

化学发光法测定 Fenton 反应中的 羟自由基及其应用*

徐向荣 王文华 李华斌

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 建立了测定 Fenton 反应中产生的羟自由基的化学发光法. 酵母为发光底物, 浓度为 24mg/ml. H_2O_2 浓度为 24mmol/L, FeSO_4 浓度为 5.4mmol/L, pH 为 2.8 时, 化学发光强度最大, 即产生的羟自由基浓度最大. 该方法已用于模拟染料废水处理中羟自由基的测定, 并同 TOC 法作了比较, 化学发光强度与 TOC 一样可以用来表征有机物的氧化降解程度.

关键词 化学发光法, Fenton 反应, 羟自由基, 发光强度.

Determination of Hydroxyl Radicals in Fenton Reaction by Chemiluminescent Method and Its Application

Xu Xiangrong Wang Wenhua Li Huabin

(State Key Lab. of Environ. Aquatic Chem., Research Center for Eco-Environ. Sci. Chinese Academy of Sci., Beijing 100085)

Abstract A method for the determination of hydroxyl radicals in Fenton reaction by chemiluminescence was developed. Yeast was chosen as chemiluminescent matrix, with the concentration of 24mg/ml. When the concentrations of H_2O_2 and FeSO_4 were 24mmol/L and 5.4mmol/L, respectively and the value of pH was 2.8, chemiluminescent intensity was at its maximum. The method has been applied to the determination of hydroxyl radicals in the simulated dye wastewater treatment. It was showed that chemiluminescent intensity could be used to express characterization of degraded degree for organic matter like TOC.

Keywords chemiluminescent method, Fenton reaction, hydroxyl radicals, chemiluminescent intensity.

Steiner 等^[1]用二甲亚砜(DMSO)作捕获剂, 与 $\text{OH}\cdot$ 生成甲基亚磺酸, 再同坚牢蓝 BB 盐反应生成偶氮砷, 比色法测定了 Fenton 反应中产生的 $\text{OH}\cdot$. Gamoh 等^[2]根据该原理, 用高效液相色谱(HPLC)法测定了 Fenton 反应中产生的 $\text{OH}\cdot$. Fukui 等^[3]则用 DMSO 捕获 $\text{OH}\cdot$ 后, 再同坚牢黄 GC 盐反应生成 2-氯苯重氮甲砷, HPLC 法测定了 Fenton 反应中产生的 $\text{OH}\cdot$. 陈秀武等人^[4]用酵母扩增, 化学发光法测定抗坏血酸- Cu^{2+} - H_2O_2 体系产生的 $\text{OH}\cdot$. 与 HPLC 法相比, 化学发光法所用的仪器价廉, 且操作简单; 与比色法相比, 化学发光法又具有灵

敏度高和测定快速等优点. 本研究在陈秀武等人实验的基础上, 用化学发光法测定了 Fenton 反应中产生的 $\text{OH}\cdot$, 并用于 Fenton 反应处理模拟染料废水所产生的 $\text{OH}\cdot$ 的测定, 且同 TOC 法作了比较.

1 实验部分

1.1 主要仪器

LB 9501 生物化学发光仪(德国 Berthold

* 国家自然科学基金重点基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 29637010
徐向荣: 女, 24岁, 硕士生
收稿日期: 1997-08-15

公司),配有75×12mm 聚乙烯塑料管,FZQ-2型旋涡混合器(江苏泰县医疗器械厂),TOC-500总有机碳分析仪(日本 Shimadzu 公司)。

1.2 试剂

酵母浸膏溶液:取15g 酵母浸膏于烧杯中,沸水浴加热,用蒸馏水定容为100ml,冷却后备用。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、30% H_2O_2 、浓 HCl 等试剂均为分析纯,酸性红 B、还原黄 GCN、硫化艳绿、罗丹明 B 4种染料,使用前配成所需浓度。

