

UV/K₂S₂O₈ 降解偶氮染料 AO7 的研究:动力学及反应途径

陈晓旻,王卫平,朱凤香,洪春来,薛智勇*

(浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所,杭州 310021)

摘要:紫外光分解过硫酸盐(S₂O₈²⁻)是一种新型的高级氧化技术,可以产生强氧化性的硫酸根自由基(SO₄^{•-})。以偶氮染料 AO7 为目标污染物,重点研究了反应体系氧化剂 K₂S₂O₈ 浓度、溶液初始 pH 值和无机阴离子(H₂PO₄⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻ 和 Cl⁻)对反应体系的影响。结果表明,AO7 的降解遵循准一级动力学,当 AO7 初始浓度为 0.14 mmol/L 时,最佳的氧化剂 K₂S₂O₈ 与污染物 AO7 的摩尔比为 20。pH 值对 UV/K₂S₂O₈ 体系降解 AO7 的反应速率影响较大,增大 pH 有利于 SO₄^{•-} 转化为·OH。溶液中的无机离子对反应体系有一定的抑制作用。采用 GC/MS 分析了 UV/K₂S₂O₈ 体系降解 AO7 的主要中间产物(萘酚、1,2-苯并吡喃酮、邻苯二甲酸),并根据中间产物的分析推测了降解途径。

关键词:高级氧化技术(AOTs);硫酸自由基;紫外光解;降解途径;废水处理

中图分类号:X791 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)07-1533-05

Study on the Degradation of AO7 by UV/K₂S₂O₈ System: Kinetics and Pathways

CHEN Xiao-yang, WANG Wei-ping, ZHU Feng-xiang, HONG Chun-lai, XUE Zhi-yong

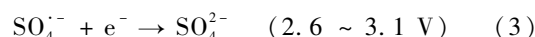
(Institute of Environmental Resource & Soil Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: The UV photolysis of S₂O₈²⁻ is a novel advanced oxidation technologies (AOTs), which leads to the formation of strong oxidizing radicals, sulfate radicals (SO₄^{•-}). The effect of oxidant K₂S₂O₈ concentration, the initial pH of solution and various inorganic anions (H₂PO₄⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻ and Cl⁻) were investigated using AO7, a kind of azo dye, as a model pollutant. The degradation kinetics of AO7 followed pseudo first-order kinetics and reaction rates related to PMS concentrations. When the initial concentration of AO7 was 0.14 mmol/L, the optimal molar ratio of oxidant K₂S₂O₈ to pollutants AO7 was 20. The effect of initial pH had great effect on the AO7 degradation rate during UV/ K₂S₂O₈ system. Increasing system pH results in the formation of ·OH from SO₄^{•-}. The effects of four inorganic anions (H₂PO₄⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻ and Cl⁻) all had some negative effect on the degradation of AO7. Based on the results of GC/MS, three main intermediates (2-naphthalenol, coumarin and 1,2-benzenedicarboxylic acid) were identified, thus the degradation pathway for SO₄^{•-} induced by UV/K₂S₂O₈ was proposed accordingly.

Key words: advanced oxidation technologies (AOTs); sulfate radical; UV photolysis; degradation pathway; wastewater treatment

高级氧化技术(AOTs)是利用反应中生成的强氧化性自由基,将有机污染物降解成小分子物质,甚至矿化成 CO₂、H₂O 和相应的无机离子^[1-3]。传统的高级氧化技术是以产生·OH为主要活性物种来降解污染物的。自 Ball 等^[4]首次报道 Co²⁺催化过硫酸氢钾生成硫酸根自由基(SO₄^{•-})以来,SO₄^{•-}的强氧化性受到关注。

SO₄^{•-}是高活性的自由基,SO₄^{•-}与·OH类似,也主要是通过电子转移、氢提取以及加成3种方式与有机物反应的。一般认为,SO₄^{•-}有更强的电子传递能力,而·OH有更强的夺氢和加成能力^[5,6]。SO₄^{•-}不仅可在更宽的 pH 范围产生,而且在中性和碱性范围,其氧化性强于·OH,即使在酸性条件,两者也有相近的氧化能力[式(1)~(3)],多数有机污染物都能被 SO₄^{•-}完全降解^[6-9]。



