

二硫代氨基甲酸盐改性 GO 材料 及其对 Cu^{2+} 的吸附性能

杨伟杰, 李杰, 李艳霞, 赵辉

(周口师范学院 化学化工学院, 河南 周口 466001)

摘要: 将三乙烯四胺(TETA)接枝到氧化石墨烯(GO)表面, 再与 CS_2 反应, 制备得到基于 TETA 的二硫代氨基甲酸盐改性 GO 材料(GO-TETA-DTC). 采用红外光谱仪、元素分析仪和扫描电子显微镜对 GO-TETA-DTC 进行表征分析, 并研究该材料对 Cu^{2+} 的吸附性能, 考察溶液 pH 值、 Cu^{2+} 初始质量浓度、吸附时间和温度对吸附效果的影响. 结果表明: GO-TETA-DTC 对水中 Cu^{2+} 的吸附过程遵循准二级动力学方程、颗粒内扩散方程以及 Langmuir 方程; 从 Langmuir 方程计算得到的 GO-TETA-DTC 对 Cu^{2+} 的最大吸附量为 294.12 mg/g; 吸附过程以吸热和熵增的形式进行.

关键词: 石墨烯; 二硫代氨基甲酸盐; 铜离子; 吸附

中图分类号: O69; X506 文献标志码: A 文章编号: 1671-5489(2024)02-0444-08

Dithiocarbamate Modified GO Material and Its Adsorption Performance for Cu^{2+}

YANG Weijie, LI Jie, LI Yanxia, ZHAO Hui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhoukou Normal University,
Zhoukou 466001, Henan Province, China)

Abstract: The dithiocarbamate modified graphene oxide (GO) material (GO-TETA-DTC) based on triethylenetetramine (TETA) was prepared by grafting TETA onto the surface of GO firstly and then reacting it with CS_2 . The GO-TETA-DTC was characterized and analyzed by infrared spectrometer, element analyzer and scanning electron microscope. We studied the adsorption performance of the material on Cu^{2+} , and investigated the effects of pH values of solution, initial mass concentration of Cu^{2+} , adsorption time and temperature on adsorption effects. The results show that the adsorption process of Cu^{2+} in water by GO-TETA-DTC follows the quasi-second order kinetic equation, the intra-particle diffusion equation and Langmuir equation. The maximum adsorption capacity of GO-TETA-DTC for Cu^{2+} calculated from Langmuir equation is 294.12 mg/g. The adsorption process takes place in the form of heat absorption and entropy increase.

Keywords: graphene; dithiocarbamate; copper ion; adsorption

收稿日期: 2023-10-16.

第一作者简介: 杨伟杰(1984—), 男, 汉族, 博士, 讲师, 从事纳米材料改性和应用的研究, E-mail: chemsnow@163.com. 通信

作者简介: 赵辉(1971—), 男, 汉族, 博士, 教授, 从事环境污染物分析和去除的研究, E-mail: chromsnow@163.com.

基金项目: 河南省自然科学基金青年科学基金(批准号: 232300420397)和周口师范学院高层次人才科研启动经费研究项目(批准号: ZKNUC2016024).

近年来, 工业生产中产生的重金属离子导致水体污染问题严重^[1-2]. Cu^{2+} 是一种常见的重金属离子, 虽为人体所需, 但过量摄入可引起恶心呕吐、肝功能受损、溶血性贫血, 甚至昏迷、休克或死亡^[3-4]. 工业废水中 Cu^{2+} 的限值质量浓度为 1.0 mg/L ^[5], 因此, 关于水体中 Cu^{2+} 的去除研究非常重要.

目前, 水体重金属离子的去除多采用化学沉淀法、絮凝法、离子浮选法、吸附法和膜滤法等^[6-10], 其中吸附法具有操作简便、能耗少和安全可靠等优点, 可设计并制备对目标物具有高结合容量的吸附材料. 氧化石墨烯(GO)的比表面积较大, 且表面富含羧基, 有利于吸附重金属离子, 所以受到人们广泛关注. 为获得更好的吸附效果, GO 被进一步改性修饰, 以增加其表面可与重金属离子结合的位点数目. 用乙二胺四乙酸、聚乙烯亚胺和聚丙烯酰胺等改性的 GO 均可作为重金属离子吸附材料^[11]. 相对于含氮、氧原子的功能基团, 采用含硫基团修饰的 GO 可更好满足对重金属离子高效吸附的要求, 这归因于硫原子与重金属离子的亲和力更强.