1.3 实验方法

(1) Fenton 反应中 $\text{OH}^\bullet$ 的测定 在聚乙烯塑料管中,加入0.6ml 18mmol/L FeSO_4 、0.6ml 0.1mol/L HCl 、0.2ml 80mg/ml 酵母浸膏溶液。上机测本底后,注入0.6ml 80mmol/L H_2O_2 ,快速混合均匀,启动发光反应,延迟10s后,测出15s的积分发光强度。

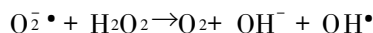
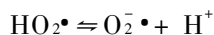
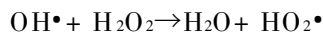
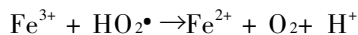
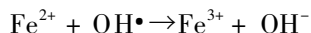
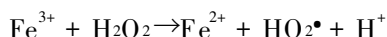
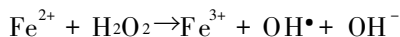
(2) 模拟染料废水处理中 $\text{OH}^\bullet$ 的测定 在聚乙烯塑料管中,加入0.6ml 18mmol/L FeSO_4 、0.3ml 0.2mol/L HCl 、0.3ml 100mg/ml 染料溶液、0.2ml 80mg/ml 酵母浸膏溶液。上机测本底后,注入0.6ml 80mmol/L H_2O_2 ,快速混合均匀,启动发光反应,延迟10s后,测出15s的积分发光强度,记为 RLU_0 ,以后每隔一定的时间,将发光管在旋涡混合器上混合均匀,延迟10s后,测出15s的积分发光强度,记为 RLU 。由此计算出该染料存在时发光度降低率($\%$) = $1 - \text{RLU} / \text{RLU}_0$ 。

(3) TOC 值的测定 反应条件与(2)相同,在测定发光度的同时另取一份样品,测其 TOC 值,测定反应过程中 TOC 随时间的变化,并计算有机物的 TOC 去除率($\%$) = $1 - \text{TOC} / \text{TOC}_0$ 。

2 结果与讨论

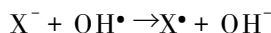
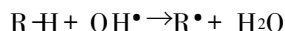
2.1 测定原理

Fenton 反应是一种均相的催化氧化反应,它是采用过氧化氢为氧化剂,以亚铁盐为催化剂的氧化反应,其反应机理如下^[5]:



H_2O_2 是 $\text{OH}^\bullet$ 的前体,酵母是很好的发光底物,能有效地扩增化学发光^[4],反应中生成的 $\text{OH}^\bullet$ 攻击酵母,从酵母壁中获取电子,同时伴随着化学发光。

当体系中存在有机物,例如染料等,上述反应生成的 $\text{OH}^\bullet$ 进一步和有机物发生作用:



生成的 $\text{R}^\bullet$ 和 $\text{X}^\bullet$ 进一步与 $\text{OH}^\bullet$ 、 H_2O_2 、 O_2^- 和 $\text{HO}_2^\bullet$ 反应,使有机物发生分解,同时伴随着化学发光的减弱。

2.2 实验条件选择

(1) pH 值的影响 配制一系列浓度梯度的 HCl 溶液,用于改变体系的 pH 值。当 FeSO_4 为 18mmol/L,酵母浸膏浓度为 100mg/ml, H_2O_2 为 60mmol/L 时,不同 pH 值对发光度的影响见图1。

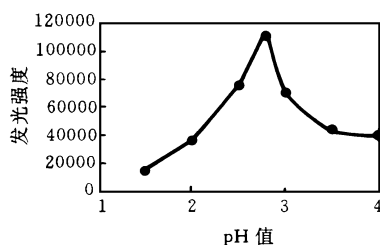


图1 pH 值对发光强度的影响

从图1可以看出, pH 值在2.5—3左右发光强度最大,酸度太低或太高,均不利于发光。本实验用 0.1mol/L HCl 溶液将反应体系的 pH 值调到2.8。

(2) FeSO_4 浓度的影响 当[酵母] = 100mg/ml, [HCl] = 0.1mol/L, [H_2O_2] = 60mmol/L 时,体系发光强度随 FeSO_4 浓度变化情况如图2。

