

聚苯胺-氧化石墨烯复合材料的制备及其对染料的吸附性能

张颖, 李录 (乐山师范学院化学学院, 四川乐山 614000)

摘要 [目的]研究复合材料对染料的吸附性能。[方法]以改进 Hummer 法制备氧化石墨烯,通过动态界面聚合工艺制备聚苯胺-氧化石墨烯复合材料,并对模拟环境中不同污染性染料进行吸附性能研究。[结果]聚苯胺-氧化石墨烯能显著提高染料的吸附容量和吸附效率,当聚苯胺-氧化石墨烯的用量为 1.2 g/L,溶液 pH 为 4,吸附时间为 50 min 时,对铬黑 T 的吸附率可达 94.04%。相同条件下,复合后的材料吸附性能提高了 15%。3 种不同染料中,对甲基橙的吸附效果最好。[结论]聚苯胺-氧化石墨烯可用作污水中染料的吸附剂。

关键词 氧化石墨烯;聚苯胺;复合材料;染料

中图分类号 X384 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)24-0072-02

Preparation of PANI-GO Oxide Composites and Its Adsorption Properties for Dyes

ZHANG Ying, LI Lu (Department of Chemistry, Leshan Normal University, Leshan, Sichuan 614000)

Abstract [Objective]The adsorption properties of composite materials to dyes were studied. [Method]Graphene oxide(GO) was prepared by modified Hummers method and PANI-GO composites was obtained by dynamic interface polymerization process. The adsorption properties of different contaminating dyes in wastewater were studied. [Result]The experimental results showed that the addition of GO can significantly improve the adsorption capacity and efficiency of complex to dye. The optimal adsorption conditions were the amount of adsorption reagents 1.2 g/L, pH 4 and dsorption time 50 min, the removal rate of chrome black T in water reached 94.04%. Under the same conditions, the adsorption performance of composite material was increased by 15%. Among three different dyes, the adsorption effect on methyl orange was the best. [Conclusion]The composite material can be used for the adsorption of dyes in wastewater.

Key words Graphene oxide;Polyaniline;Composites;Dye

有机合成染料是一种常用的精细化工产品^[1],主要为芳香烃化合物,化学性质稳定,在自然环境中难降解,且对环境对人体有很大伤害^[2]。甲基橙是一种实验室常用的酸碱滴定指示剂,它是一种偶氮化合物,且用量较大,对环境有一定的影响。铬黑 T 是一种实验室常用的金属指示剂^[3],在工业生产中发挥着重要作用,但它毒性很大,能引发多种癌症和并发症^[4]。亚甲基蓝是生活中常用的染料,用于衣物染色、实验室染色等方面,且可应用于医疗卫生,但对环境有危害。因此,寻找一种能快速解决染料污染的方法刻不容缓。目前,对于这些染料的处理方法主要有离子交换法^[5]、膜分离法^[6]、光催化氧化法^[7]、生物法^[8]、吸附法^[9-10]。其中,吸附法具有成本低、操作简单、易于回收等特点,已广泛应用于环境处理中。在各类吸附剂中,聚苯胺具有良好的酸掺杂和碱脱掺杂特性、氧化还原可逆的特性和较好的环境稳定性等优点,在环境污染处理中得到应用^[11]。但是,在应用过程中,聚苯胺的紧密堆积和比表面积低等因素使得其吸附效率较低,且在高浓度染料中,聚苯胺的吸附性能大大降低,在污水处理过程中受到限制。而石墨烯^[12]作为一种拥有较大比表面积的新兴材料,与聚苯胺复合可增大其堆积面积和比表面积,进而增大其吸附性能和吸附容量。笔者通过搅拌法吸附模拟环境中的染料废水,并用紫外-可见分光光度法对吸附后溶液进行检测,研究聚苯胺-氧化石墨烯复合材料对染料的吸附性能,旨在为降低染料污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料 石墨粉(99.95%),阿拉丁试剂;高锰酸钾;浓硫酸;硝酸钠;苯胺;四氯化碳;氢氧化钠;浓盐酸。以上试剂均为分析纯,所有用水均为二次蒸馏水。主要试验仪器有 ATY124 型电子天平,SHIMADZU 公司;DZF-6051 型真空干燥箱,上海精宏实验设备;KQ3200E 型超声波清洗器,常州杰博森仪器;HWCL-3 型恒温水浴搅拌器,郑州长城;LD5-10 型离心机,北京瑞邦兴业科技。

