

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.09.2016020101

张建锋, 梁程, 车东昇, 等. 还原条件下氧化石墨烯对铅离子的吸附/解吸附性能[J]. 环境化学, 2016, 35(9): 1935-1942
ZHANG Jianfeng, LIANG Cheng, CHE Dongsheng, et al. Adsorption and desorption of lead on graphene oxide surface under reduction condition [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(9): 1935-1942

还原条件下氧化石墨烯对铅离子的吸附/解吸附性能*

张建锋^{1**} 梁程¹ 车东昇² 朱维晃¹

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安, 710055; 2. 中交第一公路勘察设计研究院有限公司, 西安, 710055)

摘 要 针对地下水还原条件下附着 Pb 离子氧化石墨烯(GO)纳米颗粒的环境稳定性, 实验研究了厌氧条件下 Na₂S 还原对 GO 吸附 Pb²⁺ 以及解吸附过程的影响. 采用 X 射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射以及表面增强拉曼技术对吸附与解吸附的过程机理进行分析比较. 结果表明, GO 及 Na₂S 还原生成 rGO 对 Pb²⁺ 的吸附过程符合 Langmuir 吸附模型, 最大吸附容量分别为 937.65、92.99 mg·g⁻¹, GO 还原后 Pb²⁺ 吸附容量减小; 厌氧条件下 Na₂S 还原引起 GO 表面吸附的 Pb 释放, 实验条件下有 19.9%—35.3% 被吸附的 Pb 以离子形态释放出来. 光谱分析表明, 吸附 Pb 的 GO 在厌氧条件下被 Na₂S 还原致使 GO 表面含氧官能团减少, 造成 Pb 解吸附, 解吸附释放出的部分 Pb 与反应体系中的硫化物结合生成 PbS 沉淀. 附着 Pb 的 GO 进入还原环境后, 以 Pb²⁺ 离子形式解吸附释放的 Pb 会引起水体的再污染.
关键词 氧化石墨烯, 还原条件, 吸附/解吸附, 铅离子.

Adsorption and desorption of lead on graphene oxide surface under reduction condition

ZHANG Jianfeng^{1**} LIANG Cheng¹ CHE Dongsheng² ZHU Weihuang¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, China;
2. China Communications Construction Company First Highway Consultants CO., Ltd, Xi'an, 710055, China)

Abstract: Lead removal using high adsorption capacity graphene oxide (GO) has attracted increasing attention recently, whereas the potential release of Pb was GO into groundwater under the reduction environments is presently underappreciated. This research investigated the fate of Pb adsorption on GO surface in the presence of S²⁻, a typical metabolic product of sulfate reducing bacteria (SRB) in anaerobic environments, with batch experiments and XPS, FTIR, SERS and XRD spectroscopic analysis. The experiment results demonstrated the adsorption of Pb²⁺ on GO before and after reduction by Na₂S can be fitted well by Langmuir model and the maximum adsorption capacity was 937.65 and 92.99 mg·g⁻¹ respectively. 19.9%—35.3% of Pb was released from GO as Pb²⁺ in the presence of Na₂S under anaerobic condition, and the PbS precipitates were confirmed by XRD. The main mechanism of Pb²⁺ released from GO was the loss of carbonyl group on GO surface induced by Na₂S reduction. The mobilization of adsorbed Pb²⁺ on GO surface will increase environmental risk especially in anoxic environment, such as groundwater, sediment-water interface and stratified water column.

Keywords: graphene oxide, reductive condition, adsorption/desorption, Pb(II).

2016 年 2 月 1 日收稿 (Received: February 1, 2016).

* 国家自然科学基金 (41373093) 和陕西省自然科学基金基础研究计划 (2016JM5080) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41373093) and Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (2016JM5080).

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

Corresponding author, Tel: 13572539766; E-mail: jfzh7098@163.com

水体中重金属离子对生态环境和人体健康存在巨大的潜在危害,相关处理技术研究是目前环境污染治理领域的热点内容之一^[1-2].通过吸附去除水中重金属离子的处理系统具有操作简便、运行稳定等特点,是应对分散式重金属污染废水的最佳选择^[3].近年来,一种新颖的碳纳米吸附材料,氧化石墨烯(GO, Graphene oxide)及其衍生合成物,对水中多种重金属离子表现出强大的吸附能力,研究表明,GO对水中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Eu^{3+} 、 U^{6+} 、 As^{5+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子,最大吸附容量分别达到 46.6—294、106.3、68.2、175.44、97.5、80.1、345、1119.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,约为活性炭吸附容量的 10—20 倍^[4-7].

GO 是石墨在强氧化剂作用下基层面键断裂形成的单层或多层片状纳米材料,经过强氧化作用后在 GO 片层表面及边缘存在大量的羰基($\text{C}=\text{O}$)、羧基($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)、羟基($\text{C}-\text{O}$)、环氧基($-\text{O}-$)等含氧官能团^[8-9],GO 的吸附主要依靠含氧官能团与水中重金属离子之间的络合作用^[10].研究表明,GO 可以通过多种方式被还原为还原氧化石墨烯($r\text{GO}$, reduced Graphene Oxide)^[11-12],还原过程的显著特征是 GO 上部分含氧官能团的消失,因此 GO 还原前后的吸附能力存在差异,这一点在 Yang 等的研究中已经得到证实^[13].尽管 GO 还原的方法很多,但其中厌氧条件下微生物还原 GO 为 $r\text{GO}$ 的过程更具有环境普遍性^[14],基于 GO 吸附重金属离子处理技术的适用性考虑,有必要对 GO 材料本身、以及附着重金属离子的 GO 在典型还原条件的重金属吸附以及解吸附特征进行研究.

