

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2019010502

谢晓丹, 张建锋, 刘振兴, 等. 氧化石墨烯表面吸附态Pb(II)在弱碱性环境中的解吸附特征[J]. 环境化学, 2019, 38(12): - .
XIE Xiaodan, ZHANG Jianfeng, LIU Zhenxing, et al. Desorption of adsorbed Pb(II) on graphene oxide under alkaline groundwater conditions [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(12): - .

氧化石墨烯表面吸附态Pb(II)在弱碱性环境中的解吸附特征*

谢晓丹^{1,2} 张建锋^{1,2**} 刘振兴^{1,2} 刘茵³

(1. 西安建筑科技大学, 陕西省环境工程重点实验室, 西安, 710055;
2. 西安建筑科技大学, 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安, 710055;
3. 西安建筑科技大学建筑设计研究院, 西安, 710055)

摘要 基于氧化石墨烯(graphene oxide, GO)的材料构成特征及其环境应用,通过人工配制弱碱性(碳酸氢钠)地下水,研究GO表面含氧基团在碱度胁迫下的变化及吸附态Pb(II)的解吸附特征.结合在弱碱性条件下释放Pb(II)的存赋形态,讨论被附Pb(II)的GO吸附剂的环境稳定性.结果表明,NaHCO₃条件能诱发GO表面氧化碎片(oxidative debris, OD)的剥落,剥落过程在20 h后达到平衡;吸附Pb(II)的GO-Pb进入人工配制弱碱性地下水环境后,表面吸附态Pb(II)随OD的剥落,以OD-Pb(II)络合物的形式进入水相,并保持稳定的分散状态.OD-Pb(II)的粒径在10 nm左右,因此强化了Pb(II)在地层中的迁移能力,进而加剧GO-Pb(II)进入水环境后的二次污染风险.

关键词 氧化石墨烯, 吸附态铅, 氧化碎片, 弱碱性, 吸附/解吸附.

Desorption of adsorbed Pb(II) on graphene oxide under alkaline groundwater conditions

XIE Xiaodan^{1,2} ZHANG Jianfeng^{1,2**} LIU Zhenxing^{1,2} LIU Yin³

(1. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, China;
2. Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, MOE, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, China; 3. Architectural design and Research Institute, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, China)

Abstract: Heavy metal pollution is a major environmental concern worldwide and graphene oxide has generally been used as an adsorbent in aquatic environment. Based on the environmental application and characteristics of the materials, the change of oxygen-containing groups on the surface of GO and the release of adsorbed Pb(II) on spent GO under alkaline conditions were studied by preparing simulated groundwater (sodium bicarbonate). Combined with the morphological forms of the released Pb(II) under alkaline conditions, the environmental stability of GO adsorbent with Pb(II) attached was discussed. The results demonstrated that oxide debris (OD) on the surface of GO was stripped off gradually under mildly alkaline conditions and the stripping kinetic process was very slow, almost 20 h until reaching equilibrium. After GO-Pb(II) entered the

2019年1月5日收稿(Received: January 5, 2019).

* 国家重点研发计划项目(2017YFC0403403-3/01)资助.

Supported by National Key Research and Development Program of China(2017YFC0403403-3/01).

** 通讯联系人, Tel:13572539766, E-mail:zhangjianfeng@xauat.edu.cn

Corresponding author, Tel:13572539766, E-mail:zhangjianfeng@xauat.edu.cn

simulated groundwater system, the adsorbed Pb(II) on spent GO desorbed together with OD stripping from GO and released to water as an OD-Pb(II) complexes, which dispersed steadily in water. OD-Pb(II) with 10 nm size enhanced the mobility of Pb(II) in the groundwater and further exacerbated the risk of secondary pollution in the aqueous environment.

Keywords: graphene oxide, adsorbed Pb(II), oxide debris, mildly alkaline conditions, adsorption/desorption.

工业排放导致的重金属水环境污染是现代社会可持续发展面临的重要挑战之一^[1].目前我国多个区域的地下水都出现了重金属污染物超标现象,对当地生态环境造成了巨大危害^[2].水中重金属离子的处理技术包括物理化学法(吸附法、离子交换法、膜分离法)、化学法(电化学法、化学沉淀法)及生物法(生物吸附法、生态修复法)等^[3-5].其中吸附法相较于其他传统处理方法具有高效节能、可循环利用等优点^[6],是重金属污染水体修复的理想选择.近年来,一种新型的碳纳米材料——氧化石墨烯(graphene oxide, GO),在环境污染控制领域受到广泛关注.GO表面和边缘含有大量可与重金属离子发生键合作用的活性含氧官能团,如羟基(—OH)、羧基(C—OOH)、羰基(C=O)和环氧基(C—O—C)等,为水中包括重金属阳离子在内的多种污染物提供吸附位点^[7].近年来的研究显示,GO对水中Cd²⁺、Co²⁺、Pb²⁺、Sr²⁺、Cr⁶⁺、U⁶⁺等重金属离子的最大吸附容量分别达到167.5、79.8、982.86、263.16、666.67、210.8 mg·g⁻¹,远高于相同水平条件下活性炭及其他吸附材料的吸附容量^[1,7-11].

但另一方面,相关研究表明,通过化学氧化法制备的GO表面除明显界定的含氧基团外,还存在部分结构类似于富里酸(fulvic acid, FA)且高度氧化的碳质碎片(oxidation debris, OD),OD可在碱性条件下从GO表面剥落并进入溶液中^[12].大量研究报道,腐殖酸(humic acid, HA)和FA等有机质能显著调节水环境中纳米材料对金属离子的去除和运移机制^[13-14],因此HA等有机质对重金属的协同运输作用被认为是影响重金属迁移的重要机制之一^[15-16].铅在弱碱性地下水中主要以难溶的碳酸盐和硫酸盐等形式存在,水溶性铅经沉淀反应后浓度通常都很低^[17].然而,考虑到OD的类富里酸特质及其在碱性条件下的剥落特征,有必要对地下水弱碱性条件下的OD剥离及吸附态Pb(II)的运移特征进行研究,以满足GO作为重金属吸附材料的环境风险评价.

