

Magnetic Graphene Oxide Modified with Sulfur for Selective Removal of Mercury from Water and Wastewater Samples followed by FI-CV-AAS

Received: 29 January 2025, Accepted: 17 March 2025

Shahram Seidi^{1,2*}, Maryam Azizi^{1,2}

¹ Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

² Nanomaterial, Separation and Trace Analysis Research Lab, Faculty of Chemistry, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

***Corresponding Author:**

s.seidi@kntu.ac.ir

How to Cite This Article:

Seidi S, Azizi M. Magnetic Graphene Oxide Modified with Sulfur for Selective Removal of Mercury from Water and Wastewater Samples followed by FI-CV-AAS. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(1):1-19.

DOI:

ABSTRACT

Background: The swift pace of industrial development and the widespread introduction of mercury as a toxic heavy metal made the identification and removal of this pollutant, particularly from water resources, critically important. This study focuses on the development of a magnetic nanosorbent composed of graphene oxide and sulfur-containing functional groups, designed to enhance both the adsorption selectivity and removal efficiency of mercury.

Materials and Methods: S@MGO adsorbent was prepared for the removal of mercury from both water and wastewater samples. Mercury concentrations were determined using cold vapor atomic absorption spectrometry. The adsorbent was characterized using SEM, EDX, and FT-IR. An experimental design approach was employed to optimize parameters influencing mercury removal. The study investigated adsorption isotherms, adsorption capacity, stability and reusability, the effect of interfering ions, and mercury removal efficiency in various water and wastewater samples.

Results: The optimal adsorption parameters for the prepared adsorbent were determined to be a solution pH of 6.8, an adsorption time of 29 minutes, and an adsorbent dosage of 53.0 mg. Adsorption isotherm data exhibited a strong correlation with the Langmuir model ($R^2 = 0.9998$). The adsorbent demonstrated a high adsorption capacity of 401 mg/g, closely approaching the maximum capacity predicted by the Langmuir model (476.19 mg/g). Furthermore, surface modification with sulfur groups enhanced the adsorbent's selectivity for mercury ions in the presence of competing cations. The S@MGO adsorbent exhibited good stability and reusability, maintaining a removal efficiency exceeding 90% after 10 adsorption-desorption cycles. Finally, the mercury removal efficiency in various water samples exceeded 99%, with RSDs% below 4.1%.

Conclusion: The magnetic properties of the S@MGO adsorbent facilitate its rapid collection following the removal process. Surface modification with sulfur-containing functional groups enhances its selectivity for mercury over other metal ions in aqueous solutions. The synthesized adsorbent offers several advantages, including high adsorption capacity, high removal efficiency, and a short removal time, making it a promising material for mercury remediation.

Keywords: Magnetic adsorbent, Graphene oxide, Adsorption method, Mercury, Wastewater

گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با گوگرد به منظور حذف گزینش پذیر جیوه از

نمونه‌های آب و پساب و اندازه‌گیری به روش FI-CV-AAS

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۷

شهرام صیدی^{۲،*}، مریم عزیزی^{۲،۱}^۱ گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران^۲ آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد، جداسازی و آنالیز مقادیر بسیار کم، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

چکیده

زمینه و هدف: با توجه به توسعه سریع صنعتی و ورود جیوه به عنوان یک فلز با سمیت بالا، شناسایی و حذف این آلاینده، به ویژه در منابع آبی، اهمیت زیادی دارد. این مطالعه به تهیه یک نانوجاذب مغناطیسی مبتنی بر گرافن اکساید و گروه‌های عاملی گوگرد دار می‌پردازد تا گزینش‌پذیری جذب و کارایی حذف جیوه را افزایش دهد.

مواد و روش‌ها: جاذب S@MGO برای حذف جیوه در نمونه‌های آب و پساب تهیه شد. به منظور اندازه‌گیری جیوه از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی بخار سرد استفاده شد. مشخصه‌یابی جاذب با استفاده از EDX، SEM و FT-IR انجام شد. بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر حذف جیوه با استفاده از طراحی آزمایش انجام شد. همدماهای جذب، ظرفیت جذب، پایداری و قابلیت استفاده مجدد، اثر یون‌های مزاحم و کارایی حذف جیوه در نمونه‌های آب و پساب مورد بررسی قرار گرفتند.

یافته‌ها: مقادیر بهینه پارامترهای جذب برای جاذب تهیه شده شامل pH محلول ۶/۸، زمان جذب ۲۹ دقیقه و مقدار جاذب ۵۳/۰ mg تعیین شد. نتایج همدماهای جذب نشان دادند که انطباق بهتری با مدل لانگمویر دارند (۰/۹۹۹۸). $R^2 =$ این جاذب ظرفیت جذب بالایی معادل ۴۰۱/۰ mg/g دارد که نزدیک به بیشینه محاسبه‌شده با مدل لانگمویر (۴۷۶/۱۹ mg/g) است. همچنین، اصلاح سطح با گروه‌های گوگرد دار باعث افزایش گزینش‌پذیری برای یون جیوه در حضور سایر کاتیون‌ها شده است. جاذب از پایداری و قابلیت استفاده مجدد خوبی برخوردار است و کارایی حذف بالای ۹۰٪ را پس از ۱۰ مرحله جذب و واجذب حفظ می‌کند. در نهایت، کارایی حذف جیوه در نمونه‌های آب و پساب مختلف بیش از ۹۹٪ با RSD% کمتر از ۴/۱٪ حاصل شد.

نتیجه‌گیری: خاصیت مغناطیسی جاذب، امکان جمع‌آوری سریع آن را پس از انجام فرایند حذف میسر می‌سازد. به دلیل اصلاح سطح جاذب با گروه‌های عاملی گوگرد دار، انتخاب‌پذیری آن برای جیوه نسبت به یون‌های فلزی دیگر در محیط‌های آبی افزایش یافت. ظرفیت جذب بالا، رندمان حذف بالا و زمان حذف کوتاه از دیگر مزایای جاذب سنتز شده است.

واژه‌های کلیدی: جاذب مغناطیسی، گرافن اکساید، روش جذبی، جیوه، پساب

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

s.seidi@kntu.ac.ir

نحوه استناد به این مقاله:

Seidi S, Azizi M. Magnetic Graphene Oxide Modified with Sulfur for Selective Removal of Mercury from Water and Wastewater Samples followed by FI-CV-AAS. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(1):1-19.

DOI:

مقدمه

با توجه به توسعه سریع صنعتی، مقدار قابل توجهی از آلودگی‌های ناشی از فلزات سنگین در حال انتشار در محیط زیست هستند که از جمله این آلاینده‌ها، جیوه (Hg) است. جیوه مضرترین فلز سنگین است که حتی در سطوح پایین منجر به ایجاد خطراتی برای سلامتی انسان و محیط زیست می‌شود.^۱ بیماری‌هایی چون میناماتا، مسمومیت کلیه، فلج، نقایص مادرزادی، زخم غشاهای مخاطی، بیماری‌های عصبی و آکرودینیا (بیماری صورتی) ناشی از قرارگیری انسان در معرض جیوه گزارش شده است.^{۲-۵} صنایع باتری و کلر-قلیایی دو منبع برتر انتشار جیوه در محیط‌های آبی هستند.^۶ سازمان بهداشت جهانی (WHO) میزان قابل قبول جیوه در آب مصرفی برای آشامیدنی را ۱۰ ng/L اعلام کرده است،^۷ این در حالیست که گزارشی مبنی بر ورود سالیانه ۶۰۰۰ تن جیوه به طبیعت وجود دارد.^۸

