膦酸化氧化石墨烯-壳聚糖复合材料对Eu(III)的富集性能

蔡雅雯¹, 陈磊¹, 杨世通^{1,2*}, 徐琳¹, 吴春芳¹, 刘志勇¹, 陈兰花¹, 王爻凹^{1*}

1. 苏州大学医学部放射医学与防护国家重点实验室, 放射医学及交叉学科研究院(RAD-X), 江苏省高校放射医学协同创新中心, 苏州 215123

2. 东京大学理学系研究科地球与行星科学系, 东京 113-0033, 日本

*通讯作者, E-mail: shitongyang-dmn@outlook.com; shuaowang@suda.edu.cn

收稿日期: 2018-05-15; 接受日期: 2018-07-25; 网络版发表日期: 2018-12-04

国家自然科学基金(编号: 21790370, 21790374, U1732132, 41773004)、青年千人计划和江苏省高校优势学科建设资助项目

摘要 本文定向合成了一种新型的膦酸化氧化石墨烯(GO)-壳聚糖(CS)复合材料(GO-CS-P), 并将其应用于水体中三价Eu(III)的高效富集. 宏观实验结果显示, 这一复合材料对Eu(III)的吸附在5 min内即可达到平衡, 在pH 5.5和293 K条件下的最大吸附容量(106.14 mg/g)高于先前文献中报道的一系列吸附材料. 此外, GO-CS-P能够高效、选择性地从高盐度和多组分金属离子共存的水溶液中捕获Eu(III). X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometry, FTIR)、X射线吸收光谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)和X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)的分析结果表明, Eu(III)与GO-CS-P表面的膦酸酯基团和羧基发生共价结合, 形成稳定的内层络合物. 基于本文的研究发现, GO-CS-P复合材料在修复被三价镧系/镧系元素污染的地下水方面具有很大的应用潜力.

关键词 GO-CS-P复合材料, Eu(III), 去除性能, 光谱分析, 吸附机理

1 引言

近几十年来, 核工业的蓬勃发展以及全世界范围内不断增长的核电站建设为人类社会带来便利的同时, 也不可避免地产生了一系列含有⁶⁰Co、⁹⁰Sr、¹³¹I、¹³⁷Cs、¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu、²³⁸U、²³⁹Pu、²⁴¹Am和²⁴⁴Cm等放射性核素的废物和废水. 这些放射性产物一旦进入自然环境, 将会对土壤和地下水体系造成严重的污染, 进而给各种生物体带来潜在的健康威胁. 人类过度暴露于放射性核素会引发呕吐、腹泻、神经紊乱、淋巴

组织破坏甚至癌症等一系列疾病^[1,2]. 因此, 考虑到生态安全和人类健康, 如何快速高效地从污染水体中去除具有强放射性和高生物毒性的长寿命核素是一个亟待解决的科学难题.

铕(Eu)作为一种具有稳定同位素的镧系元素, 与三价镧系元素(如²⁴¹Am和²⁴⁴Cm)具有相似的物理化学行为, 在一系列吸附和光谱研究中常被用作它们的模拟物^[3,4]. 目前, 环境领域的研究人员已开发出多种技术应用于含Eu(III)废水的处理和净化, 如电化学还原法、吸附法、化学沉淀法和溶剂萃取法^[5-8]. 其中, 吸

引用格式: Cai Y, Chen L, Yang S, Xu L, Wu C, Liu Z, Chen L, Wang S. Removal performance of phosphorylated graphene oxide-chitosan composite towards Eu(III). *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 39–52, doi: 10.1360/N032018-00111

附法因操作简单、成本低和效率高等优势得到了广泛应用^[9,10]。沸石、膨润土、氧化铝、针铁矿和磷酸钛等无机材料常作为廉价吸附剂从水体中富集Eu(III)^[7,11-13]。但是, 这些无机材料对Eu(III)的吸附能力相对有限。此外, 研究者还尝试将低成本和具有良好生物相容性的天然有机高分子材料(如纤维素、壳聚糖及其衍生物)用于Eu(III)的去除。然而, 这类吸附剂由于耐酸碱碱性差而缺乏令人满意的稳定性和循环利用性能^[14,15]。碳基材料, 如活性炭(activated carbon, AC)、多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)、碳纳米纤维(carbon nanofibers, CNFs)和氧化石墨烯(graphene oxides, GO), 因其具有很高的比表面积和丰富的表面位点, 被认为是高效处理含Eu(III)废水的优良候选材料^[16-18]。然而, 碳基材料对目标放射性核素的吸附选择性较差。鉴于上述缺陷, 我们仍然需要通过合理的设计策略来合成具有良好物理化学稳定性以及对Eu(III)具有高吸附容量和优异吸附选择性的先进复合材料。

在我们之前的工作中, 合成了一种新型的膦酸化氧化石墨烯(GO)-壳聚糖(CS)复合材料(GO-CS-P), 并将其应用于水溶液中U(VI)的高效富集^[19]。静态批实验结果表明, 制备出的GO-CS-P复合材料对U(VI)展现出超快的吸附动力学、优异的饱和吸附容量和令人满意的吸附选择性。根据软硬酸碱理论, 作为路易斯硬酸的Eu(III)更易于和作为路易斯硬碱的膦酸酯和羧基等含氧给电子基团配位。并且, 先前的研究进一步证明三价镧系/锆系元素会优先和磷酸氧结合^[20]。此外, 从电子云密度上来看, Eu-膦酸酯配合物相比Eu-羧基配合物具有更高的稳定性^[20,21]。因此, GO-CS-P复合材料预计将对Eu(III)表现出优异的去除性能。本文合成了这种复合材料并通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析来表征其合成原理和结构特征。之后利用批实验技术考察GO-CS-P复合材料在不同环境水化学条件下对Eu(III)的吸附性能。最后, 结合X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometry, FTIR)、X射线吸收光谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)和XPS等表征技术进一步探讨Eu(III)和GO-CS-P之间潜在的相互作用机制, 评估GO-CS-P复合材料的环境去污潜力。

