



Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта победителя I степени

Название работы – Композиты на основе металл-органических каркасов ZIF-8 и ZIF-67и альгината кальция и их применение в сорбции ионов свинца.

Автор – Кравцов Леонид Алексеевич, 11 класс, ГБОУ Школа № 1241, г. Москва.

Руководитель – Дейко Григорий Сергеевич, учитель химии, ГБОУ Школа № 1241, г. Москва.

Основная идея работы, цели, задачи

Проблемы экологии в настоящее время являются крайне важными в современном мире, в частности к ним относятся такие проблемы как: изменение климата, кислотные осадки, нарушение озонового слоя, загрязнение гидросферы, загрязнение почвы, уничтожение лесов.

Одним из наиболее опасных факторов, влияющих на экологическую обстановку, является загрязнение почвы, воздуха и водоемов тяжелыми металлами (ТМ). Основные источники поступления ТМ в различные экологические среды — промышленность, автотранспорт, котельные, мусоросжигающие установки и др. К отраслям промышленности, загрязняющим окружающую среду ТМ, относятся черная и цветная металлургия, добыча твердого и жидкого топлива, горно-обогатительные комплексы и др.

Одним из наиболее экологически опасных тяжелых металлов является свинец, который используется в производстве аккумуляторов, оболочек электрических кабелей, медицинской техники, хрусталя, оптического стекла, красок, многочисленных сплавов и т.д., не говоря уже о производстве, связанном с его получением. Свинец и его соединения токсичны. Особенно ядовиты водорастворимые, например, ацетат свинца (II) и летучие, например, тетраэтилсвинец, соединения.

Актуальной задачей является разработка способов очистки производственных вод от тяжелых металлов, в частности свинца. Одним из наиболее эффективных способов является сорбция ТМ из водных растворов с помощью различных адсорбентов. Для этих целей используются, в частности, сорбенты растительного происхождения – высшие водные растения (биоплато), опилки; минералы, например, цеолиты или бентониты; разнообразные синтетические пористые сорбенты. К ним также относятся различные металл-органические каркасы (metal-organic frameworks, MOF), которые представляют собой координационные металл-органические полимеры, состоящие из неорганической части (катиона металла) и органической части (например, терефталевой кислоты или 2-метилимидазола). MOF, как правило, обладают крайне высокой удельной площадью поверхности. Размер пор в этих соединениях может быть «настроен» под требуемую задачу за счет варьирования химической структуры – путем модификации органической части молекулы и выбора подходящего катиона металла. Металл-органические каркасы широко используются в том числе и для очистки производственных вод от различных тяжелых металлов (например, Cr^{+6} , As^{+5} , Pb^{2+} , Hg^{2+} и др.) [1-3].

Кроме того, современным направлением разработки новых адсорбентов для очистки от ТМ является также не только модификация уже известных металл-органических каркасов, но и создание различных композитов на основе MOF и других компонентов, находящихся либо в его порах, либо снаружи кристаллита. Создание подобных композитов позволяет добиваться наличия специфических взаимодействий с одним из компонентов загрязненной воды,

например, свинцом, что позволяет в целом совмещать пористые свойства MOF и уникальные химические свойства второго компонента композита.

В настоящее время также активно разрабатываются новые высокоэффективные сорбенты на основе доступных веществ. В частности, широко исследуется кальциевая соль природного анионного полимера - альгиновой кислоты $(C_6H_8O_6)_n$, выделяемой с помощью экстракции из бурых водорослей *Laminaria digitata*, [4] – альгинат кальция. В работе [4] были показаны хорошие адсорбционные свойства альгината по отношению к ионам ТМ Pb^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} . Однако авторы отмечают, что размер частиц сорбента оказывается достаточно большим (около 0.5-1 мм).

Ввиду весьма перспективных свойства и уже известных адсорбционных свойств альгината кальция по отношению к ионам свинца, так и металл-органических каркасов для очистки воды от ТМ, мы решили разработать новый композит на основе металл-органического каркаса и альгината кальция, который будет объединять полезные свойства обоих компонентов.

В качестве исследуемых MOF нами было решено выбрать 2 структуры – изоструктурные каркасы ZIF-8 и ZIF-67, структура которых представлена на рисунке 1.

