

## 巯基改性 SBA-15 的制备及其对 Cr<sup>6+</sup> 的吸附

程福强, 吉田田, 薛敏, 孟子晖, 吴玉凯

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

**摘要:** 环境中存在的重金属铬对人体健康有严重的危害, 本研究采用水热共缩聚法制备了一种对 Cr<sup>6+</sup> 有较高吸附能力的介孔材料 SBA-15-SH。经红外光谱证实, 通过使用改性硅源 3-巯丙基三甲氧基硅烷, 对 SBA-15 成功实现了巯基改性。经扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察, 所制备的材料呈棒状, 具有均匀的孔道结构, 孔径约为 7 nm。将制备材料用于重金属 Cr<sup>6+</sup> 的吸附, 研究了吸附时间、环境温度、Cr<sup>6+</sup> 溶液 pH 和初始浓度以及吸附剂用量对吸附剂吸附性能的影响。研究表明: 该材料吸附 Cr<sup>6+</sup> 的平衡吸附时间约 10 min, 吸附过程符合 Langmuir 方程与伪二级动力学模型。当 Cr<sup>6+</sup> 溶液 pH 为 4.0、吸附温度在 25~45 °C 时, 介孔材料 SBA-15-SH 对 Cr<sup>6+</sup> 吸附量最大, 达到 6.85 mg/g。将本方法用于自来水和工业废水中 Cr<sup>6+</sup> 的吸附, 回收率介于 95%~105% 之间。

**关键词:** 介孔材料; 巯基改性; Cr<sup>6+</sup>; 吸附性能

中图分类号: O647 文献标识码: A

## Thiohydroxy-functionalized Mesoporous Materials: Preparation and its Adsorption to Cr<sup>6+</sup>

CHENG Fu-Qiang, JI Tian-Tian, XUE Min, MENG Zi-Hui, WU Yu-Kai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Chromium ion accumulation in environment is a health hazard to human being. A thiohydroxy-functionalized mesoporous material SBA-15-SH as adsorbent was prepared by the hydrothermal polycondensation method in this study. When 3-mercaptopropyltrimethoxysilane was used as the silicon source, SBA-15 was successfully modified with the thiohydroxy group confirmed by FTIR. This designed mesoporous material was rod-like with regular and well-defined channel systems of 7 nm. The adsorption capacity of SBA-15-SH to Cr<sup>6+</sup> was affected by the adsorption temperature, Cr<sup>6+</sup> solution pH and its initial concentration together with the adsorbent dosage. The adsorption equilibrium was reached in 10 min which obeyed the Langmuir adsorption equation and the pseudo second-order kinetic mode. The maximum adsorption capacity of SBA-15-SH to Cr<sup>6+</sup> was 6.85 mg/g when the Cr<sup>6+</sup> solution pH and adsorption temperature was controlled at 4.0 and 25–45 °C, respectively. This functionalized mesoporous material was successfully applied in spiked tap-water and industrial waste water, and the recovery rate can reach 95%–105%.

**Key words:** mesoporous materials; thiohydroxy-functionalized; Cr<sup>6+</sup>; adsorption performance

重金属铬在环境中主要以 Cr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> 两种形式 存在, 易通过食物链富集, 对生物和人体健康构成

收稿日期: 2019-03-11; 收到修改稿日期: 2019-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(21874009) National Natural Science Foundation of China (21874009)