本文以铅为目标污染物,投加NaHCO₃模拟自然水体弱碱性条件,研究GO表面OD的剥落和吸附态Pb(II)的解吸附过程,以及在OD协同作用下OD-Pb络合物的存赋特征,以期GO纳米材料吸附剂应用的环境风险分析提供依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料与试剂

实验采用325目(45 μm)天然鳞片石墨粉购自青岛华泰润滑密封技术有限公司,纯度99.9%,KMnO₄、NaNO₃、NaOH及NaHCO₃购自天津科密欧化学试剂有限公司,浓硫酸(95%),H₂O₂(30%)、浓硝酸购自西陇科技有限公司.实验用水均采用纯水机制备的超纯水,电阻率18.2 MΩ·cm(ELGA Labwater,英国).取3.197g Pb(NO₃)₂加0.5 mL硝酸,超纯水定容至1000 mL得到2 g·L⁻¹的Pb²⁺储备液.其他试剂除特别说明外均为分析级纯.

1.2 氧化石墨烯(GO)的制备

采用改良的Hummers方法制备氧化石墨烯^[18],主要是将石墨粉、NaNO₃和浓硫酸的混合物置于冰水浴中,以KMnO₄作为强氧化剂,最后通过多次水洗以获得氧化石墨烯.过程详见文献[18].

1.3 氧化碎片(OD)的制备

采用氨水碱洗分离氧化石墨烯制备OD^[19].将600 mg GO粉末25 °C下超声(FS-100T,Shangchao,中国)20 min分散于500 mL水中,得到稳定分散的棕黄色溶液.然后移入锥形瓶中,加入20 mL氨水(18.1 mol·L⁻¹),60 °C水浴加热,在此条件下反应1周,溶液变成黑色并上下分层.冷却至室温后在12000 r·min⁻¹转速下离心10 min,得到黑色沉淀物和淡黄色上清液,将淡黄色上清液再次离心,除去少

量黑色沉淀后收集真空冷冻干燥 24 h,得到最终的干燥产物 OD,保存备用。

1.4 吸附动力学实验

取 10 mg OD 粉末超声 10 min 分散于 100 mL 水中得到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 OD 储备液。取 5.0 mL, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 储备液于反应瓶中,再加入 10 mL, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaClO_4 储备液作为背景电解质,混合均匀后加入 25 mL, $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 OD 储备液,加超纯水定容至 100 mL(即混合溶液中 OD 浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Pb^{2+} 浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HClO_4 和 NaOH 调节溶液 pH 值为 5.0 ± 0.2 。混合溶液在密封的反应瓶中与铅离子选择电极(PPb-1-01, Rex, 上海)连接,置于磁力搅拌器上搅拌,混合开始后按照时间间隔为 0、3、5、10、15、20、30、60 min 读取铅电极示数,以计算反应体系中剩余 Pb^{2+} 浓度。GO 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 实验步骤与 OD 类似,溶液用 $0.22 \mu\text{m}$ 的针式过滤器过滤,滤过液经硝酸酸化后采用原子吸收分光光度计(AAS, Scilogex, MX-RD-E, 美国)测定 Pb^{2+} 浓度。

1.5 GO-Pb 的制备

在上述 GO 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 实验中,以同样方法得到 GO-Pb(II) 混合液,放入水浴振荡器($25 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)摇晃 2 h。待反应完全后,将溶液在 $12000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min,收集离心上清液,并用酸性水($\text{pH} = 4.5$)反复洗涤沉淀物 5—6 次,将收集到的上清液用 $0.22 \mu\text{m}$ 的针式过滤器过滤,滤过液经硝酸酸化后采用原子吸收分光光度计测定 Pb^{2+} 浓度。通过质量平衡计算,GO-Pb 沉淀物中吸收的 Pb 含量约为 $416.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,收集沉淀物真空冷冻干燥 24 h,得到最终的干燥产物,标示为 GO-Pb 备用。

1.6 OD 剥离动力学实验

分别向 100 mL 浓度为 0.01、0.1、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液中投加 100 mg GO 粉末,即每个体系中 GO 浓度为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将 3 组混合液在密封的聚乙烯管中旋转混匀($25 \text{ }^\circ\text{C}$, Scilogex, MX-RD-E, 美国)。混合开始后按照时间间隔为 0、0.083、0.5、1、2、4、6、8、20、24、32、44、56、68、80 h 进行取样,每次取样 5 mL,在 $12000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 20 min,并将收集到的棕黄色上清液用 $0.22 \mu\text{m}$ 的针式过滤器过滤,滤液采用三维荧光光谱法在 330 nm 激发波长下测定从 GO 表面剥离的 OD 浓度。

1.7 人工配制地下水解吸试验

pH 8.3 的人工地下水由 $0.02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $0.07 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KCl}$ 、 $9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸钠、 $4.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MgSO}_4$ 、 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 、 $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$ 组成^[20]。取 50 mg GO-Pb 粉末分散于 50 mL 超纯水中,超声 60 min,得到 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 GO-Pb 储备液。按照浓度梯度 50、100、 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 配制 100 mL GO-Pb 和地下水混合液,即 3 个样品中分别含有 Pb^{2+} 浓度为 20、40、 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,记为 GO-Pb(II)- x ($x = 20$ 、40、 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),氮气吹脱 10 min。将混合液在一组密封的聚乙烯管中旋转混合($25 \text{ }^\circ\text{C}$),混合开始后按照时间间隔为 0、3、24 h 取样,此后按照每隔 5 d 取样,每次取样 10 mL,取部分混合液在 $12000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 20 min,再用 $0.22 \mu\text{m}$ 的针式过滤器过滤,滤液分别采用三维荧光光谱法测定 OD 浓度,采用铅离子选择电极测定自由 Pb^{2+} 浓度,采用原子吸收分光光度计测定酸化后溶液 Pb^{2+} 浓度。不含 NaHCO_3 体系中 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 改为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaCl}$,以考察离子交换作用下的 Pb^{2+} 释放。解吸附实验步骤与 OD、 Pb^{2+} 浓度测定方法同含 NaHCO_3 体系。

