

# 氧化石墨烯-壳聚糖复合吸附剂的制备及其吸附性能

杨爱丽

(中国工程物理研究院, 四川 江油 621907)

**摘要:** 采用 Hummers 法合成的氧化石墨烯 (GO) 与壳聚糖 (CTS) 制备复合型吸附剂 GO-CTS, 通过傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 和扫描电镜 (SEM) 对结构和形貌进行表征。考察 pH、投加量、吸附时间以及铀初始浓度等参数对吸附剂去铀效果的影响。结果表明, 对于 10 mg/L 的含铀溶液, GO 和 GO-CTS 的最佳吸附条件分别为: pH=4~7, 5; 投加量 1.0, 1.0 g/L; 吸附时间为 <1, 70 min; 最大去铀率分别为 99.5%, 97.5%。GO 和 GO-CTS 的吸附平衡符合 Freundlich 等温线模型, 表明为多分子层吸附, 主要以物理吸附为主, 最大吸附量分别为 78.13 和 114.94 mg/g。

**关键词:** 氧化石墨烯; 壳聚糖; 复合吸附剂; 吸附; 铀

**中图分类号:** TB332

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)05-1583-06

核工业生产过程中产生大量放射性废水, 其中核素铀具有危害性较大的放射性和化学毒性, 必须经过有效地净化处理方能排放进入水体中, 否则将会严重影响环境和人体健康, 因此, 对含铀废水的处理技术研究一直受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。目前, 溶液中核素铀的去除普遍采用吸附法<sup>[4-6]</sup>, 稳定性好、性能优良以及成本低廉的吸附材料的制备和研究一直是放射性废水处理领域的研究重点之一<sup>[7, 8]</sup>, 在合成新型吸附材料的基础上, 提升该材料的吸附性能则具有重要的现实意义<sup>[9, 10]</sup>。

氧化石墨烯 (GO) 是一种理想的新型吸附材料, 具有无毒、可生物降解、机械强度和亲水性好、比表面积大 (高达 2630 m<sup>2</sup>/g)、吸附速率快以及可安全环保的大规模生产等优点<sup>[11, 12]</sup>, 在重金属离子吸附方面呈现出优异的吸附性能<sup>[13, 14]</sup>, 已广泛应用于生物学、药物医学、电化学、生物传感器等领域<sup>[15-17]</sup>。然而, 虽然 GO 对于核素能够发挥最有力的效能, 但该物质的分散性非常好, 吸附污染物后难以从水体系中分离、清除。为了解决这一问题, 作者设想开发新型氧化石墨烯基复合物, 以增大其颗粒粒径从而便于通过低速离心或者过滤方式进行固液分离, 实现放射性泥浆分离过程的简单化, 从而更利于核素离子的富集和回收, 使其应用前景更加广阔<sup>[18]</sup>。

壳聚糖 (CTS) 即  $\beta$ -(1,4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖, 是自然界含量仅次于纤维素的可再生天然高分子资源, 具有无污染、易生物降解等优点, 其分子中含

有的大量 -NH<sub>2</sub> 和 -OH 可提供活性吸附点位与重金属离子形成稳定的环状螯合物<sup>[19]</sup>, 使直链的 CTS 形成交链的高聚物, 从而对金属离子具有稳定的配位作用, 可作为多种重金属离子的高性能吸附剂。目前, 大多数研究是将 GO-CTS 复合物对 Au(III) 和 Pd(II)<sup>[20]</sup>、Pb(II)<sup>[21]</sup>、Cu(II) 和 Cr(VI)<sup>[22]</sup> 等金属离子和有机染料<sup>[23]</sup> 进行吸附处理, 尚未见采用 GO-CTS 对铀核素进行吸附处理的相关报道。本实验将自制的复合型吸附剂 GO-CTS 应用于铀的吸附性能研究, 以 pH 值、吸附剂投加量、吸附时间和铀溶液初始浓度等为主要变量, 确定最佳吸附条件, 旨在为核工业含铀废水的净化处理提供实验基础和新的技术途径。