作者简介: 程福强(1993–), 男, 硕士研究生. E-mail: 18801322275@163.com

CHENG Fu-Qiang (1993–), male, Master candidate. E-mail: 18801322275@163.com

通讯作者: 薛敏, 副教授. E-mail: minxue@bit.edu.cn

XUE Min, associate professor. E-mail: minxue@bit.edu.cn

严重威胁, 并造成严重的环境污染<sup>[1]</sup>。相比于  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  具有更高的流动性, 且毒性更大, 是我国总量控制的指标之一。根据我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)与《废水综合排放标准》(GB8978-1996), 生活饮用水和地面水中  $\text{Cr}^{6+}$  的最高容许浓度为 0.05 mg/L, 工业废水中  $\text{Cr}^{6+}$  及其化合物的最高容许排放浓度 0.50 mg/L。目前去除水体中  $\text{Cr}^{6+}$  的方法多为电化学法、沉淀法、离子交换法、反渗透法和混凝法等<sup>[2]</sup>, 但这些方法成本较高、操作繁琐、易造成二次污染。通常来讲, 吸附法材料便宜易得、成本低、操作简单、去除效果好, 因而被广泛应用于水处理领域<sup>[3-4]</sup>。常用的吸附剂有活性炭<sup>[5]</sup>、超滤膜<sup>[6]</sup>、白云石<sup>[7]</sup>、氧化石墨烯<sup>[8]</sup>、氧化铁纳米颗粒<sup>[9]</sup>等, 然而它们普遍存在吸附量低、平衡时间长、选择性差等缺点。介孔材料以其比表面积高、孔道均一有序、机械稳定性和热稳定性良好, 在吸附<sup>[10]</sup>、催化<sup>[11]</sup>、能量储存<sup>[12]</sup>、药物传输<sup>[13]</sup>等方面得到广泛应用。郭露露等<sup>[14]</sup>用乙酸钴对 SBA-15 进行改性, 用于环己基过氧化氢分解反应, 转化率达 98.1%。Hong Yang 等<sup>[15]</sup>对硅基介孔材料进行氨基修饰后用于  $\text{Cu}^{2+}$  吸附, 3 min 内吸附率达 92%。巯基是常见的金属络合物, 广泛应用于生物领域<sup>[16]</sup>, 巯基改性多孔材料用于去除重金属离子的研究也有报导<sup>[17-18]</sup>, Wu 等<sup>[18]</sup>用巯基改性 MCM-41 去除  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等, 结果显示  $\text{Ag}^+$  的去除率达到 91.5%,  $\text{Cu}^{2+}$  去除率达到 63.3%。

基于巯基改性多孔材料在吸附重金属离子方面的优势, 本工作首先制备了巯基改性介孔材料 SBA-15-SH, 并对  $\text{Cr}^{6+}$  进行吸附, 通过优化吸附时间、吸附温度、吸附溶液 pH 等来确定最佳吸附条件。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS, 纯度 96%, 梯希爱化成工业发展有限公司); 聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段聚合物(P123, 纯度 98%, 平均相对分子质量 5800, 百灵威科技有限公司); 正硅酸乙酯(TEOS, 纯度 98%, 百灵威科技有限公司); 浓盐酸(质量分数 37%, 国药集团化学试剂有限公司); 乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 重铬酸钾(分析纯, 百灵威科技有限公司); 二苯碳酰二肼(纯度: 98%, 百灵威科技有限公司)。

BS 224 S 型电子天平(深圳市泰力仪器仪表有限公司); DF-系列加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司); DZF-600 型真空干燥箱(上海博迅实业有限公司); XL-30 型扫描电子显微镜(SEM, PHILIPS

CZECH 公司); JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司); UV-4802s 型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司); Nexus 870 型傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司)。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 SBA-15 的制备

称取 9.89 g 模板剂 P123 置于 500 mL 圆底烧瓶中, 加入 250.0 mL 超纯水, 加热溶解后, 迅速加入 60.0 mL 浓盐酸, 以 300 r/min 速度搅拌至溶液透明澄清。待温度降至 38 °C 用恒压滴液漏斗逐滴加入 20.8 g TEOS, 搅拌 24 h 后, 将其转移至水热反应釜中, 在 100 °C 下水热晶化 48 h。得到的产物取出抽滤后, 用乙醇和超纯水洗涤, 干燥后, 在 500 °C 下煅烧 6 h 除去模板, 即得到 SBA-15。

