

羧甲基纤维素接枝丙烯酸掺杂聚苯胺 对 Pb(II) 的吸附研究

徐浩龙

(渭南师范学院化学与生命科学学院, 陕西省多河流湿地生态环境重点实验室, 渭南 714000)

摘要 以过硫酸钾为引发剂, N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 采用自由基聚合法使羧甲基纤维素与丙烯酸进行接枝共聚并掺杂聚苯胺, 应用于 Pb(II) 的吸附研究, 考察了原料配比、pH、溶液浓度、吸附时间对吸附性能的影响。结果表明: 羧甲基纤维素、丙烯酸和聚苯胺的质量比为 2:3:1, pH = 6 时复合材料表现出最佳吸附性能; 吸附时间为 45 min 时, 吸附率大于 97%。

关键词 羧甲基纤维素 聚苯胺 Pb(II) 吸附

中图法分类号 X703; **文献标志码** A

羧甲基纤维素(CMC)是以天然纤维素为基本原料, 成本低廉经过碱化、醚化反应而生成的一种电解质聚合物, 分子结构中含有能够键合金属离子的羧基^[1,2]。聚苯胺高分子(PANI)具有结构多样化、导电强的特点, 因此受到各领域研究人员的极大关注, 已成为最有应用价值的导电高分子之一^[3]。近些年, 我国汽车、电子行业的迅速发展伴随着大量重金属有毒污染物的电镀废水产生^[4], 直接排放会导致严重的环境灾难。常用的去除工业废水中金属离子的方法主要有还原-沉淀法、离子交换法、吸附法等, 这些方法因沉淀难处理、费用昂贵而使其应用受到了限制^[5-8]。

目前, 国内外对羧甲基纤维素改性及聚苯胺的拓展应用进行了大量的研究, 以期降低成本、改善性能^[9-10]。羧甲基纤维素接枝丙烯酸掺杂聚苯胺制备 Pb(II) 吸附材料尚未见报导。我们以 N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 通过水溶液聚合反应, 使羧甲基纤维素与丙烯酸接枝共聚并掺杂聚苯胺, 考察了不同条件下复合材料对 Pb(II) 的吸附性能。

2012 年 3 月 14 日收到 陕西省教育厅专项科研项目(2010JK544)、

渭南师范学院专项科研项目(07YKZ031、10YKF011)资助
作者简介: 徐浩龙(1980—), 男, 山东省莘县, 讲师, 硕士, 主要研究方向: 有机材料合成及应用。E-mail: xuhaolong@sina.com

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WFX-120 型原子吸收分光光度计(北京瑞利); DHG-9035A 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器公司); FJ-200 均质搅拌器(上海分析仪器厂)。

羧甲基纤维素钠(CMC)、丙烯酸(AA)、化学纯; 过硫酸铵、苯胺、氢氧化钠、盐酸、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、硝酸铅, 均为分析纯。水为去离子水。

1.2 吸附材料的制备

根据文献[10], 将分析纯的苯胺在 180 °C 蒸馏纯化后, 取 3 g 溶解在 100 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液中, 另将 3 g 过硫酸铵溶于 100 mL 相同浓度的盐酸溶液中, 然后将过硫酸铵滴加入苯胺酸性溶液中, 在室温下反应 12 h。反应完成后过滤反应液, 将截留物分别用乙醇和去离子水清洗直至水无色, 最后在 50 °C 干燥箱内干燥得墨绿色聚苯胺(PANI)粉末, 待用。

称取定量 CMC, 加入去离子水, 于 60 °C 水浴中搅拌至完全糊化; 在冰水浴中, 向一定比例的 AA 中滴加 10% 氢氧化钠溶液至 pH = 6.0, 并加入 CMC, 补充适量去离子水, 加入少量引发剂过硫酸铵及交联剂 MBA 后, 搅拌均匀, 75 °C 恒温聚合反应 30

min 后加入 PANI, 继续反应 60 min 得透明溶胶, 切块并在 110 °C 下烘干、研碎后得 CMC-AA-PANI 复合材料粉末。

1.3 Pb(II) 吸附率测定

称取一定量的硝酸铅, 用去离子水溶解配成不同质量浓度的 Pb(II) 溶液, 用 0.02 mol/L 的氢氧化钠和 0.02 mol/L 的盐酸溶液调节至所需 pH。移取 100 mL Pb(II) 溶液至烧杯中, 放入一定质量的 CMC-AA-PANI 复合材料并恒温搅拌, 吸附一定时间后, 用火焰原子吸收分光光度法测定滤液中剩余的 Pb(II) 浓度。CMC-AA-PANI 复合材料对 Pb(II) 吸附率及吸附量的计算按下式进行:

$$A = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%; Q = \frac{(C_0 - C_1)V}{m}$$

