

Research Progress on Removal of Heavy Metals in Water by Covalent Organic Framework Materials

Haolin Zhang, Xiuzhen Yang

Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan

Email: 1240681808@qq.com, 8436691@qq.com

Received: Jul. 15th, 2020; accepted: Aug. 4th, 2020; published: Aug. 11th, 2020

Abstract

Covalent Organic Frameworks (Covalent Organic Frameworks, COFs) are a type of crystalline porous materials self-assembled by pure organic small molecules through dynamic covalent chemistry. Due to their low density, large specific surface area, controllable structure and easy function and other characteristics, it has good application value in the fields of adsorption, catalysis, optoelectronics, sensing, etc., and the material has received extensive attention in the field of pollutant removal. In recent years, it has been successfully applied in water treatment, including removal compared with organic matter, organic pollutants and heavy metals in water are more harmful, toxic, and difficult to degrade. Organic framework materials show great potential for the removal of heavy metals. The following is a summary of the research progress of COFs and COFs composites in removing heavy metal ions in recent years, and prospects for their application prospects.

Keywords

Covalent Organic Frameworks, Water Treatment, Adsorption, Heavy Metals

共价有机框架材料去除水中重金属的研究进展

张浩麟, 杨秀贞

湖南科技大学, 湖南 湘潭

Email: 1240681808@qq.com, 8436691@qq.com

收稿日期: 2020年7月15日; 录用日期: 2020年8月4日; 发布日期: 2020年8月11日

摘要

共价有机框架材料(Covalent Organic Frameworks, COFs)是一类由纯有机小分子通过动态共价化学自

组装而成的晶型多孔材料, 因其密度小、比表面积大、结构可控及易于功能化等特点, 在吸附、催化、光电、传感等领域中有很好的应用价值, 并且该材料在污染物去除领域受到了广泛的关注, 近些年来成功在水处理方面展开应用, 包括去除水中有机污染物和重金属, 相对于有机物, 重金属危害大、毒性强且难以降解, 有机框架材料则在吸附去除重金属方面表现出巨大的潜力。下文通过总结最近几年COFs、COFs复合材料在去除重金属离子方面的研究进展, 并对其应用前景做出展望。

关键词

共价有机框架, 水处理, 吸附, 重金属

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着社会经济的发展, 工业化程度的提高, 很多含有重金属的废水会被排放到自然水体中[1]。造成水体污染。重金属不同于其他有机污染物, 不会被生物降解, 且对水体的毒害作用非常大, 并且会在水生植物、水生动物体内富集, 而且很多重金属有较强的毒性和致癌性, 比如汞、铅、铬、砷[2]。如果不及对水体中重金属进行去除, 人们通过直接或间接饮用含有重金属的水, 会对人体造成非常大的危害。因此去除水中重金属是保护水环境和人类健康的重点工作。

现今去除重金属的方法有很多, 比如化学沉淀法、电化学法、离子交换法、膜分离技术、吸附法。相比其它方法, 吸附法因环保、可循环使用、节能、成本低、易操作、效果好而得到众多学者的广泛关注。

天然沸石是一种无机结晶硅酸盐材料, 能够作为阳离子交换剂使用, 但是阳离子易水解, 造成其表面带有负电荷, 难以吸附水中阴离子污染物。活性炭是一种最常用吸附剂, 施等[3]对活性炭吸附去除重金属做了研究进展, 并指出活性炭缺点之一是再生成本过高, 影响进一步发展。纳米材料的比表面积大, 有着与重金属离子结合的大量活性基团, 因此成为废水净化的吸附剂。Wadhawan 等[4]综述了纳米材料作为吸附剂在去除废水中重金属离子中的作用, 并指出限制纳米材料应用的主要障碍是其不稳定性, 并且在处理后从水中去除不便。生物吸附剂是利用细菌、藻类和真菌等生物体去除水中重金属。近些年来, 很多生物物种被用作生物吸附剂去除重金属, 很多创新性的生物吸附剂被发现。虽然去除率高, 但是经济效益差, 难以在实际中开展应用。