2 实验部分

2.1 材料和试剂

片状石墨(<600 μm, 99.95%纯度)、溴化锂和亚磷酸三乙酯购自阿拉丁工业有限公司(中国)。分析纯的壳聚糖和Eu(NO₃)₃·6H₂O分别从上海源叶生物技术有限公司和上海能源化工有限公司购买。实验中所用到的其他化学药品均为分析纯, 并于购买后直接使用。通过将一定量的Eu(NO₃)₃·6H₂O溶解于Milli-Q水中来制备Eu(III)储备液。

2.2 GO、GO-CS和GO-CS-P的合成与表征

GO、GO-CS和GO-CS-P的制备过程如图1所示。其中, GO以片状石墨作为原料通过改良的Hummer's法合成^[22]。具体地, 将1.0 g石墨粉置于含有25 mL浓H₂SO₄、0.75 g K₂S₂O₈和0.75 g P₂O₅的混合体系中, 在80℃条件下预氧化4.5 h。得到的黑色产物通过过滤收集并置于100℃烘箱中干燥。之后, 在冰浴和不断搅拌的条件下向干燥产物中缓慢加入125 mL浓H₂SO₄和1.0 g KMnO₄, 并将反应体系转移到35℃的水浴中继续反应24 h。随后, 加入一定量的水将反应体系进行稀释, 并加入25 mL 30%的H₂O₂直至反应液转变为亮黄色。将离心后收集到的固体用3.4%的HCl和丙酮反复洗涤以除去其中的杂质。将洗涤后的产物再次分散到Milli-Q水中, 通过在不同转速下离心对产物进行剥层处理, 得到层数较少的氧化石墨烯纳米片, 进行真空冷冻干燥以避免纳米片再次团聚。GO-CS复合材料通过本课题组之前报道的方法制备^[19]。具体来讲, 将4.0 g CS和0.2 g GO分别分散在250 mL Milli-Q水中。随后, 将GO分散液缓慢滴加到CS水溶液中并于60℃条件下加热搅拌回流24 h。产物通过离心分离收集并进行真空冷冻干燥。该合成过程借助氨基和羧基之间的酰胺化反应将CS接枝到片状GO上, 一方面消耗了GO表面的大部分羧基, 另一方面也改善了GO的生物相容性和功能化改性能力^[23]。接着, 将0.2 g GO-CS和0.5 g LiBr分散到400 mL的亚磷酸三乙酯溶液中并超声1.5 h。随后, 将混合液在N₂保护下置于150℃的油浴中反应36 h。产物通过四氢呋喃、Milli-Q水和N,N-二甲基甲酰胺反复洗涤并进行真空冷冻干燥。这一合成方法的核心是通过阿布佐夫(Abuzov)反应将GO-CS表面的活性羟基位点进行有机膦酸化改性, 进而制备出含有大量膦酸

图 1 GO、GO-CS和GO-CS-P的合成和结构示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram for the synthesis procedures and structures of GO, GO-CS and GO-CS-P (color online).

基团和少量残留羧基位点的GO-CS-P复合材料(图1)。

为了清晰地阐明上述化学改性过程,我们在KratosAxis UltraDLD光谱仪上采集了GO、GO-CS和GO-CS-P的XPS光谱并进行详细分析,测试条件为:单色Al-K α 射线源($h\nu=1486.6$ eV),采用静电和磁力混合的放大模式,出射角为90°。

2.3 吸附实验过程

GO-CS-P复合材料对Eu(III)的吸附实验采用静态批实验技术在开放的大气环境下进行,基本步骤如下:将GO-CS-P悬浮液、NaNO₃和Eu(III)的储备液同时加入到一系列10 mL聚乙烯离心管中并混合均匀,接着滴入痕量的HNO₃或NaOH溶液来调节实验体系的pH.将离心管置于摇床上轻轻振荡24 h,之后,于12000 r/min的转速下离心10 min对固相和液相进行分离.将得到的上清液经0.22 μ m的滤膜过滤,并通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)或电感耦合等

离子质谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定滤液中的Eu(III)浓度. Eu(III)在GO-CS-P复合材料上的吸附率和吸附量通过下列公式计算得到:

$$S\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

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

式中 C_0 (mg/L)为Eu(III)的初始浓度, C_e (mg/L)为滤液中残留的Eu(III)浓度, m/V (g/L)为反应体系的固液比。

2.4 光谱的采集和分析

光谱表征所需的样品采用和上述静态批实验类似的方法加以制备,具体步骤如下:将一定量的GO-CS-P悬浮液和NaNO₃溶液同时加入到500 mL的锥形瓶中,并在连续搅拌的条件下以每次10~50 μ L的增量滴加Eu(III)储备液,这一操作可以避免因局部Eu(III)浓度过高而引起沉淀.值得注意的是,在加入Eu(III)的过程中

需要对反应体系的pH进行监控, 并进行必要的调节使其保持在5.5. 将锥形瓶中的悬浮液在旋转振荡器上平衡24 h, 通过离心法分离固液相. 将得到的胶体样品密封于Ziploc袋中, 并置于冰箱中冷藏. 为了消除接触时间对吸附机理的影响和干扰, 光谱数据均于离心得到固体样品后的24 h之内采集. 具体地, XRD谱图在配备有Cu-K α ($\lambda=1.54056$ Å)射线的Bruker D8 Advance衍射仪上采集, FTIR光谱借助Thermo Nicolet 6700光谱仪(美国)进行采集, 测试范围为4000~400 cm⁻¹. Eu的L_{III}边XAS光谱在上海光源的BL14W1线站上采用透射模式收集, 借助Si(111)双晶单色仪对X射线能量进行调节. 获得的XAS数据借助IFEFFIT软件包中的Athena软件进行能量校正和 k 空间转换. XPS光谱采集的基本仪器条件与2.2节中描述的相同.

3 结果与讨论

3.1 材料表征

图2展示了GO、GO-CS和GO-CS-P的XPS全谱以及GO、GO-CS和GO-CS-P的O 1s轨道高分辨XPS谱图. 如图2(a)所示, 3种材料在~287和~533 eV处分别显示了C 1s和O 1s轨道的特征峰. 此外, GO-CS的全谱在~400 eV处出现了N 1s的峰, 这来源于GO表面接枝的CS分子. 而在GO-CS-P的全谱中出现了P 2p (~134 eV)和P 2s (~190 eV)的峰, 表明我们成功地对GO-CS表面进行了磷酸化修饰.