بنابراین، حذف موثر این فلز از بافت‌های آلوده بسیار ضروری است. تاکنون، چندین روش مانند فرآیند رسوبدهی، تصفیه، جذب، استخراج مایع-مایع، تبادل یون، کاهش، کروماتوگرافی ستونی، و روش مبتنی بر غشاء برای حذف جیوه توسعه داده شده‌اند.^{۹-۱۲} در این میان روش جذب به دلیل کارایی بالا، سهولت، قابلیت استفاده مجدد و کاربردی بودن برای گستره قابل توجهی از غلظت به عنوان یک روش مطلوب نمایان شده است. لذا تا به امروز، تلاش‌های زیادی برای معرفی جاذب‌های مختلف با اهداف حذف و یا اندازه‌گیری مقادیر کم جیوه در نمونه‌های مختلف آب گزارش شده است.^{۱۳-۱۸} با این حال، برخی از این جاذب‌ها با مسائلی مانند زمان جذب طولانی، گزینش پذیری ضعیف، قابلیت بازیابی پایین و یا ظرفیت جذب کم مواجه هستند. بنابراین، ادامه توسعه جاذب‌های جدید جهت بهبود روش‌های استخراج و یا حذف یون‌های جیوه ضروری است. ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری عمدتاً به سطح ویژه جاذب، میزان تخلخل، و گروه‌های عاملی بستگی دارد.

در سال‌های اخیر، تهیه جاذب‌های مبتنی بر کربن با توجه به مساحت سطح ویژه بالا و امکان اصلاح سطح به منظور ایجاد گزینش‌پذیری برای تصفیه آلودگی فلزات سنگین توجه زیادی را به خود جلب کرده است. گرافن، ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) است که در آن اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند. گرافن و گرافن اکساید (GO) به خاطر مساحت سطح ویژه‌ای که دارند، جاذب بسیار مناسبی برای اهداف استخراج فاز جامد و حذف آلاینده‌ها هستند. اگرچه گرافن به دلیل نیروهای وان‌دروالس بین اتم‌هایش به سختی در حلال‌ها پخش می‌شود و عملاً نامحلول است، ولی سطح GO مقدار زیادی گروه‌های اکسیژن‌دار شامل اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل دارد.^{۱۹} بنابراین GO نسبت به گرافن آب‌دوست‌تر است و از این رو می‌تواند ذرات معلق پایدارتری را ایجاد کند. سطح GO با توجه به غنی بودن از گروه‌های اکسیژن‌دار به راحتی می‌تواند پیوند هیدروژنی تشکیل دهد و برهم‌کنش الکترواستاتیک با مواد آلی یا یون‌های فلزی داشته باشد. برای سنتز GO در اوایل قرن نوزدهم از روش‌های هامر، استاون مر و برودی استفاده شد که هر سه روش بر مبنای کاربرد اسیدها و اکسیدکننده‌های قوی می‌باشند. متداول‌ترین روش سنتز GO روش هامر یا روش هامر اصلاح شده می‌باشد.^{۱۹} در این روش، پودر گرافیت به عنوان ماده اولیه تولید GO در حضور سولفوریک اسید غلیظ و فسفریک اسید غلیظ به نسبت مولی ۱:۹ مورد استفاده قرار می‌گیرد.

عامل دار کردن سطح ترکیبات گرافنی به منظور اصلاح سطح آن‌ها می‌تواند تأثیرات زیادی در حلالیت و گستره کاربرد آن‌ها برای آنالیت‌های مختلف داشته باشد. ترکیباتی که برای این کار استفاده می‌شوند می‌توانند مولکول‌های کوچک طی فرآیند آمین‌دار کردن، استردار کردن و غیره و یا زنجیره‌های بلند پلیمری در فرآیند پلیمریزاسیون باشند.^{۲۰-۲۳}

با این حال، برای جدا کردن جاذب‌های مبتنی بر GO از محلول آبی، سانتیفریوژ با سرعت بالا مورد نیاز است. جداسازی مغناطیسی یکی از شیوه‌های موثر و کارآمد برای غلبه بر این مشکل است، زیرا قابلیت جمع‌آوری جاذب در مدت زمان کوتاه را به سهولت امکان‌پذیر می‌سازد.^{۲۴} در این مطالعه، GO با استفاده از روش هامر سنتز شد و سپس با استفاده از روش هم‌رسوبی مغناطیسی گردید. در ادامه به منظور بهبود خواص جذبی و گزینش‌پذیری، سطح آن با استفاده از گوگرد جهت ایجاد گروه‌های عاملی گوگرد دار که تمایل ویژه‌ای به جذب یون‌های جیوه دارند، اصلاح گردید. پس از سنتز نانوجاذب مورد نظر، شناسایی آن از طریق طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) و میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) انجام شد. به منظور رسیدن به بهترین کارایی حذف، پارامترهای مؤثر بر فرآیند حذف جیوه با استفاده از روش‌های طراحی آزمایش و منحنی‌های سطوح پاسخ بهینه شدند. همچنین، ایزوترم‌های جذب، اثر یون‌های مزاحم و بازیابی مجدد جاذب تهیه شده مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور آنالیز جیوه از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی مجهز به سیستم بخار سرد و تزریق جریان پیوسته (FI-CV-AAS) استفاده شد. در نهایت کارایی جاذب ساخته شده به منظور حذف جیوه در نمونه‌های آب و پساب مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

۱. مواد شیمیایی مورد استفاده

پودر گرافیت، سولفوریک اسید ۹۸٪، فسفریک اسید ۹۸٪، آب اکسیژنه ۳۰٪، پتاسیم پرمنگنات، آهن (III) کلرید. ۶ آب (FeCl₃·6H₂O)، آهن (II) کلرید. ۴ آب (FeCl₂·4H₂O)، آمونیاک، گوگرد، هیدروکلریک اسید ۳۷٪، سدیم بورهیدرید، سود و نمک جیوه (II) کلرید از شرکت سیگما-آلدریچ تهیه شدند.

به منظور تهیه محلول ۱۰۰۰/۰ mg L⁻¹ یون جیوه (II)، مقدار ۰/۱۳۵۴ g از نمک HgCl₂ به یک بالن ۱۰۰/۰ mL منتقل شد. سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد. به منظور اسیدی شدن محلول، یک قطره اسیدنیتریک غلیظ به آن اضافه شد. محلول‌های جیوه با غلظت کمتر با رقیق سازی این محلول تهیه شدند.

نمونه‌های آب از سواحل دریای خزر (بابلسر)، رودخانه‌ای در تهران و پساب شهر تهران جمع‌آوری شدند. نمونه‌های جمع‌آوری شده، توسط کاغذ صافی واتمن شماره ۴۰ صاف شدند و پس از افزودن چند قطره نیتریک اسید غلیظ در ظروف تفلونی در بسته تا زمان آنالیز در مکان تاریک و خنک نگهداری شدند.

۲. تجهیزات مورد استفاده

کلیه‌ی اندازه‌گیری‌ها در این پژوهش، توسط دستگاه طیف سنجی جذب اتمی مدل GBC 932 plus (استرالیا) مجهز به لامپ دوتریم به منظور تصحیح زمینه و دستگاه تولید هیدرید GBC HG3000 انجام شد. در این دستگاه از لامپ کاتد توخالی جیوه به عنوان منبع تابش با طول موج ۲۵۳/۷ nm و جریان ۳/۰ mA با پهنای عبوری ۵nm و از پمپ پریستالتیک برای معرفی محلول نمونه، اسید و کاهنده به درون محفظه مخلوط‌کن سیستم تزریق پیوسته و سپس لوله‌ی کوارتز استفاده شد. همچنین، گاز آرگون با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ و با فشار ۱/۳۸ bar به عنوان گاز حامل در تکنیک بخار سرد به کار گرفته شد.

