DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.020

纳米氧化石墨烯对水中锶的吸附特征

沈 倩[1] 张建锋[1*] 孟晓光[2] 车东昇[2]

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安, 710055; 2. 史蒂文斯理工学院环境系统中心, 美国新泽西, 07030)

摘 要 采用纳米氧化石墨烯(GO)吸附放射性废水中 Sr^{2+},从吸附原理、吸附动力学、pH 对吸附的影响等方面对吸附过程进行研究.采用表面增强拉曼技术和红外光谱对 Sr^{2+} 在 GO 表面的吸附进行光谱表征.将 GO 负载到活性炭表面进行柱实验探索 GO 在废水处理中的应用.结果表明,在 pH 值为 6.0—6.5 时 GO 对 Sr^{2+} 的吸附符合 Langmuir 吸附模型,最大吸附量 263.16 $mg\cdot g^{-1}$.GO 对 Sr^{2+} 的吸附符合拟二级动力学方程.在 pH 3—11 范围内吸附量随着 pH 升高显著增大.GO 对 Sr^{2+} 的吸附具有快速,吸附量大,适用 pH 范围广的特点,可大量用于放射性废水的处理.GO 负载到活性炭上后吸附量有所下降,但克服了 GO 材料本身在水中粒径小难分离的缺陷,是一种可实际应用、去除环境中 Sr^{2+} 的新方法.

关键词 纳米氧化石墨烯, 锶, 表面增强拉曼, 红外, 吸附.

A study on nanometer oxide graphene's adsorption characteristics of strontium in water

SHEN Qian[1] *ZHANG Jianfeng*[1*] *MENG Xiaoguang*[2] *CHE Dongsheng*[1]

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, China; 2. Center for Environmental Systems, Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Jersey, 07030, USA)

Abstract: Focused on the adsorption process of strontium (Sr^{2+}) in radioactive wastewater by nanometer graphene oxide (GO), the adsorption model, kinetics and pH effect were investigated by batch experiment, and the adsorption mechanism was studied by Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR). Column experiment was conducted with GO coated activated carbon (AC) to search a new method for wastewater treatment. Results indicate that adsorption capacity of GO for Sr^{2+} fitted well to the Langmuir model and the maximum adsorption capacity was 263.16 $mg\cdot g^{-1}$ at pH = 6.0—6.5. The kinetic model confirmed to quasi second-order equation, and adsorption capacity increased with pH value from 3 to 11. Based on the outstanding adsorption performance of GO for Sr^{2+}, the material could be applied to Sr^{2+} removal from radioactive wastewater. To advantage of the dispersion characteristics of GO in solution and satisfy the need to separated it from wastewater, a coating process was employed to fix the GO on AC surface (GO+AC). Although GO+AC had a lower adsorption capacity than GO alone, the coating treatment definitely provided a method to separate GO nanoparticle from aquatic environment after Sr^{2+} removal.

Keywords: nanometer oxide grapheme, strontium, surface-enhanced Raman scattering (SERS), FTIR, adsorption.

随着核工业的发展,大量的放射性核素进入环境对人类健康形成巨大危害.放射性核素是核反应裂变过程中产生的副产物[1-2].放射性锶(^{90}Sr(Ⅱ)和^{89}Sr(Ⅱ))产生于 235 铀和 239 钚核裂变过程.

2014 年 2 月 16 日收稿.

* 通讯联系人,Tel: 13572539766;E-mail:jfzh7098@163.com

$^{90}Sr(Ⅱ)$的放射性半衰期长达 29 a,被认为是对人体危害最大的放射性核素之一[3].它可以引起缺氧、贫血,当摄入量较高时可引起基因损伤[4].2011 年日本福岛核电站爆炸,导致放射性物质泄漏,大量含放射性锶废水进入环境中[5].由于$^{90}Sr(Ⅱ)$生物毒性强,聚集在人体骨骼内难以排出,因此放射性锶的去除一直受到人们的广泛关注.近年来离子交换聚合物[6-7]、多孔介质[8]、纳米材料[9-10]、碳纳米管[11-12]和活性炭[13]等人造吸附剂已被成功用于环境中放射性核素的清除,然而有限的吸附量,限制了其在实际应用中对大体积废水中放射性核素的去除[14].

