

# 磺化还原氧化石墨烯的制备及其对碱性染料的吸附研究

张海静<sup>1</sup>, 周庆琼<sup>2</sup>, 林子豪<sup>2</sup>, 戚平<sup>2</sup>, 王凯<sup>1</sup>, 毛新武<sup>2</sup>, 张学武<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 广州市食品检验所, 广东广州 511400)

**摘要:** 本研究探索了磺化还原氧化石墨烯的制备及其对碱性染料的吸附性能。通过接枝含有芳香自由基的磺酸根到还原氧化石墨烯(rGO)来制备磺化还原氧化石墨烯(S-rGO)纳米片材。通过红外光谱、X射线光电子能谱和扫描电镜对合成的吸附剂磺化还原氧化石墨烯(S-rGO)进行了表征, 结果表明磺酸根被成功地接枝到氧化石墨烯上。本研究系统地研究了 pH、时间和吸附剂量等对吸附行为的影响。吸附实验结果表明, 吸附过程遵从准二级动力学模型和 Langmuir 模型, 表明该吸附由表面反应过程所控制, 属于单分子层吸附。吸附解吸实验中碱性橙 21、硫黄素 T 和罗丹明 B 的吸附率均大于 99%, 解析率分别达到 98.81%、86.63% 和 94.44%, 表明吸附剂 S-rGO 对碱性染料有很好的吸附解吸性能且可重复使用。使用该材料处理工业废水可防止有害染料污染农产品后在食物链中地不断富集, 从而危害人类健康。

**关键词:** 磺化; 氧化石墨烯; 染料吸附

文章编号: 1673-9078(2019)07-145-151

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.7.020

## Preparation of Sulfonated Reduced Graphene Oxide and Adsorption of Basic Dyes

ZHANG Hai-jing<sup>1</sup>, ZHOU Qing-qiong<sup>2</sup>, LIN Zi-hao<sup>2</sup>, QI Ping<sup>2</sup>, WANG Kai<sup>1</sup>, MAO Xin-wu<sup>2</sup>, ZHANG Xue-wu<sup>1</sup>

(1.School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2.Guangzhou Institute for Food Control, Guangzhou 511400, China)

**Abstract:** The preparation of sulfonated reduced graphene oxide and its adsorption capacity towards basic dyes were investigated in this study. Sulfonated reduced graphene oxide nanosheets (S-rGO) were prepared through grafting aromatic radical-containing sulfonic acid onto chemically reduced graphene oxide (rGO). The synthesized adsorbent sulfonated reduced graphene oxide (S-rGO) was characterized by fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the sulfonate was successfully grafted onto graphene oxide (GO). The effects of pH, time and adsorbent dose on adsorption behavior were systematically studied. The results of the adsorption experiments showed that the adsorption process followed the quasi-second-order kinetic model and the Langmuir model, indicating that the adsorption was controlled by the surface reaction process and belonged to monolayer adsorption. In the adsorption and desorption experiments, the adsorption rates of basic orange 21, thioflavine T and rhodamine B were all greater than 99%, with the desorption rates as 98.81%, 86.63% and 94.44%, respectively, indicating that the sorbent S-rGO had good adsorption, desorption and reuse capacities. The use of this material to treat industrial wastewater could prevent the contamination of agricultural products from harmful dyes and their accumulation in the food chain, thereby threatening human health.

**Key words:** sulfonation; graphene oxide; dye absorption

当今, 大量的染料被用在皮革, 造纸, 化妆品, 食品和塑料各等行业, 是印染废水中的主要污染物之

收稿日期: 2018-09-14

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (21605028); 广州市科技计划项目 (201704020024)

作者简介: 张海静 (1993-), 女, 硕士, 研究方向: 食品安全研究

通讯作者: 张学武 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 生物技术与食品科学研究

一。据报道, 每年大约 100,000 种商业染料且使用量超过 900 万 t 被用于商业, 且大约有 10%~15% 是排入废水<sup>[1,2]</sup>。大多数合成染料都很难消除, 因为它们的光和氧中稳定, 对生物降解有抵抗作用, 并且某些染料(如偶氮染料)对人体有严重的致癌、致畸作用<sup>[3]</sup>。近年来, 这些染料逐渐成为重要的食品安全风险, 主要通过非法添加, 环境或日用化学品迁移等方式不断污染食品或农产品, 并在食物链中不断富集, 从而危害人

类健康<sup>[4-6]</sup>。因此,为了防止这些染料随着生物链富集进入食品中,在将富含这些染料的工业废水排放到环境中之前,必须去除这些染料。除去废水中染料的方法主要有生物降解法,电化学法和化学氧化法等<sup>[7,8]</sup>。但这些方法在使用过程中,都存在不足,例如能耗高、成本高、对外界条件要求比较苛刻和毒性强等缺点。吸附法具有提取工艺简单、萃取时间短、不使用有机溶剂等优点,被认为是一种可以简单、快速、有效地去除这些染料的有效方法。但采用吸附法去除染料,必须有好的吸附材料作为吸附剂。