与·OH在污染处理的研究相比,SO₄^{•-}的研究相对不足,直到最近才有关于 SO₄^{•-}降解有机污染物的报道^[10-13]。因此研究 SO₄^{•-}的环境应用很有必要。

SO₄^{•-}可以通过加热、辐射或催化(过渡金属催化剂如 Co²⁺、Fe²⁺、Ag⁺等)过硫酸盐(S₂O₈²⁻)或单过硫酸氢盐(HSO₅⁻)产生^[6,10-16]。在各种催化剂与过硫酸盐配伍中,Co²⁺催化 HSO₅⁻效果最好^[10,11,14,15],但 Co 的环境毒性是其应用的最大障

收稿日期:2009-09-13;修订日期:2009-12-28

基金项目:农业部(948)项目(2006-G62);浙江省农业科学院创新提升工程项目;浙江省农业科学院重点实验室开放课题项目

作者简介:陈晓旻(1978~),女,博士,助理研究员,主要研究方向为高级氧化技术在水处理中的应用, E-mail: xiaoyangchen@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: zxyxxb@126.com

碍. 加热活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (如 100°C) 已被成功应用于 TOC 的商业测定^[6], 但因为能耗大, 不适于实际废水处理. 相比之下, 紫外光 ($248 \sim 351 \text{ nm}$) 可使 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 活化, 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 反应条件简单, 是一种较好地产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的方法^[16~19]. 如 Antoniou 等^[20] 的工作表明通过 UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 方法产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来降解 MC-LR, 可以取得很好的去除效果. Hori 等^[21] 采用 UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来降解全氟辛酸 (PFOA), PFOA 的浓度与含氟聚合物制造厂废水的实际含量相当 ($140 \sim 1387 \text{ mg/L}$). 研究发现, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能有效降解 PFOA 及其他含有 C4 ~ C8 全氟烷基基团的全氟羧酸类物质, 主要产物为 F^- 和 CO_2 . Criquet 等^[22] 采用 UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来降解乙酸, 并与 UV/ H_2O_2 做了对比, 研究发现 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的矿化能力要明显优于 $\cdot\text{OH}$, 并且没有产生明显的中间产物. 过硫酸盐还有较明显的价格优势. 目前过硫酸钠的国内市场报价一般为 7000 元/t 左右, 比 H_2O_2 还要低.

综上, UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 技术是具有潜在应用价值的新型高级氧化技术, 但是关于 UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系降解污染物的研究还很不充分, 尤其对于反应动力学及反应历程有必要进行深入研究. 因此, 本实验以难降解有机污染物偶氮染料 AO7 为目标污染物, 旨在研究 UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系降解 AO7 的反应动力学及影响因素, 并对于反应体系中间产物进行了初步分析, 以期基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术迈向应用提供理论指导.

1 材料与方法

1.1 试剂

AO7 纯度 98 %, 购于河北晋州吉尔达染料公司; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 分析纯, 天津光复化学试剂公司; NaH_2PO_4 、 NaHCO_3 、 NaCl 、 NaNO_3 为分析纯; 采用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 值; 所有溶液均采用 Milli-Q 纯净水配制.

1.2 实验方法

实验在 XPA-7 型光化学反应仪 (南京胥江机电厂) 中进行, 光源为 500 W 高压汞灯 (北京光电源研究所), 反应温度控制在 $20 \sim 25^\circ\text{C}$. 反应以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的加入为计时零点, 每隔一段时间取样 (2 mL) 分析. 中间产物分析实验中, 为了保证得到足够的中间产物, AO7 初始浓度为 200 mg/L , 样品前处理步骤为: 取 20 mL 不同反应阶段的反应液, 加几滴浓硫酸酸化 ($\text{pH} < 2$), 再加入一定量的 NaCl 粉末, 用 20

mL 的二氯甲烷萃取 3 次, 萃取液用无水硫酸钠脱水. 旋转蒸发至 1 mL , 进 GC/MS 分析测定. 所有实验重复 3 次.