石墨烯是一种具有二维单原子层结构的纳米材料,在石墨烯中碳原子以 sp^2 杂化轨道组成蜂窝状六边形层状结构,其比表面积高达 2630 $m^2\cdot g^{-1}$、无毒性、可生物降解、可批量生产用于环境修复[15-16],这些特性优势使其成为环境修复领域吸附剂应用的明星材料[17].目前石墨烯的大规模制备主要采用 Hanmer 法,依靠强氧化作用使石墨基片的层间键断裂,形成单层或多层石墨烯片状物,在此过程中会在石墨烯表面生成一些"缺陷孔洞",在"缺陷孔洞"和材料的边缘会生成羟基(C—OH)、羧基(COO^-)和环氧基(—O—)等功能团[18],其表面特性使得石墨烯可很好地与阴阳离子充分接触.由于石墨烯具有两亲特性,分散于水中可以形成稳定的悬浮液[19],表现出很强的的吸附能力.石墨烯已被用于去除水中的 Cu、Pb、Eu、As、U、Co 等重金属离子和有机溶剂[5].但石墨烯分散在水中后形成的颗粒较小,难以从水中去除.

本文采用商用氧化石墨烯(GO)为吸附剂,研究 Sr^{2+} 在石墨烯表面的吸附特征,并将其负载到活性炭上,既利用 GO 的高吸附特性又能够克服其在水中难以去除的缺点,建立 GO 在放射性废水处理中应用的新方法.

1 实验部分

1.1 实验材料及前处理

实验所用单层 GO 购自 Cheap Tubes Inc.(Brattleboro, VT),具有 300—800 nm X、Y 二维面尺度和 0.7—1.2 nm 厚度(Z)尺度,其他药品除特别注明均为化学纯级.取 10 mg GO 干粉加入 100 mL 去离子水(>18.2 MΩ·cm,25 ℃),25%能量超声(Fisher Scientific, Model F550)分散 30 min 制备 0.1 $g\cdot L^{-1}$ GO 储备液.

1.2 吸附实验

按浓度梯度 25、50、70、90、100 $mg\cdot L^{-1}$ 分别配制 10 mL Sr^{2+} 溶液,在各浓度 Sr^{2+} 溶液中加入 2.0 mL 0.1 $g\cdot L^{-1}$ GO 储备液,使 GO 浓度为 20 $mg\cdot L^{-1}$.混合溶液于旋转搅拌器上以 60 $r\cdot min^{-1}$ 混合 3.0 h,混合过程中利用 NaOH 和 HCl 调节 pH 值在 6.0—6.5.混合完成后,样品在 10000 $r\cdot min^{-1}$ 下离心 30 min,取上清液过 0.2 μm 针式过滤器,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(Varian Vista MPX)进行样品 Sr^{2+} 浓度的测定.

1.3 吸附动力学实验

利用储备液制备 50 mL 初始浓度为 20 $mg\cdot L^{-1}$ 的 GO 溶液,接着加入 1.0 mL 1000 $mg\cdot L^{-1}$ 标准 Sr^{2+} 溶液,使得初始 Sr^{2+} 浓度为 20 $mg\cdot L^{-1}$.吸附开始后按照时间间隔 0、2.5、6、14、20、60、120、180 min 取样,并且测定 pH.