在过去的几十年里,随着吸附材料的不断发展,基于碳的纳米复合材料因其独特的物理化学性质而受到研究人员越来越多的关注,其中石墨烯最为突出。石墨烯是一种很有前景的二维碳材料。自从Novoselov等人的报告<sup>[9]</sup>以来,这种物质就引起了广泛的关注。它具有优异的力学性能、大表面积和独特的二维结构<sup>[10,11]</sup>。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化衍生物,其表面有羟基(-OH)、羧基(-COOH)、环氧化物(-O-)等新功能基团的出现<sup>[12]</sup>。在二维平面和单原子层中,石墨烯氧化物的独特结构使其具有较高的比表面积,优良的物理化学力学稳定性和较高的吸附能力,且在其表面的含氧基团使其表面化学修饰成为可能<sup>[13,14]</sup>。近年来,氧化石墨烯的特征不断地通过整合得到改善。但在应用中,GO的含氧官能团之间易发生氢键作用,使活性吸附位点减少而导致吸附能力降低,因而通过在GO表面接枝有机物,从而增加活性吸附位点的数量,来提高吸附剂的吸附能力<sup>[15,16]</sup>。

本文合成了磺化还原氧化石墨烯(S-rGO)吸附剂,采用FT-IR、XPS和SEM对其结构和形貌进行表征,探究了此吸附剂对阳离子染料碱性橙21、硫黄素T和罗丹明B的吸附行为和机理,并考察了该吸附剂的解吸再生性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 实验试剂

石墨购买于南京吉仓纳米科技有限公司;对氨基苯磺酸,硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>),碳酸钠,氢氧化钠,亚硝酸钠,乙醇,浓盐酸,氨水,乙酸等试剂均为分析纯,且均购于天津福晨化学试剂有限公司;乙腈,甲醇均为色谱纯,购于美国Thermo Fisher Scientific公司;实验室用水为去离子水。

#### 1.1.2 实验仪器

FT-IR采用美国Thermo Nicolet NEXUS 670傅里

叶红外光谱测定仪;7200型可见分光光度计;XPS采用美国Thermo Fisher Escalab 250Xi X射线光电子能谱仪;SEM采用日本日立S4800, SIGMA HD, Nova450扫描电子显微镜。

### 1.2 磺化氧化还原石墨烯的制备

本文采用改性的Hummers法制备氧化石墨烯<sup>[17,18]</sup>。磺化还原氧化石墨烯(GO-SO<sub>3</sub>H)的合成方法在参考文献<sup>[19]</sup>的基础上进行了简单的改性,合成方法如下:

还原氧化石墨烯(rGO)制备:75 mg的氧化石墨烯(GO)分散在75 mL的去离子水中并在45 kHz下超声处理1 h,形成氧化石墨烯(GO)的棕色悬浮液。然后,将溶解有0.6 g NaBH<sub>4</sub>的15 mL溶液缓慢地加入到分散液中,同时不断搅拌。用5%的碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)溶液逐滴滴入直至溶液的pH调整为9~10。然后,混合物在80 °C恒温条件下连续搅拌3 h。

芳基重氮盐的制备:0.5 g的对氨基苯磺酸和5 mL NaOH(2%)溶液加入100 mL双口瓶中震荡,然后在溶液中加入0.2 g亚硝酸钠,直到震荡至固体完全溶解然后加入10 mL冰水,然后在0~5 °C冰浴条件下边搅拌边逐滴加入1.2 mL HCl(36%)并在这个条件下持续搅拌30 min。

磺化还原氧化石墨烯的制备:在0~5 °C冰浴条件下边搅拌边将制备好的重氮盐逐滴加入第一步制备好的氧化还原石墨烯中并持续搅拌过夜。然后用去离子水洗5~6次,再用乙醇洗一次,离心,收集沉淀,最后将其放置到60 °C烘箱中过夜。

### 1.3 材料表征

对合成的氧化石墨烯(GO)和磺化还原氧化石墨烯(S-rGO)进行FT-IR、XPS和SEM的分析表征。

### 1.4 吸附实验

将吸附剂制成1 mg/mL的均匀悬浮液。磺化还原氧化石墨烯(S-rGO)对碱性橙21,硫黄素T和罗丹明B的吸附采用静态吸附方法,在298 K条件下,将一定量的吸附剂加入到10 mL一定初始浓度的碱性橙21,硫黄素T和罗丹明B溶液中,并恒温持续搅拌。定时取样,离心并吸取上层清液,用紫外分光光度计测定其吸光度。碱性橙21,硫黄素T和罗丹明B的最大吸收波长分别为489 nm、418 nm和556 nm。吸附量计算公式如下:

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

式中:  $C_0$  和  $C_e$  分别代表染料的初始浓度和吸附后染料的浓度 (mg/L);  $V$  代表溶液的体积 (L);  $m$  代表吸附剂的量;  $q_e$  代表染料的吸附量 (mg/g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 S-rGO 的表征

#### 2.1.1 GO 和 S-rGO 的红外图谱分析

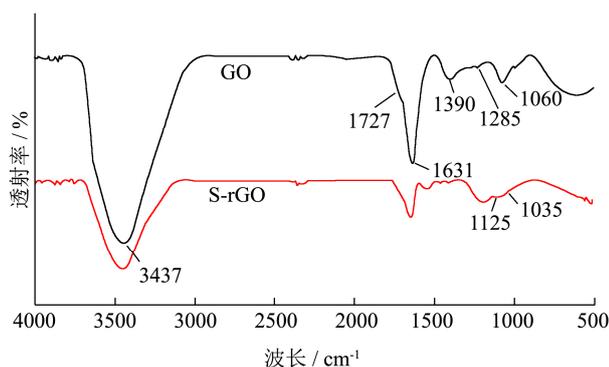


图1 氧化石墨烯(GO)和磺化还原氧化石墨烯(S-rGO)的FT-IR 图谱

Fig.1 FT-IR spectra of GO and S-rGO

红外光谱可以鉴别分子的结构特征。图1为石墨烯衍生物的红外光谱谱图。对于氧化石墨烯(GO),  $3437\text{ cm}^{-1}$  的峰值表示-OH的伸缩振动;  $1727\text{ cm}^{-1}$  的峰值表示C=O(羰基/羧基)的伸缩振动;  $1631\text{ cm}^{-1}$  的峰值表示C=C伸缩振动(芳烃);  $1390\text{ cm}^{-1}$ 、 $1285\text{ cm}^{-1}$ 和  $1060\text{ cm}^{-1}$  的峰值分别表示C-O伸缩振动(羧基)、C-O-C伸缩振动和C-O伸缩振动(环氧基)<sup>[19,20]</sup>。以上所有的峰都表明石墨烯的表面有含氧官能团,如羧基、羰基和环氧基,这证实氧化石墨烯被成功合成。在磺化之后,对于S-rGO在  $1125\text{ cm}^{-1}$ 和  $1035\text{ cm}^{-1}$ 上出现两个新的峰值,它们分别表示S=O的两个对称伸缩振动<sup>[21]</sup>。这表明磺酸被成功地接枝到氧化石墨烯上。

#### 2.1.2 XPS 表征分析

图2a为氧化石墨烯(GO)和磺化氧化还原石墨烯(S-rGO)的X射线光电子能谱(XPS)元素谱图。从谱图可以看出,氧化石墨烯分为两个吸收峰,分别为结合能为  $532.08\text{ eV}$ 的O吸收峰和结合能为  $284.06\text{ eV}$ 的C吸收峰,证明氧化石墨烯被成功合成。磺化氧化还原石墨烯除了有和氧化石墨烯相同的吸收峰外,还多出了结合能  $231.08\text{ eV}$ 和结合能  $167.08\text{ eV}$ 的吸收峰,其分别代表代表S2s和S2p两个特征峰<sup>[22]</sup>。且在氧化石墨烯中不存在S元素,但是改性之后增加了2.08%的S元素。这代表磺酸根被成功接枝到还原氧化石墨烯上。

为了进一步对改性的石墨烯中存在的基团进行分

析,对磺化氧化还原石墨烯的C1s和S2p谱图分别进行了分峰处理。如图2b所示,磺化氧化还原石墨烯的C1s分为了四个峰,分别对应于C-C( $284.4\text{ eV}$ ),C-S( $285.2\text{ eV}$ ),C-O( $286.6\text{ eV}$ ),C=O( $289.1\text{ eV}$ )基团的XPS峰<sup>[23]</sup>。我们从C1s的分峰结果可以得出磺酸根是以C-S键的形式接枝到还原氧化石墨烯上的。图2c为S谱图的分峰图,可以看出S2p分峰图以完美的高斯分布图出现在  $167.3\text{ eV}$ ,此为磺酸根和碳元素键和的键能位置,所以可以判断硫元素的键能单一,并且以C-SO<sub>3</sub>H的形态存在,不存在磺酸根与还原氧化石墨烯吸附或者酯化的可能性。

