# 酸性红 B 染料的阴极氧化降解机理

雷阳明[1], 申哲民[1*], 余晴春[2], 胡晓芳[1], 祝松鹤[1], 王文华[1]
(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2. 上海交通大学燃料电池研究所, 上海 200030)

摘要: 以 Pt/C 气体扩散电极为阴极, 对 pH = 3 的 60 mg/L 酸性红 B 溶液进行双室电解, 8 V 下电解 80 min 后, 酸性红 B 溶液在阴极室的脱色率和 COD 去除率分别为 94.2 %和 66.8 %, 而酸性红 B 溶液在阳极室的脱色率和 COD 去除率分别为 73.3 %和 56.6 %, 表明 $O_2$ 能在阴极室还原为 $H_2O_2$ 和 • OH 来氧化降解酸性红 B. 通过红外光谱和 GC-MS 对酸性红 B 在阴极室的降解中间产物进行了分析, 检测出 20 种中间产物, 包括 14 种酯、3 种酸和 3 种含 $-NO_2$ 或 N—OH 基团的物质, 给出了酸性红 B 染料在阴极室的可能降解路径.

关键词: 酸性红 B; 气体扩散电极; 降解机理; 电化学
中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)05-0115-05

## Degradation Mechanism of Acid Red B by Cathodic Oxidation

LEI Yang-ming[1], SHEN Zhe-min[1], YU Qing-chun[2], HU Xiao-fang[1], ZHU Song-he[1], WANG Wen-hua[1]
(1. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 2. Institute of fuel cell, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

**Abstract**: Acid red B (ARB) solution with pH = 3 was electrolyzed in a two-chamber cell using Pt/C gas diffusion electrode (GDE) as cathode. The color and COD removal ratio in cathode chamber were 94.2 % and 66.8 % respectively; and the color and COD removal ratio in anode chamber were 73.3 % and 56.6 % respectively, which indicated that $O_2$ can be reduced to $H_2O_2$ and • OH in the cathode chamber, then ARB was degraded. Through IR and GC-MS analysis for the intermediates of ARB in the cathode chamber, 20 intermediates have been detected, including 14 esters, 3 acids and 3 compounds with $-NO_2$ or N—OH groups and the probable degradation pathway of ARB in the cathode chamber was given.

**Key words**: acid red B; gas diffusion electrode; degradation mechanism; electrochemistry

对电化学方法处理有机废水的研究主要集中在阳极方面, 研制了多种形稳电极(DSA)作为阳极, 如 Ti/$SnO_2$, Ti/$RuO_2$ 等, 并已被应用于废水处理中[1~7]. 而在阴极多为无用的析氢反应. 申哲民等[8]以气体扩散电极作为阴极对染料进行了脱色研究, 对气体扩散电极的制备工艺以及催化剂进行了探讨, 得到了制备气体扩散电极的适宜条件. 本文以气体扩散电极为阴极双室电解处理酸性红 B 溶液, 并对酸性红 B 在阴极室的降解机理进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和装置

酸性红 B、碳黑、聚四氟乙烯(PTFE)乳液为商业产品, 甲醇为色谱纯, 其他试剂均为分析纯, 所用溶液由超纯水配制.

图 1 为本实验所用以 $K_2SO_4$ 盐桥连接的双室电解槽的示意图. 双室电解槽的阴、阳极室均为 500 mL. 以石墨为阳极, 将 Pt/C 气体扩散电极固定在一个聚四氟乙烯架中, 作为阴极, 极板面积均为 50 mm × 50 mm. 空气经 15 % NaOH 溶液净化后, 被泵入到气室中.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 Pt/C 气体扩散电极的制备

文献[8]已对气体扩散电极的制备方法进行了研究, 本实验采用该方法制备 Pt/C 气体扩散电极. 其中, 以工业碳黑为基底材料, 造孔剂(碳酸铵)的含量为 30 %, 铂载量为 2 mg/cm$^2$, 制备的气体扩散电极的平均厚度约为 1.2 mm.

#### 1.2.2 电解酸性红 B 溶液

将 60 mg/L 的酸性红 B 溶液倒入电解槽中, 加入 5 mmol/L $Na_2SO_4$ 作为导电介质, 溶液中还含有 50 mmol/L 的 $FeSO_4$. 控制电解电压为 8 V, 空气流量为 180 L/h, 在不同的电解时间测量溶液的吸光度(波长为 510 nm)和 COD.