1.4 pH 对 GO 吸附 Sr^{2+} 的影响

用超纯水配制 10 mL Sr^{2+} 浓度为 20 $mg\cdot L^{-1}$,GO 浓度为 0.2 $g\cdot L^{-1}$ 混合溶液 5 个.分别用 NaOH 和 HCl 调节 pH 值为 3、5、7、9、11,旋转搅拌混合 2 h,混合完成后,样品在 10000 $r\cdot min^{-1}$ 下离心 30 min,取上清液过 0.2 μm 针式过滤器测定吸附后的 Sr^{2+} 浓度.为考察 pH 不同,Sr^{2+} 溶液本身形成沉淀对吸附的影响,配制浓度为 20±0.5 $mg\cdot L^{-1}$ Sr^{2+} 溶液 20 mL,用 NaOH 和 HCl 调节 pH 到不同值取样,测定 Sr^{2+} 浓度.

1.5 GO 吸附 Sr^{2+} 前后光谱分析

GO 与 Sr^{2+} 的吸附机理采用表面增强拉曼(SERS)进行分析,将 10 μL 溶液滴于 Ag/Gl 基质表面,形成一个直径约 3 mm 的圆斑,检测中确保各种溶液不含 Cl^-.SERS 图谱用一台装备 CCD 探测器的 Thermo Nicolet Almega XR Dispersive Raman Spectrometer (Thermo Fisher Scientific Inc., USA)收集,高分辨率模

式,30 mW 的 780 nm 激光,采用硅晶片在 520 cm^{-1}校核仪器.每个样品扫描 50 次,每次信号收集时间 3 s.

GO 吸附 Sr^{2+}的红外表征采用压片法制样,配制 50 mL GO 浓度为 10 $mg\cdot L^{-1}$、Sr^{2+}浓度为 10 $mg\cdot L^{-1}$的混合溶液,旋转搅拌 24 h 后以 10000 $r\cdot min^{-1}$的速度离心混合溶液 15 min,冷冻干燥(Labconco 4.5 L)离心后得到固体样品,以 0.05%质量含量与 KBr 粉末混合后压片,在波长 400—4000 cm^{-1}范围内采用 4 cm^{-1}分辨率,扫描次数 32 进行测定.

1.6　GO 吸附 Sr^{2+}后 Zeta 电位及粒径表征

配制浓度为 10 $mg\cdot L^{-1}$的 GO 溶液,将 Sr^{2+}浓度从 0 慢慢增大到 4 $mmol\cdot L^{-1}$同时采用 NanoZetaSizer ZEN3600(Malvern Instrument, UK)进行 Zeta 电位和粒径的监测,每个样品测 5 次后取平均值.

1.7　吸附柱实验

取 10 mL 1000 $mg\cdot L^{-1}$ GO 与 5 g 活性炭粉末混合,将 GO 负载到活性炭表面制备石墨烯-活性炭混合吸附剂(AC-GO).负载完成取 AC-GO 3.3 g 装填内径为 1.0 cm,长度为 5 cm 的柱子.取 2 mL 1000 $mg\cdot L^{-1}$ Sr^{2+}标准溶液配制 4 L 浓度为 0.5 $mg\cdot L^{-1}$ Sr^{2+}溶液,并用 NaOH 调节 pH=9.06 作为初始溶液.采用蠕动泵以 0.2 $mL\cdot min^{-1}$的速率将初始 Sr^{2+}溶液泵入柱子中,取滤后溶液测定 Sr^{2+}浓度.

