

Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 在4-氯酚光化学反应中性质的相似性*

郁志勇 王文华 彭安 沈冬青 侯小平

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085 E-mail: wenhua@mail.rcees.ac.cn)

摘要 研究在光照条件下, 20mg/L 4-氯酚+ 1mg/L Fe²⁺ (体系 A) 和 20mg/L 4-氯酚+ 1mg/L Fe³⁺ (体系 B) 中 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的浓度变化. 通过离子色谱手段, 在体系 A 中能够同时检测出 Fe²⁺ 和 Fe³⁺, 在体系 B 中亦能够同时检测到 Fe²⁺ 和 Fe³⁺. 故 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 在 4-氯酚光化学反应中的性质, 表现出相似性.

关键词 4-氯酚(4-CP), Fe²⁺, Fe³⁺, 光化学反应.

Similar Properties of Fe²⁺ and Fe³⁺ during the Photochemical Reaction of 4-Chlorophenol

Yu Zhiyong Wang Wenhua Peng An Shen Dongqing Hou Xiaoping

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

E-mail: wenhua@mail.rcees.ac.cn)

Abstract Under the shining of light, Fe²⁺ and Fe³⁺ concentration variation in 20mg/L 4-CP+ 1mg/L Fe²⁺ (system A) and 20mg/L 4-CP+ 1mg/L Fe³⁺ (system B) were studied. By IC method, Fe²⁺ and Fe³⁺ were determined out in system A simultaneously, there was similar case in system B too. So Fe²⁺ and Fe³⁺ showed some similar properties during the photochemical reaction of 4-chlorophenol.

Keywords 4-chlorophenol, Fe²⁺, Fe³⁺, photochemical reaction.

在 4-氯酚的光化学反应过程中, Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 表现出的性质相似^[1]. 深入研究离子态铁在光化学反应过程中的变化情况, 有助于进一步弄清楚光化学反应的机理. 由于铁属于过渡金属, 其离子易于水解, 易于形成配合物, 所以在分析 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 行为时, 应考虑其水解性质和配位性质. 本文应用离子色谱手段研究了离子态铁在 4-氯酚水溶液光化学反应过程中价态和浓度的变化.

1 实验部分

1.1 试剂

4-氯酚(4-chlorophenol, 4-CP)为化学纯. 吡啶-2, 6-二羧酸(PDCA)、NaAc·3H₂O、HAc、4-[2-吡啶偶氮]-间苯二酚(PAR)、Al₂(SO₄)₃·

18H₂O、FeSO₄·7H₂O、Fe₂(SO₄)₃·xH₂O (含 Fe 22%), 氨水均为分析纯.

1.2 光反应装置

模拟太阳光: PHILIPS 高压汞灯, 125W, 硬质玻璃冷凝套; 紫外光: 紫外灯管, 15W, 石英内壁.

1.3 反应体系(pH= 5.5)

A: 20mg/L 4-CP+ 1mg/L Fe²⁺; B: 20mg/L 4-CP+ 1mg/L Fe³⁺.

用 FeSO₄·7H₂O、Fe₂(SO₄)₃·xH₂O 配制 3mg/L Fe²⁺、1mg/L Fe³⁺ 的酸性标准溶液(用 HCl 调 pH= 2) 作为 Fe²⁺、Fe³⁺ 的定量依据. 同

* 国家自然科学基金资助课题(project Supported by National Natural Science Foundation of China): 29477283
郁志勇: 男, 31岁, 博士
收稿日期: 1997-10-14

时用蒸馏水(pH= 5.5) 配制1mg/L Fe^{2+} 、1mg/L Fe^{3+} 的标准溶液.

1.4 操作步骤

(1) 把3mg/L Fe^{2+} 、1mg/L Fe^{3+} (pH= 2) 的溶液进离子色谱, 定性定量用.

(2) 在模拟太阳光作用下, 把1mg/L Fe^{2+} (pH= 5.5) 溶液转入该装置中(用锡纸包裹), 开启冷凝水及搅拌机. 打开光源, 在 $t = 0, 1/12, 0.5, 1.5, 2.5, 4h$ 取样. 依次把 1mg/L Fe^{3+} 、反应体系 A、B 转入上述装置, 操作相同. 以无光照作为对照组.

(3) 在紫外光作用下, 操作与(2)相似, 用黑布把紫外光装置包裹, 在 $t = 0, 1, 3, 7, 15, 30min$ 取样.

