

层状金属有机框架材料用于水溶液中 ^{137}Cs 的高效去除

李国东¹, 姬国勋¹, 孙新利¹, 杜 伟², 刘 伟², 王爻凹³

(1. 火箭军工程大学 核工程学院, 西安 710025; 2. 烟台大学 环境与材料工程学院, 烟台 264005; 3. 苏州大学 放射医学及交叉学科研究院, 苏州 215123)

摘 要: ^{137}Cs 主要来源于核武器试验和核电站产生的放射性废物, 具有高溶解度和高迁移率的特点, 因此从放射性废液中有效去除 ^{137}Cs 是一项长期的挑战。本研究通过溶剂热法合成了一种二维层状阴离子骨架材料 SZ-6, 并对其吸附性能进行了系统的研究。利用单晶衍射仪、X 射线衍射仪和扫描电子显微镜等对 SZ-6 的结构、形貌和稳定性进行了表征与测试。采用批实验研究了水溶液中 Cs^+ 的吸附行为。结果表明: 在浓度为 10 mg/L 的 Cs^+ 溶液中, SZ-6 的吸附动力学可在 5 min 内达到平衡, 是目前去除 Cs^+ 最快的吸附剂材料之一; SZ-6 在 pH4~12 范围内表现出良好的去除能力; 在过量 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 竞争阳离子存在的条件下仍具有较好的选择性。

关 键 词: 金属有机框架材料; 放射性核素; ^{137}Cs ; 吸附; 动力学

中图分类号: X591 文献标识码: A

Layered Metal Organic Framework for Effective Removal of ^{137}Cs from Aqueous Solution

LI Guodong¹, JI Guoxun¹, SUN Xinli¹, DU Wei², LIU Wei², WANG Shuao³

(1. Nuclear Engineering College, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China; 2. School of Environment and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 3. School for Radiological and Interdisciplinary Sciences (RAD-X) Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: ^{137}Cs is one of the most intractable β -emitters which is commonly generated from nuclear weapons test and nuclear power station. Due to the nature of high solubility and mobility, the effective sequestration of $^{137}\text{Cs}^+$ from radioactive waste solution is considered as a long-term challenge. In this work, a two-dimensional layered anion framework material (SZ-6) was synthesized through conventional solvothermal reaction and the Cs^+ removal properties were systematically investigated. Single Crystal X-ray Diffraction (SCXRD) analysis revealed that SZ-6 adopts layer packed structure with large tetramethylammonium cations loaded between the layers which is greatly beneficial to cation exchange process. Powder X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) confirmed the material with high purity and excellent hydrolytic stability. Batch experiments were used to investigate the adsorption behavior towards Cs^+ in aqueous solutions. The adsorption kinetics of SZ-6 could be achieved within 5 min, which is currently one of the fastest sorbents for the removal of Cs^+ . Meanwhile, SZ-6 exhibits superior decontamination capability over a wide pH range from 4 to 12. Furthermore, it possesses marked selectivity in the presence of large excess of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} competing cations.

Key words: Metal Organic Frameworks; radionuclide; ^{137}Cs ; adsorption; kinetics

收稿日期: 2019-08-16; 收到修改稿日期: 2019-09-08

基金项目: 国家自然科学基金(21825601) National Natural Science Foundation of China(21825601)

作者简介: 李国东(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: guodong-l@163.com

LI Guodong (1994-), male, Master candidate. E-mail: guodong_l@163.com

通讯作者: 姬国勋, 副教授. E-mail: ji_guoxun@sina.com; 刘 伟, 讲师. E-mail: wliu7@alu.suda.edu.cn

JI Guoxun, associate professor. E-mail: ji_guoxun@sina.com; LIU Wei, lecturer. E-mail: wliu@alu.suda.edu.cn

核能发电、核武器实验等人类生产活动伴随着大量放射性污染物的排放,对放射性废物的处理已经成为严峻的挑战和亟待解决的环境问题之一。 ^{137}Cs 是核电厂辐射环境影响评价中的关键核素之一,具有很强 γ 放射性危害、较长的半衰期(约 30.2 年),以及高的迁移率,可以进入并均匀分布于人体全身。 ^{137}Cs 进入人体后主要集中在肌肉中,在骨骼中分布较少,形成内照射,容易引发放射性疾病例如 DNA 损伤,对人类健康构成了严重威胁。放射性铯离子会通过乏核燃料后处理、核武器试验和核事故等释放到环境中。例如,2011 年福岛第一核电站事故相关区域广泛受到放射性核素 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 和 ^{131}I 的污染^[1]。因此,从放射性废水中快速、有效吸附捕获 ^{137}Cs 具有重要的实际意义。