二硫代氨基甲酸盐中同时含有氮和硫原子, 除螯合作用外, 该化合物还可通过静电吸引和离子交换方式吸附重金属离子^[12]. 此外, 根据制备过程中所用胺基试剂的不同, 最终所得材料中氮、硫原子的数目也会有差异. Li 等^[13] 在对碳纳米管(CNTs)进行氧化处理后, 制备了基于乙二胺的二硫代氨基甲酸盐改性 CNTs 材料, 其对 Cu^{2+} 的最大理论吸附量为 98.1 mg/g . 与氧化 CNTs 相比, GO 中的羧基含量更高, 理论上可接枝更多的胺基试剂. Fu 等^[11] 将聚乙烯亚胺(PEI)接枝到 GO 表面, 并将其与 CS_2 反应, 最终制备了基于 PEI 的二硫代氨基甲酸盐改性 GO 材料, 其对 Cu^{2+} 的最大理论吸附量为 113.64 mg/g . 考虑到 PEI 分子较大, 与 GO 进行接枝反应时存在较明显的空间位阻, 若采用合适尺寸及胺(亚胺)基含量的试剂对 GO 进行改性, 并制备出基于该试剂的二硫代氨基甲酸盐改性 GO 材料, 则可提高材料中氮、硫原子的含量, 增加对 Cu^{2+} 的吸附量.

基于此, 本文先用三乙烯四胺(TETA)改性 GO, 得到 TETA 修饰的 GO(GO-TETA), 再将其与 CS_2 反应, 最终制备得到 GO-TETA-DTC. 对所得材料通过红外光谱仪、元素分析仪和扫描电子显微镜进行表征, 并研究 GO-TETA-DTC 吸附 Cu^{2+} 的性能, 考察溶液 pH 值、 Cu^{2+} 初始质量浓度、吸附时间和温度对吸附效果的影响, 同时对吸附过程的等温线、动力学和热力学性质进行分析.

1 实 验

1.1 主要仪器和试剂

Fourier 变换红外光谱(FT-IR)仪(Nicolet iS10 型, 美国 Thermo Scientific 公司); 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6610LV 型, 日本 JEOL 公司); 元素分析仪(VARIO EL III 型, 德国 Elementar 公司); 原子吸收分光光度计(WFX-120A 型, 北京北分瑞利分析仪器有限责任公司); 酸度计(PHS-3C 型, 上海大普仪器有限公司); 分析天平(AL204 型, 德国 Sartorius 公司)和双功能数显恒温振荡器(SHA-B 型, 金坛市白塔新宝仪器厂).

GO(质量分数 > 99%) 购自苏州恒球科技有限公司; 碳化二亚胺盐酸盐(EDC · HCl)和 N-羟基丁二酰亚胺(NHS) 购自南京奥多福尼生物科技有限公司, 质量分数分别大于 99% 和 98%; TETA(质量分数 > 60%) 购于日本东京化成工业株式会社; CS_2 (质量分数 > 99%) 购自美国阿拉丁试剂有限公司; 无水乙醇购自天津风船化学试剂科技有限公司; 浓盐酸(分析纯) 购自洛阳化学试剂厂; NaOH 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 均购自国药化学试剂有限公司; 实验用水为去离子水.

1.2 吸附材料的制备

GO-TETA-DTC 的制备. 由于 GO 表面富含羧基, TETA 分子中含有胺基, 在 EDC · HCl 和 NHS 为活化剂的条件下, TETA 中的胺基和 GO 表面的羧基发生酰胺化反应, 因此可将 TETA 接枝到 GO 表面^[14], 制备得到 GO-TETA 后, 在低温和强碱性条件下, GO-TETA 中的胺(亚胺)基和 CS_2 发生反应^[15-16], 制得富含 N 和 S 原子的 GO-TETA-DTC 材料.

1.2.1 GO-TETA 的制备

称取 0.15 g GO, 将其加入 300 mL 去离子水中, 超声分散 1 h . 称取 0.11 g EDC · HCl 和 0.17 g NHS, 加入 10 mL 去离子水溶解. 将 GO 分散液倒入 EDC · HCl 和 NHS 混合液中, 继续搅拌 30 min

后,再加入 4.0 mL TETA,于 30 °C 下继续搅拌反应 26 h. 反应结束后抽滤,用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次,得到 GO-TETA.

1.2.2 GO-TETA-DTC 的制备

量取 250 mL 无水乙醇于 500 mL 烧瓶中,加入 NaOH 至形成饱和溶液. 将制备得到的 GO-TETA 加入其中并超声分散 1 h 后加入 5.0 mL CS₂,冰水浴中反应 48 h. 将产品抽滤,用乙醇淋洗,将产物于 60 °C 真空干燥后研磨备用,得到 GO-TETA-DTC.

1.3 吸附实验

量取 25 mL Cu²⁺ 标准溶液,置于 150 mL 三角瓶中,加入 0.01 g GO-TETA-DTC,以 180 r/min 的转速于水浴中旋转振荡一定时间后过滤. 采用原子吸收分光光度计测定滤液中 Cu²⁺ 的质量浓度,利用

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

计算 GO-TETA-DTC 对 Cu²⁺ 的吸附量 Q^[17],式中:ρ₀ 和 ρ_e 分别为 Cu²⁺ 的初始质量浓度及其吸附达平衡时的质量浓度,单位均为 mg/L; V = 0.025 L,为 Cu²⁺ 标准溶液的体积; m = 0.01 g,为 GO-TETA-DTC 的质量.

