

苗育, 郭学涛, 宋晓梅, 等. 氧化石墨烯对泰乐菌素的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1): 183-188.

MIAO Yu, GUO Xue-tao, SONG Xiao-mei, et al. The sorption properties of tylosin on graphene oxide[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1): 183-188.

氧化石墨烯对泰乐菌素的吸附特性

苗育, 郭学涛*, 宋晓梅, 高良敏, 胡友彪

(安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001)

摘要:通过改良 Hummer 方法制备了氧化石墨烯(GO),通过批量平衡试验考察了其泰乐菌素的吸附特性和机制。研究表明:GO 对泰乐菌素的吸附在 24 h 可达到动态吸附平衡,吸附动力学可用拉格朗日二级动力学模型较好地拟合;吸附等温线用线性吸附模型可以较好地拟合;吸附随着 pH 值的升高而降低,随着离子强度的增大而减弱。

关键词:氧化石墨烯;泰乐菌素;吸附;动力学

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)01-0183-06 doi:10.11654/jaes.2016-0861

The sorption properties of tylosin on graphene oxide

MIAO Yu, GUO Xue-tao*, SONG Xiao-mei, GAO Liang-min, HU You-biao

(School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: In this study, graphene oxide(GO) was prepared by the modified Hummer approach. The adsorption characteristics and mechanisms of GO to tylosin were investigated via a series of batch equilibrium experiments. The results indicated that the dynamic adsorption of tylosin on GO reached equilibrium at 24 h. The kinetics of adsorption was described well by the pseudo-second-order model, and Henry models were more suitable for the sorption isotherm. Besides, the adsorption capacity increased as the decreasing pH whereas it decreased with the increase of ionic strength.

Keywords: graphene oxide; tylosin; adsorption; kinetics

近年来,石墨烯引起了人们的广泛关注,因为这不仅是一种新型的二维碳纳米材料,还是碳纳米管、石墨和布基球的基本构成物质。而用改良 Hummers 方法将石墨强氧化过后得到的氧化石墨烯(GO),更是一种新兴的纳米材料,在很多方面都得以应用,包括环境修复^[1]。GO 由多种官能团组成,比如羟基、羧基和环氧树脂官能团等,这不但可以加强其本身的可分配性,而且可以用作吸附剂^[2]。

吸附是环境中污染物去除的重要途径,通过研究

污染物和吸附剂间的吸附特性,可以明确污染物与吸附剂间的吸附机理^[3]。GO 所具有的网状结构更有利于去除水中的污染物^[4]。Gao 等^[5]报道了 GO 吸附水中的四环素主要是通过 π - π 键和阳离子- π 结合键。Tang 等^[6]报道了 GO 对环丙沙星和诺氟沙星的吸附主要以 π - π 电子力和疏水作用为主导。

泰乐菌素作为目前被普遍使用的兽用抗生素,已经在环境中普遍被检测到^[6]。泰乐菌素作为大环内酯类抗生素的一种,含有一个内酯结构的 16 元大环,呈

收稿日期:2016-06-29

作者简介:苗育(1992—),女,河南南阳人,硕士研究生,从事有机污染物迁移转化的研究。E-mail: 305506232@qq.com

* 通信作者:郭学涛 E-mail: guoxuetao2005@163.com

基金项目:国家自然科学基金(41503095);安徽省高等学校自然科学基金重点项目(KJ2015A016);安徽理工大学青年基金重点项目(QN201507);安徽理工大学博士基金(ZY540)

Project supported: China National Science Fund Program(41503095); Natural Science Foundation of Universities of Anhui Province(KJ2015A016); The Key Science Foundation for Young Teachers of Anhui University of Science and Technology(QN201507); The PhD Fund of Anhui University of Science and Technology(ZY540)

弱碱性, pK_a 在 7.1~8.0 之间, 易溶于水; 而四环素、环丙沙星和诺氟沙星均是小分子抗生素, 物理化学特性和泰乐菌素明显不同, 其在氧化石墨烯上的吸附机制不适用于泰乐菌素。

通过吸附动力学、吸附等温线实验及 pH 值和离子强度对吸附的影响实验, 可进一步明确 GO 对泰乐菌素的吸附特性和机制, 此研究可以为微污染水体中抗生素的去除提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