从放射性废水中去除 Cs^+ 有多种方法,包括蒸发法、反渗透法、超渗滤法、溶剂萃取法和离子交换法等。其中,离子交换法以其成本低、操作简便、选择性好、效率高等优点而具有广阔的应用前景^[2]。传统的离子交换材料,主要有沸石、活性炭、树脂等。但这些材料存在酸碱稳定性差、吸附速率慢或者吸附容量低等缺点。金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料是一类由金属离子或金属簇与有机配体通过自组装方式合成的新型多孔材料,因其结构多样性与可调节性,可以通过构建阴离子骨架实现离子交换,达到吸附效果^[3-5]。另外,MOFs 材料合适的孔道结构产生的限域效应,有利于进一步提高材料的吸附选择性^[6]。

本工作采用离子热法合成了一种二维层状的阴离子骨架 MOF 材料(NC_4H_{12})(NC_2H_8)₂[$\text{In}_3(\text{pydc})_6$] $\cdot 13.1\text{H}_2\text{O}$ (SZ-6; pydc=2,5 吡啶二羧酸),利用单晶 X 射线衍射仪对其进行结构分析,研究其热稳定性和不同 pH 溶液中的稳定性,探讨水溶液中其对 Cs^+ 的吸附性能,并进一步通过对其吸附动力学与等温线的模拟研究吸附机理。

1 实验方法

1.1 实验试剂与仪器

试剂: 2,5-吡啶二羧酸、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 N,N -二甲基甲酰胺、硝酸(国药,分析纯)、四甲基溴化铵、甲醇(国药,分析纯)、氯化铯。

仪器: X 射线单晶衍射仪(SCXRD, D8-Venture, Bruker AXS 公司,德国); X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker AXS 公司,德国); CHNOS 元素分析仪(Vario EL III, Elementar 公司,德国); 热重

分析仪(TGA, NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, 耐驰公司,德国); 扫描电子显微镜(SEM/EDS, FEI Quanta 200FEG, FEI 公司,美国); 电感耦合等离子体高分辨质谱仪(ICP-MS, ELEMENT 2, Thermo 公司,美国)。

1.2 SZ-6 的制备

将 0.1 mmol(37.3 mg) $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.1 mmol(16.7 mg) 2,5-吡啶二羧酸, 0.1 mmol(15.4 mg) 四甲基溴化铵, 5 mL N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和 0.25 mL 硝酸放入 10 mL 密闭玻璃瓶中,在 120 $^\circ\text{C}$ 下保温 3 d 后,1 h 内冷却至室温。获得的产物用甲醇洗涤三次,然后在室温下自然晾干^[7]。

1.3 吸附性能实验

吸附实验: 在室温($\sim 298\text{ K}$)下,采用静态批次法进行吸附试验。在 Cs^+ 浓度为 10 mg/L 的恒定浓度下进行吸附动力学实验,向 50 mL 溶液中加入 100 mg SZ-6,放置摇床上进行充分反应接触,不同时间间隔取出一定量的上清液,用 0.22 μm 尼龙膜过滤器过滤,稀释后用 ICP-MS 测定 Cs^+ 的浓度。

吸附等温线实验: 分别称取 20 mg SZ-6 样品,加入到 10 mL 不同初始浓度(10~1000 mg/L)的 Cs^+ 溶液中,反应后取上清液进行稀释,再测定浓度。

溶液 pH 对吸附的影响实验: 将 10 mg SZ-6 样品加入到 Cs^+ 浓度为 10 mg/L 的不同 pH(pH=2~12)的 5 mL 溶液中,充分接触反应 1 h 后用 0.22 μm 尼龙膜过滤器过滤,稀释后用 ICP-MS 测定 Cs^+ 的浓度。

选择性实验: 在 Cs^+ 与 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 的摩尔比为 1:1、1:10、1:20、1:30、1:50 的条件下进行选择实验,其中与 Na^+ 、 K^+ 的竞争吸附实验固液比为 2 g/L,与 Ca^{2+} 的竞争吸附实验固液比为 5 g/L。

