DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.150502

对甲苯磺酸掺杂聚吡咯/尼龙 6 纳米纤维膜 作为碱性橙 Ⅱ 固相萃取介质的研究

李晓晴¹ 祁菲菲¹ 刘静静¹ 周 \overline{m}^2 和 \overline{m}^1 许 茜^{* 1}

1(东南大学公共卫生学院 环境医学工程教育部重点实验室 南京 210009)

²(东南大学成贤学院,南京 210088)

摘 要 通过静电纺丝法和氧化聚合法制备了对甲苯磺酸根离子掺杂的聚吡咯/尼龙 6 纳米纤维(PTS-PPy/ PA6 NFs) 膜 通过静态和动态吸附实验考察其对碱性橙 II 吸附性能 探讨其作为固相萃取(Solid phase extraction SPE) 介质的可行性。结果表明 在 25℃ 溶液 pH = 9 时,PTS-PPy/PA6 NFs 膜对碱性橙 II 的静态吸附容 量可达 372.2 mg/g 吸附动力学和吸附等温线分别符合准二级动力学模型和 Freundlich 模型; 吸附热力学结 果表明 吸附是一个自发进行的吸热过程; 在最佳动态吸附条件下, 0.1μ g/mL 碱性橙 II 样品溶液以 3.0 mL/min 的流速通过时 Q 2.5 mg PTS-PPy/PA6 NFs 膜就能实现高效萃取,且能重复使用 7 次。依此建立 了基于 PTS-PPy/PA6 NFs 膜的 SPE 法 结合高效液相色谱-二极管阵列检测(HPLC-DAD) 印染废水中的碱性 橙 II 时 6 批样品均被检出含有碱性橙 II 10 ng/mL 加标水平的平均加标回收率为 95.6% ~119.7% 相对标 准偏差(RSD) 为 4.9% ~12.5% (n = 3) 。

关键词 纳米纤维膜;聚吡咯;碱性橙Ⅱ;吸附;固相萃取

1 引 言

碱性橙 II 等工业染料普遍应用于纺织、皮革、印刷等行业,据统计,每年约有10%~15%的工业染料未经有效处理而直接随印染废水排放,造成水环境污染^[1],摄入后会对人体造成急性或慢性中毒伤 害^[2],并具有致癌作用^[3]。然而,我国《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB4287-2012)中仅以色度 对印染废水中的染料总量进行限定,并未涉及单种染料的检测及排放限值。

通常,水体中有机污染物成分复杂,工业染料在水体中的浓度较低,样品需经过除杂、净化、富集等预处理。固相萃取(SPE)法是常用的样品预处理技术之一^[4],高效的 SPE 介质是方法的核心。近年来,基于纳米材料的 SPE 介质因其独特的优越性而备受关注^[5,6]。本研究组前期的研究结果已证实纳米纤维(Nanofibers, NFs)是极具潜质的优越 SPE 介质^[7-9]。静电纺丝法(Electrospinning)是制备 NFs的通用方法,以电纺 NFs 膜进行膜式 SPE,可克服 SPE 小柱在淋洗和洗脱时存在反压而难以操作的缺点。聚吡咯(Polypyrol, PPy)具有非定域的 π 电子共轭体系,可与目标分子间形成多种形式的作用力^[10],且掺杂不同离子的 PPy 可表现出不同的吸附性能,有利于高效提取极性目标物^[11-13]。

本研究以电纺尼龙 6(PA6) NFs 膜为模板,采用原位氧化法制备对甲苯磺酸根离子掺杂的聚吡咯/ 尼龙 6 纳米纤维(PTS-PPy/PA6 NFs) 膜,考察其作为 SPE 介质提取高极性目标物碱性橙 II 的可行性: 通过静态吸附实验,研究其对碱性橙 II 的吸附动力学和吸附热力学行为,探究饱和吸附容量;通过动态 吸附实验,考察并优化其吸附水样中痕量碱性橙 II 的影响因素,建立 PTS-PPy/PA6 NFs 膜的 SPE 法,结 合 HPLC-DAD 检测,分析印染废水中的碱性橙 II 验证方法的实际应用的可行性和准确性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LC-20AD 高效液相色谱仪、DGU-20A3R 脱气装置、SPD-M20A 双极阵列管检测器(日本岛津公司);