1.3 分析方法

AO7 的脱色降解采用岛津 1700 型 UV-Vis 分光光度计于 $\lambda = 486 \text{ nm}$ 测定, 通过标准曲线换算为浓度值.

GC/MS 分析采用 Agilent 6890N/5973I GC/MS 分析测定, 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$). 质谱采用 EI 电离源, 载气 (He) 流量为 1.0 mL/min , 进样量 $1 \mu\text{L}$, 进样口温度为 250°C , 采用不分流模式. 色谱柱采用升温程序. 升温程序如下: 40°C 保持 2 min , 然后以 12°C/min 的速率升温到 100°C , 然后再以 5°C/min 的速率升温 200°C , 最后以 20°C/min 的速率升到 270°C 保持 5 min . 中间产物的鉴定采用 GC/MS 中自带的 Nist-05 库进行匹配分析.

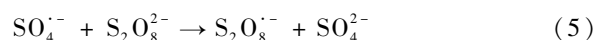
2 结果与讨论

2.1 氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对 AO7 降解速率的影响

图 1 为不同浓度的氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 AO7 脱色速率的影响. 研究表明 AO7 的脱色符合准一级动力学, 增大 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度可加快有机物的降解速度. 但是当氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与污染物 AO7 的量浓度比 > 20 时, 再增加 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度对 AO7 的脱色速率产生了一定程度的抑制. 这主要由于, 一方面 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成过硫酸盐 [式 (4)]; 另外一方面, 过多的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭剂 [式 (5)], 从而影响了 AO7 的降解速率^[23,24]. 这与 Fenton 体系中过多的 H_2O_2 是 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂的情况类似.



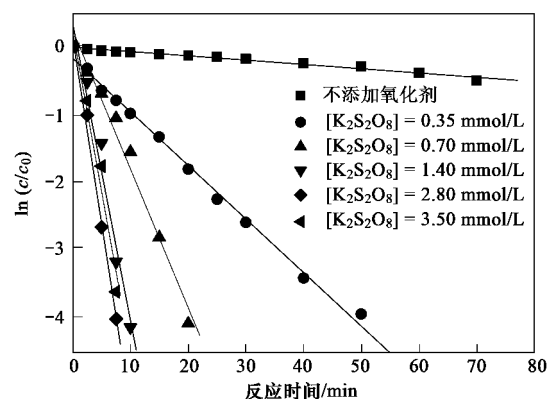
$$[k \text{ 为 } 1.6 \times 10^8 \sim 8.1 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$$



$$[k \text{ 为 } 1.5 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$$

2.2 初始 pH 值对 AO7 降解速率的影响

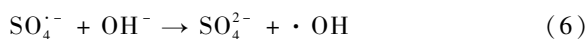
图 2 为不同初始 pH 值对 UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系降解 AO7 的影响. 可以看出, 增大 pH 不利于过硫酸盐的活化, 即随着 pH 值的升高, AO7 的降解速率随之下降. 有研究表明在 pH 为 $2 \sim 7$ 之间, UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系主要以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 活性物种为主; 增大 pH 有利于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转化为 $\cdot\text{OH}$, 因此, 碱性条件下, 主要是以 $\cdot\text{OH}$ 为主^[17], 如式 (6).