从图2(b)中可以看出, GO的O 1s谱图在较低的结合能区域呈现明显的拖尾峰. 借助去卷积分析, O 1s谱峰可进一步拟合为3个组分峰, 即位于531.54 eV处的O=C=O (氧原子与芳香族碳以双键形式连接, 对应于谱图的拖尾峰), 位于532.61 eV处的C-O-C (氧原子与芳香族碳以单键形式连接)和位于533.43 eV处的-OH (氧原子与脂肪族碳以单键形式连接) (表1)^[24-26]. GO与CS的酰胺化作用消耗了大量的羧基官能团, 导致其O 1s谱图中拖尾峰的强度明显减弱(图2(c)). 此外, 形成的GO-CS复合材料(图2(c)和表1)中O=C=O、C-O-C和-OH的结合能相对于GO (图2(b)和表1)来说整体向低值区域偏移. 如图2(d)所示, GO-CS-P的O 1s谱在较低的结合能区域内呈现出较宽的尾部, 这一现象对应于532.36 eV处存在的P-O峰. 同时, GO-CS中-OH基团的相对峰面积在磷酸化后显著降低(图2(d)对比图2

(c)). 这些光谱特征充分证实了GO-CS表面暴露的羟基位点与亚磷酸三乙酯中的磷酸酯基团之间发生了置换反应^[27,28].

3.2 宏观吸附数据

3.2.1 接触时间影响

图3展示的是pH 5.5时Eu(III)在GO-CS-P上的吸附动力学曲线. 显然, GO-CS-P对Eu(III)的去除过程相当快, 在5 min内即可达吸附平衡. 这一实验现象可以通过GO-CS-P复合材料的表面性质和溶液中Eu(III)的赋存形态来加以解释. 从我们先前的Zeta电位测量结果来看, GO-CS-P复合材料表面在pH 2.0~10.0范围内均呈现负电性^[19]. 基于Visual MINTEQ ver. 3.1软件的热力学模拟^[29], Eu(III)在pH 2.0~6.0的溶液中主要以Eu³⁺离子的形式存在(图4). 在这种情况下, 由于静电引力的作用, 带正电荷的Eu³⁺形态很容易被吸附在带负电荷的GO-CS-P表面. 此外, 具有纳米级尺寸的GO-CS-P复合材料在水溶液中表现出良好的分散性, 有利于Eu(III)与材料表面丰富的官能团位点进行结合^[30,31]. 这些优势促进了GO-CS-P复合材料通过化学吸附而非物理作用或质量扩散的方式对Eu(III)表现出超快的吸附动力学^[32,33].

3.2.2 pH和离子强度影响

图5所示为溶液pH和背景电解质浓度变化对GO-CS-P复合材料吸附Eu(III)的影响趋势. 具体地, 当背景电解质为0.01 mol/L NaNO₃溶液时, 随着反应体系的pH从2.0增加到8.5, GO-CS-P对Eu(III)的吸附率从~35%增加到~100%, 然后在pH>8.5范围内保持不变. 为了解释这种吸附趋势, 我们基于Eu(III)的初始浓度(5.0×10^{-5} mol/L)和Eu(OH)₃的溶度积常数(8.9×10^{-24})绘制出对应的pH-沉淀曲线(图5). 从图中可以清晰地看出, Eu(III)在溶液pH达到7.6时开始形成Eu(OH)₃沉淀. 因此, 当pH<7.6时GO-CS-P复合材料对Eu(III)的捕获归因于吸附作用而不是沉淀作用. 随着溶液pH从2.0上升到7.6, GO-CS-P复合材料上磷酸酯基团和羧基官能团的连续去质子化作用导致其表面电负性逐渐提高. 因此, 带正电荷的Eu³⁺、EuOH₂⁺和EuCO₃⁺等形态(图4)易于被材料表面带负电的活性位点吸附固定^[34,35]. 从图5中可以清晰地看出, Eu(III)在GO-CS-P上的吸附行为并不受离子强度变化的影响. 综合上述分

图 2 (a) GO、GO-CS和GO-CS-P的XPS全谱; (b) GO、(c) GO-CS和(d) GO-CS-P的O 1s轨道的高分辨XPS谱图(网络版彩图)
Figure 2 (a) XPS survey scans of GO, GO-CS and GO-CS-P; high resolution scans of O 1s spectra of GO (b), GO-CS (c) and GO-CS-P (d) (color online).

表 1 GO、GO-CS和GO-CS-P的O 1s轨道能量分配

Table 1 O 1s binding energy assignments in GO, GO-CS and GO-CS-P

Samples	Valence states of O 1s (eV)			
	O-C=O	C-O-C	-OH	P-O
GO	531.54	532.61	533.43	—
GO-CS	531.15	532.45	533.15	—
GO-CS-P	531.33	533.21	533.95	532.36

析, GO-CS-P对Eu(III)去除的内在驱动力可以归纳为内层络合作用($\text{pH} < 7.6$)和/或沉淀作用($\text{pH} > 7.6$)^[36].

3.2.3 吸附剂用量影响

在评估吸附剂应用于实际废水处理的成本效益时, 固体用量是一个不容忽视的考察因素. 从图6(a)中可以看出, 随着吸附剂浓度从0.01 g/L增加到0.15 g/L, GO-CS-P对Eu(III)的吸附率从~20%逐渐增加到~100%, 然后保持在最高水平不变. 鉴于这一固体浓

度-吸附率相关关系, 在实际的污水净化中有必要根据水体酸碱度和污染物浓度等因素优化吸附剂用量, 以降低处理成本.

如图6(b)所示, GO-CS-P复合材料对Eu(III)的吸附量随着固液比的升高而逐渐降低. 这一下降趋势可以从以下几个方面来进行解释: (1) 在较低的吸附剂浓度条件下, GO-CS-P复合材料在水溶液中表现出良好的分散性, 能够提供更多的活性位点用于Eu(III)的吸附固定. 相反, GO-CS-P含量的增加会导致悬浮液浓

图3 GO-CS-P对Eu(III)的吸附动力学曲线。 $T=293\text{ K}$, $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (网络版彩图)

Figure 3 Time-dependent sorption behavior of Eu(III) onto GO-CS-P. $T=293\text{ K}$, $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (color online).

