

# 可见光均相氧化法降解吖啶橙染料的特性

谢银德,陈锋,何建军,赵进才\* (中国科学院化学研究所分子科学中心光化学开放室,北京 100080)

**摘要:**一种难降解的染料吖啶橙(AO)在可见光照射下的 photo-Fenton 降解实验结果表明,在三价铁离子和双氧水存在下吖啶橙可以被降解,且可见光可以极大地加快降解的速度.另外,还对降解过程中的 pH、 $\text{Fe}^{2+}$  以及草酸盐和表面活性剂对降解速度的影响进行了研究,发现草酸盐的加入降低了降解速度而表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(DBS)提高了降解的速度.

**关键词:**吖啶橙;photo-Fenton;酸度;DBS;草酸盐

中图分类号:X788 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)01-03-0106

## Photooxidation of Acridine Orange in Homogeneous System Containing $\text{Fe}^{3+}$ and $\text{H}_2\text{O}_2$ under Visible Irradiation

Xie Yinde, Chen Feng, He Jianjun, Zhao Jincai\* (Laboratory of Photochemistry, Center of Molecular Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** It was found that acridine orange dye can be effectively degraded under visible irradiation ( $> 470\text{nm}$ ). The influence of ferrous ion, oxalate or surfactant DBS was also studied, the results showed that the addition of ferrous ions or DBS may enhance the degradation rate, on the contrary, the addition of oxalate decreased the degradation rate.

**Keywords:** photo-Fenton; acridine orange; oxalate; DBS

Fenton 反应由于其反应简单和物料廉价等优点而广泛应用于有机物的氧化.近些年来改进的 Fenton 等高级氧化法已经受到了人们极大的关注,比如 photo-Fenton 方法<sup>[1-3]</sup>.该方法的主要氧化机理为羟基自由基氧化.目前,虽然一些关于使用该方法的有机物的降解的研究已有报道<sup>[4-11]</sup>,但是这些研究中除二号橙<sup>[10]</sup>以外绝大多数是在紫外光照射条件下的结果,而关于可见光照射下的研究很少,因为  $\text{Fe}^{3+}$  在紫外光照射下可以直接产生羟基自由基,而可见光下则不能, ( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  的最大吸收波长  $< 400\text{nm}$ ).

最近,笔者使用可见光下的 photo-Fenton 方法成功地降解了孔雀绿染料,并提出了可见光降解的机理<sup>[12-13]</sup>.吖啶橙是一种广泛应用于油墨、皮革、印染等领域的具有氮杂蒽结构的染料,是废水中一种很重要的污染源.它不同于三芳甲烷类染料孔雀绿,目前普通的方法很难将其降解.本文研究了均相体系中吖啶橙在可见光照射下的 photo-Fenton 降解及反应体系的酸度、草酸根离子和表面活性剂对降解速度的影响.

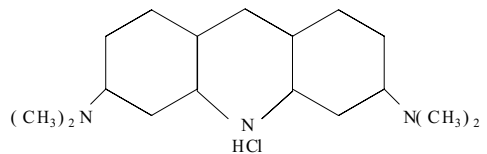
### 1 实验部分

#### 1.1 材料

吖啶橙、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 均为试剂级.

$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  溶液由  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  按照 1:4 的摩尔比配制.实验中所用水为离子交换并二次蒸馏的水.

原料吖啶橙的结构式:



#### 1.2 光源及反应设备

光源为 500 W 卤灯.卤灯置于含冷却水的双层 Pyrex 玻璃夹套中,使用滤光片将 470 nm 以下的光滤掉.反应前取一定量空气饱和的新鲜  $\text{FeCl}_3$  溶液 ( $\text{pH} = 1.9$ ) 和染料的溶液混合并调节至相应的 pH 值,而后加入过氧化氢.所有的反应均在 60 ml Pyrex 玻璃反应瓶中进行.每隔一定的时间移取 3 ml 反应溶液测定其吸收光谱.溶液的总有机碳使用 Shimadzu 5000 TOC 分析仪测定.

基金项目:国家自然科学基金资助课题 (29877026, 29725715);中国科学院基金资助(59772033)

作者简介:谢银德(1965~),男,博士生.

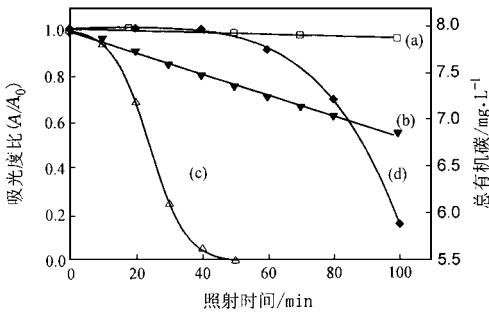
收稿日期:2000-03-13

\* 通讯联系人,现在中科院感光化学研究所,北京 100101.