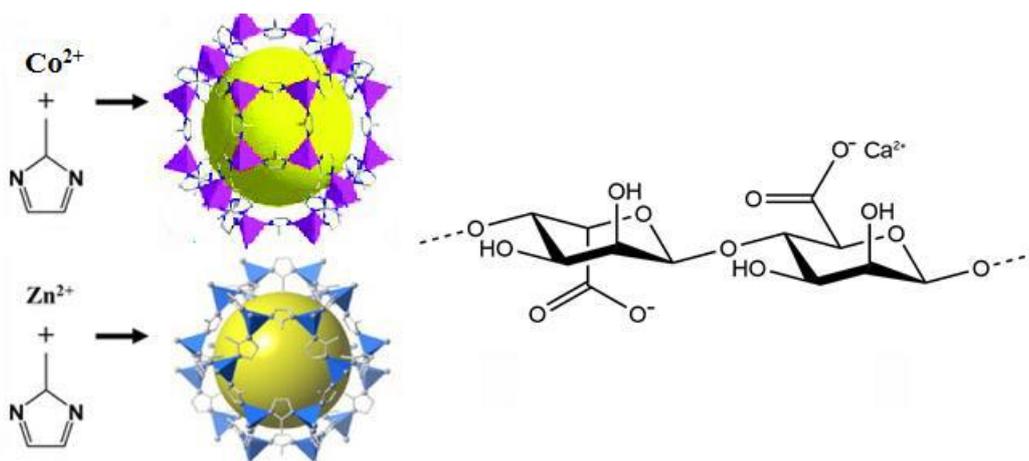


Рис.1. Структуры металл-органического каркаса ZIF-8 (А), ZIF-67 (Б) и альгината кальция (В)

Таким образом, целью данной работы является синтез композита ZIF-8@CA и композита ZIF-67@CA и исследования их сорбционной способности на примере катионов свинца Pb^{2+} .

Основные результаты

на основании литературного обзора нами было решено синтезировать композит на основе металл-органического каркаса ZIF-8 и изоструктурного ему ZIF-67 и альгината кальция. Мы решили начать с исследования наиболее изученного металл-органического каркаса ZIF-8 и получения композита на его основе.

Мы синтезировали каркас ZIF-8 путем смешивания растворов 2-метилимидазола и нитрата цинка в диметилформамиде, после чего полученные кристаллы высушили при $120^{\circ}C$ в течение 24 ч. На рисунке 2 (см. приложение) представлены результаты РФА (дифрактограмма) полученного образца ZIF-8. Все основные пики на дифрактограмме совпадают с приведенными в литературе, что подтверждает кристалличность и структуру

полученного образца [8].

Далее полученный кристаллический порошок был растерт в мелкую пыль и смешан с предварительно приготовленным водным раствором альгината натрия. В первом опыте мы прилили раствор хлорида кальция к полученной суспензии при перемешивании на магнитной мешалке, однако в результате мы не смогли получить целевой композит, ввиду того что образование геля альгината кальция происходило сразу же в месте контакта двух растворов. Образующийся гель, таким образом, препятствовал эффективному смешиванию двух реагентов, и в результате, что было видно невооруженным глазом, ZIF-8 включался в полученный гель неравномерно. На основании полученных наблюдений было обнаружено, что высокоэффективное перемешивание и медленное прибавление в раствор хлорида кальция непосредственно в «водоворот», создаваемый мешалкой, являются необходимыми условиями образования однородного композита. Магнитная мешалка, очевидно, не может обеспечить столь эффективное перемешивание, поэтому в следующем опыте мы решили использовать верхнеприводную механическую мешалку (около 600 об/мин) на максимально возможных оборотах для того, чтобы решить эту проблему. При проведении синтеза в этих условиях образующийся композит получался в виде мелко раздробленных капель геля, после этого полученный гель отфильтровали, высушили и растерли в порошок для проведения адсорбционных экспериментов. Отметим, что мы не изучали полученный композит методом РФА, ввиду того что образец содержит большое количество аморфной фазы альгината кальция.

После этого мы приступили к изучению процессов адсорбции свинца на данном композите. Наша задача заключается в определении содержания катионов Pb^{2+} в водном растворе после проведения адсорбции на полученных сорбентах, содержащих цинк. Для этого нам было необходимо предварительно отработать аналитическую методику определения свинца в присутствии цинка. Как уже было отмечено в литературном обзоре, существует большое количество способов определения свинца. Нами был выбран спектрофотометрический метод, поскольку для наших целей он является наиболее простым и удобным способом определения для нашего диапазона концентраций. Отметим, что в литературе в качестве стартовой концентрации Pb^{2+} выбирают 300 мг/л, соответственно конечная концентрация Pb^{2+} ожидалась в районе 0-100 мг/л, в зависимости от навески адсорбента. Фотометрический метод подразумевает построение графика зависимости светопоглощения от концентрации Pb^{2+} в растворе. Отметим, что существует большое количество различных методик для определения свинца с применением дитизона. Однако практически все эти методики подразумевают экстракцию комплекса (дитизоната свинца) в органический растворитель (CCl_4), что значительно увеличивает трудоемкость анализа. Поэтому мы предпочли использовать методики, не включающие этап экстракции, а подразумевающие прямое фотометрирование окрашенного водного раствора свинца.