1.8 分析方法

采用傅里叶变化红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS50, Thermo Scientific, 美国)对样品基团进行定性定量分析,在波长 $400\text{—}4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内扫描 32 次。采用 X 射线光电子衍射仪(XRD, Ultiman IV, Rigaku, 日本)测量样品的层间距, 2θ 的记录范围为 $5\text{—}60^\circ$ 。采用六硼化钨透射电子显微镜(JEM-2100Plus, JEOL, 日本)观察样品的形貌。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha, ThermoFisher Scientific, 美国)分析样品官能团。采用三维荧光光谱法(3DEEM, F-7000, Hitachi, 日本)测定样品的荧光特性,激发波长(EX)的范围为 $250\text{—}450 \text{ nm}$,发射波长(EM)的范围为 $350\text{—}550 \text{ nm}$ 。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 表征分析

GO 与 OD 进行红外光谱表征结果如图 1 所示,通过分析化学键的振动差异来判别两者含氧基团的

差异.GO 红外图谱中 1725 cm^{-1} 对应为羧基 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动峰; 1617 cm^{-1} 处出现的特征峰是石墨晶体的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰;在 1384 cm^{-1} 和 1066 cm^{-1} 左右出现的特征峰为羟基 $\text{C}-\text{OH}$ 和环氧基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动^[21].此外在 3423 cm^{-1} 附近较强的特征峰为 $-\text{OH}$ 或 H_2O 的伸缩振动峰,这些特征峰表明 GO 含有大量含氧官能团.由图 1 可知,GO 与 OD 的特征峰位置差别不大,说明 OD 含有与 GO 相似的含氧基团,这与先前的研究一致^[22].OD 在 1440 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 $\text{C}-\text{OH}$ 的变形振动^[23];在 1120 cm^{-1} 处出现较强的振动峰,可以归因于羧基 ($\nu(\text{COOH})$, $1050-1200\text{ cm}^{-1}$) 和羟基 ($\nu(\text{C}-\text{OH})$, $1050-1150\text{ cm}^{-1}$) 的共同作用^[24].OD 各基团的振动强度较强,表明 OD 含有大量与 GO 相似的含氧官能团的多环芳烃分子^[12,22].

GO 与 OD 的 XPS 图谱如图 2 所示,图 2(a, b) 为高分辨率 C1s 能谱,表明 GO 和 OD 均含有大量官能基,包括:碳碳键($\text{C}=\text{C}$, 284.8 eV),羟基($\text{C}-\text{O}$, 286.6 eV),羰基($\text{C}=\text{O}$, 288.4 eV) 和羧基($\text{O}-\text{C}=\text{O}$, 289.6 eV)^[25].O1s 能谱(c, d) 也分别与羰基($\text{C}=\text{O}$, 531.2 eV),羟基($\text{C}-\text{O}$, 532.6 eV) 和羧基($\text{O}-\text{C}=\text{O}$, 533.3 eV) 处的峰对应,表明 GO 和 OD 有相似的结构并且高度氧化.OD 的 C/O 比为 0.83,远小于 GO 的 C/O 比 2.32,通过 OD 的 O1s 图谱可以证实 OD 含有大量含氧基团,这与红外光谱分析结果吻合.