#### 1.2.3 IR 光谱分析

取 100 mL 脱色率约为 80 %的阴极液, 加入过

收稿日期: 2004-08-21; 修订日期: 2004-11-04
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20377028)
作者简介: 雷阳明(1981 ~), 男, 博士研究生, 主要从事电化学氧化法处理有机废水的研究.
* 通讯联系人, E-mail: zmshen@sjtu.edu.cn

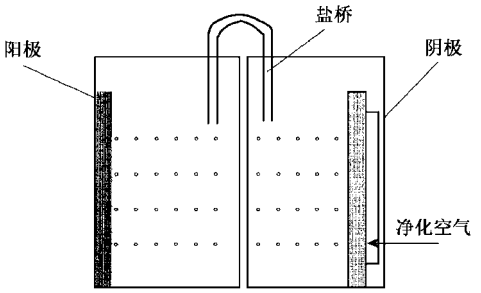


图 1 盐桥连接的双室电解槽

Fig.1 Structure of two-chamber electrolysis cell

量 $BaCl_2$,沉淀阴极液中的 $SO_4^{2-}$,0.45μm 滤膜抽滤.以 50 ℃旋转蒸发滤液至剩余少量液体,之后在室温条件下风干至恒重.用 IR Prestige-21 型傅立叶变换红外分光光度计(Shimadzu,日本)测定所得固体样的红外光谱.

### 1.2.4 GC-MS 分析

(1)样品预处理 取 450 mL 脱色率约为 80 % 的阴极液,经 0.45μm 滤膜抽滤,滤液 50 ℃下被旋转蒸发至剩余少量液体,之后在室温条件下风干至恒重,剩余固体被溶解于 0.2 mL 的甲醇中,进行 GC-MS 分析.

(2)实验仪器及条件 采用 GCMS-QP2010 型气相色谱-质谱联用仪(Shimadzu,日本).

GC 条件:DB5-MASS,石英毛细管柱(25 m × 0.32 mm);载气 He:50 cm/s;分流比:10∶1;进样口 250 ℃;柱温:40 ℃(5 min),10 ℃/min(30 min),进样量 1 μL.

MS 条件:电子轰击源 EI,电子能量 70 eV,电子源温度 200 ℃,电子倍增器电压 1010 V,扫描范围 29 ~ 350 *m/z*.

## 2 结果与讨论

### 2.1 色度及 COD 的去除

图 2 和 3 为电解 pH = 3 的酸性红 B 溶液过程中其色度和 COD 的去除曲线.在阳极室中,酸性红 B 被直接电氧化去除;而在阴极室中,酸性红 B 的降解主要是通过阴极产生的 $H_2O_2$ 或·OH 来进行[9~11]:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (1)$$

$$M^{ox} + e^- \rightarrow M^{red} \quad (2)$$

$$M^{red} + H_2O_2 \rightarrow M^{ox} + \cdot OH + OH^- \quad (3)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + \cdot OH \quad (4)$$

$$Org + \cdot OH \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (5)$$

$$\cdot OH + M^{red} \rightarrow M^{ox} + OH^- \quad (6)$$

由图 2 和图 3 可知,阴极室的脱色效果和 COD 去除效果都显著优于阳极室.这说明气体扩散阴极能有效地还原 $O_2$,生成 $H_2O_2$,而析氢反应受到抑制,电解 80 min 后,阴极液的 pH 仅为 5 左右;同时由于溶液中存在 $Fe^{2+}$,发生 Fenton 反应而产生羟基自由基,$H_2O_2$ 和·OH 共同作用,氧化降解染料.