本文以三大有毒重金属之一的铅为目标污染物,通过在厌氧条件下投加硫化物模拟地下水常见的硫酸盐还原条件,研究 GO 的还原过程以及还原条件下 GO 铅离子解吸附特征,以期评估环境中吸附铅的 GO 纳米颗粒的环境稳定性.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 实验材料及前处理

实验采用单层 GO 购自南京吉仓纳米科技有限公司(JCNANO),具有 1—5 μm X 、 Y 二维面尺度和 0.8—1.2 nm 厚度(Z)尺度.取 10 mg 的 GO 干粉加入 100 mL 的超纯水($>18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 25 $^{\circ}\text{C}$)中,超声(KQ-500DE)60 min 使其分散均匀,配制 0.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 GO 储备液.取 1.461 g NaCl 用超纯水溶于 250 mL 容量瓶中,配制 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 储备液用以调整离子强度.取 0.016 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加 0.5 mL 硝酸,超纯水定容至 1000 mL 制备 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 铅储备溶液.其他试剂除特别说明均为分析纯级.

1.2 吸附动力学实验

取 2.5 mL, 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液,加入 10 mL, 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 储备溶液,加入 20 mL, 0.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ GO 储备液,加超纯水定容至 100 mL 后放入恒温水浴振荡器(25 $^{\circ}\text{C}$, 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$).吸附开始后按照时间间隔为 0、3、5、10、15、20、30、60 min 取样,每次取样 2 mL.样品使用 0.22 μm 的针式过滤器过滤,滤液硝酸酸化后使用原子吸收分光光度计(AAS, WFX-210, Beifen-Ruili)测定 Pb^{2+} 浓度.

吸附容量 q_e 按下式计算: $q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$.其中, q_e 为吸附容量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_0 为吸附前吸附质浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e 为吸附平衡后吸附质浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为反应体系的体积(L), W 为吸附剂(GO)的质量(g).

1.3 吸附等温实验

按照浓度梯度 5、10、15、25、50、75、100、125、150、175、200、250、300、350 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 配制 100 mL Pb^{2+} 溶液(初始铅浓度为 50、75、100、150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的样品分别标示为 Pb-50、Pb-75、Pb-100、Pb-150),各浓度 Pb^{2+} 溶液中包含 10 mL, 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 储备溶液(控制离子强度),及 20 mL GO 储备溶液,体系中 GO 浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.混合过程中用 NaOH 和 HCl 缓冲液调节 pH 值为 3.0 ± 0.2 .混合完成后放入恒温水浴振荡器(25 $^{\circ}\text{C}$), 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下反应 6.0 h.待反应完全后,将样品在 15000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 30 min,上清液用 0.22 μm 的针式过滤器过滤,滤过液硝酸酸化后采用原子吸收分光光度计测定 Pb^{2+} 浓度.离心收集沉淀物,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下连续烘干 1 周至样品恒重,该样品标示为 GO-Pb 备用. Na_2S 还原后的 $r\text{GO}$ 经离心分离烘干称重后,吸附试验步骤同 GO.

1.4 氧化石墨烯的还原

取 0.02 g 的 GO 粉末分散于 100 mL 超纯水中,超声(KQ-500DE)60 min,待分散均匀后移入厌氧箱

(100% N₂),曝气至分散体系中不含氧.在厌氧条件下向分散体系中加入 0.01 g Na₂S·9H₂O (32.5 mg·L⁻¹ Na₂S),混合均匀后用封口胶及铝箔纸封口,移出厌氧箱,放入恒温水浴振荡器中(25 ℃,100 r·min⁻¹)反应 6.0 h.待反应完全后 15000 r·min⁻¹离心 30 min,收集沉淀物,40 ℃下连续烘干 1 周直至恒重.

1.5 铅的解吸附实验

超纯水振荡清洗离心分离 GO-Pb 样品 5 至 6 次,确保上清液中不含 Pb²⁺,并收集最终沉淀物烘干.取 0.02 g 清洗后的 GO-Pb 分散于 100 mL 超纯水中,超声(KQ-500DE)10 min,分散均匀后移入厌氧箱(100% N₂),曝气至分散体系中不含氧.在厌氧的条件下向每个样品中分别加入 0.01 g Na₂S·9H₂O,混合均匀后用封口胶与铝箔纸封口移出厌氧箱,放入恒温水域振荡器中(25 ℃,100 r·min⁻¹)反应 6.0 h.待反应完全后 15000 r·min⁻¹离心 30 min,取上清液,用 0.22 μm 的针式过滤器过滤,滤过液硝酸酸化后采用原子吸收分光光度计测定 Pb²⁺ 浓度.收集沉淀物,在 40 ℃下连续烘干 1 周直至样品中不含水,该样品标示为 r(GO-Pb).