2　结果与讨论

2.1　吸附实验

由于石墨烯的理论比表面积高达 2630 $m^2\cdot g^{-1}$,且其制作过程中形成的“缺陷空洞”边缘具有羟基(C—OH)、羧基(COO^-)和环氧基(—O—)等功能团使得 GO 具有两亲特性,这些特点导致 GO 对 Sr^{2+}有很大的吸附量.如图 1(a)所示,pH=6.0—6.5 时 GO 对 Sr^{2+}的最大吸附量基本随着初始 Sr^{2+}浓度的增加而升高,在初始浓度大于 60 $mg\cdot L^{-1}$后吸附量不再持续增大.增大初始浓度至约 80 $mg\cdot L^{-1}$后,物理吸附可能主导了吸附过程,进而引起吸附量的继续增大.根据 Langmuir 吸附方程对实验数据进行模拟,其最大吸附量为 263.16 $mg\cdot g^{-1}$.有研究表明 GO 对于 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Co^{2+}的吸附量分别为 294、345、530、1119、68 $mg\cdot g^{-1}$[20-21],以物质的量表示分别是 4.63、5.28、4.72、5.4、1.15 $mmol\cdot g^{-1}$,除 Co^{2+}离子的吸附量略低外,其它离子大致相当,表明 GO 的吸附能力与表面官能团含量有关联.GO 表面大量的羟基、羧基、环氧基共同主导对以上这些离子的吸附[22],GO 对 Sr^{2+}的吸附机理在本文中光谱分析部分有详细阐述.

在图 1(b)中,AC+GO 对 Sr^{2+}的吸附量随平衡浓度增大有显著增加,表明 GO 负载处理的效果明显,但 AC+GO 对 Sr^{2+}吸附量与单纯 GO(图 1(a))相比,存在数量级的差距.需要指出的是在 GO 负载处理工艺中,AC 表面覆载的 GO 质量仅为材料质量的 0.5%.在图 1(b)中,AC+GO 与 AC 两种材料对 Sr^{2+}吸附量的差值应该大致等于负载到 AC 表面 GO 对 Sr^{2+}的吸附量,通过吸附等温模型分析,AC+GO 表面 GO 对 Sr^{2+}最大吸附量约为纯 GO 的 0.6%左右,与 GO 在 AC+GO 体系中的质量分数(0.5%)相当,这也进一步说明了 AC+GO 颗粒对 Sr^{2+}吸附量较 AC 增大的根本原因是 GO 的表面负载.

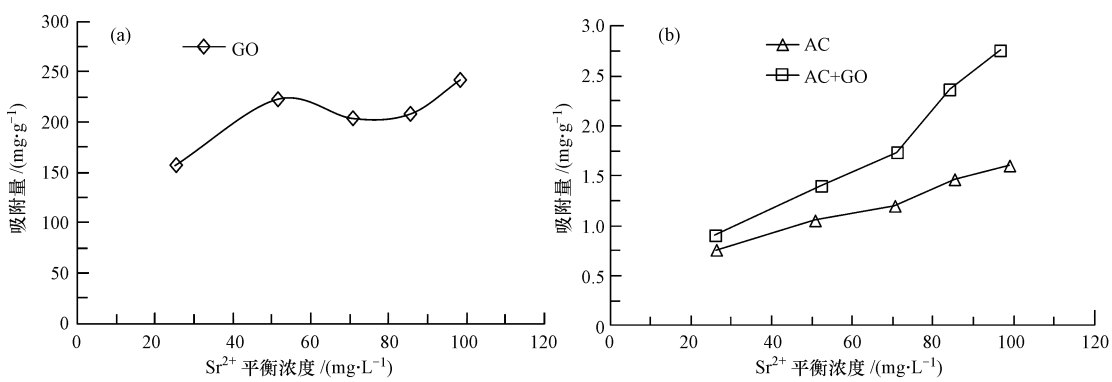

图 1　GO 及 GO 负载活性炭对 Sr^{2+}的吸附量曲线

Fig.1　Sr^{2+} adsorption curve to GO and GO coated active carbon

2.2 吸附动力学

图 2 表明 Sr^{2+}在 GO 上的吸附在吸附开始后 15 min 即达到平衡,说明其吸附可以在很短时间内完成,如此短的吸附平衡时间大大增加了 GO 应用在实际环境中去除 Sr^{2+}的可能性.根据拟二级动力学方程:对动力学实验值进行拟合,实验值与拟合值的吻合度较高,其 $R^2=0.999$.已有文献报道,GO 对于废水中多种污染物的吸附过程均符合拟二级动力学特性[22].