بخارات جیوه‌ی کاهش یافته توسط هیدروکلریک اسید (۳/۰ مولار) و محلول قلیایی NaBH₄ (۰/۶ درصد وزنی-حجمی که محتوی همین مقدار سود می‌باشد)، با جریانی از گاز بی اثر (آرگون) وارد لوله‌ی کوارتز می‌شوند. لوله‌ی کوارتز مورد استفاده در این کار دارای طول ۱۴۰ mm و قطر داخلی ۲۵ mm می‌باشد که مستقیماً بر روی اتم‌ساز شعله‌ای و در مسیر نور قرار می‌گیرد. مدت زمان ثبت سیگنال در هر مرتبه قرائت ۲۰ ثانیه در نظر گرفته شد.

کاملاً پخش شده و مخلوط همگنی ایجاد شود. سپس به منظور خارج کردن گاز اکسیژن درون مخلوط، از دمش گاز نیتروژن به داخل آن استفاده شد و دمای مخلوط تا 80°C افزایش یافت. بعد از رسیدن به دمای مناسب، $8/40\text{ g}$ از نمک آهن (II) و $2/25\text{ g}$ از نمک آهن (III) به مخلوط افزوده شده و با همزن مکانیکی هم‌زده شد تا کاملاً حل شوند. سپس برای قلیایی کردن محیط، $20/0\text{ mL}$ محلول آمونیاک اضافه شد و مخلوط مورد نظر به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. MGO سیاه رنگ ایجاد شده بعد از رسیدن به دمای محیط به کمک آهنربا از مخلوط جدا شده و پس از شست‌وشو با آب و اتانول، در دمای 50°C خشک شد.

۵. اصلاح سطح نانو ذرات گرافن اکساید مغناطیسی با پلیمریزاسیون گوگرد

سنتز نانوذرات گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با گروه‌های عاملی محتوی اتم گوگرد (مانند تیول، تیو اتر، سولفوکسید، سولفونیک اسید و سولفون) بر اساس مقاله گزارش شده توسط کیم و همکاران با تغییرات جزئی انجام شد.^{۲۷} به این منظور $1/0\text{ گرم MGO}$ و $5/0\text{ گرم گوگرد عنصری (S8)}$ با استفاده از مخلوط‌کن مکانیکی به خوبی یکنواخت شدند. مخلوط حاصل به داخل یک بالن شیشه‌ای $250/0\text{ mL}$ منتقل شد و دمای راکتور به آرامی تا کمی بالاتر از نقطه ذوب گوگرد عنصری افزایش داده شد. پس از ثابت ماندن تغییرات مخلوط واکنش در شرایط اعمال شده، دمای واکنش تا 170°C افزایش یافت و به مدت ۴ ساعت در این دما باقی ماند. سپس مخلوط واکنش به آرامی تا دمای اتاق سرد شد. جامد حاصل با استفاده از هاون به پودر تبدیل شد. با توجه به انحلال‌پذیری بالای گوگرد عنصری در تولوئن، پودر تولید شده به ظرف محتوی تولوئن جوشان اضافه شد و سپس عمل فیلتراسیون داغ به منظور حذف گوگرد عنصری مازاد انجام شد. محلول عبوری فیلتراسیون زرد رنگ بود که پس از سرد شدن منجر به تشکیل مقادیر زیادی از کریستال‌های زرد شد. عمل

در حین فرایندهای حذف و سنتز به منظور پخش نانو ذرات جاذب در محلول از دستگاه اولتراسونیک مدل Bandelin Sonorex استفاده شد. برای تنظیم pH محلول‌های مورد استفاده، از دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت مترهم (سوئیس) مجهز به الکتروود شیشه‌ای کالومل مدل ۸۲۷ استفاده شد.

۳. سنتز نانو ذرات گرافن اکساید

GO مطابق روش اصلاح شده‌ی هامر سنتز شد.^{۲۵} میزان $3/0\text{ گرم}$ پودر گرافیت به مخلوطی از $360/0\text{ میلی لیتر}$ سولفوریک اسید 98% و $40/0\text{ میلی لیتر}$ فسفریک اسید غلیظ که در حمام یخ قرار داده شده است، اضافه شد. سپس $18/0\text{ گرم}$ پتاسیم پرمنگنات به آرامی و در مدت ۲۰ دقیقه به این ترکیب اضافه شده و مخلوط در حمام روغنی با دمای 50°C به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. در این مدت رنگ ترکیب، به رنگ قهوه‌ای روشن، تغییر می‌کند. پس از گذشت ۲۴ ساعت، این ترکیب به یک بشر بزرگ منتقل شده و $400/0\text{ mL}$ آب سرد به آرامی به آن افزوده شد و بشر در حمام یخ قرار گرفت. در مرحله‌ی بعد، به این ترکیب سرد شده، $3/0\text{ mL}$ هیدروژن پراکسید به آرامی اضافه شده تا حباب‌های گاز مشاهده شوند و رنگ محلول اکسید شده به رنگ نارنجی تبدیل می‌شود. برای جدا کردن GO سنتز شده از محلول باقی مانده‌ی آن، از دستگاه سانتریفیوژ به مدت ۱ ساعت استفاده شد. سپس محصول نهایی برای شستن اسید اضافی و سایر ناخالصی‌ها، با آب و اتانول شست‌وشو داده شده و به مدت ۶ ساعت در دمای 60°C خشک شد.

۴. سنتز نانو ذرات گرافن اکساید مغناطیسی

گرافن اکساید مغناطیسی (MGO) با روش هم‌رسوبی سنتز شد.^{۲۶} $1/0\text{ گرم}$ از GO سنتز شده در $50/0\text{ mL}$ آب در حمام اولتراسونیک به مدت ۱ ساعت قرار داده شد تا

دمای °C ۱۷۰ خشک شد. تهیه MGO اصلاح شده با گروه های عاملی گوگرد دار (S@MGO) به صورت شماتیک در شکل ۱ ارائه شده است.

شویش پودر MGO اصلاح شده با تولوئن جوشان و فیلتراسیون داغ چندین مرتبه تکرار شد تا تولوئن عبوری از فیلتراسیون بی رنگ شود. پودر نهایی در آون خلأ و در



شکل ۱. تهیه گرافن اکساید مغناطیسی اصلاح شده با گروه های عاملی گوگرد دار

کاهش غلظت فاز محلول می شود. واکنش های جذب سطحی با مدل های متنوعی می توانند توصیف شوند. مدل های تجربی بدون اینکه توضیحی از پایه و اساس تئوری ارائه دهند، توصیفی از داده های جذبی می دهند. در واقع معادلات همدمای جذبی، ارتباط بین غلظت فلز در محلول و مقدار جذب شده ی آن روی سطح جذب در دمای ثابتی را نشان می دهد. از جمله پرکاربردترین این مدل ها، مدل همدمای جذبی فروندلیچ و همدمای جذبی لانگموئر است.

یک معادله همدمای جذبی تجربی به طور کلی به صورت معادله (۱) نوشته می شود:

$$x = \frac{bK^{\beta}C}{1 + K^{\beta}C} \quad (1)$$

که در آن X مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جذب، C غلظت محلول تعادلی و b، K و β پارامترهای تجربی اند.