[AO7] = 0.14 mmol/L, 未调节 pH 值

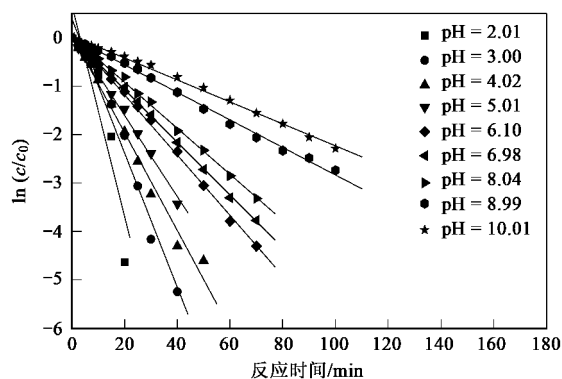
图1 K₂S₂O₈ 浓度对 UV/K₂S₂O₈ 体系 AO7 降解速率的影响

Fig. 1 AO7 degradation rate during UV/K₂S₂O₈ system at different oxidant concentrations



[*k* 为 $1.4 \times 10^7 \sim 7.3 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$]

从式(1)~(3)中·OH和SO₄^{·-}的氧化还原电位可知,在碱性状态下·OH的电位明显(1.8 V)小于酸性条件的·OH(2.7 V)和SO₄^{·-}的电位.因此,对于AO7的降解,在酸性条件下的降解速率要大于在碱性条件下的降解速率.



[AO7] = 0.14 mmol/L, [K₂S₂O₈] = 0.70 mmol/L

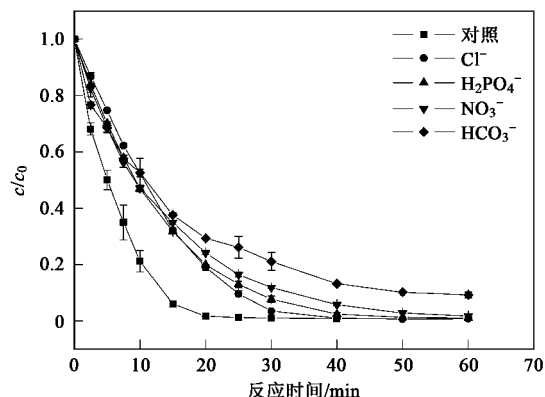
图2 溶液不同初始 pH 值对 UV/K₂S₂O₈ 体系 AO7 降解速率的影响

Fig. 2 Effects of initial pH on the AO7 degradation rate during UV/K₂S₂O₈ system

2.3 不同无机离子对 AO7 降解速率的影响

i 添加 NaH₂PO₄、NaHCO₃、NaNO₃ 和 NaCl 来考察无机阴离子对 UV/K₂S₂O₈ 体系降解 AO7 的影响.如图 3 所示,与不添加任何无机离子相比,4 种无机离子 H₂PO₄⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻ 和 Cl⁻ 都对反应体系有一定程度的抑制,这主要是由于一方

面 SO₄^{·-} 是强氧化性自由基,与这些无机离子会发生电子转移,生成活性较低的自由基;另一方面,无机离子改变了反应体系的离子强度和 pH,影响了反应体系 SO₄^{·-} 的生成速率,进而影响了 AO7 的脱色降解速率.



[AO7] = 0.14 mmol/L, [K₂S₂O₈] = 0.7 mmol/L, 未调节 pH 值

图3 无机离子对 UV/K₂S₂O₈ 系统降解 AO7 的影响

Fig. 3 Effects of different inorganic ions on the degradation of AO7 with UV/K₂S₂O₈ system

2.4 UV/K₂S₂O₈ 降解 AO7 的紫外可见吸收光谱变化

在水中,AO7 分子主要以脞式存在.这是由于萘环上的氧和相对应的偶氮形式上的 β-H 分子间重排而形成互变异构体^[25],如图 4 所示.