Вначале мы выбрали методику, предложенную в работе [23], основанную на использовании СТАВ (цетилтриметиламмония бромид) в качестве ПАВ для образования мицелл для солюбилизации дитизоната свинца.

К аликвоте раствора Pb^{2+} мы добавляли раствор дитизона, соляную кислоту и СТАВ после чего фотометрировали. Однако, в диапазоне концентраций от 0.5 до 20 мг/л нам не удалось получить линейную зависимость светопоглощения от концентрации. При повышении концентрации наблюдаемая величина светопоглощения вырастала до 0.4 при длине кюветы 5 см и в дальнейшем не увеличивалась. Поэтому, от этой методики было решено отказаться, и в дальнейшем мы использовали методику, указанную в работе [25].

Для построения градуировочного графика и дальнейшего определения в свинце в наших опытах мы использовали металлохромный индикатор ПАР – пиридилазорезорцин (рис. 3), который образует окрашенный комплекс со свинцом.

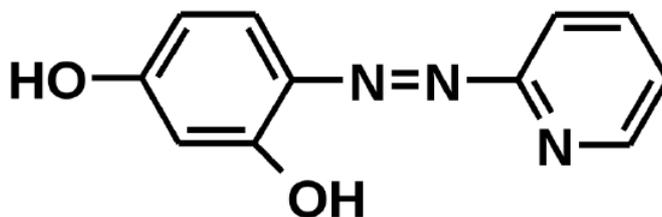


Рис.3. Структура ПАР.

В данной методике мы добавляли к 5 растворам известной концентрации нитрата свинца (от 0 до 20 мг/л) водный раствор ПАР, после чего к аликвоте добавляли растворы аммонийного буфера (рН 10), содержащий также 1% KCN (для маскировки ионов цинка и кобальта), поскольку в наших условиях может происходить частичный гидролиз или ионный обмен с металл-органическим каркасом ZIF-8 с образованием ионов Zn^{2+} . Отметим, что ионы кальция в ожидаемых концентрациях не мешают определению свинца, так как не образуют комплекс с ПАР. В результате нами была получена калибровочная кривая (рис. 4). Отметим, что угол наклона кривой несколько меняется в области больших концентраций, что может быть связано с возможностью образования ассоциатов ПАР: Pb^{2+} вида $(Pb(PAR))_n$, что приводит к уменьшению наблюдаемой оптической плотности. Для предотвращения этой проблемы целесообразно работать с еще более разбавленными растворами, а также строить градуировочный график по большему количеству экспериментальных точек.

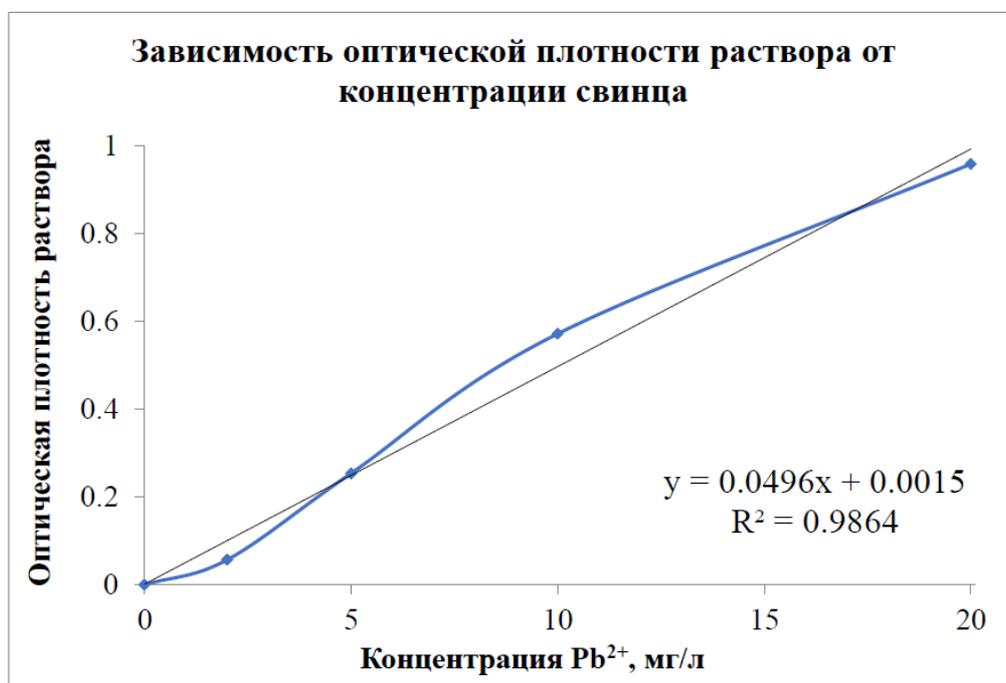


Рис.4. Градуировочный график.