معادله همدمای جذبی لانگموئر (معادله ۲) برای توصیف جذب روی سطح جامدات تمیز و محلول های جذب

۶. فرایند حذف جیوه با جاذب مغناطیسی

به ۵۰/۰ mL از محلول آبی با $pH = 6/8$ ، مقدار مناسبی محلول استاندارد جیوه برای رسیدن به غلظت مشخص اضافه می شود. میزان ۵۳/۰ mg از نانو جاذب مغناطیسی پوشش داده شده، به درون محلول اضافه می شود. به منظور پخش کامل نانو ذرات، محلول نمونه به مدت ۲ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفته و سپس برای تماس بیشتر نانو جاذب ها با آنالیت مورد نظر به مدت ۲۹ دقیقه به کمک همزن مکانیکی هم زده می شود. در نهایت، محلول رویی به کمک آهنربا از نانو جاذب ها جدا شده و برای اندازه گیری به دستگاه جذب اتمی بخار سرد معرفی می شود.

۷. بررسی پارامترهای همدمای جذب جیوه

جذب سطحی، تجمع خالص گونه های شیمیایی در حدواسط بین فاز جامد و فاز محلول آبی است، که سبب

لانگموئیر ($L \text{ mg}^{-1}$) است. مقادیر K_L و $q_{\max}$ از شیب و عرض از مبدأ منحنی تجربی لانگموئیر، C_e/q_e بر حسب C_e محاسبه می‌شود.

همدمای جذبی فروندلیچ، برای توصیف ویژگی‌های جذب چند لایه‌ای جذب شونده روی سطوح ناهمگن با انرژی‌های جذب متفاوت استفاده می‌شود. معادله تجربی پیشنهاد شده برای همدمای جذبی فروندلیچ به صورت معادله (۶) است:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

که در آن K_f ثابت همدمای فروندلیچ (mg g^{-1})، n شدت جذب، C_e غلظت تعادلی جذب شونده (mg L^{-1})، و q_e مقدار یون فلزی جذب شده به ازای هر گرم از جاذب در تعادل (mg g^{-1}) می‌باشد. با لگاریتم گرفتن از معادله ۶، معادله ۷ به دست می‌آید:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

در این معادله، K_f تقریبی از ظرفیت جذب است. $1/n$ تابعی از قدرت جذب در فرایند است. در صورتی که $n = 1$ باشد تقسیم و توزیع بین دو فاز به غلظت مرتبط نیست، اگر $1/n < 1$ باشد نشان‌دهنده جذب عادی است و اگر $1/n > 1$ باشد نشان‌دهنده جذب مشارکتی است. ثابت‌های این معادله، با رسم منحنی $\log q_e$ بر حسب $\log C_e$ به دست می‌آید.^{۲۸}

به منظور حصول همدمای جذب و تعیین بیشینه ظرفیت جذب جیوه، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از جیوه ($2/0$ ، $10/0$ ، $20/0$ ، $50/0$ ، $100/0$ ، $200/0$ ، $300/0$ ، $400/0$ ، $500/0$ و $600/0 \text{ mg L}^{-1}$) تهیه شدند. pH هر یک از محلول‌ها در $6/8$ تنظیم شد. مقدار $53/0$ میلی گرم جاذب به هر محلول اضافه شد و به مدت ۲ دقیقه اولتراسونیک انجام شد. سپس هر محلول در دمای اتاق، توسط همزن مکانیکی به مدت ۲۹ دقیقه هم زده شد. بعد از گذشت ۲۹ دقیقه و جداسازی توسط آهنربا، غلظت جیوه در محلول رویی تعیین شد. با استفاده از داده‌های این

یکنواخت همراه با عدم حضور برهمکنش‌های جانبی به کار می‌رود.

$$x = \frac{bKC}{1 + KC} \quad (2)$$

معادله (۲) حالت خاصی از معادله (۱) است که در آن β برابر با ۱ است.

معادله همدمای جذبی فروندلیچ (معادله ۳) برای محل‌های جذب ناهمگن به کار می‌آید.

$$x = K^{\beta} C \quad (3)$$

ایزوترم فروندلیچ حالت خاصی از معادله (۲) است که در آن $b = 1$ ، $0 < \beta < 1$ و $K^{\beta} C \ll 1$ است. پارامترهای b ، K و β به دست آمده با استفاده از مدل‌های تجربی تنها برای شرایطی که آزمایش در آن انجام شده معتبر هستند. استفاده از این مدل‌ها برای پیش بینی جذب در صورت تغییر شرایط مثل غلظت محلول، قدرت یونی و pH امکان پذیر نیست.

همدمای جذب لانگموئیر، تشکیل یک تک لایه از جذب شونده روی سطح همگن خارجی جاذب را به شکل کمی توصیف می‌کند. بنابراین لانگموئیر توزیع تعادلی یون‌های فلزی بین فازهای جامد و مایع، در جایی که تعداد محدودی سایت یکسان داریم، را توصیف می‌کند. فرض مدل، یکسان بودن انرژی جذب روی سطح جاذب است. با توجه به این فرضیات، مدل لانگموئیر طبق معادله (۴) بیان می‌شود.

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

پارامترهای جذبی لانگموئیر با تبدیل معادله لانگموئیر به حالت خطی آن تعیین می‌شوند:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

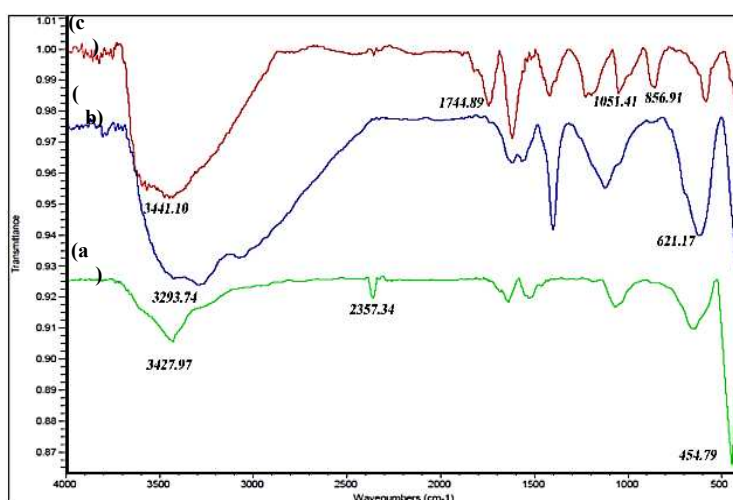
که در آن C_e غلظت تعادلی جذب شونده (mg L^{-1})، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})، q_m ماکزیمم ظرفیت پوششی تک لایه (mg g^{-1}) و K_L ثابت همدمای

مرحله و با رسم منحنی q_e برحسب C_e ، مقدار بیشینه ظرفیت جذب جذب سنتز شده برای یون جیوه محاسبه شد.

یافته ها

۱. شناسایی و تشخیص جاذب

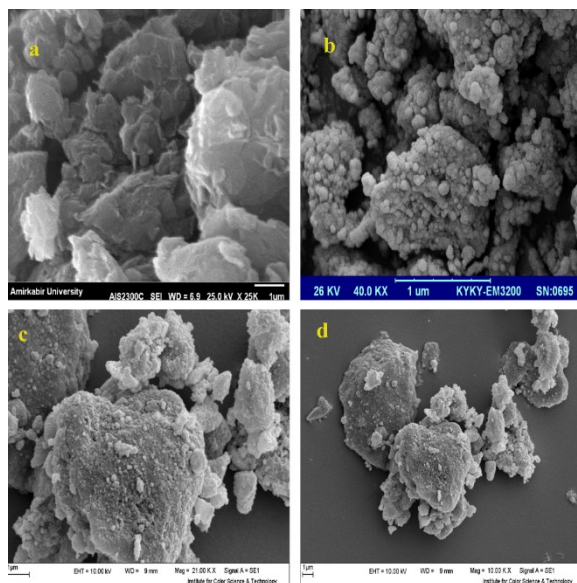
شکل ۲ طیف FT-IR مربوط به GO، MGO را نمایش می دهد. در شکل ۲ (a) پیک پهن در 3430 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی O-H می باشد. پیک ها در نواحی 1744 cm^{-1} ، 1051 cm^{-1} و 856 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C=O، C-O و



شکل ۲. طیف های FT-IR مربوط به (a) GO، (b) MGO و (c) MGO@S

شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به مورفولوژی سطح GO، MGO و S@MGO را نشان می دهد.