## 1 实验

**试剂与仪器:** 天然石墨 (Alfar Aesar)、壳聚糖 (西亚化学试剂研究所)、铀标液 (100  $\mu$ g/mL, 核工业北京化工冶金研究院)。NaNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KMnO<sub>4</sub>、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、冰乙酸以及戊二醛等均为分析纯化学试剂。康氏振荡器 (江苏金坛市医疗仪器厂)、酸度计 (pHS-25 型, 上海雷磁仪器厂)、微量铀分析仪 (MUA 型, 北京羽纶有限公司)、SEM (Helios 600i 型, FEI 公司)、红外光谱仪 (Bruker VERTEX 70 型, 德国)。

GO 的制备<sup>[24]</sup>: 4 g 石墨、2 g NaNO<sub>3</sub> 和 92 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合在烧杯中置于冰浴中, 搅拌下缓慢加入 12 g KMnO<sub>4</sub>, 控制加入的速度避免反应液温度超过 20  $^{\circ}$ C。除去冰浴将溶液温度升至 (35 $\pm$ 5)  $^{\circ}$ C 保持 30 min。缓慢

收稿日期: 2017-05-07

基金项目: 国家自然科学基金 (21407132)

作者简介: 杨爱丽, 女, 1977年生, 博士, 副研究员, 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 江油 621907, E-mail: yang770117@sina.com

加入 184 mL 蒸馏水再搅拌 30 min。加入 340 mLH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液（0.05%，质量分数）结束反应，得到黄褐色产物。最后离心，用 10% HCl 和蒸馏水进行多次洗涤，40 °C 下真空干燥。

GO-CTS 的制备：先将 0.4 g CTS 溶于 20 mL 冰乙酸溶液（2%，体积分数）中并在室温下超声搅拌 2 h 来制备 CTS 溶液。再将少许戊二醛的 50% 水溶液加入到 CTS 溶液中。然后加入定量 GO 到上述制备的溶液中，于 50 °C 水浴中连续搅拌 90 min。缓慢加入 NaOH 溶液调节反应液的 pH 值至 9~10，继续置于 80 °C 水浴中 60 min。黑色产物用乙醇和蒸馏水反复洗涤直至 pH 值约为 7，50 °C 下真空干燥。

量取一定初始浓度的铀溶液 20 mL 于锥形瓶中，用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值至所需值，加入一定量吸附剂，置于摇床中进行振荡吸附，过滤，滤液中的铀浓度采用微量铀分析仪进行分析测定。

吸附剂对铀的吸附量和去除率的计算公式如下：

$$Q = \frac{(c_0 - c_t)V}{W} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中：Q 为吸附容量，mg/g；V 为溶液体积，mL；c<sub>0</sub> 为溶液初始浓度，mg/L；c<sub>t</sub> 为 t 时刻的溶液浓度，mg/L；W 为吸附剂用量，g；η 为铀去除率，%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的结构表征

采用 FTIR 和 SEM 测试手段分别对 GO 和 GO-CTS 的结构和微观形貌进行表征分析。图 1 给出了 GO 及其复合物 GO-CTS 的红外谱图。由图 1 可见 GO 分子中含氧官能团的存在，1061, 1387, 1618 cm<sup>-1</sup> 处的峰分别对应 C-O-C 伸缩振动峰、C-OH 伸缩、sp<sup>2</sup> 碳骨架的 C-C 伸缩模式。而 1725 和约 3300 cm<sup>-1</sup> 处的峰分别对应 -COOH 的 C-O 伸缩振动和 O-H 伸缩振动峰<sup>[25]</sup>。由图 1 中的 GO-CTS 的红外谱图可知，由于壳聚糖与 GO 之间的氢键作用，使得 GO-CTS 的特征峰向低波方向移动，同时 1566 cm<sup>-1</sup> 处酰胺基团特征峰的出现则表明 CTS 已被成功接枝到 GO 分子上<sup>[26]</sup>。

GO 和 GO-CTS 形貌如图 2 所示。图 2a 是 GO 的典型 SEM 照片，清晰可见其粗糙和布满褶皱的层状表面。而图 2b 所示的 GO-CTS 形貌呈现很多片层状的聚集体，表面比 GO 表面平滑得多，表明有大量 CTS 附着在 GO 表面。内部交错的孔洞能够使溶质分布于复合物当中，从而利于吸附剂对金属离子的吸附性能的发挥<sup>[27]</sup>。