1.2 聚苯胺-氧化石墨烯复合物的制备 石墨烯的制备方法:以 Hummer 法制备石墨烯。取 0.15 g 氧化石墨烯超声分散于 100 mL 水中,0.5 h 后,称取 11.41 g 过硫酸铵加入分散液中,再超声 0.5 h,使其完全溶解,并量取 4.5 mL 浓盐酸加入分散液。在通风橱中取 4.557 mL 苯胺溶于 10 mL CCl₄ 中,把分散液倒入 CCl₄ 混合液中,加入搅拌子,在磁力搅拌装置中搅拌 24 h。得到的黑绿色溶液抽滤,并用无水乙醇和蒸馏水多次洗涤,至滤液澄清并测得吸光度为 0。得到的过滤物置于 60 °C 真空烘箱中烘 24 h,取出块状固体研磨至均匀细粉,待用。聚苯胺的制备与复合材料的制备过程相似,但不加石墨烯^[13]。

1.3 试验方法

1.3.1 吸收曲线的绘制。染料最佳吸收波长的确定:精确称取一定量的染料,溶解后转入容量瓶中定容,静置一定时间后,用分光光度计在可见光的范围内测量吸光度,确定染料的最大吸收波长。

1.3.2 标准曲线的绘制。移取一定量的染料溶液,在最大吸收波长处,用 1 cm 比色皿分别测定其吸光度,绘制标准曲线。

1.3.3 吸附试验。在烧杯中加入一定浓度的染料溶液,再准确称取一定量的聚苯胺-氧化石墨烯复合物加入其中,调

基金项目 四川省教育厅项目(16ZB0296);乐山师范学院校级项目(Z1506);乐山师范学院大学生创新创业项目(201610649099)。

作者简介 张颖(1990—),女,四川达州人,讲师,硕士,从事分析化学教学和科研工作。

收稿日期 2017-05-17

节 pH,在磁力搅拌器中搅拌,一定时间后,取出溶液,离心后,测定染料的吸光度,根据式(1)计算吸附率:

$$V_s = [(C_2 - C_1) / C_1] \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, V_s 为吸附率; C_1 为加入吸附剂之前溶液的浓度; C_2 为加入吸附剂之后溶液的浓度。

2 结果与分析

2.1 铬黑 T 染料吸收曲线的绘制 染料最佳吸收波长的确定:精确称取铬黑 T 0.025 0 g,溶解后转入 1 000 mL 容量瓶中定容,静置 1 h。用紫外-可见分光光度计在可见光的范围内测定吸光度,确定铬黑 T 的最大吸收波长为 529 nm。

2.2 标准曲线的绘制 储备液的配置:精确称取 0.125 0 g 铬黑 T,定容于 250 mL 容量瓶中,使其浓度为 500 mg/L。取 50 mL 500 mg/L 铬黑 T 溶液 1 000 mL 容量瓶中定容,以蒸馏水为参比,在波长 529 nm 处用 1 cm 比色皿分别测定其吸光度,绘制标准曲线(图 1)。