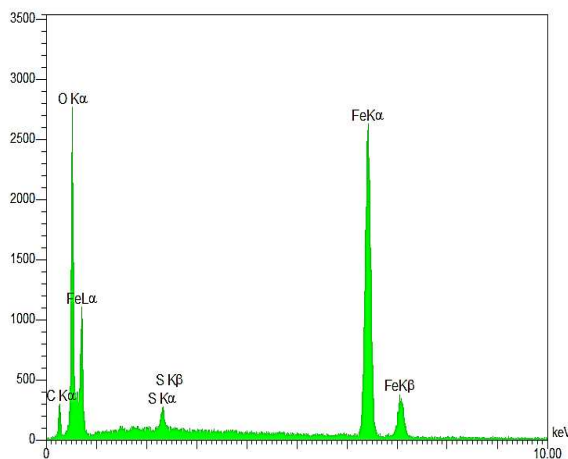
اپوکسی می باشد. در شکل ۲ (b) پیک 3430 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه O-H و پیک های 619 cm^{-1} و 450 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی Fe-O-Fe می باشند. در شکل ۲ (c) پیک $2357/34\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی SH_2 می باشد.



شکل ۳. تصویر SEM از (a) GO، (b) MGO و (c, d) S@MGO

شکل ۴ آنالیز EDX جاذب نهایی S@MGO را نشان می‌دهد. در این شکل، حضور عناصر کربن، گوگرد و آهن قابل مشاهده است، که نشان‌گر اصلاح موفق نانو ذرات GO، با نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و گوگرد می‌باشد.

در شکل ۳ (a) ساختار لایه‌ای GO به وضوح قابل مشاهده است. تغییر مورفولوژی سطح صفحات GO پس از مغناطیسی کردن و اصلاح با سولفور، بیانگر تهیه موفقیت آمیز جاذب مورد نظر می‌باشد.



شکل ۴: آنالیز عنصری EDX مربوط به S@MGO

به منظور به دست آوردن بیشترین بازده حذف، پارامترهای مختلفی از جمله زمان حذف، مقدار جاذب و pH، با استفاده از روش طراحی آزمایش مختلط مرکزی اورتوگونال (OCCD) و منحنی‌های سطوح پاسخ (RSM) بهینه‌سازی شد. هر فاکتور در پنج سطح α ،

۲. تجزیه و تحلیل آماری داده های

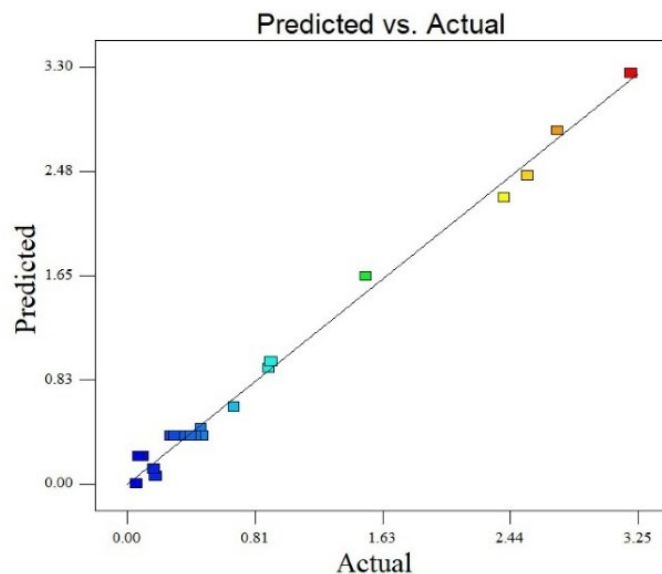
تجربی

بهینه سازی مرحله حذف

ارائه شده اند. با توجه به این نتایج، چنین استنباط می شود که مدل انتخابی مدلی مناسب بوده و کم ترین میزان عدم تطابق بین مدل پیشنهادی و داده های تجربی وجود دارد.

پایین (-)، وسط (۰)، بالا (+) و α بررسی شد. فاکتورهای مورد بررسی و سطوح مربوط به هر فاکتور در جدول ۱ ارائه شده است.

در تمامی آزمایش ها غلظت محلول جیوه $2/0 \mu\text{g mL}^{-1}$ لحاظ شد. نتایج تحلیل واریانس (ANOVA) در جدول ۲ و نمودار مقادیر پیش گویی - مقادیر حقیقی در شکل ۵



شکل ۵. نمودار مقادیر پیش گویی - مقادیر حقیقی

هر کدام از متغیرهای موثر در فرآیند را به تنهایی و نیز اثر آن ها را به صورت دو به دو با یکدیگر نشان می دهد.

مقادیر R^2 و R^2 -تعدیل شده برای یون جیوه به ترتیب عبارتند از: $0/9923$ و $0/9854$ که حاکی از توانایی مدل در توصیف داده های تجربی و موید موارد فوق است. در نهایت معادله ی درجه دومی حاصل شد که این معادله تاثیر

معادله ی (۸)

$$\text{Response} = 9.22540 - (2.16388 \times A) - (0.049475 \times B) - (0.037794 \times C) + (0.00433125 \times A \times B) - (0.002575 \times A \times C) - (0.0001285 \times B \times C) + (0.13417 \times A^2) + (0.000320799 \times B^2) + (0.000282401 \times C^2)$$

جدول ۱. پارامترها و سطوح مرتبط با آنها برای طراحی آزمایش به روش OCCD در مرحله حذف

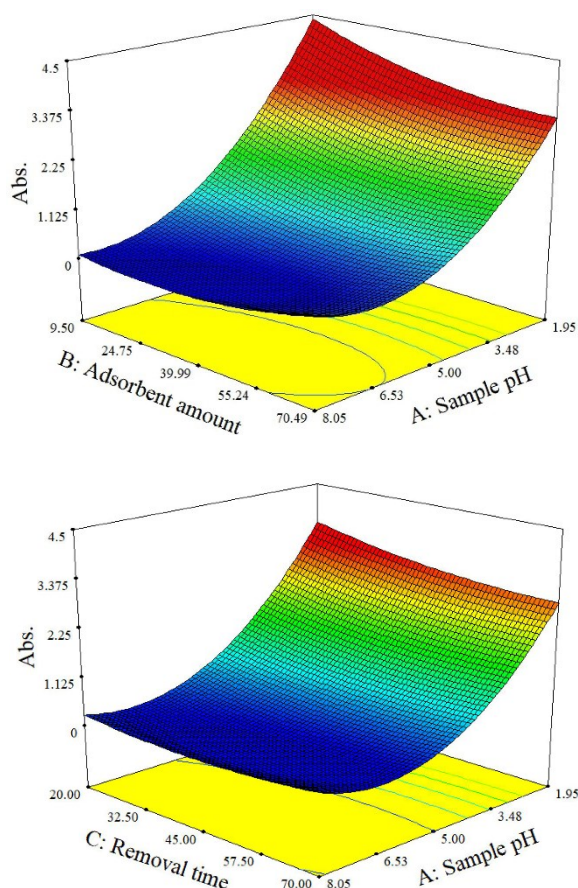
Factors	Levels				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
A: Sample pH	1.95	3	5	7	8.05
B: Adsorbent amount (mg)	9.5	20	40	60	70.49
C: Removal time (min)	6.88	20	45	70	83.12