2 结果与讨论

2.1 SZ-6 的结构与表征

由于 SZ-6 的单晶结构在我们之前的结构中已经进行了报道,在此仅作简要的介绍^[7]。单晶 X 射线衍射分析表明, SZ-6 的晶体结构属于三方晶系,空间群为 $R\bar{3}c$ 。图 1(a, b)所示的是 In 原子的配位环境。图 1(c)是单层上金属离子和有机配体的连接方式以及层与层之间的堆积方式,如图 1(d)所示,沿着 Z 轴的菱形通道约为 0.5 nm \times 0.5 nm,孔道中存在着(NC_4H_{12})⁺和(NC_2H_8)⁺作为电荷平衡离子。

通过 ICP 元素分析、PXRD 和 SEM-EDS 对 SZ-6 晶体进行表征。ICP 元素分析结果表明 SZ-6 中 C 的

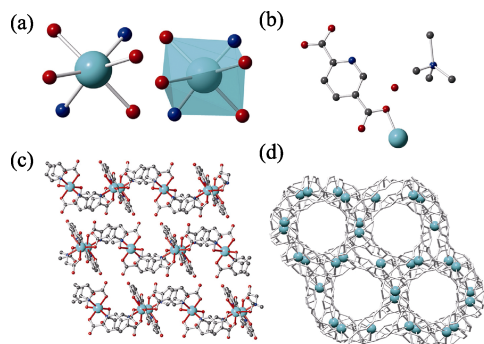


图1 SZ-6的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure of SZ-6

(a) Coordination environment of In^{3+} center; (b) Asymmetric unit of SZ-6; (c) Layer packed structure of SZ-6 along the a axis; (d) Rhombic channels viewed along the c axis. Atom colors: In = cyan, C = anthracite, N = blue, O = red

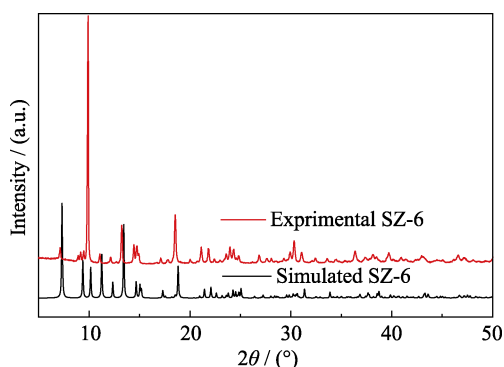


图2 SZ-6的X射线粉末衍射图谱

Fig. 2 Powder XRD patterns of SZ-6

含量为 35.6wt%, N 的含量为 8.2wt%, H 的含量为 4.0wt%。粉末衍射(XRD)是衡量晶体产物纯度的一个重要标准, 根据 XRD 图谱显示(图 2), 实验测得的粉末衍射图和结构模拟的粉末衍射图相吻合, 说明所合成的化合物为纯相。从 SEM-EDS 元素分析能谱图(图 3)上可以看出, In 元素均匀分布在晶体中, 这与材料的单晶结构解析结果相符。

2.2 稳定性测试

在吸附实验前, 首先对 SZ-6 的热稳定性和酸碱

稳定性进行研究。图 4 的热重分析结果表明, SZ-6 在 280 °C 以下, 结构都能保持稳定, 说明 SZ-6 作为一种吸附剂材料, 具有良好的热稳定性。

将 SZ-6 样品用 pH 为 2~12, 含有 10 mg/L 的 Cs^+ 溶液浸泡 12 h 后, 采用粉末 X 射线衍射仪对 SZ-6 的酸碱稳定性进行测试。如图 5 所示, 不同 pH 条件处理后样品的 X 射线粉末衍射图谱与 SZ-6 的初始图谱基本吻合, 表明其在强酸强碱条件下具有良好的稳定性。

2.3 吸附性能研究

2.3.1 吸附动力学

在实际去除放射性核素的过程中, 开发能快速富集放射性核素的材料对核应急事故的处理意义重大。SZ-6 吸附动力学(图 6)的结果表明, 在初始浓度为 10 mg/L 条件下, 该材料在 5 min 内达到动力学平衡, 且溶液中接近 90% 的 Cs^+ 被去除掉。Zeolite A 材料需要 90~120 min 达到吸附平衡^[8]; H-CST 需要 1 h 达到吸附平衡^[9]; ETS-10 常温下需要 50 min 达到吸附平衡^[10]。此外, SZ-6 的吸附速率比文献[11-17]报道的吸附剂材料如 KMS-2、 $\text{K}_6\text{Sn}[\text{ZnSn}_4\text{S}_{17}]$ 、Na-CST、ETS-4、AM-2、GaSbS、K-SGU-45 等都具有明显优势; 与文献[1,18]报道的 KMS-1、FJISM-SnS 吸附剂材料大致相当, 能够达到最快的吸附速率。材料快速的吸附动力学速率可能归因于 SZ-6 合适的孔径产生的孔道效应, 以及配体羧酸上氧原子对于 Cs^+ 较高的亲和力。