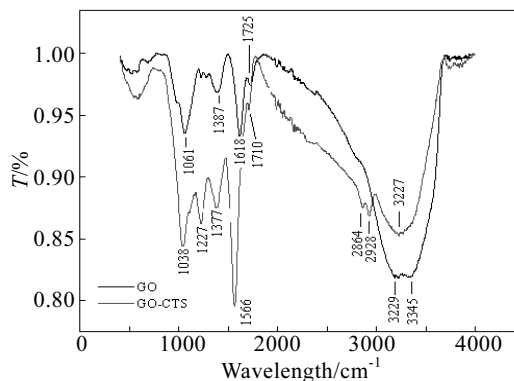


图 1 GO 和 GO-CTS 的 FTIR 谱图  
Fig.1 FTIR spectra of GO and GO-CTS

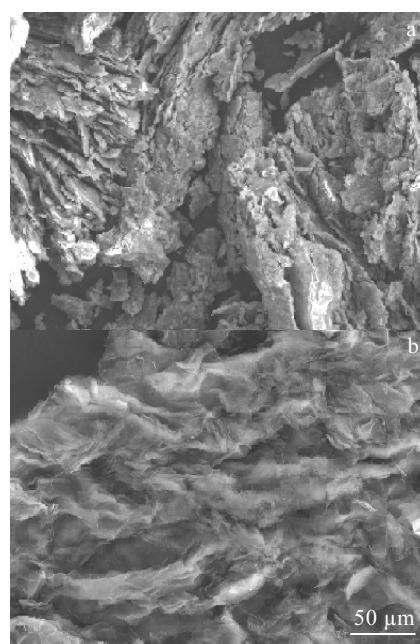


图 2 GO 和 GO-CTS 的 SEM 照片  
Fig.2 SEM images of GO (a) and GO-CTS (b)

### 2.2 吸附性能研究

#### 2.2.1 pH 值对吸附剂去铀效果的影响

pH 值对吸附剂的吸附性能会产生重要影响，金属离子的吸附过程对 pH 值比较敏感。因此，实验考察了 pH 值（2~12）对 GO 和 GO-CTS 去铀效果的影响，结果如图 3 所示。由图 3 可知，随着 pH 从 2 增加到 5，吸附剂对铀的吸附效果快速增强，因为当 pH 较低时，溶液中 H<sup>+</sup> 和 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 之间存在竞争吸附，导致吸附效果较差。随着 pH 增加，这种竞争作用减小，H<sup>+</sup> 与 GO 的结合能力减弱，GO 表面含有羟基、环氧基、羰基、羧基等多种官能团，其水溶液呈负电性，可与 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 离子发生静电和配位作用，吸附量逐渐增大。pH>7

时, 铀的水解作用逐渐加剧, 阻碍了吸附剂对铀的吸附, 造成吸附量逐渐下降。因而, GO 的 pH 最佳工作范围较宽 (4~7), 最高铀去除率高达 99%。而对于 GO-CTS 来时, 当 pH=5 时, 酸性介质中的  $H^+$  与  $R-NH_2$  以及  $R-CH_2COO^-$  基团之间的质子化作用均减弱, GO 表面接枝的 CTS 作为最有效的主体部分可提供更多的金属吸附点位, 因此, GO-CTS 达到最大铀去除率的最佳 pH 值为 5, 该结果与文献[21]相一致。

### 2.2.2 吸附剂投加量对吸附性能的影响

改变吸附剂投加量, 对 GO 和 GO-CTS 的投加量进行优化, 所对应的最佳 pH 值分别为 7 和 5, 不同吸附剂用量对去铀率的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 吸附剂用量对吸附性能的影响较小, 当铀初始浓度为 10 mg/L 时, 铀去除率随着吸附剂用量的增大呈平缓增高的趋势。因为铀的初始浓度不变, 在初始阶段随着吸附剂不断增加, 铀会被快速吸附。随着溶液中铀浓度的快速降低, 浓度推动力减小, 铀向吸附剂的扩散会变得很慢, 吸附率的增加也不明显。当 GO 和 GO-CTS 吸附剂的投加量分别为 1.0 和 1.0 g/L 时, 吸附剂对铀的去除率达到最大, 分别为 99%, 95%。