泰乐菌素 (TYL, 纯度 >95%) 购于美国 Sigma 公司; 乙腈和甲酸均为色谱纯, 购于美国 Sigma 公司; 其他试剂均为分析纯, 购于国药试剂有限公司; 实验用水为超纯水, 由 Milli-Q 超纯水制备 (Merck Millipore Advantage A10)。

1.2 氧化石墨烯的制备

GO 是由改良的 Hummers 方法^[1]制备的。取石墨薄片 1.5 g, 加入 200 mL 浓 H_2SO_4/H_3PO_4 混合液 (9:1), 在冰浴条件中搅拌并冷却, 再向上述混合液中缓缓加入 $KMnO_4$ 9 g, 反应中放出少量热量并且使溶液升温至 35~45 °C, 然后将反应溶液加热至 50 °C, 搅拌 24 h 后冷却至室温, 再将反应溶液倒入 200 mL 含 30% H_2O_2 (4 mL) 的冰水中。将溶液在 1000 $r \cdot \min^{-1}$ 条件下离心 5 min 后, 取用上清液离心分离 (5000 $r \cdot \min^{-1}$) 10 min 后, 弃去其上清液, 留混合物。依次用 100 mL 去离子水、40 mL 30% HCl 洗涤, 所得悬浮溶液在 3000 $r \cdot \min^{-1}$ 下离心 10 min, 再进行冷冻干燥, 制得蓬松的石墨烯粉末。最后将上述石墨烯粉末在 50 °C 下真空干燥 24 h。

1.3 氧化石墨烯的表征

本研究通过扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射法 (XRD)、傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 和 Raman 光谱法对 GO 进行表征。SEM 和 TEM 的型号分别为美国 FEI 公司的 NOVA NANOSEM430 和日本 JEOL 的 JEM-2010HR。做 SEM 时, 将样品粘在导电胶上, 用 10 kV 的加速电压对 GO 的形貌和微观结构进行观察; 而 TEM, 是先将样品分散于乙醇中, 再滴在炭支撑膜上, 干燥后进行表征, 加速电压为 200 kV。XRD、FTIR 和 Raman 光谱的测量方法如下: 使用岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪对 GO 在 5°~60° 内进行 X 射线衍射, X 射线发射源为 $CuK\alpha$ (波长 0.154 nm), 管压 40 kV, 管流 100 mA; 在

波数 500~4000 cm^{-1} 的范围内, 将样品与研磨的 KBr 粉末混合后压片, 用 Thermo Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪对 GO 进行测量, 以确定 GO 所含官能团类别; 最后设激光波长为 532 nm 以判断 GO 结晶是否有序, 采用法国 HJY 公司的 LabRAM Aramis 型显微激光 Raman 光谱仪。

样品的表面电势用 Zetasizer Nano ZS90 (英国 Malvern 公司) 进行电位分析, 表面电势的测试在 pH=4~11 的溶液中进行。样品的孔隙结构参数通过 ASAP2020 和 TriStar3000 (美国 Micromeritics 公司) 进行分析。样品首先在 200 °C 下真空脱气 4 h, 然后在液氮温度 (77.4 K) 下测试其对氮气的吸-脱附等温线。采用 BET 法计算比表面积 (S_{BET}), 密度泛函数理论 (DFT) 或 BJH 法计算孔径分布。

1.4 试验方法

1.4.1 吸附动力学试验

称取 0.01 g GO 样品于离心管中, 加入用 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ KNO_3 溶液配制的泰乐菌素的吸附液, 并加入微量的叠氮化钠 NaN_3 , 使其浓度为 0.001 $mol \cdot L^{-1}$, 以抑制水体中微生物, 恒温 (25±2) °C 振荡, 分别在相应的时间点取样。于 3000 $r \cdot \min^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液分析检测。

1.4.2 吸附等温线试验

配置一系列初始浓度范围为 0.5~50 $mg \cdot L^{-1}$ 泰乐菌素的溶液。分别加入一定量的 GO 样品, 用 30 mL 的玻璃离心管作为反应容器, 放入恒温 (25±2) °C、150 $r \cdot \min^{-1}$ 的摇床中振荡达到平衡。每个样品重复 2 个平行样, 每个浓度设置空白样品对照。平衡后静置 24 h 取上清液, 使 GO 颗粒完全沉淀。用移液枪吸取 1.0 mL 的上清液于棕色色谱瓶中待测试。