在科技的进步和化学家对吸附剂的研究发展, 一种新型的吸附剂出现, 它就是共价有机框架材料(COFs), 因其具有良好的吸附性能, 一度成为众多学者重点研究的对象。共价有机骨架是一类结晶性多孔聚合物, 可实现有机单元的原子精确整合, 以创建预先设计的骨架和纳米孔[5]。COFs 具有比表面积大、孔隙率高、规则的孔结构、孔径可调、较高的化学稳定性、开放的金属位点和化学可修饰性和便捷的功能设计等诸多优点。凭借这些优势, 即使在水介质中甚至更苛刻条件下也能稳定发展, COFs 的应用范围已经不仅仅是气体的储存分离和催化, 已经拓展到其他领域, 比如吸附去除、感测和降解污染物[6]。在环境治理领域引起众多学者关注。

所以, 本文将对 COFs 材料以及改性 COFs 材料去除水体中重金属的研究进展做综述, 并对今后 COFs 材料的发展做一个展望。

2. 金属有机框架材料去除水体中重金属

2.1. COFs 吸附去除汞

汞是一种有毒的重金属, 被认为是十大关注的主要化学品之一。在无机汞的形式中, 汞阳离子已被证明是一种主要的有毒物质, 可以对肾脏和肺造成损害。汞一旦转化为其有机汞形式(如甲基汞 MeHg), 便会充当有效的神经毒素, 损害大脑功能。元素汞主要是氧化成二价汞后沉积到水体中, 并且难以降解[7]。因此必须对水中汞进行去除。

Ding 等[8]合成一种基于硫醚的荧光共价有机框架 COF-LZU8, 是荧光 COF 去除重金属离子中的首次应用, 他将刚性和扩展的 π 共轭框架构建为荧光团, 而且嵌入均匀且密集分布的硫醚侧链作为离子载体, Hg^{2+} 与 COF-LZU8 的硫原子之间存在强烈的选择性相互作用得以去除。Ge 等[9]利用微波辅助生产 Fe_3O_4 修饰的基于三聚氰胺的多孔共价有机骨架 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{M-COFs}$, 具有大的比表面积和良好的磁分离性能。由于 M-COF 中 N 基团的高密度, 即使在 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 同时存在的情况下, 该吸附剂只对 Hg^{2+} 表现出高度选择性, 并不受其他离子的干扰, 其吸附容量达到 97.65 mg/g。Meri-Bofi 等[10]设计并合成硫醇接枝的亚氨基共价有机框架 TPB-DMTP-COF-SH。经过测试在汞含量为 10 mg/L 高浓度水溶液经过该材料处理几分钟后, 溶液中的 Hg^{2+} 浓度降至 1.5 $\mu\text{g/L}$, 低于饮用水的极限。其吸附容量为 4395 mg/g, 是迄今为止报道的最高值。Huang 等[11]通过 TAPB 和 BMTTPA (2,5-双(甲硫基)对苯二甲醛)缩合合成 TAPB-BMTTPA-COF。它的表面积和孔体积分别为 1934 m^2/g 和 1.03 cm^3/g 。在沸水、pH 值在 3~4 的工业废水中仍保持了高结晶度。该材料对 Hg^{2+} 的去除能力远高于大多数多孔材料, 吸附容量为 734 mg/g。经过六个周期的使用, 仍保留了原始容量的 92%, 可回收率极高。