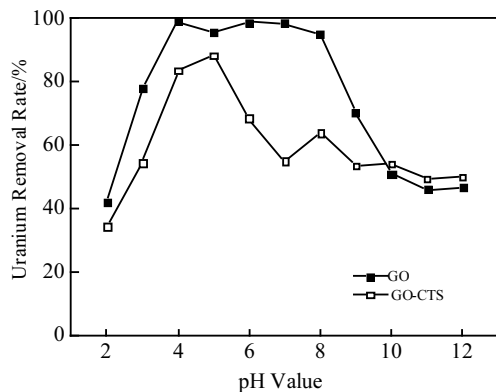


图3 pH 值对去铀效果的影响

Fig.3 Effects of pH value on uranium removal rate

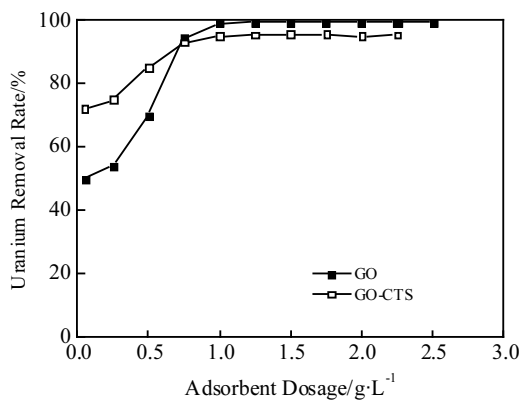


图4 投加量对去铀效果的影响

Fig.4 Effects of the adsorbent dosage on uranium removal rate

### 2.2.3 振荡时间对吸附性能的影响

分别投加 GO 和 GO-CTS 吸附剂 20 mg 于 20 mL 铀溶液 (浓度为 10 mg/L) 中, 调 pH 值分别为 7 和 5, 于 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 70, 80, 90, 120 min 下进行振荡, 测定吸附处理后溶液中铀含量, 结果如图 5 所示。在吸附初期, 吸附主要在吸附材料的表面和内部孔内进行; 随着吸附量增加, 吸附活性位点减少, 离子吸附于孔内增大了游离离子进入的阻力, 从而使吸附减慢至逐渐平衡。由图 5 可知, GO 对铀的去除速率很快, 在极短的时间内即可达到 99% 的铀去除率, 而 GO-CTS 在吸附前 20 min 亦可达到较好的吸附效果, 60 min 以上即可达到吸附平衡, 最大铀去除率为 97.5%, 这可能归功于吸附剂较大的比表面积、充分裸露的吸附点位以及较高的表面活性。

### 2.2.4 铀初始浓度对吸附性能的影响

制备初始浓度为 1, 5, 10, 25, 50, 100 mg/L 的铀溶液, 采用 GO 和 GO-CTS 对其进行吸附实验。在最佳吸附条件下, 分别加入 GO 和 GO-CTS 于 20 mL 不同浓度的铀溶液中, 测定吸附处理后溶液中铀浓度, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 两种吸附剂对不同浓度的铀溶液的吸附率的变化趋势基本一致, 对于低浓度铀溶液 (<10 mg/L) 均可达到较好的吸附效果, 而当铀浓度增大时, 其吸附效果呈明显下降的趋势, 但铀的去除率均可达到 80% 以上, 有望将其成功应用于放射性废水的吸附净化处理。本实验所制得的吸附剂呈现出的这种变化趋势, 也许是因为当铀浓度较低时, 吸附剂的孔隙、孔洞和吸附点位较多, 可充分发挥其自身的吸附特性, 而当铀初始浓度增大后, 吸附剂的吸附点位不足以处理较多的铀酰离子, 从而导致吸附效果下降。