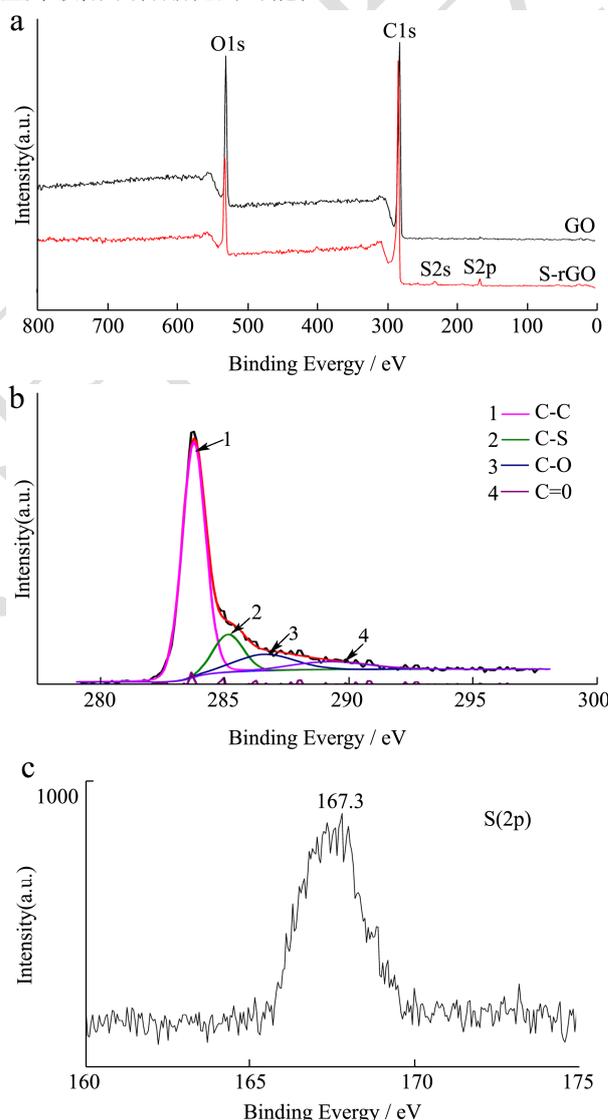


图2 GO and S-rGO的XPS能谱图(a); S-rGO的C1s谱图(b)和S2p谱图(c)

Fig.2 XPS spectra of GO and S-rGO (a); high-resolution XPS spectra of C1s for S-rGO (b) and high-resolution XPS spectra of S2P for S-rGO (c)

#### 2.1.3 SEM 表征分析

扫描电镜能够更加直观地观察到样品的表面形

貌。图 3 (a)、(b) 分别为氧化石墨烯和磺化还原氧化石墨烯的扫描电镜分析图。从图 3 (a) 和 (b) 的对比中可以看出, 磺化后的氧化石墨烯的良好的片层结构没有被破坏, 磺化还原氧化石墨烯的剥离更加明显, 且边缘有大量褶皱凸起, 和氧化石墨烯相比片层具有一定的透明度。磺化还原氧化石墨烯层与层之间的充分剥离使吸附剂中的磺酸根能够与染料的官能团更好地反应。

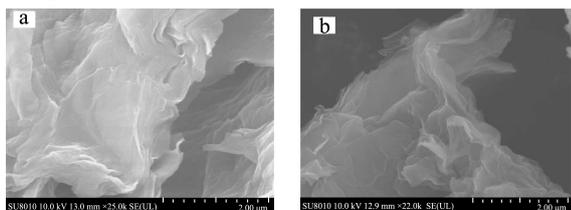


图 3 氧化石墨烯和磺化还原氧化石墨烯的 SEM 图

Fig.3 SEM image of GO and S-rGO

## 2.2 吸附实验

### 2.2.1 初始 pH 对吸附的影响

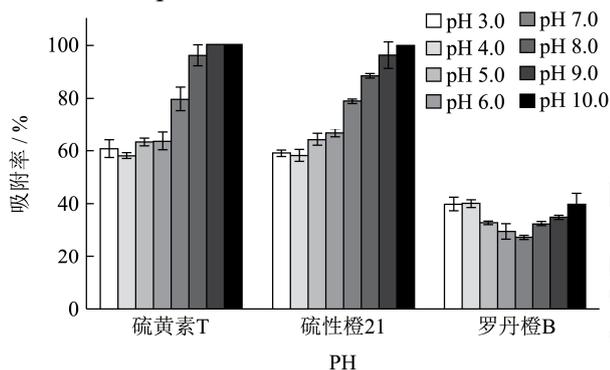


图 4 pH 对碱性橙 21、硫黄素 T 和罗丹明 B 吸附性能的影响

Fig.4 Effect of pH on the adsorption capacity of Basic Orange 21, Thioflavin T and Rhodamine B