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 中曲线 a,b,c 依次为 GO,GO-TETA 和 GO-TETA-DTC 的 FT-IR. 曲线 a 中:3 420 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于羟基伸缩振动;2 855,2 927 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于饱和 C—H 键的对称及反对称伸缩振动;1 730 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于羧基 C=O 键的伸缩振动;1 627 cm⁻¹ 处的吸收峰则归属于水分子的变形振动;1 401 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 O—H 键的弯曲振动;1 226,1 056 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于 GO 中类似苯酚结构以及羧基中 C—O 键的伸缩振动^[18]. 曲线 b 中:3 440 cm⁻¹ 处的吸收峰可归属于酰胺中 N—H 键的伸缩振动;2 923,2 853 cm⁻¹ 处的吸收峰与曲线 a 中大致位置处对应相似,但因 TETA 的修饰而使其吸收相对强度较曲线 a 中有所增加;1 634 cm⁻¹ 处的吸收峰可能对应于酰胺 C=O 键的伸缩振动;与谱线 a 相比,曲线 b 中 1 730 cm⁻¹ 处的吸收峰消失,表明 TETA 已成功接枝到 GO 表面. 曲线 c 中:3 440,2 972,2 917,1 634 cm⁻¹ 处的吸收峰与曲线 b 中大致位置处对应相似;与曲线 b 相比,1 051 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 C=S 键的伸缩振动,表明 GO-TETA-DTC 已成功制备.

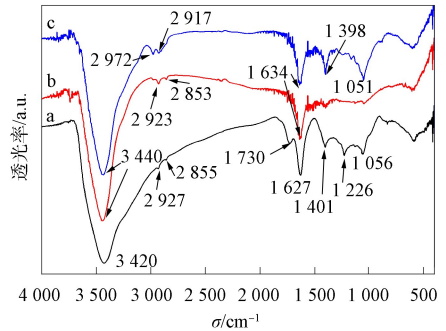


图 1 GO,GO-TETA 和 GO-TETA-DTC 的 FT-IR
Fig. 1 FT-IR of GO,GO-TETA and GO-TETA-DTC

2.1.2 SEM 分析

GO,GO-TETA 和 GO-TETA-DTC 的 SEM 照片如图 2 所示. 由图 2(A)可见,GO 为多层片状结构. 由图 2(B)可见,GO-TETA 为块状结构,这可能与 TETA 与部分 GO 发生交联反应有关,但更多原因应归于干燥过程中温度的影响所致. 由图 2(C)可见,经干燥研磨后的 GO-TETA-DTC 整体粒径虽然分布不够均匀,但粒径大多数小于 20 μm.

2.1.3 元素分析

GO,GO-TETA 和 GO-TETA-DTC 中 N,C,S,H 元素的质量分数列表 1. 由表 1 可见,GO 的含氮量很少,GO-TETA 中的含氮量明显增加,表明 TETA 与 GO 的反应有效. 与 GO-TETA 相比,GO-TETA-DTC 中的含 S 量明显增加. 此外,因为 C 原子小于 S 原子的相对原子量,且反应过程中部分 H 原子被取代,所以 GO-TETA-DTC 比 GO-TETA 中 C 和 H 的质量分数略低,这些均表明 CS₂ 与

TETA/GO 已成功反应.

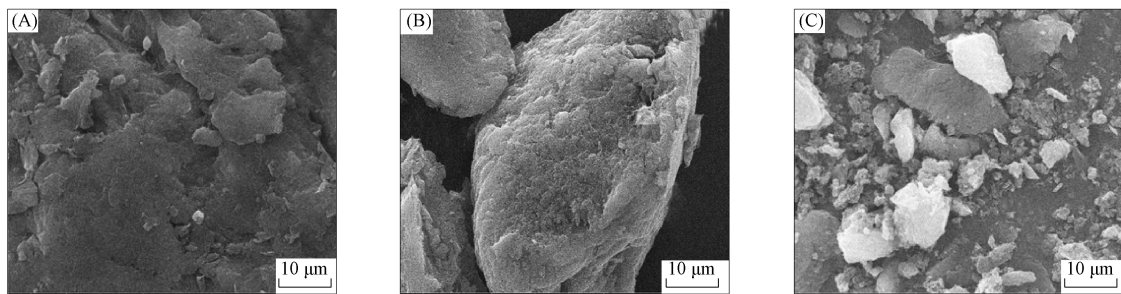


图 2 GO(A),GO-TETA(B)和 GO-TETA-DTC(C)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of GO (A),GO-TETA (B) and GO-TETA-DTC (C)