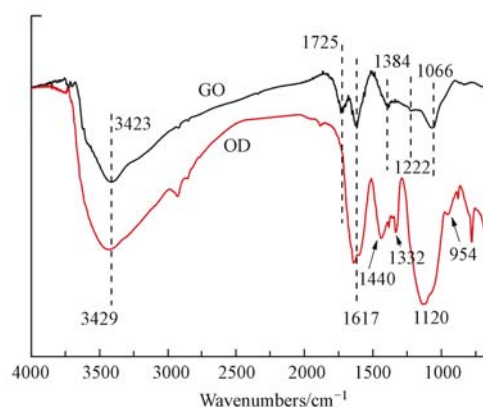


图 1 GO 与 OD 的 FTIR 图

Fig.1 FTIR spectra of GO and OD

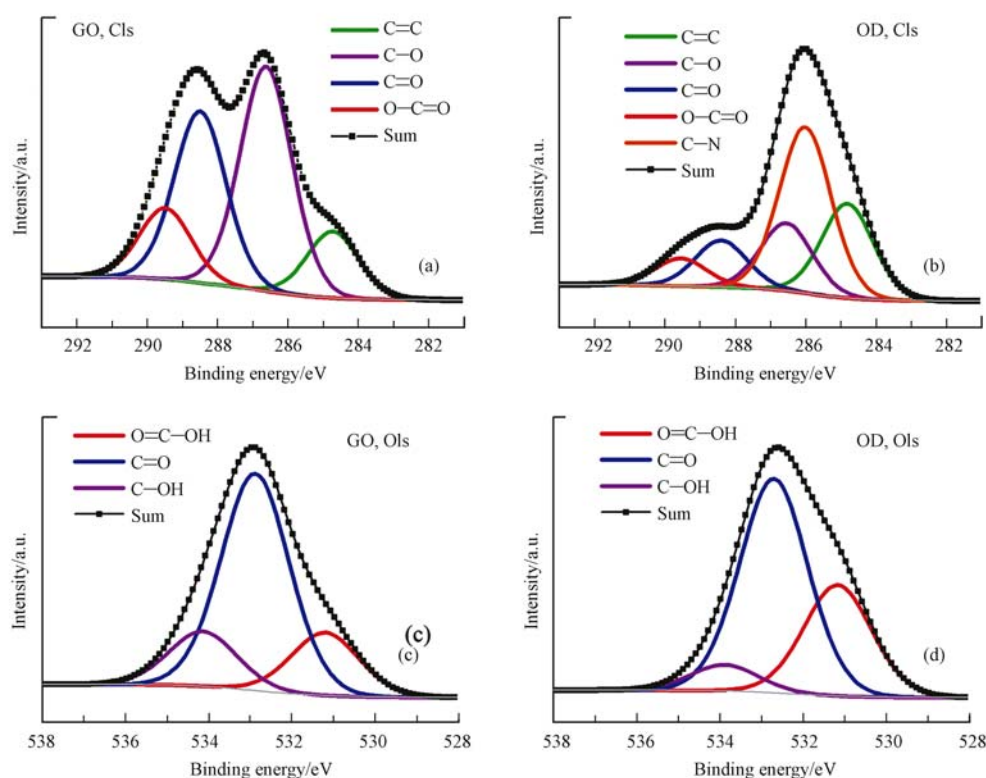


图 2 GO 与 OD 的 XPS 图

Fig.2 The XPS C1s and O1s spectra of GO (a, c) and OD (b, d).

腐殖酸由于带芳香环结构和饱和脂肪链而具有荧光特性,三维荧光光谱中的激发-发射矩阵能够获得 OD 荧光强度随激发和发射波长同时变化的信息.不同样品的三维荧光光谱图如图 3 所示,OD 最大的 EX/EM 出现在 $330/430\text{ nm}$,强度峰值为 $4728(100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$,而 GO 未表现出荧光特征,因此,三维荧光光谱成为区分 OD 与 GO 的重要标志^[22],也是定性定量表征 OD 的常用方法.另外,纯石墨烯对 OD 发

射光谱的淬灭作用,也在本实验中得到印证^[26].

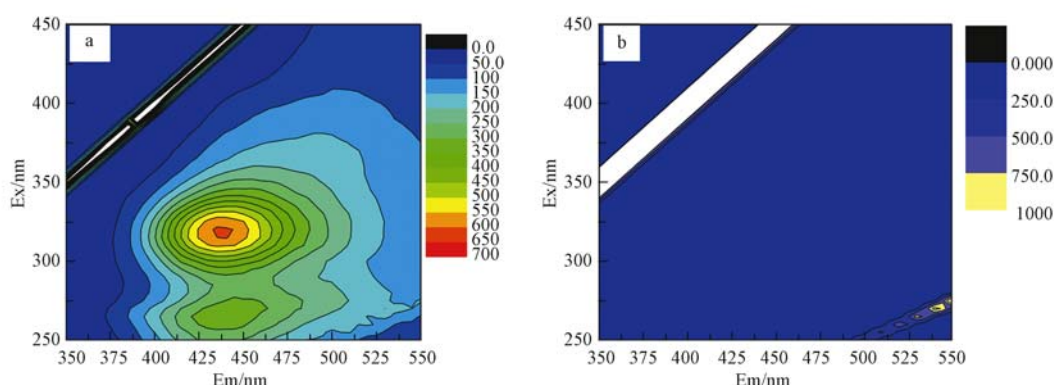


图3 OD(a)、GO(b)的3DEEM图

Fig.3 3DEEM patterns of OD (a) and GO (b)

2.2 NaHCO₃条件下 OD 释放的动力学特征

OD 从 GO 表面剥离最常用方法是加入 NaOH 并进行热回流^[27],Guo 等的研究表明,在 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaOH 条件下,OD 剥离是一个缓慢的吸附动力学控制的解吸附过程^[27].在本研究中,GO 进入不同浓度(0.01—1 mol·L⁻¹) NaHCO₃溶液后,体系的颜色由棕黄色变化为黑色,并伴随着黑色絮体的产生,这一过程与 NaOH 条件下 OD 剥离呈现的现象完全一致^[27].图 4 给出了不同浓度的 NaHCO₃溶液对 OD 从 GO 表面解吸的影响,结果表明,常温条件下 OD 的解吸速率相当慢,需要超过 20 h 才能达到平衡状态,远超过 NaOH 热回流条件下的 0.5—1.0 h.采用拟二级动力学模型对实验数据进行拟合,拟二级动力学方程式如下:

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

式中, q_e 、 q_t 分别为解吸平衡及 t 时刻的解吸量($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), t 为解吸时间(h), k_2 为速率常数($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).拟合结果表明,在不同 NaHCO₃浓度下,OD 解吸过程均遵循拟二级动力学模型,随着 NaHCO₃浓度减小,拟二级动力学常数 k_2 逐渐减小,即解吸附达到平衡的时间越长. q_e 随 NaHCO₃浓度增大而增加,表明 OD 的剥落与消耗的碱量成正比,而与 pH 无关.根据这一特征,可知在常温及 NaHCO₃条件下,OD 的剥离是一个持续消耗碱度的缓慢解吸过程.

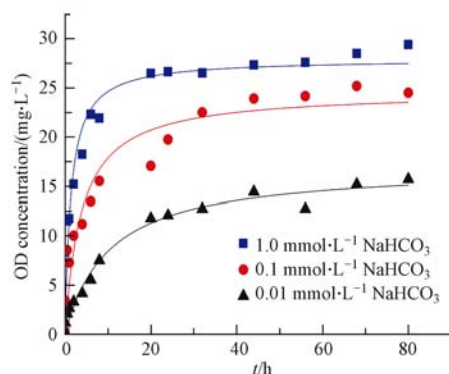


图4 不同浓度 NaHCO₃溶液中 OD 从 GO 表面解吸动力学

Fig.4 Desorption kinetics of OD stripping from GO in different NaHCO₃ solutions

2.3 GO 及 OD 对 Pb(II) 的吸附动力学

通过吸附动力学实验,研究接触时间对吸附质吸附容量的影响,其中吸附容量 q_e 按照下式计算:

$$q_e = V \frac{C_0 - C_e}{W} \quad (2)$$

式中, q_e 为吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 为吸附前吸附质的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e 为吸附平衡后吸附质的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), W 为吸附剂的质量 (g), V 为反应体系的体积 (L).

