

申汝佳, 许乃岑, 时磊, 等. 多孔有机聚合物/壳聚糖复合材料的制备及其对 Hg(II) 吸附性能探究[J]. 岩矿测试, 2024, 43(2): 289–301. DOI: [10.15898/j.ykcs.202211170219](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202211170219).

SHEN Rujia, XU Naicen, SHI Lei, et al. Facile Synthesis of Porous Organic Polymer/Chitosan Composites and the Removal Effect of Hg(II)[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(2): 289–301. DOI: [10.15898/j.ykcs.202211170219](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202211170219).

多孔有机聚合物/壳聚糖复合材料的制备及其对 Hg(II) 吸附性能探究

申汝佳^{1,2}, 许乃岑^{1,2}, 时磊^{1,2}, 黄海波^{1,2}, 陈海英^{1,2}, 张静^{1,2}, 沈加林^{1,2*}, 李华玲^{1,2*}, 陈雅丽^{2,3}

(1. 中国地质调查局南京地质调查中心, 华东地质科技创新中心, 江苏 南京 210016;

2. 淮河流域自然资源与生态环境科学联合实验室, 江苏 南京 210016;

3. 生态环境部淮河流域生态环境监督管理局, 安徽 蚌埠 233060)

摘要: 特定多孔结构和杂原子掺杂的吸附剂对提高重金属离子的吸附性能具有重要意义。传统的多孔有机聚合物材料大多在溶剂中合成, 且为粉末状的形式, 但在合成方法优化和实际应用便捷性方面仍有一定的发展空间。本文针对水体中的汞污染, 采用简单快速的机械研磨法以 1,3,5-三醛基间苯三酚(Tp)和硫脲(TU)制备硫掺杂的多孔有机聚合物(TpTU)与壳聚糖(CS)复合材料 TpTU@CS。采用 X 射线衍射光谱、N₂ 吸附-解吸和傅里叶变换红外光谱等技术对 TpTU@CS 复合材料进行表征。通过扫描电镜证实了 TpTU@CS 复合材料的多孔结构。由于在分子网络中引入了 -C=S- 基团, 合成的 TpTU@CS 在水溶液中对 Hg(II) 具有更高的吸附选择性和亲和力, 吸附容量高 (249.21mg/g), 吸附动力学快 (10min)。通过表征分析得出, TpTU@CS 捕获 Hg(II) 的主要机制是 C=S 中 S 与 Hg 的键合以及 C-N 与 Hg(II) 的配位相互作用。与其他研究相比, TpTU@CS 具有优异的吸附性能, 且具有易于处理和可回收利用的优点。同时, 该复合材料 TpTU@CS 对于 Hg(II) 低浓度污染的实际水样和高浓度的加标水样, 均具有较高的去除能力, 去除率可达到 77.0%~100.0%。

关键词: 多孔有机聚合物; 复合微球; 汞; 结构表征; 吸附性能; X 射线光电子能谱法

要点:

(1) 基于席夫碱反应, 采用机械研磨法能够快速便捷地合成元素掺杂多孔有机聚合物。

(2) 多孔有机聚合物与壳聚糖制备的复合材料 TpTU@CS 捕获 Hg(II) 的主要机制是 C=S 中 S 与 Hg 的键合以及 C-N 与 Hg(II) 的配位相互作用。

(3) 在 pH=2~7 范围内, 溶液的 pH 对 TpTU@CS 吸附 Hg(II) 的影响较小, Hg(II) 的三种形态 Hg²⁺、Hg(OH)⁺和 Hg(OH)₂ 均有利于吸附。

中图分类号: X820.4

文献标识码: A

随着工业和经济的快速发展, 环境污染特别是水中重金属 (如汞、铅、铜、镉) 污染日益严重^[1-2]。中国也深受重金属污染的危害, 污染调查公报显示

全国重金属土壤污染率为 16.1%^[3-5], 重金属污染对国民健康和经济发展造成了巨大损失。汞是最具毒性的重金属污染物之一, 它极易在人体内积聚, 可

收稿日期: 2022-11-17; 修回日期: 2024-01-30; 接受日期: 2024-02-07

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFF0206804) 课题“土地生态恢复评价检验检测及质量控制标准研究”

第一作者: 申汝佳, 硕士, 助理工程师, 主要从事纳米多孔材料合成与环境修复应用研究。

E-mail: Rujia1996@outlook.com。

通信作者: 沈加林, 硕士, 正高级工程师, 主要从事分析测试、物相分析、地质矿产研究。E-mail: sjlilu@163.com。

通信作者: 李华玲, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩矿分析测试研究。E-mail: lihualing1980@163.com。

导致出生缺陷、脑损伤以及人类和动物的其他疾病,对公共卫生和环境构成严重威胁^[6-8]。联合国粮食及农业组织和世界卫生组织(粮农组织/世卫组织)建议,饮用水中 Hg(II) 的最大允许浓度为 30nmol/L^[6]。因此,开发更有效的技术和方法从水体中去除这些污染物具有重要意义。

吸附^[9]、离子交换^[10]、膜过滤^[11]和化学沉淀^[12]等多种修复技术,在 Hg(II) 的高效去除中被大量研究。在这些处理策略中,吸附处理因其高效便捷、低成本而备受关注^[13-14]。吸附剂是吸附过程中最重要的部分,决定了该方法的选择性、吸附效率和应用领域^[15]。传统的吸附剂材料如活性炭^[16]、生物炭^[17-18]、二氧化硅^[19]和沸石^[20]已被用于去除 Hg(II) 离子。但由于其比表面积小,官能团密度不够,在实际应用中效果不佳,如生物炭材料对 Hg(II) 的吸附容量约在 $\mu\text{g/g}$ 级别^[18]。因此,开发对 Hg(II) 具有高亲和力和高吸附性能的新型材料至关重要。

多孔有机聚合物 (POPs) 是一类新兴材料,具有高比表面积、可控的结构、高化学稳定性和易后修饰的特性^[21-22]。一些具有良好性能的 POPs 材料已被开发出来,在催化、光电、能源、环境等方面具有巨大的应用潜力^[23]。近年来,基于 POPs 的吸附剂被越来越多地用于去除有害物质。为了增强它们对金属离子的亲和力和选择性,人们引入了多种功能基团^[24]。氮原子上存在孤对电子,引入氨基会增加材料的缺陷位,提供更多的活性位点用于螯合重金属离子,显著提高吸附选择性和吸附容量^[15]。大量研究表明,通过引入含硫官能团改性不同材料的表面,可以有效地提高其吸附率和选择性。如磁性硫掺杂多孔碳 (MSPC)^[25] 材料、巯基功能化金属有机骨架材料^[26,27] (MOFs) 和共价有机多孔聚合物 (COPs)^[28-29] 等。Ren 等^[28] 通过重氮偶联反应,成功制备了一种具有分层孔结构和丰富巯醇基团的共价有机高分子材料 (HP-COP-SH)。丰富的巯基位点使吸附剂与汞具有较强的亲和力,从而大大提高了材料对 Hg(II) 的吸附速度和选择性。Li 等^[26] 通过表征和 DFT 计算相结合,证明复合材料上的巯基对 Hg(II) 的吸附起着重要作用。总体而言,相对于其他新型材料,POPs 材料具有优异的结构可控性、功能可调性和化学稳定性等优点^[30],极大地满足了实际应用的要求。然而,目前常用的 POPs 合成方法为利用含有杂化元素的单体,采用自下而上法直接合成,这种方法存在官能团容易在合成时遭到破坏的缺