从图2可以看出,当没有 FeSO_4 参与反应

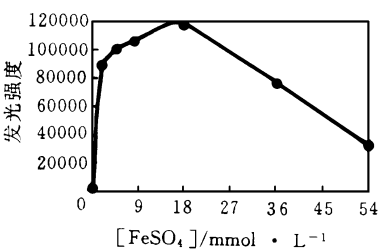


图2 FeSO₄浓度对发光强度的影响

时,体系的发光强度很弱,随着 FeSO₄的增加,发光强度迅速增大,当 FeSO₄ 的浓度达到 18mmol/L 时,发光强度达到最大.当 FeSO₄浓度继续增大时,发光强度又逐渐降低.这表明 Fe²⁺ 在反应中起到激发和传递的作用.本实验选用18 mmol/L FeSO₄溶液.

(3) H₂O₂ 浓度的影响 [FeSO₄] = 18mmol/L, [HCl] = 0.1mol/L, [酵母] = 100mg/ml, 测定不同浓度的 H₂O₂对体系发光强度的影响,结果见图3.

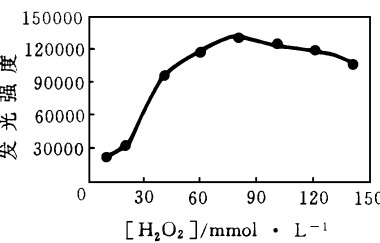


图3 H₂O₂浓度对发光强度的影响

从图3可以看出,随着 H₂O₂浓度逐渐增大,发光强度也随着增大.在80mmol/L 时,发光强

度达到最大值.继续增大 H₂O₂的浓度,发光度反而有所下降.这是因为 H₂O₂浓度过大时,OH·相互碰撞的机会就越大,反而使发光猝灭.本实验用80mmol/L H₂O₂溶液.

(4) 酵母浓度的影响 酵母作为化学发光底物,其浓度对发光强度有很大影响.在反应体系中[FeSO₄] = 18mmol/L, [HCl] = 0.1mol/L, [H₂O₂] = 80mmol/L,研究了酵母浓度对发光强度的影响,结果见图4.

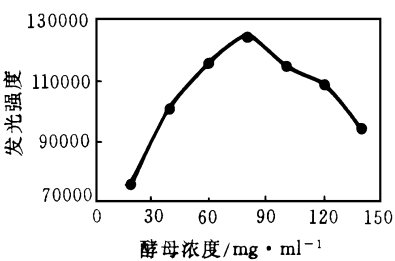


图4 酵母浓度对发光强度的影响

从图4中可以看出,随着酵母浓度的增大,发光强度也随着增强,并在80mg/ml 左右达到最大.当酵母浓度继续增大,体系的发光强度开始降低.本实验选用80mg/ml 的酵母浸膏溶液.

2.3 方法的重现性

用该方法测定模拟染料废水处理中产生的OH·,选用染料酸性红 B 进行了重现性实验,结果见表1.

本方法的相对标准偏差为0.56%,这说明本方法有较好的重现性.

表1 方法的精密度

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
发光强度	73148	73925	74197	73296	73582	74318	73756	74252	73410	73986

2.4 在模拟染料废水处理研究中的应用

按照染料的结构特征,选取了偶氮类、蒽醌类、硫化类、三苯甲烷类共4大类的4种染料,测定了它们在不同时间内体系发光强度及 TOC 值的变化,结果见图5.

从图5可以看出,各种染料与 OH·在起初

的10min 内作用很快,在随后的4h 内,发光强度缓慢下降.还发现 TOC 值与发光度有相同的变化趋势.用 TOC 去除率可以表征某个化学反应中有机物的降解程度,TOC 去除率高,表明该有机物降解较彻底;反之,TOC 去除率低,表明该有机物较难降解.然而,TOC 的测定