图4 Eu(III)在不同pH溶液中的形态分布图。 $T=293\text{ K}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (网络版彩图)

Figure 4 Relative proportions of dissolved Eu(III) species as a function of pH. $T=293\text{ K}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (color online).

度过饱和, 引起吸附剂颗粒之间的相互碰撞和聚集, 进而造成比表面的降低。在这样的情况下, 复合材料表面可用的吸附位点数量将大大减少, 对Eu(III)的吸附量也会随之下降; (2) 溶液中吸附剂颗粒之间的碰撞絮凝会导致材料表面通过静电吸引等弱相互作用结合的Eu(III)被重新释放到溶液中^[37]。这两个因素可能是引起GO-CS-P对Eu(III)吸附量和固液比之间呈现负相关

图5 溶液pH和离子强度对GO-CS-P吸附Eu(III)的影响以及Eu(III)的沉淀曲线。 $T=293\text{ K}$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ (网络版彩图)

Figure 5 Effect of solution pH and ionic strength on the removal of Eu(III) by GO-CS-P. $T=293\text{ K}$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ (color online).

关系的主要原因。

3.2.4 吸附等温线

在3种不同的温度条件(293、313和333 K)下, Eu(III)在GO-CS-P复合材料上的吸附等温线如图7所示。显然, 温度的变化对Eu(III)吸附趋势的影响可以忽略不计。一般而言, 重金属离子在固体表面的吸附是一个极其复杂的过程, 会受到吸附剂性质、溶液环境化学条件以及重金属离子和吸附材料之间的具体结合模式的多重影响^[38]。鉴于此, 我们尝试从以下几个方面对Eu(III)在GO-CS-P复合材料上的温度非依赖性吸附趋势进行解释: (1) 在溶液中Eu(III)的浓度较低时, GO-CS-P表面的活性位点相对过量, 可以超快地吸附络合Eu(III), 这一快速的动力学过程能够消除温度对吸附过程的潜在影响^[39,40]; (2) 在较高的Eu(III)浓度条件下, GO-CS-P表面有限的官能团位点被逐渐占据, 被吸附的Eu(III)形态在固-液界面引入了相当大的正电性^[41,42]。在这种情况下, Eu(III)的水解作用将有利于使GO-CS-P表面电性的变化最小化。值得注意的是, Eu(III)与活性位点的络合作用是放热反应^[43,44], 而其相关化学形态的水解作用则是吸热反应^[45]。这两种作用的能量很有可能相互抵消, 因而GO-CS-P复合材料对Eu(III)的宏观吸附过程不受温度变化的影响。

如图7所示, 当Eu(III)的平衡浓度 C_e 从0.5 mg/L增加到20 mg/L时, GO-CS-P对Eu(III)的吸附量显著增加;

图 6 体系固液比对Eu(III)在GO-CS-P上吸附率(a)和吸附量(b)的影响趋势. $T=293\text{ K}$, $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (网络版彩图)

Figure 6 Sorption percentage (a) and amount (b) of Eu(III) on GO-CS-P as a function of solid content. $T=293\text{ K}$, $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (color online).

而当 C_e 值高于 20 mg/L 时, Eu(III)的吸附量达到表观平衡. 这种典型的L型曲线排除了吸附过程中发生沉淀作用的可能性^[46,47]. 在此, 实验得到的吸附等温线能够

通过朗格缪尔(Langmuir)模型 $\left(q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e}\right)$ 进行很

好的拟合, 表明GO-CS-P复合材料对Eu(III)的去除是化学吸附过程^[48]. 拟合得到的最大吸附容量($q_{\max}$)为 106.14 mg/g .

3.2.5 共存电解质和重金属离子影响

自然水体和污水体系通常具有很高的异质性和复杂性. 一系列普遍存在的电解质阳离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+})和常见的重金属离子(Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ni^{2+})可能会干扰各种固体材料对Eu(III)的吸附趋势^[39,40]. 鉴于此, 我们探讨了在 $T=293\text{ K}$ 和 pH

图 7 Eu(III)在GO-CS-P上的吸附等温线及Langmuir模型拟合结果. $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$. 实心符号代表不同温度下的实验数据点, 虚线代表Langmuir模型拟合结果(网络版彩图)

Figure 7 Sorption isotherms and Langmuir model fit of Eu(III) onto GO-CS-P. $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$. Symbols represent the experimental data and the dotted line is Langmuir model fit curve (color online).

5.5 条件下, 上述电解质和重金属离子对GO-CS-P去除性能的影响. 在实验中以不同金属离子的硝酸盐(即 $\text{M}(\text{NO}_3)_x$, $x=1\sim 3$)作为共存组分来源, 将Eu(III)在 0.01 mol/L NaNO_3 溶液中的吸附率作为比较其他阳离子影响作用的定量参考.

如图8(a)所示, 一价的 K^+ 离子对GO-CS-P吸附Eu(III)没有明显的竞争效应. 相反地, 二价的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子轻微地抑制了GO-CS-P对Eu(III)的去除. 一般来说, Eu(III)在GO-CS-P上的吸附驱动力可以概括为: (1) 静电吸引作用; (2) 表面络合作用. 根据以前的研究^[49], 磷相关的活性组分在电解质-磷脂界面对二价阳离子能够表现出一定的滞留能力. 另外, 阳离子和含磷基团形成的络合物表现为弱电解质, 因此金属离子不能通过表面水合作用(脱盐透析)被解吸下来. 在我们的竞争吸附实验中, 溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度(0.01 mol/L)远高于Eu(III)的初始浓度($5.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$). 因此, 我们可以推测这两种二价阳离子将优先扩散到GO-CS-P表面附近的双电层中^[50,51], 从而导致固体表面负电荷的屏蔽及表面电势的增加. 由于静电吸引力的降低, Eu(III)在GO-CS-P表面的附着变得更为困难. 相对于碱土金属离子, 三价的 Al^{3+} 离子更为显著地抑制了GO-CS-P对Eu(III)的去除. 与 Na^+ 、