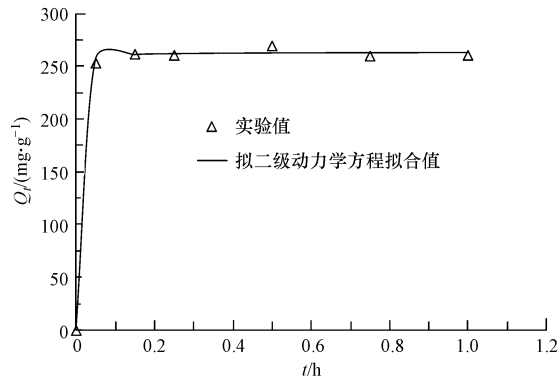

图 2 GO 吸附 Sr^{2+}的动力学曲线

Fig.2 GO adsorption kinetics curve of Sr^{2+}

2.3 pH 对 GO 吸附 Sr^{2+}的影响

由图 3(a)可以看出,初始浓度为 20±0.5 mg·L^{-1} Sr^{2+}溶液在不同 pH 条件下生成的沉淀物很少,Sr^{2+}浓度基本不变化,主要以离子状态存在.Minteq 的模拟数据显示在 pH 值为 5—10 范围内 Sr^{2+}溶液无沉淀以离子状态存在,pH 值升高至 11 时开始有微量沉淀物产生,随着 pH 继续加大沉淀量也增大,但沉淀物的量仍很少,对溶液浓度的影响可以忽略.如图 3(b)所示,随着 pH 升高浓度为 20 mg·L^{-1}的 GO 溶液对 Sr^{2+}的吸附量逐渐增大,在 pH=6.63 时最大吸附量为 353.5 mg·g^{-1}.由图 3 可知 GO 对 Sr^{2+}的吸附随着 pH 升高吸附量显著增大,在碱性条件下更容易进行且吸附量更大.

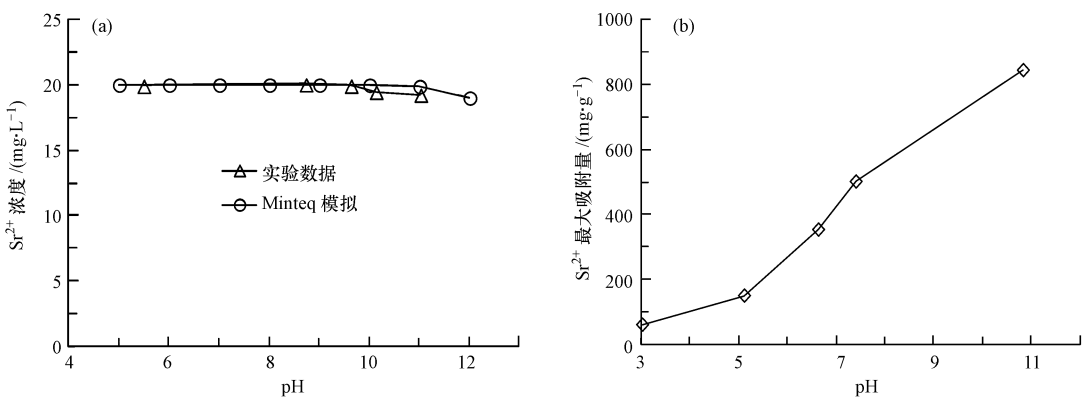

图 3 pH 值对吸附的影响

Fig.3 Effect of pH on adsorption of Sr^{2+} of GO

2.4 GO 吸附 Sr^{2+}前后光谱分析

GO 吸附 Sr^{2+}前后的表面增强拉曼表征结果如图 4 所示.在 1330 cm^{-1}和 1590 cm^{-1}两处 GO 有明显特征峰出现,且分别与文献中报道的 D 带和 G 带相一致[23-24].G 带检测到的峰对应于 sp^2碳结构域 E_{2g}模式的一阶散射,D 带峰的出现与 GO 的结构缺陷、无定形碳和边缘有关,这些因素都可打破对称和选择规则[25].GO 的结构越紊乱 G 带的宽度比 D 带越大[24].GO 吸附 Sr^{2+}后的峰位发生了合并和偏移,在 1458 cm^{-1}处形成了一个新的峰,说明 Sr^{2+}在 GO 表面的吸附是化学吸附,同时 D 带和 G 带的消失证明 GO 的结构缺陷在吸附 Sr^{2+}后有所改善,GO 的异构性对 Sr^{2+}的吸附具有一定作用.