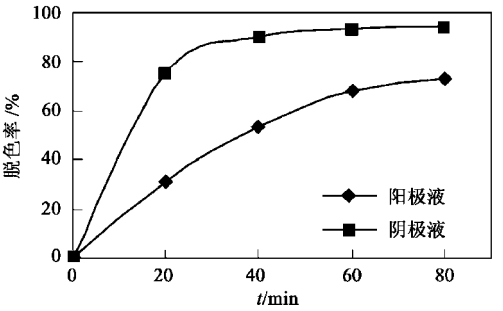


图 2 双室电解的脱色效果

Fig.2 Color removal effect of two-chamber electrolysis

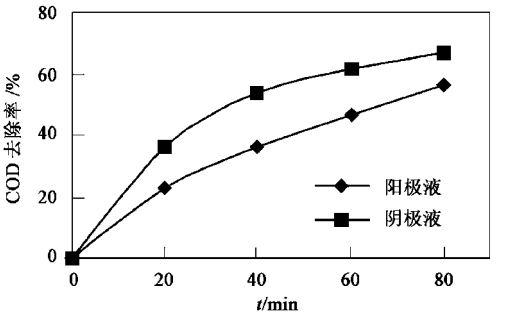


图 3 双室电解的 COD 去除效果

Fig.3 COD removal effect of two-chamber electrolysis

### 2.2 红外光谱

图 4 为酸性红 B 和脱色率约为 80 %的阴极液中残余有机物的红外光谱.电解后,1 359、1 315 和 752 $cm^{-1}$的峰前移,而 1 502、1 473、1 277 和 694 $cm^{-1}$的峰消失.由于产生了大量的小分子酸,O—H 和 C—O 伸缩振动峰变宽、变大.而 R—$SO_3^-$ 在 1 045 和 1 186 $cm^{-1}$ 的峰变小.1 359、1 315 和 752 $cm^{-1}$的峰为—$NO_2$ 的特征峰,而 1 502、1 473、1 277和 694 $cm^{-1}$的峰可能是萘基或 —N—N— 产生的峰.由此可推断萘基或 —N—N— 被羟基自由基或其它氧化剂所攻击,—N—N— 的双键断裂,然后被氧化为—$NO_2$.实验结果与阳极催化氧化酸性红 B 的结果类似[12].

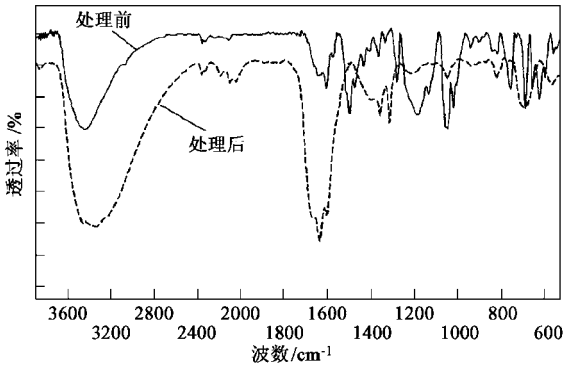


图 4　酸性红 B和阴极液中残余有机物的红外光谱图

Fig .4　Typical IR sepectrum of ARB and organic compounds remaining in the solution of cathode chamber

## 2.3　GC-MS 分析

对脱色率约为 80 %的阴极液进行了 GC-MS 分析,检测出 20 种酸性红 B 降解中间产物,包括 14 种酯 3 种酸和 3 种含 $-NO_2$ 或 N—OH 的化合物,这与阴极液的红外光谱图相吻合.如表 1 所示,大部分含羟基和羧基的中间产物都与醇(如甲醇,正己醇)形成醚或酯.其中,一些酯,如乙二酸二甲酯(5.38 min)、硫酸二甲酯(5.996 min)、碳酸二甲酯(7.717 min)和丙二酸一甲酯(10.58 min)的峰面积百分比大于 4.5 %.而一些含苯基的化合物,如甲氧基苯基肟(7.175 min)、苯甲酸(12.80 min)、邻苯二甲酸酐(15.19 min)、水杨酸正己酯(17.92 min)的峰