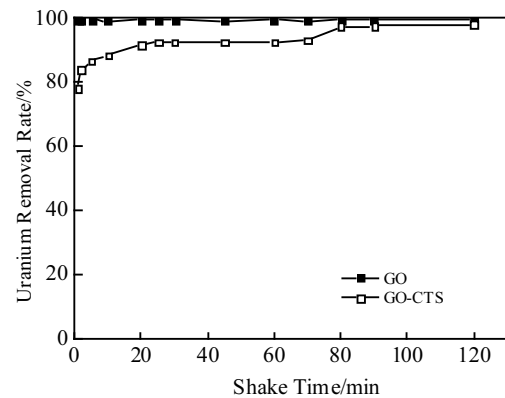


图5 振荡时间对去铀效果的影响

Fig.5 Effects of shake time on uranium removal rate

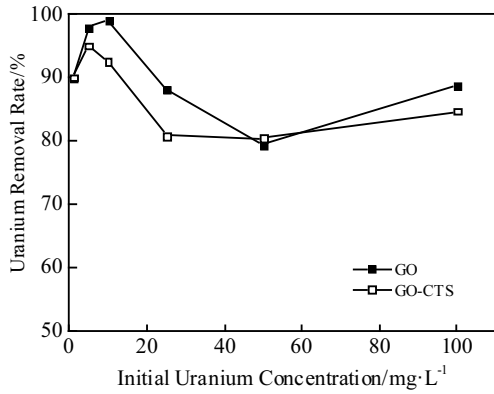


图 6 铀初始浓度对吸附性能影响

Fig.6 Effects of initial concentration on uranium removal rate

### 2.3 解吸实验

室温下对 GO 和 GO-CTS 进行解吸实验。首先在最佳吸附条件下对各吸附剂进行吸附实验，吸附过程完成后进行过滤，滤液用于铀浓度的测定。向过滤后的沉淀物中分别加入 10 mL 不同浓度的 HNO<sub>3</sub> 溶液，室温下振荡 60 min，然后进行过滤，取滤液测定铀含量，计算洗脱率，结果如表 1 所示。由表 1 可知，GO 在 HNO<sub>3</sub> 浓度为 0.03 mol/L 时，洗脱率即可达 100%；GO-CTS 在 HNO<sub>3</sub> 浓度为 0.05 mol/L 时，洗脱率可达 100%。

### 2.4 吸附机理分析

常用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式模型来描述吸附达到平衡后，吸附质在固/液两相间的分配。其中，Langmuir 吸附等温式模型为：

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{c_e}{Q_m} \quad (3)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (4)$$

Freundlich 吸附等温式模型为：

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (5)$$

表 1 铀的解吸实验结果

Table 1 Desorption experiment results of uranium

C(HNO <sub>3</sub> )/mol·L <sup>-1</sup>	0.01	0.03	0.05	0.1	0.2	0.5
Desorption rate of GO/%	92.65	100	100	100	100	100
Desorption rate of GO-CTS/%	81.40	79.28	100	100	100	100

式中： $c_e$  为平衡浓度，mg/L； $Q_e$  为平衡吸附量，mg/g； $Q_m$  为最大吸附量，mg/g； $K_L$ 、 $K_F$  为吸附平衡系数； $n$  为 Freundlich 吸附指数。

结合上述吸附实验，将含铀标液的初始浓度  $c_0$  分别调至 1, 5, 10, 25, 50 和 100 mg/L，在达到吸附平衡时，分别以  $c_e/Q_e$  对  $c_e$ 、 $\lg Q_e$  对  $\lg c_e$  作图，结果如图 7 和 8 所示。由图 7 和 8 可知，Freundlich 吸附等温式模型可以较好地描述 GO 和 GO-CTS 吸附剂对铀的吸附过程，相关系数  $R^2$  分别为 0.9652 和 0.9692。而两种吸附剂的 Langmuir 吸附等温式模型的相关系数较差，分别为 0.5466 和 0.4465。结果表明，GO 和 GO-CTS 对铀的吸附为多分子层吸附，且主要以物理吸附为主。 $n$  为 Freundlich 吸附指数，表征吸附强度的量度，当  $0.1 < 1/n < 0.5$  时，吸附易于进行，当  $1/n > 2$  时，吸附难以进行。根据计算得到 GO 和 GO-CTS 的 Freundlich 吸附指数  $1/n$  分别为 0.3727 和 0.3711，说明吸附过程较易进行。另外，根据实验和计算可知，GO 的最大吸附量为 78.13 mg/g，而 GO-CTS 最大吸附量有显著提高，为 114.94 mg/g。