1.6 光谱分析

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, X-ray photoelectron spectra, K-Alpha, ThermoFisher Scientific, 美国)测定样品的表面特征.使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-ATR, Nicolet IS50, ThermoFisher Scientific, 美国)对样品进行定性定量分析,待测样品在 40 ℃的条件下烘干一周,在波长 400—4000 cm⁻¹ 范围内扫描 32 次完成测定.X 射线衍射仪(XRD, Ultiman IV, Rigaku Corporatio, 日本)测量样品的层间距.2θ 的记录范围为 8°—60°.层间距可由布拉格方程计算得出: $2d\sin\theta = n\lambda$, 其中 d 为层间距, θ 为入射射线与相应晶面的夹角, λ 为入射射线波长, n 为反射级数.采用表面增强拉曼(SERS, Surface-enhanced Raman scattering, Thermo Fisher Scientific, IS50, 美国)对样品结构做进一步分析,采用 Ag/GI 作为表面基质,高分辨模式,30 mW、780 nm 的激光扫描 50 次,每次信号收集时间为 10 s.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 吸附动力学

吸附动力学是特征吸附剂吸附性能的一个重要因素,主要反映了吸附剂与吸附质接触时间对吸附实验的影响及吸附剂的最大吸附容量^[15].图 1 为 25 mg·L⁻¹ 的 Pb²⁺ 与 20 mg·L⁻¹ 的 GO 反应的吸附动力学曲线.从图 1 中可以看出,在吸附开始的前 10 min 吸附容量迅速增长,10 min 之后吸附容量增长缓慢,30 min 后到达吸附平衡,GO 对 Pb²⁺ 的吸附可以在很短的时间内完成.

2.2 吸附等温模型

GO 对 Pb²⁺ 的吸附等温线如图 2(a) 所示,从图 2(a)中可以看出 GO 对 Pb²⁺ 的吸附容量随着初始 Pb²⁺ 浓度的增高而增大,当初始浓度大于 125 mg·L⁻¹ (平衡浓度 111.92 mg·L⁻¹) 后吸附容量增长缓慢,当初始浓度增至 200 mg·L⁻¹ (平衡浓度 183.93 mg·L⁻¹) 后吸附容量没有明显增加,吸附等温线趋于平稳.分别采用 Langmuir 及 Freundlich 吸附模型对实验数据进行拟合,Langmuir 吸附等温式如下:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}C_e}$$

(1)

式中, $q_{\max}$ 为单分子层最大吸附容量 (mg·g⁻¹); b 为吸附常数 (L·mg⁻¹).

Freundlich 吸附等温式如下:

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$$

(2)

式中, k 和 $1/n$ 为特定的体系常数, $1/n$ 无量纲, k 的单位由 q_e 和 C_e 的单位来确定.

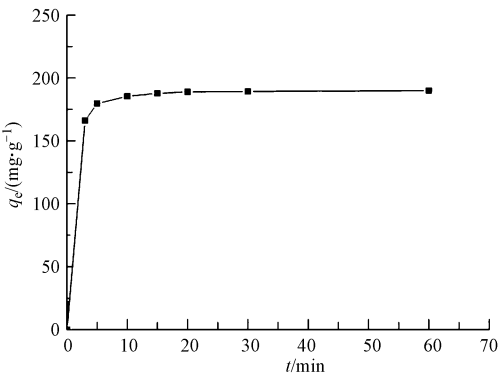


图 1 GO 吸附 Pb²⁺ 的动力学曲线

Fig.1 Adsorption kinetic curve of Pb²⁺ by GO

Langmuir 及 Freundlich 吸附等温模型分析结果见表 1.拟合结果表明,与采用 Freundlich 模型比较,Langmuir 模型的相关性更好,表明 GO 对 Pb²⁺的吸附以化学吸附为主,GO 对 Pb²⁺的吸附过程主要是 GO 表面单分子层吸附.采用 Langmuir 模型推求的最大吸附容量为 937.65 mg·g⁻¹,与文献[16]结果接近.另一方面,在 Freundlich 吸附等温式拟合中,吸附指数 *n* 值(2.13)大于 1.0,表明 GO 的 Pb²⁺过程易于进行^[17].

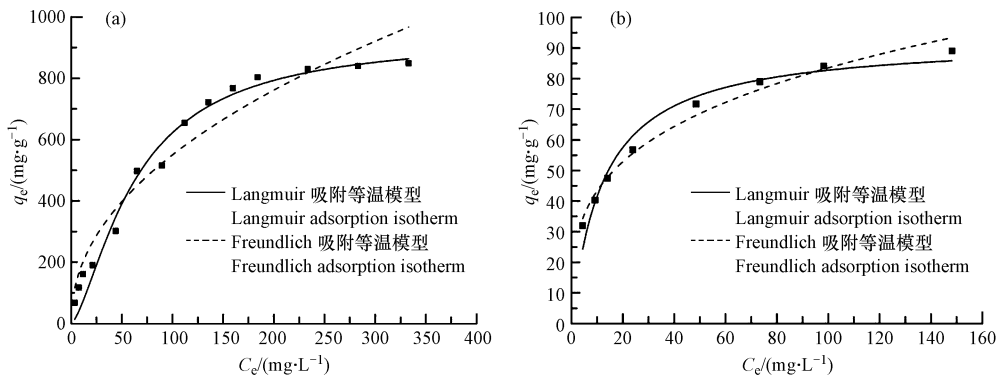


图 2 GO (a) 和 rGO (b) 对 Pb²⁺ 的 Langmuir 吸附等温模型及 Freundlich 吸附等温模型

Fig.2 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm of Pb²⁺ by GO (a) and rGO (b)