1.4.3 pH 值和离子强度影响实验

pH 值的影响实验: 泰乐菌素的初始浓度为 10 $mg \cdot L^{-1}$, 用 HNO_3 或 KOH 把体系 pH 值调为 3.0~11.0, 离子强度为 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ 的 KNO_3 。离子强度影响实验: 设置泰乐菌素的初始浓度为 10 $mg \cdot L^{-1}$, 用 KNO_3 将体系离子强度调节至 0~0.1 $mol \cdot L^{-1}$, pH 值为 5.0。

1.4.4 泰乐菌素的分析检测

吸附泰乐菌素后的分析检测采用高效液相色谱法 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC), 所选用的仪器是 Hitachi Lachrom L-2000 高效液相色谱仪。色谱柱型号为菲罗门 C18(2) 型 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相为乙腈和 pH=2、浓度为 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ 的磷酸二氢钾, 比例为 35:65, 进样量为 50 μL , 流

速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 检测波长为 290 nm 。

1.5 吸附模型

吸附动力学采用拉格朗日一级动力学方程和拉格朗日二级动力学方程分别进行拟合,其表达式分别如公式(1)和(2)所示:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中: q_e 为吸附达到饱和时的饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为吸附时间为 t 时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为拉格朗日一级动力学吸附反应速率常数, h^{-1} ; k_2 为拉格朗日二级动力学吸附速率反应常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

吸附等温线分别用线性吸附模型、Freundlich 吸附模型、Langmuir 吸附模型进行拟合:

$$\text{线性吸附模型: } q_e = k_d C_e \quad (3)$$

$$\text{Freundlich 等温吸附模型: } q_e = k_f C_e^n \quad (4)$$

$$\text{Langmuir 等温吸附模型: } q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

式中: q_e 为泰乐菌素在固相中的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为泰乐菌素在液相中的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k_d 为泰乐菌素在固相和液相中的线性分配系数, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; k_f 是 Freundlich 分配系数, $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$, 用于表征吸附作用强弱; n 无量纲指数, 可以表征吸附等温线的非线性程度; q_m 为 Langmuir 饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; b 是 Langmuir 吸附常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯的表征

图 1 为 GO 的 SEM 和 TEM 图。从 SEM 图上可以清晰地看到 GO 表面呈现片状褶皱且纹路杂乱无序的层状结构, 可能是因为氧化作用后的含氧官能团减弱了层与层间的作用力。从 TEM 图中能够清晰地看出其表面呈半透明不规则模状, 阴影部分表明了 GO 的层状结构, 印证了 SEM 图。

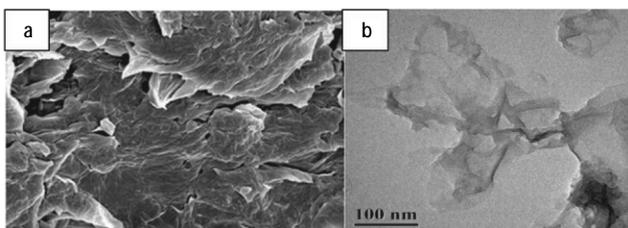


图 1 氧化石墨烯的 SEM 图(a)和 TEM 图(b)

Figure 1 SEM(a) and TEM(b) images of GO

从 GO 样品 FTIR 光谱上可以看到一系列吸收峰(图 2), 表明 GO 表面有大量含氧官能团: 在 3392 cm^{-1} 处出现明显的 -OH 的伸缩振动峰^[8]; 在 1741 cm^{-1} 和 1617 cm^{-1} 处分别出现了羧基基团的 C=O 和 C=C 的伸缩振动峰, 可能是由 GO 晶体本身的 sp^2 网状结构形成的; 在 1217 cm^{-1} 、 1053 cm^{-1} 和 864 cm^{-1} 处均有不同的特征峰出现, 依次是酚的 C-OH 的伸缩振动峰、烷氧基 C-O 的伸缩振动峰和 C-O-C 的伸缩振动峰^[4,7,9]。