После этого мы провели эксперимент по количественному определению емкости адсорбентов и степени удаления свинца при различном соотношении массы сорбента и массы свинца в водном растворе. В качестве образцов сравнения мы выбрали исходный металл-органический каркас ZIF-8 и монтмориллонит, который представляет собой природный минерал, обладающий ионно-обменными и сорбционными свойствами и применяется в процессах водоочистки. Мы приняли решение не изучать адсорбцию свинца

на чистом альгинате кальция ввиду того, что данные по этому сорбенту уже имеются в литературе и оказываются сопоставимыми с металл-органическим каркасом ZIF-8 [4]. Отметим, что мы также оценили кинетику сорбции путем отбора проб через час после начала эксперимента из каждого образца. В результате были получены следующие параметры сорбции и степени удаления свинца (таблица 1).

№	Название	Навеска сорбента, мг	Объем раствора Pb ²⁺ , мл	Конц. Pb ²⁺ , мг/л	Емкость, мг/г		Степень удаления Pb ²⁺ , %	
					Через час	Через 24 ч	Через час	Через 24 ч
1	ZIF-8@CA	300	100	300	79.2	92.9	78.2	90.0
2	ZIF-8	300	100	300	27.5	70.8	26.5	69.8
3	ZIF-8@CA	30	30	300	162.8	281.5	54.2	93.8
4	ZIF-8@CA	90	30	100	25.4	31.7	76.2	95.2
5	ZIF- 67@CA	150	50	100	33.1	33.0	83.4	99.1
6	ZIF- 67@CA	50	50	300	276.9	298.1	92.3	99.4
7	ZIF- 67@CA	150	50	300	95.0	99.7	95.0	99.7
8	ZIF-67	150	50	300	99.8	99.9	99.8	99.9
9	Монт-мориллонит	30	30	300	55.0	68.9	55.0	68.9

Для нашего композита ZIF-8@CA следует ожидать 2 возможных механизма удаления свинца: адсорбционный, связанный с наличием большого количества пор в металл-органическом каркасе, и ионно-обменный, который условно может быть представлен следующим образом (рис. 5).

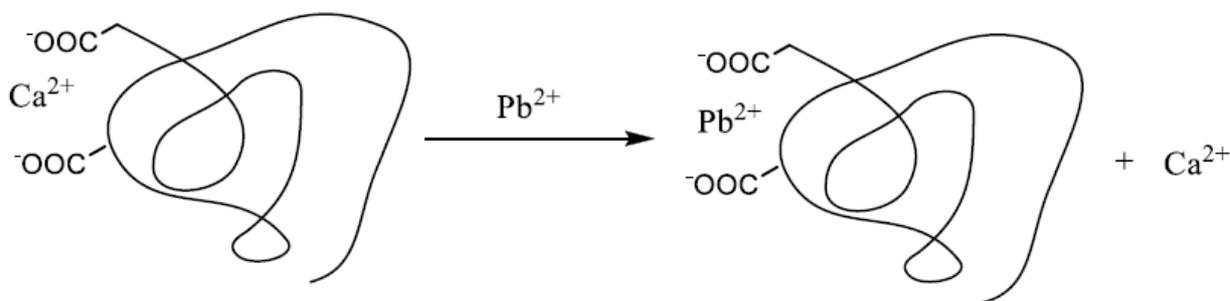


Рис. 5. Реакция ионного обмена между ионами Pb²⁺ и альгинатом кальция.

Вначале нами были получены результаты адсорбции свинца на композите ZIF-8@CA и металл-органическом каркасе ZIF-8 (номера образцов 1 и 2 в таблице 1), причем заметим, что соотношение навески сорбента и массы Pb²⁺ являлось равным 10 : 1. То есть, максимальная возможная емкость, рассчитанная по формуле (2) составит 100 мг/г. В данном случае нам удалось достигнуть практически максимально возможной емкости в условия эксперимента для композита ZIF-8@CA спустя 24 часа, а степень удаления свинца составила 90%. Исходный немодифицированный металл-органический каркас ZIF-8 (образец номер 2) показал емкость практически в 3 раза меньше спустя 1 час адсорбции, что, по-видимому, с отсутствием на его поверхности карбоксильных групп из альгината кальция. В этих экспериментах мы убедились, что свойства композита превышают свойства исходного металл-органического каркаса. В дальнейшем мы провели эксперименты по уточнению максимально возможной емкости сорбента и степени удаления свинца, а также провели сравнение в тех же условиях с минералом монтмориллонитом.