式中: C_0 、 C_1 —吸附前后溶液中 Pb(II) 的浓度 (mg/L); V —溶液体积 (L); m —复合材料质量 (g); A —吸附率 (%); Q —吸附量 (mg/g)。

2 结果与讨论

2.1 CMC-AA 成分对吸附性的影响

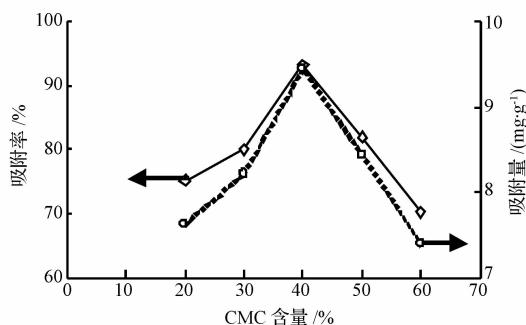


图 1 羧甲基纤维素钠对吸附率的影响

在 298 K、pH = 6 时, 分别向五份溶液中加入质量为 1 g、原料配比不同的 CMC - AA 吸附材料, 按 1.3 方法测定溶液中 Pb(II) 的剩余量, 计算 CMC-AA 对 Pb(II) 的吸附率及吸附量。如图 1 所示, 结果表明, 随着 CMC 含量的增加, 吸附率和吸附量先增大后减小, 当 CMC 含量为 40% 时, 复合材料具有最强吸附能力, 最大吸附率和吸附量分别为 93.15%、9.44 mg/L。究其原因, AA 聚合物虽然含有大量的羧基, 但由于树脂致密性太大, 导致 Pb

(II) 难以与羧基活性基团有效结合; CMC 的加入, 一方面可以有效疏松纯 AA 树脂的致密结构, 另一方面 CMC 含有大量的羟基和羧基等易与 Pb(II) 结合的活性基团, 最终吸附能力是 CMC 与 AA 协同作用的结果。

2.2 聚苯胺对吸附性的影响

固定其他条件及 CMC、AA 质量比, 考察 PANI 掺杂量与性能之间的关系, 并绘制 PANI 质量百分数与吸附率、吸附量之间的曲线关系(图 2)。如图 2 所示, 聚苯胺的掺杂提高了复合材料的吸附能力, 吸附率与吸附量分别由未掺杂时的 93.15%、9.44 mg/L 增至 98.45%、9.86 mg/L。这是因为聚苯胺分子中含有大量的氨基和亚胺基功能基团, 它们对重金属离子具有良好的络合作用, 能够对金属离子形成有效络合^[10]。这些氨基及亚胺基还具有还原性, 可以与一些氧化电位较高的重金属离子发生氧化还原反应吸附。