#### 1.2.2 SBA-15-SH 的制备

称取 8.0 g 模板剂 P123, 溶解在 195.7 g 超纯水中, 室温搅拌 2 h; 加入 51.0 g 浓盐酸, 在 40 °C 下搅拌 30 min 后, 加入 15.4 g TEOS 搅拌 30 min。再加入 1.6 g MPTMS, 40 °C 下搅拌 20 h 后, 转移至水热反应釜中, 100 °C 下水热晶化 24 h。将产物取出抽滤后, 用乙醇反复洗涤, 除去模板剂 P123, 60 °C 下干燥即得到 SBA-15-SH。

#### 1.2.3 静态吸附实验

##### 1) 六价铬标准曲线的绘制

六价铬标准溶液配制: 配制浓度为 1.00 mg/L 的重铬酸钾溶液为母液, 分别稀释至 0.50、0.20、0.10、0.05 及 0.01 mg/L 备用。

根据 GB /T5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法金属指标》, 采用二苯碳酰二肼分光光度法检测溶液中的  $\text{Cr}^{6+}$  浓度。取 5.00 mL 上述溶液, 加入 0.5 mL 硫酸及 0.5 mL 二苯碳酰二肼丙酮溶液, 在波长为 540 nm 处测量吸光度。以  $\text{Cr}^{6+}$  浓度与吸光度绘制关系曲线, 得到线性回归方程为  $y=0.6881x-0.0058$ , 线性相关系数  $R^2=0.998$ , 线性范围为 0.01~1.00 mg/L。

##### 2) 吸附实验

取 0.50 mg/L 六价铬溶液 100.0 mL, 加入 SBA-15 或 SBA-15-SH 进行吸附, 取吸附后上清液 10.0 mL, 用 0.22  $\mu\text{m}$  的尼龙滤膜过滤, 分别取过滤前及过滤后的溶液 5.0 mL, 以二苯碳酰二肼为螯合剂, 采用紫外分光光度计测定吸附后溶液中  $\text{Cr}^{6+}$  的浓度, 前后浓度相差较小以此排除尼龙滤膜的影响。吸附量  $Q$  和吸附率  $R$  分别按公式(1~2)进行计算。

$$Q = (C_0 - C_t) \times V / m \quad (1)$$

$$R = (C_0 - C_t) \times 100\% / C_0 \quad (2)$$

式中,  $Q$  表示吸附容量(mg/g);  $C_0$ 、 $C_t$  分别表示吸附前后溶液中的六价铬离子的浓度(mg/L);  $m$  是吸附材料的质量(g);  $V$  表示吸附溶液的体积(L)。

3) 吸附溶液 pH 以及吸附温度对吸附效果的影响

取 10.0 mg SBA-15-SH, 对 0.50 mg/L Cr<sup>6+</sup> 溶液进行吸附, 用磷酸盐缓冲溶液调节 Cr<sup>6+</sup> 溶液 pH 分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0, 吸附过程在恒温箱中进行, 温度分别设定为 25、30、35、40 和 45 °C。

4) 吸附等温线和吸附动力学的研究

取 10.0 mg SBA-15-SH, 对 0.05、0.10、0.30、0.50、0.80 和 1.00 mg/L Cr<sup>6+</sup> 溶液进行吸附。对 1.00 mg/L Cr<sup>6+</sup> 溶液进行吸附动力学研究, 吸附时间分别为 5、10、15、20、30 和 60 min。

5) 吸附剂用量对吸附效果的影响

取 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、15.0、20.0、30.0、40.0 和 50.0 mg SBA-15-SH 吸附 0.50 mg/L Cr<sup>6+</sup> 溶液, 探究吸附剂用量对吸附效果的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 介孔材料的电镜表征

图 1 为 SBA-15 改性前后形貌, 如图 1(a, c) 所示, SBA-15 改性前后均为棒状结构, 长度约为 700 nm。由图 1(b, d) 可见, 材料改性前后孔道结构基本一致, 孔径约为 7 nm。