Для этого, в эксперименте №3, при такой же концентрации ионов Pb^{2+} (300 мг/л) мы уменьшили массу сорбента в 3 раза - до 30 мг с целью оценки емкости сорбента. В результате, наблюдаемая в этих условиях емкость также увеличилась практически в 3 раза - до 280 мг/г, что является весьма хорошим показателем при сравнении с другими сорбентами (ZIF-8 и монтмориллонит). Отметим, что в аналогичных условиях в работе [4] емкость альгината кальция по ионам Pb^{2+} составила 138.6 мг/г. Таким образом, можно утверждать, что нам удалось получить композит, обладающий адсорбционными свойствами, превосходящими таковые для каждого из его компонентов (металл-органических каркас и альгинат кальция по отдельности).

В эксперименте №4 мы уменьшили концентрацию ионов Pb^{2+} в 3 раза (до 100 мг/л) для оценки максимально возможной степени удаления. В таких условиях удалось улучшить степень удаления свинца на 5% до 95%.

Полученная величина является достаточно высокой для условий тестирования сорбентов в таких условиях. Возможно, при проведении адсорбционного эксперимента в колонке, заполненной сорбентом, можно достичь гораздо большей степени удаления свинца, благодаря хроматографическому режиму адсорбции (так как к последующему слою сорбента приходит все более очищенный от свинца раствор, что позволяет в конечном итоге достигать максимальных степеней извлечения).

В эксперименте №5 мы исследовали сорбционные свойства минерала монтмориллонита по отношению к ионам Pb^{2+} . В результате емкость этого минерала оказалась ниже, чем у нашего композита. Аналогичные результаты были получены в работе [28], в которой максимальная емкость сорбента составила 100 мг/г по свинцу.

Сравнивая результаты по адсорбции через 1 час и 24 часа отметим, что во всех случаях мы не наблюдали достижения адсорбционного равновесия в течение часа, что говорит о том, что исследуемый процесс протекает достаточно медленно. Возможно, это объясняется достаточно медленной диффузией ионов Pb^{2+} в пористых материалах.

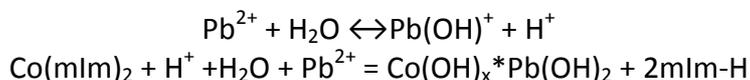
После полноценного изучения адсорбционных свойств как каркаса ZIF-8, так и композита ZIF-8@CA на его основе, мы приступили к изучению адсорбционных свойств изоструктурного ему каркаса ZIF-67, где атомы цинка замещены на атомы кобальта.

Нами были проделаны аналогичные эксперименты в тех же условиях, что и для ZIF-8 и ZIF-8@CA. Для синтеза ZIF-67 мы выбрали наиболее простую методику, даже по сравнению с ZIF-8, которая заключается в сливании водных растворов соли и органической кислоты и их последующем перемешивании. В результате сливания водных растворов 2-метилимидазола и нитрата кобальта нам удалось выделить темно-фиолетовые кристаллы ZIF-67 с выходом около 60%. Структуру полученного соединения мы подтвердили методом РФА (рис. 3, приложение). Все основные пики на дифрактограмме совпадают с приведенными в литературе, что подтверждает кристалличность и структуру полученного образца [20].

Далее мы приступили к синтезу композита на основе ZIF-67 и альгината кальция. Для этого мы воспользовались аналогичной методикой, что и примененной ранее для синтеза ZIF-8@CA. Отметим, что в случае использования в качестве источника металла хлорида кальция нам не удалось получить удовлетворительный результат, поскольку первоначально полученный осадок фиолетового цвета (цвет исходного ZIF-67) достаточно быстро менялся на зеленовато-синий. Можно предположить, что этот эффект обусловлен возможным образованием хлоридных комплексов кобальта с анионами Cl^- , которые образуются в ходе

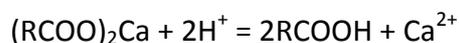
ионно-обменной реакции между альгинатом натрия и хлоридом кальция. Для решения этой проблемы мы решили заменить хлорид кальция на нитрат кальция, в результате нами был успешно получен требуемый композит и образования иных продуктов с посторонней окраской не наблюдалось.

Следующим этапом работы было получение аналогичных данных по адсорбции ионов Pb^{2+} для ZIF-67 и композита на его основе. Во-первых, мы обнаружили, что в результате выдержки с раствором $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией около 300 мг/л металл-органический каркас ZIF-67 разрушается. В образце после 1 часа выдержки в растворе с концентрацией Pb^{2+} 300 мг/л после центрифугования в осадке отделяется неизменившийся ZIF-67, а центрифугат имеет коричнево-фиолетовую окраску, по-видимому, обусловленную коллоидными частицами смешанных гидроксидов кобальта и свинца. После отстаивания в течение нескольких дней происходит коагуляция коллоидных частиц и в результате повторного центрифугирования получается бесцветный прозрачный раствор, который и подвергся фотометрическому анализу. Данный процесс вероятно может быть описан следующим образом:



mIm – 2-метилимидазол.