点^[30]。除此之外,目前所开发的 POPs 材料大多以粉末状态为主,在实际使用时难以收集重复使用,复合材料则能很好地解决这一问题。

基于已有研究基础,本文以硫脲 (TU) 作为二胺单体和功能化试剂,基于烯醇-酮的互变异构的席夫碱反应^[31],采用机械研磨的绿色制备方法,开发了一种新型的 C=S 功能化 POPs 材料^[32]。然后,利用壳聚糖将其整合为微球的形态^[33],壳聚糖中丰富的游离-NH₂ 和-OH 官能团能够与各种有机基团相互作用,形成稳定性好、易于恢复的三维网络。通过扫描电镜 (SEM)、傅里叶红外变换 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD) 和氮吸附-脱附测试对合成的 TpTU@CS 进行表征。通过静态吸附实验探讨了吸附动力学、吸附等温线和吸附选择性。同时利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 推测可能的吸附机理。最后,将 TpTU@CS 应用于实际水体中的 Hg(II) 去除,揭示其在捕获环境样品中的金属离子方面的巨大潜力。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Hg(II) 检测仪器: 采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, ICS900-iCAPQ, 美国) 测定目标金属离子。对操作条件进行了优化,测定程序条件如下: ICP-MS 的射频功率 1560W, 等离子体气体流速 14L/min, 载气流速 0.80L/min, 雾化器气体流速 0.99L/min。

TpTU@CS 表征仪器: 通过氮气吸附-解吸系统 (Autosorb-iQ-MP, 康塔, 美国), 基于 Brunauer-Emmett-Teller 和 Barrett-Joyner-Halenda 方法计算比表面积和孔径分布。在 77K 下收集氮气吸附-解吸等温线,并使用高纯氮气 (>99.999%) 进行测量。采用红外光谱仪 (Nicolet 5700, 美国) 采集不同样品的傅里叶变换红外光谱 (FTIR), 其分辨率为 4cm^{-1} , 范围为 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。利用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX2500, 日本) 对样品的晶体结构进行分析研究。采用 Merlin 扫描电子显微镜 (SEM, Carl Zeiss, Oberkochen, 德国) 及其配备的能量色散型 X 射线荧光系统 (EDS) 分别记录样品的表面形貌和元素含量。用 X 射线光电子能谱仪 (Al K α 辐射) 研究样品的表面元素组成和化学状态,重点对 O、N、S、Hg 进行精细谱的分析。

1.2 主要试剂

采用超纯水溶解 HgCl₂ 制备 Hg(II) 标准溶液

(1000mg/L),然后将特定浓度的溶液在使用前进行相应稀释。

硫脲(TU)、壳聚糖(CS)、盐酸、硝酸、乙酸、氢氧化钠、戊二醛、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、丙酮等均为分析纯,购自国药集团。

1,3,5-三醛基间苯三酚(Tp,分析纯,麦克林公司),对甲苯磺酸(PTSA,分析纯,麦克林公司)。

所有试剂未作进一步净化处理。实验用水采用 Milli-Q 净水系统(18.25MU·cm, Millipore, Aquelix 5 & Simplicity, 美国)提供。

1.3 吸附材料制备

1.3.1 TpTU 材料的制备

称取 34.2mg 硫脲和 530.3mg 对甲苯磺酸在玛瑙研钵中研磨 5min,研磨均匀后加入 63.1mg 的 1,3,5-三醛基间苯三酚,并继续研磨 5~8min 至均匀。在研磨时滴加少量水使其具备一定流动性。然后将上述混合物转移至反应釜的聚四氟乙烯内衬中,在 140℃ 下反应 12h。反应结束后,依次用热水、N,N-二甲基乙酰胺、热水和丙酮清洗三次,并在真空中干燥,以备后续使用,所得到的材料命名为 TpTU。

1.3.2 TpTU@CS 材料的制备

在 20mL 1% (V/V) 乙酸溶液中加入上述合成的 TpTU 材料 0.5g 和壳聚糖 2.5g。搅拌 3h 后,用注射器将其滴加到 1.0g/L 氢氧化钠溶液中,得到的微球用超纯水洗涤至 pH 变为中性,然后加入 10mL 25% 戊二醛溶液。保存 3h 后,收集微球,用超纯水洗涤数次。通过冷冻干燥得到 TpTU@CS。

1.4 TpTU@CS 处理水中 Hg(II) 的吸附研究

1.4.1 吸附等温线实验

为了探究 TpTU@CS 吸附 Hg(II) 的最大吸附容量,首先进行了吸附等温线相关的实验。将 5mg 的 TpTU@CS 分别投至 5mL 不同初始浓度 ($C_0=10$ 、50、100、150、200、300mg/L) 的 Hg(II) 标准溶液中,振荡吸附 8h,确保吸附已经达到平衡。吸附完成后测试剩余 Hg(II) 的浓度。TpTU@CS 对 Hg(II) 的平衡吸附容量的计算公式为:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

式中: Q_e 为吸附达到平衡时 TpTU@CS 对 Hg(II) 的吸附容量 (mg/g); C_0 为 Hg(II) 的初始浓度; C_e 为吸附达到平衡时溶液中 Hg(II) 的浓度 (mg/L); V 为标准溶液体积 (mL), m 为加入的 TpTU@CS 吸附剂的质量 (mg)。

1.4.2 吸附动力学实验

为了探究 TpTU@CS 吸附 Hg(II) 的吸附动力

学性能,收集并测试了在时间 t 时 ($t=2$ 、5、10、20、30、60、120min) 的 Hg(II) 浓度。此时, TpTU@CS 对 Hg(II) 的吸附容量计算公式为:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

式中: Q_t 为在时间 t 时 TpTU@CS 对 Hg(II) 的吸附容量 (mg/g); C_0 为 Hg(II) 的初始浓度; C_t 为时间 t 时溶液中 Hg(II) 的浓度 (mg/L)。

1.4.3 吸附选择性实验

为了探索共存离子对 TpTU@CS 吸附 Hg(II) 的影响,将 10mg 的 TpTU@CS 吸附剂添加到分别含有 10mg/L Hg(II)、Pb(II)、Cr(III)、Cd(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II) 的水溶液 (10mL) 中。将混合物在室温下振荡吸附 6h 后,过滤以去除吸附剂。最后,使用 ICP-MS 分析溶液中各种金属离子的浓度。

1.4.4 洗脱实验

为了验证材料的重复使用性,将 5mg 的 TpTU@CS 吸附剂添加到 Hg(II) 标准溶液 (5mL, 500mg/L) 中。在室温下振荡吸附 12h 后过滤,并用 5mL 去离子水清洗。将获得的 TpTU@CS 材料在 5mL 2mol/L 盐酸酸化的 2mol/L 硫脲溶液中解吸 12h,然后过滤,用 20mL 热去离子水洗涤至中性,干燥后用于下一循环实验。

2 结果

2.1 TpTU 和 TpTU@CS 材料的表征

采用扫描电镜研究了 TpTU@CS 的特征形貌和结构,表征结果如图 1 所示,证实合成材料为球状颗粒聚集而成的团簇状,具有较为粗糙的表面。使用扫描电镜电子能谱仪 (EDS) 对材料进行了元素分布分析,结果表明 C、O、N 和 S 元素在材料中均匀分散,说明合成的材料较为均匀。

使用 FTIR 对 TpTU@CS 和中间体 TpTU 的化学结构进行了表征,如图 2a 所示。当 TU 与 Tp 反应后,原始 TU 分子的 $-NH_2$ 拉伸振动峰 ($1414cm^{-1}$) 几乎消失, $1286cm^{-1}$ 处的 C-N 键新峰的形成,表明 Tp 和 TU 聚合成功。TpTU 聚合物的谱图中,发现对应 TU 的 C=S 拉伸振动的 $1085cm^{-1}$ 和 $730cm^{-1}$ 两个峰仍然存在,表明材料中成功引入了 C=S 官能团^[5],进一步证明了 TpTU 材料的合成成功。通过 X 射线衍射仪表征了材料的晶体结构,如图 2b 所示。该材料没有明显的衍射峰,表明制备的 TpTU 和 TpTU@CS 均具有非晶态结构。