rGO 对 Pb²⁺ 的吸附等温线如图 2 (b) 所示,随着初始 Pb²⁺ 浓度增高,rGO 的吸附容量增大.根据 Langmuir 吸附等温式拟合可知最大吸附容量为 92.99 mg·g⁻¹,远小于 GO 的吸附容量,因此 GO 还原后 Pb²⁺ 的吸附能力下降明显.

表 1 Langmuir 及 Freundlich 吸附等温模型参数值

Table 1 Parameters for Langmuir and Freundlich models

样品	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	b	R^2	k	$1/n$	R^2
GO	937.65	0.011	0.974	63.55	0.46872	0.942
rGO	92.99	0.081	0.962	22.57	0.28416	0.943

2.3 氧化石墨烯的还原与解吸附实验

在厌氧条件下分别向 GO、GO-Pb 体系中加入 Na₂S,体系的颜色由 GO 溶液的淡黄色变化为黑褐色,还原过程的现象描述与文献一致^[18-19].

充分清洗后的 Pb-50、Pb-75、Pb-100、Pb-150 在厌氧条件下加入 Na₂S,反应 6 h 后离心分离上清液中 Pb²⁺浓度分别为 1.20、3.41、3.64、5.36 mg·L⁻¹,即相当于有 19.9%—35.3%的吸附 Pb²⁺释放出来,吸附平衡时溶液中 Pb²⁺浓度与解吸附后溶液中 Pb²⁺浓度对比柱状图如图 3 所示.地下水硫酸盐还原菌代谢过程中的典型产物包括硫化物,硫化物的存在一方面引起 GO 的还原,另一方面促进了 GO 表面附着 Pb²⁺离子的释放,加剧了 Pb²⁺离子二次污染的风险.

2.4 光谱分析

GO、rGO、GO-Pb 和 r(GO-Pb)样品的 XPS 图谱见图 4.GO 的 C1s 光谱图揭示 GO 的结构中有大量官能团,主要包括:碳键(C—C/C=C,284.5 eV),羟基(C—OH,286.8 eV),羰基(C=O,287.2 eV)和羧基(O—C=O,289.0 eV),C/O 比为 1.082,与文献报道吻合^[20].与 GO 的光谱图相比,吸附 Pb²⁺后的 GO-Pb 中氧原子结合能从 532.1 eV 变化 523.1 eV,表明 GO 表面的含氧官能团参与 Pb 的吸附过程.

经过硫化物还原的 rGO 样品 C1s 光谱图中可以看出氧原子的含量明显减少,C/O 比为 3.78.rGO 表面主要的官能团有碳键、羟基和羧基,与 GO 图谱比较,rGO 表面羰基峰显著减少,这一特征与 Chen 等的研究一致^[19].

GO-Pb 经过硫化物还原后(标示为 r(GO-Pb))与 rGO 具有相似的结构.从图 4 (b4)中可以看出,r(GO-Pb)的含氧官能团与 GO-Pb 比较有所减少,C/O 比为 3.36,r(GO-Pb)表面的官能团主要有:碳键、羟基和羧基.

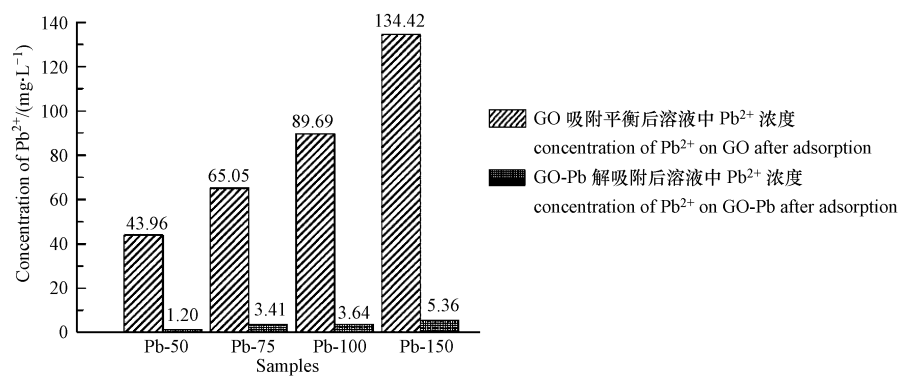


图3 GO 吸附平衡后溶液中 Pb^{2+} 浓度与 GO-Pb 解吸附后溶液中 Pb^{2+} 浓度对比
Fig.3 Comparison of Pb^{2+} the concentration after adsorption with desorption on GO