В случае анализа образцов композита ZIF-67@CA подобного разрушения не происходило и все анализируемые растворы оставались прозрачными в течение недели. Можно предположить, что альгинат кальция «защищает» металл-органический каркас от гидролиза, выступая в качестве слабого основания благодаря своим ионно-обменным свойствам. Данный эффект может быть описан следующей химической реакцией:



Таким образом, можно утверждать, что использование чистого ZIF-67 не представляется возможным в качестве адсорбента для ионов свинца, тем не менее нам удалось достичь практически количественного удаления свинца из воды в течение 1 часа.

Последним этапом работы стало изучение адсорбции свинца на композите ZIF-67@CA. Отметим, что по сравнению с ZIF-8@CA процесс сорбции свинца происходит значительно быстрее на аналогичном композите с ZIF-67, что подтверждается данными из таблицы 1. По сравнению с композитом на основе ZIF-8 композит ZIF-67@CA способен удалить более 90% свинца из раствора за 1 час. Мы считаем, что это обусловлено значительно большей удельной площадью поверхности ZIF-67 по сравнению с ZIF-8. Согласно литературным данным, площадь поверхности ZIF-67 составляет около 1250 м²/г, а ZIF-8 – 850 м²/г, благодаря чему сорбция ионов свинца происходит быстрее [19,20]. Степень удаления свинца также оказалась выше – в случае ZIF-67@CA достигается практическое полное удаление свинца из раствора за 24 часа.

Подводя итоги, отметим, что композит на основе ZIF-67 оказывается более эффективным сорбентом свинца по сравнению с аналогичным композитом на основе ZIF-8. Кроме того, на основе данной работы мы можем сделать вывод о том, что всего лишь «незначительная» замена одного атома на другой в составе изоструктурных металл-органических каркасов приводит к весьма радикальным изменениям как в стабильности структур по отношению к другим ионам (например, H^+), так и в максимальной емкости по ионам свинца композитов на их основе.

Выводы, заключение, перспективы

По результатам работы были достигнуты следующие *результаты*:

1. Были синтезированы металл-органические каркасы ZIF-8 и ZIF-67, охарактеризованные методом РФА.
2. Были синтезированы композиты, состоящие из металл-органических каркасов ZIF-8 или ZIF-67 и альгината кальция. Показано, что высокоэффективное перемешивание и медленное перемешивание реагентов являются ключевыми факторами для получения данных композитов.
3. Была отработана методика количественного определения катионов Pb^{2+} в водных растворах методом фотоколориметрии.
4. Определена емкость и степень удаления катионов Pb^{2+} для металл-органического каркаса ZIF-8 или ZIF-67 и композитов на их основе, а также для монтмориллонита. У композита ZIF-8@CA емкость по катионам свинца составила 280 мг/г, что превосходит емкость отдельных компонентов композита – ZIF-8 и альгината кальция. А у композита ZIF-67@CA емкость по катионам свинца составила 299 мг/г. Максимальная степень удаления ионов свинца составила 99% у ZIF-67@CA.
5. Было обнаружено, что металл-органический каркас ZIF-67 разрушается с образованием окрашенного коллоидного раствора в присутствии разбавленного раствора нитрата свинца. Вместе с тем, в аналогичных условиях композит на основе ZIF-67 и альгината кальция не образует подобного коллоидного раствора.
6. По сравнению с ZIF-8@CA, композит на основе ZIF-67 оказался более эффективным в удалении свинца, при этом сорбция свинца из раствора за 1 час оказалось существенно выше.