为了进一步分析吸附过程是否为化学吸附过程, 采用准二级动力学方程对吸附动力学数据进行分析^[2]。方程的表达式如式(1)所示,

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

其中, q_e (mg/g) 为平衡时吸附量, q_t (mg/g) 是时间为 t (min) 时的吸附量, k_2 (g/(mg·min)) 是准二级动

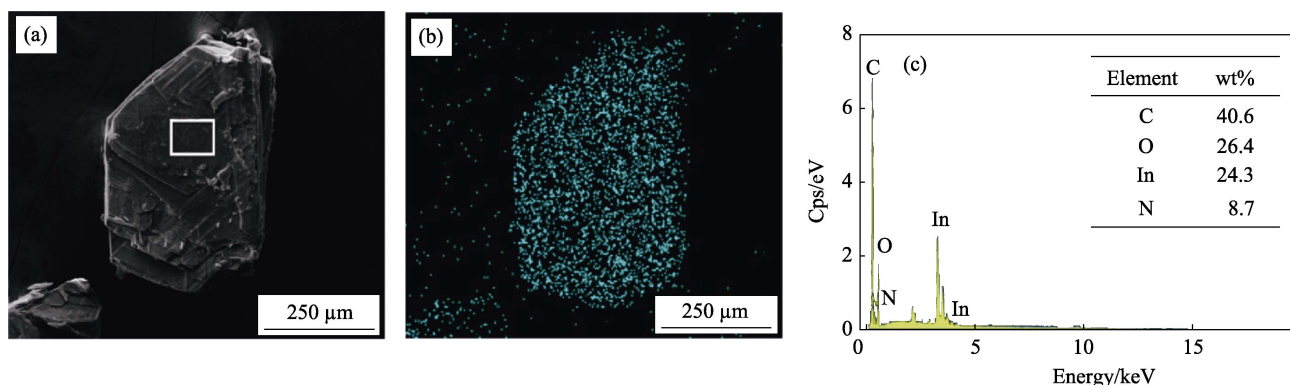


图3 SZ-6的SEM-EDS分析结果

Fig. 3 SEM-EDS analyses of SZ-6

(a) SEM image, (b) Distribution of In; (c) EDS pattern of SZ-6

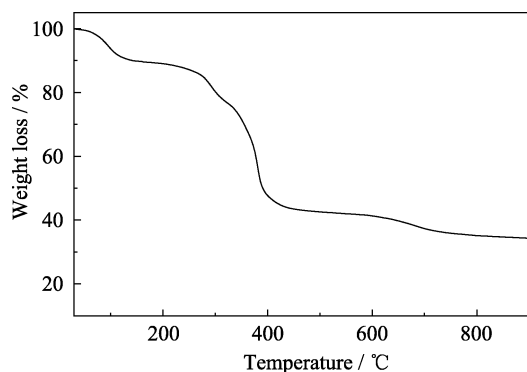
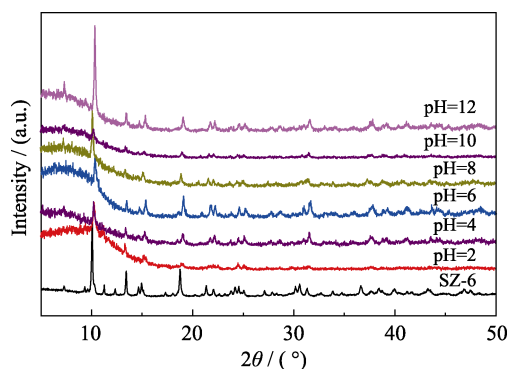
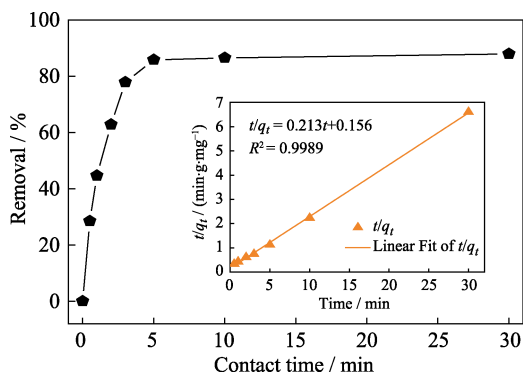


