

酸性染料的臭氧降解与中间产物*

龚 宜 罗汉金** 韦朝海

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州, 510006)

摘 要 以酸性金黄 G 模拟染料废水为研究对象, 观察臭氧氧化过程中染料溶液吸光度和 TOC 的变化, 利用离子色谱仪、红外光谱仪和 GC/MS 对染料的降解过程进行了分析, 并用发光细菌法检测了溶液急性毒性的变化. 结果表明, 臭氧对染料的降解符合一级反应动力学, 反应 40 min 后染料溶液的脱色率达到 99.3%, TOC 去除率为 35.7%; 染料分子中的 S 有 97.8% 被转化为 SO_4^{2-} , 分子中的仲胺基部分转化成酰胺基, 水解后生成 NH_4^+ , 最终氧化成 NO_3^- , 溶液中有草酸产生; 溶液在臭氧氧化前期由于生成了醛类和酚类物质, 使急性毒性首先呈上升趋势, 25 min 后随着氧化的深入, 溶液毒性开始逐渐下降.

关键词 酸性染料, 臭氧氧化, 脱色, 毒性.

臭氧氧化法能有效降低染料溶液的色度, 提高其可生化性, 破坏芳香环并能部分降低化学需氧量^[1, 2], 对臭氧处理后的废水继续进行生物处理可以得到很好的效果, 虽然臭氧能使染料废水迅速脱色, 但是尚不能将全部有机物彻底氧化^[3]. 由于染料一般含有多个芳香环, 因此, 臭氧氧化的中间产物可能会对后续处理和环境产生很大的影响.

本文以酸性金黄 G 的模拟废水为研究对象, 考察臭氧对染料色度和 TOC 的去除效果, 分析臭氧氧化过程中染料分子的臭氧降解规律及中间产物的形成, 及染料溶液急性毒性发生变化的原因.

1 实验部分

将 0.750 g 酸性金黄 G 染料用超纯水配制成浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的溶液, 置于 500 ml 三口烧瓶中, 通入臭氧, 在反应 0, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 和 40 min 时取样 5 ml 用超纯水稀释 10 倍, 用紫外-可见分光光度计 (日本 Hitachi UV-3010 型) 进行全波段扫描, 以最大吸收波长处的吸光度值计算染料脱色率.

将不同反应时刻的染料降解液样品经 0.45 μm 滤膜过滤后, 一部分利用离子色谱仪 (美国 Dionex ICS-1000 型) 检测样品溶液中相关离子浓度, 另一部分用总有机碳 (TOC) 测量仪 (美国 O-I ANALYTICAL, 1020A 型) 测定 TOC 浓度.

将稀释后的染料降解液样品采用发光细菌法 (GB/T 15441-1995) 测定溶液急性毒性, 同时对有颜色的样品进行颜色校正.

分别取降解 0, 20 和 40 min 时的染料降解液各 5 ml 加入 0.1 g 溴化钾, 在旋转蒸发仪上蒸发至干 (温度 70—80°C), 红外灯干燥后, 用傅立叶变换红外光谱仪 (美国 Thermo Nicolet 6700 型) 测定红外光谱.

分别取臭氧降解 0, 20 和 40 min 时的样品溶液各 20 ml 调节 $\text{pH} \leq 3$ 用 5 ml 三氯甲烷萃取 3 次; 萃取余相调节 $\text{pH} \geq 11$, 再用 5 ml 三氯甲烷萃取 3 次. 将酸萃相与碱萃相混合, 加入适量无水 Na_2SO_4 脱水, 有机相经旋转蒸发器浓缩、高纯氮气吹扫至干后, 加 1 ml 丙酮作溶剂, GC/MS 联用仪 (GC: Agilent 7890A, MS: Agilent 5975C) 进行 GC/MS 分析. 色谱条件为: 初始温度 40°C, 进样 2 min 后以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温到 150°C, 停留 2 min 后, 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温到 250°C, 停留 2 min 后再以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温到 280°C, 最后停留 3 min. 进样方式为: 分流进样, 分流比为 5:1; 进样量为 1 μl .