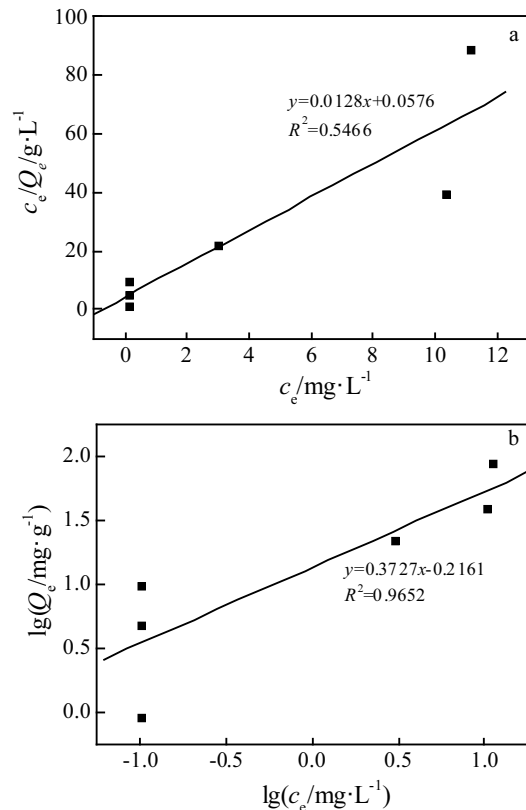


图 7 GO 的 Langmuir 和 Freundlich 模型吸附等温式

Fig.7 Adsorption isotherms of Langmuir (a) and Freundlich (b) of GO

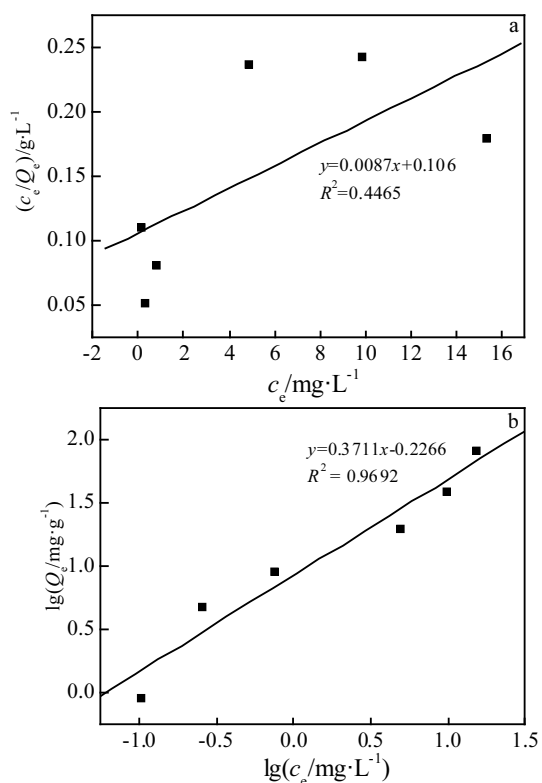


图8 GO-CTS的Langmuir和Freundlich吸附等温式  
Fig.8 Adsorption isotherms of Langmuir (a) and Freundlich (b) of GO-CTS

### 3 结论

1) 采用 Hummers 法合成的氧化石墨烯 (GO) 与壳聚糖 (CTS) 进行复合制备复合型吸附剂 GO-CTS, 通过 FTIR 和 SEM 对其结构和微观形貌进行表征。

2) 对于初始浓度为 10 mg/L 的含铀溶液, GO 和 GO-CTS 吸附剂的最佳吸附条件分别为: pH 为 4~7, 5; 投加量为 1.0, 1.0 g/L; 吸附时间为 <1 min, 70 min, 所达到的最大去铀率分别为 99.5%, 97.5%。

3) GO和GO-CTS吸附铀过程的吸附等温线更符合 Freundlich方程, 相关系数分别为0.9652和0.9692, 表明两种吸附剂对铀的吸附为多分子层吸附。根据实验和计算可知, GO和GO-CTS的最大吸附量分别为78.13和114.94 mg/g。