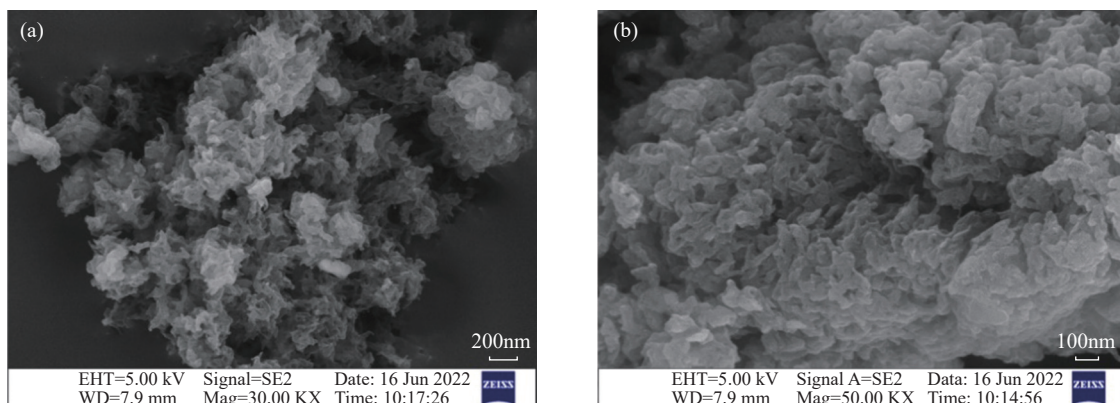


图1 TpTU@CS 的 SEM 图像: (a) 200nm 尺度形貌; (b) 100nm 尺度形貌

Fig. 1 SEM images of TpTU@CS: (a) 200nm morphology; (b) 100nm morphology.

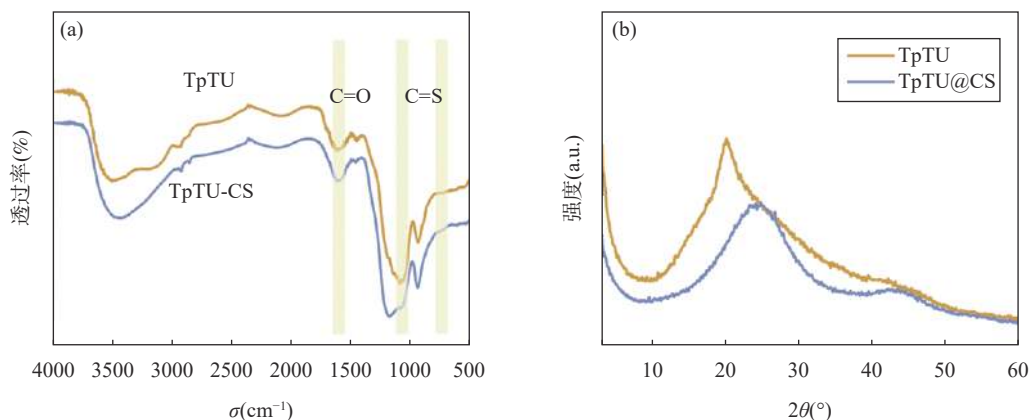


图2 (a) TpTU 和 TpTU@CS 的傅里叶变换红外光谱; (b) TpTU 和 TpTU@CS 的 X 射线衍射分析结果

Fig. 2 (a) Fourier transform infrared spectra of TpTU and TpTU@CS; (b) X-ray diffraction spectra of TpTU and TpTU@CS.

通过分析 TpTU@CS 的氮吸附-解吸曲线 (图 3a), 发现其曲线特征符合 IV 型吸附等温线, 表明该材料具有介孔结构。TpTU@CS 的 BET 比表面积为 $82.138\text{m}^2/\text{g}$, TpTU@CS 的多孔结构有利于提高传质速率和增加吸附位点的暴露量, 使该材料在用于吸附去除重金属时, 能够加快吸附速率并具有较强的富集能力。

2.2 TpTU@CS 对 Hg(II) 的吸附等温线研究

为了考察材料的吸附容量, 配制一系列不同浓度的 Hg(II) 溶液, 考察不同 Hg(II) 浓度下材料的吸附等温线, 结果如图 4a 所示。可以看出, 当 Hg(II) 浓度较低时, 随着溶液中 Hg(II) 浓度的增加, 材料对 Hg(II) 的吸附量也成比例增加; 当 Hg(II) 浓度升高到 300mg/L , 材料对 Hg(II) 的吸附量基本到达平台, 这主要是由于材料对 Hg(II) 的吸附已逐渐趋于饱和。最终实验表明, 材料对 Hg(II) 的最大吸附容量为 249.21mg/g 。为进一步了解 Hg(II) 在 TpTU@CS

材料表面的吸附模式, 分别使用 Langmuir 和 Freundlich 对实验数据进行拟合。Freundlich 模型能更好地拟合 TpTU@CS 等温线数据, 说明 Hg(II) 在 TpTU@CS 上更符合非均匀吸附。

Langmuir 模型的表达式为:

$$Q_e = \frac{K_L C_e Q_m}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

式中: Q_e 表示平衡时吸附剂对 Hg(II) 的吸附容量 (mg/g); Q_m 表示吸附剂对 Hg(II) 的最大吸附量 (mg/g); C_e 表示达到吸附平衡时溶液中剩余的 Hg(II) 浓度 (mg/L); K_L 代表 Langmuir 常数 (L/mg)。

Freundlich 模型的表达式为:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

式中: Q_e 表示平衡时吸附剂对 Hg(II) 的吸附容量 (mg/g); C_e 表示达到吸附平衡时溶液中剩余的 Hg(II) 浓度 (mg/L); K_F 代表 Freundlich 常数 (mg/g); n 是 Freundlich 经验参数。

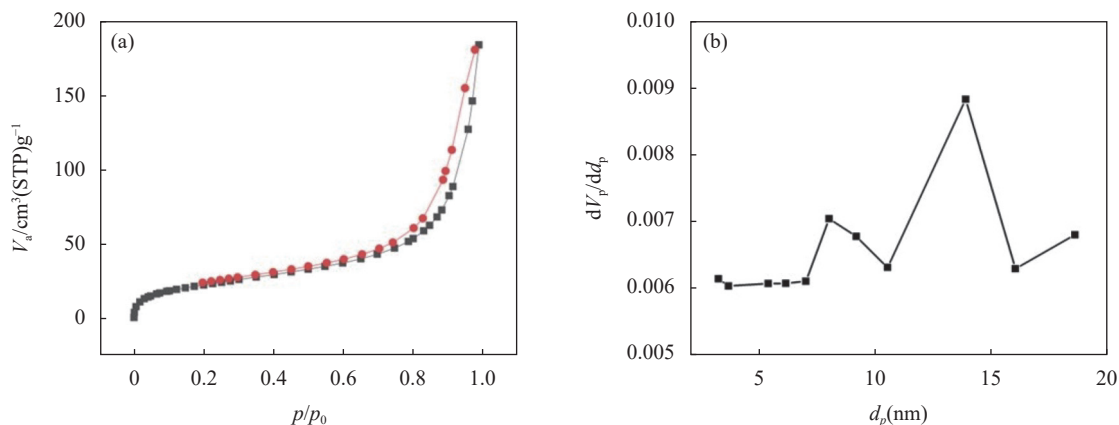


图3 (a) TpTU@CS 的 N₂ 吸附-解吸分析曲线; (b) TpTU@CS 的孔径分布结果

Fig. 3 (a) N₂ adsorption-desorption analysis curves of TpTU@CS; (b) Aperture distribution of TpTU@CS.

