

文章编号: 1674-9057(2019)02-0453-07

doi:10.3969/j.issn.1674-9057.2019.02.027

# 氧化石墨烯掺杂高内相乳液多孔复合材料的制备及其应用

李先先, 阮贵华, 张文娟, 原华美, 杜甫佑

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541006)

**摘要:**合成了一种新型石墨烯掺杂型多孔复合材料,并应用于苏丹红染料分离富集。以修饰聚乙烯吡咯烷酮的氧化石墨烯为粒子稳定剂,二乙烯基苯和丙烯酸异辛酯为油相,氯化钙及过硫酸钾溶液为水相形成油包水型高内相乳液,65℃下热聚合得到掺杂氧化石墨烯的多孔复合材料,并应用于苏丹红染料的吸附研究。结果表明,聚合材料多孔互通,渗透性好,对苏丹红I—IV均具有良好的吸附性能,其吸附量分别为304.23、328.09、371.43和382.80 ng/mg,苏丹红染料解吸率范围为86.26%~94.54%。该材料可应用于食品中苏丹红染料的分离富集。

**关键词:**氧化石墨烯;粒子稳定高内相乳液;多孔材料;样品前处理;苏丹红

**中图分类号:** TB332; O647.32

**文献标志码:** A

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为石墨烯的一种衍生物,结构上的诸多含氧功能基团使其具有特异性吸附功能<sup>[1-2]</sup>。氧化石墨烯复合材料已经广泛应用于毛细管电泳<sup>[3-4]</sup>、毛细管电色谱<sup>[5-7]</sup>及液相色谱固定相合成<sup>[8-10]</sup>,并应用于多环芳烃<sup>[11]</sup>、不同取代基的苯系物<sup>[12]</sup>的分离与富集。近年来三维氧化石墨烯材料作为一种良好的环境污染富集材料备受关注<sup>[13-15]</sup>,但单纯的三维氧化石墨烯结构较松散易碎,耐用程度不够。高内相乳液聚合材料是一种具有三维多孔互通结构的材料,掺杂GO既能够增强复合材料的机械性能,又能够提高复合多孔材料的吸附量,相较于传统材料,可以广泛应用于吸附分离、光催化降解、生物医药等领域。GO的添加有利于光子在材料中的传递,增强了复合材料的光催化性能,Li等<sup>[16]</sup>通过聚合反应得到GO-PA-CeO<sub>x</sub>复合材料,吸附罗丹明B后,紫外光照射表明,降解效果明显优于单纯GO吸附剂的降解效果。在生物领

域中,由于GO对生物蛋白具有非特异性吸附,容易使吸附后的蛋白发生聚集变性失活,而GO复合材料能够改善这种状况,Chen等<sup>[17]</sup>制备了FeOOH-PEG-GO复合材料并将其应用于对牛血清白蛋白的吸附,既克服了GO对蛋白的非特性吸附,又提高了吸附量。在吸附染料方面,结合色谱技术样品处理中也具有独特的优势<sup>[18-19]</sup>。

本文设计通过修饰氧化石墨烯粒子形成稳定的高内相乳液,经热聚合形成氧化石墨烯掺杂型多孔复合材料并应用于苏丹红系列偶氮类染料的分离与富集。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

LC-20A高效液相色谱,配SIL-20A自动进样器和SPD-M20A二极管阵列检测器(日本岛津公司),Eclipse Plus C18色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5-Micron, Agilent公司),MS3 basic旋涡振荡器(德

收稿日期: 2018-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21665006); 广西自然科学基金项目(2017GXNSFAA198236)

作者简介: 李先先(1990—),男,硕士,研究方向: 色谱分析与分离技术,154599366@qq.com。

通讯作者: 阮贵华,博士,研究员,guihuaruan@hotmail.com。

引文格式: 李先先,阮贵华,张文娟,等. 氧化石墨烯掺杂高内相乳液多孔复合材料的制备及其应用[J]. 桂林理工大学学报, 2019, 39(2): 453-459.