2 结果与讨论

2.1 吡啶橙的降解

从图 1 中可以发现,吡啶橙在可见光照射下比较稳定(曲线 a),在  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系中染料可以被降解,其降解过程基本呈零级反应[曲线 b,  $k = 3.5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ],但是在可见光照射下,其降解速度明显加快(曲线 c),反应约 50 min 后,溶液基本变为无色.从反应溶液总有机碳变化(曲线 d)可以明显看出染料逐渐被矿化,值得注意的是,其矿化经历一诱导期.由此可以说明吡啶橙的降解经历了脱色和矿化 2 个步骤.



(a) AO,可见光照射;(b) AO/  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,暗反应;  
(c) AO/  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,可见光照射;  
(d) 为(c)条件下的总有机碳变化曲线  
 $\text{AO} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  $\text{Fe}^{3+} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  
 $\text{H}_2\text{O}_2 = 1.76 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ;  $\text{pH} = 2.9$

图 1 吡啶橙的降解

2.2 溶液酸度对降解速度的影响

为了得出吡啶橙最佳降解条件,测定不同酸度下的降解速度,见图 2.由图 2 可以看出:吡啶橙降解的最佳酸度条件为  $\text{pH} = 2.9$ .这是因为当体系  $\text{pH} > 3$  时铁离子又会逐渐形成沉淀从而使降解速度降低.

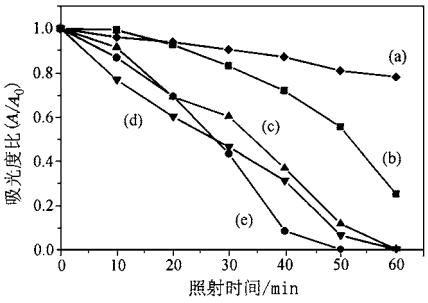
这与孔雀绿降解的结果相同,说明可见光下  $\text{photo-Fenton}$  降解的酸度条件与染料的分子结构无关.

2.3  $\text{Fe}^{2+}$  对降解速度的影响

为了进一步研究金属离子的催化作用,分别测定了总浓度一定情况下不同起始  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  浓度比对降解速度的影响,  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 0:1, 1:3, 1:1, 3:1$ ,结果见图 3.

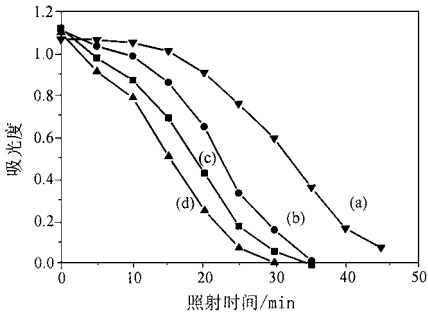
从图 3 可以看出,在铁离子浓度恒定情况下随着  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔分数增加,降解速度也随着增加.这可解释为:在  $\text{photo-Fenton}$  降解过程中起主要作用的是反应过程中产生的  $\text{HO}\cdot$  自由基,因此降解速度基本取决于羟基自由基的产生速度.从反应(2)和(3)可以看出  $\text{Fe}^{2+}$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解速度要远远大于  $\text{Fe}^{3+}$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的

分解速度,因此提高  $\text{Fe}^{2+}$  的起始浓度可以提高染料降解的速度.



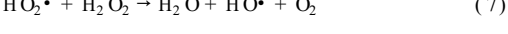
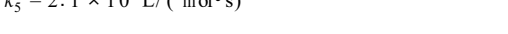
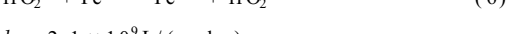
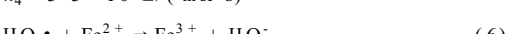
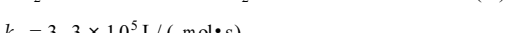
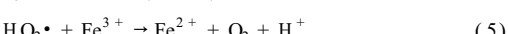
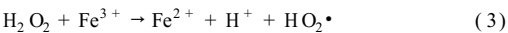
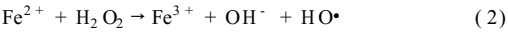
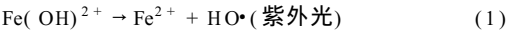
(a)  $\text{pH} = 3.6$ ;(b)  $\text{pH} = 2.2$ ;(c)  $\text{pH} = 2.6$ ;  
(d)  $\text{pH} = 3.1$ ;(e)  $\text{pH} = 2.9$ .  $\text{AO} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  
 $\text{Fe}^{3+} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1.76 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

图 2 吡啶橙在不同酸度下的降解



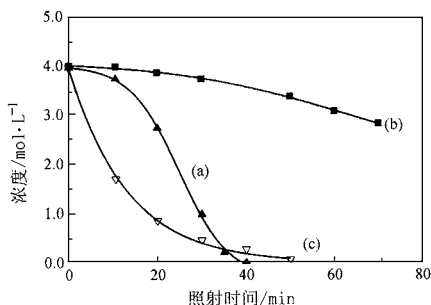
(a)  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 0:1$ ;(b)  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:3$ ;  
(c)  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:1$ ;(d)  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 3:1$   
 $\text{AO} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  
 $\text{H}_2\text{O}_2 = 1.76 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ;