图 5 可以看出在开始的前 10 min 内, GO 和 OD 对 Pb(II) 的吸附容量快速上升, 10 min 后吸附容量增长缓慢, 之后吸附达到饱和, 吸附容量趋于平稳. 根据实验结果, 可以确定 GO 和 OD 对 Pb(II) 的吸附在 60 min 可达到吸附平衡.

为揭示 Pb(II) 在 GO 和 OD 上的吸附机理, 分别采用拟一级和拟二级动力学模型对吸附实验数据拟合. 结果表明, 从相关系数和计算吸附容量与实测值接近程度两方面判断, 拟二级动力学模型拟合效果较好 (见表 1). 据此可以推断出 OD 和 GO 对 Pb(II) 的吸附以化学吸附为主, 吸附性能与吸附剂表面的吸附位点直接相关. 在 OD 和 GO 刚开始接触 Pb^{2+} 时, 由于吸附剂表面存在大量吸附位点, 溶液中 Pb^{2+} 可快速与活性位点结合, 吸附速率较大, 吸附容量快速上升; 随着吸附的进行, 可结合 Pb^{2+} 的剩余活性位点减少, 导致吸附速率下降, 吸附容量增长缓慢, 并最终达到饱和状态. 通过拟二级动力学模型拟合得到的吸附平衡时 GO 和 OD 对 Pb(II) 的理论吸附容量分别为 $531.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2806.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 即在相同条件下 OD 对 Pb(II) 的吸附容量明显高于 GO, 是 GO 的理论吸附容量的 5 倍之多. 因此, 相同质量的 OD 表面含有更多的活性吸附位点, 在对 Pb(II) 的竞争吸附中更占优势.

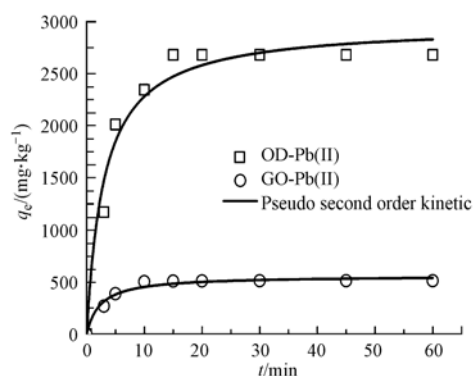


图 5 OD 和 GO 吸附 Pb^{2+} 的动力学曲线
($\text{Pb}^{2+}_{\text{initial}} = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.0 \pm 0.2$, $\text{GO} = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $\text{OD} = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NaClO}_4 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.5 Adsorption kinetics of Pb^{2+} on OD and GO

表 1 OD 和 GO 吸附 Pb^{2+} 的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for Pb^{2+} adsorption on GO and OD

吸附质 Adsorbate	$Q_{e(\text{实})}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	拟二级动力学模型 Quasi-second-order dynamics model			拟一级动力学模型 Quasi-first-order dynamic model		
		$Q_{e(\text{理})}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	$k_1/$ min^{-1}	$Q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
GO	515.38	531.68	0.0014	0.9983	0.1806	171.69	0.9043
OD	2680.08	2806.58	0.0002	0.9970	0.2483	53.10	0.5188

2.4 GO 表面吸附态 Pb(II) 在地下水中的释放

实验中配制了 sys-1 和 sys-2 两种地下水, 其中 sys-1 体系中包含 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, 而在 sys-2 中替换为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$. 图 6(a)、(c) 所示为两个人工配制地下水系统中各形态 Pb(II) 的释放. 结果表明, 在 $\text{pH} \approx 8.3$ 的弱碱性环境下, OD 逐渐从 GO 表面剥离, 伴随有吸附态 Pb(II) 从 GO 上解吸并释放进入水体. 体系中经离心后, 上清液 ISE 检测、 $0.22 \mu\text{m}$ 膜滤前后 AA 检测, 分别给出自由 Pb^{2+} 、溶解态总 Pb(II) 和 OD-Pb 络合态 Pb(II) 的浓度. 结果表明, ISE 并未检测出 Pb^{2+} , 说明在弱碱性条件下体系中没有自由态 Pb^{2+} 存在, 上清液中 Pb(II) 主要是可溶态 Pb(II) 络合物^[28]. 研究表明, 在含有有机和无机混合物的碱性溶液中, 氯化物会影响 Pb(II) 的络合^[29], 例如在低碱浓度下 ($< 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 会形成氯化-氢氧化铅配合物^[28]. 另外, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的引入会与 Pb^{2+} 反应生成 PbCO_3 络合物. $0.22 \mu\text{m}$ 膜滤前后空白样中 (地下水 + Pb(II) 体系) 的 Pb(II) 浓度测定表明, 实验条件下 Pb(II) 络合物能被 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜完全截留. 因此实验中通过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜后的 Pb(II) 主要是 OD-Pb 的络合物, 其粒径在 10 nm 左右.

随着时间增加, GO-Pb(II)-x 表面解吸附的 Pb(II) 含量逐渐增加, 同色实虚线间的差值为含 Pb(II) 可溶态络合物 (PbCO_3 等) 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 新生胶体的含量^[30]. 在两个体系中, 随着时间增加, 同色实虚线间的差值均减小, 可能是 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 胶体逐渐老化, 聚集凝结成为较大颗粒并沉淀下来. sys-1 体系中, 由于 NaHCO_3 的加入, 导致 PbCO_3 浓度明显高于另一系统, 随着反应时间增加, 两个体系中 Pb(II) 浓度均有所下降, 除部分 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 老化聚集沉淀以外, 可能还有部分 OD-Pb(II) 络合物被 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 裹挟

一起凝聚沉淀.图 6(b)、(d)所示为 OD 从 GO-Pb(II)- x 上剥离的含量变化,OD 含量在前 5 天快速上升,随后增长缓慢.结合 2.2 所述,OD 的解吸速率相当缓慢,但一直持续增加,因此尽管实验后期有部分 OD-Pb(II)络合物被 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 裹挟沉淀,但由于 OD 对 Pb(II) 强大的吸附能力, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的裹挟作用对未结合 Pb(II) 的 OD 影响不大,使得 Pb(II) 含量有所下降时,OD 含量仍表现为缓慢增加.