1.5 反应过程中游离态 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的检测

天美100型离子色谱仪. 可见光检测器, 波长 520nm. 色谱柱: CS5. 流动相: 6mmol/L PDCA + 50mmol/L NaAc + 50mmol/L HAc. (称取 1.0g PDCA 和 6.8g NaAc $3H_2O$, 加入 2.85ml HAc, 溶解后定容至1L). 柱后显示剂: 0.2mmol/L PAR + 1.0mol/L HAc + 3.0mol/L 氨水. (在400ml 去离子水中加入200ml 浓氨水, 再加入0.05g PAR, 完全溶解后, 加入57ml 冰醋酸, 并定容至1L). 流速: 1.0ml/min.

2 结果与讨论

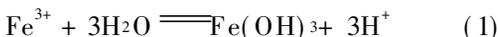
2.1 无光照(对照组)条件下反应

反应过程游离态 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 离子的检测结果见表1.

表1 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度(pH= 5.5, $t = 0$)/ $mg \cdot L^{-1}$

体系	1mg/L Fe^{3+}	1mg/L Fe^{2+}	A	B
Fe^{2+}	0	0.311	0.271	0
Fe^{3+}	0.055	0.134	0.128	0.030

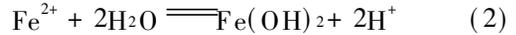
在用蒸馏水所配制的1mg/L Fe^{3+} 的水溶液(pH= 5.5)中, 游离 Fe^{3+} 的浓度为0.055mg/L, 这是由于 Fe^{3+} 易水解的缘故:



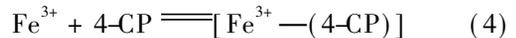
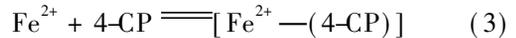
此溶液中游离 Fe^{2+} 的浓度为0, 表明在无光照条件下, Fe^{3+} 不能够还原为 Fe^{2+} .

在用蒸馏水所配制的1mg/L Fe^{2+} (pH=

5.5) 的水溶液中, 游离 Fe^{2+} 的浓度为0.311mg/L, 游离 Fe^{3+} 的浓度为0.134mg/L. 这是由于 Fe^{2+} 不稳定, 在水溶液中可自动氧化为 Fe^{3+} 以及微弱的水解作用的缘故. 这2种作用都使 Fe^{2+} 的浓度降低(理论值应为1mg/L).



根据路易斯酸碱理论, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 属于酸, 4-CP 属于碱, 故 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 与4-CP 可以形成配合物(或加合物):



在反应体系 A 中, 当 $t = 0$ 时, 游离 Fe^{2+} 的浓度为0.271mg/L < 0.311mg/L, 游离 Fe^{3+} 的浓度为0.128mg/L < 0.134mg/L. 这表明反应体系 A 中存在(3)式和(4)式的平衡; 在反应体系 B 中, 当 $t = 0$ 时, 游离 Fe^{3+} 的浓度为0.030mg/L < 0.055mg/L, 这表明反应体系 B 中存在平衡(4)式.

图1是在无光照条件下, 反应体系 A、B 中游离 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的浓度与时间的关系. 从图1可以看到: 反应体系 A 随着搅拌时间延长, 游离 Fe^{3+} 的浓度几乎不变; 而游离 Fe^{2+} 的浓度逐渐增加. 反应体系 B 随着搅拌时间延长, 游离 Fe^{3+} 的浓度不变; 而游离 Fe^{2+} 根本不存在. 就是说, 在无光照条件下, Fe^{3+} 不能还原为 Fe^{2+} .

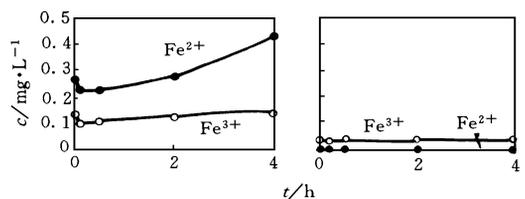
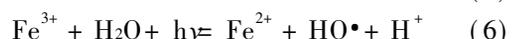


图1 体系 A(左)和 B(右)中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度与时间的关系(无光照)

2.2 在模拟太阳光作用下的反应

在光照(包括模拟太阳光和紫外光)照射下, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} (包括自由态和络合态) 之间相互转化, L 为配体. 已有研究提出了铁在水溶液中的光化学反应机制^[2].