碱性染料是典型的离子型染料, 溶液 pH 值会直接影响染料分子在溶液中是以分子形态或是离子形态存在, 进而影响碱性染料与吸附剂中磺酸根之间静电作用的强弱, 影响吸附性能。因此, 溶液的 pH 值是吸附条件优化第一参数。首先, 设置 pH 值从 3.0 到 10.0 是用来优化固相提取过程, 结果显示在图 4。结果表明, 随着 pH 值从 3.0 增加到 10.0, 碱性橙 21 和硫黄素 T 的吸附率随着 pH 的增加而增大并最终在 pH=9 时趋于平衡, 主要是在碱性条件下, 吸附剂表面带负电荷, 而碱性橙 21 和硫黄素 T 为阳离子染料, 表面带正电, 吸附剂对这两种染料主要表现为静电作用, 其次还有吸附剂 S-rGO 的六元碳环和染料的芳香环之间的  $\pi-\pi$  堆积相互作用。罗丹明 B 受 pH 的影响不大, 因为罗丹明 B 离子化程度较弱, 吸附剂与染料之间的作用力主要是吸附剂 S-rGO 的六元碳环

和罗丹明 B 的芳香环之间的  $\pi-\pi$  堆积相互作用, 这种作用力不受 pH 的影响。选择 pH=9.0 来进行后续实验研究。

### 2.2.2 吸附等温线

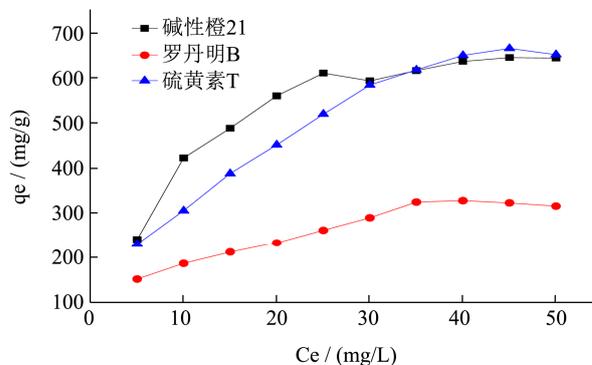


图 5 碱性橙 21、硫黄素 T 和罗丹明 B 的吸附等温线

Fig.5 The isothermal equilibrium adsorption plots of Basic Orange 21, Thioflavin T and Rhodamine B

图 5 为吸附剂 S-rGO 吸附碱性橙 21、硫黄素 T 和罗丹明 B 的吸附等温线图, 吸附剂用量为 0.2 mL, 溶液 pH 为 9.0, 吸附时间为 240 min。从图 5 可以看出, 在染料的初始浓度较低的范围, 吸附量随着染料初始浓度的升高而几乎呈线性增长, 这是因为在染料的初始浓度比较低的时候, 吸附剂 S-rGO 的活性吸附位点比较充足; 随着染料初始浓度的增大, 吸附量的增长变得缓慢, 最终趋于平衡, 这是因为吸附剂表面的吸附位点逐渐达到饱和, S-rGO 的吸附达到平衡。

为了进一步研究吸附剂 S-rGO 对染料的吸附机理, 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线吸附模型来拟合吸附等温线数据<sup>[24]</sup>, 两种模型表达式分别为:

Langmuir 模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Freundlich 模型:

$$\log q_e = \log K_F + \left[\frac{1}{n}\right] \log C_e \quad (3)$$

式 (2) 和 (3) 中:  $q_e$ 、 $C_e$ 、 $K_L$ 、 $K_F$  和  $q_m$  分别为平衡时吸附剂的吸附容量 (mg/g)、平衡时溶液中所含吸附质的量 (mg/L)、Langmuir 常数 (L/g)、Freundlich 吸附系数和吸附剂的最大吸附容量 (mg/g);  $n$  是 Freundlich 常数, 与吸附体系的性质有关, 一般认为  $0.1 < 1/n < 0.5$  时易于吸附,  $1/n > 2$  时则吸附困难。

根据式(2)和(3)分别以  $C_e/q_e \sim C_e$  和  $\log q_e \sim \log C_e$  作图, 所得的模型相关参数由表 1 所示。由表 1 可知, 碱性橙 21、罗丹明 B 和硫黄素 T 的  $C_e/q_e$  与  $C_e$  在 Langmuir 吸附等温模型下具有良好的线性相关性, Freundlich 吸附等温模型的相关系数均低于 Langmuir

等温模型,且在 Freundlich 吸附等温模型下,碱性橙 21 的 log  $q_e$  与 log  $C_e$  相关系数较低,说明吸附剂 S-rGO

对碱性橙 21、罗丹明 B 和硫黄素 T 的吸附符合 Langmuir 等温模型,吸附过程是单分子层吸附<sup>[25]</sup>。

表 1 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合参数

Table 1 Isothermal parameters for the adsorption of Orange 21, Thioflavin T and Rhodamine B based on Langmuir and Freundlich

染料	Langmuir 模型参数			Freundlich 模型参数		
	$K_L/[\times 10 \cdot (L/mg)]$	$q_m/(mg/g)$	$R^2$	$K_F/[(mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n}/g)]$	$1/n$	$R^2$
碱性橙 21	1.13	769.23	0.9927	151.99	0.40	0.8732
罗丹明 B	0.87	398.40	0.9740	81.12	0.36	0.9659
硫黄素 T	0.45	980.39	0.9835	98.90	0.50	0.9692