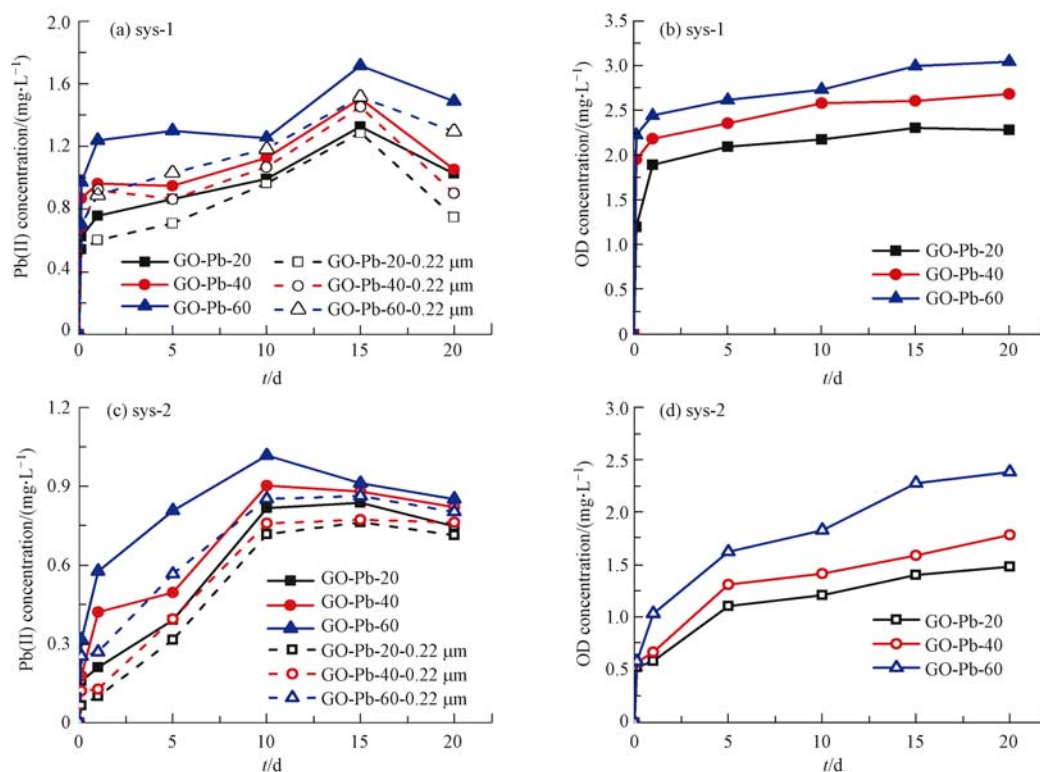


图 6 GO-Pb(II)- x ($x=20, 40, 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 在人工配制地下水中 Pb(II) (a, c) 和 OD (b, d) 含量随时间的释放变化曲线, sys-1 为含 NaHCO_3 的系统, sys-2 为不含 NaHCO_3 系统

Fig.6 The content of Pb(II) (a, c) and released stripped OD (b, d) from GO-Pb(II)- x over time in the artificial groundwater. Two artificial groundwater systems differentiated in the absence (sys-2) and presence (sys-1) of NaHCO_3

图 7 所示为两个系统中沉淀物 XRD 物相图.可以看出,GO 在 $2\theta=10.80^\circ$ (001) 处存在衍射峰,吸附 Pb(II) 后, (001) 衍射峰消失,但在 $2\theta=21.30^\circ$ (002) 左右出现一个新的较宽的衍射峰,根据布拉格方程计算,GO 的层间距在吸附 Pb(II) 以后从 8.18Å 减小为 4.15Å ,即吸附 Pb(II) 改变了 GO 的层间距.在两个反应系统中, $2\theta=21.30^\circ$ (002) 处的衍射峰基本不变, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 PbCO_3 的衍射峰强度 sys-1 体系较高,表明含 NaHCO_3 地下水系统中的沉淀物 PbCO_3 含量明显多于不含 NaHCO_3 的地下水系统.

由于 OD 的剥落和 Pb(II) 的解吸附需消耗碱度,在 sys-2 体系中,系统的 pH 值下降并基本维持在 7.5 左右.而 sys-1 体系由于 CO_3^{2-} 的释放能维持一个较为平衡的碱度范围,因此 pH 基本维持在 8.3 左右.

2.5 OD 的剥落及裂解过程机理分析

GO 表面的 OD 产生于石墨强酸氧化的过程中.碱性条件下 OD 从 GO 表面剥落并逐渐分解,持续时间较长.结合光谱分析,OD 主要通过 $\pi-\pi$ 键和氢键的作用附着在氧化石墨烯的片层表面,碱性条件下 OD 及 GO 片层上的羧基和酚基去质子化并带负电,排斥力作用促使 OD 剥落.

图 8 给出了 OD 在不同温度下的红外光谱图,在 3400 cm^{-1} 附近的特征峰表示 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰.室温时 OD 的羟基振动峰在 3429 cm^{-1} 处,表现为较强的尖锐的吸收峰;随着温度慢慢升高至 130°C ,分子间氢键使羟基特征峰发生红移,偏移至 3310 cm^{-1} 处,此峰强度也明显减弱,表明分子间氢键断裂^[31];当温度继续升高,此峰蓝移并逐渐消失,这意味着氢键的彻底断裂,OD 从大颗粒逐渐分解成数纳米级碎片,如图 9 所示.