Sun 等[12]通过用 1,2-乙二硫醇处理 COF-V 合成的新材料(COF-S-SH)在去除水溶液中的汞表现出很高的效率, Hg^{2+} 吸附容量为 1350 mg/g, 超过了迄今为止报道的所有硫醇和硫醚官能化材料。每个 Hg^{2+} 通过 COF-S-SH 中的分子内协作被两个 S 结合, 因此表现出优异的亲和力。Cui 等[13]通过溶剂热法将碳酰肼(CHYD)和 TFPPy 的缩合合成了一种新的高发光氮基 COF, 名为 TFPPy-CHYD。不同于其它硫基 COF, 它首次引入了柔性碳酰肼连接单元, 通过调节骨架的层间 π - π 堆积可逆地结合汞, Hg^{2+} 吸附容量高达 758 mg/g。Lu 等[14]在乙烯基 COF (C@COF) 的基础上设计合成了羧基官能化的 COF (COOH@COF), 可以获得对 Hg^{2+} 99.1 mg/g 的高吸附能力, 其根本原因是羧酸官能团。当 pH 在 2~6 时, 随着 pH 增加, 可以获得更大的 Hg^{2+} 吸附能力, 实验得知, 在 25 $^\circ\text{C}$ 时是 Hg^{2+} 结合 COOH@COF 的最适条件。Tao 等[15]通过 SO_3^- 改性的 COF (COF- SO_3H) 浸入到氨水中合成新的吸附剂 $[\text{NH}_4]^+[\text{COF-SO}_3^-]$, 该材料在通道内显示丰富的独立 SO_3^- 单元, 可选择性地捕获 Hg^{2+} , 由于 H^+ 替代 $[\text{NH}_4]^+$ 的去质子化有利于 $[\text{NH}_4]^+$ 和 Hg^{2+} 以及下一个 Hg-O 之间的阳离子交换, 因此 $[\text{NH}_4]^+[\text{COF-SO}_3^-]$ 的吸附性能超过了 COF- SO_3H , 具有高达 1299 mg/g 的超高吸附能力。Huang 等[16]首次采用了一种简便的盐介导的结晶方法和后续的切割策略(二硫键单体)将 M-DAPSx-COF 合成硫醇官能化的 M-DPAS₅₀-COF-SH, Hg^{2+} 最大吸附容量为 383 mg/g。在外来离子和酸性条件下, 由于 S 原子与 Hg^{2+} 之间强烈的软-软相互作用, 使得去除效率保持在 99% 以上。Li 等[17]制备了一种新型的硫醇官能化共价有机骨架(COF-S-SH), 与之前的方法不同的是使用 COF-V 和 1,2-乙二硫醇的硫醇-烯“点击”反应获得 COF-S-SH, 其具有结合 Hg^{2+} 的特殊官能团(-S-SH), 值得注意的是 Hg^{2+} 在 COF-S-SH 上的吸附由于硫和汞元素之间的强相互作用, 而不是 -S-S⁻ 和 Hg^{2+} 离子之间的静电相互作用。其吸附效率可达 88.28%, 最大吸附容量为 588.2 mg/g, 经过试验得知酸度对其吸附量没有明显影响。He 等[18]通过两个三芳基胺基单体的 Suzuki 聚合在微乳液条件下合成了一种更简单的 COF (TNP-CHO), 以用来荧光检测和去除 Hg^{2+} , 在有 Hg^{2+} 的区域出现可见的荧光淬灭, 并且有效去除了 95%