图 3  $\text{Fe}^{2+}$  对降解速度的影响



## 2.4 草酸根离子和表面活性剂对降解速度的影响

草酸根离子与三价铁离子容易生成  $\text{Fe}(\text{OX})_n^{(2n-3)-}$  等络合离子. 在过量草酸根离子存在下, 生成的主要络合离子为  $\text{Fe}(\text{OX})_3^{3-}$ . 图 4 中曲线 (b) 为  $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸络离子代替  $\text{Fe}^{3+}$  时吡啶橙的降解曲线. 结果表明, 在  $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸络离子存在下吡啶橙的降解速度反而降低, 说明草酸根一定程度上抑制了 photo-Fenton 体系中染料降解. 这可能是因为草酸铁络合离子光解产生  $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$  自由基 (参见反应 8, 9, 10) 的量子产率在紫外光和近紫外光区 (250 ~ 450 nm) 较高而在可见光区较低 (本实验中光源为 470 nm), 而且草酸根离子的络合阻碍了染料分子、 $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的接触, 使得  $\text{HO}\cdot$  的产生速度降低, 因而染料的降解速度降低. 另外, 根据其氧化还原电势的变化也可以看出  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  的氧化能力远低于  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (参见式 11、12),  $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸络合离子不利于染料的电子转移.



(a)  $\text{AO}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ; (b)  $\text{AO}/\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}/\text{H}_2\text{O}_2$ ;

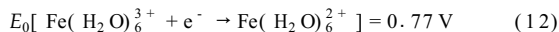
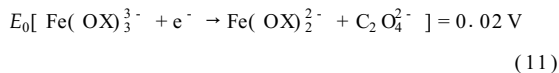
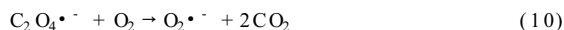
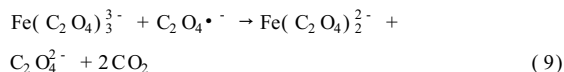
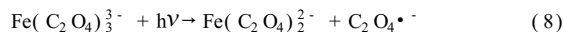
(c)  $\text{AO}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBS}$

$\text{AO} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  $\text{Fe}^{3+} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;

$\text{H}_2\text{O}_2 = 1.76 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ;

$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  $\text{DBS} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

图 4 草酸根离子和表面活性剂对降解速度的影响



DBS 是一种废水中很常见的阴离子表面活性剂, 它对吡啶橙染料降解的影响见图 4 曲线 c. 由此看出, DBS 的存在可以使得吡啶橙的降解速度明显加快. 这可能是由于 DBS ( $\text{CMC} = 12 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) 和  $\text{Fe}^{3+}$  有较强的静电作用而且染料与 DBS 胶束 (或者亚胶束) 也有

很强的作用, 使染料分子与  $\text{Fe}^{3+}$  的作用增强, 染料分子与  $\text{Fe}^{3+}$  之间的电子转移更易于发生.

## 3 结论

可见光照射下的 photo-Fenton 方法仍然可有效地降解含氮杂蒽结构的染料吡啶橙; 草酸根离子的存在降低降解的速度而表面活性剂 DBS 加快降解速度; 另外, 增加  $\text{Fe}^{2+}$  的初始浓度也可加快降解的速度. 这些结果为有效降解废水中吡啶橙以及深入了解 photo-Fenton 反应机理, 使其工业化应用提供了有价值的数

## 参考文献:

- Kiwi J, Pulgrin C, Peringer P. Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation biodegradability of 2- and 4-nitrophenols in water treatment. *Appl. Catal. B. Environ.*, 1994, **3**:335 ~ 350.
- Maletzky, Bauer R. The photo-Fenton method degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere*, 1998, **37**:899 ~ 909.
- S-Amiri A, Bolton J R, Cater S R. The use of iron advanced oxidation processes. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 1996, **1**(1):18 ~ 26.
- Halmann M. Photodegradation of di-n-butyl-ortho-phthalate in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, **66**:215 ~ 223.
- Kiwi J, Pulgrin C, Peringer P, Gratzel M. Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1993, **3**:85 ~ 99.
- Pichat P. Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water: by products, pathways and mechanism. *Wat. Sci. Technol.*, 1997, **35**(4):73 ~ 78.
- Nadtochenko V, Kiwi J. Primary photochemical Reactions in the photo-Fenton system with ferric chloride. I. A case study of xyldine oxidation as a model compound. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**:3273 ~ 3281.
- Nedoloujko A, Kiwi J. Parameters affecting the homogeneous and heterogeneous degradation of quinoline solutions in light-activated processes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **110**:149 ~ 154.
- Chen R, Pignatello J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**:2399 ~ 2406.
- Bandara J, Morrison C, Kiwi J, Pulgrin C, Peringer P. Degradation/ decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, **99**:57 ~ 66.
- Pignatello J. Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ -catalyzed degradation of chlorophenoxxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**:944 ~ 951.
- Wu K, Xie Y, Zhao J, Hidaka H. Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **144**:77 ~ 84.
- Wu K, Zhang T, Zhao J, Hidaka H. Photodegradation of Malachite Green in the presence of  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  under visible irradiation. *Chem. Lett.*, 1998, **6**:857 ~ 858.