GO 吸附 Sr^{2+} 前后的红外表征结果如图 5 所示.红外图谱表明 GO 在 1110、1387、1627、1728、3406 cm^{-1}处有 5 个主要的峰,由于 GO 结构比较复杂所以在 900 cm^{-1}以下没有峰出现.1110 cm^{-1}处的峰为环氧基(—O—)的伸缩振动,1387 cm^{-1}和 1627 cm^{-1}处的峰分别为 C—O 键的振动和 H_2O 分子中的 O—H 振动.1728 cm^{-1}处为羧基(COO^-)官能团中 C ═O 键的伸缩振动,3406 cm^{-1}处为 H_2O 分子中的羟基(O—H)振动[26-27].GO 在 1728 cm^{-1}处 COO^-官能团中 C ═O 键的振动在吸附 Sr^{2+}以后几乎未检测到,其他的峰位在吸附 Sr^{2+}后没有变化.结果表明,Sr^{2+}显著影响 C ═O 键的振动是因为其与 COO^-结合所致,有研究表明二价金属离子与羧酸官能团的结合会大大降低 C ═O 的振动强度[28].因此,红外结果表明 Sr^{2+}在 GO 上的吸附为化学吸附,主要为 COO^-与 Sr^{2+}的键合作用.

综合拉曼和红外对 GO 吸附 Sr^{2+}前后的光谱分析可知,GO 的异构性和表面 COO^-官能团主导其对 Sr^{2+}的吸附.