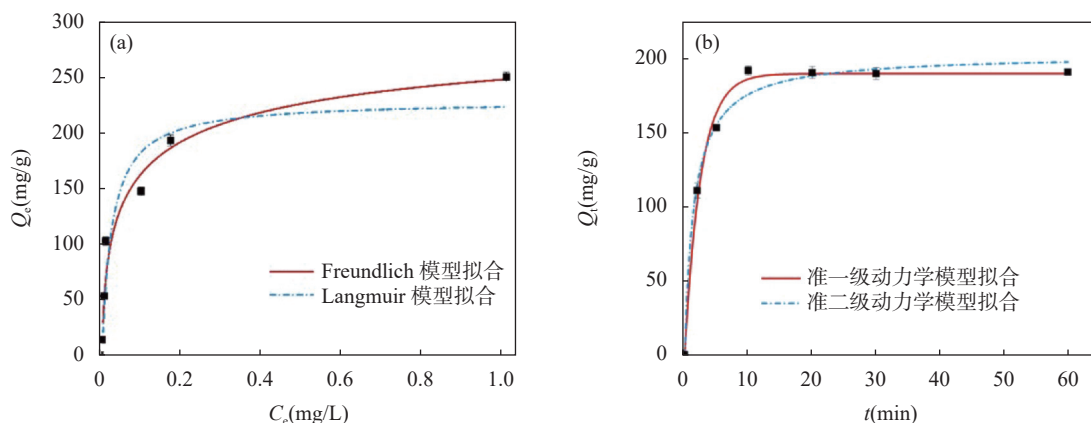


图4 (a) Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果; (b) 准一级动力学和准二级动力学模型拟合结果

Fig. 4 (a) Fitting results of Langmuir model and Freundlich model; (b) Fitting results of pseudo-first-order kinetics model and pseudo-second-order kinetics model.

2.3 TpTU@CS 对 Hg(II) 的吸附动力学研究

除了吸附容量较大具有优势外, 较快的吸附动力学在实际应用中也具有重要意义。因此, 用 5mg 的 TpTU@CS 材料吸附 5mL pH 为 3 的 20mg/L Hg(II) 标准溶液, 以进行吸附动力学实验, 结果如图 4b 所示。可以看出, 当浓度较低时, 随着溶液中 Hg(II) 浓度的增加, 材料对 Hg(II) 的吸附增加并趋于平衡。TpTU@CS 去除 Hg(II) 只需 5min 即可达到平衡, 显示了该材料吸附 Hg(II) 快速的吸附速率。

为了进一步了解 Hg(II) 在 TpTU@CS 材料表面吸附的速率控制步骤, 分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据进行拟合。

准一级动力学模型的表达式为:

$$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (5)$$

式中: Q_t 表示 TpTU 在时间 t 时对 Hg(II) 的吸附

容量 (mg/g); Q_e 表示 TpTU 在该浓度下的平衡吸附容量 (mg/g); k_1 表示准一级动力学吸附速率常数 (min^{-1})。

准二级动力学模型的表达式为:

$$Q_t = \frac{k_2 \cdot Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (6)$$

式中: Q_t 表示 TpTU 在时间 t 时对 Hg(II) 的吸附容量 (mg/g); Q_e 表示 TpTU 在该浓度下的平衡吸附容量 (mg/g); k_2 表示准二级动力学吸附速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]。

通常, 准一级动力学模型假设扩散步骤控制吸附, 而准二级动力学模型对应于受化学吸附机制影响的吸附过程。表 1 列出 TpTU@CS 吸附 Hg(II) 时两个模型的拟合结果, 表明 TpTU@CS 对 Hg(II) 的吸附更符合准一级动力学。

表 1 TpTU@CS 对 Hg(II) 的吸附等温线和动力学拟合结果 (25℃)

Table 1 Adsorption isotherms and kinetic fitting results of TpTU@CS adsorption on Hg(II) at 25℃.

吸附等温线	Freundlich 吸附模型			Langmuir 吸附模型		
	n	K_F (mg/g)	R^2	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
	3.704	249.21	0.9659	227.52	0.79	0.9033
吸附动力学	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	k_1 (min ⁻¹)	Q_e (mg/g)	R^2	k_2 [g/(mg·min)]	Q_e (mg/g)	R^2
	0.39	189.72	0.9938	0.003	202.53	0.9868

2.4 TpTU@CS 对 Hg(II) 吸附的重复使用性和选择性

使用盐酸酸化的硫脲溶液,考察了 TpTU@CS 的重复使用性。在重复吸附-解吸 5 次之内,吸附 Hg(II) 去除率均维持在 90% 以上,说明吸附过程是可逆的,且所制备的材料具有良好的稳定性和可重复使用性。因此,TpTU@CS 是一种可回收和有竞争力的吸附剂。同时,在初始浓度为 10mg/L 含 Mg(II)、Cr(III)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)、Cd(II)、Pb(II) 和 Hg(II) 的水溶液中,研究了 TpTU 对 Hg(II) 吸附去除的选择性。如图 5 所示,TpTU@CS 对 Hg(II) 的吸附性能要明显高于其他离子,但由于共存离子的存在,与 Hg(II) 产生竞争吸附,因此吸附效率有所下降。

2.5 TpTU@CS 处理实际水样中 Hg(II) 去除效果

将 TpTU@CS 用于处理实际水样。考虑到 Hg(II) 可能存在于自然界不同水体中,且不同水体的基质也都有所不同。因此,为了考察不同水体中竞争离子和天然有机物对吸附效率是否存在影响,分别采集了溪水、湖水及池塘水三种样品。所采集的样品均含有一定初始浓度的 Hg(II),对应的浓度分别为 0.6、6.6 和 9.6μg/L。在该水平基础上,目标污染物可以被有效地去除且去除率达到 100%。同时,为了进一步验证在高浓度污染情况下材料的应用效果,在相应样品中进行了不同浓度的加标实验。表 2 结果表明,对于 1、2、5mg/L 的 Hg(II) 污染样

表 2 TpTU@CS 处理实际水样中 Hg(II) 的吸附效果

Table 2 Adsorption effect of Hg(II) in real water samples pretreated by TpTU@CS.

实际水样	Hg(II) 浓度 (μg/L)	Hg(II) 去除率 (%)	Hg(II) 加标浓度 (1mg/L)		Hg(II) 加标浓度 (2mg/L)		Hg(II) 加标浓度 (5mg/L)	
			去除率	RSD	去除率	RSD	去除率	RSD
			(%)	(n=3)	(%)	(n=3)	(%)	(n=3)
溪水	0.64	100.0	83.4	0.51	83.7	1.56	78.7	1.19
湖水	6.61	100.0	77.4	0.83	81.5	1.18	77.0	1.33
池塘水	9.72	100.0	78.6	1.19	79.8	1.29	78.9	0.62

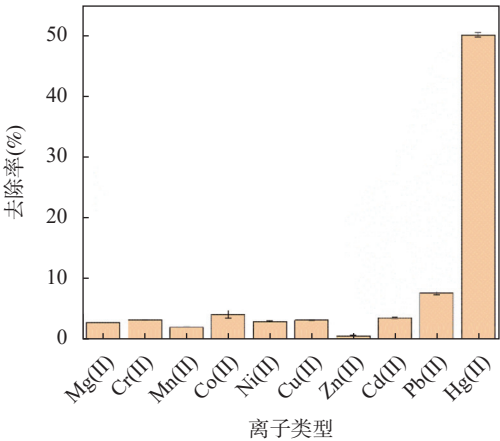


图5 TpTU-CS 的吸附选择性

Fig. 5 Adsorption selectivity of TpTU-CS.