图 4 SZ-6 的热重分析曲线

Fig. 4 Thermogravimetric analysis curve of SZ-6

图 5 不同 pH 的 Cs⁺溶液浸泡后样品的 X 射线粉末衍射图谱Fig. 5 PXRD patterns of samples before and after immersed in Cs⁺ aqueous solutions with different pH图 6 Cs⁺的吸附动力学Fig. 6 Uptake kinetics of Cs⁺

Inset: simulation curve of Pseudo-second-order model

力学速率常数。如果符合准二级动力学模型即可判断该吸附过程为化学吸附。

如图 6 中插图的动力学数据拟合图所示, 实验数据与准二级动力学模型拟合良好, 相关系数 $R^2=0.9989$, 表明吸附过程的决定步骤是化学吸附。

2.3.2 吸附等温线

为了测试 SZ-6 对 Cs⁺的吸附能力, 进行了等温吸附实验, 测试在不同平衡浓度 C_e 下材料的吸附量 q_e (mg/g), 吸附量 q_e 是当吸附达到平衡时单位质量

的吸附剂所能去除的溶液中被交换离子的质量, 计算公式如下所示:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

其中, C_0 (mg/L) 和 C_e (mg/L) 分别为初始和达到平衡时的浓度, V (mL) 是溶液的体积, m (mg) 为实验过程中吸附剂的用量。

如图 7 所示, SZ-6 的最大吸附量为 129 mg/g, 接近于理论离子交换容量 161.53 mg/g (理论离子交换容量是基于将材料中的平衡阳离子全部交换为 Cs⁺ 的假设而计算得到的结果)。同时, SZ-6 的吸附能力远大于商用材料 AMP-PAN^[19] (81 mg/g)。

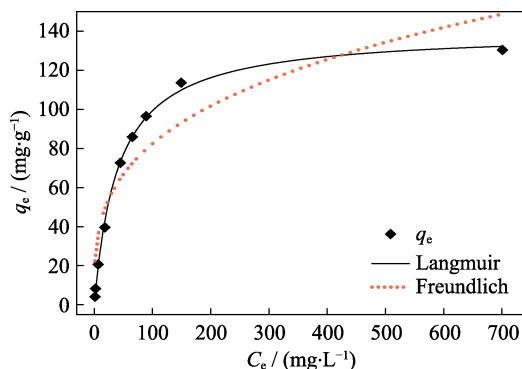
为进一步了解等温吸附过程, 分析反应机理, 分别用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型模拟了等温吸附过程^[20]。Langmuir 模型的吸附模式为吸附质表面均匀、单层、有限的吸附模式; Freundlich 模型的吸附模式为吸附质表面没有规则。它们的表达式分别为式(3, 4):

$$\text{Langmuir 吸附等温式: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich 吸附等温式: } \ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中, q_m (mg/g) 是理论吸附的最大吸附量, k_L (mL/mg) 为 Langmuir 常数。常数 k_L 是与吸附自由能相关的 Langmuir 常数, 反映了吸附剂与吸附质之间的作用力。 k_F (mg/g) 和 n 分别为描述吸附量和吸附强度的 Freundlich 常数。

从图 7 中可以看出, Langmuir 模型相对于 Freundlich 模型可以更好地拟合平衡等温线, $R^2=0.997$, 说明材料属于吸附质表面均匀、单层、有限的吸附模式, Langmuir 模型和 Freundlich 模型的模拟参数如表 1 所示。

图 7 SZ-6 对 Cs⁺的等温吸附实验结果Fig. 7 Sorption isotherm curves of Cs⁺ by SZ-6

(Solid curve: Langmuir equilibrium isotherm model; Dotted curve: Freundlich equilibrium isotherm model)

表 1 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合参数
Table 1 Fitting parameters of Langmuir model and Freundlich model

Langmuir			Freundlich		
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
140.005	0.024	0.997	20.368	3.295	0.844