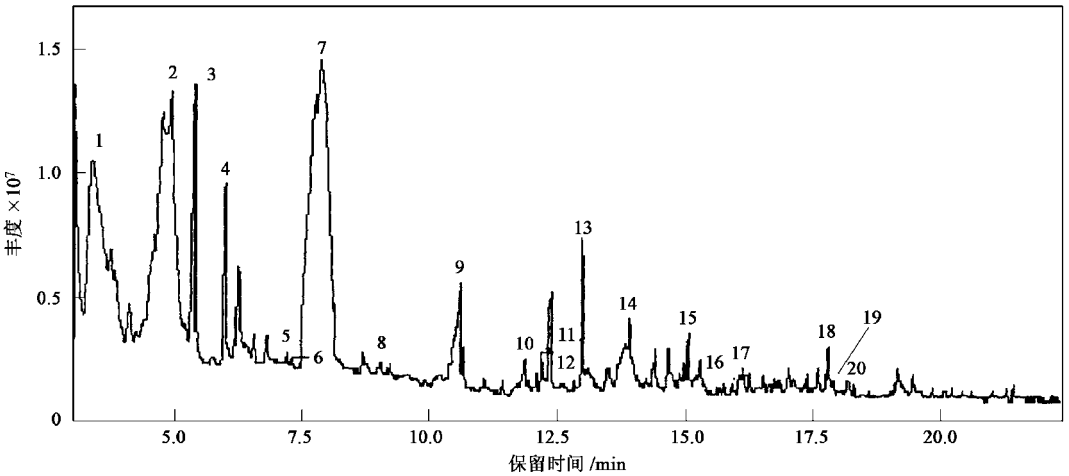


图 5　脱色率约为 80 %的阴极液的气相色谱图

Fig .5　GC spectrum of solution in cathode chamber with color removal ratio about 80 %

表 1　GC-MS 检测出的酸性红 B 阴极降解中间产物

Table 1　Detected intermediates of ARB in cathode chamber through GC-MS

| 峰号 | 化合物 | 分子式 | 保留时间/ min | 峰面积/ % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Ethanol ,2-nitro- | $C_2H_5NO_3$ | 3.375 | 27.07 |
| 2 | 1-nitro-2-propanol | $C_3H_7NO_3$ | 5.033 | 3.72 |
| 3 | Ethanedioic acid, dimethyl ester | $C_4H_6O_4$ | 5.38 | 8.73 |
| 4 | Sulfuric acid, dimethyl ester | $C_2H_5SO_4$ | 5.996 | 4.55 |
| 5 | Oxime-, methoxy-phenyl- | $C_8H_9NO_2$ | 7.175 | 0.19 |
| 6 | Acetic acid, dimethoxy-, methyl ester | $C_5H_{10}O_4$ | 7.275 | 0.2 |
| 7 | Carbonic acid, dimethyl ester | $C_3H_6O_3$ | 7.717 | 39.93 |
| 8 | Propanedioic acid, oxo-, dimethyl ester | $C_5H_6O_3$ | 8.658 | 0.52 |
| 9 | Monomethyl malonate | $C_4H_6O_4$ | 10.58 | 5.69 |
| 10 | Butanedioic acid, monomethyl ester | $C_5H_8O_4$ | 11.85 | 0.76 |
| 11 | 3-Acetoxy-3-hydroxypropionic acid, methyl ester | $C_6H_{10}O_5$ | 12.19 | 1.55 |
| 12 | Benzoic acid | $C_7H_6O_2$ | 12.8 | 0.22 |
| 13 | Propanoic acid, 3 ,3′-sulfonylbis- | $C_6H_{10}O_6S$ | 12.97 | 2.92 |
| 14 | Pentanedioic acid, 2-oxo-, dimethyl ester | $C_7H_{10}O_5$ | 13.93 | 0.54 |
| 15 | 2-Oxopentanedioic acid | $C5H_6O_5$ | 14.67 | 1.56 |
| 16 | 1 ,2-Benzenedicarboxylic acid | $C_8H_4O_3$ | 15.19 | 0.13 |
| 17 | Dimethyl 3-oxoadipate | $C_8H_{12}O_5$ | 15.74 | 0.19 |
| 18 | 5-Oxotetrahydrofuran-2 ,3-dicarboxylic acid, dimethyl ester | $C_9H_{14}O_7$ | 17.59 | 0.45 |
| 19 | Trimethyl-1 ,1 ,2-ethanetricarboxylate | $C_8H_{12}O_6$ | 17.81 | 0.66 |
| 20 | *n*-Hexyl salicylate | $C_{13}H_{18}O_3$ | 17.92 | 0.42 |

面积百分比小于 0.5 %.由于酸性红 B 的早期降解产物的浓度很小,因此难以检测出来[13].通过 GC-MS,还检测到如 13 和 18 的化合物,可知在酸性红 B 降解过程中的自由基氧化和酯化反应中发生了分子重排和(或)歧化反应.