国 IKA 公司), 超声波清洗机(宁波新芝生物科技有限公司), PHS-3C pH 计(江苏江分电分析仪器有限公司), DHG-9140A 鼓风恒温干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), JSM-6380LV 扫描电子显微镜(日本电子株式会社), IS10 傅里叶红外光谱分析仪(美国 Thermo Fisher), 0.22  $\mu\text{m}$  有机尼龙滤头(天津博纳艾杰尔科技有限公司), 10 mL 离心管。

苏丹红(Sudan) I—IV 标准物质、二乙烯基苯(DVB)、丙烯酸异辛酯(EHA)、过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、Span80 等均购自上海晶纯试剂有限公司; 天然石墨粉、硫酸、高锰酸钾、硝酸钠、双氧水、无水乙醇、乙酸; 磷酸二氢钠-柠檬酸( $\text{NaH}_2\text{PO}_3-\text{H}_3\text{Cit}$ )、醋酸-醋酸钠( $\text{HAc}-\text{NaAc}$ )、柠檬酸钠-柠檬酸( $\text{NaH}_2\text{Cit}-\text{H}_3\text{Cit}$ )等均, 乙腈、甲醇为色谱纯(Dikma 公司); 苏丹红 I—IV 混合标准溶液(1 000 ng/mL)采用色谱纯甲醇配制, 4  $^\circ\text{C}$  保存备用; 实验用水为超纯二次水(电阻率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。辣椒粉购于桂林市农贸市场。

## 1.2 氧化石墨烯的合成与修饰

采用改进 Hummers 法<sup>[20]</sup>制备 GO: 称取 2.0 g 天然石墨粉及 1.0 g  $\text{NaNO}_3$  置于 500 mL 锥形瓶中, 冰水浴条件下加入 46 mL 浓硫酸, 再缓慢加入 6.0 g 高锰酸钾, 并严格控制反应温度不超过 20  $^\circ\text{C}$ 。待高锰酸钾完全溶解后, 静置 5 min, 转移至 35  $^\circ\text{C}$  热水浴, 缓慢加入约 92 mL 水, 升温至 90  $^\circ\text{C}$  反应 20 min 后冷却至室温, 加入 100 mL 水和 6 mL 双氧水, 静置 1 h; 反应结束后把溶液转入到透析袋中, 至溶液呈中性, 收集氧化石墨烯(GO), 60  $^\circ\text{C}$  烘干至恒重。实验过程中氧化石墨烯水分散液浓度为 5 mg/mL。

以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)修饰氧化石墨烯(GO)<sup>[21]</sup>, 调整  $m(\text{PVP}):m(\text{GO})=20:3$ , 室温下搅拌 24 h 进行自组装, 后以 5 000 r/min 离心 20 min 去除上清液, 取下层修饰的 GO 配置成浓度为 5 mg/mL 的 PVP/GO 标准溶液, 4  $^\circ\text{C}$  保存备用。

## 1.3 氧化石墨烯掺杂高内相多孔复合材料的制备

于 10 mL 的离心管中依次加入 450  $\mu\text{L}$  DVB、450  $\mu\text{L}$  EHA 以及 300  $\mu\text{L}$  Span80, 混合均匀得到油相; 另取 10 mL 离心管依次加入 1.0 mL PVP/GO 分散液、20 mg  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、50 mg 无水  $\text{CaCl}_2$ 、

3.9 mL  $\text{H}_2\text{O}$  混合均匀得到水相; 分多次将水相加入到油相中并经旋涡混合形成稳定的高内相乳液。乳液置于 65  $^\circ\text{C}$  恒温烘箱 24 h 得到石墨烯掺杂多孔材料(PVP/GO-DVB-EHA), 分别用无水乙醇和二次水反复洗涤多次, 经冷冻干燥至恒重, 保存备用。

实验同时制备未掺杂氧化石墨烯多孔材料, 除不加 PVP/GO 分散液外, 其余试剂及合成方法均相同。所得材料为 DVB-EHA 材料。

## 1.4 染料吸附与解吸

取 10 mg 多孔复合材料填充到垫有 0.22  $\mu\text{m}$  纤维膜的注射器底部, 再以少量玻璃纤维覆盖并压实得到萃取柱, 使用前用甲醇润洗 3 次。取 2 mL 苏丹红标准溶液经注射泵以 0.1 mL/min 过柱, 收集流出液并定容至 2 mL, 过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 经液相色谱-紫外检测, 计算吸附量:

$$\Gamma = V \times (c_0 - c_1) / m, \quad (1)$$

式中,  $\Gamma$ —吸附量, ng/mg;  $V$ —苏丹红标准溶液体积, mL;  $c_0$ —吸附前苏丹红溶液浓度, ng/mL;  $c_1$ —吸附后苏丹红溶液浓度, ng/mL;  $m$ —多孔复合材料质量, mg。