²⁰¹⁵⁻⁰⁶⁻²⁰ 收稿: 2015-08-21 接受

本文系国家自然科学基金项目(Nos. 81172721 81473019)、苏州市纳米技术专项项目(No. ZXG2013026)资助

^{*} E-mail: q_xu68@163.com

第10期 李晓晴等: 对甲苯磺酸掺杂聚吡咯/尼龙6纳米纤维膜作为碱性橙Ⅱ固相萃取介质的研究

BT-25S 微量电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司); Visiprep DL 固相萃取仪(美国 Supelco 公司); S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM ,日本日立公司)。

碱性橙 II 标准品(99.8% Sigma 公司); 吡咯单体、间甲基苯酚、FeCl₃•6H₂O、对甲苯磺酸钠、甲酸, 无水乙醇(色谱纯)、甲醇等(国药集团化学试剂有限公司); PA6 原料(分子量 16000,张家港港荣国际 贸易公司)。

2.2 色谱条件

Diamonsil C₁₈色谱柱(250 mm × 4.6 mm,5 μm); 流动相: 甲醇-水(45:55, V/V); 检测波长: 458 nm; 柱温: 30℃; 进样量: 20 μL。

2.3 标准溶液的配制

碱性橙 II 标准溶液:准确称取适量碱性橙 II 标准品(精确到 0.1 mg),以甲醇配制成 1.0 mg/mL 的标准储备液 4° C保存。以去离子水逐级稀释标准储备液 得到实验所需浓度的系列标准溶液。

2.4 PTS-PPy/PA6 NFs 膜的制备

以文献 [8]建立的电纺方法制备 PA6 NFs 膜 将其置于含一定浓度对甲苯磺酸钠和吡咯单体的混合 溶液中 室温下浸泡1h 加入氧化剂 FeCl₃ • 6H₂O 在室温下氧化聚合 24 h 后取出 以无水乙醇、水分别淋 洗 3 次 ,至洗液无色 ,再用水和甲醇分别超声清洗 1 min ,洗净后自然晾干 ,即得 PTS-PPy/PA6 NFs 膜。 2.5 静态吸附实验

2.5.1 吸附动力学 准确称取 PTS-PPy/PA6 NFs 膜 2.5 mg ,置于 10 mL 具塞锥形瓶中 ,加入 2 μg/mL 碱性橙 II 溶液 5 mL ,分别在 298 ,308 ,318 和 328 K 时进行静置吸附实验 ,在 10 ,20 ,30 ,45 ,60 ,120 和 180 min 时分别取溶液 50 μL ,HPLC-DAD 法测定其中碱性橙 II 的含量。每次取出溶液后及时补充等 体积空白介质(去离子水)。按式(1)和式(2)分别计算溶液中碱性橙 II 的去除率(Removalratio, RR, %)和 PTS-PPy/PA6 NFs 膜对碱性橙 II 的吸附量(*Q*,)^[14,15]:

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

$$Q_{t} = V(C_{0} - C_{t}) / m$$
(2)

其中, C_0 为碱性橙 II 的初始浓度(μ g/mL); C_e 为吸附平衡时溶液中剩余碱性橙 II 的浓度(μ g/mL); Q_t 为吸附时间为 t 时的吸附量(mg/g); C_t 为吸附时间为 t 时溶液中剩余碱性橙 II 的浓度(μ g/mL); V 为 溶液的体积(mL); m 为 PTS-PPy/PA6 NFs 膜的质量(mg) 。

2.5.2 吸附热力学 配制不同浓度的碱性橙 II 溶液(1 2 *A*, 8, 12, 16 和 20 μ g/mL), 各取 5 mL, 加入 2.0 mg PTS-PPy/PA6 NFs 膜, 分别在 298, 308 和 328 K 条件下进行静置吸附实验。待吸附达到平衡 后 测定溶液中碱性橙 II 的浓度,计算平衡吸附容量(Q_e)^[14,15]。

$$Q_{e} = V(C_{0} - C_{e}) / m$$
(3)