表 1 GO,GO-TETA 和 GO-TETA-DTC 中 N,C,S,H 元素的质量分数

Table 1 Mass fraction of N,C,S,H in GO,GO-TETA and GO-TETA-DTC

样品名	质量/mg	w(N)/%	w(C)/%	w(S)/%	w(H)/%
GO	2.649 0	0.070	46.06	1.359	2.712
GO-TETA	2.616 0	7.668	50.16	0.201	3.284
GO-TETA-DTC	2.633 0	2.601	41.25	4.901	2.401

2.2 吸附实验分析

2.2.1 溶液 pH 值的影响

在温度为 30 °C、Cu²⁺ 初始质量浓度为 100 mg/L 的条件下, 考察溶液 pH 值对 GO-TETA-DTC 吸附 Cu²⁺ 的影响, 结果如图 3 所示. 由图 3 可见, 吸附量(Q 值)随溶液 pH 值的增加而增大, 这是因为随 pH 值的增加, 溶液中 H⁺ 含量逐渐降低, 因此对 GO-TETA-DTC 吸附 Cu²⁺ 的阻碍作用不断减小. 但考虑到 pH 值较大时溶液中过多的 OH⁻ 可能导致产生 Cu(OH)₂ 沉淀, 因此后续吸附实验中选择 pH=5.5, 此时 Cu²⁺ 基本以单一形态存在, 吸附效果也相对较好.

2.2.2 吸附动力学

在温度为 30 °C、溶液 pH=5.5、Cu²⁺ 初始质量浓度为 100 mg/L 的条件下, 考察吸附时间 t 对吸附量的影响, 结果如图 4 所示. 由图 4 可见: 在 5~30 min, 随着时间的延长, 吸附量迅速增加; 在 30~120 min, 随着时间的延长, 吸附量增加相对缓慢; 在 120~300 min, 随着时间的延长, 吸附量逐渐趋于稳定.

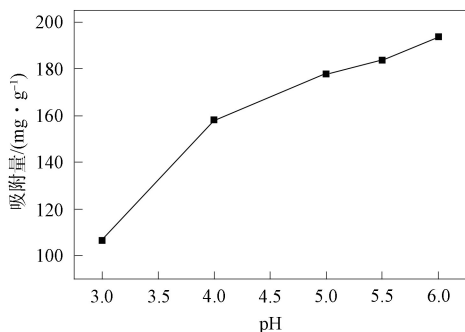


图 3 溶液 pH 值对 GO-TETA-DTC 吸附 Cu²⁺ 的影响

Fig. 3 Effect of pH values of solution on Cu²⁺ adsorption by GO-TETA-DTC

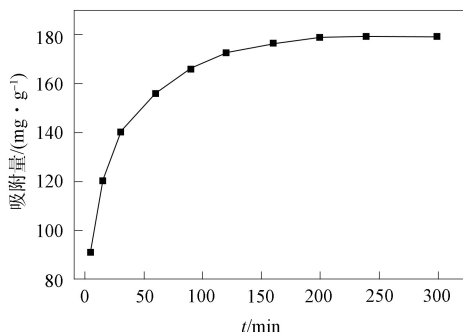


图 4 吸附时间对 GO-TETA-DTC 吸附 Cu²⁺ 的影响

Fig. 4 Effect of adsorption time on Cu²⁺ adsorption by GO-TETA-DTC

采用准二级动力学方程与颗粒内扩散方程对图 4 中涉及的数据进行拟合分析^[19-20]可得:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}, \tag{2}$$

$$Q_t = k_i t^{0.5}, \tag{3}$$

式中: Q_e 为平衡吸附量(mg/g); k₂ (g/(mg·min)) 和 k_i (mg/(g·min^{0.5})) 为速率常数; Q_t 表示吸附时

间为 t 时, GO-TETA-DTC 对 Cu^{2+} 的吸附量(mg/g), 即图 4 中纵坐标对应的吸附量。

GO-TETA-DTC 吸附 Cu^{2+} 的准二级动力学拟合曲线如图 5 所示, 由该曲线方程可求得 k_2 和 Q_e . 各参数值列于表 2. 准二级动力学方程拟合的线性相关度 $R=0.999\ 6$, 拟合得到的 Q_e 值与实际平衡吸附量相近, 表明吸附过程主要受化学作用控制, GO-TETA-DTC 对 Cu^{2+} 的吸附过程与二者均密切相关。

GO-TETA-DTC 吸附 Cu^{2+} 的颗粒内扩散方程拟合曲线如图 6 所示. 由图 6 可见, 这些点总体上不呈线性, 表明不同时刻的扩散速度不同^[21]. 若分段拟合这些数据点, 则得到 3 个较明显的时间段, 符合颗粒内扩散方程. 将 k_{i1} , k_{i2} 和 k_{i3} 设为与这 3 个时间段相对应的速率常数. 由表 2 可见, $k_{i1} > k_{i2} > k_{i3}$. 第 1 阶段反应较快是因为溶液中 Cu^{2+} 较多, 在材料表面与其相作用的基团也较多所致; 第 2 阶段主要是 Cu^{2+} 向材料内部扩散, 该过程显然受到一些阻碍; 在第 3 阶段, Cu^{2+} 的质量浓度降低, 整体扩散变慢, 并且最终形成动态平衡。