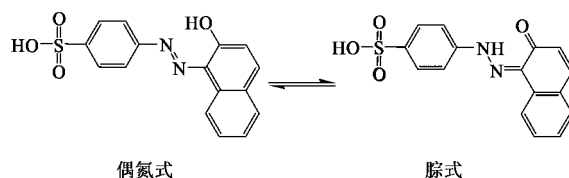


图4 AO7 的化学结构

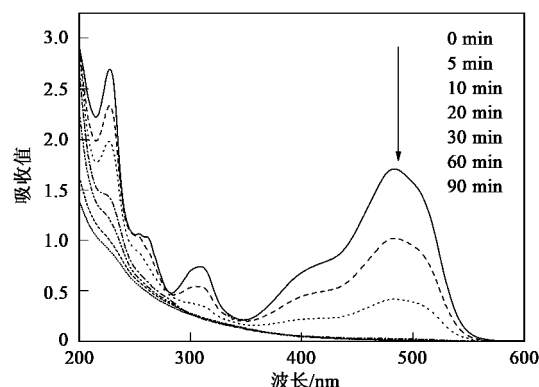
Fig. 4 Structure of AO7

AO7 的 UV-vis 光谱图(图 5)分析可见,它有 3 个特征吸收峰(228、310 和 486 nm),通过 C=N 键而形成大的共轭体系的吸收在可见区(486 nm),在紫外区,有 2 个吸收峰,分别在 228 nm 和 310 nm 处对应的是在苯环和萘环的 π→π* 跃迁.

UV/K₂S₂O₈ 降解 AO7 后,表现为 AO7 在可见区的特征吸收峰逐渐消失,同时也伴随着萘环和苯环的峰强度的降低,萘环比苯环的破坏程度高,这也说明,苯环是最不容易被氧化的.

3 UV/K₂S₂O₈ 降解 AO7 的反应历程分析

为了进一步分析 UV/K₂S₂O₈ 降解 AO7 的反应



[AO7] = 0.14 mmol/L, [K₂S₂O₈] = 1.40 mmol/L, 未调节 pH 值

图 5 AO7 紫外可见吸收光谱的变化

Fig. 5 UV/Vis spectral changes of AO7 with UV/K₂S₂O₈ system

历程,利用 GC/MS 对 AO7 的降解产物进行分离和鉴定,其主要产物如图 6 所示.

本实验检测到了 2,4-二氯-萘酚、1,2-苯并吡喃酮和邻苯二甲酸 3 种主要中间产物. 其中,由于样品前处理采用了二氯甲烷萃取,2-萘酚、1,2-苯并吡喃酮和邻苯二甲酸才是真正的中间产物.

据此,结合紫外可见吸收光谱的变化,可推测 UV/K₂S₂O₈ 降解 AO7 的可能降解历程,如图 7 所示. SO₄⁻ 是很好的单电子氧化剂,可以直接攻击 AO7,发生电子转移反应,生成染料自由基阳离子. 2-萘酚和 1,2-苯并吡喃酮是 AO7 的 C=N 键断裂生成了萘系的产物,而 C=N 键断裂还应该生成苯系的磺酸基化合物,这类化合物热不稳定,所以采用 GC/MS 很难检测到这类化合物. 因此可以推断 SO₄⁻ 进一步攻击自由基阳离子的 C=N 键. 邻苯二甲酸可能是 1,2-苯并吡喃酮和 2-萘酚进一步开环降解的产物;最后降解成其他小分子的酸的化合物直至矿化为 CO₂ 和 H₂O.