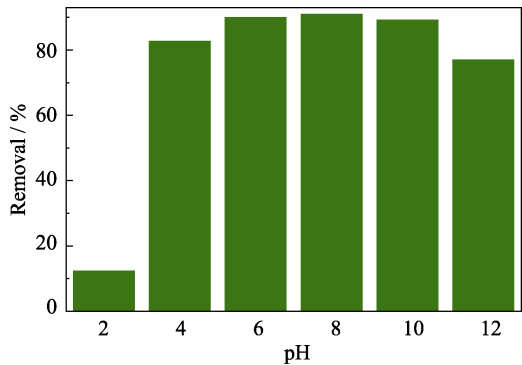


图 8 溶液 pH 对 SZ-6 吸附 Cs⁺ 的影响
Fig. 8 Effect of pH of solution on the adsorption of Cs⁺ by SZ-6

2.3.3 不同溶液 pH 下的吸附效果

进一步研究了溶液 pH 对 SZ-6 去除 Cs⁺ 的影响。如图 8 所示, pH 在 4~12 范围时, 材料对 Cs⁺ 的去除效果基本不受影响, 证明此材料在较宽的 pH 范围内对 Cs⁺ 的去除均具有良好的效果。在 pH=2 的强酸环境下, 大量 H⁺ 对 Cs⁺ 的离子交换产生了抑制作用。

2.3.4 选择性

在含 Cs⁺ 放射性废水中, 一般有大量的竞争离子共存(Na⁺、K⁺、Ca²⁺等), 有选择地高效去除放射性废液中的 Cs⁺ 一直是环境放射化学领域研究的一个技术难题, 因此研究材料对 Cs⁺ 的选择性吸附具有重要意义。实验研究了一价和二价阳离子过量对 Cs⁺ 的吸附影响, 如表 2 所示, 当 Na⁺、K⁺、Ca²⁺ 与 Cs⁺ 的摩尔比为 1 : 1 时, SZ-6 对 Cs⁺ 的去除率基本不受任何影响。在 Na⁺、Ca²⁺ 过量 50 倍的条件下, SZ-6 对 Cs⁺ 的去除率仍高达 60% 以上。从表 2 中可以看出, K⁺ 比 Na⁺ 的竞争能力更强, 这可能是由

表 2 Na⁺, K⁺, Ca²⁺ 对 SZ-6 吸附 Cs⁺ 的影响
Table 2 Effect of Na⁺, K⁺, Ca²⁺ on the removal of Cs⁺ by SZ-6

Competing cation	Cs ⁺ /Na ⁺	Cs ⁺ /K ⁺	Cs ⁺ /Ca ²⁺	
Solid/Liquid /(g·L ⁻¹)	2	2	5	
Cs ⁺ removal/%	MR=1 : 1	87.2	84.7	91.2
	MR=1 : 10	84.2	75.7	90.1
	MR=1 : 20	75.8	65.5	85
	MR=1 : 30	70.3	59	73.7
	MR=1 : 50	63.5	49.3	65.7

MR: Molar ratio

于一方面 K⁺ 与 Cs⁺ 具有相似的电荷密度, 并且离子半径更为接近; 另一方面, 由于材料孔道和层状结构的限域效应, 离子半径较小的 Na⁺ 离子在材料孔道和层间具有更好的流动性, 这就使得材料对 K⁺ 离子的吸附能力强于 Na⁺ 离子, 因此在竞争吸附时, K⁺ 离子的竞争能力大于 Na⁺ 离子^[21]。由于 Ca²⁺ 离子电荷密度大于 Cs⁺ 离子, 因此在大多数情况下, 它对 Cs⁺ 离子的吸附影响比较大^[1]。但是在较大的固液比 (5 g/L) 下, 即使 Ca²⁺ 过量 50 倍, 材料对 Cs⁺ 离子的吸附仍能达到 65% 以上。以上结果均表明, SZ-6 对 Cs⁺ 的去除具有较好的选择性。

3 结论

利用溶剂热法合成了一种阴离子框架材料 SZ-6 用于去除水溶液中的 Cs⁺, 研究发现该材料具有很好的热稳定性与酸碱稳定性; 是绝大部分 Cs⁺ 的吸附剂材料中吸附速率最快的材料之一; 材料的吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温线吸附模型; 在宽 pH(4~12) 范围, 吸附效果几乎不受影响; 当一价和二价阳离子过量存在时, SZ-6 对 Cs⁺ 仍然保持很好的选择性。良好的稳定性与出色的吸附性能为 SZ-6 实际应用 to 放射性废液中 ¹³⁷Cs 的去除提供了可能。

参考文献:

[1] QI X H, DU K Z, FENG M L, *et al.* A two-dimensionally microporous thiostannate with superior Cs⁺ and Sr²⁺ ion-exchange property. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(10): 5665–5673.