(داده‌ها برای حذف جیوه ANOVA جدول ۲. تحلیل واریانس)

Source	Sum of Squares	df	Mean of Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	18.90	9	2.10	143.35	< 0.0001	Significant
A: Sample pH	14.38	1	14.38	981.41	< 0.0001	
B: Adsorbent amount (mg)	0.32	1	0.32	21.76	0.0009	
C: Removal time (min)	0.17	1	0.17	11.63	0.0066	
AB	0.24	1	0.24	16.39	0.0023	
AC	0.13	1	0.13	9.05	0.0131	
BC	0.033	1	0.033	2.25	0.1641	
A ²	3.11	1	3.11	212.48	< 0.0001	
B ²	0.18	1	0.18	12.15	0.0059	
C ²	0.34	1	0.34	22.98	0.0007	
Residual	0.15	10	0.15			
Lack of Fit	0.12	5	0.023	3.77	0.0858	Not significant
Pure Error	0.031	5	0.006144			
Cor Total	19.05	19				

این نمودارها دو پارامتر در محدوده‌ی تعیین شده تغییر داده می‌شوند و باقی مانده‌ی پارامترها در نقطه‌ی مرکزی ثابت می‌مانند. نمودارهای کانتور، ارائه‌ی دو بعدی از پاسخ هر فاکتور می‌باشند.

حضور برهم‌کنش بین متغیرهای وابسته در پاسخ‌ها، امکان توصیف روند آن‌ها به طور خطی را غیرممکن می‌سازد. به همین دلیل استفاده از نمودارهای کانتور و سه بعدی برای توصیف پاسخ‌های غیرخطی و جملات درجه دو و بالاتر مدل، تصویر واضح‌تری از روند تغییرات ارائه می‌کند. در



شکل ۶. سطوح پاسخ و نمودارهای کانتور مرتبط با بهینه سازی مرحله حذف

جاذب پروتونه شده و دارای بار سطحی مثبت گشته و لذا به دلیل ایجاد دافعه الکتروستاتیک، دیگر قادر به جذب جیوه نخواهد بود. در pH های بالا نیز احتمال رسوب یون های جیوه وجود دارد. طبق بررسی های بعمل آمده، pH ۸/۰ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

در این نمودارها خطوط کانتور تصویر برش های افقی فرضی ایجاد شده بر روی نمودارهای سه بعدی پاسخ هستند که تغییرات سطح پاسخ را به وضوح نشان می دهند. شکل ۶، بیانگر ارتباط بین متغیرهای مرحله حذف جیوه با استفاده از جاذب S@MGO است.

بحث

۱. بررسی پارامترهای مؤثر بر فرآیند

حذف

بررسی اثر pH

pH محلول نقش مهمی در فرآیند جذب آنالیت و راندمان حذف دارد. pH محلول می تواند با تاثیر بر فرم شیمیایی آنالیت و بار سطحی جاذب، فرآیند جذب یون فلزی با جاذب را تحت تاثیر قرار دهد. به این منظور، pH محلول در بازه ۱/۹۵ تا ۸/۰۵ بررسی شد. در pH های پایین، سطح

اثر مقدار جاذب

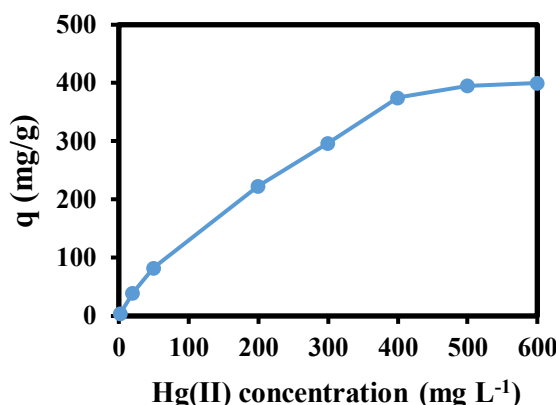
مقدار جاذب یکی دیگر از پارامترهایی است که می تواند بر راندمان حذف تاثیر بگذارد. به منظور بررسی، مقدار جاذب در گستره ۲۰/۰ mg تا ۸۰/۰ mg بررسی شد. طبق شکل ۶، با افزایش مقدار جاذب راندمان حذف افزایش می یابد که به دلیل افزایش سطح در دسترس جاذب و سایت های فعال آن جهت برهمکنش با آنالیت می باشد. بر اساس بررسی های انجام شده، مقدار بهینه برای جاذب،

mg ۵۳/۰ به دست آمد. مقدار جاذب کمتر قادر به حذف موثر جیوه نمی باشد.

زمان حذف

کاملاً شناخته شده است که فرآیند جذب یا حذف توسط جاذب یک فرآیند تعادلی می باشد، از این رو باید زمان کافی به سیستم داده شود تا به تعادل برسد. طبق بررسی ها انجام شده، زمان لازم برای حذف آنالیت به مدت ۲۹ دقیقه انتخاب شد.

۲. همدمای جذب جیوه



شکل ۷. نمودار تغییرات میزان جذب بر اساس غلظت جیوه، حجم نمونه (۵۰/۰ میلی لیتر)، pH = ۶/۸۰. مقدار جاذب (۵۳/۰ میلی گرم)، زمان جذب (۲۹ دقیقه)

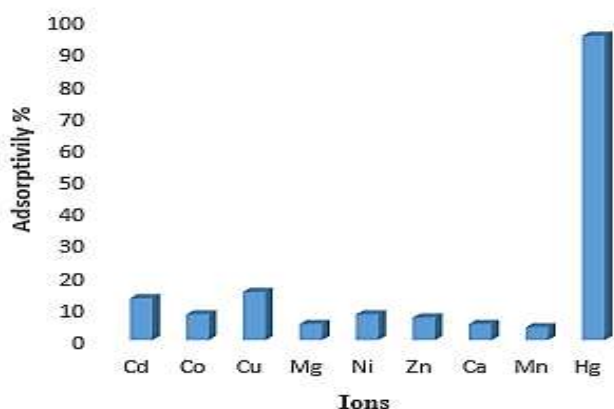
با در نظر گرفتن این نتایج، روش پیشنهادی یک روش کارا برای حذف جیوه است.

۳. بررسی اثر حضور یون های مزاحم

مزاحمت بافت نمونه یکی از مشکلات اساسی در اندازه گیری مقدار فلزات در نمونه های حقیقی می باشد. وجود یون های مزاحم می تواند روی فرایند جذب یک یون فلزی خاص تأثیر بگذارد و سبب کاهش بازده جذب آن شود.

ثابت همدمای لانگموئیر (K_L) که از شیب و عرض از مبدأ منحنی لانگموئیر به دست می آید و بیانگر انرژی آزاد جذب است، $۰/۰۰۴۳ \text{ L mg}^{-1}$ می باشد. ماکزیمم جذب (q_m) تئوری به دست آمده از مدل جذبی لانگموئیر mg g^{-1} ۴۷۶/۱۹ است که تطابق بسیار خوبی با مقدار تجربی محاسبه شده دارد.

کارایی روش پیشنهادی از حیث ظرفیت جذب، زمان جذب و راندمان حذف با مقایسه نتایج حاصل از آن با نتایج سایر روش های ارائه شده در مراجع برای حذف جیوه، ارزیابی و نتایج مقایسه در جدول ۴ ارائه شده است.