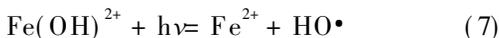


图2为在模拟太阳光照射下,反应体系A、B中游离 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的浓度与时间的关系.从图2可以看到:反应体系A随时间延长,游离 Fe^{3+} 的浓度几乎不变,而游离 Fe^{2+} 的浓度逐渐增加;反应体系B随时间延长,游离 Fe^{3+} 的浓度几乎不变,游离 Fe^{2+} 的浓度从0开始逐渐增加.本实验表明在模拟太阳光照射下,方程式(7)、(8)向右移动,因此含有 Fe^{3+} 的溶液在模拟太阳光作用下,能够部分还原为 Fe^{2+} .

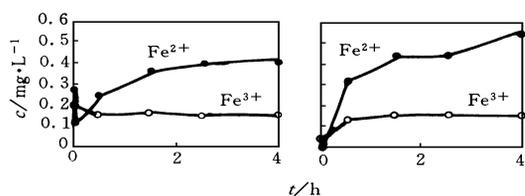


图2 体系A(左)和B(右)中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度与时间的关系(模拟太阳光照射)

2.3 在紫外光作用下的反应

图3为在紫外光照射下,反应体系A、B中游离 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的浓度与时间的关系.从图3可以看到:反应体系A随时间延长,游离 Fe^{3+} 的浓度几乎不变,游离 Fe^{2+} 的浓度稍有增加.反应体系B随时间延长,游离 Fe^{3+} 的浓度变化不大,游离 Fe^{2+} 的浓度从0开始先增大,然后略微下降,接着又增大.本实验表明在紫外光照射下,方程式(7)、(8)向右移动.因此含有 Fe^{3+} 的溶液在紫外光作用下,也能够部分还原为 Fe^{2+} .从坐标可以看出,紫外光与模拟太阳光相比较,作用要强.

在模拟太阳光和紫外光作用下,4-CP发生

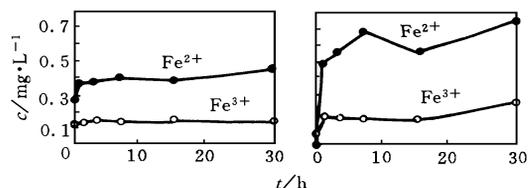


图3 体系A(左)和B(右)中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度与时间的关系(紫外光照射)

聚合化,有类腐殖质产生^[3].已有文献表明, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 可以与腐殖质发生作用^[4-7].

综合上述文献可以认为:在光照条件下,无论向反应体系20mg/L 4-氯酚加入的物质是 Fe^{2+} 还是 Fe^{3+} ,都与类腐殖质(及剩余的4-CP)形成配合物.光照条件以及类腐殖质的存在,使得 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的氧化还原反应处于动态平衡,相互转化,而不是向一个方向转化,从而使得含 Fe^{2+} 反应体系和含 Fe^{3+} 反应体系在光照条件下,所表现出的一些性质很相似.

3 结论

在反应体系20mg/L 4-CP+ 1mg/L Fe^{2+} 中,无论是在无光照条件下,还是在模拟太阳光或紫外光照射下, Fe^{2+} 都易部分氧化为 Fe^{3+} ,从而使该体系中既有 Fe^{2+} 又有 Fe^{3+} ;反应体系20mg/L 4-CP+ 1mg/L Fe^{3+} 在模拟太阳光和紫外光照射下, Fe^{3+} 易部分还原为 Fe^{2+} ,从而使该体系中既有 Fe^{3+} 又有 Fe^{2+} .故含 Fe^{2+} 反应体系和含 Fe^{3+} 反应体系在光照条件下,所表现出的一些性质很相似.

参 考 文 献

- 1 郁志勇,王文华,彭安等. 4-氯酚在水溶液中的光化学反应. 环境科学学报, 1997, 17(3): 312—320
- 2 Martin M Halmann. Photodegradation of water pollutants. Boca Raton, New York, London, Tokyo: CRC Press, 1996: 52, 144, 145, 147
- 3 郁志勇. 水体中氯酚的环境化学行为. 中国科学院生态环境研究中心博士论文, 1997
- 4 Bettina Voelker-Bartschat et al. The role of humic substances in iron photo-redox cycling. Humic substances in the environment, new challenges and approaches. International humic substances society, 1995: 25
- 5 William G Sunda. Interactions between humic substances and metals: Relevance to microorganisms. Humic substances in the environment, new challenges and approaches. International humic substances society, 1995: 33
- 6 Senesi N, Griffith S M, Schnitzer M et al. Binding of Fe^{3+} by humic materials. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41: 969—976
- 7 Thomas L Theis, Philip C Singer. The stabilization of ferrous iron by organic compounds in natural waters. in: Trace metals and metal-organic interactions in natural waters. Ann Arbor, Ann Arbor Science Publishers, 1974: 303—320