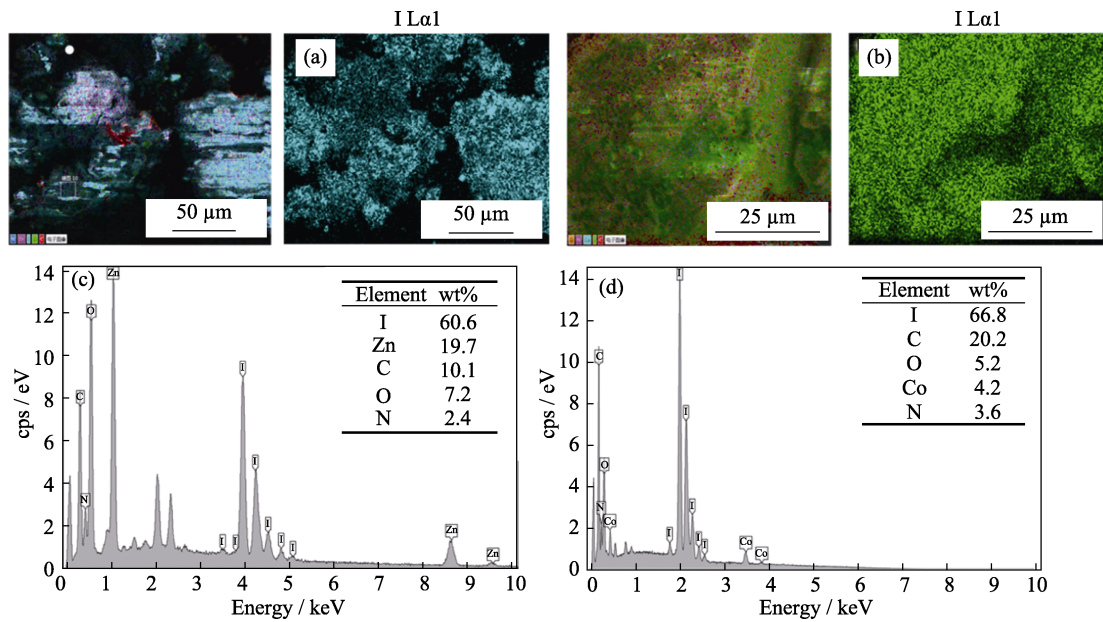


图 4 ZIF-8 和 ZIF-67 吸附碘后的 Mapping 图像及 EDS 图谱

Fig. 4 Mapping images and EDS patterns of ZIF-8 and ZIF-67

- (a) Mapping image of ZIF-8 after adsorption iodine;
- (b) Mapping image of ZIF-67 after adsorption iodine;
- (c) EDS pattern of ZIF-8 after adsorption iodine;
- (d) EDS pattern of ZIF-67 after adsorption iodine

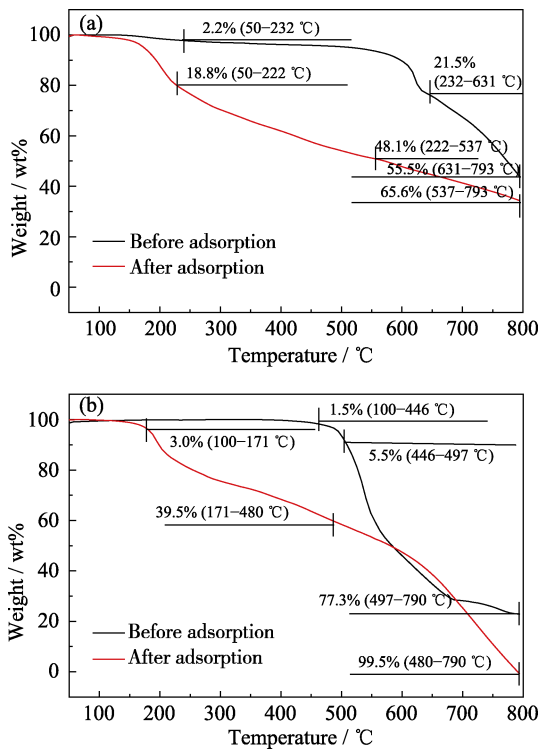


图 5 ZIF-8(a)及 ZIF-67(b)的热重曲线

Fig. 5 TGA curves of ZIF-8 (a) and ZIF-67 (b)