品,Hg(II) 去除率可保持在 77.0% ~ 83.7% 之间。证实了制备的 TpTU@CS 具有从实际水样中去除 Hg(II) 的优越潜力。

与其他材料相比,TpTU@CS 对于 Hg(II) 的吸附容量 (249.21mg/g) 处于中上水平,如富硫醚介孔聚合物 S-CX4P 的吸附容量为 278mg/g^[34], 巯基修饰的铅基 MOF (Zr-DMBD) 的吸附容量为 171.5mg/g^[27], 双硫脲进行磁化功能化活性炭材料的吸附容量为 255mg/g^[16]。

3 讨论

3.1 TpTU@CS 对 Hg(II) 的吸附机理分析

为了进一步研究 TpTU@CS 与 Hg(II) 之间可

能的吸附机理, 测定了 TpTU@CS 吸附前后的高分辨率 XPS 谱, 如图 6 和图 7 所示。根据设计的预期材料结构分析, Hg(II) 最有可能被 TpTU@CS 中的 S 元素捕获, XPS 中 S 元素的精细光谱分析证实了这一猜想。在图 7a 中, 通过比较吸附前后 S2p 的精细光谱峰拟合结果, 发现分别代表 C=S 键 S2p_{3/2} 化学状态的 163.24eV 处的结合能表现出 0.06eV 的红移, 分别降低到 163.18eV。在以往的报道中, 由于金属离子的吸附, S2p 轨道的结合能降低, 范围为 0.20eV 至 1.20eV。原因是由于 S 和 Hg 产生的共享电子对转移到了 S, 导致 S 在金属吸附后的结合能降低^[24, 35]。上述结果表明, Hg(II) 在 TpTU@CS 上的吸附主要发生在 S 原子上, 其化学机制主要是 S 和 Hg 的键合效应, 共价键的形成确保了 TpTU@CS 对 Hg(II) 的优异吸附能力^[36]。

为了确定氮和氧是否对汞的捕获有所贡献, 对 N1s 和 O1s 的 XPS 精细光谱进行了分析, 如图 7 中 b 和 c 所示。通过对 N1s 精细光谱的分峰拟合, 可以发现 TpTU@CS 中有两个结合能为 400.64eV 和 397.61eV 的峰, 分别代表 C-N 和 C=N 的化学状态。

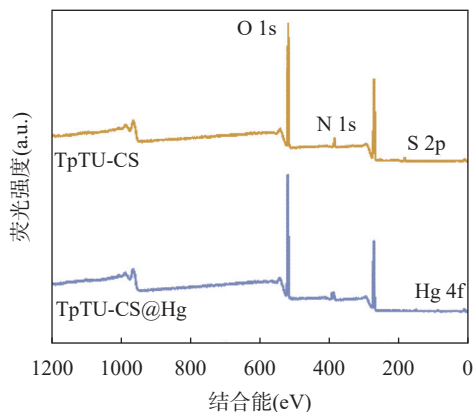


图6 TpTU-CS 和 TpTU-CS@Hg 的 XPS 全扫描光谱

Fig. 6 XPS full-scan spectra of TpTU-CS and TpTU-CS@Hg.

吸附 Hg(II) 后, C=N 和 C-N 的峰均发生红移, 移动到结合能 400.39eV 和 397.73eV 处。这表明碳氮中 N 原子与 Hg(II) 的络合作用也是 TpTU-CS 吸附 Hg 的相互作用之一。O1s 的精细光谱峰拟合结果表明, 位于 531.68eV 和 531.03eV 处分别代表 C-O 和 C=O 的峰位置变化不大, 表明 O 可能不参与 Hg(II) 的吸附过程。据报道, 在 XPS 表征中, HgCl₂ 的

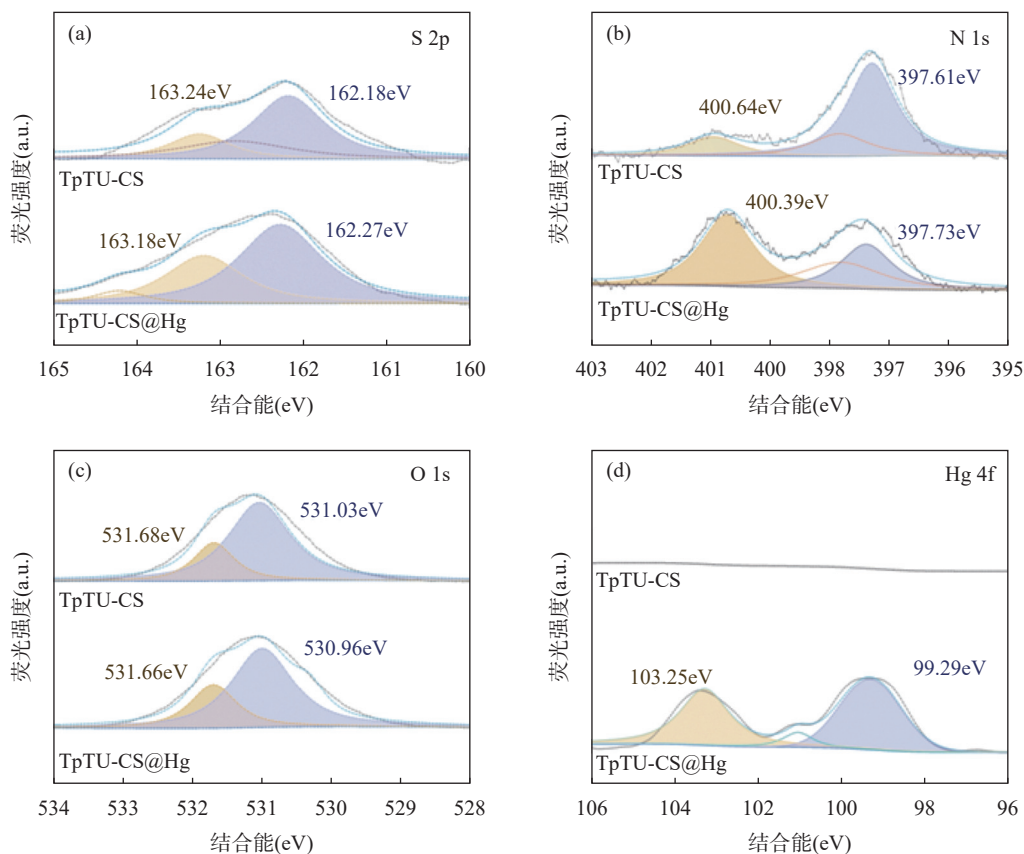


图7 TpTU-CS@Hg 的 XPS S2p(a)、N1s(b)、O1s(c) 和 Hg4f(d) 精细光谱

Fig. 7 XPS S2p(a), N1s(b), O1s(c) and Hg4f(d) fine spectra of TpTU-CS@Hg.

Hg4f7/2 轨道的结合能为 101.4eV。然而在图 7d 中,当 HgCl₂ 被 TpTU@CS 吸附时,Hg4f7/2 的结合能降低至 103.25eV,这表明吸附过程中可能发生了电子转移。

总的来说,TpTU@CS 捕获 Hg(Ⅱ) 的主要机制是 C=S 中 S 与 Hg 的键合以及 C-N 与 Hg(Ⅱ) 的配位相互作用。根据 Lewis 酸碱理论,只有作为 Lewis 软碱的 S 与 Hg(Ⅱ) 有较强的相互作用,而 Hg(Ⅱ) 正是典型的 Lewis 软酸。

值得注意的是,溶液的 pH 对材料吸附行为至关重要。适宜的 pH 不仅能提高吸附效率,而且可在一定程度上减少基质的干扰。Hg²⁺在碱性条件下易发生水解,当溶液 pH<3 时,主要以 Hg²⁺的形式存在;而当 pH>6 时,主要以 Hg(OH)₂ 的形式存在;当 pH 介于 3~6 时,同时存在 Hg²⁺、Hg(OH)⁺和 Hg(OH)₂ 三种形式。当溶液 pH<7 时,金属离子主要通过吸附去除;pH>7 时,金属离子通过沉淀形成去除,因此研究了 pH 在 2~7 时 TpTU@CS 对 Hg(Ⅱ) 的吸附效果。在本实验测试条件下,即 5mg TpTU@CS 吸附剂吸附不同 pH 条件下 5mL 的 10mg/L Hg(Ⅱ),在所有测试的 pH 值中,TpTU@CS 对 Hg(Ⅱ) 的去除率均达到了 100%,证明 Hg(Ⅱ) 的吸附对 pH 的敏感性很低,这是由于-S-Hg 的强配位性所致,该结果与其他报道的工作一致,展现出 TpTU@CS 对 Hg(Ⅱ) 优异的吸附能力。

3.2 TpTU@CS 吸附 Hg(Ⅱ) 性能与其他材料对比

不同材料如多孔碳、水凝胶、金属有机骨架和共价有机骨架,对汞的吸附性能结果见表 3。可以看出金属有机骨架和本文的复合材料具有更加优异的去除效率。这是因为它们所具有的高度有序的微孔/介孔结构有利于吸附质的扩散和活性位点的暴露,从而提高传质效率;结合吸附动力学的探究,TpTU@CS 材料在 10min 内即可实现对 Hg(Ⅱ) 水溶