2008 年 6 月 18 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (20277010). ** 通讯作者, E-mail: hoh@scut.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 染料溶液吸光度和 TOC 的变化

通入臭氧后,染料在最大吸收波长 441 nm 处的吸光度随时间的变化如图 1 所示。根据有色稀溶液吸光度与浓度的线性关系,可以得出染料在 20 min 时的脱色率已经达到 93.1%,40 min 时为 99.3%,因此,可以认为前 20 min 是染料的脱色阶段,后 20 min 是染料的深度降解阶段。

从图 1 还可以看出,臭氧氧化反应 40 min 时 TOC 去除率只有 35.7%,这说明虽然此时染料的发色基团已经全部被氧化,苯环也有很大部分被破坏,但有机物的矿化程度仍然有限。在反应的后 20 min,脱色率变化较小,而 TOC 的去除率仍在持续增加,这说明反应后期,染料分子的其它部分和中间产物也参与了反应,生成 CO_2 或挥发性的有机物,使得样品溶液的 TOC 浓度有一定程度的下降。

将溶液在 441 nm 处的吸光度与反应时间的变化关系按照一级反应动力学进行拟合,得到染料的脱色反应动力学方程为: $\ln(C_0/C_t) = 0.160t - 0.246$ 相关系数 $r = 0.984$ 由此可知,染料的脱色反应符合一级反应动力学规律。

利用紫外-可见分光光度计可以观察染料溶液在 200—800 nm 波长范围内吸收光谱的变化情况。结果如图 2 所示,酸性金黄 G 的最大吸收波长为 441 nm,这是由偶氮键与整个分子形成的大共轭体系的 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁产生的;而在紫外光区 270 nm 处存在一个对应于苯环的特征吸收峰,因取代基的影响而有所偏移(苯的特征吸收峰为 254 nm)。从图 2 可以看出,溶液在 441 nm 处的吸光度下降迅速,而在 270 nm 处的吸光度下降幅度较小,这说明臭氧氧化过程中染料的发色基团最易被臭氧攻击,而苯环被开环和进一步氧化的难度较大,反应 40 min 后溶液中仍有部分含苯环的物质存在。另外,在臭氧降解 10 min 后溶液的最大吸收峰发生了 20 nm 的紫移,这说明染料分子中给电子性质的助色基团脱落(如磺酸基),使得包含发色基团在内的大共轭体系变小,染料生色基上的电子云密度下降, π 与 π^* 轨道间能级差 ΔE 变大,从而引起最大吸收波长向短波方向移动。