[2] GAO Y J, FENG M L, ZHANG B, *et al.* An easily synthesized microporous framework material for the selective capture of radioactive Cs⁺ and Sr²⁺ ions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(9): 3967–3976.

[3] WANG X X, CHEN L, WANG L, *et al.* Synthesis of novel nano-materials and their application in efficient removal of radionuclides. *Science China-Chemistry*, 2019, **62**(8): 933–967.

[4] LI J, WANG X X, ZHAO G X, *et al.* Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. *Chemical Society Reviews*, 2018, **47**(7): 2322–2356.

[5] WANG X X, YU S J, WANG X K. Removal of radionuclides by metal-organic framework-based materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(1): 17–26.

[6] VELLINGIRI K, KIM K H, POURNARA A, *et al.* Towards high-efficiency sorptive capture of radionuclides in solution and gas. *Progress in Materials Science*, 2018, **94**: 1–67.

[7] LI G D, JI G X, LIU W, *et al.* A hydrolytically stable anionic layered indium-organic framework for the efficient removal of ⁹⁰Sr from seawater. *Dalton Transactions*, 2019, **48**: 17858–17863.

[8] MERTZ J L, FARD Z H, MALLIAKAS C D, *et al.* Selective removal of Cs⁺, Sr²⁺, and Ni²⁺ by K₂Mg₃Sn_{3-x}S₆ (x=0.5–1) (KMS–2)

- relevant to nuclear waste remediation. *Chemistry of Materials*, 2013, **25**(10): 2116–2127.
- [9] ALI I M, ZAKARIA E S, ALY H F. Highly effective removal of Na-22, Cs-134 and Co-60 from aqueous solutions by titanosilicate: a radiotracer study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, **285**(3): 483–489.
- [10] PAVEL C C, POPA K, BILBA N, *et al.* The sorption of some radionuclides on microporous titanosilicate ETS-10. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2003, **258**(2): 243–248.
- [11] EL-KAMASH A M. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**(2/3): 432–445.
- [12] MANOS M J, CHRISSAFIS KANDKANATZIDIS M G. Unique pore selectivity for Cs^+ and exceptionally high NH_4^+ exchange capacity of the chalcogenide material $\text{K}_6\text{Sn}[\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17}]$. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(27): 8875–8883.
- [13] POOJARY D M, CAHILL R A, CLEARFIELD A. Synthesis, crystal-structures, and ion-exchange properties of a novel porous titanosilicate. *Chemistry of Materials*, 1994, **6**(12): 2364–2368.
- [14] PAVEL C C, POPA K. Investigations on the ion exchange process of Cs^+ and Sr^{2+} cations by ETS materials. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **245**: 288–294.
- [15] DOBELIN N, ARMBRUSTER T. Microporous titanosilicate AM-2: ion-exchange and thermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **99**(3): 279–287.
- [16] DING N, KANATZIDIS M G. Selective incarceration of caesium ions by Venus flytrap action of a flexible framework sulfide. *Nature Chemistry*, 2010, **2**(3): 187–191.
- [17] DATTA S J, MOON W K, CHOI D Y, *et al.* A novel vanadosilicate with hexadeca-coordinated Cs^+ ions as a highly effective Cs^+ remover. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, **53**(28): 7203–7208.
- [18] MANOS M J, KANATZIDIS M G. Highly efficient and rapid Cs^+ uptake by the layered metal sulfide $\text{K}_{2.5}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ (KMS-1). *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(18): 6599–6607.
- [19] PARK Y, LEE Y C, SHIN W S, *et al.* Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN). *Chemical Engineering Journal*, 2010, **162**(2): 685–695.
- [20] NAEIMI S, FAGHIHIAN H. Performance of novel adsorbent prepared by magnetic metal-organic framework (MOF) modified by potassium nickel hexacyanoferrate for removal of Cs^+ from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 2017, **175**: 255–265.
- [21] ZHANG J R, CHEN L H, DAI X, *et al.* Distinctive two-step intercalation of Sr^{2+} into a coordination polymer with record high Sr-90 uptake capabilities. *Chem.*, 2019, **5**(4): 977–994.