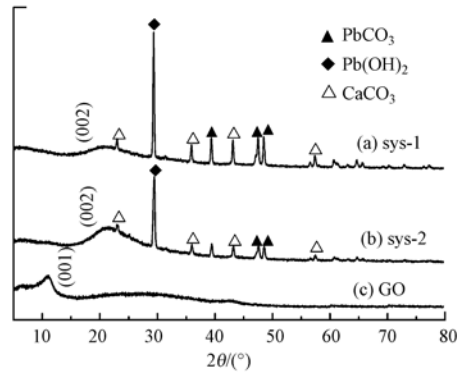


图7 人工配制地下水系统中沉淀物 XRD 图,

(a) 为含有 NaHCO_3 的系统, (b) 为不含有 NaHCO_3 的系统, (c) 为 GO 的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of sediment in artificial groundwater systems after centrifugation (a), (b) and XRD pattern of GO (c). Two artificial groundwater systems differentiated in the presence (a) and absence (b) of NaHCO_3

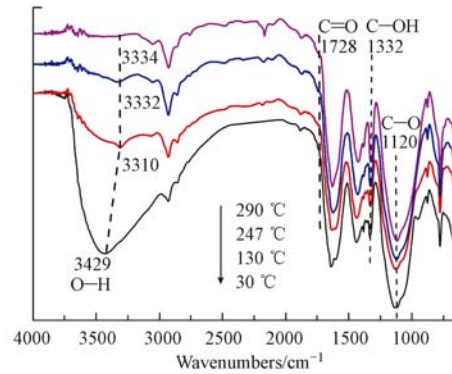


图8 OD 的变温红外图谱

(升温速率为 $1.0\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 分别在 $30\text{ }^\circ\text{C}$, $130\text{ }^\circ\text{C}$, $247\text{ }^\circ\text{C}$, $290\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 30 min)

Fig.8 Variable temperature FTIR spectra of OD

(Heating rate: $1.0\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, keep temperature at $30\text{ }^\circ\text{C}$, $130\text{ }^\circ\text{C}$, $247\text{ }^\circ\text{C}$, $290\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min)

图 9(b) 中可以明显看出, OD 牢牢地粘附在 GO 表面, 尺寸在 30—50 nm 左右, 与 Faria 等观察到的结果一致^[25]. 经过碱处理后 OD 在溶液中的尺寸减小至 3—5 nm, 能均匀地分散在水溶液中, 如图 9(c), 这是由于 OD 携带的大量含氧基团在水中水解, 保证了其在水溶液中的良好分散性^[22], 与 FTIR 和 XPS 光谱分析结果吻合. GO 纳米片表现为非常薄的片状结构, 具有较大的横向尺寸, 能铺在整个铜网基底上, 与 GO 不同的是, OD 没有表现出层状结构, 而是无定型的团状凝胶状态^[32].

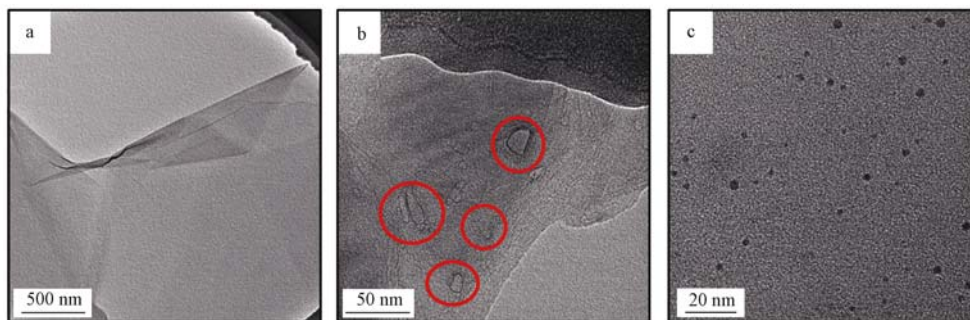


图9 GO(a)、碱洗处理前后 OD(b, c) 的透射电镜图

Fig.9 TEM patterns of GO (a) and OD before (b) and after (c) base washing

因此, 弱碱性条件下由于氢键断裂, OD 从 GO 表面剥落, 由较大粒径逐渐分裂成 3—5 nm 碎片, 持

续时间较长;同时,吸附在 GO 表面的Pb(II)发生解吸附,与溶液中 OD 结合形成 OD-Pb(II)络合物,OD 的类富里酸性质促进Pb(II)以可溶性络合物形式稳定地悬浮在溶液中。

3 结论(Conclusion)

本文采用水化学和光谱分析手段,结合 GO 二元结构特征,对 GO 表面 OD 和吸附态Pb(II)在弱碱性环境中的解吸附特征展开研究,结论如下:

(1)弱碱性条件(NaHCO_3)能诱发 GO 表面 OD 的剥落,OD 与 GO 表面和 OD 内部的分子间氢键断裂,使 OD 从 GO 表面剥落并从大粒径颗粒逐渐分裂成数纳米级碎片.控制反应速率的是 NaHCO_3 浓度, NaHCO_3 浓度越高,提供胁迫 OD 剥落的碱度越多,反应达到平衡的时间越短,不同浓度 NaHCO_3 条件下,剥落过程均在 20 h 后达到平衡。

(2)OD 和 GO 对Pb(II)在的吸附动力学符合拟二级动力学模型,反应在 60 min 内可达到吸附平衡,理论吸附容量分别为 $2974.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $562.98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,OD 是一种含有大量活性含氧基团的多环芳烃分子,在对Pb(II)的竞争吸附中更占优势。

(3)人工配制地下水条件下,GO 表面吸附态Pb(II)和 OD 均从 GO 上解吸,溶液中Pb(II)与 OD 结合形成 OD-Pb(II)络合物,其较小的几何尺度提升了解吸附后Pb(II)的迁移性,可能会造成地下水的二次污染。

参考文献(References)