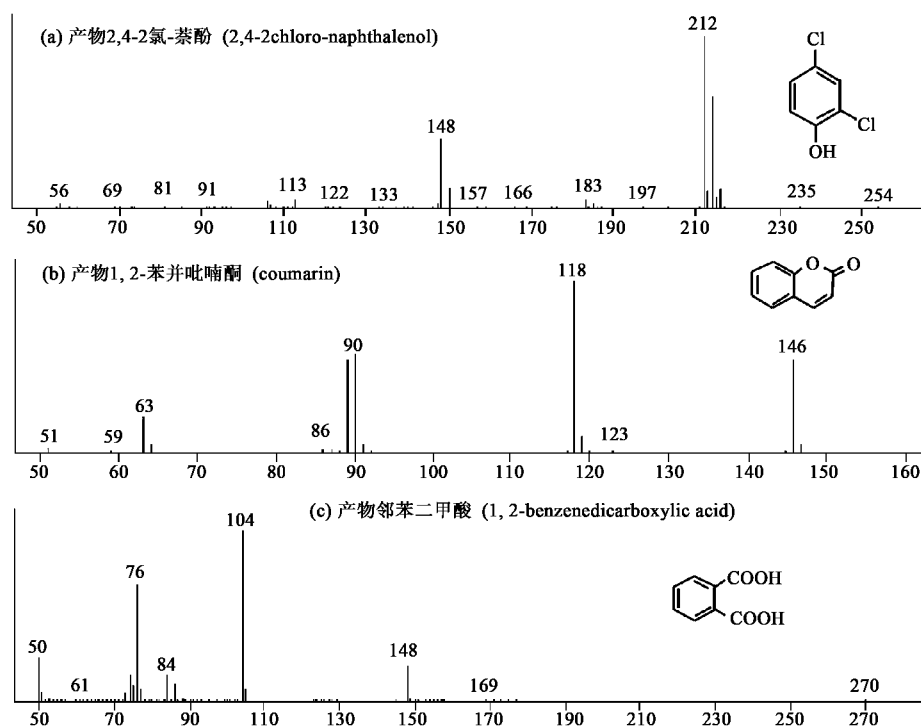


图 6 GC/MS 鉴定的 3 种主要的 EI 质谱图

Fig. 6 EI mass spectrum of main intermediates of AO7 by UV/K₂S₂O₈ with GC/MS

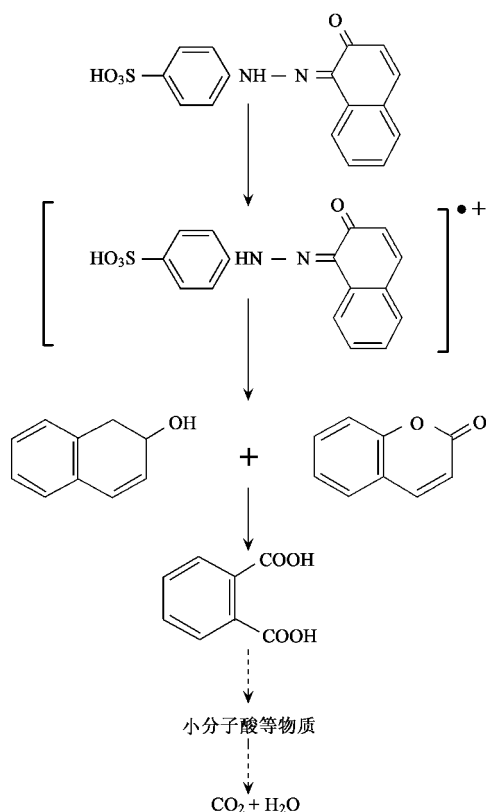
4 结论

(1) AO7 的降解遵循准一级动力学,其降解速率与 K₂S₂O₈ 浓度呈正相关,氧化剂 K₂S₂O₈ 与污染物 AO7 的量浓度比 > 20 时,再增加 K₂S₂O₈ 的浓度,对 AO7 的脱色速率产生了一定程度的抑制.

(2) 增大 pH 不利于过硫酸盐的活化,即随着

pH 值的升高,AO7 的降解速率随之下降,这是由于增大 pH 有利于 SO₄⁻ 转化为 ·OH.

(3) 反应从 SO₄⁻ 直接攻击 AO7 分子生成染料自由基阳离子开始,而后 SO₄⁻ 进一步进攻 AO7 的 C=N 键,导致 AO7 分子开环和断裂生成 2-萘酚和 1,2-苯并吡喃酮. 苯系的磺酸基化合物由于热不稳定,未检测到. 邻苯二甲酸可能是 1,2-苯并吡喃酮和 2-萘

图7 UV/K₂S₂O₈ 降解 AO7 的可能反应途径Fig.7 Proposed degradation pathway for AO7 by UV/K₂S₂O₈

酚进一步开环降解的产物,直至进一步地矿化。

参考文献:

- [1] Banara J, Morrison C, Kiwi J, *et al.* Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents [J]. J Photochem Photobiol A, 1996, **99**(1): 57-66.
- [2] Cheng M, Ma W, Li J, *et al.* Visible-light-assisted degradation of dye pollutants over Fe(III)-loaded resin in the presence of H₂O₂ at neutral pH values [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(5): 1569-1575.
- [3] Chen Y, Wang K, Lou L. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation [J]. J Photochem Photobiol A, 2004, **163**(1-2): 281-287.
- [4] Ball D L, Edwards J O. The kinetics and mechanism of the decomposition of Caro's acid. I [J]. J Am Chem Soc, 1956, **78**(6): 1125-1129.
- [5] Minisci F, Citterio A. Electron-transfer processes: peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in organic chemistry [J]. Acc Chem Res, 1983, **16**(1): 27-32.
- [6] Peyton G P. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers [J]. Mar Chem, 1993, **41**(1-3): 91-103.
- [7] Stanbury D M. Reduction potentials involving inorganic free radicals in aqueous solution [J]. Adv Inorg Chem, 1989, **33**: 69-138.
- [8] Neta P, Huie R E, Ross A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. J Phys Chem Ref Data, 1988, **17**(3): 1027-1284.
- [9] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P. Critical Review of

- rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in Aqueous Solution [J]. J Phys Chem Ref Data, 1988, **17**(2): 513-586.
- [10] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(20): 4790-4797.
- [11] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(13): 3705-3712.
- [12] Waldemer R H, Tratnyek P G, Johnson R L, *et al.* Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**(3): 1010-1015.
- [13] Chu W, Choy W K, Kwan C Y. Selection of supported cobalt substrates in the presence of oxone for the oxidation of Monuron [J]. J Agric Food Chem, 2007, **55**(14): 5708-5713.
- [14] Anipsitakis G P, Dionysiou D, Gonzalez M. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(3): 1000-1007.
- [15] Fernandez J, Maruthamuthu P, Renken A, *et al.* Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/Co²⁺ reagent in Fenton-like processes [J]. Appl Catal B: Environ, 2004, **49**(3): 207-215.
- [16] Lau T K, Chu W, Graham N J D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**(2): 613-619.
- [17] Huang Y F, Huang Y H. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV-Na₂S₂O₈/H₂O₂-Fe(II, III) two-stage oxidation process [J]. J Hazard Mater, 2008, **162**(2-3): 1211-1216.
- [18] McCallum J E B, Madison S A, Alkan S, *et al.* Analytical studies on the oxidative degradation of the reactive textile dye Uniblue A [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(24): 5157-5164.
- [19] Salari D, Daneshvar N, Niaei A, *et al.* The photo-oxidative destruction of C. I. Basic Yellow 2 using UV/S₂O₈²⁻ process in an annular photoreactor [J]. J Environ Sci Health, Part A, 2008, **43**(6): 657-663.
- [20] Antoniou M G, De La Cruz A A, Dionysiou D D. Cyanotoxins: new generation of water contaminants [J]. J Environ Eng ASCE, 2005, **131**(9): 1239-1243.
- [21] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, *et al.* Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(7): 2383-2388.
- [22] Criquet J, Leitner N K V. Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis [J]. Chemosphere, 2009, **77**(2): 194-200.
- [23] Hayon E, Treinin A, Wilf J. Electronic spectra, photochemistry, and autooxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO₂⁻, SO₃⁻, SO₄⁻, SO₅⁻ radicals [J]. J Am Chem Soc, 1972, **94**(1): 47-57.
- [24] Herrmann H, Ervens B, Jacobi H W, *et al.* CAPRAM 2.3: a chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry [J]. J Atmos Chem, 2000, **36**(3): 231-284.
- [25] Hihara T, Okada Y, Morita Z. Reactivity of phenylazonaphthol sulfonates, their estimation by semiempirical molecular orbital PM5 method, and the relation between their reactivity and azo-hydrazone tautomerism [J]. Dye Pigment, 2003, **59**(3): 201-222.