以上的 Hg^{2+} 。Wang 等[19]在 COF-LZU1 中加入 AgNO_3 原位合成 COF 负载的 Ag NPs 杂化材料(Ag NPs@COF-LZU1)。首次研究了酸性溶液中汞离子的吸附性能, 吸附容量为 113 mg/g。且去除 Hg^{2+} 速度非常快, 超过了之前许多基准材料的报告值。而且具有超过 150% 的 Ag 原子利用率, 是一种酸性溶液中去除 Hg^{2+} 有效的吸附剂。

2.2. COFs 吸附去除铅

随着电池制造业、冶炼行业的发展, 铅被大量利用, 因此过量的铅被排放到环境和水体中, 由于其稳定的不可降解性, 导致环境和水体遭到污染, 甚至会损伤人类身体健康。而且铅也是人体唯一不需要的微量元素, 污染周期长。还可通过血液进入脑组织, 损害小脑及大脑皮层, 干扰代谢活动, 引起脑小毛细血管内皮层细胞肿胀, 造成弥漫性脑损伤[20]。为了人类健康发展和建设环境友好型社会, 去除水环境中重金属铅必须引起关注, 且对经济发展具有一定的价值。

Gupta 等[21]通过螺硼酸酯键合成了一种离子型 COF (ICOF-1), 由带负电荷的骨架和二甲基铵(DMA^+)离子组成。通过与 ICOF-1 中的 DMA^+ 离子交换而从 PbCl_2 水溶液中去去除 Pb^{2+} , Pb^{2+} 离子被完全交换并保留在 ICOF-1 中, 由于 ICOF-1 的排斥, 没有交换任何 Cl^- 离子。Lu 等[14]在乙烯基 COF (C@COF) 的基础上设计合成了羧基官能化的 COF (COOH@COF), 羧基功能通过点击反应接枝到 COF 材料上。在 pH 为 6 温度为 25°C 时, 对水中 Pb^{2+} 表现出 123.9 mg/g 的高吸附能力。经过 20 个循环, COOH@COF 仍保持几乎相同的吸附容量, 可循环利用率高。Xu 等[22]设计合成了配体三嗪(Tz)和羟基(OH)双官能团的基于共价有机骨架的吸附剂(COF-Tz-OH)。由于沿孔壁的含 N、O 的螯合位点可以充当有效的 Pb^{2+} 结合位点, 并提供多孔结构与 Pb^{2+} 离子之间的静电相互作用, 因此 Pb^{2+} 吸附容量高达 476 mg/g, 超过了迄今为止报道的大多数纳米多孔材料和层状双氢氧化物的最大吸收能力。Li 等[23]通过便捷高效的球磨法合成的具有酰氯和氨基的两种类型的酰胺基 COFs 材料, 分别是芳族二胺的 COF-TP 和直链二胺的 COF-TE, 因为较少的芳族骨架和弱的 π - π 堆积可促进 Pb^{2+} 较高的内部扩散, 使 COF-TP 和 COF-TE 成为去除 Pb^{2+} 的有效吸附材料。在测试 pH 范围内, COF-TE 的吸附容量比 COF-TP 高, COF-TE 上较高的酰胺基含量导致其吸附容量为 185.7 mg/g, 高于 COF-TP 的 140.0 mg/g。Gao 等[24]通过温和的溶剂热溶液-悬浮法合成了一种新型巯基官能化的 COF (COF-SH)。该吸附剂对 Pb^{2+} 吸附容量高达 239 mg/g。在多种重金属存在下, 由于大量的硫物质充分分散在 COF-SH 表面的整个通道中, 溶液中的 Pb^{2+} 首先转移到 COF-SH 的表面, 然后通过液膜扩散到材料的孔中, 最后通过巯基螯合吸附到材料中, 而其他金属不能与 Pb^{2+} 竞争 COF-SH 上的吸附位点, 因此 COF-SH 可有效去除 Pb^{2+} 。Xu 等[25]在均质的 PVDF/DMAc 溶液中合成 COF, 其具有 Pb^{2+} 去除性能的亲水性 COF 改性的 PVDF 超滤膜。该改性膜的水通量高达 123 L/m²h, 由于孔径减小和表皮层结构的改变使得改性膜对 Pb^{2+} 离子去除增强, 其去除效率高为 92.4%。

2.3. COFs 吸附去除镉

镉常被用于防护涂料, 电池, PVC 稳定剂, 化肥和采矿等各个行业, 还用作合金中的防腐剂。由于处置不当, 镉通过各种途径进入了各种水体环境中。由于人类活动的影响, 从而造成水污染。且镉具有累积性和不可降解性, 由于镉是一种有毒重金属, 即使微量镉存在, 也具有严重的健康风险, 可能会引起许多急性和慢性疾病, 例如肺气肿、肾衰竭、高血压和睾丸萎缩[26]。因此从环境和自然水体中去除镉极为重要。

Liu 等[27]报告了一种在中性, 酸性和碱性条件下在水中高度稳定的新型双孔 COF (COF-ETTA-2,3-Dha) 的设计和合成。在中性条件下, 由于结晶 COF 通道壁上邻苯二酚段的大量易接近的螯合位点, Cd^{2+} 达到 116 mg/g 的吸附容量。是迄今为止报道的 Cd^{2+} 吸附的最高值之一。据分析, 中性条件有利于 Cd^{2+} 的吸附, 碱性

环境则更好, 吸附效率随着溶液 pH 的降低而降低, 在使用五次后, 该材料仍保留原始镉容量的 94%。

2.4. COFs 吸附去除铬

经过铬污染的水体和饮用水源, 在被人体摄入后会引发胃肠道疾病和破坏中枢神经系统, 能诱发多种癌症[28], 对环境和人类健康构成严重威胁。铬具有高毒性且致癌, 即使微量存在, 也会对人体造成危害, 因此去除环境和水体中重金属铬是一件非常必要的事情。