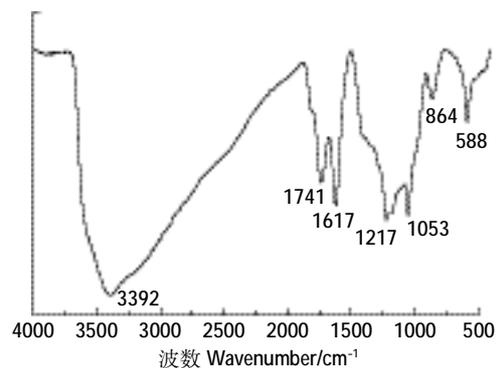


图 2 氧化石墨烯的红外光谱图

Figure 2 FTIR spectra of GO

Raman 光谱是进一步探测 GO 特征结构的直接有效的方法, 特别是可以确认 GO 的不足和结构是否有序。图 3 为氧化石墨烯的 Raman 光谱。第一个特征峰 G 峰出现在 1598 cm^{-1} 处, 它主要来自于平面内 sp^2 键的振动; 第二个特征峰 D 峰出现在 1342 cm^{-1} 处, D 峰的存在说明了 GO 结构存在缺陷。在本次实验中, 这是由于石墨氧化成 GO 导致的, 这样的结构包括含共价键的含氧官能团(如羟基、环氧、羰基), 这些官能团破坏了共轭双键的网状结构。它主要是因为 GO 的缺陷激活了六元环的呼吸模式^[10]。G 和 D 的相对强度

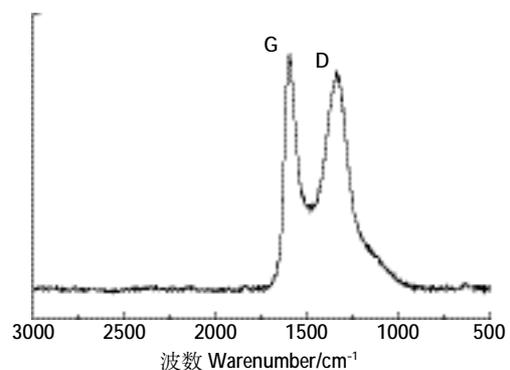


图 3 氧化石墨烯拉曼光谱图

Figure 3 Raman spectra of GO

峰值比(IG/ID)能够衡量物质障碍程度,尽管含氧官能团能破坏结构使D峰升高,但D峰仍然相对较低。

图4为GO的XRD图,在 $2\theta=10^\circ$ 处明显出现了尖锐狭窄的特征峰。这表明石墨的成功氧化和石墨烯的形成^[11]。GO表层在水中完整地剥落,然后在干燥的过程中重新聚集形成。GO中存在的包括羟基、环氧和羧基组在内的含氧官能团可能是导致层间距增加的主要原因^[12]。

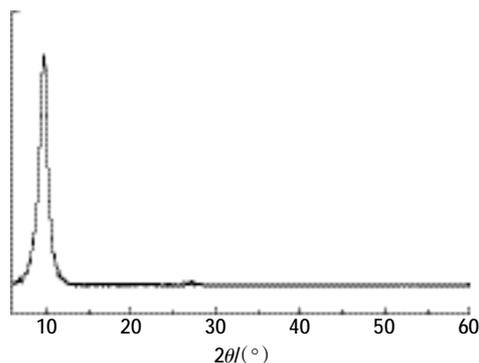


图4 氧化石墨烯的X射线衍射图

Figure 4 XRD patterns of GO

通过氮气的吸附-脱附等温线可知,GO的平均孔径和比表面积分别为 3.693 nm 和 $8.638\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。等电点为 9.2 ,因此当 $\text{pH}<9.2$ 时,GO表面带正电荷,吸附表面带负电荷的物质的能力比较强;而当 $\text{pH}>9.2$ 时,表面带负电荷的GO吸附表面带正电荷的物质的能力就比较强。

2.2 氧化石墨烯对泰乐菌素的吸附动力学特性

GO对不同浓度的泰乐菌素的吸附动力学以及用一级和二级动力学模型对动力学数据拟合参数分别见图5和表1(吸附的 $\text{pH}=7.0$)。从图中可见,10、 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 泰乐菌素在GO上表现出的动力学行为相似:

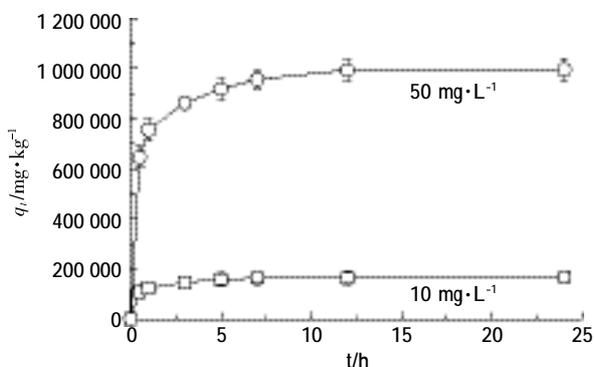


图5 氧化石墨烯对不同浓度泰乐菌素的吸附动力学

Figure 5 Effect of initial concentration on the sorption kinetics of tylosin on graphene oxide

表1 泰乐菌素在氧化石墨烯上吸附动力学的模型拟合

Table 1 The pseudo-first-order and pseudo-second-order sorption models constants of tylosin

条件 Conditions	一级动力学 Pseudo-first-order		二级动力学 Pseudo-second-order	
	k_1/h^{-1}	R^2	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	R^2
氧化石墨烯 GO $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.041	0.982	18.657	0.999
$50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.255	0.982	25.119	0.999

在 24 h 时吸附基本达到完全动态平衡,在 $0\sim 5\text{ h}$ 内是快速吸附的过程,这期间泰乐菌素的吸附量超过总吸附量的 92% ;随后吸附速率平稳放缓,到 12 h 时吸附量达到总吸附量的 99% ,此后吸附量随着时间的延续略微增加直至达到吸附平衡。Guo等^[13]的研究表明泰乐菌素在针铁矿与腐植酸复合物上于 7 h 达到吸附平衡。这种差异可能是因为GO表面的吸附点位有限,随着吸附反应的进行,吸附点位逐渐减少,吸附逐步达到动态平衡。

用拉格朗日一级和二级动力学模型对不同浓度泰乐菌素在氧化石墨烯上吸附的动力学数据进行拟合可知,相比拉格朗日一级动力学方程(决定系数 $R^2=0.982$),拉格朗日二级动力学模型拟合效果较好,其 R^2 均为 0.999 。因此泰乐菌素在GO上的吸附可能存在多种吸附作用,其中化学吸附可能是主导其吸附的主要机制^[13]。与此同时,我们发现泰乐菌素浓度与吸附速率 k_2 成反比。这可能是因为分子之间的碰撞几率随着泰乐菌素初始浓度的升高而增大,进而延长了吸附剂活性位点结合泰乐菌素的时间^[14]。

2.3 氧化石墨烯对泰乐菌素的吸附等温线

泰乐菌素在GO上的吸附等温线如图6所示,吸附的 $\text{pH}=7.0$ 。分别用线性吸附模型、Freundlich吸附模型以及Langmuir吸附模型进行拟合,拟合参数见表2。从拟合结果可以看出,线性吸附模型和Freundlich吸附模型能够较好地拟合泰乐菌素在GO上的吸附($R^2>0.94$)。因此泰乐菌素在GO上的吸附存在明显的疏水性分配作用,且吸附还受化学作用的影响。Guo等^[13]报道的泰乐菌素在针铁矿和不同浓度腐植酸的复合物上的 k_d 值均在 300 左右,而本研究的 k_d 值将近其 10 倍,说明合成的氧化石墨烯对泰乐菌素有更好的吸附性能。Gao等^[15]报道了氧四环素在GO上的吸附,吸附等温线可以用Freundlich吸附模型较好地拟合,拟合的 k_f 值为 46.498 , n 值为 0.995 。

在Freundlich吸附模型中, n 值用来表征吸附的非线性程度。从表2可知,GO对泰乐菌素吸附的 n 值为

表2 氧化石墨烯对泰乐菌素吸附等温线的拟合参数

Table 2 List of tylosin sorption isotherm parameters

条件 Conditions	线性吸附模型 Linear model		Freundlich 吸附模型 Freundlich model			Langmuir 吸附模型 Langmuir model		
	$K_d/L \cdot kg^{-1}$	R^2	n	$k_f/(mg \cdot kg^{-1}) \cdot (mg \cdot L^{-1})^{-n}$	R^2	$q_m/mg \cdot kg^{-1}$	b	R^2
氧化石墨烯 GO	3 479.341	0.992	0.329	43 455.82	0.944	122 000	0.335	0.861