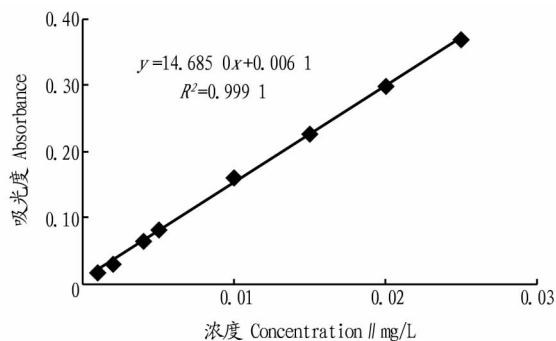


图 1 铬黑 T 标准曲线

Fig. 1 The standard curve line of chrome black T

2.3 条件的优化

2.3.1 聚苯胺-氧化石墨烯用量对染料吸附性能的影响。从储备液中取出 6 份 25 mL 溶液加入 50 mL 烧杯中,分别加入 0.015 0、0.020 0、0.025 0、0.030 0、0.035 0、0.040 0 g 吸附剂,在室温下搅拌 0.5 h。在离心机中离心振荡(4 000 r/min, 10 min)后取上层清液,测定铬黑 T 的残留液吸光度。从图 2 可以看出,吸附率随着使用量的增加而增大,到 1.2 g/L 时,再增加吸附剂的使用量,吸附率未明显增加,说明此时吸附剂的使用量已基本饱和。为节约成本及从吸附效率最大化考虑,吸附剂的使用量确定为 1.2 g/L。

2.3.2 吸附时间对染料吸附性能的影响。从储备液中吸取 10 份 25 mL 溶液加入 50 mL 烧杯中,分别加入 0.030 0 g 复合材料后放在室温下的磁力搅拌器内进行搅拌吸附。吸附时间分别为 10、20、30、40、50、70、90、120、150、180 min,在离心机中离心振荡(4 000 r/min, 10 min)后取上层清液,测定铬黑 T 的残留浓度,并计算吸附率。由图 3 可知,在吸附初期,随着吸附时间的延长,复合物吸附铬黑 T 溶液的吸附率呈线性增加,在 50 min 后吸附量增加缓慢,吸附率基本达到吸附平衡,考虑到吸附的充分和时间便于控制,后续试验中吸附时间均采用 50 min。

2.3.3 溶液 pH 对染料吸附性能的影响。分别取 25 mL 浓度为 25 mg/L 的铬黑 T 溶液 6 份于烧杯中,调整溶液 pH 至

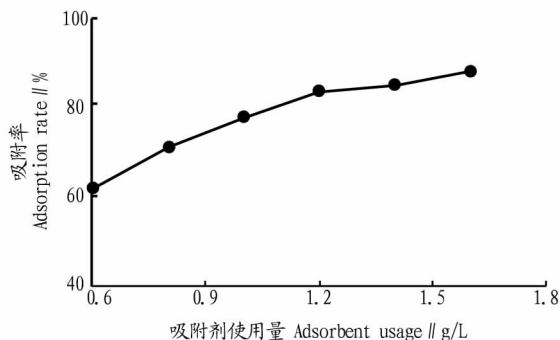


图 2 吸附剂用量与吸附率的关系

Fig. 2 Relationship between dosage of PANI-GO oxide composites and adsorption rate

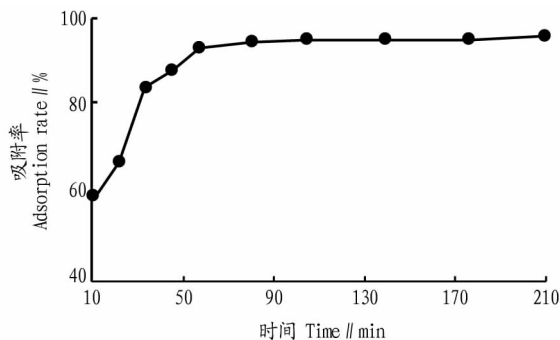


图 3 吸附时间与吸附率的关系

Fig. 3 Relationship between adsorption time and adsorption rate

2、4、6、8、10、12。精确称取 0.030 0 g 复合材料 6 份分别加入 6 个烧杯中,在电磁搅拌器上搅拌,在室温下搅拌 50 min。完成吸附后,在离心机中离心振荡(4 000 r/min, 10 min)后取上层清液,测定铬黑 T 的残留浓度,并计算吸附率。由图 4 可以看出,聚苯胺-氧化石墨烯吸附铬黑 T 在过酸的环境下吸附率高,在中性和偏弱碱性环境下吸附率降低,最佳 pH 应该在强酸环境下。但由于强酸的环境对实际操作条件要求较高,在 pH 为 4 左右时,吸附率 94.04%。因此,最佳 pH 为 4。