表 2 磺化还原氧化石墨烯吸附染料动力学模型参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters of S-rGO for the adsorption of Orange 21, Thioflavin T and Rhodamine B

染料	$q_e(\text{exp})/(mg/g)$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$K_1/(\times 10/\text{min})$	$q_e/(mg/g)$	$R^2$	$K_2/[\times 10^3 \cdot g/(mg \cdot \text{min})]$	$q_e/(mg/g)$	$R^2$
碱性橙 21	410.49	0.16	200.24	0.9158	0.17	427.35	0.9976
罗丹明 B	212.77	0.15	102.88	0.8912	0.30	214.59	0.9963
硫黄素 T	353.19	0.03	200.00	0.7579	3.10	362.32	0.9949

### 2.2.3 吸附动力学

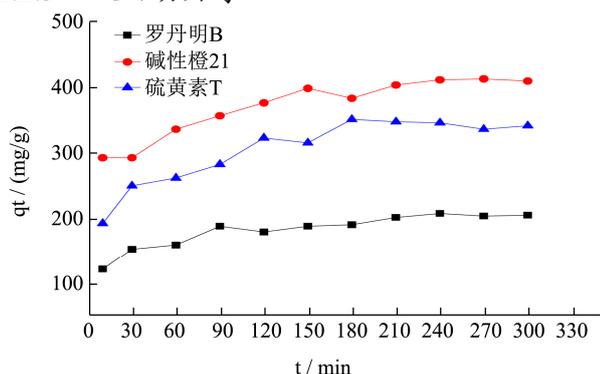


图 6 碱性橙 21、硫黄素 T 和罗丹明 B 的吸附动力学

Fig.6 Adsorption kinetics of alkali Orange 21, Thiafine T and Rhodamine B

吸附动力学实验在 298 K 下进行,吸取 0.2 mL 1 mg/mL 的吸附剂溶液加入 15 mL 离心管中。加入 10 mL 初始浓度为 20 mg/L 和 pH 为 9.0 的染料溶液并震荡。在每个设定的时间点将其离心取其上清液,并用分光光度计测定其吸光度。图 6 描述了 S-rGO 对三种染料的吸附和时间的关系。从图中可以看出,硫黄素 T 在 180 min 时达到了平衡,其对应的饱和吸附量为 351.19 mg/g;碱性橙 21 和罗丹明 B 在 240 min 达到了平衡,对应的饱和吸附量分别为 410.49 mg/g 和 205.25 mg/g。我们从图中可以看出在 5 min 时,吸附剂对染料就已经达到了比较高的吸附量,说明吸附剂对染料的吸附效果比较好。为了进一步研究吸附剂 S-rGO 对染料的吸附动力学机理,分别用准一级动力学模型、准二级动力学模型来拟合动力学数据<sup>[26]</sup>,两种模型表达式分别为:

准一级动力学模型表达式:

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - K_1 \frac{t}{2.303} \quad (4)$$

准二级动力学模型表达式:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{qt} \quad (5)$$

式(4)和(5)中:  $q_e$ 、 $qt$ 、 $K_1$ 和 $K_2$ 分别是平衡吸附量、时间  $t$  时的吸附量、准一级吸附速率常数和准二级吸附速率常数。

分别以  $\ln(q_e - qt) \sim t$  作图和以  $t/qt \sim t$  作图。所得的模型相关参数由表 2 所示。由表 2 可见, S-rGO 对碱性橙 21、罗丹明 B 和硫黄素 T 的吸附动力学模型单数中,准二级动力学模型的线性相关系数 ( $R^2$ ) 明显大于准一级动力学模型的线性相关系数,且准二级拟合的  $R^2 > 0.99$ 。且准二级动力学模型计算出来的吸附量  $q_e$  理论值与平衡吸附量的实际值基本一致,这说明 S-rGO 对碱性橙 21、罗丹明 B 和硫黄素 T 的吸附行为符合准二级动力学模型,该吸附由表面反应过程所控制,属于化学吸附过程<sup>[26]</sup>。

### 2.2.4 S-rGO 与 GO 吸附性能比较

在溶液 pH 为 9.0,温度为 298 K,吸附时间为 240 min 吸附条件下,1 mg/mL S-rGO 与 GO 悬浮液分别取 0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL、1.2 mL。如图 7 所示,吸附剂 S-rGO 在 0.2~1.2 mL 范围内,随着吸附剂量的增加,罗丹明 B 吸附率从 20.30%快速升高到了 87.67%,溶液中罗丹明 B 基本被吸附。对于吸附剂 GO,随着吸附剂量的增加,罗丹明 B 的吸附率缓慢上升,吸附剂量为 1.2 mL 时,吸附率远小于同一吸附剂量下 S-rGO 对罗丹明 B 的吸附率。表明在 GO 表面接枝有机物合成 S-rGO,增加了活性吸附位点的数