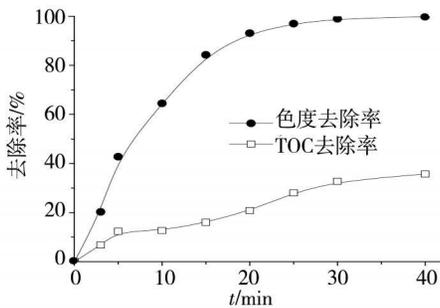


图 1 染料溶液吸光度(441nm)和 TOC 的变化

Fig 1 Changes in absorbance(441nm) and TOC of dye solution

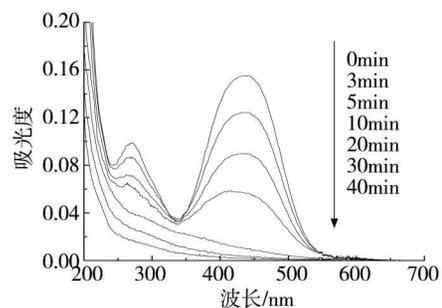


图 2 染料溶液紫外可见光谱随时间的变化

Fig 2 Changes in UV-vis spectra of dye solution

2.2 染料降解过程的红外分析

通过红外光谱可以观察染料分子在臭氧氧化过程中主要官能团的变化情况。结果如图 3 所示,在原始溶液的红外光谱图(0 min)中, $1590-1490 \text{ cm}^{-1}$ 为染料分子中苯环的骨架振动; $840-690 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环的 C—H 面外变形振动,由于分子中苯环的取代基位置情况不同而形成若干个吸收峰; 1640 cm^{-1} 为 N—H 的弯曲振动; 1430 cm^{-1} 为 N=N 的伸缩振动, 1320 cm^{-1} 为 C—N 的伸缩振动, 1145 cm^{-1} 和 990 cm^{-1} 分别是 $-\text{SO}_3^-$ 的 S=O 非对称和对称伸缩振动^[4]。

在反应 20 min 后的谱图中,偶氮键的吸收峰基本消失,苯环吸收峰也明显减弱,而在 1400 cm^{-1} 和 940 cm^{-1} 处新出现的吸收峰分别对应于 C=O 的伸缩振动和 O—H 的弯曲振动,这说明溶液中可能有羧酸产生,同时也可能存在醛类或酮类物质。谱图中最强的峰从曲线 a 中的 1145 cm^{-1} 红移至 1110 cm^{-1} 处,该处对应于 SO_4^{2-} 的吸收峰,这说明臭氧氧化 20 min 后分子中的磺酸基大部分已经转化为硫酸根。

在反应 40min 后的谱图中, 苯环的吸收峰基本消失, 而在 1640 cm⁻¹ 处的 N—H 吸收峰强度也有一定程度减小, 说明与苯环相连的仲胺基 (—NH—) 有部分被转化成其它的形态.

2.3 离子色谱与 GC/MS 分析

为了研究染料的臭氧化过程以及反应生成的中间产物, 分别用离子色谱和 GC/MS 对染料降解液进行了无机离子 (如 SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻) 和有机物的分析.

图 4 显示了臭氧氧化过程中染料分子中的 S 和 N 被转化成无机离子的过程. 染料溶液在反应 20 min 时磺酸基转化为 SO₄²⁻ 的比例已经达到 96.5%, 40 min 后最终达到 97.8%. 这与臭氧氧化反应 10 min 后紫外可见光谱中 441 nm 处吸收峰产生的紫移现象以及红外光谱中 1145cm⁻¹ 的红移现象相符.

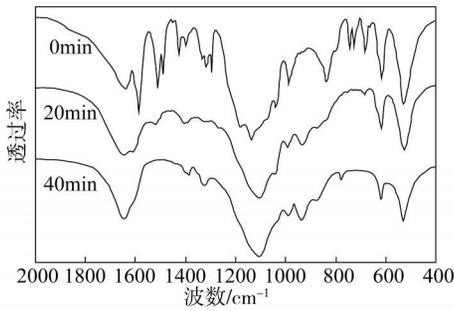


图 3 染料溶液降解过程的红外光谱图

Fig 3 The IR spectra of dye solution during ozonation

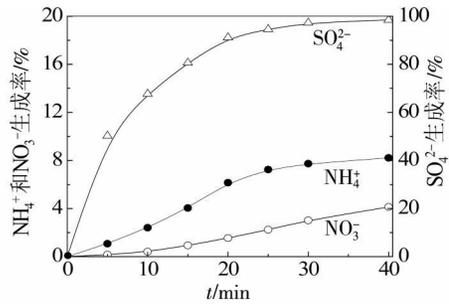


图 4 染料溶液中 SO₄²⁻, NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 的生成

Fig 4 The generation of SO₄²⁻, NH₄⁺ and NO₃⁻ in dye solution

在臭氧氧化过程中与苯环相连的 C—N 键首先断裂使 N=N 形成 N₂ 而从溶液中损失^[5], 而溶液中新生成的 NH₄⁺ 占总氮摩尔含量的 8.21%, NO₃⁻ 占 4.12%, 通过 GC/MS 可以检测到臭氧氧化 20 min 后的溶液中有己酰胺的存在, 因此, 可以推测 NH₄⁺ 的形成原因是降解过程中形成的酰胺类物质在酸性条件下发生了水解, 而游离态的 NH₄⁺ 有部分被氧化成了 NO₃⁻.