剧损失, 原材料 ZIF-67 开始分解; 升温至 790 °C, 分解基本结束。而 ZIF-67 吸附碘后, 质量从 171 °C 开始急剧损失, 损失的质量约 39.5wt%, 可能是碘从样品上脱除导致的。这一结果证明制备的样品确实能大量吸附碘。

为了表征 ZIF-8 及 ZIF-67 的孔隙率参数, 在 77 K

下测量氮吸附等温线, 如图 6 所示, 两种材料都显示 I 型和 II 型的组合, 并且在低压下表现出对氮气的急剧吸收, 表明它具有微孔性质网络。氮吸附量随着压力的增大而增加, 表明材料有较大的比表面积。另外, 由氮吸附数据可知, ZIF-8 和 ZIF-67 的比表面积分别为 1657.427 和 1824.516  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由

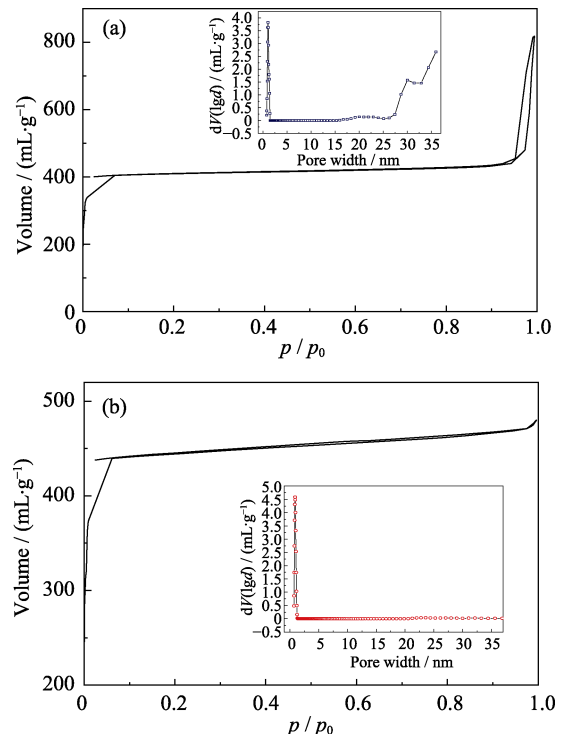


图 6 ZIF-8(a)及 ZIF-67 (b)的氮气吸脱附曲线

Fig. 6 Nitrogen adsorption and desorption curves of ZIF-8 (a) and ZIF-67 (b)

Saito-Flory 方法计算可得, ZIF-8 中心的孔径为 1.076 nm, ZIF-67 中心的孔径为 0.926 nm<sup>[25]</sup>。

## 2.2 吸附实验

### 2.2.1 溶液初始浓度对 MOFs 材料吸附碘的影响

以水为溶剂, 分别配制浓度为 100、120、140、160、180、200 mg·L<sup>-1</sup> 的碘溶液, 再称取 0.01 g 的 ZIF-8 材料, 加入到上述浓度的碘溶液中, 并将其放置在 25 °C 下的恒温振荡器中, 恒温振荡 6 h, 吸附平衡后取样测量, 绘制等温线(图 7), 并通过 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对其数据结果进行拟合(表 1)。Langmuir 等温吸附模型的基本特征可以利用无量纲的平衡常数  $R_L$  来评价:

$$R_L = 1/(1+k_L C_0) \quad (6)$$

式中,  $R_L$  用来表明吸附的类型, 当  $R_L > 1$  时, 说明吸附很难进行; 当  $0 < R_L < 1$  时, 表示吸附容易进行; 当  $R_L = 1$  时, 表明吸附可逆, 且吸附等温线呈线性; 当  $R = 0$  时, 属于不可逆吸附<sup>[26]</sup>。在 Freundlich 等温吸附模型中,  $n$  为非线性因子或位能不均匀因子, 反映吸附表面的异质能。 $1/n$  越小, 说明吸附剂吸附性能越好, 当  $0.1 < 1/n < 0.5$  时, 吸附反应容易进行。 $1/n < 1$  时, 为优惠吸附过程;  $1/n > 1$  时, 为非优惠吸附过程;  $1/n = 1$  时, 为线性吸附;  $1/n > 2$  时, 则吸附反应很难发生<sup>[27]</sup>。