Cui 等[29]合成了带有羟基的新型双孔 COF (COF-BTA-DHBZ), 最大吸附容量高达 384 mg/g, 是迄今为止报道的多孔材料中吸附量最高的吸附剂。其吸附机理是主链部分氧化, COF 将 Cr^{6+} 离子部分还原为 Cr^{3+} , Cr 被捕获在 COF 的通道中, 另一个是为 Cr 提供结合位点。同时在酸性条件下研究了高浓度(900 mg/L)和低浓度(200 mg/L)的水溶液中 pH 对 Cr^{6+} 吸附的影响, 得到羟基单元与阴离子 Cr^{6+} 物种之间的氢键键合/静电吸引可改善吸附, 最后得出低浓度溶液中的去除效率超过高浓度 Cr^{6+} 溶液中的去除效率。Zhong 等[30]采用水热法制备了具有 β -酮烯胺键的磁性共价有机骨架($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ COF(TpPa-1)) $\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的引入不仅没改变 TpPa-1 的优异物理和化学性质, 而且赋予 TpPa-1 永久的磁, 具有良好的可回收性能。实验结果表明, Cr^{6+} 在 TpPa-1 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ TpPa-1 上的吸附高度依赖 pH, 在较低的 pH 下, 带正电的磁性 TpPa-1 在静电吸引的作用下易于与铬阴离子结合, 当 pH = 1 时, Cr^{6+} 的去除率超过 90%, 对 Cr^{6+} 吸附容量高达为 245.45 mg/g。Zhu 等[31]通过席夫碱反应成功合成了具有不同羟基分布的 COF1 和 COF2。在高浓度和低浓度溶液中对两种吸附剂吸附效果做了比较, 根据实验结果得出, 在较高的 Cr^{6+} 浓度下, 由于对位羟基为 Cr^{6+} 提供了更多的可用位点, 因此 COF2 对 Cr^{6+} 的去除效率更好。然而, 在低 Cr^{6+} 浓度(<20 mg/L)下, 因为羟基的邻位分布, COF1 的性能优于 COF2。COF1 和 COF2 的最大吸附容量分别为 462.96 和 649.35 mg/g。

2.5. COFs 吸附去除砷

随着人口和工业活动增加而引起的水污染已经得到了广泛的关注, 其中发现砷污染过的饮用水对人类健康的危害最大[32]。由于工业废化学品的处理, 含砷矿物的冶炼, 化石燃料的燃烧而导致水和土壤被砷污染, 而且许多砷化合物有毒, 会引起急性和慢性中毒症状[33]。因此去除重金属砷是非常必要也是对全人类都有益的工作。

Liu 等[34]通过原位生长法合成的 COFs 复合材料(Fe^0 /TAPB-PDA), 纳米级零价铁(nZVI/Fe^0)通过 nZVI 的分子氧化产生了一些活性氧(ROS), 促进了 As^{3+} 氧化为 As^{5+} 并扩大了砷的表面吸附, 同时进行原位修复, 这样氧化和吸附同时发生。借助 COF, 减少 nZVI 的团聚, 有利于活性吸附位点的分散, 最大吸附容量达到 135.78 mg/g。Yang 等[35]首次将生产的 EB-COF:Br 用作从几乎中性水中去除砷酸盐的吸附剂。合成的 COF 还可以有效地吸附河水(pH = 7.45)中的砷离子。实验表明, 砷酸盐吸附过程是放热过程, 最大吸附容量为 53.1 mg/g。砷酸根离子上的负电荷与 COF 带正电荷的 $=\text{N}^+$ 之间的静电相互作用, 以及砷酸根离子上的 H 原子与 COF 的 $-\text{C}=\text{O}$ 基团之间的氢键是控制 COF 的主要机理。

3. 结语

迄今为止, 共价有机框架材料已经有了十多年的发展, 由于其较大的比表面积, 相对较低的密度, 结构的可预测性和可设计性, 易于功能化等特点, 在吸附、催化、光电、传感等领域中有很好的潜在应用价值。随着第一例 COFs 的报道, 该材料便引起广泛关注, 越来越多的 COFs 材料被合成应用。在最近几年, COFs 去除重金属应用越来越多, 已报道各种 COFs 材料吸附去除 As^{3+} 、 As^{5+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 、等重金属离子, 通过增强与金属离子的结合位点、静电吸引、氢键的键合或将官能团负载在 COFs

材料上, 增加了它们对特定金属离子的吸附亲和力且得到了良好的去除效果, 值得注意的 COFs 材料都有着不错的可回收性和循环性。

虽然近些年 COFs 吸附去除重金属已经取得了较大的进展, 但是仍旧存在着许多问题和巨大挑战。

1) 大多数修饰的 COF 在侧链上只有单个配体, 通常只能吸附一种重金属离子。但是在实际废水中总是含有多种重金属离子, 因此, 需要研究合成对各种重金属离子都具有吸附能力的 COFs。2) COF 材料的合成成本高, 这阻碍了它们在水环境处理中的实际应用。迫切需要进一步发展以降低其合成成本并用于大规模生产。3) COF 颗粒及其无序排列会显著抑制其作为水处理膜的性能, 因此应在基于 COF 的材料或膜技术的开发方面做进一步的研究。