### 2.2 介孔材料的红外表征

采用美国 Thermo Nicolet 公司的 Nexus 870 型

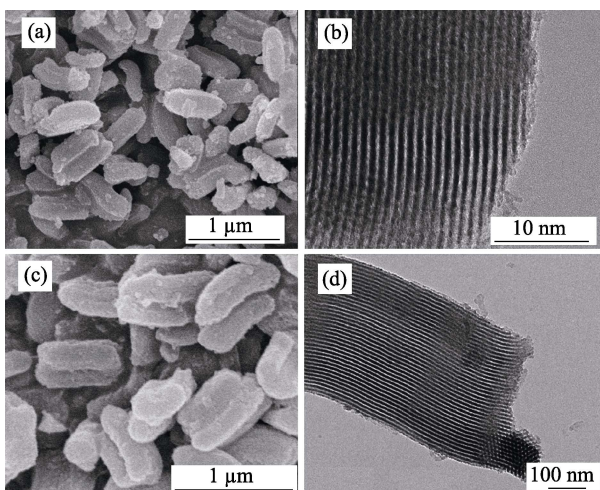


图 1 SBA-15 改性前后形貌表征

Fig.1 Morphologies of SBA-15 and thiohydroxy-functionalized mesoporous material SBA-15-SH

(a) SEM image and (b) TEM image of SBA-15; (c) SEM image and (d) TEM image of SBA-15-SH

傅立叶变换红外光谱仪分别对 SBA-15 和 SBA-15-SH 两种材料进行分析, 通过对红外谱图中 Si-O-Si、Si-OH 等特征基团的分析, 对两种材料进行定性研究。从图 2 可看出, SBA-15 与 SBA-15-SH 在 1078 cm<sup>-1</sup> 处均有一个较强的宽吸收峰, 根据二氧化硅红外标准图谱, 此峰对应于介孔二氧化硅骨架中 Si-O-Si 的伸缩振动峰, 说明巯基的引入没有破坏二氧化硅的骨架结构。958 cm<sup>-1</sup> 附近吸收峰对应 Si-OH 的弯曲振动峰, 而 1637 和 3500 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰分别对应水分子的 H-O-H 弯曲振动峰和水分子-OH 反对称伸缩振动峰。另外, SBA-15-SH 在 2565 cm<sup>-1</sup> 处出现的吸收峰对应-SH 的剪式振动峰, 表明巯基基团成功地嫁接到 SBA-15 上<sup>[19]</sup>。

### 2.3 Cr<sup>6+</sup> 溶液 pH 对吸附效率的影响

控制温度为 25 °C, 通过加入磷酸盐缓冲溶液, 改变 Cr<sup>6+</sup> 溶液 pH 进行吸附实验, 结果如图 3 所示。当 Cr<sup>6+</sup> 溶液 pH 低于 4.0 时, SBA-15-SH 材料对 Cr<sup>6+</sup> 吸附率随 pH 增加而增大, 这是因为在该范围内 Cr<sup>6+</sup> 存在形式为 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup><sup>[20]</sup>, 溶液中 H<sup>+</sup> 会与 Cr<sup>6+</sup> 发生竞争吸附, 提高溶液 pH, 溶液中 H<sup>+</sup> 浓度下降, Cr<sup>6+</sup> 与巯基有更多的接触机会, 有利于 Cr<sup>6+</sup> 的吸附。然而, 随着溶液 pH 继续增加, Cr<sup>6+</sup> 存在形式变为 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup><sup>[20]</sup>,

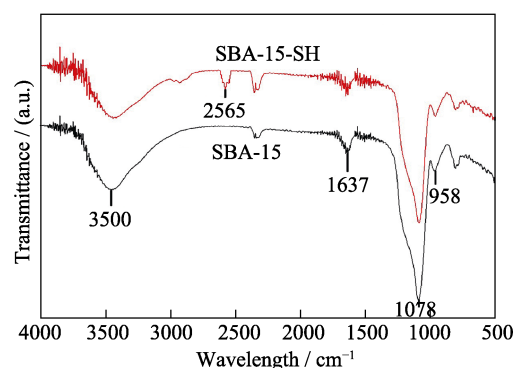


图 2 介孔材料的红外衍射图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of the as-prepared mesoporous materials