式中, C_0 为碱性橙 II 的初始浓度(μ g/mL); C_e 为吸附平衡时溶液中剩余碱性橙 II 的浓度(μ g/mL); V 为溶液的体积(mL);m为 PTS-PPy/PA6 NFs 膜的质量(mg); Q_e 为平衡吸附容量(mg/g)。

2.6 动态吸附实验

采用本研究组自制的膜萃取装置^[8]进行:上样前先用 200 μL 去离子水、200 μL 甲醇、200 μL 5% 氨水依次对 PTS-PPy/PA6 NFs 膜进行洗涤活化 ,然后以 3 mL/min 的流速将样品溶液通过 NFs 膜 ,洗脱 吸附在膜上的目标物 ,取 20 μL 洗脱液进行 HPLC-DAD 测定。

3 结果与讨论

3.1 PTS-PPy/PA6 NFs 膜的表征

采用 SEM 观察 NFs 的表面形态。样品观察前真空干燥 48 h,喷金 120 s,加速电压 3.0 kV。SEM 图 片采用 Image J 软件进行处理,计算纤维的平均直径。如图 1 所示, NFs 平均直径随吡咯浓度的增加从 200 nm 增大到 250 nm,其中吡咯浓度为 0.10 mol/L 时 NFs 表面光滑,且 PPy 在 PA6 分布均匀。改变对 甲苯磺酸钠的浓度对 PTS-PPy/PA6 NFs 直径的影响相对较小,可能是因为对甲苯磺酸离子是通过与聚 合物链中亚胺原子成键的方式与聚合物主链相连接,而不是以物理堆积的形式覆于纤维膜表面^[16]。当 对甲苯磺酸的浓度为 0.10 mol/L 时可获得表面均匀的 PTS-PPy/PA6 NFs。



图 1 不同吡咯单体浓度和对甲苯磺酸钠浓度下合成的 PTS-PA6/PPy NFs 膜的 SEM 图

Fig. 1 Typical SEM images of *p*-toluene sulfonate and polypyrrole modified nylon 6 (PTS-PA6/PPy) nanofibers mat prepared under different concentration of pyrrole and *p*-toluene sulfonate

吡咯浓度(Concentration of pyrrole): A: 0.05 mol/L, B: 0.10 mol/L, C: 0.15 mol/L; 对甲苯磺酸钠浓度(Concentration of p-toluene sulfonate): D: 0.05 mol/L; E: 0.10 mol/L; F: 0.20 mol/L。

3.2 pH 值对吸附的影响

准确称取 PTS-PPy/PA6 NFs 膜 2.5 mg ,置于 5 mL 初始浓度为 8.0 µg/mL 的碱性橙 II 标准溶液中, 调节溶液至 pH 3.0~11.0 ,在 298 K 恒温静置 24 h 至吸附平衡 ,按式(1) 和式(3) 分别测定去除率和平 衡吸附容量 ,考察最优的 pH 值。结果如表 1 所示 ,碱性条件有利于膜对目标物的吸附。可能的原因是 PTS-PPy/PA6 NFs 膜中掺杂的对甲苯磺酸基不仅提高了 NFs 膜的亲水性 ,还增加了 PPy 骨架的共轭长 度^[17] ,而碱性橙 II 的 $pK_a = 5.41$,当 $pH \ge 7.0$ 时 ,主要以不带电的分子形式存在于溶液当中^[17] ,此时 PTS-PPy/PA6 NFs 膜可以通过亲水相互作用和 π - π 键相互作用对其进行吸附;当 $pH \le 5$ 时 ,碱性橙 II 在溶液中的主要存在形式是带正电的阳离子 ,而此时 NFs 膜的 PPy 骨架也带正电^[11] ,两者产生静电斥 力不利于吸附。故后续实验中所用的溶液在上样前需先调至 pH 9。

表1 样品溶液的 pH 对碱性橙 Ⅱ 吸附效果的影响 (n=3)

Table 1 Effect of sample solution pH values on adsorption efficiency of basic orange II (n = 3)

рН	不调 pH Without adjusting pH	3.0	5.0	7.0	9.0	11.0
平衡吸附容量 Equilibrium adsorption capacity (Q_e , mg/g)	16.28 ±0.93	13.5±0.86	11.37 ±0.55	19.81 ± 1.31	19.99 ±1.56	19.99 ±1.58
去除率 Removal ratio (%)	81.4 ± 5.0	56.5 ± 2.9	56.8 ± 4.3	99.1±5.0	99.9±6.5	99.9±4.9