图8 (a) 共存电解质离子对GO-CS-P吸附Eu(III)的影响。T=293 K, pH 5.5, $m/V=0.10$ g/L, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0 \times 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{electrolyte solution}}=0.01$ mol/L. (b) Eu(III)和竞争离子在多组分体系中的去除率。T=293 K, pH 5.5, $m/V=0.10$ g/L, $C_0=5.0 \times 10^{-5}$ mol/L (网络版彩图)

Figure 8 (a) Influence of coexisting cations on the sorption of Eu(III) onto GO-CS-P. T=293 K, pH 5.5, $m/V=0.10$ g/L, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0 \times 10^{-5}$ mol/L, $C_{\text{electrolyte solution}}=0.01$ mol/L. (b) Sorption percentages of Eu(III) and competitive metal ions in the multiple-component systems. T=293 K, pH 5.5, $m/V=0.10$ g/L, $C_0=5.0 \times 10^{-5}$ mol/L for a single metal ion (color online).

K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子相比, Al^{3+} 离子具有更高的价态和更小的离子半径, 因而与GO-CS-P之间的络合作用也相对更强^[39,40,51]。在这种情况下, 能够用于结合Eu(III)的表面官能团数量将因 Al^{3+} 离子的竞争作用而明显变少。同时, 大量存在的 Al^{3+} 离子也会影响GO-CS-P的表面电性, 进而抑制Eu(III)与带电位点间的络合作用^[52]。从图8(b)中可以看出, GO-CS-P对Eu(III)的去除性能几乎不受共存重金属离子的影响, 其原因可归结为Eu(III)本身具有较高的价态、较大的电荷密度、较强的电负性(electronegativity) (表2)以及与GO-CS-P之

间更高的亲和力^[53-57]。值得注意的是, GO-CS-P对Cu(II)的吸附率明显高于Co(II)、Cd(II)、Sr(II)和Ni(II)等离子, 这一实验现象可以从以下两方面来加以解释: (1) Cu(II)的电负性(electronegativity)和电子亲和力(electron affinity)均高于Co(II)、Cd(II)、Sr(II)和Ni(II) (表2)^[53-55]; (2) GO-CS-P复合材料中的氨基($-\text{NH}_2$)基团对Cu(II)具有良好的亲和力和络合性能^[58,59]。相应地, GO-CS-P材料在吸附了一定量的Cu(II)之后, 由于电荷排斥以及空间位阻效应等因素的影响, 对Eu(III)的去除能力略有降低。考虑到Eu(III)本身的价态优势及其与GO-CS-P表面活性位点之间的强亲和力, 整体上其吸附率受共存重金属离子的影响可以忽略不计。

3.2.6 吸附容量比较

为了验证GO-CS-P复合材料的去污应用潜力, 我们详细比较了各种吸附剂对Eu(III)的最大吸附容量(q_{max})。如表3所列, GO-CS-P复合材料对Eu(III)的吸附容量远高于ZSM-5分子筛^[11]、无机矿物及其衍生物(如膨润土、 $\alpha\text{-(Fe}_{0.85}\text{Al}_{0.15})\text{OOH}$ 、 $\alpha\text{-Ti(PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和氧化铝/膨化石墨($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EG}$)^[7,12-14]、2-噻吩甲酰三氟丙酮改性的聚氨酯泡沫(PUR@HTTA)^[62]、磁性纳米复合材料(如胡敏酸(humic acid)包覆四氧化三铁($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HA}$)和羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose)包覆四氧化三铁($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CMC}$)^[38,61]), 以及各种碳基材料(如活性炭、磁性GOs和CNFs)^[17,63,64], 稍低于凹凸棒石-铁氧化物复合材料^[59]和GO纳米片^[17]。值得注意的是, 凹凸棒石-铁氧化物复合材料中的铁在酸性条件下会无可避免地溶出, 这种不稳定性限制了其在污水处理中的进一步应用。相比之下, 我们合成的GO-CS-P复合材料在水溶液中具有更好的物理化学稳定性。与单纯的GO纳米片层相比, 本文合成的GO-CS-P密度更大, 从而可以更容易地从水溶液中分离出来。此外, 这种复合材料还在多组分共存的吸附体系中对Eu(III)展现出良好的吸附选择性。这些优点表明, GO-CS-P对于高效净化被Eu(III)污染的水体具有良好的应用前景。

3.3 微观吸附机理

为了进一步探讨Eu(III)的微观去除机理, 我们采用一系列光谱技术对吸附Eu(III)前后的GO-CS-P复合材料进行了详细表征。如图9(a)所示, Eu(III)的吸附并没有对GO-CS-P样品的XRD图谱产生明显影响, 这一

表 2 选定重金属离子的内在物化性质

Table 2 Intrinsic properties of selected heavy metal ions

Metal properties	Ionic radii (Å)	Atomic weight	Electronegativity	Hardness	Electron affinity
Co(II)	0.72	58.933	25.28	8.22	17.06
Cd(II)	0.97	112.41	27.20	10.29	16.91
Cu(II)	0.70	63.54	28.56	8.27	20.29
Sr(II)	1.33	87.62	27.3	16.3	11.03
Ni(II)	0.69	58.70	26.67	8.50	18.17
Eu(II)	0.98	151.97	~34	~9	~19

表 3 不同吸附材料对Eu(III)的最大吸附容量比较

Table 3 Comparison on the maximum sorption capacities of different adsorbents towards Eu(III)

Materials	Experimental conditions	$q_{\max}$ (mg/g)	References
ZSM-5 zeolite	pH 5.0, $T=298$ K	3.28	[11]
Al ₂ O ₃ /EG	pH 6.0, $T=293$ K	5.14	[60]
α -(Fe _{0.85} Al _{0.15})OOH	pH 5.5, $T=293$ K	6.75	[12]
Fe ₃ O ₄ @HA	pH 5.0, $T=293$ K	10.56	[61]
PUR@HTTA	pH 3.5, $T=293$ K	12.50	[62]
8-HQ/benzene/silica gel	pH 4.2, $T=293$ K	20.00	[43]
α -Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	pH 6.0, $T=298$ K	40.60	[7]
Bentonite	pH 4.1, $T=298$ K	42.10	[13]
Fe ₃ O ₄ @CMC	pH 5.5, $T=293$ K	42.26	[37]
Active carbon	pH 5.0, $T=298$ K	46.50	[16]
Magnetic GOs	pH 4.5, $T=298$ K	70.50	[63]
CNFs	pH 4.5, $T=298$ K	91.05	[64]
GO-CS-P	pH 5.5, $T=293$ K	106.14	This work
GO	pH 5.0, $T=298$ K	115.52	[18]
Attapulgate-iron oxide	pH 5.0, $T=293$ K	117.00	[65]