Список цитированных источников

1. Z. Noraei, A. Jafari, M. Ghaderpoori, B. Kamarehie, A. Ghaderpoury, Use of metal-organic framework to remove chromium(VI) from aqueous solutions, Environ. Health Sci. 17 (2019) 701-709.
2. E. Bahmani, S. Koushkbaghi, M. Darabi, A. Zabihisahebi, A. Askari, M. Irani, Fabrication of novel chitosan-g-PNVCL/ZIF-8 composite nanofibers for adsorption of Cr(VI), As(V) and phenol in a single and ternary systems, Carbohydr. Polym. 224 (2019) 115148-115158.
3. L. Wang, X. Zhao, J. Zhang, Z. Xiong, Selective adsorption of Pb(II) over the zinc-based MOFs in aqueous solution-kinetics, isotherms, and the ion exchange mechanism, Environ. Sci. Pollut. R. 24 (2017) 14198-14206.
4. Papageorgiou S. K. et al. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from Laminaria digitata. // J. Hazard Mater. 2006. № 137(3). P. 1765-1772.
5. Keskinan O. et al. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (Ceratophyllum demersum). // Bioresource Technology. 2004. № 92(2). P. 197-200.
6. Balintova M. et al. A study of sorption heavy metals by natural organic sorbents. // Int. J. of Energy And Environment. 2016. V. 10. P. 189-194.
7. Hamidpour M. et al. Sorption of on Iranian bentonite and zeolite: kinetics and isotherms. // Environmental Earth Sciences. 2011. V. 62. I. 3. P. 559-568.
8. Zhao Y. et al. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Adsorption onto ZIF-8 Nanocrystals. // Chemistry Letters. 2015. V.44. № 6. P. 758-760.
9. Lu M. et al. Highly efficient removal of Pb^{2+} by a sandwich structure of metal-organic framework/GO composite with enhanced stability. // New J. Chem. 2019. № 43. P. 1032-1037.
10. C. Wu, L. Chou, L. Long, X. Si, W. Lo, C. Tsung, T. Li, Structural control of uniform MOF-74

- microcrystals for the study of adsorption kinetics, *ACS Appl. Mater. Inter.* 11 (2019) 35820-35826.
11. S. Jamshidifard, S. Koushkbaghi, S. Hosseini, S. Rezaei, A. Karamipour, A. Jafari rad, M. Irani, Incorporation of UiO-66-NH₂ MOF into the PAN/chitosan nanofibers for adsorption and membrane filtration of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) ions from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 368 (2019) 10-20.
 12. M. Bonneau, C. Lavenn, P. Ginet, K. Otake, S. Kitagawa, Upscale synthesis of a binary pillared layered MOF for hydrocarbon gas storage and separation, *Green Chem.* 22 (2020) 718-724.
 13. L. Zhou, N. Li, G. Owens, Z. Chen, Simultaneous removal of mixed contaminants, copper and norfloxacin, from aqueous solution by ZIF-8, *Chem. Eng. J.* 362 (2019) 628-637.
 14. Y. Wang, Z. Lan, X. Huang, H. Liu, J. Guo, Study on catalytic effect and mechanism of MOF (MOF = ZIF-8, ZIF-67, MOF-74) on hydrogen storage properties of magnesium, *Int. J. Hydrogen Energ.* 44 (2019) 28863-28873.
 15. K. Park, Z. Ni, A. Côté, J. Choi, R. Huang, F. Uribe-Romo, H. Chae, M. O’Keeffe, O. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *P. Natl. A. Sci.* 103 (2006) 10186-10191.
 16. R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. Yaghi, High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture, *Science* 319 (2008) 939-943.
 17. H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science* 341 (2013) 1230444-1230455.
 18. Beldon, P. J., Fábíán, L., Stein, R. S., Thirumurugan, A., Cheetham, A. K., & Friščić, T. (2010). Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(50), 9640–964
 19. Park, K. S., Ni, Z., Cote, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., ... Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186–10191.
 20. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Materials Letters*, 82, 220–223
 21. Zhang, H., Zhong, J., Zhou, G., Wu, J., Yang, Z., & Shi, X. (2016). Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-67. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 1–9.
 22. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964. 899 с.
 23. Khan H. A Rapid Spectrophotometric Method for the Determination of Trace Level Lead Using 1,5-Diphenylthiocarbazone in Aqueous Micellar Solutions. // *Analytical Sciences*. 2007. № 23 (2). P. 193-199.
 24. Кулешова Н. В., Савина Л. А. Фотометрическое определение свинца в водных растворах по реакции с ксиленоловым оранжевым. // *Вестник Нижегород. гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского*. 2004. № 1. С. 219-224.
 25. Dagnall R. M. Determination of lead with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol-1. // *Talanta*, 1965. V.12. I. 6. P. 583-588.
 26. Lee Y. R. et al. ZIF-8: A comparison of synthesis methods. // *Chemical Engineering Journal*. 2015. № 271. P. 276–280.
 27. Naga B. A. et al. Removal of Lead from Water Using Calcium Alginate Beads Doped with Hydrazine Sulphate-Activated Red Mud as Adsorbent. // *J. Anal. Methods Chem.* 2017. № 1. P. 1-13.
 28. Teran E. et al. Assessment of sorption capability of montmorillonite clay for lead removal from water using laser-induced breakdown spectroscopy and atomic absorption spectroscopy. // *Microchemical Journal*. 2019. № 144. P. 159-165.