吸附完成后, 先用 2 mL 10% 的乙腈( $V/V$ )水溶液以 2 mL/min 清洗萃取柱, 除去干扰物质, 然后以 5 mL 解吸剂经注射泵以 0.1 mL/min 进行解吸, 收集解吸液并定容至 5 mL, 过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 检测滤液并计算解吸率:

$$\theta_e = \Gamma_e / \Gamma \times 100\%, \quad (2)$$

其中,  $\theta_e$ —解吸率, %;  $\Gamma_e$ —解吸所得到苏丹红的量, ng/mg。

## 1.5 实际样品分析

称取 1.0 g 辣椒粉于 50 mL 烧杯中, 加入 20 mL 乙腈, 超声萃取 15 min, 5 000 r/min 离心 15 min, 提取上层清液; 另取 10 mL 提取液加入 100 ng 苏丹红作为加标样液, 相当于辣椒中苏丹红的含量为 0.2 mg/kg; 分别取 1 mL 辣椒提取液和加标样液, 按 1.4 节所述步骤进行吸附与解吸, 以及检测计算。

## 1.6 色谱分析

流动相 A 为 0.1% 乙酸( $V/V$ )二次水溶液; 流动相 B 为乙腈; 流速 1.0 mL/min; 进样量, 10  $\mu\text{L}$ ; 柱温 30  $^\circ\text{C}$ ; 洗脱条件为 0~10 min, 80%~90% B; 10~13 min, 90%~100% B; 13~22 min, 100% B; 22~24

min, 100% ~ 80% B; 24 ~ 27 min, 80% B; 检测波长 478 nm (Sudan I, II), 520 nm (Sudan III, IV)。

2 结果与讨论

2.1 乳液单体配比的选择

选择合适的内相比, 有利于形成稳定的高内相乳液<sup>[22-23]</sup>, 且对复合材料的结构具有重要影响, 对于 W/O 型乳液, 具有亲水性的 GO 含量高低直接影响乳液的稳定与否<sup>[24]</sup>。实验发现, 当 PVP/GO 的浓度为 5 mg/mL 时, 内相比为 80% 的乳液最稳定, 增加内相比(85%)导致乳液中存在不均匀液滴, 而降低内相比(75%)则难以形成稳定乳液, 静置 24 h 后乳液容易出现油水分层, 因此本研究选择内相比为 80%。另外, 油相中 DVB 和 EHA 单体比例对乳液形成也具有影响, 只有在 EHA 与 DVB 配比(V/V)为1:1时, 才能得到稳定存在的高内相乳液体系, 因此本实验选用此比例。

2.2 复合材料表征及结构分析

通过 FT-IR 分析(图 1), 所得多孔复合材料在 3 444、2 926、1 734、1 458 和 1 161 cm<sup>-1</sup>处有较强的吸收峰, 分别为 O—H、C=O、C=C、COO—和 C—O 的伸缩振动, 表明 PVP/GO - DVB - EHA 多孔复合材料结合了 PVP - GO 和 DVB - EHA 的特性。

DVB - EHA 材料和 PVP/GO - DVB - EHA 材料的 SEM 图如图 2 所示。图 2a 中 DVB - EHA 材料内壁光滑平整, 且孔洞大小不一, 孔与孔之间彼此连通, 这种互通结构有利于物质传递。图 2b 中由于掺杂 GO 使得孔壁粗糙多褶皱, 且材料

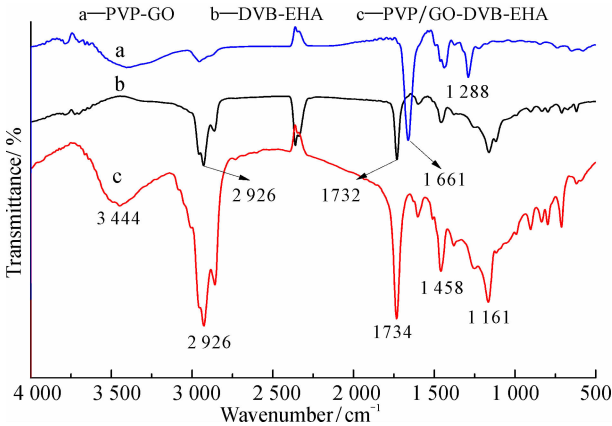


图 1 多孔复合材料的红外光谱  
Fig. 1 FT-IR spectra of porous composites

的导电性增强, 证明石墨烯成功附着于材料内壁。通过 BET(比表面积)数据对比, PVP/GO - DVB - EHA 材料的比表面积为 23.66 m<sup>2</sup>/g, DVB - EHA 材料的比表面积为 12.22 m<sup>2</sup>/g, 比表面积明显增大。