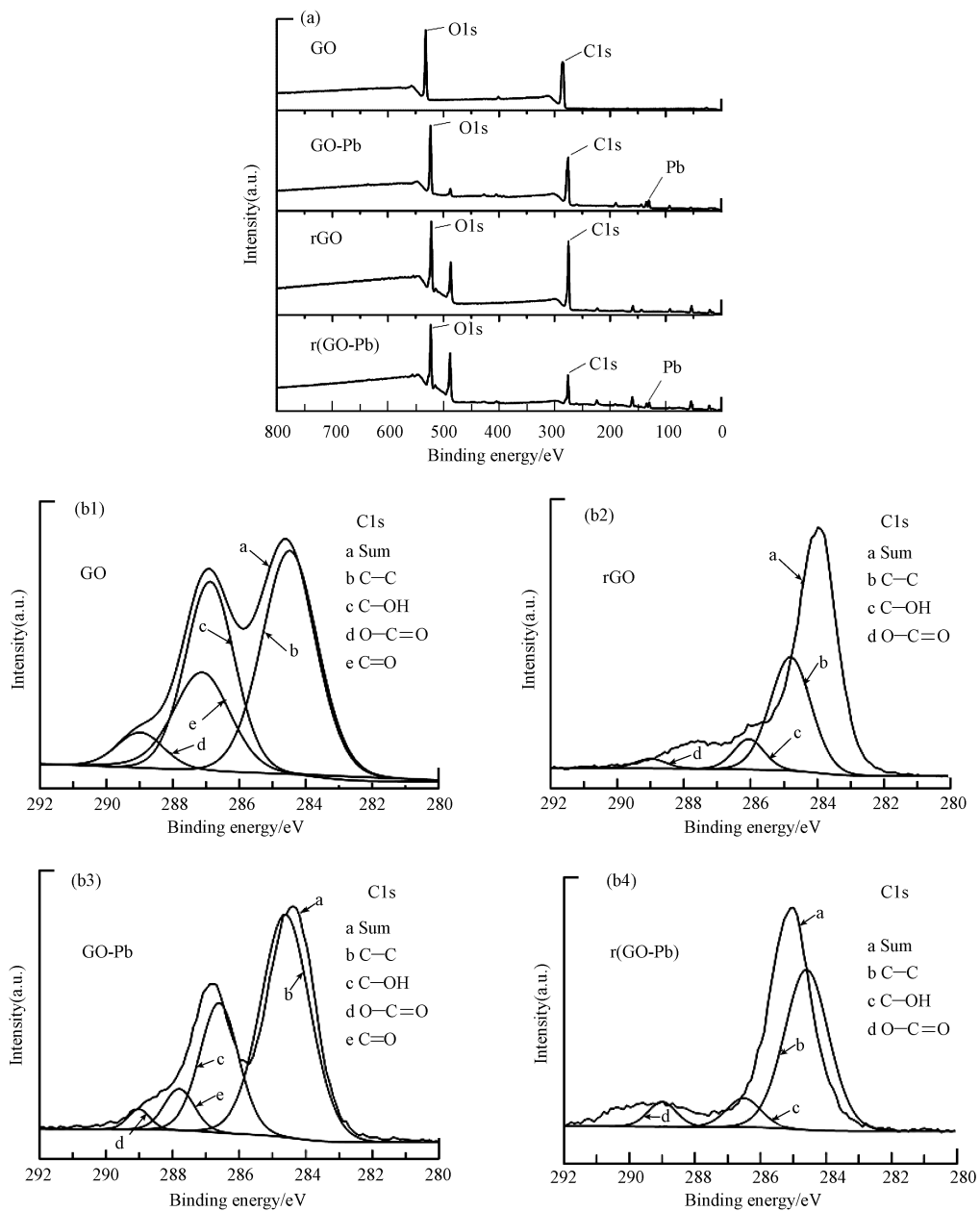


图4 (a) GO、rGO、GO-Pb 和 r(GO-Pb) 全元素 XPS 扫描图谱;
GO(b1)、rGO(b2)、GO-Pb(b3) 和 r(GO-Pb)(b4) 的 C1s 图谱
Fig.4 The XPS spectra of GO, rGO, GO-Pb and r(GO-Pb) (a);
C1s core levels of GO (b1), rGO (b2), GO-Pb (b3) and r(GO-Pb) (b4)

XPS 谱图分析表明,GO 表面含有大量的含氧官能团,这使得 GO 具有很强的吸附能力,而在厌氧条件下加入 Na_2S 后的 GO 表面的含氧官能团显著减少,GO 被还原为 $r\text{GO}$ 。吸附 Pb^{2+} 后的 GO-Pb 在厌氧条件下被 Na_2S 还原,这一过程中 GO-Pb 表面含氧官能团、特别是羰基的大量消失,伴随着 Pb^{2+} 的解吸附。