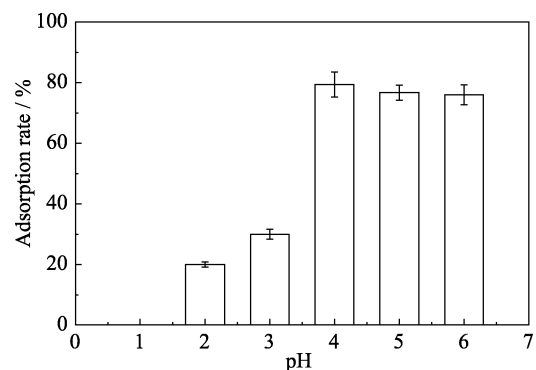


图 3 溶液 pH 对改性材料吸附 Cr<sup>6+</sup> 的影响

Fig. 3 Effect of solution pH on Cr<sup>6+</sup> adsorption by SBA-15-SH

该离子空间结构较大不易进入孔道,减少了与巯基的接触。SBA-15-SH 对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附主要是通过表面的巯基与  $\text{Cr}^{6+}$  生成稳定的螯合物,所以随着与巯基接触的  $\text{Cr}^{6+}$  的减少,吸附率也逐渐降低。因此,在以下吸附实验中,控制  $\text{Cr}^{6+}$  溶液 pH 为 4.0。

## 2.4 吸附过程温度对吸附效率的影响

通常来说,吸附过程中环境温度对吸附效率影响较大,这是因为高温使分子热运动加快不利于吸附,因此本研究在控制  $\text{Cr}^{6+}$  溶液 pH 为 4.0 的同时,通过改变恒温箱温度,考察 SBA-15-SH 对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附效果。如图 4,在 25~40 °C 区间内,吸附率无明显变化,可见 SBA-15-SH 适用温度范围较大,因此吸附过程可以在室温下进行。

## 2.5 吸附动力学研究

如图 5,吸附平衡后,SBA-15 对  $\text{Cr}^{6+}$  吸附率小于 10%,而 SBA-15-SH 对  $\text{Cr}^{6+}$  吸附率高达 81.0%。SBA-15-SH 对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附可分为两个阶段:第一阶段吸附速率快,吸附率在短时间(8 min)内大幅提高;第二阶段吸附速率变慢,且 10 min 后吸附趋于稳定,达到吸附平衡。这是因为初始阶段吸附剂表面有大量的活性位点, $\text{Cr}^{6+}$  易被吸附,随着吸附时间的

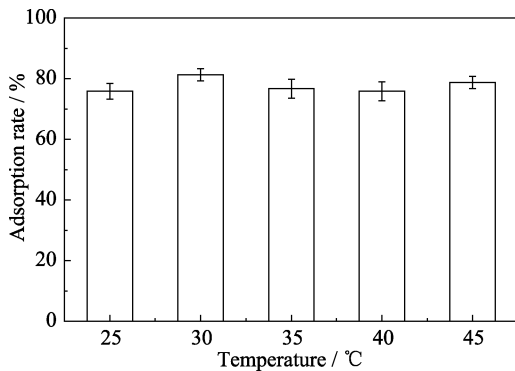


图 4 环境温度对 SBA-15-SH 吸附  $\text{Cr}^{6+}$  的影响  
Fig. 4 Effect of environment temperature on  $\text{Cr}^{6+}$  adsorption by SBA-15-SH

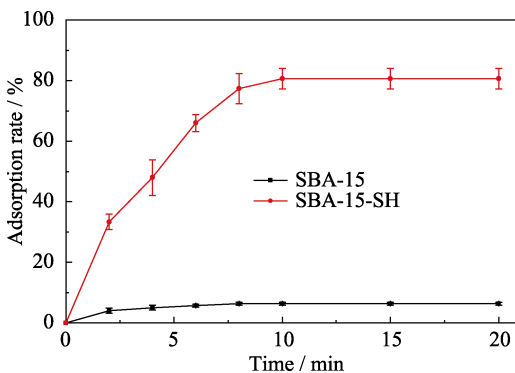


图 5 改性前后对  $\text{Cr}^{6+}$  吸附动力学研究  
Fig. 5 Adsorption kinetic study of SBA-15/SBA-15-SH on  $\text{Cr}^{6+}$  adsorption