基金项目

湖南省自然科学基金青年项目, 项目编号: 2019JJ50153。

参考文献

- [1] 邱小香, 朱海燕. 水体重金属的污染及其处理方法[J]. 湖南农业科学, 2011(14): 34-35.
- [2] 孙维锋, 肖迪. 水体重金属污染现状及治理技术[J]. 能源与节能, 2012(2): 49-50.
- [3] 施红, 努尔东拜, 吴云海, 等. 活性炭吸附法去除废水中重金属的研究进展[J]. 江苏环境科技, 2006, 19(z2): 110-113.
- [4] Shweta, W., Ayushi, J., Jasamrit, N., *et al.* (2020) Role of Nanomaterials as Adsorbents in Heavy Metal Ion Removal from Waste Water: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, **33**, 101038-101055. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101038>
- [5] Feng, X., Ding, X. and Jiang, D. (2012) Covalent Organic Frameworks. *Journal the Royal Society of Chemistry*, **41**, 6010-6022. <https://doi.org/10.1039/c2cs35157a>
- [6] Wang, J. and Zhuang, S. (2019) Covalent Organic Frameworks (COFs) for Environmental Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, **400**, 213046-213062. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213046>
- [7] Wang, L., Hou, D., Cao, Y., *et al.* (2020) Remediation of Mercury Contaminated Soil, Water, and Air: A Review of Emerging Materials and Innovative Technologies. *Environment International*, **134**, 105281-105300. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105281>
- [8] Ding, S., Dong, M., Wang, Y., *et al.* (2016) Thioether-Based Fluorescent Covalent Organic Framework for Selective Detection and Facile Removal of Mercury(II). *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 3031-3037. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10754>
- [9] Ge, J., Xiao, J., Liu, L., *et al.* (2016) Facile Microwave-Assisted Production of Fe₃O₄ Decorated Porous Melamine-Based Covalent Organic Framework for Highly Selective Removal of Hg²⁺. *Journal of Porous Materials*, **23**, 791-800. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0134-y>
- [10] Meri-Bofi, L., Royuela, S., Zamora, F., *et al.* (2017) Thiol Grafted Imine-Based Covalent Organic Framework for Water Remediation through Selective Removal of Hg(II). *Journal of Material Chemistry A*, **5**, 17973-17981. <https://doi.org/10.1039/C7TA05588A>
- [11] Huang, N., Zhai, L., Xu, H., *et al.* (2017) Stable Covalent Organic Frameworks for Exceptional Mercury Removal from Aqueous Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 2428-2434. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12328>
- [12] Sun, Q., Aguila, B., Perman, J., *et al.* (2017) Postsynthetically Modified Covalent Organic Frameworks for Efficient and Effective Mercury Removal. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 2786-2793. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12885>
- [13] Cui, W., Jiang, W., Zhang, C., *et al.* (2020) Regenerable Carbohydrazide-Linked Fluorescent Covalent Organic Frameworks for Ultrasensitive Detection and Removal of Mercury. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 445-451. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05725>
- [14] Lu, X., Ji, W., Yuan, L., *et al.* (2019) Preparation of Carboxy-Functionalized Covalent Organic Framework for Efficient Removal of Hg²⁺ and Pb²⁺ from Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**, 17660-17667. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03138>
- [15] Tao, Y., Xiong, X.H., Xiong, J.B., *et al.* (2020) High-Performance Removal of Mercury Ions (II) and Mercury Vapor