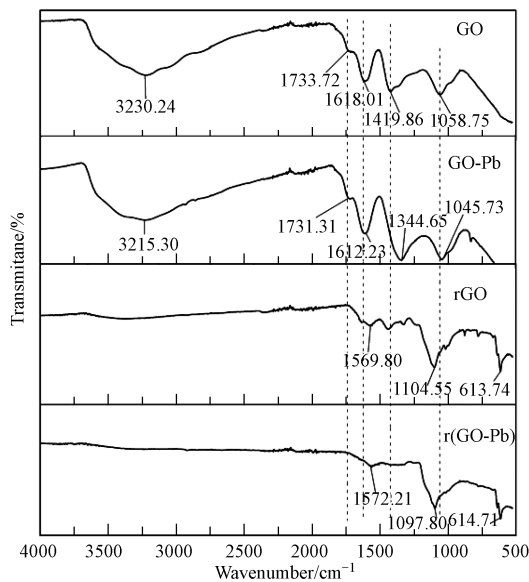


图 5 GO、 $r\text{GO}$ 、GO-Pb 和 $r(\text{GO-Pb})$ 的红外图谱

Fig.5 FTIR-ATR spectra of GO, GO-Pb, $r\text{GO}$ and $r(\text{GO-Pb})$

图 5 为样品的傅里叶红外图谱,图中 GO 在 1058.75 、 1419.86 、 1618.01 、 1733.72 cm^{-1} 处有 4 个主要的峰,分别由官能团环氧基 ($-\text{O}-$)、羟基 ($\text{C}-\text{OH}$)、碳键 ($\text{C}=\text{C}$)、羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动引起,在 $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的峰值是由 GO 层间存在的 H_2O 中所含羟基振动引起。吸附 Pb^{2+} 后的 GO-Pb 中的羧基 ($\text{C}-\text{O}$, 1344.65 cm^{-1}) 峰的位置发生明显偏移,碳键 ($\text{C}=\text{C}$, 1612.23 cm^{-1}) 峰值的位置发生微小的偏移,这是由于吸附后的 Pb^{2+} 与羧酸官能团结合所致,二价金属离子与羧酸官能团的结合会影响 $\text{C}=\text{O}$ 的振动,存在化学键合作用^[14]。

从红外光谱图中可以看出,被 Na_2S 还原后的 $r\text{GO}$ 含氧官能团明显减少,仅含有碳键 ($\text{C}=\text{C}$, 1569.80 cm^{-1}) 和环氧基 ($-\text{O}-$, 1104.55 cm^{-1}) 两个主要峰。GO-Pb 在厌氧条件下加入 Na_2S 后生成的 $r(\text{GO-Pb})$ 的红外图谱与 $r\text{GO}$ 的图谱相似,主要峰值仅有碳键 ($\text{C}=\text{C}$, 1572.21 cm^{-1}) 和环氧基 ($-\text{O}-$, 1097.80 cm^{-1}) 两个官能团,表明厌氧条件下 Na_2S 的

还原导致了 GO、GO-Pb 表面含氧功能团的减少,其中 GO-Pb 还原为 $r(\text{GO-Pb})$ 的过程伴随的 Pb^{2+} 解吸附,过程伴随含氧功能团的减少,这与 XPS 光谱分析结果吻合。

SERS 是一种表面增强拉曼,因其具有较高的灵敏度,可以提供更详细的样品结构信息,现逐渐被用于纳米材料的研究当中。图 6 为不同样品的 SERS 图谱。GO 的 SERS 图谱在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处有两个明显的特征峰,分别为 D 带和 G 带。G 带峰的出现对应于 sp^2 碳结构域 E_{2g} 模式的一阶散射。而 GO 分子结构的结构缺陷、无定形碳和边缘导致 D 带峰的出现^[21]。常用 D 带与 G 带的强度之比 ($r=I_D/I_G$) 来评判样品碳结构的紊乱程度,越高的 I_D/I_G 意味着 GO 的结构紊乱或聚集程度越强烈^[22]。GO 的 I_D/I_G 为 0.82,吸附饱和后的 GO-Pb 的 I_D/I_G 值为 1.08,吸附 Pb^{2+} 后 GO 的分散性降低,这与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子引起 GO 凝聚的研究结果一致^[23]。

经硫化物还原后的 $r\text{GO}$ 、 $r(\text{GO-Pb})$ 的特征峰与文献^[24]中对 $r\text{GO}$ 的特征峰表达一致。 $r\text{GO}$ 、 $r(\text{GO-Pb})$ 两样品的 I_D/I_G 值分别为 1.074 和 1.077,与 GO-Pb 接近,但与 GO 差异显著,因此 Pb^{2+} 的吸附和在厌氧环境下 Na_2S 的还原过程均能引起 GO 在水溶液中存在形态的改变。

图 7 为不同样品的 XRD 图谱,GO 的 XRD 图谱只在 10.8° 有一个主要峰,根据布拉格方程可以计算出 GO 具有较大的层间距为 $8.18\text{ \AA}$,这与层间的水分子和大量的含氧官能团有关,这种结构使得 GO 具有亲水性从而具有很强的吸附能力^[4]。GO-Pb 在 10.68° 处有一个主峰,层间距特征大致与 GO 一致,但在 23.76° 处出现副峰,存在两种层间距,水中以 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为代表的阳离子会引起 GO 在水溶液中的聚集,同样的特征也会出现在 Pb-GO 体系中。在图 7 中,经过硫化物还原后的 $r\text{GO}$ 的主峰在 24.08° 位置处,由布拉格方程计算出其层间距为 $3.69\text{ \AA}$,还原后的 $r\text{GO}$ 与 GO 相比层间距明显减小,与文献一致^[25]。 $r(\text{GO-Pb})$ 的 XRD 图谱中主峰在 24.64° 位置处,推算层间距为 $3.61\text{ \AA}$,这与 $r\text{GO}$ 的 XRD 图谱结果相似,但与 GO、GO-Pb 在 10.8° 附近出峰差异明显,因此可以判定 $r\text{GO}$ 、 $r(\text{GO-Pb})$ 层间距减小的主要原因是 Na_2S 对 GO 表面含氧功能团的还原。