3.3 静态吸附性能考察

3.3.1 吸附动力学 为了研究该吸附的动力学性质 将实验数据分别用准一级动力学方程(4) 和准二级动力学方程(5) 进行拟合^[14,15]。

$$\lg(Q_e - Q_1) = \lg Q_e - k_1 t/2.303$$
(4)

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e$$
(5)

其中, Q_t 为 t 时刻 PTS-PPy/PA6 NFs 膜对碱性橙 II 的吸附量(mg/g); Q_e 为平衡时的吸附量(mg/g); k_1 为准一级动力学的吸附速率常数, k_2 为准二级动力学方程的吸附速率常数, 单位均为 min⁻¹。

由表2可知,准二级动力学方程更适合描述 PTS-PPy/PA6 NFs 膜对碱性橙 II 的吸附过程,提示 PTS-PPy/PA6 NFs 对碱性橙 II 的吸附是存在饱和位点的反应,当 NFs 膜表面的吸附位点填满时,吸附容 量不再随着溶液中目标物浓度的升高而增加^[11]。

3.3.2 吸附等温线 将实验数据分别用 Langmuir(6) 和 Freundlich(7) 吸附等温方程进行拟合^[14,15]。

$$\frac{C_{\rm e}}{Q_{\rm e}} = \frac{C_{\rm e}}{Q_{\rm max}} + \frac{1}{K_{\rm L}Q_{\rm max}} \tag{6}$$

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \tag{7}$$

式中, $Q_{max}(mg/g)$ 是饱和吸附量, $C_e(\mu g/mL)$ 是碱性橙 II 吸附平衡时的浓度, $Q_e(mg/g)$ 是吸附平衡时 吸附量 $K_L(L/mg)$ 为 Langmuir 方程吸附平衡常数; K_F 为 Freundlich 吸附系数, n 为吸附常数。结果 (见表 3) 表明, Freundlich 模型更适于描述 PTS-PPy/PA6 NFs 对碱性橙 II 的吸附过程。Freundlich 型吸 附等温线是基于吸附剂在多相表面上的吸附建立的经验吸附平衡模式, 各条件下的 n 值均大于 1, 提示 吸附剂对目标物具有较好吸附性能^[18]。且 n 值随温度升高而递增,说明吸附反应是一个吸热过程。

表2 吸附动力学各参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters for adsorption of basic orange ${\rm I\!I}$

温度 Temperature (K)	实验所得 Q _e Experiment value (mg/g)	准一级动力学 Pseudo-first-order model			准二级动力学 Pseudo-second-order model		
		K_1 (min ⁻¹)	Q _e (mg/g)	R_1^2	K_2 (min ⁻¹)	Q _e (mg/g)	R_2^2
298	3.70	1.11×10^{-2}	2.09	0.975	1.40×10^{-2}	3.74	0.997
308	4.97	4.80×10^{-3}	2.23	0.954	8.52×10^{-3}	5.05	0.997
318	4.99	7.10×10^{-3}	2.63	0.968	8.67 × 10^{-3}	5.12	0.998
328	5.00	9.40 × 10^{-3}	2.72	0.965	1.04×10^{-2}	5.28	0.999

3.3.3 吸附热力学 吸附过程中的自由 能(ΔG^0),标准焓变(ΔH^0)和标准熵变 (ΔS^0)以下公式进行计算^[14,15]:

$$\Delta G^{0} = -RT \ln K_{d} \qquad (8)$$

$$K_{d} = \frac{C_{0} - C_{e}}{C_{e}} \cdot \frac{V}{m} \qquad (9)$$

$$\Delta G^{0} = \Delta H^{0} - T\Delta S^{0} \qquad (10)$$

表3 等温线方程各参数

Table 3 Langmuir and Freundlich constants for adsorption of basic orange []