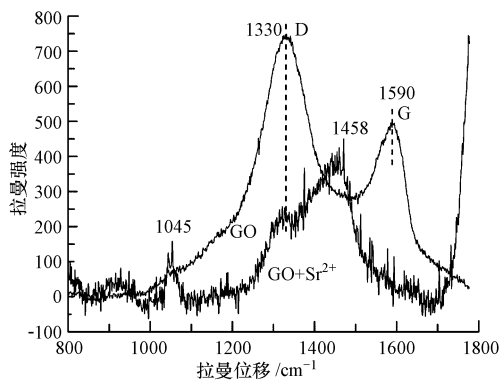

图 4　GO 吸附 Sr^{2+}前后的拉曼图谱

Fig.4　Raman spectra of GO before and after Sr^{2+} adsorption

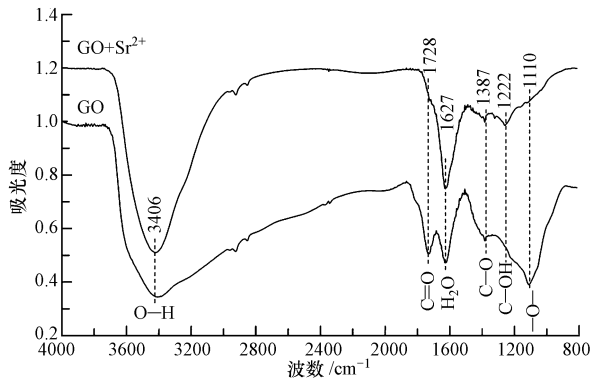

图 5　GO 吸附 Sr^{2+}前后红外图谱

Fig.5　FTIR spectra of GO before and after Sr^{2+} adsorption

2.5　Zeta 电位及粒径

图 6 表明,当 GO 浓度为 10 mg·L^{-1}时随着 Sr^{2+}浓度的增加 Zeta 电位和粒径不断增加.当 Sr^{2+}浓度为 4 mmol·L^{-1}时 Zeta 电位为-14.6 mV,胶体的电位值在-10 mV—-50 mV 说明胶体间排斥力较大容易形成稳定的悬浮液.图 6 中 Sr^{2+}浓度为 4 mmol·L^{-1}时 GO 悬浮液中胶体的粒径最大仅为 6.5 μm,按照经典的过滤分离理论,滤池对粒径为 1.0 μm 左右的颗粒截留效率最低[29],在实际应用 GO 对废水中 Sr^{2+}进行去除时,处理后 GO 的直接分离是一个难题.

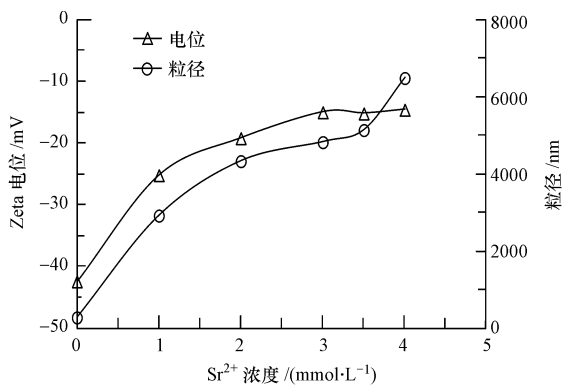

图 6　GO 吸附 Sr^{2+}后 Zeta 电位及粒径分布

Fig.6　Zeta potential and particle size distribution after GO Sr^{2+} adsorption

2.6　AC+GO 吸附柱实验

为解决 GO 分散于水中难以采用物理方法直接去除的缺点,本文将 GO 负载于活性炭上,采用活性炭作为 GO 的载体.负载完成后用其装填滤柱,用蠕动泵将 Sr^{2+}溶液泵入柱子中.如图 7 所示,在连续运行 800 BV 后 AC+GO 对 Sr^{2+}溶液仍保持接近 100%的去除效率.本实验避免了 GO 分散于水中难以去除的

弊端,又利用了其较高的吸附能力,为 GO 在 Sr^{2+}废水处理中的应用探索了一个新途径.

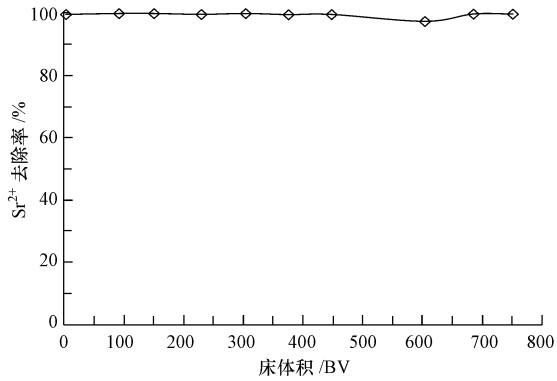

图 7 GO 负载活性炭柱实验

Fig.7 Column experiment of GO coated active carbon

3 结论

本文采用化学、光谱学手段从吸附模型、吸附动力学、pH 影响等方面针对 GO 对废水中 Sr^{2+}的吸附特性展开研究,将 GO 负载到活性炭表面探索新型废水处理方法.得到以下结论:

(1)GO 对 Sr^{2+}的吸附属于典型的化学吸附且具有快速、吸附量大等特点.

(2)GO 对 Sr^{2+}的吸附随着 pH 升高吸附量增大,在碱性条件下吸附更容易发生且比酸性条件下吸附量更大.

(3)GO 负载到活性炭表面是一种可实际应用的新型 Sr^{2+}废水处理方法.