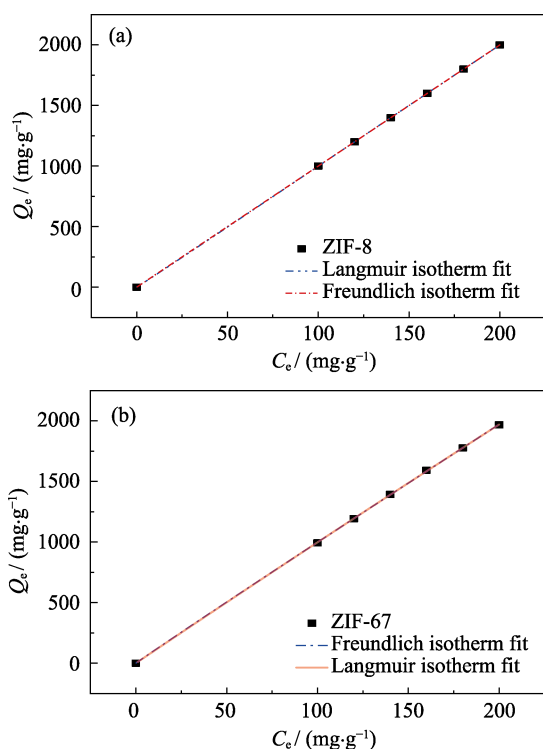


图 7 ZIF-8(a)及 ZIF-67(b)的吸附量随溶液初始浓度变化曲线图

Fig. 7 ZIF-8 (a) and ZIF-67 (b) adsorption capacity dependence of the initial concentration of the solution

表 1 ZIF-8 及 ZIF-67 吸附碘的 Langmuir 及 Freundlich 方程参数值

Table 1 Langmuir and Freundlich parameters for adsorption of iodine by ZIF-8 and ZIF-67

		ZIF-8	ZIF-67
Langmuir equation	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	64416.71	77747.64
	$k_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$1.59\times 10^{-4}$	$1.30\times 10^{-4}$
	$R^2$	0.99	0.99
Freundlich equation	$k_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	10.00	10.84
	$n$	1.00	0.98
	$R^2$	1.00	0.99

对于 ZIF-8 材料, Langmuir 等温模型中  $k_L = 1.59\times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ,  $0 < C_0 < 200$ ,  $R_L$  约等于 1, 即表示吸附等温线呈线性; Freundlich 吸附模型中  $n = 1.00$ ,  $1/n = 1$ , 即表示吸附是线性吸附。

对于 ZIF-67 材料, Langmuir 等温模型中  $k_L = 1.30\times 10^{-4}$ ,  $0 < C_0 < 200$ ,  $R_L$  约等于 1, 即表示吸附等温线呈线性; Freundlich 吸附模型中  $n = 0.98$ ,  $1/n = 1.02$ , 约等于 1, 即表示吸附是线性吸附。

### 2.2.2 吸附时间对 MOFs 材料吸附碘的影响

当碘溶液初始浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup> 时, 两种材料对水中碘的吸附量随着时间的变化关系如图 8 所示。在 45 min 内, 两种材料对碘分子的吸附量随着时间延长而迅速增大; 60 min 后, 对碘的吸附量达到最

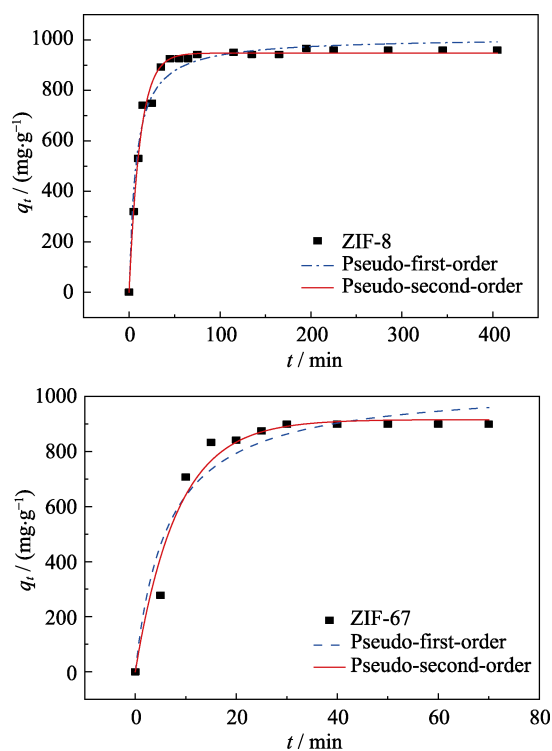


图 8 ZIF-8 及 ZIF-67 对碘的吸附量随时间的变化曲线

Fig. 8 Iodine adsorption capacity dependence of the adsorption time by ZIF-8 and ZIF-67