液约 100% 的去除率,可归结为其规则的孔道结构(13nm)。在低浓度 Hg(Ⅱ) 下,汞离子与 TpTU@CS 材料表面足够的活性位点之间的强相互作用,大大降低了吸附剂和溶液中存在的传质阻力的影响。然而,大多数材料是粉末状态,这些粉末状的材料从水体中分离时较为困难,这将导致吸附剂损失和潜在的二次污染问题。本研究所制备复合材料的微球形态具有便于从水体中分离的优势。并且,TpTU@CS 的吸附能力比文献中许多吸附剂要高得多,功能化改性的孔壁具备更丰富的活性基团,利用其与目标污染物之间的强亲合力进行吸附结合。另一方面,该材料精确可调的孔径尺寸可以增加对于污染物离子的吸附选择性,这一点在 2.4 节的研究中也有所体现。因此,本工作制备的 TpTU@CS 使用绿色便捷的制备方法,具有较高的吸附能力,更具有实际应用的吸引力。

4 结论

本工作成功地设计并制备了一种新型的、绿色环保的多孔有机聚合物/壳聚糖复合材料吸附剂,证明了基于烯醇-酮的互变异构的席夫碱反应制备具有不定性结构的多孔有机聚合物的可行性。通过表征对材料中的硫元素进行了确认,证明该合成方法能够使得 S 元素在材料中得到较大程度的保留。合成的材料具备介孔结构,材料表面为多孔的壳聚糖网络,能够提供较多的活性位点。壳聚糖的纤维状结构为 TpTU 粉末提供了稳定的支撑,使其在 Hg(Ⅱ) 吸附中能够更加简便地回收。吸附实验表明,材料对 Hg(Ⅱ) 的最大吸附容量为 249.2mg/g,在 10min 内对 Hg(Ⅱ) 水溶液的去除率最高可达 100%。TpTU@CS 通过 C=S 中 S 与 Hg 的键合以及 C-N 与 Hg(Ⅱ) 的配位相互作用对水体中 Hg(Ⅱ) 进行快速捕获。通过吸附-解吸循环实验,证明该材料至少

表 3 不同吸附剂对 Hg(Ⅱ) 去除效果的比较

Table 3 Comparison of removal effects of Hg(Ⅱ) pretreated with different adsorbents.

吸附剂所属类别	吸附材料名称	对 Hg(Ⅱ) 吸附容量 (mg/g)	参考文献
改性多孔碳	AC	90.9	[37]
	CAC	167	[37]
水凝胶	SeCA-GH	168	[38]
金属有机骨架	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @HKUST-1/Bi-I	264	[39]
	Zr-MOF	282	[15]
共价有机骨架	MSCTF-1	221	[24]
	Fe ₃ O ₄ /M-COFs	101.2	[40]
复合材料	TpTU@CS	249.2	本文工作

可重复使用 5 次。即使对复杂基质的实际水体样品, 该材料对 Hg(II) 离子的去除率可维持在 80%。

本工作不仅为杂原子掺杂多孔有机聚合物的构建探索了一种创新合成方法, 而且为选择性去除水中汞离子提供了一种有应用前景的吸附剂。基于该

合成方法, 未来可进一步探索设计引入其他掺杂元素或功能性官能团。但对于基质复杂且含有高浓度污染物的样品, 该材料的应用仍存在一些限制。因此, 制备更具选择性且抗干扰的吸附材料是未来研究的重点。

Facile Synthesis of Porous Organic Polymer/Chitosan Composites and the Removal Effect of Hg(II)

SHEN Rujia^{1,2}, XU Naicen^{1,2}, SHI Lei^{1,2}, HUANG Haibo^{1,2}, CHEN Haiying^{1,2}, ZHANG Jing^{1,2}, SHEN Jialin^{1,2*}, LI Hualing^{1,2*}, CHEN Yali^{2,3}

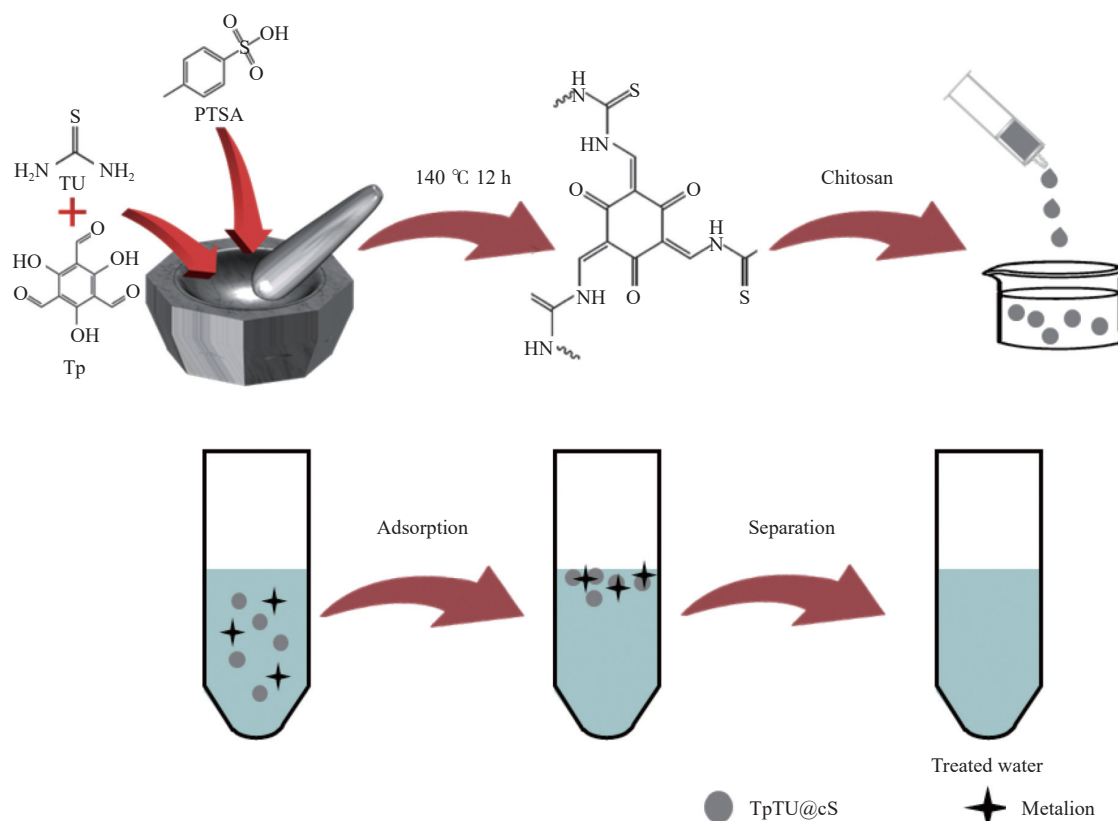
(1. Nanjing Center, China Geological Survey; East China Geological Science and Technology Innovation Center, Nanjing 210016, China;

2. Huaihe River Basin Joint Laboratory of Natural Resources and Ecological Environment Science, Nanjing 210016, China;

3. Huaihe Valley Ecology and Environment Administration, Ministry of Ecology and Environment, Benbu 233060, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Based on the Schiff base reaction, element-doped porous organic polymers can be synthesized quickly and easily by the mechanical grinding method.
- (2) For TpTU@CS, the main mechanism of capturing Hg(II) is the bonding between S and Hg in C=S and the coordination interaction between C-N and Hg(II).
- (3) In the range of pH=2–7, the adsorption properties of Hg(II) are less affected by pH, and the three forms of Hg(II) including Hg^{2+} , $\text{Hg}(\text{OH})^+$ and $\text{Hg}(\text{OH})_2$ are favorable for adsorption.