شکل ۸. گزینش پذیری جاذب پیشنهادی در محلول حاوی یون های دو ظرفیتی مختلف. غلظت اولیه هر یون $20/0 \text{ mg L}^{-1}$ و $\text{pH} = 6/80$

Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} و Ca^{2+} بررسی شد. در این آزمایش غلظت هر کدام از یونها ثابت و برابر با $20/0 \text{ mg L}^{-1}$ لحاظ شد.

شکل ۸ جذب یون های فلزی را پس از ۲۹ دقیقه زمان تماس نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود فقط جیوه به صورت موثر حذف شده است.

لذا جهت بررسی توانایی جاذب سنتز شده در جذب جیوه، تداخلات برخی از کاتیون های رایج در میزان حذف یون جیوه بررسی شد. حد مجاز از یون های مزاحم به غلظتی از یون مزاحم اطلاق می شود که تأثیری کمتر از $\pm 5\%$ بر کارایی حذف داشته باشند. برای ارزیابی گزینش پذیری جاذب، جذب رقابتی یون جیوه با دیگر کاتیون ها شامل Cd^{2+} , Co^{2+} .

جدول ۳. پارامترهای همدمای برای جذب یون جیوه روی سطح جاذب S@MGO

مدل همدمای جذبی لانگموئیر			
معادله لانگموئیر $Y = 0.4857x + 0.0021$	$q_m (\text{mg g}^{-1})$ 476.19	$K_L (\text{L mg}^{-1})$ 0.0043	R^2 0.9998
مدل همدمای جذبی فروندلیچ			
معادله فروندلیچ $Y = 0.8985x + 0.5666$	n 0.8985	$K_f (\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$ 1.76	R^2 0.9791

جدول ۴. مقایسه بین نتایج حاصل از کار حاضر با کارهای مشابه قبلی

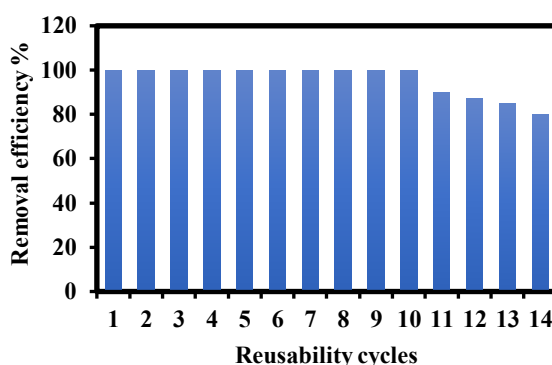
مرجع	راندمان حذف (%)	زمان جذب (min)	ظرفیت جذب (mg g^{-1})	نوع جاذب
29	-	1080	310.0	SH@MSMS ^a
30	90	240	140.0	MTZ-MCM-41-Hom ^b
31	92-99	40	0.125	M-MIONPs@MBT ^c
32	96	240	210.0	Octadecyl silica cartridge
33	97	420	375.1	Mag-SBA-15 and Mag-OMC
34	97	20	260.77	SH-mSi@Fe ₃ O ₄ ^d
کار حاضر	> 99.0	20	476.0	MGO@S

^a Grafting of a Thiol Functionality to Mesoporous Silica Molecular Sieves^b MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole^c Magnetic iron oxide nanoparticles (M-MIONPs) with 2-mercaptobenzothiazol^d Thiol-Functionalized Mesoporous Silica Microspheres

بررسی این پارامتر، جاذب تهیه شده تحت چندین چرخه جذب و واجذب متوالی قرار گرفت. پس از انجام هر مرحله جذب، جاذب با نیتریک اسید و آب مقطر شسته شده و پس از خشک کردن برای جذب بعدی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است.

۴. بررسی میزان پایداری و امکان استفاده مجدد از جاذب

پایداری شیمیایی و استفاده مجدد از جاذب یکی از پارامترهای مهم در ارزیابی کارآمدی آن می‌باشد. به منظور



شکل ۹. بررسی میزان پایداری و استفاده مجدد جاذب S@MGO

مناسبی برخوردار است و قابلیت استفاده مجدد تا ۱۰ مرتبه را دارا می‌باشد.

بر اساس نتایج به دست آمده (شکل ۹)، تغییر قابل ملاحظه‌ای در راندمان حذف پس از ۱۰ مرتبه جذب و واجذب متوالی مشاهده نشد و پس از آن درصد بازیابی به ۹۰٪ کاهش یافت. بنابراین، جاذب از پایداری شیمیایی

۵. اندازه‌گیری جیوه در نمونه‌های

حقیقی

(=)، مقدار $53/0 \text{ mg}$ از جاذب افزوده شد و پس از همزدن نمونه به مدت ۲۹ دقیقه، غلظت جیوه در محلول نمونه اندازه‌گیری شد. در ادامه، در سه مرحله مقادیر $5/0$ ، $10/0$ و $20/0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ از یون Hg^{2+} به هر یک از نمونه‌های حقیقی اضافه شد و تحت شرایط بهینه، کارایی حذف جیوه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیانگر کارایی حذف بیش از ۹۹٪ برای یون جیوه در نمونه‌های حقیقی بوده است. نتایج در جدول ۵ به صورت خلاصه ارائه شده است.

در این مرحله از چند نمونه حقیقی شامل آب دریا (دریای خزر)، آب رودخانه و پساب شهری تهران استفاده شد. در ابتدا هر نمونه فیلتر شد و غلظت اولیه جیوه در این نمونه‌ها با استفاده از سیستم بخار سرد اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد، به $50/0$ میلی‌لیتر از هر یک از نمونه‌ها ($\text{pH } 6/80$)

جدول ۵. بررسی کارایی حذف جیوه در نمونه‌های حقیقی با استفاده از جاذب S@MGO

Sample	Hg^{2+} initial Conc. (ng mL^{-1}) $\pm$ RSD%	Hg^{2+} spiked Conc. (ng mL^{-1})	Removal%
River water	–	5.0	> 99.0
		10.0	> 99.0
		20.0	> 99.0
Sea water	2.4 (3.2)	5.0	> 99.0
		10.0	> 99.0
		20.0	> 99.0
Sewage	10.3 (4.1)	5.0	> 99.0
		10.0	> 99.0
		20.0	> 99.0

نتیجه‌گیری

در این مطالعه یک جاذب نانوساختار بر پایه گرافن اکساید مغناطیسی ساخته شد که سطح آن توسط گوگرد با استفاده از یک روش بسیار ساده اصلاح شد و به منظور حذف جیوه در نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. ظرفیت جذب بالا، راندمان حذف بالا و زمان حذف کوتاه از مزایای جاذب سنتز شده است. همچنین، به دلیل اصلاح سطح جاذب با گوگرد، انتخاب‌پذیری آن برای جیوه نسبت به یون‌های فلزی دیگر در محیط‌های آبی افزایش یافت. لذا، می‌توان از آن به

عنوان جاذب مناسبی برای حذف جیوه در نمونه‌های آب و پساب استفاده کرد.

سپاسگزاری

نویسندگان با کمال امتنان حمایت بعمل آمده از سوی دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی (تهران، ایران) را ارج می‌نهند.

تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ گونه منافع متعارضی ندارند.

حمایت مالی

این مقاله به صورت یک پروژه پژوهشی درون دانشگاهی و بدون دریافت هر گونه حمایت مالی در قالب طرح و غیره انجام شده است.

ملاحظات اخلاقی

هیچ گونه مطالعاتی بر روی نمونه‌های انسانی یا حیوانی در این پژوهش صورت نگرفته است.