## 2.4 酸性红 B 阴极降解机理

在本实验的双室电解系统中,酸性红 B 同时在阳极室和阴极室被氧化为小分子酸.根据酸性红 B 的结构和亲电理论[14],对阴极室 $H_2O_2$ 或·OH 氧化降解酸性红 B 的过程进行了说明.图 6 为酸性红 B 的阴极降解路径图.首先,酸性红 B 的羟基被氧化为 —O 基;然后,C—N—N— 的 C—N 单键断裂,酸性红 B 分子分解为 A 和 B 2 部分.A 和 B 非常不稳定,易被羟基自由基氧化,因此未能通过 GC-MS 检测到.A 部分被羟基自由基氧化为甲氧基苯基肟(7.175 min),然后降解为苯甲酸(12.80 min)和一些含 N 有机物,如 2-硝基乙醇(3.375 min)和 1-硝基-2-丙醇(5.033 min),以及许多小分子酸[15].已有

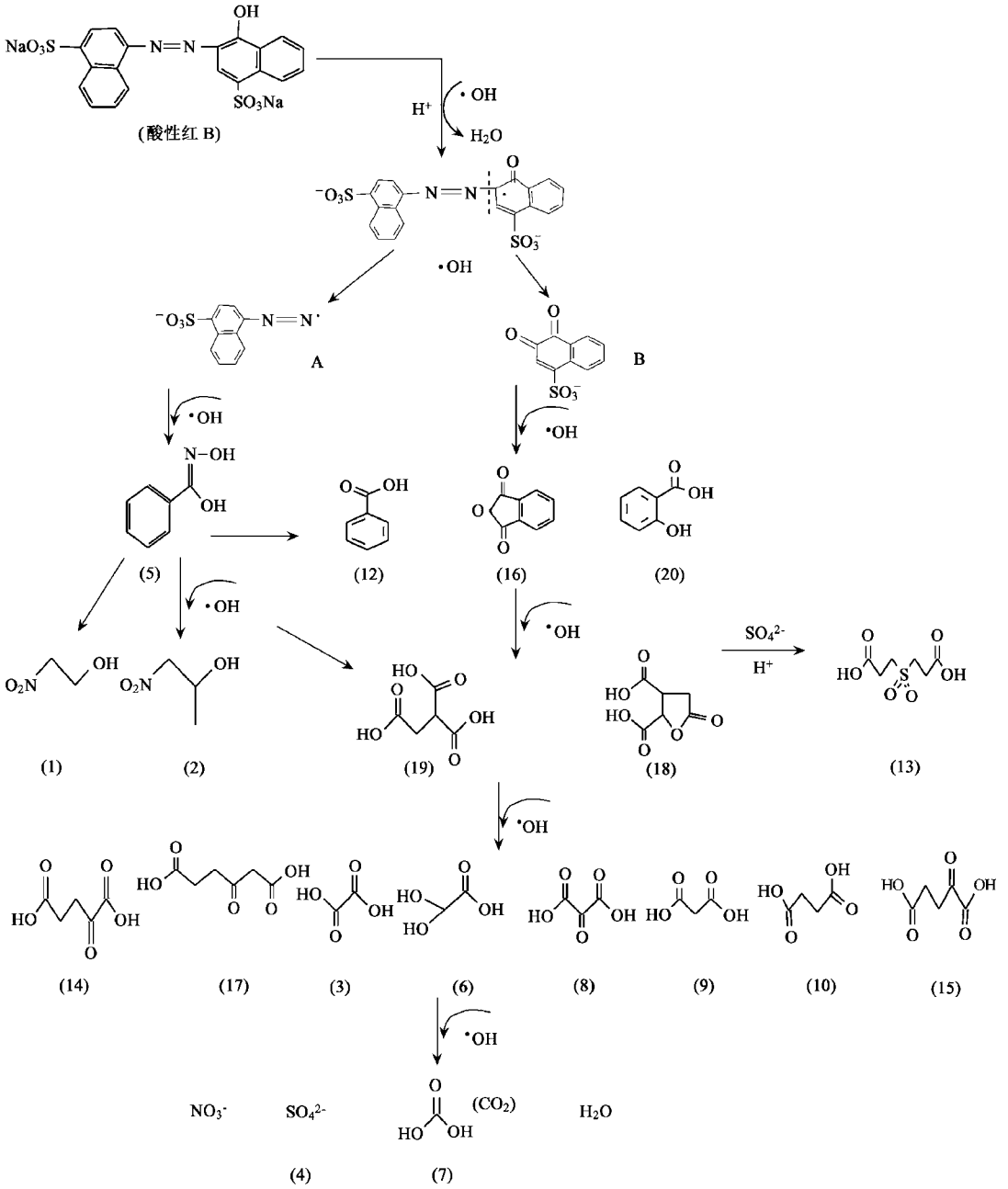


图 6 酸性红 B 阴极降解路径

Fig.6 Probable degradation pathway of ARB in cathode chamber

文献[14,15]报道,在氧化降解偶氮染料时,偶氮键断裂后将生成含亚硝基的中间产物.由于酸性红 B 降解生成的大部分含羟基和羧基的中间产物都与醇(如甲醇,正己醇)形成醚或酯,在图 6 中它们都表示为醇(酚)或羧酸的形式.