Приложение

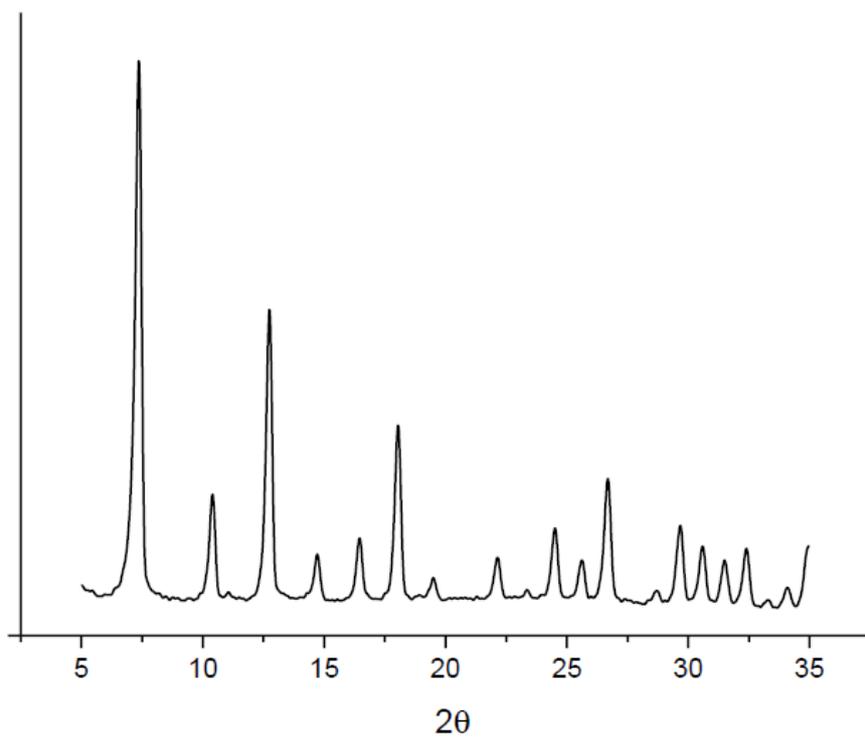


Рис.2. Дифрактограмма полученного образца ZIF-8.

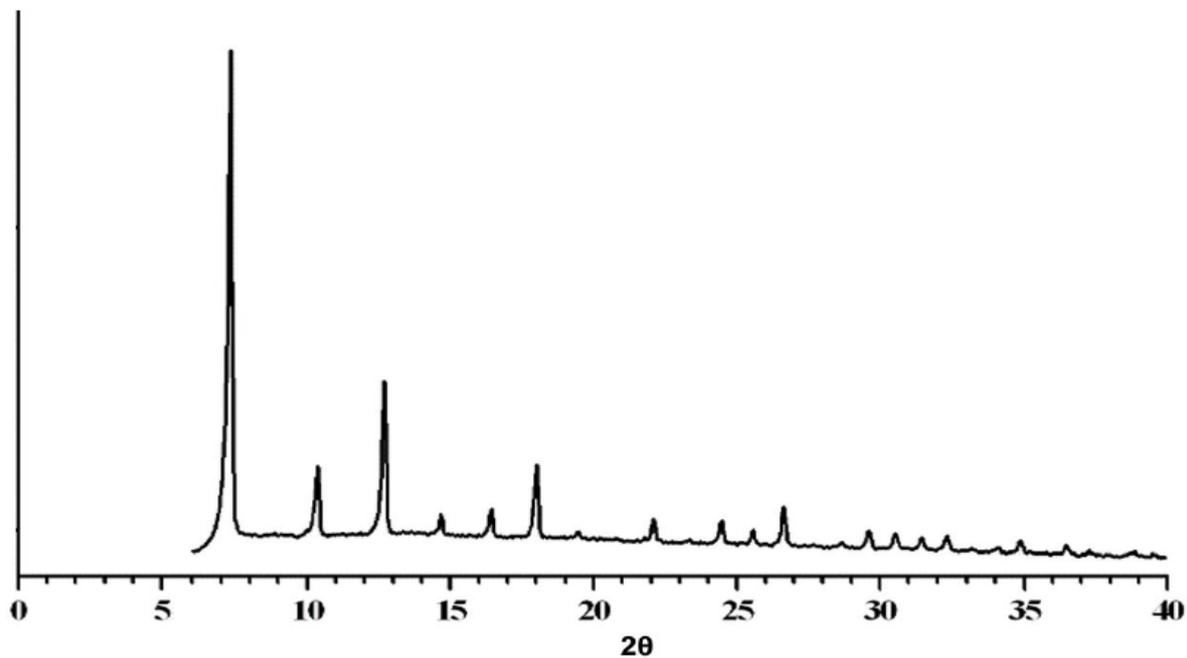


Рис.3. Дифрактограмма полученного образца ZIF-67.