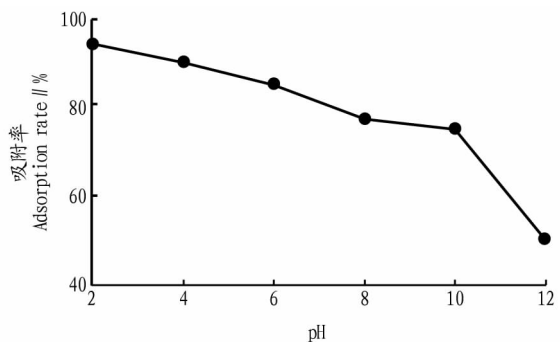


图 4 溶液 pH 与吸附率的关系

Fig. 4 Relationship between pH and adsorption rate

2.4 对不同染料吸附性能的测试 在 3 份 100 mL 5 mg/L 的亚甲基蓝、甲基橙、铬黑 T 溶液中,控制 pH = 4,加入相同的 0.1 g 聚苯胺-氧化石墨烯,搅拌 24 h 后,倒出吸附后液体,在离心机中离心振荡(4 000 r/min, 10 min)后取上层清液,测定染料的残留浓度,并计算吸附率。从图 5 可

- [11] 周永欣,章宗涉.水生生物毒性试验方法[M].北京:农业出版社,1989:192-231.
- [12] 王丽新.链霉素废水诱导斑马鱼氧化应激反应与生态风险评价研究[D].石家庄:河北科技大学,2014.
- [13] 沈洪艳,宋存义,甄芳芳,等.对氯硝基苯对锦鲤鱼的急性毒性效应[J].河北师范大学学报(自然科学版),2007,31(4):514-517.
- [14] 武晨虹.生物标志物法判别抗生素废水毒性及其生态风险评价研究[D].石家庄:河北科技大学,2013.
- [15] VERSTEEG D J,RAWLINGS J,BOZSO E,et al.The acute and chronic toxicity of hexadecyl and heptadecyl sulfate to aquatic organisms[J].Archives of environmental contamination and toxicology,2006,51(1):43-53.
- [16] SVECEVICIUS G.Acute toxicity of hexavalent chromium to European freshwater fish[J].Bulletin of environmental contamination and toxicology,

- 2006,77(5):741-747.
- [17] SUNDERAM R M,PATRA R W,JULLI M,et al.Use of the up-and-down acute toxicity test procedure to generate LC₅₀ data for fish[J].Bulletin of environmental contamination and toxicology,2004,72(5):873-880.
- [18] 胡青云,吕伟娅.染废废水对鲤鱼急性毒性试验研究[J].河北农业科学,2010,14(5):88-90.
- [19] 国家环保局《水生生物监测手册》编委会.水生生物监测手册[M].南京:东南大学出版社,1992:259.
- [20] 周秀艳,孙洪雨,韩桂春.辽宁典型工业废水生物毒性综合评价[J].毒理学杂志,2005,19(S1):309-310.
- [21] 刘大胜,赵岩,傅莹,等.工业废水排放环境监管中的新手段:鱼类急性毒性试验应用[J].环境保护,2008(14):50-52.
- [22] 李丽君,刘振乾,徐国栋,等.工业废水的鱼类急性毒性效应研究[J].生态科学,2006,25(1):43-47.

(上接第73页)

可以看出,在同样条件下,聚苯胺-氧化石墨烯对染料的吸附效果以甲基橙最好,亚甲基蓝最差,但由于铬黑T对环境污染程度更严重及处理过程更为繁琐,且铬黑T吸附性能也高达95.06%,因此,该试验测试对铬黑T的吸附性能有重要意义。