大。由图 8 可知, ZIF-67 达到吸附平衡比 ZIF-8 快, 且在相同浓度下两种材料都能达到完全吸附。使用伪一级动力学模型与伪二级动力学模型进行拟合, 得到其动力学模型曲线, 由表 2 可知 ZIF-8 和 ZIF-67 的拟合结果都符合拟二级动力学方程。

### 2.2.3 机理讨论

由上述结果可以判断 ZIF-8 和 ZIF-67 吸附碘的机理相同(图 9), 这是由于相同配体 2-甲基咪唑上的氮作为给电子的吸附位点, 以  $I_3^-$  式对碘单质进行吸附, 形成  $N-I_3^-$  的相互作用<sup>[16]</sup>。这可能使  $Zn-N$  和  $Co-N$  之间的相互作用减弱, 导致材料结构坍塌, 由正十二面体转变为片状结构。同时, ZIF-8 及 ZIF-67 材料较大的比表面积, 也为吸附做出了贡献。

## 3 结论

本研究建立了从水溶液中测定碘的一般方法, 并成功制备了两种 ZIF 材料 ZIF-8 和 ZIF-67, 它们具有完整均匀的晶体结构, 较大的比表面积和良好的热稳定性。通过 EDS 和热重分析, 以及静态吸附实验, 证明 ZIF-8 和 ZIF-67 对水溶液中的碘具有超高效吸附能力, 在初始浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下, 吸附量可以达到  $2000 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 2 ZIF-8 及 ZIF-67 吸附  $I_2$  的准一级及准二级方程参数值  
Table 2 Pseudo first and pseudo second order kinetics parameters for the adsorption of iodine by ZIF-8 and ZIF-67

		ZIF-8	ZIF-67
Pseudo-first-order kinetics equation	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1010.54	1047.37
	$k_1/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$1.30 \times 10^{-4}$	$1.49 \times 10^{-4}$
	$R^2$	0.97	0.93
Pseudo-second-order kinetics equation	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	947.61	916.08
	$k_2/(\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.08	0.12
	$R^2$	0.99	0.96