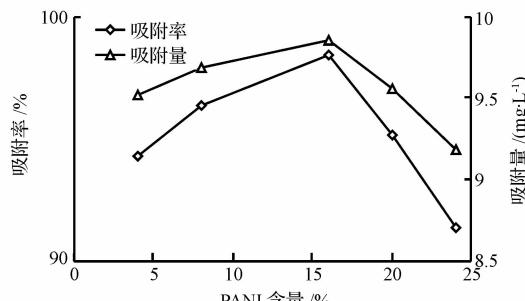


图 2 聚苯胺含量对吸附性的影响

2.3 pH 值对吸附性的影响

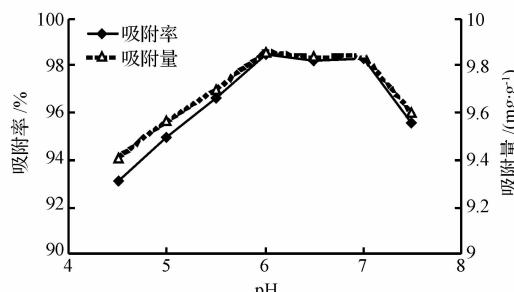


图 3 pH 对吸附性的影响

固定其他条件及聚苯胺含量 16%, 仅改变溶液的 pH 值, Pb(II) 的吸附性能与 pH 的关系曲线如图

3 所示。pH = 4.5~6 范围内,Pb(II)吸附率及吸附量呈逐渐增大趋势,由 pH = 4.5 时的 93.15%、9.41 mg/g 增至 pH = 6 时的极值 98.45%、9.86 mg/g;pH = 6~7 范围内,吸附性能略有波动但变化不大;pH 值大于 7,吸附性能迅速减弱,当 pH = 7.5 时,材料仅保持 95.54%、9.60 mg/g 的吸附率及吸附量。这是因为,在 pH 较小的酸性溶液中,大量氨基与 H⁺结合生成 -NH₃⁺,使其与金属离子生成配位键的能力减弱,主要表现为表面物理吸附,吸附率及吸附量迅速减小,pH 较大的碱性条件时,Pb(II)与 OH⁻结合生成带负电荷的羟基络离子,难以与复合材料中羧基、氨基负电荷中心以化学吸附的方式进行结合,并且此时 Pb(II)将不能稳定存在,可能会水解产生沉淀。材料最终吸附表现是物理吸附和化学吸附的综合作用。

2.4 离子浓度对吸附性的影响

在最优条件下,我们考察了 Pb(II) 溶液浓度对吸附性能的影响其关系曲线如图 4 所示。

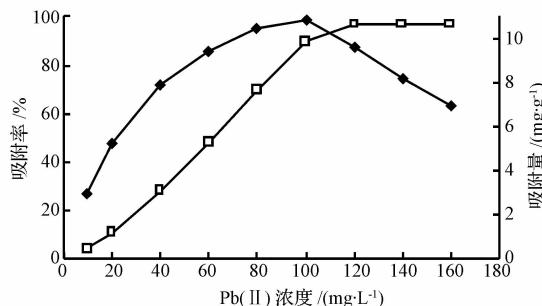


图 4 Pb(II) 浓度对吸附性的影响

由图 4 可知,随着 Pb(II) 浓度的增加,(0~100) mg/L 范围内,吸附率逐渐增大,吸附容量也逐渐增加,当 Pb(II) 浓度为 100 mg/L 时,吸附率达到极值(98.45%),吸附容量为 9.86 mg/g,吸附效果最好。Pb(II) 浓度超过 100 mg/L,吸附率线性减小,吸附容量基本不变,材料达到最大吸附状态。因为随着 Pb(II) 浓度增加,溶液中 Pb(II) 与吸附剂活性点接触几率增大,吸附率随之增大;当 Pb(II) 浓度大于 100 mg/L 时,由于吸附剂含有的活性吸附点一定且接近饱和,所以 Pb(II) 浓度的增加只会相应增加水溶液中未被吸附的 Pb(II) 的数量,因此吸附率逐渐降低。

2.5 吸附时间对吸附率的影响

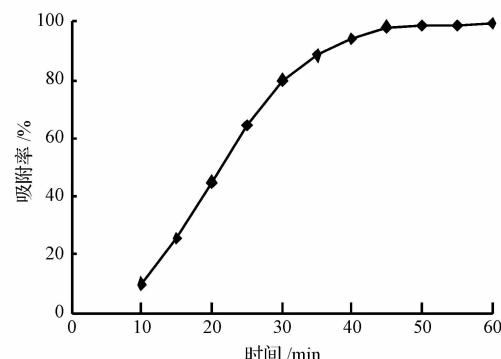


图 5 时间对吸附率的影响

在一系列 pH = 6, 浓度为 100 mg/L 的 100 mL Pb(II) 溶液中, 分别加入质量为 1 g 的 CMC-AAP-ANI 吸附材料, 298 K 下恒温, 调节吸附时间并考察其吸附率, 结果见图 5。由图 4 可知, 当吸附时间低于 30 min, 吸附率随时间延长而明显增大, 由 10 min 的 9.91% 增至 80.15%; 吸附时间超过 30 min 后, 吸附率缓慢增大, 但变化不大, 45 min 的吸附率为 98.45%。

3 结论

(1) 通过水溶液聚合反应,以羧甲基纤维素、丙烯酸、聚苯胺为原料,合成了一种羧甲基纤维素接枝丙烯酸掺杂聚苯胺 Pb(II) 吸附材料。羧甲基纤维素、丙烯酸与聚苯胺的质量比为 2:3:1, 复合材料表现出最佳的吸附性能。

(2) 探索出复合材料对 Pb(II) 溶液最大吸附率时的吸附条件。pH = 6, C_{Pb(II)} = 100 mg/L, 吸附时间为 45 min 时, 此时吸附容量为 9.86 mg/g。