现象排除了Eu(III)在水溶液中发生同质沉淀或者在GO-CS-P表面发生异质共沉淀反应的可能性. 从图9(b)可以看出, 吸附Eu(III)前后GO-CS-P复合材料的FTIR光谱在峰位置和强度上都有一定的变化. 详细地, Eu(III)的吸附造成了969 cm⁻¹处P-O键特征振动的消失. 此外, 位于1200 cm⁻¹处C-O键和1575 cm⁻¹处O-C=O键的振动峰在结合Eu(III)之后均表现出明显的蓝移. 上述光谱变化表明, GO-CS-P表面的磷酸酯基团和羧基位点共同参与了对Eu(III)的吸附固定.

图10所示为Eu(NO₃)₃(aq)、Eu(OH)₃、EuPO₄·H₂O

等标准样品和Eu/GO-CS-P吸附样品的XAS光谱. 从图10(a)可以看出, 所有的X射线近边吸收结构(X-ray absorption near edge structure, XANES)谱图在6983 eV处均显示出强烈的吸收峰, 表明这些样品中的Eu均为正三价氧化态^[36]. 如图10(b)所示, Eu/GO-CS-P样品的 k^3 加权扩展X射线吸收精细结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)谱图与标准样品明显不同, 具体地, Eu/GO-CS-P在~8 Å⁻¹处的振荡峰相对于Eu(NO₃)₃(aq)标准样品来说明显变宽. 这两个样品在 $k>8.5$ Å⁻¹区域内的光谱信号也具有明显的差异. 鉴于

图9 GO-CS-P吸附Eu(III)前后的X射线粉末衍射(PXRD) (a)和FTIR (b)谱图。 $T=293\text{ K}$, $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (网络版彩图)

Figure 9 Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns (a) and FTIR spectra (b) of GO-CS-P before and after Eu(III) uptake. $T=293\text{ K}$, $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (color online).

此, 我们可以断定GO-CS-P复合材料对Eu(III)的吸附不是由离子交换或外层络合作用引起的。此外, Eu/GO-CS-P吸附样品在 $6.5\sim 11.0\text{ \AA}^{-1}$ 范围内的 $k^3\chi(k)$ 光谱也明显不同于Eu(OH)₃和EuPO₄·H₂O标准样品, 进而可以排除反应体系中生成氢氧化物和磷酸盐沉淀的可能性。根据上述XANES和EXAFS分析, GO-CS-P复合材料对Eu(III)的去除机制可归因于内层络合作用而非还原、离子交换、外层络合或沉淀作用。

XPS分析能够帮助我们进一步推断GO-CS-P复合材料对Eu(III)的吸附机理, GO-CS-P的XPS全谱在 ~ 533 、 ~ 285 和 $\sim 134\text{ eV}$ 处分别呈现O 1s、C 1s和P 2p

图10 含Eu参比样品和吸附样品的XANES (a)和 k^3 -加权的EXAFS谱图(b)。 $T=293\text{ K}$, $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.1\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (网络版彩图)

Figure 10 XANES (a) and k^3 -weighted EXAFS spectra (b) of Eu reference and uptake samples. $T=293\text{ K}$, $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.1\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (color online).

峰(图11(a))。吸附Eu之后的谱图中出现了新的Eu 3d峰, 即 1135.0 eV 处的Eu 3d_{5/2}和 1164.5 eV 处的Eu 3d_{3/2} (图11(b))。这个光谱特征表明, 被吸附Eu的存在形式为Eu(III)而非Eu(II), 因为后者的Eu 3d_{5/2}和Eu 3d_{3/2}特征峰分别位于 1125.5 和 1157.3 eV 处^[66]。另外, 涉及吸附Eu(III)的官能团可以从P 2p和O 1s光谱的拟合中加以推断。如图11(c, d)和表4所示, 吸附Eu(III)后GO-CS-P样品的P 2p_{1/2}和P 2p_{3/2}峰向较低的结合能移动, 表明P组分在Eu(III)的吸附固定中起到了关键作用。此外, Eu(III)与GO-CS-P的相互作用也引起了O 1s光谱的明显变化。具体而言, P-O、O-C=O和-OH键的结合能向低值区域偏移, 并且它们的相对峰面积也明显下降(图11(e, f)和表4)。鉴于此, GO-CS-P对Eu(III)的高效去除可归因于Eu(III)与含磷基团和羧基位点的强络合作用。

4 结论

本工作基于定向设计合成策略, 利用壳聚糖和氧化石墨烯之间的酰胺化反应以及后续的磷酸化过程制备出新型的GO-CS-P复合材料, 并在不同的水环境化学条件下探究了Eu(III)在该材料上的吸附行为。静态批处理实验结果显示, GO-CS-P对Eu(III)表现出超快的去除动力学(5 min内即可达吸附平衡)和较高的吸附容量(在 $\text{pH } 5.5$ 和 293 K 条件下为 106.14 mg/g)。此外, 即使在浓度高达 0.5 mol/L 的NaNO₃溶液中, GO-CS-P对

图 11 (a) 吸附Eu(III)前后GO-CS-P样品的XPS全谱; (b) 吸附Eu(III)后GO-CS-P样品的Eu 3d轨道高分辨XPS谱图; (c) Eu(III)吸附前和(d) Eu(III)吸附后GO-CS-P样品的P 2p轨道高分辨XPS谱图; (e) Eu(III)吸附前和(f) Eu(III)吸附后GO-CS-P样品的O 1s轨道高分辨XPS谱图. $T=293\text{ K}$, $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (网络版彩图)

Figure 11 (a) XPS survey scans of GO-CS-P before and after Eu(III) sorption; (b) high-resolution XPS spectra of Eu 3d for Eu(III)-loaded GO-CS-P sample; high resolution scans of P 2p spectra before (c) and after (d) Eu(III) sorption; high resolution scans of O 1s spectra before (e) and after (f) Eu(III) sorption. $T=293\text{ K}$, $\text{pH } 5.5$, $m/V=0.10\text{ g/L}$, $C_{\text{Eu(III)initial}}=5.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $I=0.01\text{ mol/L NaNO}_3$ (color online).