2.3 吸附及解脱溶剂的选择

由于溶剂的极性是影响材料吸附和解脱的重要因素, 分别以甲醇(methanol)、乙腈(acetonitrile)、丙酮(acetone)和甲苯(toluene)为溶剂介质, 研究溶剂对 PVP/GO - DVB - EHA 材料吸附及解脱 Sudan I—IV 的影响。由图 3a 可知, 甲醇溶剂最有利于材料对染料的吸附, 其吸附量分别为 304.23、328.09、371.43 和 382.80 ng/mg。在解脱过程中, 以甲苯为解脱剂, 更有利于染料的解脱, 如图 3b 所示, 解脱率分别为 94.54%、92.56%、89.09% 和 86.26%, 从而实现了染料的良好吸附与分离。

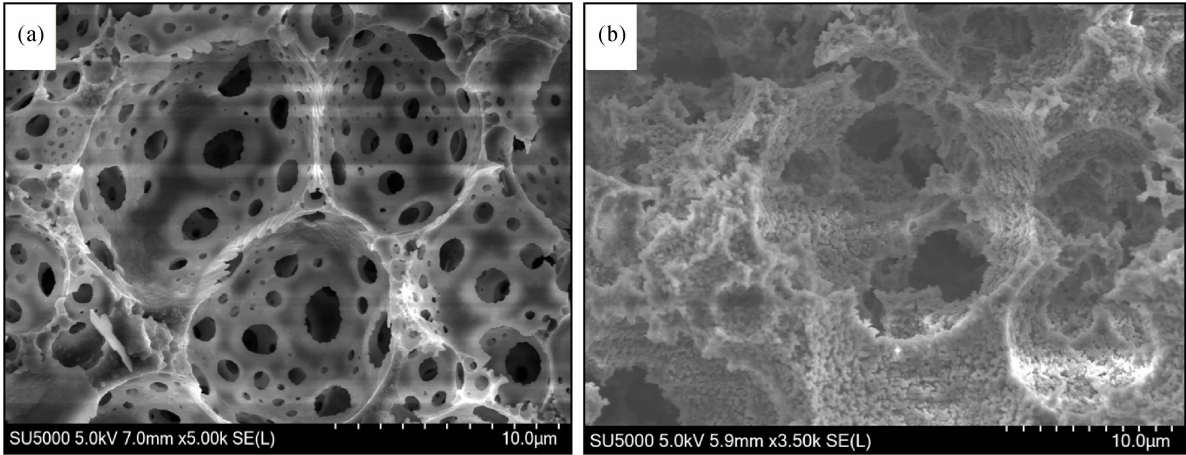


图 2 DVB - EHA (a) 和 PVP/GO - DVB - EHA (b) 的扫描电镜图  
Fig. 2 SEM images of porous composite DVB - EHA (a) and PVP/GO - DVB - EHA (b)

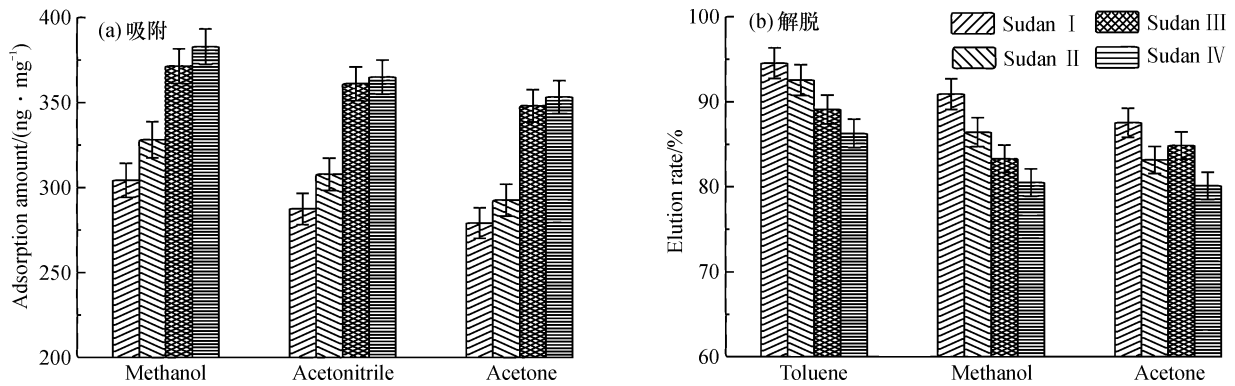


图3 溶剂介质对吸附与解脱的影响  
Fig. 3 Solvent effect on adsorption and elution

2.4 流速对吸附与解脱的影响

溶剂流速是影响动态吸附与解脱的重要因素<sup>[25]</sup>。在以上最佳条件下,分别考察流速为0.1、0.5、1.0和2.0 mL/min时材料对苏丹红吸附与解脱影响。图4a表明,流速越小越有利于吸附,染料所带苯环数越多,越易吸附,流速为0.1 mL/min时,材料对染料的吸附量最大。解脱时,当流速为0.1 mL/min,苏丹红染料解脱率均最大,其解