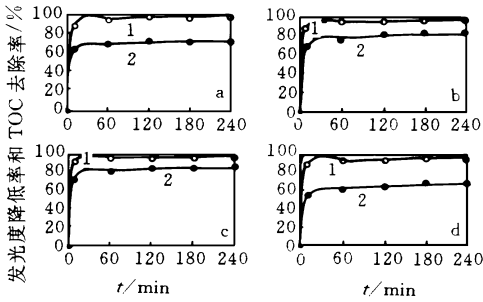


图5 不同染料的发光强度降低率与 TOC 去除率的关系

a. 酸性红 B b. 还原黄 GCN c. 硫化艳绿 d. 罗丹明 B

1. 发光强度 2. TOC

较麻烦,从发光强度与 TOC 具有相同的变化趋势这一结果,可以认为,简单、快速、灵敏度高的化学发光法与 TOC 测定法一样可以用来表征有机物的氧化降解程度。

3 结论

(1)用化学发光法来测定Fenton反应中产

生的 $\text{OH}\cdot$, 灵敏度高, 重现性好, 操作简便, 测定快速;

(2) 该法与传统的 TOC 测定法一样可以用来表征有机物的氧化降解程度。

参 考 文 献

- 1 Steiner M G et al. . Quantitation of the hydroxyl radical by reaction with dimethylsulfoxide. Arch. Biochem. Biophys. , 1990, **278**(2) : 478—481
- 2 Gamoh K et al. . Indirect liquid chromatographic determination of hydroxyl-radicals based on formation of methanesulfinic acid. Bunseku, 1994, **43**(9) : 691—696
- 3 Fukui S et al. . HPLC determination of methanesulfinic acid as a method for the determination of $\text{OH}\cdot$. J. Chromatogr. , 1993, **630**(1- 2) : 187—193
- 4 陈秀武, 胡天喜. 测定 $\text{OH}\cdot$ 产生与清除的化学发光体系. 生物化学与生物物理进展, 1992, **19**(2) : 136—139
- 5 王炳坤等. 采用 Fenton 试剂处理废水中难降解的苯胺类化合物. 环境化学, 1987, **6**(5) : 80—83

书 讯

由国家环保局环境工程评估中心组编的《环境影响评价专辑》已经以《环境科学》1996年增刊出版,该专辑共128页20万字,内容包括可持续发展的战略性环评、环评有效性探讨、区域环评、建设项目环评、生态环评、风险评估、费用效益分析以及完善环评制度的科学探讨和国内外经验介绍等。欢迎环保界同仁和对环境影响评价感兴趣的读者购阅本专辑,并欢迎提出您宝贵的意见以利于改进工作。

购书办法: 邮购或到单位购买, 定价: 15元/册(包括邮费)

购书地址与联系人: 北京市安外大羊坊8号国家环保局环境工程评估中心 路振山

邮政编码: 100012

电话: (010) 64987416

由中国科学技术出版社出版的《资源环境常用数据手册》是集大气、水、土地、自然保护、海洋、城市环境、能源、经济与社会、环境政策与管理以及全球环境问题的常用数据于一体的参考性工具书,可收到“一册

在手,全局在胸”之效。全书35万字,定价10元(包括邮费)

《中国小造纸、小印刷高浓度有机废水治理技术交流会议论文集汇编》(《环境科学》增刊)精选了由国家环保局科技标准司科技处主持的“高浓度有机废水污染防治技术交流会”和“小印染高浓度有机废水污染防治技术交流会”交流的优秀科技论文39篇,介绍了适用性强、投资少、成本低和能耗低的新型治理工艺、新设备、新药剂等。包括小造纸厂黑液回收、木素综合开发、石灰法草浆厌氧处理技术、处理高浓度有机废水的厌氧生物炭技术和印染废水的兼氧-好氧-生物炭技术、高压脉冲电解法新设备等。汇编约20万字,定价8元/册(含邮费)。编辑部还有刊,欲购后两本书者请将书款汇到北京2871信箱(邮编100085)《环境科学》编辑部,并请用正楷在汇款单上写清双方地址、邮政编码、姓名、款数、所购书名及数量,切勿多寄或少寄书款及信中夹邮书款,也可携款到编辑部购买。

联系电话: 62925511— 2138 联系人: 万维纲