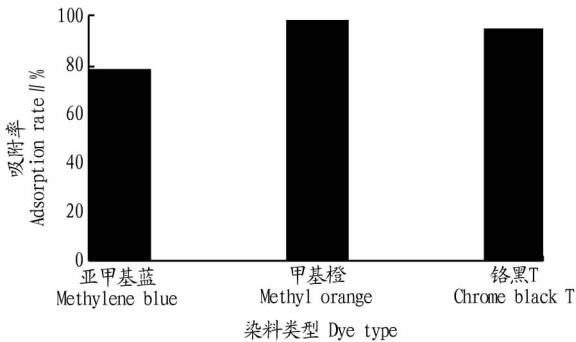


图5 聚苯胺-氧化石墨烯对不同染料的吸附率比较

Fig. 5 Comparison of adsorption rates of PANI-GO oxide composites for different dyes

2.5 聚苯胺及其复合物吸附性能比较 在100 mL 5 mg/L亚甲基蓝溶液中,分别加入0.1 g聚苯胺及聚苯胺-氧化石墨烯,室温下搅拌24 h,倒出吸附后液体,在离心机中离心振荡(4 000 r/min,10 min)后取上层清液,测定亚甲基蓝的残留浓度,并计算吸附率。试验结果显示,在同样条件下,在染料溶液中分别加入聚苯胺及其复合物,聚苯胺对染料吸附率达63.63%,而聚苯胺经复合后,吸附效果显著提升,可达80.42%。

3 结论

该试验通过原位聚合合法合成聚苯胺-氧化石墨烯,并对染料的吸附性能进行了探究。结果表明,该复合物对染料具有较好的吸附性能,在吸附剂用量为1.2 g/L、搅拌时间为50 min、pH为4的情况下,对铬黑T吸附率高达94.04%。在研究复合物对不同染料的吸附中,发现对各类染料均有吸附

效果,一定条件下对甲基橙的吸附率可达98.35%,且在原料及其复合物对亚甲基蓝的吸附性能研究中,发现复合物的吸附效率较之单一材料提升了15%,因此该试验方法对染料的吸附提供了一定理论依据。

参考文献

- [1] AL-GHOUTI M A,KHRISHEH M A M,ALLEN S J,et al.The removal of dyes from textile wastewater:A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth[J].Journal of environmental management,2003,69(3):229-238.
- [2] WARANG T,PATEL N,FERNANDES R, et al.Co₃O₄ nanoparticles assembled coatings synthesized by different techniques for photo-degradation of methylene blue dye[J].Applied catalysis B:Environmental,2013,132/133:204-211.
- [3] KRAKAUER T,LI B Q,YOUNG H A.The flavonoid baicalin in inhibits superantigen-induced inflammatory cytokines and chemokines[J].FEBS letters,2001,500(1/2):52-55.
- [4] 国家药典委员会.中华人民共和国卫生部药品标准:第2册[S].北京:人民卫生出版社,1993:65.
- [5] LASZLO J A.Preparing an ion exchange resin from sugarcane bagasse to remove reactive dye from wastewater[J].Textile chemist and colorist,1996,28(5):13-17.
- [6] WU J N,EITEMAN M A,LAW S E.Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater[J].Journal of environmental engineering,1998,124(3):272-277.
- [7] VINODGOPAL K,KAMAT P V.Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using SnO₂/TiO₂ coupled semiconductor thin films [J].Environmental science & technology,1995,29(3):841-845.
- [8] PEARCE C I,LLOYD J R,GUTHRIE J T.The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells:A review[J].Dyes and pigments,2003,58:179-196.
- [9] 马非.重金属离子吸附材料的制备及性能研究[D].太原:太原理工大学,2012.
- [10] 徐静,闻宏亮,欧阳建波,等.氧化石墨烯-壳聚糖复合材料对甲基蓝的吸附动力学[J].上海大学学报(自然科学版),2013,19(4):400-404.
- [11] NEUDECK A,PETR A,DUNSCH L.Redox mechanism of polyaniline studied by simultaneous ESR-UV-vis Spectroelectrochemistry[J].Synthetic Met,1999,107(3):143-158.
- [12] 杨熙.氧化石墨烯和石墨烯纳米材料制备及其重金属吸附性能研究[D].武汉:华中师范大学,2012.
- [13] 罗志虹.聚苯胺/石墨烯复合物的可控制备及其电化学电容性质[D].武汉:华中科技大学,2014.