0							
但度	Langmuir				Freundlich		
Temperature (K)	$K_{\rm L}$	Q _{max} (mg/g)	<i>R</i> ₁₂	K _L	Q _{max} (mg/g)	<i>R</i> ₁₂	
298	0.32	51.28	0.731	10.90	0.70	0.882	
308	9.89	36.10	0.961	32.66	0.39	0.984	
328	8.00	27.17	0.930	22.43	0.26	0.943	

其中,R是气体常数(8.314J/molK),

T 为绝对温度(K), K_a 是吸附分配系数, C_0 为原始溶液中物质的浓度(μ g/mL), C_e 为吸附平衡时溶液 中剩余物质的浓度(μ g/mL), *V* 为溶液的体积(mL), *m* 为 NFs 膜的质量(mg)。将公式(8)和(10)合 并后可以得式(11):

$$\ln K_{\rm d} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{11}$$

通过计算可以得到热力学的各项参数,结果见表 4。从表 4 可知,碱性橙 II 在 PTS-PPy/PA6 NFs 膜表面的吸附是自发进行的($\Delta G < 0$),并且是一个吸热($\Delta H > 0$)和熵增大($\Delta S > 0$)的过程。

3.3.4 饱和吸附量 碱性橙 II 初始浓度在 1.0 ~ 800 μ g/mL 的范围,考察了饱和吸附量。发现随着 碱性橙 II 初始浓度的增大,PTS-PPy/PA6 NFs 膜对 碱性橙 II 的吸附量也随之增大,当初始浓度达到 400 μ g/mL 时,吸附量不再增加。计算 25°C 时的 最大吸附量可达 372.2 mg/g 校传统吸附材料(如 泥炭灰(128 mg/g)^[20]、木屑^[18](61.5 mg/g)等)

表4 热力学各参数结果

Table 4 Thermodynamic parameters for adsorption of basic orange ${\rm I\hspace{-0.5mm}I}$

温度 Temperature (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)	-ΔS ⁰ (kJ/molK)
298	-1.314	-0.652	-191.7
308	-1.951		
328	-2.592		

在同等条件下获得的碱性橙 Ⅱ 饱和吸附量更高 ,且 NFs 膜在吸附结束后更易收集 ,不会造成二次污染。 3.4 动态吸附性能考察

3.4.1 洗脱剂的种类及用量的影响 比较了甲醇、5% 氨水-甲醇、5% 氨水-乙醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、 乙腈对碱性橙 II 的洗脱效果,实验步骤如2.6 节所述,上样溶液的浓度为0.1 μg/mL,上样体积为2 mL, 洗脱剂用量为 200 μL。结果表明 5% 氨水-甲醇洗脱效果最佳。在 200 ~700 μL 范围考察 5% 氨水-甲 醇用量对吸附效率的影响,当其用量增加至 500 μL 时,回收率增至 96.84% ±3.58% (*n*=6);继续增加 洗脱剂用量,回收率不再增大。故本实验采用 500 μL 5% 氨水-甲醇进行洗脱。 **3.4.2** NFs 膜用量的影响 在 1.0 ~ 3.0 mg 范围内对 PTS-PPy/PA6 NFs 膜用量进行了考察,上样样品为 2 mL 0.1 μg/mL 碱性橙 II 标准溶液。结果表明,随着吸附剂的用量从 1.0 mg 增加到 2.5 mg,回收率 从 73.16% ±5.45% 逐渐增加至 99.17% ±6.34% (*n* = 3),但 NFs 膜的用量继续增加时,回收率没有明显增大。表明 2.0 ~ 2.5 mg 的 NFs 膜已能提供充足的吸附位点。本实验膜用量选择 2.5 mg。

3.4.3 突破体积和动态饱和吸附容量 对 10~60 mL 的样品体积进行了考察,上样样品为 0.1 μ g/mL 碱性橙 II 标准溶液,膜用量为 2.5 mg,每个样品体积平行实验 3 次。结果表明,样品体积在 10~45 mL 范围内逐渐增大时,回收率均保持在 90.4% ±5.7%以上;当样品体积升至 50 mL 时,回收率降至 79.46% ±3.84% 样品体积继续加大至 60 mL 时,回收率继续下降至 70.9% ±4.8%。因此 PTS-PPy/PA6 NFs 膜的突破体积约为 45 mL。据此计算 PTS-PPy/PA6 NFs 膜对碱性橙II的动态饱和吸附容量为 1.8 mg/g。