- by SO_3^- -Anchored Covalent Organic Framework. *Journal of Solid State Chemistry*, **282**, 121126-121132. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121126>
- [16] Huang, L., Shen, R., Liu, R., *et al.* (2020) Thiol-Functionalized Magnetic Covalent Organic Frameworks by a Cutting Strategy for Efficient Removal of Hg^{2+} from Water. *Journal of Hazardous Materials*, **392**, 122320-122328. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122320>
- [17] Li, Y., Hu, T., Chen, R., *et al.* (2020) Novel Thiol-Functionalized Covalent Organic Framework as Adsorbent for Simultaneous Removal of BTEX and Mercury (II) from Water. *Chemical Engineering Journal*, **398**, 125566-125576. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125566>
- [18] He, Y., Wang, X., Wang, K., *et al.* (2020) A Triarylamine-Based Fluorescent Covalent Organic Framework for Efficient Detection and Removal of Mercury (II) Ion. *Dyes and Pigments*, **173**, 107880-107887. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107880>
- [19] Wang, L., Xu, H., Qiu, Y., *et al.* (2020) Utilization of Ag Nanoparticles Anchored in Covalent Organic Frameworks for Mercury Removal from Acidic Waste Water. *Journal of Hazardous Materials*, **389**, 121824-121834. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121824>
- [20] 邱明芳. 浅谈水体中重金属危害及检测方法[J]. 研究探讨, 2018(10): 280-281.
- [21] Gupta, K.M., Zhang, K. and Jiang, J. (2018) Efficient Removal of Pb^{2+} from Aqueous Solution by an Ionic Covalent-Organic Framework: Molecular Simulation Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 6477-6482. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00625>
- [22] Xu, T., Zhou, L., He, Y., *et al.* (2019) Covalent Organic Framework with Triazine and Hydroxyl Bifunctional Groups for Efficient Removal of Lead (II) Ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**, 19642-19648. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04193>
- [23] Li, G., Ye, J., Fang, Q., *et al.* (2019) Amide-Based Covalent Organic Frameworks Materials for Efficient and Recyclable Removal of Heavy Metal Lead (II). *Chemical Engineering Journal*, **370**, 822-830. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.260>
- [24] Cao, Y., Hu, X., Zhu, C., *et al.* (2020) Sulfhydryl Functionalized Covalent Organic Framework as an Efficient Adsorbent for Selective $\text{Pb}(\text{II})$ Removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **600**, 125004-125012. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125004>
- [25] Xu, W., Sun, X., Huang, M., *et al.* (2020) Novel Covalent Organic Framework/PVDF Ultrafiltration Membranes with Antifouling and Lead Removal Performance. *Journal of Environmental Management*, **269**, 110758-110766. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110758>
- [26] Ghizi, Z.A., Khattak, A.M., Iqbal, R., *et al.* (2018) Adsorptive Removal of Cd^{2+} from Aqueous Solutions by a Highly Stable Covalent Triazine-Based Framework. *Royal Society of Chemistry*, **42**, 10234-10242. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01778F>
- [27] Liu, N., Shi, L., Han, X., *et al.* (2020) A Heteropore Covalent Organic Framework for Adsorptive Removal of $\text{Cd}(\text{II})$ from Aqueous Solutions with High Efficiency. *Chinese Chemical Letters*, **31**, 386-390. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2019.06.050>
- [28] Costa, M. and Klein, C.B. (2008) Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans. *Critical Reviews in Toxicology*, **36**, 155-163. <https://doi.org/10.1080/10408440500534032>
- [29] Cui, F.Z., Liang, R.R., Qi, Q.Y., *et al.* (2019) Efficient Removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ from Aqueous Solutions by a Dual-Pore Covalent Organic Framework. *Advanced Sustainable Systems*, **3**, 1800150-1800156. <https://doi.org/10.1002/adsu.201800150>
- [30] Zhong, X., Lu, Z., Liang, W., *et al.* (2020) The Magnetic Covalent Organic Framework as a Platform for High-Performance Extraction of $\text{Cr}(\text{VI})$ and Bisphenol a from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, **393**, 122353-122367. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122353>
- [31] Zhu, D.H., Zhou, S.X., Zhou, Z.M., *et al.* (2020) Highly Efficient and Selective Removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ by Covalent Organic Frameworks: Structure, Performance and Mechanism. *Colloids and Surfaces A*, **600**, 124910-124919. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124910>
- [32] Samadder, S.L. (2016) Removal of Arsenic from Water Using Nano Adsorbents and Challenges: A Review. *Journal of Environmental Management*, **166**, 387-406. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.039>
- [33] Bissen, M. and Frimmel, F.H. (2003) Arsenic: A Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **31**, 9-18. <https://doi.org/10.1002/ahch.200390025>
- [34] Liu, X., Xu, H., Wang, L., *et al.* (2020) Surface Nano-Traps of Fe_0/COFs for Arsenic (III) Depth Removal from Wastewater in Non-Ferrous Smelting Industry. *Chemical Engineering Journal*, **381**, 122559-122568. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122559>

-
- [35] Yang, C., Chang, J. and Lee, D. (2020) Covalent Organic Framework EB-COF:Br as Adsorbent for Phosphorus (V) or Arsenic (V) Removal from Nearly Neutral Waters. *Chemosphere*, **253**, 126736-126747.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126736>