## 3 结论

(1)在以气体扩散电极为阴极的双室电解中,8 V 下电解 80 min 后,酸性红 B 溶液在阴极室的脱色率和 COD 去除率分别为 94.2 %和 66.8 %,显著优于阳极室.

(2)阴极室中,$O_2$ 在气体扩散阴极被还原为 $H_2O_2$,而后在 $Fe^{2+}$ 的作用下分解出羟基自由基,氧化降解酸性红 B.通过红外光谱和 GC-MS 分析,得到酸性红 B 在阴极室的可能降解路径:首先,酸性红 B 的羟基被氧化为 —O 基;然后,C—N—N— 的 C—N 单键断裂,酸性红 B 分子分解为 A 和 B 两部分;A 部分被羟基自由基氧化为甲氧基苯基肟,然后降解为苯甲酸和一些含 N 有机物,如 2-硝基乙醇和 1-硝基-2-丙醇,以及许多小分子酸;B 部分被氧化开环,降解为小分子酸;最后,酸性红 B 被矿化为 $CO_2$、$H_2O$、$NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$.

参考文献:


[1] Casado J, Brillas E. Electrochemical mineralization of aniline: the peroxi-coagullation and electro-fenton process[A]. 10th Int. Forum Electrolysis Chem. Ind., Electrosynthesis: Lancaster NY, 1996. 192 ~ 198.

[2] Nicola M, Badea T. Wastewater treatment using electrochemical oxidation of organic pollutants[J]. Sci. Technol. Environ. Prot., 1996, **3**(1): 35 ~ 40.

[3] Zimmer A. Electrochemical processes for decomposition of organic matter in wastewater[J]. Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden, 1997, **46**(4): 80 ~ 85.

[4] Paul T, Michael E, Peter C. Photoeffects of textile dye wasters: sensitization of singlet oxygen formation, oxidation of phenols and toxicity to bacteria[J]. Environ. Tox. Chem., 1994, **13**: 27 ~ 33.

[5] Comninellis C, Pulgrin C. Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes[J]. J. Appl. Electrochem., 1991, **23**: 108 ~ 112.

[6] Simonsson D. Electrochemistry for cleaner environment[J]. Chemical Society Reviews, 1997, **26**(3): 181 ~ 190.

[7] 申哲民, 雷阳明, 贾金平, 等. $PbO_2$ 电极氧化有机废水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2004, **18**(1): 105 ~ 108.

[8] 申哲民, 雷阳明, 金桂文, 等. 一种对有机废水间接氧化的膜气体扩散阴极[J]. 上海交通大学学报, 2003, **37**(11): 1788 ~ 1790.

[9] Tomat R. Electrochemical oxidation of toluene promoted by OH radicals[J]. J. Appl. Electrochem., 1984, **14**: 1 ~ 8.

[10] Comninellis C, Pulgrin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment[J]. J. Appl. Electrochem., 1991, **21**: 703 ~ 708.

[11] 朱锡海, 陈卫国, 范娟, 等. 氧化絮凝复合床水处理新技术的研究[J]. 中山大学学报(科学版), 1998, **37**(4): 80 ~ 84.

[12] Shen Z, Wang W, Jia J, *et al*. Catalytically assisted electrochemical oxidation of dye acid red B[J]. Water Environ. Research, 2002, **74**(2): 117 ~ 121.

[13] Prevot B, Baiocchi C, Brussino C, *et al*. Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing $TiO_2$ suspensions[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**: 971 ~ 976.

[14] Zhao W, Shi H, Wang D. Kinetics of the reaction between ozone and cationic red X-GRL[J]. Chinese J. Chem. Eng., 2003, **11**(4): 388 ~ 394.

[15] Martins M, Lima N, Silvestre A, *et al*. Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes[J]. Chemosphere, 2003, **52**(6): 967 ~ 973.