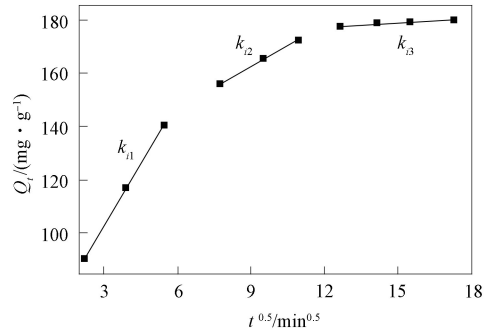
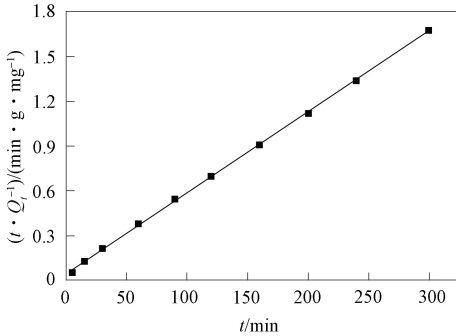


图 5 GO-TETA-DTC 吸附 Cu^{2+} 的准二级动力学拟合曲线 图 6 GO-TETA-DTC 吸附 Cu^{2+} 的颗粒内扩散方程拟合曲线

Fig. 5 Quasi-second order kinetic fitting curve of Cu^{2+} adsorption by GO-TETA-DTC

Fig. 6 Fitting curve of intra-particle diffusion equation of Cu^{2+} adsorption by GO-TETA-DTC

表 2 GO-TETA-DTC 吸附 Cu^{2+} 的过程动力学参数

Table 2 Process kinetic parameters of Cu^{2+} adsorption by GO-TETA-DTC

准二级模型			颗粒内扩散模型		
k_2	Q_e	R	k_{i1}	k_{i2}	k_{i3}
6.5×10^{-4}	184.50	0.999 6	15.35	5.20	0.48

2.2.3 吸附等温线

在温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶液 $\text{pH}=5.5$ 、吸附时间为 5 h 的条件下, 考察 Cu^{2+} 初始质量浓度对平衡吸附量 Q_e 值的影响, 结果如图 7 所示. 由图 7 可见, 随着 Cu^{2+} 初始质量浓度的增大, Q_e 值逐渐变大, 在 $250\text{ mg}/\text{L}$ 前变化幅度相对更明显, 之后变化幅度逐渐减小, 在 $350\text{ mg}/\text{L}$ 时趋于平衡。

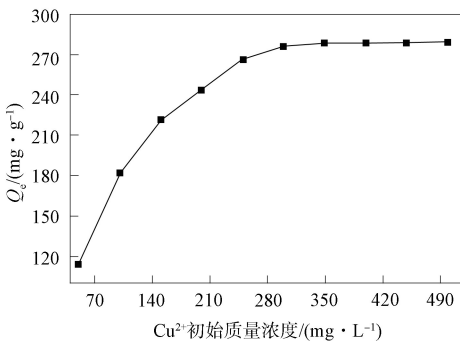


图 7 Cu^{2+} 初始质量浓度对 GO-TETA-DTC 吸附 Cu^{2+} 的影响

Fig. 7 Effect of initial mass concentration of Cu^{2+} on Cu^{2+} adsorption by GO-TETA-DTC

吸附等温数据通过 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合. Langmuir 等温吸附方程描述一种单分子层吸附, 可不考虑吸附材料间的作用力, Freundlich 等温方程主要用于描述多分子层吸附, 分别表示为

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{\rho_e}{Q_m}, \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e, \quad (5)$$

式中 b 为吸附平衡常数(L/mg), Q_m 为 GO-TETA-DTC 对 Cu^{2+} 的理论最高吸附量(mg/g), k_F 和 n 为表征多分子层吸附的特征参量^[21].

Langmuir 和 Freundlich 方程拟合曲线如图 8 所示, 吸附过程的等温参数及其相应数值列于表 3.

由图 8 可见, 该吸附过程与 Langmuir 等温模型更相符, 其拟合结果的线性相关度更好, 表明 Cu²⁺ 大多数以单分子层的形式被吸附. 不同吸附材料对 Cu²⁺ 的吸附性能列于表 4. 由 Langmuir 模型得到的 Q_m = 294.12 mg/g, 优于表 4 中其他文献所得的 Q_m 值.