脱率随流速增大而急剧减小(图4b),说明低流速有利于染料的吸附与解脱。

2.5 吸附平衡时间与温度的选择研究

流速0.1 mL/min不同温度下PVP/GO-DVB-EHA对Sudan I—IV的吸附情况如图5所示。5℃时吸附斜率小,表明吸附慢,40℃的斜率均大于5℃和25℃的吸附斜率,但在高温条件下溶剂易挥发,影响检测结果,因此吸附温度选取25℃。

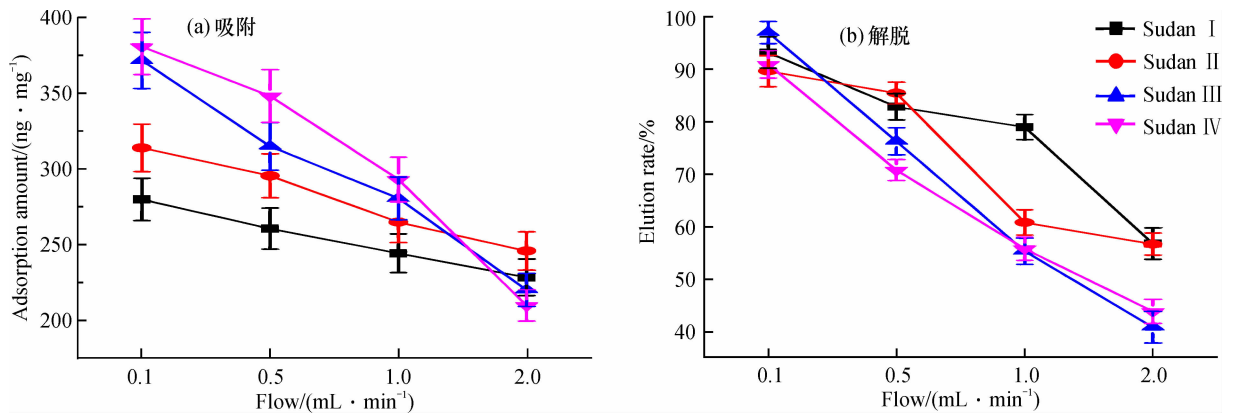


图4 流速对复合材料吸附与洗脱苏丹红影响  
Fig. 4 Flow rate effect on the composite adsorption and elution of sudan dyes

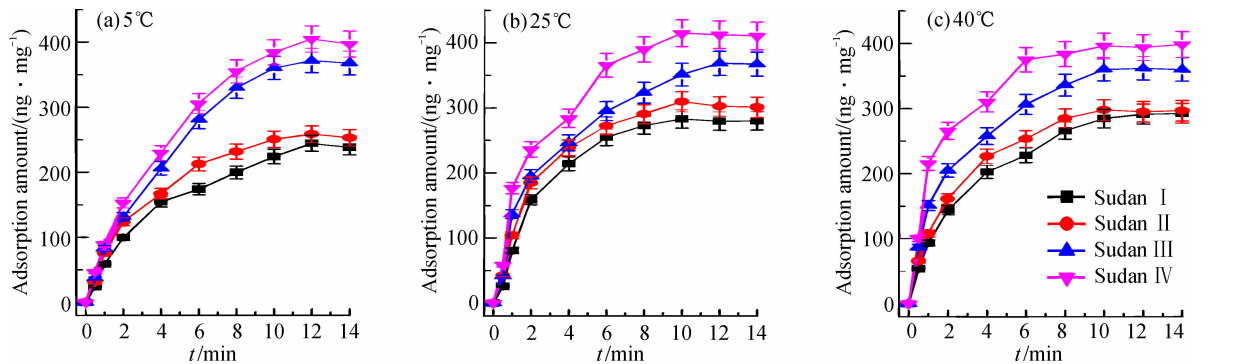


图5 温度对吸附量的影响  
Fig. 5 Temperature effect on adsorption



在此温度下，10 min 后材料对苏丹红吸附趋于饱和。

2.6 pH 对吸附及解吸性能影响

研究 pH 值对材料的吸附及解吸影响，分别测定 PVP/GO - DVB - EHA 对 Sudan I—IV 的吸附和解脱。结果表明，在  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{Cit}$  体系的吸附量均大于其他两个缓冲溶液体系（图 6a）；在不同 pH 值的  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{Cit}$  体系中，Sudan I—IV 的吸附量随着 pH 值增大先增大后减小；当 pH = 6，其吸附量最大（图 6b）。对于解脱率，pH = 4 时，解脱率最大。在酸性条件下，苏丹红更容易被解脱，不含有甲基的 Sudan I 和 Sudan III 的空间位阻较小，容易通过多孔材料，容易解脱，因此解脱率大于同苯环数的 Sudan II 和 Sudan IV（图 6c）。