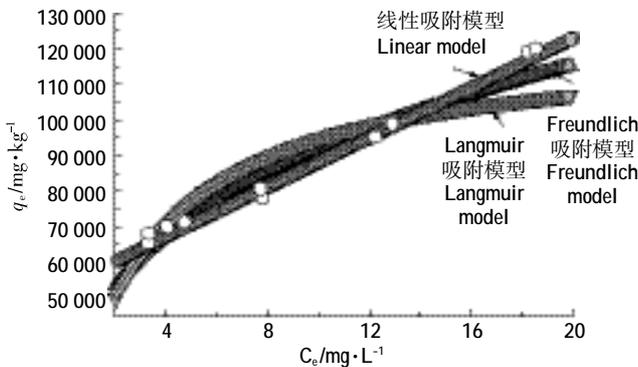


图6 氧化石墨烯对泰乐菌素的吸附等温线

Fig.6 Sorption isotherms of tylosin on graphene oxide

0.329, 吸附具有明显的线性, 因此 GO 吸附泰乐菌素是一个非均质的多分子层吸附过程。在吸附过程中泰乐菌素首先占据 GO 上的高能吸附位点, 当这些高能吸附位点被完全占据后, 再由低能吸附位点进行吸附^[5]。

2.4 pH 值和离子强度对氧化石墨烯吸附泰乐菌素的影响

泰乐菌素在不同 pH 值下, 会以不同的形态存在, 因此溶液的 pH 值和离子强度会影响其在 GO 上的吸附。不同的 pH 值和离子强度对 GO 吸附泰乐菌素的影响如图 7 所示。从图上可以看出, GO 对泰乐菌素的吸附随着 pH 值和离子强度的增加而呈整体减弱趋势。这一实验结果与 GO 表面官能团以及泰乐菌素分子结构有关。因为泰乐菌素在溶液 pH 值小于 7.1 时带正电荷, 而 GO 表面有含氧基团, 所以带很多负电荷, 两者间可能发生静电引力; 在 pH 值大于 7.1 时, 泰乐菌素呈分子态与 GO 带负电荷的表面既无引力也无斥力^[1]。由于这些基团的电子接受能力随 pH 的升高而降低, 从而抑制了 GO 和泰乐菌素间的静电引力。另外, 我们推测 $\pi-\pi$ 键也是主要的吸附机理, 事实上, $\pi-\pi$ 键通常都被认为是芳香族有机物和碳基物质之间的主要吸附机理^[16]。所以泰乐菌素随着 pH 值的增加而下降, 静电引力和 $\pi-\pi$ 键力是主要的吸附机理。

通过离子强度对 GO 吸附泰乐菌素的影响可以看出, GO 对泰乐菌素的吸附随离子强度的增强而逐渐减小, 可能是因为离子强度的增加会导致其与泰乐

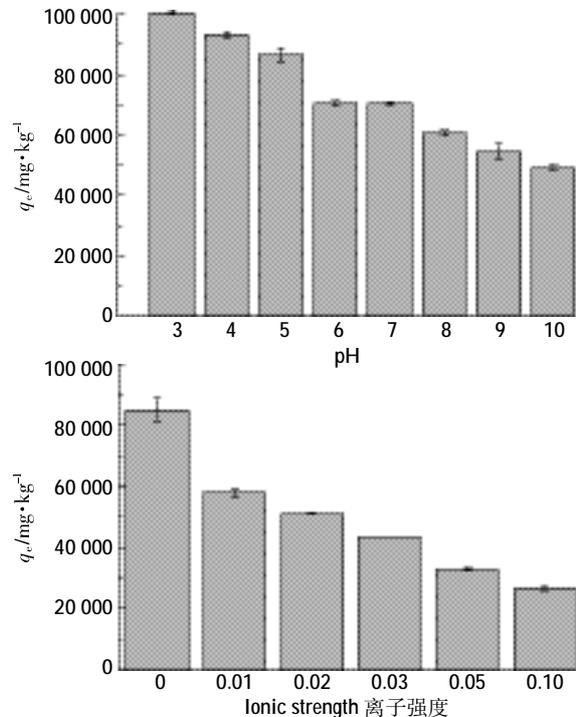


图7 pH 和离子强度对 GO 吸附泰乐菌素的影响

Figure 7 Effects of ionic strength and pH on the sorption of tylosin on graphene oxide