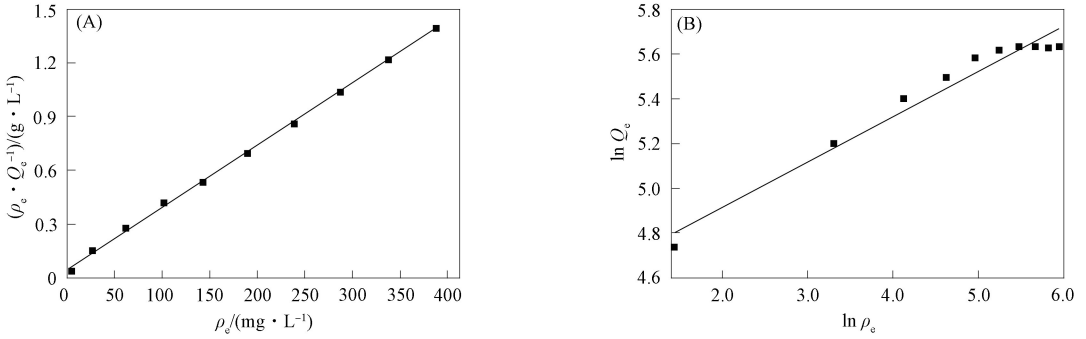


图 8 吸附等温数据的 Langmuir(A) 和 Freundlich(B) 拟合曲线

Fig. 8 Langmuir (A) and Freundlich (B) fitting curves of adsorption isotherm data

表 3 吸附过程的等温参数及其相应数值

Table 3 Isothermal parameters of adsorption process and their corresponding numerical values

Q _m	Langmuir		Freundlich		
	b	R ²	1/n	k _F	R ²
294.12	0.071 3	0.999 0	0.202 4	91.20	0.956 2

表 4 不同吸附材料对 Cu²⁺ 的吸附性能

Table 4 Adsorption performance of different adsorption materials on Cu²⁺

吸附剂	rGO-PDTC/Fe ₃ O ₄ ^[11]	DTC-MWCNTs ^[13]	GO-PEI ^[22]	NCC-2.0PAMAM ^[23]	SCA2 ^[24]	GO-TETA-DTC
吸附量/ (mg · g ⁻¹)	113.64	98.1	103.57	92.07	243.9	294.12

2.2.4 吸附热力学

由于温度可影响 GO-TETA-DTC 对 Cu²⁺ 的吸附, 因此需讨论吸附过程的热力学性质, 判断吸附过程的自发性. 常用的热力学参数有焓变(ΔH[⊖])、熵变(ΔS[⊖])和 Gibbs 自由能变(ΔG[⊖]). 在溶液 pH=5.5、吸附时间 5 h、Cu²⁺ 初始质量浓度为 100 mg/L 的条件下, 改变温度, 得到不同温度下 GO-TETA-DTC 对 Cu²⁺ 的平衡吸附量 Q_e, 将相关数据代入

$$\ln \frac{Q_e}{\rho_e} = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT}, \tag{6}$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \tag{7}$$

进行分析^[25-26], 式中 R=8.314 J/(mol · K⁻¹) 为理想气体常数, T 为热力学温度(K).

图 9 为 GO-TETA-DTC 吸附 Cu²⁺ 的热力学拟合曲线. 由拟合方程计算得到 GO-TETA-DTC 吸附 Cu²⁺ 的热力学数据列于表 5. 由表 5 可见, ΔG[⊖] 均为负值, ΔH[⊖] 和 ΔS[⊖] 均为正值, 表明在考察的温度条件下, GO-TETA-DTC 可自发吸附 Cu²⁺, 且该过程以吸热和熵增的形式进行.

表 5 GO-TETA-DTC 吸附 Cu²⁺ 的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of Cu²⁺ adsorption by GO-TETA-DTC

T/K	ΔG [⊖] /(kJ · mol ⁻¹)	ΔH [⊖] /(kJ · mol ⁻¹)	ΔS [⊖] /(J · (mol · K) ⁻¹)
303.15	-21.84		
313.15	-23.48	27.99	164.35
323.15	-25.12		

2.2.5 重复利用性能分析

为研究 GO-TETA-DTC 作为吸附剂的可重复利用性, 选择 HCl 溶液作为解吸试剂. 称取约 0.2 g 吸附 Cu²⁺ 后且已干燥至恒质量的 GO-TETA-DTC, 超声分散到 100 mL 0.2 mol/L HCl 溶液中并于 50 °C 磁力搅拌 2 h, 过滤并于 80 °C 烘干. 取 0.01 g 烘干后的 GO-TETA-DTC, 加至 25 mL Cu²⁺ 溶液中. 在温度

为 30 ℃、溶液 pH=5.5、吸附时间 5 h、Cu²⁺ 质量浓度为 100 mg/L 的条件下考察其吸附性能。结果表明, GO-TETA-DTC 材料经 3 次吸附和解吸循环后, 对 Cu²⁺ 的吸附量仍可达初次吸附量的 78%, 具有良好的重复利用性和稳定性。