مشارکت نویسندگان

- ایده پردازی، روش شناسی، اعتبارسنجی: شهرام صیدی،
مریم عزیزی
- برنامه نویسی، تأمین منابع، نگارش، بازبینی و ویرایش،
تهیه شکل‌ها و تصاویر، نظارت، مدیریت پروژه: شهرام
صیدی
- انجام آنالیز و تحلیل داده‌ها، نگارش پیش نویس اولیه،
نرم افزار، تهیه شکل‌ها و تصاویر: مریم عزیزی

References

- Kakalejčiková S, Bazel Y, Fizer M. Extraction-less green spectrofluorimetric method for determination of mercury using an Astra Phloxine fluorophore: Comprehensive experimental and theoretical studies. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*; 310. Epub ahead of print 2024. DOI: 10.1016/j.saa.2024.123946.
- Zare AH, Khajeh M, Oveisi AR, et al. A New Porphyrin-Porous Organic Polymer for Effective Adsorption of Mercury Ions. *J Polym Environ*. Epub ahead of print 2024. DOI: 10.1007/s10924-024-03312-7.
- Li GP, Zhang K, Zhang PF, et al. Thiol-Functionalized Pores via Post-Synthesis Modification in a Metal-Organic Framework with Selective Removal of Hg(II) in Water. *Inorg Chem*; 58. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03505.
- Gao X, Liu B, Zhao X. Thiol-decorated defective metal-organic framework for effective removal of mercury(II) ion. *Chemosphere*; 317. Epub ahead of print 2023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.137891.
- Yang Z. Voltammetry for quantitative determination of trace mercury ions in water via acetylene black modified carbon paste electrode. *Alex Eng J*; 87. Epub ahead of print 2024. DOI: 10.1016/j.aej.2023.12.007.
- Anoop Krishnan K, Anirudhan TS. Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater*; 92. Epub ahead of print 2002. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00014-6.
- Zhao X, Gao X, Zhang YN, et al. Construction of dual sulfur sites in metal-organic framework for enhanced mercury(II) removal. *J Colloid Interface Sci*; 631. Epub ahead of print 2023. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.10.153.
- Aguila B, Sun Q, Perman JA, et al. Efficient Mercury Capture Using Functionalized Porous Organic Polymer. *Adv Mater*; 29. Epub ahead of print 2017. DOI: 10.1002/adma.201700665.
- Döker S, Boşgelmez II. Rapid extraction and reverse phase-liquid chromatographic separation of mercury(II) and methylmercury in fish samples with inductively coupled plasma mass spectrometric detection applying oxygen addition into plasma. *Food Chem*; 184. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.03.067.
- Skubal LR, Meshkov NK. Reduction and removal of mercury from water using arginine-modified TiO₂. *J Photochem Photobiol A Chem*; 148. Epub ahead of print 2002. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00045-X.
- Bessbousse H, Rhallou T, Verchère JF, et al. Sorption and filtration of Hg(II) ions from aqueous solutions with a membrane containing poly(ethyleneimine) as a complexing polymer. *J Memb Sci*; 325. Epub ahead of print 2008. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.09.035.
- Fu K, Liu X, Lv C, et al. Superselective Hg(II) Removal from Water Using a Thiol-Laced MOF-Based Sponge Monolith: Performance and Mechanism. *Environ Sci Technol*; 56. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.1021/acs.est.1c07480.
- Duan L, Hu X, Sun D, et al. Rapid removal of low concentrations of mercury from wastewater using coal gasification slag. *Korean J Chem Eng*; 37. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1007/s11814-020-0546-x.
- Marinho OR, Kamogawa MY, Ferreira JR, et al. Automated liquid-liquid extraction procedure for the photometric determination of nanogram levels of Hg(II) in soil and sediment extracts. *Microchemical Journal*; 156. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104978.
- Monier M, Abdel-Latif DA. Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for adsorption of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions. *J Hazard Mater*; 209–210. Epub ahead of print 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.015.
- Angaru GKR, Lingamdinne LP, Choi YL, et al. Encapsulated zerovalent iron/nickel-fly ash zeolite foam for treating industrial wastewater contaminated by heavy metals. *Mater Today Chem*; 22. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100577.
- Liang R, Zou H. Removal of aqueous Hg(ii) by thiol-functionalized nonporous silica microspheres prepared by one-step sol-gel method. *RSC Adv*; 10. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1039/d0ra02759f.
- Reddy KSK, Shoaibi A Al, Srinivasakannan C. Mercury removal using metal sulfide porous carbon complex. *Process Saf Environ Prot*; 114. Epub ahead of print 2018. DOI: 10.1016/j.psep.2017.12.022.
- Marcano DC, Kosynkin D V., Berlin JM, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*; 4806–4814. Epub ahead of print 2010. DOI: 10.1021/nn1006368.
- Bourlinos AB, Gournis D, Petridis D, et al. Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir*; 19. Epub ahead of print 2003. DOI: 10.1021/la026525h.
- McAllister MJ, Li JL, Adamson DH, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater*; 19. Epub ahead of print 2007. DOI: 10.1021/cm0630800.
- Niyogi S, Bekyarova E, Itkis ME, et al. Solution properties of graphite and graphene. *J Am Chem Soc*; 128. Epub ahead of print 2006. DOI: 10.1021/ja060680r.
- Bai H, Xu Y, Zhao L, et al. Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline. *Chem Commun*; 1667–1669. Epub ahead of print 2009. DOI: 10.1039/b821805f.
- Guo Y, Deng J, Zhu J, et al. Removal of mercury(II) and methylene blue from a wastewater environment with magnetic graphene oxide: Adsorption kinetics, isotherms and mechanism. *RSC Adv*; 6. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.1039/c6ra14651a.
- Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc*; 80. Epub ahead of print 1958. DOI: 10.1021/ja01539a017.
- Kazemi E, Dadfarnia S, Haji Shabani AM. Dispersive solid phase microextraction with magnetic graphene oxide as the sorbent for separation and preconcentration of ultra-trace amounts of gold ions. *Talanta*; 141. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.04.024.
- Choi M, Kim J, Oh Y, et al. Surface Modification of Sulfur-Assisted Reduced Graphene Oxide with Poly(phenylene sulfide) for

- Multifunctional Nanocomposites. *Polymers (Basel)*; 14. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.3390/polym14040732.
28. A.O D. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR J Appl Chem*; 3. Epub ahead of print 2012. DOI: 10.9790/5736-0313845.
29. Mercier L, Pinnavaia TJ. Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: Factors affecting Hg(II) uptake. *Environ Sci Technol*; 32. Epub ahead of print 1998. DOI: 10.1021/es970622t.
30. Pérez-Quintanilla D, Sánchez A, del Hierro I, et al. Preparation, characterization, and Zn²⁺ adsorption behavior of chemically modified MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole. *J Colloid Interface Sci*; 313. Epub ahead of print 2007. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.04.063.
31. Parham H, Zargar B, Shiralipour R. Fast and efficient removal of mercury from water samples using magnetic iron oxide nanoparticles modified with 2-mercaptobenzothiazole. *J Hazard Mater*; 205–206. Epub ahead of print 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.12.026.
32. Soleimani M, Mahmodi MS, Morsali A, et al. Using a new ligand for solid phase extraction of mercury. *J Hazard Mater*; 189. Epub ahead of print 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.047.
33. Kim BC, Lee J, Um W, et al. Magnetic mesoporous materials for removal of environmental wastes. *J Hazard Mater*; 192. Epub ahead of print 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.022.
34. Bibby A, Mercier L. Mercury(II) ion adsorption behavior in thiol-functionalized mesoporous silica microspheres. *Chem Mater*; 14. Epub ahead of print 2002. DOI: 10.1021/cm0112082.