3.4.4 NFs 膜的重复利用 按2.6 节所述进行动态吸附实验后,以1 mL 5% 氨水-甲醇、1 mL 去离子水 对 PTS-PPy/PA6 NFs 膜进行洗涤 除去上次使用后膜上可能残留的目标物,再进行下一次动态吸附实 验,上样样品为2 mL 0.1 μg/mL 碱性橙 II 标准溶液。结果表明,每片 PTS-PPy/PA6 NFs 膜在前7 次使 用时回收率可维持在96.86% ~104.35% ,RSD 为4.0% ~7.8% (*n* = 3);使用第8 次和第9 次时回收率 则分别降至 87.44% ±6.38% 和74.34% ±4.92%。因此认为此材料可高效重复使用7次。

3.5 实际样品的检测

采集 6 批苏州盛泽某纺织印染厂排放的工业废水样品,以 2.6 节进行预处理后进行 HPLC-DAD 检测。同时取 10 mL 上述各批印染废水样品液作为基底配制加标样品(加标浓度 10 ng/mL),分别进行加标回收实验(表 5)。结果表明,本方法具有较好的准确度和可靠性。

Table 5	ble 5 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of basic orange II in spiked dyeing wastewater ($n = 3$)					
	批次 Batch	本底值 Initial amount (ng/mL)	添加量 Spiked (ng/mL)	测得量 Found (ng/mL)	回收率 Recovery (%)	RSD (%)
	1	3.5	10	15.1	115.5	10.1
	2	8.3	10	20.3	119.7	6.2
	3	7.4	10	17.2	98.7	8.4
	4	10.4	10	21.8	114.7	4.9
	5	16.8	10	26.7	99.3	7.9
	6	11.4	10	20.9	95.6	12.5

表5 印染废水中碱性橙Ⅱ的加标回收率及相对标准偏差(n=3)

被检测的6个批次的印染废水样品均检出碱性橙Ⅱ,含量为3.5~16.8 ng/mL 表明碱性橙Ⅱ广泛 应用于纺织品染色,建立印染废水中碱性橙Ⅱ的检测方法对于监测评估印染厂所引起的水环境污染具 有现实意义。

4 结论

PTS-PPy/PA6 NFs 膜极具优越 SPE 介质的潜质,可用于碱性橙 II 的样品前处理: 少量(2.5 mg) 即 可高效吸附目标物,洗脱剂的用量(500 μL) 随之减少;洗脱液直接注入分析仪器,不必进行挥干溶剂浓 缩和复溶解等操作步骤; NFs 膜可直接与商品化的固相萃取仪配合使用,膜式 SPE 方便处理较大体积样 品(45 mL) 以获得满意的富集倍数;可重复使用多次,符合经济、环保的要求。

PTS-PPy/PA6 NFs 膜对碱性橙 II 的吸附可能是通过亲水和 π-π 键相互作用,由此可推测其对极性 大且分子中含有共轭结构的目标物亦会有较好的吸附效果,可作为此类污染物的 SPE 介质。

References

- 1 Fernandez C , Larrechi M S , Callao M P. Trac-Trends Anal. Chem. , 2010 , 29(10): 1202-1211
- 2 Puvaneswari N , Muthukrishnan J , Gunasekaran P. Indian Journal of Experimental Biology , 2006 , 44(8): 618
- 3 Piletsky S A, Matuschewski H, Schedler U, Wilpert A, Piletska E V, Thiele T A, Ulbricht M. Macromolecules, 2000, 33(8): 3092 3098

- 4 Gui W J , Xu Y , Shou L F , Zhu G N , Ren Y P. Food Chem. , 2010 , 122(4): 1230-1234
- 5 Augusto F, Hantao L W, Mogollon N G S, Braga S. TRAC-Trends Anal. Chem. , 2013, 43: 14-23
- 6 Tian J Y , Xu J Q , Zhu F , Lu T B , Su C Y , Ouyang G F. J. Chromatogr. A , 2013 , 1300: 2 16
- 7 CAO Yang, YIN Xue-Yan, ZHOU Fang-Qing, QI Fei-Fei, XU Qian. Chinese J. Anal. Chem., 2013, 41(12): 1837 1843
 曹 阳, 殷雪琰, 周方晴, 祁菲菲, 许 茜. 分析化学, 2013, 41(12): 1837 1843
- 8 YIN Xue-Yan , XU Qian , WU Shu-Yan , WANG Min , GU Zhong-Ze. Chem. J. Chinese Universities , 2010 , (4): 690 695