综上所述, 本文先将 TETA 接枝到 GO 表面, 制得 GO-TETA, 再将 CS₂ 和 GO-TETA 反应, 得到一种新的吸附材料 GO-TETA-DTC。将 GO-TETA-DTC 用于水中 Cu²⁺ 的吸附研究, 结果表明, 该材料具有优异的吸附能力, 最大吸附容量达 294.12 mg/g, Cu²⁺ 主要以单分子层的形式被吸附, 吸附过程可用准二级动力学方程和粒内扩散方程描述, 在实验考察的温度范围内, 该吸附过程以吸热和熵增的形式进行。

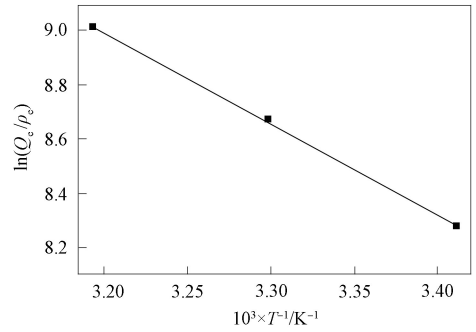


图 9 GO-TETA-DTC 吸附 Cu²⁺ 的热力学拟合曲线

Fig. 9 Thermodynamic fitting curve of Cu²⁺ adsorption by GO-TETA-DTC

参 考 文 献

- [1] LIU C, ZHANG H X. Modified-Biochar Adsorbents (MBAs) for Heavy-Metal Ions Adsorption: A Critical Review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 107393-1-107393-35.
- [2] 赵明宇, 沈诗颖, 王小丫, 等. 向海湿地不同植被土壤碳代谢相关酶活性分布特征 [J]. 东北师大学报(自然科学版), 2023, 55(4): 119-126. (ZHAO M Y, SHEN S Y, WANG X Y, et al. Distribution Characteristics of Soil Carbon Metabolism Related Enzyme Activities under Different Vegetation Types in Xianghai Wetland [J]. Journal of Northeast Normal University (Natural Science Edition), 2023, 55(4): 119-126.)
- [3] 向华, 于晓英. 铜污染对水体-水生植物的毒害效应研究进展 [J]. 湖南农业科学, 2009(11): 54-56. (XIANG H, YU X Y. Toxic Effect of Copper Pollution on Water and Hydrophyte [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2009(11): 54-56.)
- [4] 汪阅, 张胜男, 赵元慧, 等. 重金属铜和两种苯酚类化合物对大型蚤的联合毒性 [J]. 东北师大学报(自然科学版), 2019, 51(2): 140-143. (WANG Y, ZHANG S N, ZHAO Y H, et al. Study of Joint Toxicity of Copper and Two Substitute Phenols to *Daphnia magna* [J]. Journal of Northeast Normal University (Natural Science Edition), 2019, 51(2): 140-143.)
- [5] 管彬伟, 赵建海, 任小雨. 氢氧化镁改性纤维素制备及对 Cu(II) 的吸附 [J]. 天津城建大学学报, 2022, 28(6): 413-418. (GUAN B W, ZHAO J H, REN X Y. Preparation of Magnesium Hydroxide Modified Cellulose and Adsorption of Cu(II) [J]. Journal of Tianjin Chengjian University, 2022, 28(6): 413-418.)
- [6] 和芹, 张红霞, 刘昌伟. SDBS 改性海藻酸钠磁球吸附水体中 Cu(II) 的性能 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2020, 58(5): 1265-1272. (HUO Q, ZHANG H X, LIU C W. Adsorption Performance of SDBS Modified Sodium Alginate Magnetic Spheres for Copper (II) in Water [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2020, 58(5): 1265-1272.)
- [7] XIANG H R, MIN X B, TANG C J, et al. Recent Advances in Membrane Filtration for Heavy Metal Removal from Wastewater: A Mini Review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49: 103023-1-103023-14.
- [8] JIA K, YI Y X, MA W J, et al. Ion Flotation of Heavy Metal Ions by Using Biodegradable Biosurfactant as Collector: Application and Removal Mechanism [J]. Minerals Engineering, 2022, 176: 107338-1-107338-12.
- [9] 邹友琴, 李群, 李卓悦, 等. Fe-Mn 二元氧化物强化活性铝硅酸盐矿物对 Tl(I) 的去除及其机制 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2022, 52(3): 922-1003. (ZOU Y Q, LI Q, LI Z Y, et al. Removal of Tl(I) by Active Aluminosilicated Mineral Enhanced by Fe-Mn Binary Oxide and Its Mechanism [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2022, 52(3): 922-1003.)
- [10] 赵勇胜, 戴贞贞. 海泡石改性土膨润土泥浆阻截墙阻截地下水重金属阳离子污染 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2023, 53(5): 1549-1559. (ZHAO Y S, DAI Z W. Sepiolite Modified Soil-Bentonite Slurry Barrier Wall Cut-off Heavy Metal Cation Pollution in Groundwater [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2023, 53(5): 1549-1559.)