延长,吸附剂表面活性位点减少,吸附变慢。对上述数据分别进行伪一级与伪二级动力学模型拟合,结果如表 1 所示。其中伪二级动力学模型相关系数为 0.9950,得到的最大吸附量为 6.930 mg/g,与实验结果较为相符,确定该吸附过程为伪二级动力学吸附。

## 2.6 $\text{Cr}^{6+}$ 初始浓度对吸附量的影响

在 25 °C 下,控制  $\text{Cr}^{6+}$  溶液 pH 为 4.0,吸附剂 SBA-15-SH 用量为 10.0 mg 时,通过改变  $\text{Cr}^{6+}$  溶液的浓度,进行等温吸附研究。由图 6 可以看出,随着  $\text{Cr}^{6+}$  初始浓度的增大,平衡吸附量总体呈增大趋势,最终趋于饱和。这主要是因为  $\text{Cr}^{6+}$  的初始浓度较低时,吸附剂中的巯基与  $\text{Cr}^{6+}$  还没有完全发生反应,吸附能力未充分发挥,所以吸附量较低。随着  $\text{Cr}^{6+}$  初始浓度的增大,吸附剂逐渐达到饱和状态,吸附量逐渐增大。 $\text{Cr}^{6+}$  浓度为 0.80 mg/L 时,吸附量达到最大 6.85 mg/g。为了探究其吸附机理,对数据进行等温吸附拟合,结果如表 2 所示,吸附结果符合 Langmuir 方程,说明吸附过程为化学单层吸附。因此当  $\text{Cr}^{6+}$  初始浓度较高时,与巯基结合的量也越多,随着  $\text{Cr}^{6+}$  初始浓度的增大,吸附量逐渐增大,当巯基完全与  $\text{Cr}^{6+}$  结合后,吸附量达到饱和。

## 2.7 SBA-15-SH 用量对吸附的影响

控制  $\text{Cr}^{6+}$  溶液浓度为 1.0 mg/L,实验考察了吸附

表 1 吸附动力学拟合结果  
Table 1 Adsorption kinetics fitting results

Adsorption equation	$k$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
Lagergren first order equation	0.351	5.737	0.9662
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt$			
Lagergren second order equation	$1.44 \times 10^{-4}$	6.930	0.9950
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$			

$q_e$ : maximal adsorption capacity;  $q_t$ : adsorption capacity at  $t$ ;  $k$ : Lagergren constant

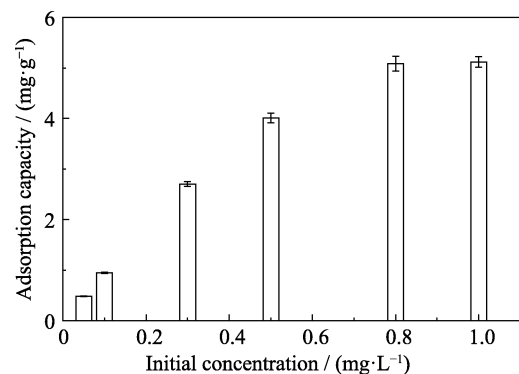


图 6  $\text{Cr}^{6+}$  初始浓度对吸附的影响  
Fig. 6 Effect of the initial concentration of  $\text{Cr}^{6+}$  on its adsorption

表 2 等温吸附数据拟合  
Table 2 Isothermal adsorption data fitting

Isothermal model	$K$	$q_m$	$1/n$	$R^2$
Langmuir				
$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{Kq_m}$	2.89	6.86	—	0.9899
Freundlich				
$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln c_e}{n}$	—	—	1.849	0.7494

$c_e$ : equilibrium concentration;  $q_e$ : adsorption capacity;  $K$ : Langmuir constant;  $q_m$ : maximal adsorption capacity;  $n$ : Freundlich constant