- [1] 闫帅欣,王方,王中良,等. 氧化石墨烯对水环境中金属离子的吸附作用研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(5): 180-189.
YAN S X, WANG F, WANG Z L, et al. Adsorption of metal ions to graphene oxide in aquatic environment[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(5): 180-189 (in Chinese).
- [2] 曹恩伟,王宾,王敏,等. 再生铅企业土壤-地下水中重金属污染迁移特征[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(5): 54-58.
CAO E W, WANG B, WANG M, et al. Migration characteristics of heavy metals pollution in soil and groundwater of regenerate lead indus [J]. 2016, 8(5): 54-58 (in Chinese).
- [3] MISRA R K, JAIN S K, KHATRI P K. Iminodiacetic acid functionalized cation exchange resin for adsorptive removal of Cr(VI), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from their aqueous solutions[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 185(2): 1508-1512.
- [4] DHARNAIK A S, GHOSH P K. Hexavalent chromium [Cr(VI)] removal by the electrochemical ion-exchange process[J]. Environmental Technology, 2014, 35(18): 2272-2279.
- [5] 邹文雅. 氧化石墨烯改性材料的制备及其对重金属离子的吸附应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
ZOU W Y. Preparation and application of graphene oxide modified materials for adsorption of heavy metal ions[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016(in Chinese).
- [6] HUANG Z H, ZHENG X Y, LV W, et al. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solution on low-temperature exfoliated graphene nanosheets[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2011, 27(12): 7558-7562.
- [7] ZHAO G X, LI J X, REN X M, 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.
- [8] 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 J F, LIANG C, CHE D S, et al. Adsorption and desorption of lead on graphene oxide surface under reduction condition[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(9): 1935-1942(in Chinese).
- [9] 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 F, MENG X G, 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).
- [10] CHAUKE V P, MAITY A, CHETTY A. High-performance towards removal of toxic hexavalent chromium from aqueous solution using graphene oxide-alpha cyclodextrin-polypyrrole nanocomposites[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 211(2939): 71-77.
- [11] LIU X, WANG X, LI J, et al. Ozonated graphene oxides as high efficient sorbents for Sr(II) and U(VI) removal from aqueous solutions [J]. Science China Chemistry, 2016, 59(7): 869-877.
- [12] CHEN X, CHEN B. Direct observation, molecular structure, and location of oxidation debris on graphene oxide nanosheets [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(16): 8568-8577.
- [13] 谢彬彬,廖建波,胡芸,等. 腐殖酸对巯基功能化离子印迹聚合物吸附 Cd^{2+} 的增效作用[J]. 环境化学, 2017, 36(6): 1213-1225.
XIE B B, LIAO J B, HU Y, et al. Enhanced adsorption of Cd^{2+} on ion-imprinted thiol-functionalized polymer by humic acid [J].

- Environmental Chemistry, 2017, 36(6): 1213-1225 (in Chinese).
- [14] TANG W W, ZENG G M, GONG J L, et al. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review[J]. Science of the Total Environment, 2014, 468-469: 1014-1027.
- [15] CHEN C, ZHAO K, SHANG J, et al. Uranium (VI) transport in saturated heterogeneous media: Influence of kaolinite and humic acid [J]. Environmental pollution, 2018, 240: 219-226.
- [16] JORDAN R N, YONGE D R, HATHHORN W E, et al. Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1997, 29(1): 59-80.
- [17] LIN Z. Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Örebro County, Sweden[J]. Environmental Geology, 1996, 27(4): 370-375.
- [18] HUMMERS W S, OFFEMAN R E, et al. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [19] THOMAS H R, DAY S P, WOODRUFF W E, et al. Deoxygenation of graphene oxide: Reduction or Cleaning? [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(18): 3580-3588.
- [20] LUO T, TIAN H, GUO Z, et al. Fate of arsenate adsorbed on nano-TiO₂ in the presence of sulfate reducing bacteria[J]. Environmental science & technology, 2013, 47(19): 10939-10946.
- [21] BISSESSUR R, SCULLY S F. Intercalation of solid polymer electrolytes into graphite oxide[J]. Solid State Ionics, 2007, 178(11): 877-882.
- [22] ROURKE J P, PANDEY P A, MOORE J J, et al. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(14): 3173-3177.
- [23] ZHANG J L, YANG H J, SHEN G X, et al. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid[J]. Chemical Communications, 2010, 46(7): 1112-1114.
- [24] SU C, ACIK M, TAKAI K, et al. Probing the catalytic activity of porous graphene oxide and the origin of this behaviour[J]. Nature Communications, 2012, 3(4): 1298-1316.
- [25] FARIA A F, MARTINEZ D S T, MORAES A C M, et al. Unveiling the role of oxidation debris on the surface chemistry of graphene through the anchoring of Ag nanoparticles[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(24): 4080-4087.
- [26] WANG Y, KURUNTHU D, SCOTT G W, et al. Fluorescence quenching in conjugated polymers blended with reduced graphitic oxide[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 114(9): 4153-4159.
- [27] GUO Z, WANG S, WANG G, et al. Effect of oxidation debris on spectroscopic and macroscopic properties of graphene oxide[J]. Carbon, 2014, 76: 203-211.
- [28] YURKINSKII V P, FIRSOVA E G, PETROVA N V. Complexation of lead(II) Ions with hydroxide ions in nitrate-chloride solutions[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2005, 78(8): 1370-1372.
- [29] BARBIN N M, KAZANTSEV G F, MOISEEV G K, et al. Lead recovery from PbO, PbCl₂, PbS, PbSO₄, and their mixtures in carbonate melts[J]. Inorganic Materials, 2002, 38(12): 1216-1223.
- [30] PERERA W N, HEFTER G, SIPOS P M, et al. An investigation of the lead(II)-hydroxide system[J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(16): 3974-3978.
- [31] 魏强, 刘凯, 苗志超, 等. 氢键复合物中间相行为的变温红外光谱研究[J]. 液晶与显示, 2009, 24(2): 163-167.
WEI Q, LIU K, MIAO Z C, et al. Study of the phase behavior of hydrogen-bonded complexes by temperature-dependent infrared spectroscopy [J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2009, 24(2): 163-167(in Chinese).
- [32] RODRIGUEZ-PASTOR I, RAMOS-FERNANDEZ G, VARELA-RIZO H, et al. Towards the understanding of the graphene oxide structure: How to control the formation of humic- and fulvic-like oxidized debris[J]. Carbon, 2015, 84(1): 299-309.