菌素竞争 GO 表面有限的活性吸附点, 使泰乐菌素的吸附减弱, 且 GO 对泰乐菌素的吸附存在着 $\pi-\pi$ 共价键的作用^[7,17], 而离子强度的增加, 会使 $\pi-\pi$ 共价键作用减弱, 从而使吸附降低。

3 结论

(1) GO 是具有缺陷的层状结构的物质, 且表面含有大量的含氧官能团。GO 的平均孔径和比表面积分别为 3.693 nm 和 8.638 $m^2 \cdot g^{-1}$, 等电点为 9.2。

(2) 泰乐菌素在 GO 上的吸附是一个先快速后缓慢的过程, 在 24 h 内可以达到吸附动态平衡, 动力学曲线符合伪二级动力学方程。吸附等温线可以用线性吸附模型和 Freundlich 吸附模型较好地拟合, 且吸附受溶液 pH 值和离子强度的影响较大。

参考文献:

[1] Gao Y, Li Y, Zhang L, et al. Adsorption and removal of tetracycline an-

- tibiotics from aqueous solution by graphene oxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368(1):540-546.
- [2] Ramesha G K, Kumara A V, Muralidhara H B, et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 361(1):270-277.
- [3] Pavlovic M D, Curkovic L, Blazek D, et al. The sorption of sulfamethazine on soil samples: Isotherms and error analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 497-498:543-552.
- [4] Chen H, Gao B, Li H. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282(3):201-207.
- [5] Tang Y L, Guo H G, Xiao L, et al. Synthesis of reduced graphene oxide/magnetite composites and investigation of their adsorption performance of fluoroquinolone antibiotics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 424(5):74-80.
- [6] Guo X T, Ge J H, Yang C, et al. Sorption behavior of tylosin and sulfamethazine on humic acid: Kinetic and thermodynamic studies[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(5):58865-58872.
- [7] Yu F, Ma J, Bi D S. Enhanced adsorptive removal of selected pharmaceutical antibiotics from aqueous solution by activated graphene[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(6):4715-4724.
- [8] 杨勇辉, 孙红娟, 彭同江. 石墨烯的氧化还原法制备及结构表征[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(11):2083-2090.
YANG Yong-hui, SUN Hong-juan, PENG Tong-jiang. Synthesis and structural characterization of graphene by oxidation reduction[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(11):2083-2090.
- [9] 张秀蓉, 龚继来, 曾光明, 等. 磁性氧化石墨烯制备及去除水中刚果红的研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(8):1397-1385.
ZHANG Xiu-rong, GONG Ji-lai, ZENG Guang-ming, et al. Synthesis of magnetic graphene oxide adsorbent for congo red removal from aqueous solution[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(8):1379-1385.
- [10] Adnan N N, Bidin N, Taib N A M, et al. Passively Q-switched flash-lamp pumped Nd:YAG laser using liquid graphene oxide as saturable absorber[J]. *Optics & Laser Technology*, 2016, 80:28-32.
- [11] Tang J H, Shen J F, Li N, et al. Facile synthesis of layered MnWO₄/reduced graphene oxide for supercapacitor application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 666:15-22.
- [12] Liu L, Cui Z J, Ma Q C, et al. One-step synthesis of magnetic iron-aluminum oxide/graphene oxide nanoparticles as a selective adsorbent for fluoride removal from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(13):10783-10791.
- [13] Guo X T, Zhang J, Ge J H, et al. Sorption and photodegradation of tylosin and sulfamethazine by humic acid-coated goethite[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2015, 5:100464-100471.
- [14] Chakraborty R, Karmakar S, Mukherjee S, et al. Kinetic evaluation of chromium(VI) sorption by water lettuce (*Pistia*) [J]. *Water Science and Technology*, 2014, 69(1):195-201.
- [15] Carabineiro S A C, Thavorn-Amornsri T, Pereira M F R, et al. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials[J]. *Water Research*, 2011, 45(15):4583-4591.
- [16] Ouyang K, Zhu C H, Zhao Y, et al. Adsorption mechanism of magnetically separable Fe₃O₄/graphene oxide hybrids[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355(15):562-569.
- [17] Doretto K M, Peruchi L M, Rath S. Sorption and desorption of sulfadimethoxine, sulfaquinoxaline and sulfamethazine antimicrobials in Brazilian soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476/477:406-414.