剂 SBA-15-SH 的用量对吸附的影响, 结果如图 7 所示。吸附率随 SBA-15-SH 用量增加而增大, SBA-15-SH 用量为 20.0 mg 时, 吸附率达到 95% 以上, 且趋于稳定达到饱和。

## 2.8 吸附机理

如图 8 所示, 硅烷偶联剂水解生成硅羟基, 与介孔材料表面的硅羟基缩合, 从而将巯基基团嫁接到介孔材料表面。吸附过程中, 巯基与重金属离子螯合, 发生配位作用, 形成稳定的配位化合物, 从而达到吸附的目的。

## 2.9 实际样品分析及加标回收实验

在对吸附温度、吸附样品 Cr<sup>6+</sup> 溶液 pH 以及吸附剂用量等条件优化后, 为了验证方法的可靠性, 实验在自来水及工业废水中分别添加 0.2、0.5 和 1.0 mg/L 的 3 种浓度的 Cr<sup>6+</sup> 溶液, 每种添加水平的

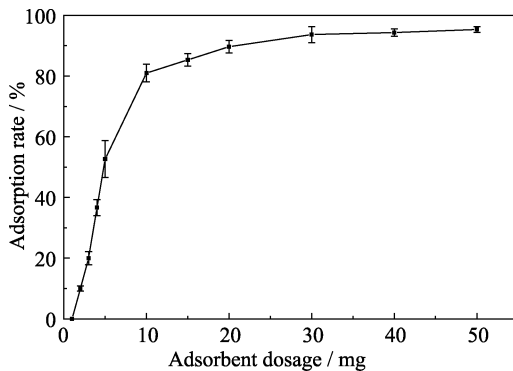


图 7 吸附剂用量对 Cr<sup>6+</sup> 吸附的影响

Fig. 7 Effect of adsorbent dosage on Cr<sup>6+</sup> adsorption

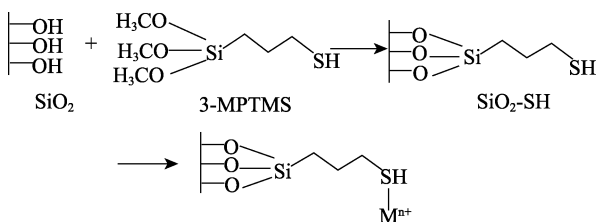


图 8 巯基和重金属离子的螯合机理

Fig. 8 Chelation mechanism of sulfhydryl group and heavy metal ions

表 3 实际水样中 Cr<sup>6+</sup> 的测定  
Table 3 Determination of Cr<sup>6+</sup> in spiked real water sample

Sample	Added/(mg·L <sup>-1</sup> )	Found/(mg·L <sup>-1</sup> )	Recovery /%
	0	0.01	—
Tap water	0.2	0.20	95
	0.5	0.50	98
	1.0	0.97	96
	0	0.20	—
Industry waste water	0.2	0.41	105
	0.5	0.68	96
	1.0	1.21	101

样品 3 份, 利用 SBA-15-SH 进行相应吸附及检测实验, 加标回收实验结果如表 3 所示。从表 3 看出, 采用 SBA-15-SH 对自来水和工业废水进行吸附实验, 有较好的回收率, 该材料可用于去除生活饮用水和工业废水中铬离子。

## 3 结论

研究采用 3-巯丙基三甲氧基硅烷作为硅烷化试剂, 以 P123 为模板剂, 制备了巯基改性的介孔材料 SBA-15-SH, 对 Cr<sup>6+</sup> 实现了高效快速吸附, 吸附过程在弱酸性或中性条件下效果较好, 且不受吸附温度的影响。吸附过程为单层化学吸附, 吸附平衡时间短。在实际水样吸附实验表明, 该方法准确度高, 可实现环境废水中 Cr<sup>6+</sup> 的处理。