量,提高了吸附剂的吸附能力。

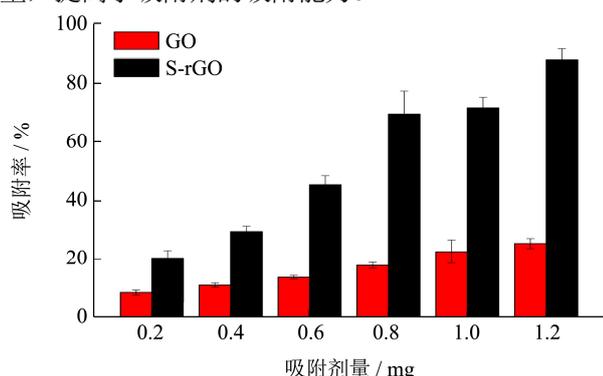


图7 不同吸附剂量下 S-rGO 与 GO 对罗丹明 B 的吸附性能比较

Fig.7 Comparison of adsorption capacity of S-rGO and GO on Rhodamine B at different adsorption doses

### 2.2.5 吸附剂的解吸再生

图8反映了三种染料的解析情况。本文先用含有1%、2%和5%的氨水和1%、2%和5%的乙酸的丙酮溶液和5%的氨水丙酮氨水溶液+5%的乙酸丙酮溶液。最终选用5%的氨水丙酮氨水溶液+5%的乙酸丙酮溶液来解吸样品,由图8可以看出,碱性橙21、硫黄素T和罗丹明B的解析率分别达到了98.81%、86.63%和94.44%,且其误差均在5%以内,这表明吸附剂S-rGO可以重复使用,说明S-rGO具有良好的应用前景。

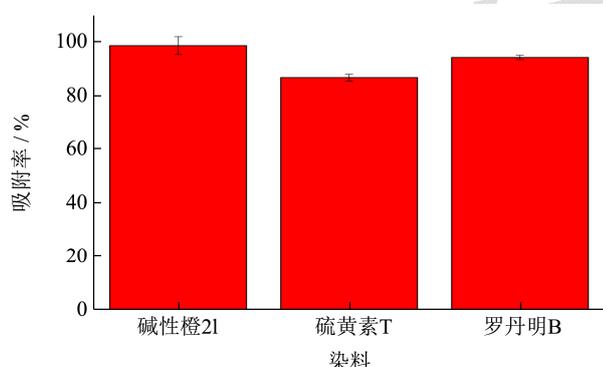


图8 碱性橙21、硫黄素T和罗丹明B的解吸率

Fig.8 The desorption rate of basic Orange 21, Thioflavin T and Rhodamine B

## 3 结论

3.1 磺酸根通过C-S键与氧化石墨烯相连,将氧化石墨烯还原是为了暴露更多的活性位点,增加磺酸根和氧化石墨烯接枝的概率。通过FT-IR、XPS和SEM表征手段对其结构和性能进行了表征,S元素百分比含量从0增加到了2.08%,结果表明磺酸根被成功接枝到了还原氧化石墨烯表面。

3.2 初始pH值对碱性橙21和硫黄素T的吸附影响很大,随着pH的增加,碱性橙21和硫黄素T的吸附

率不断增加最终趋于平衡,在pH 9~10达到最大值。初始pH值对罗丹明B的吸附没有明显影响。

3.3 S-rGO对碱性橙21、硫黄素T和罗丹明B的吸附过程符合准二级动力学模型且吸附速率比较快,说明该吸附由表面反应过程所控制,属于化学吸附过程。此外吸附过程适用于Langmuir吸附等温线进行拟合,说明吸附过程主要是单分子层吸附。

3.4 GO表面接枝有机物合成S-rGO后,在同一吸附剂量下,罗丹明B的吸附率明显增加,表明其吸附性能得到显著改善。

3.5 吸附染料后的吸附剂可以用5%的氨水丙酮氨水溶液+5%的乙酸丙酮溶液解吸,碱性橙21、硫黄素T和罗丹明B的解吸率分别达到了98.81%、86.63%和94.44%,这表明吸附剂S-rGO可以重复使用。