图 8 为 $r(\text{GO-Pb})$ 的 XRD 物相检索图谱,图 8 中可以看出部分被解吸附释放出的 Pb^{2+} 与反应体系中的硫化物结合生成 PbS 沉淀。因此 GO-Pb 在还原条件下经硫化物还原后,解吸附释放出的 Pb^{2+} 以两种形式存在,一种以 Pb^{2+} 形式存在于溶液中,一种以 PbS 沉淀形式存在。

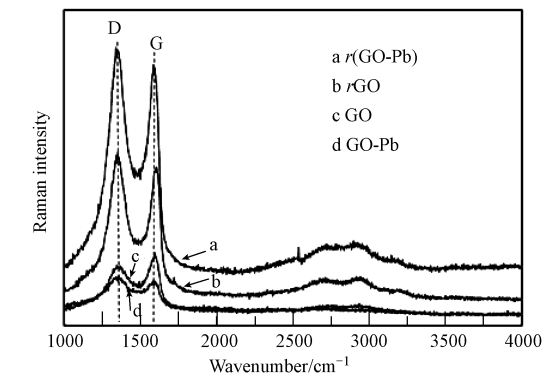


图 6 GO、rGO、GO-pb 和 r(GO-Pb) 的拉曼图谱
Fig.6 Raman spectra of GO、rGO、GO-pb and r(GO-Pb)

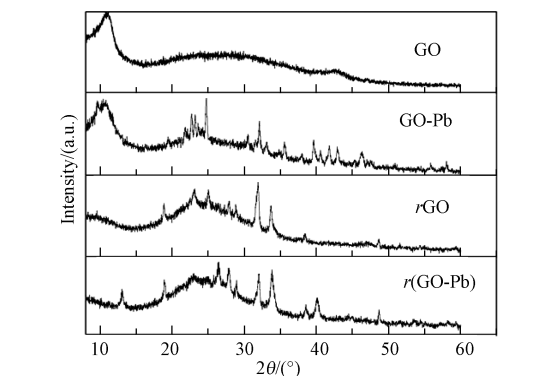


图 7 GO、rGO、GO-Pb 和 r(GO-Pb) 的 XRD 图谱
Fig.7 XRD spectra of GO、rGO、GO-Pb and r(GO-Pb)

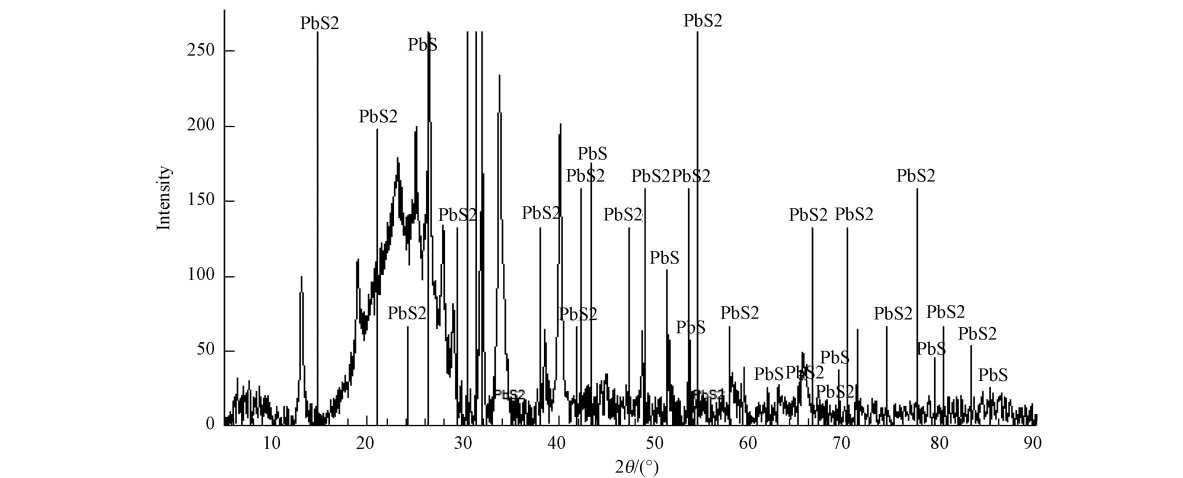


图 8 r(GO-Pb) 的 XRD 物相检索图谱
Fig.8 Phase identification of r(GO-Pb) by XRD spectra

3 结论 (Conclusion)

本文采用化学以及光谱学手段,从吸附模型和谱图特征对 GO 的 Pb²⁺ 吸附、Na₂S 还原 GO、以及厌氧条件下 Na₂S 还原对 Pb 解吸附过程展开研究,结论如下:

(1)GO 对 Pb²⁺ 的吸附快速且高效,吸附过程符合 Langmuir 模型,最大吸附容量为 937.65 mg·g⁻¹,GO 经过 Na₂S 还原后的 rGO 对 Pb²⁺ 的最大吸附容量为 92.99 mg·g⁻¹,GO 还原后 Pb²⁺ 的吸附容量减小.