以甲醇溶剂为介质，调节 pH = 6，通过 PVP/GO - DVB - EHA 与 DVB - EHA 的吸附量对比（图 7）发现，PVP/GO - DVB - EHA 对 Sudan I—IV 的吸附量均大于 DVB - EHA 的吸附量。相较其他的固相微萃取材料<sup>[26]</sup>、分子印迹聚合物<sup>[27-28]</sup>，PVP/GO - DVB - EHA 对苏丹红的吸附量较大，具有明显的优势。

2.7 多孔复合材料的实际应用

在最优实验条件下，按照 1.5 节实验步骤，液相色谱分析结果如图 8 所示，PVP/GO - DVB - EHA 对辣椒粉中的 Sudan I—IV 具有较好的吸附效果，通过检测吸附后的残液，发现材料对苏丹红有较好吸附，同时可有效避免辣椒粉中其他组分对分离测定的干扰（图 8d）。对吸附柱进行解脱后发现，4 种苏丹染料的解脱率可达 89.24%、88.48%、92.35% 和 90.67%，加标回收率介于 73.38% ~ 92.63%，满足辣椒粉中 Sudan I—IV

3 结 论

成功制备出一种氧化石墨烯掺杂高内相乳液多孔复合材料。该多孔复合材料具有易制备，多孔

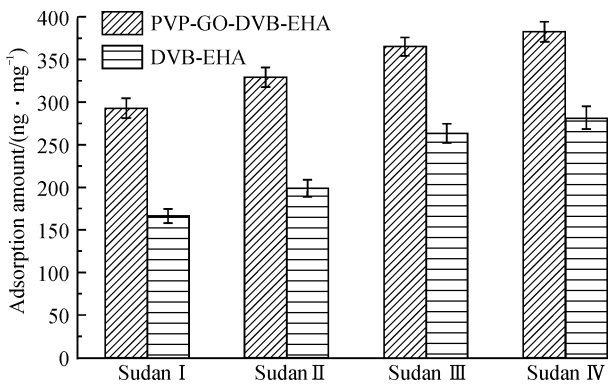


图 7 复合材料对苏丹红的吸附情况  
Fig. 7 Adsorption of Sudan red by composite materials

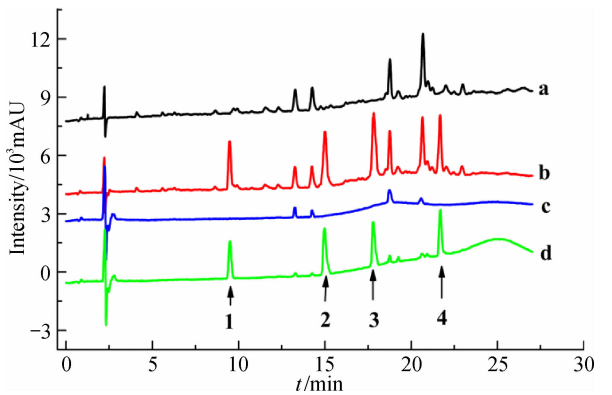


图 8 液相色谱分析  
Fig. 8 Liquid chromatography analysis  
a—辣椒提取液液相色谱；b—辣椒加标样液液相色谱；c—辣椒加标吸附后液相色谱；d—10% 乙腈溶液清洗后，甲苯解脱后液相色谱图；1—4 为苏丹 I—IV 的色谱峰