## 参考文献

- [1] I M Banat, P Nigam, D Singh, et al. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: A review [J]. *Biores Technol*, 1996, 58(3): 217-227
- [2] Z Liang, Z Zhao, T Sun, et al. Enhanced adsorption of the cationic dyes in the spherical CuO/meso-silica nano composite and impact of solution chemistry [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 485: 192-200
- [3] H Zhang, D Chen, X Lv, et al. Energy-efficient photodegradation of Azo Dyes with TiO<sub>2</sub> nanoparticles based on photoisomerization and alternate UV-visible light [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(3): 1107-1011
- [4] Y Lian, W Gao, L Zhou, et al. Occurrence of Sudan I in paprika fruits caused by agricultural environmental contamination [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(18): 4072-4076
- [5] N Wu, W Gao, L Zhou, et al. Identifying potential sources of Sudan I contamination in *Capsicum* fruits over its growth period [J]. *Food Chemistry*, 2015, 173: 99-104
- [6] S Genualdi, S Mac Mahon, K Robbins, et al. Method development and survey of sudan I-IV in palm oil and chili spices in the Washington DC area [J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2016, 33(4): 583-591
- [7] 张艳艳,周笑绿,谭小文,等.电化学法及其在印染废水中的应用[J].*上海电力学院学报*,2009,25(6):509-602  
ZHANG Yan-yan, ZHOU Xiao-lyu, TAN Xiao-wen, et al. Electrochemical methods applied to dyeing wastewater treatment [J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power*, 2009, 25(6): 509-602

- [8] 汪学军.染料废水处理技术应用进展[J].环境污染与防治,2004,796(3):183-191  
WANG Xue-jun. Advances in application of dye wastewater treatment technology [J]. Environment Pollution and Control, 2004, 796(3): 183-191
- [9] K S Novoselov, A K Geim, S V Morozov, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306 (5696): 666-669
- [10] L Tong, W Qi, M Wang, et al. Long-range ordered graphite oxide liquid crystals [J]. Chemical Communications, 2014, 50(58): 7776-7779
- [11] X Zhao. Graphene oxide for cellulose hydrolysis: how it works as a highly active catalyst? [J]. Chemical Communications, 2014, 50(26): 3439-3442
- [12] D Chen. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(11): 6027-6053
- [13] F Ning, H Peng, J Li, et al. Molecularly imprinted polymer on magnetic graphene oxide for fast and selective extraction of 17 $\beta$ -Estradiol [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(30): 7436-7443
- [14] H Qiu, C Luo, M Sun, et al. A chemiluminescence array sensor based on graphene-magnetite-molecularly imprinted polymers for determination of benzenediol isomers [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 744(18): 75-81
- [15] H Qiu, C Luo, M Sun, et al. A chemiluminescence sensor for determination of epinephrine using graphene oxide-magnetite-molecularly imprinted polymers [J]. Carbon, 2012, 50(11): 4052-4060
- [16] 尹竞,廖高祖,朱冬韵,等.g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/石墨烯复合材料的制备及光催化活性的研究[J].中国环境科学,2016,36(3):735-740  
YIN Jing, LIAO Gao-zu, ZHU Dong-yun, et al. Preparation and photocatalytic activity of g-c<sub>3</sub>n<sub>4</sub>/ graphene composites [J]. China Environmental Science, 2016, 36(3): 735-740
- [17] D C Marcano, D V Kosynkin, J M Berlin. Improved synthesis of graphene oxide [J]. Acs Nano, 2010, 4(8): 4806-4814
- [18] Y Liu, Y Hu, M Zhou, et al. Microwave-assisted non-aqueous route to deposit well-dispersed ZnO nanocrystals on reduced graphene oxide sheets with improved photoactivity for the decolorization of dyes under visible light [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012, 125(33): 425-431
- [19] Y Si, E T Samulski. Synthesis of water soluble graphene [J]. Nano Letters, 2008, 8(6): 1679-1682
- [20] GI Titelman, V Gelman, S Bron, et al. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide [J]. Carbon, 2005, 43(3): 641-649
- [21] D He, Z Kou, Y Xiong, et al. Simultaneous sulfonation and reduction of graphene oxide as highly efficient supports for metal nanocatalysts [J]. Carbon, 2014,66(2): 312-319
- [22] E Lam. Carbocatalytic dehydration of xylose to furfural in water [J]. Carbon, 2011, 50(3): 1033-1043
- [23] S Stankovich, R D Piner, X Chen, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets *via* the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) [J]. J. Mater. Chem., 2006, 16(2): 155
- [24] G E Cunningham. A new interpretation of the adsorption isotherm [J]. J. Phys. Chem., 1934, 39(1): 69-77
- [25] 姚晨曦,杨春信,周成龙.Langmuir 吸附等温式推导浅析[J].化学与生物工程,2018,1:31-35  
YAO Chen-xi, YANG Chun-xin, ZHOU Cheng-long. Langmuir derivation of adsorption isotherm [J]. Chemistry & Bioengineering, 2018, 1: 31-35
- [26] L Zhou, S Pan, X Chen, et al. Kinetics and thermodynamics studies of pentachlorophenol adsorption on covalently functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>-MWCNTs core-shell magnetic microspheres [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257 (6): 10-19