表 4 吸附Eu(III)前后GO-CS-P样品的P 2p、O 1s和Eu 3d轨道结合能变化

Table 4 Binding energies of P 2p, O 1s and Eu 3d before and after Eu(III) sorption on GO-CS-P

Samples	Valence states							
	P 2p (eV)		O 1s (eV)				Eu 3d (eV)	
	P 2p _{3/2}	P 2p _{1/2}	O–C=O	P–O	C–O–C	–OH	Eu 3d _{5/2}	Eu 3d _{7/2}
Before Eu(III) sorption	133.79	134.83	531.33	532.36	533.21	533.95	–	–
After Eu(III) sorption	133.57	134.58	531.23	532.09	532.96	533.61	1135.00	1164.50

Eu(III)的去除性能也不受电解质离子的影响. 而且, 在含有常见重金属离子的模拟废水中, GO-CS-P对Eu(III)仍能表现出良好的吸附选择性. 结合宏观吸附数据和多种微观光谱分析, Eu(III)主要是通过GO-

CS-P表面的磷酸酯和羧基基团形成内层络合物而被吸附固定. 本研究表明, GO-CS-P复合材料是从放射性废水中高效去除Eu(III)及三价锕系核素²⁴¹Am和²⁴⁴Cm的优秀候选材料.

参考文献

- Mettler Jr FA, Voelz GL. *N Engl J Med*, 2002, 346: 1554–1561
- Christodouleas JP, Forrest RD, Ainsley CG, Tochner Z, Hahn SM, Glatstein E. *N Engl J Med*, 2011, 364: 2334–2341
- Chen CL, Wang XK, Nagatsu M. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2362–2367

- 4 Prodromou M, Pashalidis I. *Desalin Water Treat*, 2016, 57: 5079–5088
- 5 Gibilaro M, Massot L, Chamelot P, Cassayre L, Taxil P. *Electrochim Acta*, 2009, 55: 281–287
- 6 Makrlík E, Vaňura P, Selucký P. *J Radioanal Nucl Chem*, 2010, 283: 571–575
- 7 Luo MB, Liu SJ, Yu HH. *Technol Water Treat*, 2002, 28: 274–277 (in Chinese) [罗明标, 刘淑娟, 余亨华. 水处理技术, 2002, 28: 274–277]
- 8 Yang SY, Wang XX, Chen ZS, Li Q, Wei BB, Wang XK. *Prog Chem*, 2018, 30: 225–242 (in Chinese) [杨姗姗, 王祥学, 陈中山, 李倩, 韦犇犇, 王祥科. 化学进展, 2018, 30: 225–242]
- 9 Ali J, Wang H, Iftikhar J, Khan A, Wang T, Zhan K, Shahzad A, Chen Z, Chen Z. *Chem Eng J*, 2018, 332: 387–397
- 10 Hua M, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q. *J Hazard Mater*, 2012, 211–212: 317–331
- 11 Shao DD, Fan QH, Li JX, Niu ZW, Wu WS, Chen YX, Wang XK. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, 123: 1–9
- 12 Li M, Liu H, Chen T, Hayat T, Alharbi NS, Chen C. *J Mol Liq*, 2017, 236: 445–451
- 13 Liu SS, Xu H, Wang MM, Song XP, Liu Q. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 292: 889–895
- 14 Cadogan EI, Lee CH, Popuri SR. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2015, 102: 286–297
- 15 Kelley C, Mielke RE, Dimaquibo D, Curtis AJ, DeWitt JG. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 1439–1443
- 16 Gad HMH, Awwad NS. *Sep Sci Tech*, 2007, 42: 3657–3680
- 17 Romanchuk AY, Slesarev AS, Kalmykov SN, Kosynkin DV, Tour JM. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 2321–2327
- 18 Anitha K, Namsani S, Singh JK. *J Phys Chem A*, 2015, 119: 8349–8358
- 19 Cai Y, Wu C, Liu Z, Zhang L, Chen L, Wang J, Wang X, Yang S, Wang S. *Environ Sci-Nano*, 2017, 4: 1876–1886
- 20 Dam HH, Reinhoudt DN, Verboom W. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 367–377
- 21 Kaur M, Zhang H, Martin L, Todd T, Qiang Y. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 11942–11959
- 22 Luo J, Cote LJ, Tung VC, Tan ATL, Goins PE, Wu J, Huang J. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17667–17669
- 23 Crini G, Badot PM. *Prog Polymer Sci*, 2008, 33: 399–447
- 24 Krishnamoorthy K, Veerapandian M, Yun K, Kim SJ. *Carbon*, 2013, 53: 38–49
- 25 Ganguly A, Sharma S, Papakonstantinou P, Hamilton J. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17009–17019
- 26 Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner RD, Stankovich S, Jung I, Field DA, Ventrice Jr CA, Ruoff RS. *Carbon*, 2009, 47: 145–152
- 27 Amaral IF, Granja PL, Barbosa MA. *J Biomater Sci Polymer Ed*, 2005, 16: 1575–1593
- 28 Sherwood PMA. *Surf Sci Spectra*, 2002, 9: 62–66
- 29 Gustafsson JP. Visual MINTEQ Ver 3.1. Stockholm: Department of Land and Water Resources Engineering. <https://vminteq.lwrkth.se/download/>
- 30 Pang H, Wang X, Yao W, Yu S, Wang X. *Sci Sin-Chim*, 2018, 48: 58–73 (in Chinese) [庞宏伟, 王祥学, 姚文, 于淑君, 王祥科. 中国科学: 化学, 2018, 48: 58–73]
- 31 Hui KS, Chao CYH, Kot SC. *J Hazard Mater*, 2005, B127: 89–101
- 32 Sheng GD, Yang ST, Zhao DL, Sheng J, Wang XK. *Sci China Chem*, 2012, 55: 182–194 [盛国栋, 杨世通, 赵东林, 盛江, 王祥科. 中国科学: 化学, 2012, 42: 60–73]
- 33 Ho YS, Ng JCY, McKay G. *Sep Purif Methods*, 2000, 29: 189–232
- 34 Wang CZ, Shi WQ, Lan JH, Zhao YL, Wei YZ, Chai ZF. *Inorg Chem*, 2013, 52: 10904–10911
- 35 Ionova G, Ionov S, Rabbe C, Hill C, Madic C, Guillaumont R, Krupa JC. *Solvent Extr Ion Exch*, 2001, 19: 391–414
- 36 Sun Y, Wang Q, Chen C, Tan X, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6020–6027
- 37 Cai Y, Yuan F, Wang X, Sun Z, Chen Y, Liu Z, Wang X, Yang S, Wang S. *Cellulose*, 2017, 24: 175–190
- 38 Chen HJ, Huang SY, Zhang ZB, Liu YH, Wang XK. *Acta Chim Sin*, 2017, 75: 560–574 (in Chinese) [陈海军, 黄舒怡, 张志宾, 刘云海, 王祥科. 化学学报, 2017, 75: 560–574]
- 39 Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 3935–3948
- 40 Babel S. *J Hazard Mater*, 2003, 97: 219–243
- 41 Piasecki W, Sverjensky DA. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72: 3964–3979
- 42 Hiemstra, Van Riemsdijk WH. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 210: 182–193
- 43 El-Shazly EAA, Sheha RR, Someda HH. *J Radioanal Nucl Chem*, 2006, 268: 255–260
- 44 Chen Y, Zhu B, Wu D, Wang Q, Yang Y, Ye W, Guo J. *Chem Eng J*, 2012, 181–182: 387–396