- [11] FU W, HUANG Z Q. Magnetic Dithiocarbamate Functionalized Reduced Graphene Oxide for the Removal of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, and $\text{Hg}(\text{II})$ Ions from Aqueous Solution: Synthesis, Adsorption, and Regeneration [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 449-456.
- [12] 李雪婷. 二硫代氨基甲酸盐改性活性炭对重金属的吸附性能研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018. (LI X T. Adsorption of Heavy Metal on Activated Carbon Modified by Dithiocarbamate [D]. Changsha: Hunan University, 2018.)
- [13] LI Q, YU J G, ZHOU F, et al. Synthesis and Characterization of Dithiocarbamate Carbon Nanotubes for the Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 482: 306-314.
- [14] 胡元, 钟宏, 王帅, 等. 二硫代氨基甲酸盐(酯)的合成方法及应用进展 [J]. *应用化工*, 2013, 42(2): 360-362. (HU Y, ZHONG H, WANG S, et al. Advances in the Synthesis and Application of Dithiocarbamates [J]. *Applied Chemical Industry*, 2013, 42(2): 360-362.)
- [15] 李润涛, 葛泽梅, 程铁明, 等. 氨基二硫代甲酸酯类化合物的合成新方法 [J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(12): 1897-1902. (LI R T, GE Z M, CHENG T M, et al. New Synthetic Method for Dithiocarbamate [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1999, 20(12): 1897-1902.)
- [16] 杨胜韬, 赵连勤. 石墨烯吸附材料的制备与应用研究进展 [J]. *西南民族大学学报(自然科学版)*, 2014, 40(2): 203-218. (YANG S T, ZHAO L Q. Advances in the Preparation and Applications of Graphene Adsorbent Materials [J]. *Journal of Southwest University for Nationalities (Natural Science Edition)*, 2014, 40(2): 203-218.)
- [17] 胡伟, 祝凯, 吴汾奇, 等. 一种新型聚合物 VDE 用于快速吸附水中的硝酸盐 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2023, 61(1): 179-188. (HU W, ZHU K, WU F Q, et al. A Novel Polymer VDE for Rapid Adsorption of Nitrate in Water [J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2023, 61(1): 179-188.)
- [18] 魏刚, 顾峥焯, 龚水水, 等. 红外光谱法氧化石墨烯表面氧化度的测定 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(6): 1722-1727. (WEI G, GU Z Y, GONG S S, et al. Determination of the Oxidizability on the Surface of the Graphene Oxide Layer by Infrared Spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(6): 1722-1727.)
- [19] LIU Z Y, ZHEN F, ZHANG Q G, et al. Nanoporous Biochar with High Specific Surface Area Based on Rice Straw Digestion Residue for Efficient Adsorption of Mercury Ion from Water [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 359: 127471-1-127471-8.
- [20] VARNOSFADERANI N A, SHOUSHARI M Z, GHAHFAROKHI S E M. $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ Nanoparticles for Lead Ions Adsorption Process from Water [J]. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2022, 638: 413859-1-413859-11.
- [21] YANG S T, CHANG Y L, WANG H F, et al. Folding/Aggregation of Graphene Oxide and Its Application in Cu^{2+} Removal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351(1): 122-127.
- [22] 梁永贤, 姚庆达, 许春树, 等. 氧化石墨烯和氧化石墨烯/聚乙烯亚胺复合材料对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附性能研究 [J]. *皮革与化工*, 2023, 40(1): 1-8. (LIANG Y X, YAO Q D, XU C S, et al. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ by Graphene Oxide and Graphene Oxide/Polyethylenimine Composites [J]. *Leather and Chemical Industry*, 2023, 40(1): 1-8.)
- [23] WANG Y C, LU Q Y. Dendrimer Functionalized Nanocrystalline Cellulose for $\text{Cu}(\text{II})$ Removal [J]. *Cellulose*, 2020, 27: 2173-2187.
- [24] ZHANG Y Y, YUAN K Z, MAGAGNIN L, et al. Schiff Base Functionalized Silica Aerogels for Enhanced Removal of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$: Performances, DFT Calculations and LCA Analysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142019-1-142019-17.
- [25] HUDA B N, WAHYUNI E T, MUDASIR M. Eco-friendly Immobilization of Dithizone on Coal Bottom Ash for the Adsorption of Lead(II) Ion from Water [J]. *Results in Engineering*, 2021, 10: 100221-1-100221-12.
- [26] MABUNGELA N, SHOOTO N D, DIKIO E D. Multi-application Fennel-Based Composites for the Adsorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ Ions from Water and Control of *Escherichia coli* and *Staphylococcus Aureus* [J]. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2022, 4: 171-185.