参 考 文 献

[1] Sun Y, Wang Q, Chen C, et al. Interaction between Eu (Ⅲ) and graphene oxide nanosheets investigated by batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(11): 6020-6027

[2] Singh S, Eapen S, Thorat V, et al. Phytoremediation of ^{137}cesium and ^{90}strontium from solutions and low-level nuclear waste by *Vetiveria zizanoides*[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2008, 69(2): 306-311

[3] Ma B, Oh S, Shin WS, et al. Removal of Co^{2+}, Sr^{2+} and Cs^{+} from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM)[J]. Desalination, 2011, 276(1): 336-346

[4] García-Ruiz S, Moldovan M, Fortunato G, et al. Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 590(1): 55-66

[5] Romanchuk A Y, Slesarev A S, Kalmykov S N, et al. Graphene oxide for effective radionuclide removal[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(7): 2321-2327

[6] Gu B, Ku Y K, Jardine P M. Sorption and binary exchange of nitrate, sulfate, and uranium on an anion-exchange resin[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(11): 3184-3188

[7] Jain V, Handa A, Sait S, et al. Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum (Ⅲ), cerium (Ⅲ), thorium (Ⅳ) and uranium (Ⅳ) on polymer supported *o*-vanillinsemicarbazone[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 429(2), 237-246

[8] Kasap S, Piskin S, Tel H. Titanate nanotubes: Preparation, characterization and application in adsorption of strontium ion from aqueous solution[J]. Radiochimica Acta, 2012, 100(12): 925-929

[9] Sun Y, Yang S, Sheng G, et al. Removal of U (Ⅵ) from aqueous solutions by the nano-iron oxyhydroxides[J]. Radiochimica Acta, 2012, 100(10): 779-784

[10] Tan X, Wang X, Fang M, et al. Sorption and desorption of Th (Ⅵ) on nanoparticles of anatase studied by batch and spectroscopy methods [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 296(1): 109-116

[11] Shao D, Jiang Z, Wang X, et al. Plasma induced grafting carboxymethyl cellulose on multiwalled carbon nanotubes for the removal of UO_2^{2+} from aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(4): 860-864

[12] Chen C, Wang X, Nagatsu M. Europium adsorption on multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composite in the presence of polyacrylic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7): 2362-2367

[13] Mellah A, Chegrouche S, Barkat M. The removal of uranium (Ⅵ) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and

thermodynamic investigations[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 296(2): 434-441

[14] Sun Y, Shao D, Chen C, et al. Highly efficient enrichment of radionuclides on graphene oxide-supported polyaniline[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(17): 9904-9910

[15] 张礼文, 黄庆国, 毛亮. 碳纳米材料在环境中的转化[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1268-1276

[16] Salas E C, Sun Z, Luttge A, et al. Reduction of graphene oxide via bacterial respiration[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4852-4856

[17] Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. Production, properties and potential of graphene[J]. Carbon, 2010, 48(8): 2127-2150

[18] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806-4814

[19] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442(7100): 282-286

[20] Sitko R, Turek E, Zawisza B, et al. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide[J]. Dalton Trans, 2013, 42(16): 5682-5689

[21] Zhao G, Li J, Ren X, et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management[J]. Environmental science & technology, 2011, 45(24): 10454-10462

[22] Kyzas G Z, Deliyanni E A, Matis K A. Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, 89(2): 196-205

[23] Xu W, Mao N, Zhang J. Graphene: A platform for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Small, 2013, 9(8): 1206-1224

[24] Chandra V, Park J, Chun Y, et al. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal[J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 3979-3986

[25] Ferrari A, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physical Review B, 2000, 61(20), 14095

[26] Xu Y, Bai H, Lu G, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(18): 5856-5857

[27] Lee D, De Los Santos V L, Seo J, et al. The structure of graphite oxide: Investigation of its surface chemical groups[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(17): 5723-5728

[28] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds(4th ed)[M]. New York: John Wiley & Sons, 1986: 231-233

[29] Cleasby J L, Logsdon G S. Granular bed and precoat filtration//AWWA. Water Quality and Treatment—A Handbook of Community Water Supplies (5th ed)[M]. New York: Mc G raw Hill, 2000