ABSTRACT: Specific porous structures and heteroatom-doped adsorbents have great importance in improving the adsorption performance of heavy metal ions. Traditional porous organic polymer materials are mostly synthesized in solvents in the form of powder, so it is significant to develop a highly efficient adsorption material and apply it to the adsorption and removal of Hg(II). In the research, S-doped porous organic polymer (TpTU) and chitosan (CS) composites TpTU@CS were prepared by using 1,3,5-trialdehyde phloroglucinol (Tp) and thiourea (TU) by a simple and rapid mechanical grinding method. The TpTU@CS composites were characterized by X-ray diffraction spectroscopy, N₂ adsorption-desorption, scanning electron microscope and Fourier transform infrared spectroscopy. Due to the introduction of the —C=S— group into the molecular network, the synthesized TpTU@CS has high adsorption selectivity and affinity for Hg(II) in aqueous solution, with high adsorption capacity (249.21 mg/g) and fast adsorption kinetics (10 min). Through the characterization analysis, it is concluded that the main mechanism of trapping Hg(II) by TpTU@CS is the bonding between S and Hg in C=S and the coordination interaction between C—N and Hg(II). Meanwhile, the composite TpTU@CS has a high removal capacity (77.0%–100.0%) of Hg(II) for both the actual samples and the marked samples. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202211170219>.

KEY WORDS: porous organic polymer; composite microsphere; mercury; structural characterization; adsorption property; X-ray photoelectron spectroscopy

BRIEF REPORT

Significance: Heavy metal pollution has caused great losses to national health and economic development. Mercury(Hg) is one of the most toxic heavy metal pollutants^[1]. It easily accumulates in the human body and can cause birth defects, brain damage and other diseases in humans and animals. Adsorption method is one of the more convenient and low-cost methods for Hg(II) removal, but the adsorption capacity of traditional adsorbent materials is low, and ineffective in practical application. Therefore, it is crucial to develop new materials with high affinity

and adsorption properties for Hg(II). Porous organic polymers (POPs) are emerging materials. In recent years, POPs based adsorbents have been increasingly used to remove harmful substances^[2-3]. The inclusion of functional groups (e.g. $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$) in the synthesis of POPs adsorbents can enhance their affinity and selectivity for metal ions^[4-5]. However, POPs commonly direct synthesis by a bottom-up method using monomers containing hybrid elements, which has the disadvantage that functional groups can be damaged during the reaction process. In the research, based on the Schiff base reaction theory of tautomerism of enol-ketone, a novel C=S functionalized POPs material was developed by a green preparation method of mechanical grinding, which was then integrated into a microsphere with chitosan. The rich free $-\text{NH}_2$ and $-\text{OH}$ functional groups in chitosan interacts with various organic groups to form a three-dimensional network with good stability. In addition, the highly ordered microporous/mesoporous structure of the novel materials is conducive to the diffusion of adsorbed substances and exposure of active sites, thus improving the mass transfer efficiency.

Methods: A S-doped porous organic polymer and chitosan composite material TpTU@CS was prepared by adopting green strategy. 34.2mg thiourea and 530.3mg *p*-toluenesulfonic acid were ground in agate mortar for 5min. After grinding evenly, 63.1mg 1,3,5-trialdehyde-resorcinol was added and grinding continued for 5–8min until even again. A small amount of water was added during grinding to give it a certain fluidity. The mixture was then transferred to the Teflon lining of the reactor and reacted at 140°C for 12h. After the reaction, it was cleaned three times in turn with hot water, N,N-dimethylacetamide, hot water and acetone, and dried in vacuum for subsequent use, and the obtained material was named TpTU. The TpTU material 0.5g and chitosan 2.5g were added to 20mL 1% (V/V) acetic acid solution. After stirring for 3h, it was dropped into 1.0g/L NaOH solution, the obtained microspheres were washed with ultra-pure water until the pH becomes neutral, and then 10mL 25% glutaraldehyde solution was added. After storing for 3h, the microspheres were collected and washed with ultra-pure water several times. TpTU@CS is obtained by freeze-drying.

The specific surface area and pore size distribution were calculated using the nitrogen adsorption-desorption system based on Bruner-Emmett-Teller and Barrett-Joyner-Halenda methods. The nitrogen adsorption-desorption isotherm was collected at 77K and high purity nitrogen (>99.999%) was measured. Fourier transform infrared (FTIR) spectra of different samples were collected by infrared spectrometer with a resolution of 4cm^{-1} and a range of $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$. The crystal structure of the sample was analyzed by X-ray diffractometer. The surface morphology and elemental content of the samples were recorded by Merlin scanning electron microscopy and its energy dispersive fluorescence X-ray system (EDS). The composition and chemical state of the surface elements were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (Al K α radiation), with emphasis on the fine spectrum analysis of O, N, S and Hg.

Data and Results: The SEM shows that the synthetic material is a cluster of spheroidal particles with a rough surface (Fig.1). In the infrared spectra (Fig.2a), after the reaction of TU and Tp, the $-\text{NH}_2$ tensile vibration peak (1414cm^{-1}) of the original TU molecule almost disappears, and a new C–N bond peak is formed at 1286cm^{-1} , indicating that Tp and TU are successfully polymerized. The BET specific surface area of TpTU@CS is $82.138\text{m}^2/\text{g}$, and the porous structure of TpTU@CS is conducive to improving the mass transfer rate. A large specific surface area can increase the number of adsorption sites.

The adsorption experiments show that the adsorption pattern of Hg(II) on TpTU@CS is more consistent with the Freundlich model, indicating that Hg(II) is more consistent with non-uniform adsorption on TpTU@CS. The adsorption of Hg(II) is more consistent with pseudo-first-order kinetics, which indicates that the diffusion step controls the adsorption. The synthesized TpTU@CS has higher adsorption selectivity and affinity for Hg(II) in aqueous solution, with high adsorption capacity (249.21mg/g) and fast adsorption kinetics (10min). As shown in Table 2, this composite material TpTU@CS is successfully used to remove Hg(II) from water, showing high removal capacity (77.0%–100.0%) for both actual water samples contaminated with low concentration of Hg(II) and high concentration marked water samples. TpTU@CS material can achieve 100% removal rate of Hg(II) aqueous solution within 10min, which can be attributed to its regular pore structure (13nm).

Through XPS characterization in Fig.5 and Fig.6, it is found that the chemical mechanism is mainly the bonding effect between S and Hg. The formation of a covalent bond ensures the excellent adsorption capacity of

TpTU@CS for Hg(II). The strong coordination of $-S-Hg-$ is also confirmed by exploring the influence of pH on adsorption. Under the test conditions [5mg TpTU@CS in 5mL 10mg/L Hg(II) at different pH values], and among all the pH values tested, TpTU@CS achieves 100% removal rate of Hg(II), which proves that the three forms of Hg(II) including Hg^{2+} , $Hg(OH)^+$ and $Hg(OH)_2$ are favorable for adsorption.