(2)光谱分析表明还原后 GO 表面羰基峰显著减少,Na₂S 还原 rGO 的 C/O 为 3.78,与 GO 相比氧原子含量降低.SERS 图谱中 I_D/I_G 从 0.82 变化为 1.077,GO 还原为 rGO 以后的聚集性增加;附着 Pb 的 GO 在厌氧条件下经过 Na₂S 还原后 C/O=3.36,表面羰基消失,层间距与还原前相比显著减小.

(3)吸附 Pb²⁺ 后的 GO-Pb 在厌氧条件下被 Na₂S 还原,这一过程伴随着 Pb²⁺ 的解吸附,其中 19.9%—35.3% 的 Pb²⁺ 以离子释放于水溶液中,另一部分 Pb 以 PbS 沉淀形式存在于沉积物中,释放于水溶液中的 Pb²⁺ 会造成地下水的二次污染.

参考文献 (References)

[1] BACIOCCHI R, BERARDI S, VERGINELLI I. Human health risk assessment: Models for predicting the effective exposure duration of on-site receptors exposed to contaminated groundwater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/3): 226-233.

- [2] 于晓莉,刘强. 水体重金属污染及其对人体健康影响的研究[J]. 绿色科技, 2011(10): 123-126.
YU X, LIU Q. Research Status of Heavy Metal Pollution in Waters and its Effects on Human Health[J]. Journal of Green Science and Technology, 2011(10): 123-126(in Chinese).
- [3] FU F, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
- [4] 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.
- [5] 樊伟,卞战强,田向红,等. 巯基硅烷改性氧化石墨对砷的吸附性能[J]. 环境化学, 2013,32(5): 810-818.
FAN W, BIAN Z, TIAN X, et al. Study on arsenic adsorption performance by sulfhydryl silane modified oxidation graphite [J]. ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, 2013, 32(5): 810-818(in Chinese).
- [6] GERÇEL Ö, GERÇEL H F. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of Euphorbia rigida[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 132(1-3): 289-297.
- [7] MACHIDA M, MOCHIMARU T, TATSUMOTO H. Lead(II) adsorption onto the graphene layer of carbonaceous materials in aqueous solution[J]. Carbon, 2006, 44(13): 2681-2688.
- [8] GEIM A K. Graphene: Status and prospects[J]. Science, 2009, 324: 1530-1534.
- [9] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [10] 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.
- [11] PEI S, CHENG H. The reduction of graphene oxide[J]. Carbon, 2012, 50(9): 3210-3228.
- [12] PARK S, AN J, POTTS J R, et al. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide[J]. Carbon, 2011, 49(9): 3019-3023.
- [13] YANG X, CHEN C, LI J, et al. Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants[J]. RSC Advances, 2012, 2: 8821-8826.
- [14] SALAS E C, SUN Z, TTGE A L, et al. Reduction of graphene oxide via bacterial respiration[J]. American Chemical Society, 2010, 4(8): 4852-4856.
- [15] SEKAR M, SAKTHI V, RENGARAJ S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 279(2): 307-313.
- [16] OLANIPEKUN O, OYEFUSI A, NEELGUND G M, et al. Adsorption of lead over graphite oxide[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 118: 857-860.
- [17] 常青,江国栋,胡梦璇,等. 石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究[J]. 环境科学, 2014,35(5): 1804-1809.
CHANG Q, JIANG G D, HU M X, et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto magnetic Fe_3O_4 /graphene oxide nanoparticles[J]. Environmental Science, 2014, 35(5): 1804-1809(in Chinese).
- [18] ZHANG J, YANG H, SHEN G, et al. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid[J]. Chem Commun (Camb), 2010,46(7): 1112-1114.
- [19] CHEN W, YAN L, BANGAL P R. Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(47): 19885-19890.
- [20] YANG D, VELAMAKANNI A, BOZOKLU G, et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy[J]. Carbon, 2009, 47(1): 145-152.
- [21] 沈倩,张建锋,孟晓光,等. 纳米氧化石墨烯对水中锶的吸附特征[J]. 环境化学, 2014,33(11): 1923-1929.
SHEN Q, ZHANG J, MENG X, et al. A study on nanometer oxide graphene's adsorption characteristics of strontium in water[J]. ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, 2014, 33(11): 1923-1929(in Chinese).
- [22] GUO L, YE P, WANG J, et al. Three-dimensional Fe_3O_4 -graphene macroscopic composites for arsenic and arsenate removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 298: 28-35.
- [23] CHOWDHURY I, DUCH M C, MANSUKHANI N D, et al. Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(12): 6288-6296.
- [24] ESFANDIAR A, AKHAVAN O, IRAJIZADAB A. Melatonin as a powerful bioantioxidant for reduction of graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, (21): 10907-10914.
- [25] WANG Y, CHOU S, LIU H, et al. Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage[J]. Carbon, 2013, 57: 202-208.