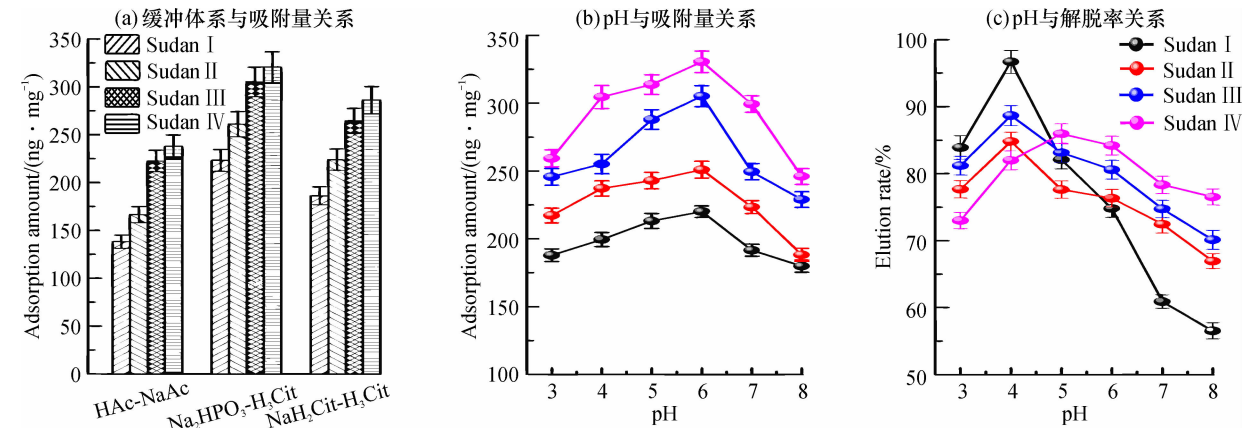


图 6 缓冲体系对吸附与洗脱率的影响  
Fig. 6 Buffer system effect on adsorption and elution rate

表 1 辣椒粉中苏丹红的加标回收率与相对标准偏差

Table 1 Recoveries relative standard deviations of four dyes from chilli powder

Analyte	Concentration in chilli powder /(ng · mg <sup>-1</sup> )	Spiked addition /(ng · mg <sup>-1</sup> )	Recovery /% (n = 3)	RSD /% (n = 3)
Sudan I	—	50, 250, 500	87.06, 92.63, 88.68	0.73, 6.18, 3.07
Sudan II			89.39, 90.94, 84.66	6.32, 4.04, 5.19
Sudan III			84.09, 89.74, 79.07	7.10, 1.79, 1.60
Sudan IV			85.30, 86.97, 73.38	3.00, 1.53, 5.50

注：“—”表中未检出。

互通，结构稳定的特点，且 GO 能够与复合材料牢固结合，不易脱落，明显提高了多孔复合材料的吸附量。对苏丹红系列染料的吸附和解脱试验研究表明 GO 掺杂多孔复合材料可成功应用于 Sudan I—IV 的快速分离与测定。不同染料的吸附率，解脱率以及加标回收率均满足分析要求。该材料的成功制备为石墨烯基多孔材料在复杂体系的分离分析应用提供了可能。

参考文献：

[1] Kuilla T, Bhadra S, Yao D H, et al. Recent advances in graphene based polymer composites [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35 (11): 1350 – 1375.

[2] Zhu C Z, Du D, Lin Y H. Graphene-like 2D nanomaterial-based biointerfaces for biosensing applications [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 89: 43 – 55.

[3] 王慧敏, 冯雪松. 应用氧化石墨烯/阳离子纤维素复合物的毛细管电泳分离研究 [J]. 分析试验室, 2015, 34 (12): 1395 – 1398.

[4] Qu Q S, Gu C H, Gu Z L, et al. Layer-by-layer assembly of polyelectrolyte and graphene oxide for open-tubular capillary electrochromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1282 (3): 95 – 101.

[5] Liang X J, Liu S J, Song X W, et al. Layer-by-layer self-assembled graphene oxide/silica microsphere composites as stationary phase for high performance liquid chromatography [J]. Analyst, 2012, 137 (22): 5237 – 5244.

[6] Zhang X Q, Chen S, Han Q, et al. Preparation and retention mechanism study of graphene and graphene oxide bonded silica microspheres as stationary phases for high performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1307 (17): 135 – 143.

[7] González-Álvarez, Arias-Abrodo P, Puerto M, et al. Polymerized phosphonium-based ionic liquids as gas chromatography stationary phases [J]. Rsc Advances, 2013, 3 (44): 21377 – 21380.

[8] Wang M M, Yan X P. Fabrication of graphene oxide nanosheets incorporated monolithic column via one-step room tempera-

ture polymerization for capillary electrochromatography [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84 (1): 39 – 44.

[9] Qu Q S, Gu C H, Hu X Y. Capillary coated with graphene and graphene oxide sheets as stationary phase for capillary electrochromatography and capillary liquid chromatography [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84 (20): 8880 – 8890.

[10] 张瑶琴, 艾连峰, 王曼曼, 等. 氧化石墨烯色谱固定相的制备及其在食品中三聚氰胺分析中的应用 [J]. 分析测试学报, 2016, 35 (8): 981 – 986.

[11] Huang Y P, Zhang W J, Ruan G H, et al. Reduced graphene oxide-hybridized polymeric high-internal phase emulsions for highly efficient removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from water matrix [J]. Langmuir, 2018, 34 (12): 3661 – 3668.

[12] Fu H Y, Zhu D Q. Graphene oxide-facilitated reduction of nitrobenzene in sulfide-containing aqueous solutions [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (9): 4204 – 4210.