- 45 Baes CF, Mesmer RE. *Am J Sci*, 1981, 281: 935–962
- 46 Dong P, Wu X, Sun Z, Hu J, Yang S. *Chem Eng J*, 2014, 256: 128–136
- 47 Yuan F, Wu C, Cai Y, Zhang L, Wang J, Chen L, Wang X, Yang S, Wang S. *Chem Eng J*, 2017, 322: 353–365
- 48 Zhao D, Chen L, Xu M, Feng S, Ding Y, Wakeel M, Alharbi NS, Chen C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 10290–10297
- 49 Bellemare F, Lesage R. *J Colloid Interface Sci*, 1991, 147: 462–473
- 50 Nir S, Newton C, Papahadjopoulos D. *Bioelectrochem Bioenerg*, 1978, 5: 116–133
- 51 Usman ARA. *Geoderma*, 2008, 144: 334–343
- 52 Mota AM, Rato A, Brazia C, Gonçalves MLS. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 1970–1974
- 53 Pearson RG. *Inorg Chem*, 1988, 27: 734–740
- 54 Kobayashi S, Mizushima A, Sasuga A, Watanabe M. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54: 761–763
- 55 Dean JA. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th Ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 1999
- 56 Li N, Zhang L, Chen Y, Fang M, Zhang J, Wang H. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 835–841
- 57 Bruce Martin R. *Inorg Chim Acta*, 1998, 283: 30–36
- 58 Yan H, Dai J, Yang Z, Yang H, Cheng R. *Chem Eng J*, 2011, 174: 586–594
- 59 Ghaee A, Shariaty-Niassar M, Barzin J, Matsuura T. *Chem Eng J*, 2010, 165: 46–55
- 60 Sun Y, Chen C, Tan X, Shao D, Li J, Zhao G, Yang S, Wang Q, Wang X. *Dalton Trans*, 2012, 41: 13388–13394
- 61 Yang S, Zong P, Ren X, Wang Q, Wang X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 6891–6900
- 62 Saeed MM. *J Radioanal Nucl Chem*, 2003, 256: 73–80
- 63 Li D, Zhang B, Xuan F. *J Mol Liq*, 2015, 211: 203–209
- 64 Sun Y, Wu ZY, Wang X, Ding C, Cheng W, Yu SH, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 4459–4467
- 65 Lu Z, Hao Z, Wang J, Chen L. *J Ind Eng Chem*, 2016, 34: 374–381
- 66 Si D, Geng B, Wang S. *CrystEngComm*, 2010, 12: 2722–2727

Removal performance of phosphorylated graphene oxide-chitosan composite towards Eu(III)

Yawen Cai¹, Lei Chen¹, Shitong Yang^{1,2*}, Lin Xu¹, Chunfang Wu¹, Zhiyong Liu¹, Lanhua Chen¹, Shuao Wang^{1*}

¹ State Key Laboratory of Radiation Medicine and Protection, School for Radiological and Interdisciplinary Sciences (RAD-X), Collaborative Innovation Center of Radiation Medicine of Jiangsu Higher Education Institutions, Soochow University, Suzhou 215123, China

² Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, Tokyo 113-0033, Japan

*Corresponding authors (email: shitongyang-dmn@outlook.com; shuaoawang@suda.edu.cn)

Abstract: In this work, a novel phosphorylated graphene oxide (GO)-chitosan (CS) composite (denoted as GO-CS-P) was rationally prepared and applied for Eu(III) enrichment. According to the macroscopic experimental results, the sequestration of Eu(III) by GO-CS-P was ultrafast and the sorption equilibrium reached within 5 min. Based on Langmuir model fit, the maximum sorption capacity of Eu(III) at pH 5.5 and 293 K was calculated to be 106.14 mg/g, being higher than a variety of the previously reported materials. More importantly, GO-CS-P could effectively and selectively capture Eu(III) from the aqueous solution of high salinity and multiple components. The X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses suggested that Eu(III) mainly formed inner-sphere complexes with the surface phosphonate and carboxyl groups. Overall, the newly synthesized GO-CS-P composite possessed great application potential in the remediation of trivalent lanthanide/actinide-polluted groundwater.

Keywords: GO-CS-P composite, Eu(III), removal performance, spectral analyses, sequestration mechanisms

doi: [10.1360/N032018-00111](https://doi.org/10.1360/N032018-00111)