殷雪琰,许茜,吴淑燕,王敏,顾忠泽. 高等学校化学学报,2010,(04):690-695

- 9 Xu Q , Wang M , Yu S Q , Tao Q , Tang M. Analyst , 2011 , 136(23): 5030 5037
- 10 Belabed C, Rekhila G, Doulache M, Zitouni B, Trari M. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013. 114: 199-204
- 11 Yang B Y , Cao Y , Qi F F , Li X Q , Xu Q. Nanoscale Research Letters , 2015 , 10
- 12 Zhang Z M , Zhu L , Ma Y J , Huang Y C , Li G K. Analyst , 2013 , 138(4): 1156 1166
- 13 Mohammadi A , Ameli A , Alizadeh N. Talanta , 2009 , 78(3): 1107 1114
- 14 Matheswaran M, Karunanithi T. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1-2): 154-161
- 15 Mittal A, Mittal J, Malviya A, Gupta V K. Journal of Colloid And Interface Science , 2010, 344(2): 497 507
- 16 Kumar A, Singh R K, Singh H K, Srivastava P, Singh R. Journal of Power Sources , 2014, 246: 800-807
- 17 Nurchi V M, Crespo-Alonso M, Biesuz R, Alberti G, Pilo M I, Spano N, Sanna G. Arabian Journal of Chemistry, 2014, 7(1): 133-138
- 18 Taqvi S I H , Hasany S M , Bhanger M Q. Journal of Hazardous Materials , 2007 , 141(1): 37-44
- 19 Ho Y S, McKay G. Can. J. Chem. Engineer. , 1998, 76(4): 822-827

P-Toluene Sulfonate and Polypyrrole Modified Nylon 6 Nanofibers Mat for Solid Phase Extraction of Basic Orange II

LI Xiao-Qing $^1\,$, QI Fei-Fei $^1\,$, ZHOU Li $^2\,$, HE Lin $^1\,$, XU Qian $^{*\,1}\,$

¹ (Key Laboratory Environmental Medicine Engineering , Ministry of Education , School of Public Health ,

Southeast University, Nanjing 210009, China)

² (School of ChengXian , Southeast University , Nanjing 210088 , China)

Abstract A novel adsorbent P-toluene sulfonate and polypyrrole modified nylon 6 nanofibers (PTS-PPy/PA6 NFs) mat was prepared by electrospinning followed by in situ oxidative polymerization , and its adsorption properties for basic orange II in aqueous solutions were studied by using static and dynamic adsorption method , to investigate its applicability as solid phase extraction (SPE) sorbents for basic orange II. The experiment results showed that the maximum static adsorption capacity of PTS-PPy/PA6 nanofibers mat for basic orange II was 372.2 mg/g at 25 °C and solution pH = 9 condition. The adsorption process could be well fitted with the pseudo-second-order kinetic model and the adsorption equilibrium data was accorded with Freundlich isotherm model. Adsorption thermodynamic results showed that the adsorption was a spontaneous physical adsorption process. PTS-PPy/PA6 nanofibers mat was used as SPE adsorbent , and under the optimum conditions , it only needed 2. 5 mg of PTS-PPy/PA6 nanofibers mat to extract analyte with satisfactory recoveries and good reusability when 0.1 mg/L sample solution passed through the nanofibers mat at 3.0 mL/min. The new method by a combination of mat-based SPE with HPLC-DAD was further applied to the determination of basic orange II in dyeing wastewater samples , and basic orange II was detected in all 6 samples. The recoveries at spiked level of 10 ng/mL of basic orange II were in the range of 95.6% – 119.7% , and the RSD ranged from 4.9% to 12.5% (n = 3).

Keywords Nanofibers mat; Polypyrrole; Basic orange II; Adsorption; Solid phase extraction

(Received 20 June 2015; accepted 21 August 2015)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 81172721, 81473019)