参考文献

- [1] Zhu R M, Zhang P L, Zhang X X, et al. Fabrication of synergistic sites on an oxygen-rich covalent organic framework for efficient removal of Cd(II) and Pb(II) from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 8.
- [2] 邢润华, 吴正, 杜国强. 安徽省宣州区土壤重金属污染风险评估及来源分析[J]. *华东地质*, 2022, 43(3): 336-344.
- Xing R H, Wu Z, Du G Q. Risk assessment and source analysis of soil heavy metal pollution in Xuanzhou district, Anhui Province[J]. *East China Geology*, 2022, 43(3): 336-344.
- [3] 尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 等. 中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析[J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 4670-4683.
- Shang E P, Xu E Q, Zhang H Q, et al. Spatial-temporal trends and pollution source analysis for heavy metal contamination of cultivated soils in five major grain producing regions of China[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(10): 4670-4683.
- [4] 刘强, 项立辉, 程瑜, 等. 南京东郊沿江地区农用地土壤重金属分布特征及风险性评价[J]. *华东地质*, 2021, 42(1): 37-45.
- Liu Q, Xiang L H, Cheng Y, et al. Distribution characteristics and risk assessment of the heavy metals in agricultural land along the Yangtze River in the eastern suburbs of Nanjing City[J]. *East China Geology*, 2021, 42(1): 37-45.
- [5] 徐金英, 邹辉, 王经波, 等. 长江干流主要重金属污染状况及其来源解析[J]. *华东地质*, 2021, 42(1): 21-28.
- Xu J Y, Zou H, Wang J B, et al. Pollution status and potential sources of main heavy metals in the main stream of the Yangtze River[J]. *East China Geology*, 2021, 42(1): 21-28.
- [6] Zhang L, Zhang J H, Li X L, et al. Adsorption behavior and mechanism of Hg(II) on a porous core-shell copper hydroxy sulfate@MOF composite[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 7.
- [7] Zhao Y L, Xing X L, Gao R J, et al. A highly selective and sensitive colorimetric Hg^{2+} sensor based on hemicyanine-functionalized polyacrylonitrile fiber[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(14): 10523-10533.
- [8] Zhan W Q, Jia F F, Yuan Y, et al. Controllable incorporation of oxygen in MoS_2 for efficient adsorption of Hg^{2+} in aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 10.
- [9] Kang C, Gao L W, Zhu H, et al. Adsorption of Hg(II) in solution by mercaptofunctionalized palygorskite[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(46): 66287-66302.
- [10] Yakkala K, Chappa S, Rathod P B, et al. Silver nanoparticles embedded cation-exchange membrane for remediation of Hg species and application as the dip catalyst in organic transformation[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 22: 9.
- [11] Zhang X F, Yang S J, Yu B, et al. Advanced modified polyacrylonitrile membrane with enhanced adsorption property for heavy metal ions[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 9.
- [12] Mullanpudi V B K, Garg N, Karunasagar D. Development of a novel and robust microprecipitation approach using cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) for preconcentration and speciation of mercury in waters prior to CVAAS determination[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2018, 98(9): 811-829.
- [13] Yuan M W, Yao H Q, Xie L X, et al. Polypyrrole- Mo_3S_{13} : An efficient sorbent for the capture of Hg^{2+} and highly selective extraction of Ag^+ over Cu^{2+} [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(3): 1574-1583.
- [14] Zhao Y H, Xia K, Zhang Z Z, et al. Facile synthesis of polypyrrole-functionalized $CoFe_2O_4@SiO_2$ for removal of Hg(II)[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(3): 21.
- [15] Huang L J, Shuai Q. Facile approach to prepare sulfur-functionalized magnetic amide-linked organic polymers for enhanced Hg(II) removal from water[J]. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(11): 9957-9965.
- [16] Adibmehr M, Faghihian H. Magnetization and functionalization of activated carbon prepared by oak shell biowaste for removal of Pb^{2+} from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2018, 205(4): 519-532.
- [17] Jin S R, Wu C, Ying Y B, et al. Magnetically separable and recyclable bamboo-like carbon nanotube-based FRET assay for sensitive and selective detection of Hg^{2+} [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(15): 3779-3786.
- [18] 赵子科, 陈春亮, 柯盛, 等. 榴莲壳和不同炭材料对低汞溶液的吸附动力学[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(1): 90-98.
- Zhao Z K, Chen C A L, Ke S, et al. Adsorption kinetics of low mercury solution with durian shell and activated carbon[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(1): 90-98.

- [19] 郭风, 朱桂茹, 高从堦. 有机-无机杂化介孔二氧化硅在环境保护中的应用[J]. 化学进展, 2011, 23(6): 1237–1250.
- Guo F, Zhu G R, Gao C K. Organic-inorganic hybrid mesoporous silicas and their applications in environmental protection[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(6): 1237–1250.
- [20] 张帆, 李菁, 谭建华, 等. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(11): 2749–2756.
- Zhang F, Li Q, Tan J H, et al. Research progress in the treatment of heavy metal wastewater by adsorption[J]. Progress in Chemistry, 2013, 32(11): 2749–2756.
- [21] Wang L Z, Xiao Q, Zhang D, et al. Postfunctionalization of porous organic polymers based on friedel-crafts acylation for CO₂ and Hg²⁺ capture[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(32): 36652–36659.
- [22] Shan H C, Li S F, Yang Z, et al. Triazine-based N-rich porous covalent organic polymer for the effective detection and removal of Hg(II) from an aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 10.
- [23] Shahzadi I, Khan Z H, Akram W, et al. Heavy metal and organic pollutants removal from water using bilayered polydopamine composite of sandwiched graphene Nanosheets: One solution for two obstacles[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 280: 14.
- [24] Yang Z L, Gu Y Y, Yuan B L, et al. Thio-groups decorated covalent triazine frameworks for selective mercury removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 10.
- [25] Peng C Y, He M, Chen B B, et al. Magnetic sulfur-doped porous carbon for preconcentration of trace mercury in environmental water prior to ICP-MS detection[J]. Analyst, 2017, 142(23): 4570–4579.
- [26] Li Y L, Tan M X, Liu G X, et al. Thiol-functionalized metal-organic frameworks embedded with chelator-modified magnetite for high-efficiency and recyclable mercury removal in aqueous solutions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(12): 6724–6730.
- [27] Ding L, Luo X B, Shao P H, et al. Thiol-functionalized Zr-based metal-organic framework for capture of Hg(II) through a proton exchange reaction[J]. Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 8494–8502.
- [28] Ren X Y, Shi Y Z, Zheng H, et al. A novel covalent organic polymer with hierarchical pore structure for rapid and selective trace Hg(II) removal from drinking water[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 285: 8.
- [29] Huang L J, Peng C Y, Cheng Q, et al. Thiol-functionalized magnetic porous organic polymers for highly efficient removal of mercury[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(46): 13696–13703.
- [30] Huang L J, Liu R Q, Yang J, et al. Nanoarchitected porous organic polymers and their environmental applications for removal of toxic metal ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 19.
- [31] Karak S, Kumar S, Pachfule P, et al. Porosity prediction through hydrogen bonding in covalent organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(15): 5138–5145.
- [32] Wu R Y, Zhao K Q, Lv W J, et al. Solid-phase synthesis of Bi-functionalized porous organic polymer for simultaneous removal of Hg(II) and Pb(II)[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 316: 9.
- [33] 周慧君, 帅琴, 黄云杰, 等. 双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球固相萃取在线富集-原子荧光光谱法测定地质样品中痕量汞[J]. 岩矿测试, 2017, 36(5): 474–480, 449.
- Zhou H J, Shuai Q, Huang Y J, et al. On-line determination of Hg(II) in geological samples by AFS after solid phase extraction using dithizone-modified graphene oxide/chitosan composite microspheres[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5): 474–480, 449.
- [34] Shetty D, Boutros S, Eskhan A, et al. Thioether-crown-rich calix 4 arene porous polymer for highly efficient removal of mercury from water[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(13): 12898–12903.
- [35] Wang Q Q, Dang Q F, Liu C S, et al. Novel amidinothiourea-modified chitosan microparticles for selective removal of Hg(II) in solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 269: 12.
- [36] Wang F, Luo H Y, Wang Q, et al. Preparation of Superhydrophobic Polymeric Film on Aluminum Plates by Electrochemical Polymerization[J]. Molecules, 2009, 14(11): 4737–4746.
- [37] Hai N T T, Hue N T, Trung D Q. Adsorption of Hg(II) from Aqueous Solution of Activated Carbon Impregnated in Copper Chloride Solution[J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(18): 10251–10254.
- [38] Zhuang Y T, Jiang R, Wu D F, et al. Selenocarrageenan-inspired hybrid graphene hydrogel as recyclable adsorbent for efficient scavenging of dyes and Hg²⁺ in water environment[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 540: 572–578.
- [39] Huang L J, He M, Chen B B, et al. A designable magnetic MOF composite and facile coordination-based post-synthetic strategy for the enhanced removal of Hg²⁺ from water[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(21): 11587–11595.
- [40] Ge J L, Xiao J D, Liu L L, et al. Facile microwave-assisted production of Fe₃O₄ decorated porous melamine-based covalent organic framework for highly selective removal of Hg²⁺[J]. Journal of Porous Materials, 2016, 23(3): 791–800.