[13] Liu X L, Liu X, Liu X, et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide as novel stationary phases via electrostatic assembly for open-tubular capillary electrochromatography [J]. Electrophoresis, 2013, 34 (13): 1869 – 1876.

[14] 苏日辉, 阮贵华, 曾令镇, 等. 超声辅助分散乳液微萃取/高效液相色谱法同时测定辣椒粉中的 5 种染色剂 [J]. 分析测试学报, 2015, 34 (5): 546 – 551.

[15] 焦晶晶, 何丽君, 崔文航, 等. 石墨烯复合材料的制备及对环境污染物的吸附性能研究 [J]. 分析测试学报, 2017, 36 (9): 1159 – 1165.

[16] Li C P, Zhu H J, Hou T T, et al. Simultaneous polymerization and crosslinking for the synthesis of molecular-level graphene oxide – polyacryl amide – CeO<sub>x</sub> composites [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263: 27 – 37.

[17] Chen M L, Wang H, Mao Q X, et al. Hydrous-ferric oxide nanorods grown on PEGylated graphene oxide with superior capacity for selective adsorption of albumin [J]. Carbon, 2015, 85: 335 – 343.

[18] Du F Y, Zheng X, Deng J C, et al. High internal phase emulsion polymeric monolith extraction coupling with high-performance liquid chromatography for the determination of Para

- Red and Sudan dyes in chilli samples [J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10 (6): 2018 – 2026.
- [19] Su R H, Ruan G H, Nie H G, et al. Development of high internal phase emulsion polymeric monoliths for highly efficient enrichment of trace polycyclic aromatic hydrocarbons from large-volume water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1405: 23 – 31.
- [20] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide [J]. *Acs Nano*, 2010, 4 (8): 4806 – 4814.
- [21] Guo S J, Dong S J, Wang E K. Three-dimensional Pt-on-Pd bimetallic nanodendrites supported on graphene nanosheet: facile synthesis and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation [J]. *Acs Nano*, 2010, 4 (1): 547 – 555.
- [22] Wu D C, Xu F, Sun B, et al. Design and preparation of porous polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112 (7): 3959 – 4015.
- [23] Barbetta A, Dentini M, Leandri L, et al. Synthesis and characterization of porous glycidylmethacrylate-divinylbenzene monoliths using the high internal phase emulsion approach [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2009, 69 (9): 724 – 736.
- [24] 朱首骥, 邓顺柳, 谢素原. 蒙脱土/还原石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜的制备及其导热性能 [J]. *厦门大学学报 (自然科学版)*, 2017, 56 (4): 474 – 480.
- [25] 邓会, 孙鹏展, 张迎九, 等. 石墨烯材料在水处理中的应用: 传质机制与吸附特性 [J]. *科学通报*, 2015, 60 (33): 3196 – 3209.
- [26] 陈娜, 刘坤峰, 张裕平. 涂覆型不锈钢丝固相微萃取/高效液相色谱联用测定豆腐乳中的苏丹红 [J]. *分析测试学报*, 2014, 33 (8): 959 – 962.
- [27] 刘竟然, 梁冰, 李璐, 等. 苏丹红 I 分子印迹聚合物制备及吸附性能研究 [J]. *化学研究与应用*, 2009, 21 (7): 980 – 983.
- [28] 马洁, 黄静, 曾延波, 等. 苏丹红 I 磁性分子印迹聚合物的制备及其分离分析应用 [J]. *分析测试学报*, 2013, 32 (6): 726 – 731.

## Preparation and application of graphene oxide doped high internal phase emulsion porous composites

LI Xian-xian, RUAN Gui-hua, ZHANG Wen-juan, YUAN Hua-mei, DU Fu-you

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

**Abstract:** A novel graphene oxide doped porous composite was synthesized and applied to the separation and enrichment of Sudan dyes. To form a picking emulsion, the graphene oxide was modified with polyvinylpyrrolidone and used as a particle stabilizer. With isooctyl acrylate (oil phase), calcium chloride and potassium persulfate (water phase), the graphene oxide doped high internal phase porous composites was finally obtained through thermal polymerization of emulsion at 65 °C. The results showed that the porous polymeric materials had good interpenetrating and good permeability. The adsorption properties to Sudan I – IV were 304.23, 328.09, 371.43 and 382.80 ng/mg, respectively. The elution rate of Sudan dyes ranged from 86.26% to 94.54%. The graphene oxide doped porous composite can be used for sample preparation of Sudan dyes in food.

**Key words:** graphene oxide; particle stable HIPEs; porous composites; sample preparation; Sudan dye