参 考 文 献

- 申艳敏, 郑利梅. 羧甲基纤维素丙烯酸在水溶液中接枝共聚反应. 江苏农业科学, 2011; 39(4): 338—339
- 谭义秋, 黄祖强. 木薯羧甲基淀粉对 Cu(II) 的吸附行为和机理. 精细化工, 2012; 29(1): 57—61
- 吕生华, 王飞, 周志威. 聚苯胺导电聚合物应用新进展. 化工新型材料, 2008; 36(4): 7—9
- 林琳. 电镀络合废水破络合后处理工艺优化. 工业用水与废水, 2011; 42(6): 33—36
- 李雯, 张光华, 朱雪丹, 等. O—羧甲基壳聚糖对电镀废水中 Cr(VI) 吸附性能的研究. 电镀与涂饰, 2010; 29(7): 30—32

- 6 方 平, 岑超平, 陈定盛, 等. 炭化污泥吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附试验研究. 工业用水与废水, 2008; 39(3): 37—40
- 7 夏畅斌, 李 润. 碳黑泥对废水中铅(Ⅱ)的吸附和回收利用. 材料保护, 2005; 38(2): 67—68
- 8 Cho H C, Oh D Y, Kim K. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by flyash. Journal of Hazardous

- Materials, 2005; 127(1—3): 187—195
- 9 白国强, 李仲谨, 李建成. 纤维素接枝高吸水树脂的制备及性能研究. 陕西科技大学学报, 2003; 21(6): 34—38
- 10 刘德丽, 孙德智. 聚苯胺对铬(Ⅵ)离子的吸附性能研究. 环境工程学报, 2011; 5(11): 2552—2556

Adsorption Properties of Carboxymethylcellulose Graft Acrylic Acid Intermingled with Polyanilineaniline for Pb (Ⅱ)

XU Hao-long

(College of Chemistry and Life Sciences, Key Laboratory for Eco-environment of Multi-River Wetlands in Shaanxi Province, Weinan 714000, P. R. China)

[Abstract] Grafted copolymerization of acrylic acid on carboxymethylcellulose intermingled with Polyanilineaniline, using ammonium peroxydisulfate as the initiator and N,N' -methylenebisacrylamide as the cross-linking agent, was prepared from carboxymethylcellulose, acrylic acid and aniline by the method of copolymerization and cross-linking, and applied to Pb (Ⅱ) absorbefacient. The results show that the adsorption rate is more than 97%, when $pH=6$, adsorbent period is 45 minutes and concentration of Pb (Ⅱ) is 100 mg/L.

[Key words] carboxymethylcellulose polyanilineaniline Pb (Ⅱ) adsorption

(上接第 3912 页)

- 13 郑景明, 徐 满, 孙 燕, 等. 庐山自然保护区内外公路路域外来植物组成对比. 北京林业大学学报, 2011; 3(5): 51—56
- 14 张玉环, 汪俊三. 生态破坏等级的自然度研究及应用—以海南岛为例. 环境科学研, 1991; 5(10): 45—49
- 15 屠玉麟. 自然保护区评价的“自然度”方法. 贵州师大学报(自然科学版), 1991; 17(6): 9—14
- 16 王丽丽, 郭晶华. 江西大岗山植被类型及其自然度与经营集约度的划分和评价. 林业科学研究, 1994; 3(6): 286—293
- 17 胡天印, 蒋华伟, 方 芳, 等. 庐山风景区的外来入侵植物. 江西林业科, 2007; 3: 19—23
- 18 马克平, 黄建辉, 于顺利, 等. 北京东灵山地区植物群落多样性的研究. 生态学报, 1995; 3(9): 268—277

Alien Plant Species in Different Elevation Roadsides of Lushan National Park, Jiangxi Province.

SUN Yan

(Key Laboratory for Silviculture and Conservation of Ministry of Education, Beijing Forestry University Beijing 100083, P. R. China)

[Abstract] To estimate the difference of alien plant distribution patterns in different elevation roadsides, in summer 2010 Lushan National Park in Jiangxi Province was employed. Total coverage of alien species, number of alien plant species and environmental variables (elevation and naturalness degree) of each plot with alien plant species were calculated and analyzed. MANOVA results show that the number and coverage of alien plant species are significantly different from roadsides peak and down the mountain. Canonical correspondence analysis results indicate that elevation is key environmental variable for distinct distribution patterns of alien plant species.

[Key words] lushan alien plant species roadsides elevation canonical correspondence analysis