#### 参考文献 References

[1] Turanov A N, Karandashev V K, Masalov V M *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2013, 405: 183  
[2] Sun Y B, Ding C C, Cheng W C *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2014, 280: 399

[3] Tan L C, Liu Q, Jing X Y *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2015, 273: 307  
[4] Shao L, Wang X F, Ren Y M *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2016, 286: 311  
[5] Yakout S M, Metwally S S, El-Zakla T. *Applied Surface Science*[J], 2013, 280: 745  
[6] Zhang R, Chen C L, Li J *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 349: 129  
[7] Chen S P, Hong J X, Yang H X *et al. Journal of Environmental Radioactivity*[J], 2013, 126: 253  
[8] Villalobos-Rodríguez R, Montero-Cabrera M E, Esparza-Ponce H E *et al. Applied Radiation and Isotopes*[J], 2012, 70: 872  
[9] Tong Peijie(童培杰), Liao Yang(廖洋), Li Ruizhen(李瑞桢) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(2): 269  
[10] Pan G X, Qian P P, Cao F *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(S3): 659  
[11] Depan D, Girase B, Shah J S *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2011, 7: 3432  
[12] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M *et al. ACS Nano*[J], 2010, 4: 4806  
[13] Ismail I Fafous, Jamal N Dawoud. *Applied Surface Science*[J], 2012, 259: 433  
[14] Zhang X M, Yu H, Wang H J *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2015, 437: 277  
[15] Dubey S P, Dwivedi A D, Kim I C *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 244: 160  
[16] Singh A, Sinsinbar G, Choudhary M *et al. Sensors and Actuators B*[J], 2013, 185: 675  
[17] Ambolika A S, Guin S K, Kasar U M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 185: 259  
[18] Yu B W, Xu J, Liu J H *et al. J Environ Chem Eng*[J], 2013, 1: 1044  
[19] Wang Yongliang(王永亮), Li Baoqiang(李保强), Feng Yujie(冯玉杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S1): 226  
[20] Liu L, Li C, Bao C L *et al. Talanta*[J], 2012, 93: 350  
[21] Fan L L, Luo C N, Sun M *et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2013, 103: 523  
[22] Yan H, Yang H, Li A M *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2016, 284: 1397  
[23] Nikolina A Travlou, George Z Kyzas, Nikolaos K Lazaridis *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2013, 217: 256  
[24] Ma J, Liu C H, Li R *et al. Journal of Applied Polymer Science*[J], 2012, 123: 2933

- [25] Fan L L, Luo C N, Li X J *et al.* *J Hazard Mater*[J], 2012, 2015, 159: 20  
215-216: 272
- [26] Kafy A, Sadasivuni K K, Akther A *et al.* *Materials Letters*[J],  
[27] Wu Y, Luo H J, Wang H *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2014, 436: 90

## Preparation and Adsorption Properties of Composite Adsorbent Graphene Oxide-Chitosan

Yang Aili

(China Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621907, China)

**Abstract:** The composite adsorbent graphene oxide-chitosan (GO-CTS) was prepared by Hummers method and characterized by FTIR and SEM. The products were used to study the adsorption of uranium from aqueous solution. The adsorption properties were estimated from the solution pH, adsorbent dosage, contact time and initial uranium concentration. The results show that for the uranium solution with an initial concentration of 10 mg/L, the optimum adsorption conditions of GO and GO-CTS are: pH 4~7 and 5, dosage 1.0 g/L and 1.0 g/L, adsorption balance time <1 min and 70 min, and the maximum uranium removal rate 99.5% and 97.5%, respectively. The equilibrium adsorption data of GO and GO-CTS corresponds to the Freundlich isotherms model, which indicates that the adsorption process is a multi-molecular physical adsorption. The maximum adsorption capacities of GO and GO-CTS are 78.13 mg/g and 114.94 mg/g, respectively.

**Key words:** graphene oxide; chitosan; composite adsorbent; adsorption; uranium

---

Corresponding author: Yang Aili, Ph. D., Associate Researcher, Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621907, P. R. China, E-mail: yang770117@sina.com