## 参考文献:

- [1] KHEZAMI L, CAPART R, Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **123**(1/2/3): 223–231.
- [2] NAJAFI M, YOUSEFI Y, RAFATI A A. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel. *Separation And Purification Technology*, 2012, **85**: 193–205.
- [3] HAO T, YANG C, RAO X H, *et al.* Facile additive-free synthesis of iron oxide nanoparticles for efficient adsorptive removal of Congo red and Cr(VI). *Applied Surface Science*, 2014, **292**: 174–180.
- [4] HE J W, LONG Y, WANG Y Y, *et al.* Aerosol-assisted self-assembly of reticulated N-doped carbonaceous submicron spheres for effective removal of hexavalent chromium. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(26): 16699–16707.
- [5] MA J X, WANG Z, SHI Y, *et al.* Synthesis and characterization of lysine-modified SBA-15 and its selective adsorption of scandium from a solution of rare earth elements. *RSC Advances*, 2014, **4**(78): 41597–41604.
- [6] AROUA M K, ZUKI F M, SULAIMAN N M. Removal of chro-

- mium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **147(3)**: 752–758.
- [7] ALBADARIN A B, MANGWANDI C, AL-MUHTASED A H, *et al.* Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **179(1)**: 193–202.
- [8] JANIK P, ZAWISZA B, TALIK E, *et al.* Selective adsorption and determination of hexavalent chromium ions using graphene oxide modified with amino silanes. *Microchimica Acta*, 2018, **185(2)**: 117–124.
- [9] KHARE N, BAJPAI J, BAJPAI A K. Graphene Coated Iron Oxide (GClO) nanoparticles as efficient adsorbent for removal of chromium ions: preparation, characterization and batch adsorption studies. *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management*, 2018, **10**: 148–162.
- [10] ZHAO D, SUN J, LI Q, *et al.* Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Chemistry of Materials*, 2000, **12(2)**: 275–279.
- [11] ISABEL D H, GÓMEZ-RUIZ SANTIAGO, PÉREZ YOLANDA, *et al.* Mesoporous SBA-15 modified with titanocene complexes and ionic liquids: interactions with DNA and other molecules of biological interest studied by solid state electrochemical techniques. *Dalton Transactions*, 2018, **47(37)**: 12914–12932.
- [12] NIU Y F, WANG H, ZHU X L, *et al.* Ru supported on zirconia-modified SBA-15 for selective conversion of cellobiose to hexitols. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **198**: 215–222.
- [13] WANG Y L, ZHU L, GUO B L, *et al.* Mesoporous silica SBA-15 functionalized with phosphonate derivatives for uranium uptake. *New Journal of Chemistry*, 2014, **38(8)**: 3853–3861.
- [14] GUO LU-LU, LI LI-XIA, HE PENG-CHENG, *et al.* Mesoporous material Co/SBA-15 as catalyst for the decomposition of cyclohexyl hydroperoxide. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(5)**: 543–549.
- [15] YANG H, XU R, XUE X M, *et al.* Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152(2)**: 690–698.
- [16] CHIAMVIMONVAT N, O'ROURKE B, KAMP T J, *et al.* Functional consequences of sulfhydryl modification in the pore-forming subunits of cardiovascular  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^{+}$  channels. *Circulation Research*, 1995, **76(3)**: 325–334.
- [17] ZHU W J, LI X T, MA W H, *et al.* Synthesis of thiol-functionalized mesoporous silica and the thermodynamics of the adsorption of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . *Journal of Functional Materials*, 2014, **45(16)**: 16033–16038.
- [18] WU S, LI F, XU R, *et al.* Synthesis of thiol-functionalized MCM-41 mesoporous silicas and its application in Cu(II), Pb(II), Ag(I), and Cr(III) removal. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, **12(6)**: 2111–2124.
- [19] ALHHUMAIMESS M S. Sulfhydryl functionalized activated carbon for Pb(II) ions removal: kinetics, isotherms, and mechanism. *Separation Science and Technology*, 2019, DOI: 10.1080/01496395.2019.1589513.
- [20] LIU T, LI H, LI Z, *et al.* Removal of hexavalent chromium by fungal biomass of *Mucor racemosus*: influencing factors and removal mechanism. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2007, **23(12)**: 1685–1693.