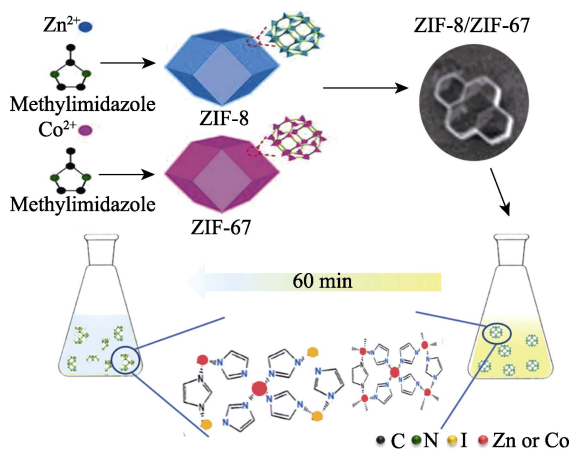


图 9 ZIF-8 及 ZIF-67 对碘的吸附机理示意图

Fig. 9 Adsorption mechanism of iodine on ZIF-8 and ZIF-67

## 参考文献:

- [1] VERBRUGGEN A, LAES E, LEMMENS S. Assessment of the actual sustainability of nuclear fission power. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **32**: 16–28.
- [2] MICHAEL S, VIVIANNE H M VISSCHERS. Acceptance of nuclear power: the Fukushima effect. *Energy Policy*, 2013, **59**: 112–119.
- [3] SEKIZAWA J. Risk communication about radionuclide contamination of food after the Fukushima nuclear power plant accident. *Shokuhinseigaku Zasshi Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 2013, **54**(2): 89.
- [4] KITADAA S, OIKAWAB T, WATANABEB S, *et al.* Removal of radioactive iodine and cesium in water purification. *Desalination & Water Treatment*, 2014, **27**(12): 1–8.
- [5] GROUP W A. Midterm report on removal of radioactive iodine and cesium from rainwater contaminated by Fukushima daiichi nuclear accident. *Radiation Safety Management*, 2013, **12**: 22–30.
- [6] JANG E S, KIM J S. Radionuclides in environmental samples and sample concentration of land in the analysis in the method of direct. *Journal of Environmental Science International*, 2015, **24**(3): 275–280.
- [7] ZHDANKIN V V, STANG P J. Recent developments in the chemistry of polyvalent iodine compounds. *Chemical Reviews*, 2002, **102**(7): 2523–2584.
- [8] BAKER A. Inorganic iodine speciation in tropical Atlantic aerosol. *Geophysical Research Letters*, 2004, **31**(23): 187–206.
- [9] JIAHENG H, WENBIN Z, LIN J, *et al.* Adsorption of iodine on silver wire. *Journal of Nuclear & Radiochemistry*, 2010, **32**(2): 121–125.
- [10] BANERJEE D, CHEN X, LOBANOV S, *et al.* Iodine adsorption in metal organic frameworks in the presence of humidity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(13): 10622–10626.
- [11] YU F, CHEN Y, WANG Y, *et al.* Enhanced removal of iodide from aqueous solution by ozonation and subsequent adsorption on Ag-Ag<sub>2</sub>O modified on carbon spheres. *Applied Surface Science*, 2018, **427**: 753–762.
- [12] PEI C, BEN T, XU S, *et al.* Ultrahigh iodine adsorption in porous organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(20): 7179–7187.
- [13] SIGEN A, ZHANG Y, LI Z, *et al.* Highly efficient and reversible iodine capture using a metalloporphyrin-based conjugated microporous polymer. *Chemical Communications*, 2014, **50**(62): 8495–8498.
- [14] LI H, DING X, HAN B H. Porous azo-bridged porphyrin-phthalocyanine network with high iodine capture capability. *Chemistry-A European Journal*, 2016, **22**(33): 11863–11868.
- [15] JANETA M, BURY W, SZAFERT S. Porous silsesquioxane-imine frameworks as highly efficient adsorbents for cooperative iodine capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(23): 19964–19973.
- [16] WANG Z, HUANG Y, YANG J, *et al.* The water-based synthesis of chemically stable Zr-based MOFs using pyridine-containing ligands and their exceptionally high adsorption capacity for iodine. *Dalton Transactions*, 2017, **46**(23): 7412–7420.
- [17] HU Y, KAZEMIAN H, ROHANI S, *et al.* In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy. *Chemical Communications*, 2011, **47**(47): 12694–12696.
- [18] LI R, CHE R, LIU Q, *et al.* Hierarchically structured layered-double-hydroxides derived by ZIF-67 for uranium recovery from simulated seawater. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **338**: 167–176.
- [19] HAN R, ZOU W, WANG Y, *et al.* Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2007, **93**(3): 127–143.
- [20] FOO K Y, HAMEED B H. Insights into the modeling of adsorp-

- tion isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156(1)**: 2–10.
- [21] XIE S, YANG J, CHEN C, *et al.* Study on biosorption kinetics and thermodynamics of uranium by *Citrobacter freudii*. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, **99(1)**: 126–133.
- [22] MENG H, LI Z, MA F, *et al.* Preparation and characterization of surface imprinted polymer for selective sorption of uranium (VI). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, **306(1)**: 139–146.
- [23] YANG J, ZHANG F, LU H, *et al.* Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54(37)**: 10889–10893.
- [24] LI Y, ZHOU K, HE M, *et al.* Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **234**: 287–292.
- [25] KELTY M L, MORRIS W, GALLAGHER A T, *et al.* High-throughput synthesis and characterization of nanocrystalline porphyrinic zirconium metal-organic frameworks. *Chemical Communications*, 2016, **52(50)**: 7854–7857.
- [26] GUPTA V K, JAIN R, MALATHI S, *et al.* Adsorption-desorption studies of indigocarmine from industrial effluents by using deoiled mustard and its comparison with charcoal. *Journal of Colloid&Interface Science*, 2010, **348(2)**: 628–633.
- [27] HAMEED B H, TAN I A W, AHMAD A L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **144(1)**: 235–244.