通过对降解 20 min 和 40 min 后的染料溶液进行 GC/MS 检测, 发现臭氧氧化反应 20 min 后的中间产物主要以多羟基苯酚、酰胺类和醛类物质为主, 代表性的物质有己酰氨, 己二醛, 对苯醌等, 40 min 后溶液中主要成分以小分子有机酸为主. 通过离子色谱也可以发现, 反应 40 min 后溶液中有乙酸根和草酸根的存在. 根据以上实验结果与相关理论, 该染料可能的臭氧氧化途径如图 5 所示. 臭氧首先攻击与偶氮键相连的 C—N 键, 使偶氮键以氮气排出, 同时苯环被氧原子取代, 开环后被逐步氧化成醛、酚、酰胺和酸类物质, 最后被彻底矿化为 CO₂ 和 H₂O.

2.4 染料降解过程中的毒性变化

按照发光细菌法对染料降解液进行了急性毒性的测定, 用溶液对发光细菌的发光抑制率作为反映急性毒性的指标, 结果见图 6

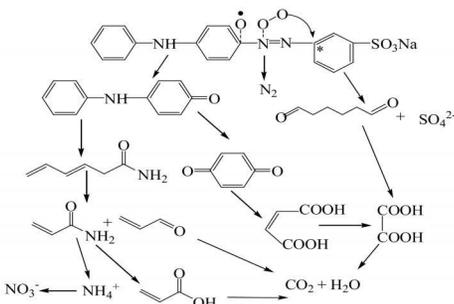


图 5 酸性金黄 G 的臭氧氧化反应途径

Fig 5 The ozonation pathway of acid yellow 36

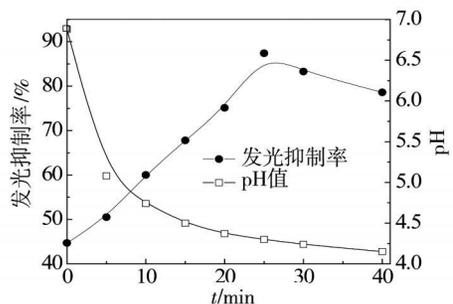


图 6 染料溶液降解过程中的毒性变化

Fig 6 Changes in toxicity of dye solution

图 6 显示, 在降解过程中染料溶液的发光抑制率在前 25 min 从 44.7% 迅速上升到 87.4%, 之后逐渐下降到 78.6%。由于发光菌较适宜中性环境, 因此, 溶液的 pH 值不断减少是初期抑制率变大的原因之一。而 25 min 后随着 pH 值的进一步减小, 抑制率并没有继续升高, 反而有了部分减小, 这就说明溶液在前期有毒性很大的中间产物生成, 随着氧化的深入, 这些有毒物质被降解和矿化成毒性较小的小分子物质。根据 GC/MS 的分析可以推测, 这些毒性较大的中间产物主要是有机醛和酚类物质。当醛和酚被进一步氧化成酸和 CO_2 后, 溶液的毒性就会逐渐变小。

3 结论

(1) 在臭氧发生量为 $3\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, $500\text{m}\bar{\Gamma}^{-1}$ 浓度为 $300\text{mg}\cdot\bar{\Gamma}^{-1}$ 的酸性金黄 G 溶液脱色 40min 后溶液色度降低 99.3%, TOC 下降 35.7%, 脱色反应符合一级反应动力学方程。

(2) 臭氧氧化 40min 后, 染料分子中的磺酸基有 97.8% 转化成 SO_4^{2-} , 偶氮键转化为 N_2 , 而仲胺基有部分转化为酰胺基, 水解后生成 NH_4^+ , 最后被氧化为 NO_3^- 。 NH_4^+ 和 NO_3^- 的含量分别占原溶液中总 N 摩尔含量的 8.21% 和 4.12%。

(3) 染料臭氧降解的反应过程是臭氧首先攻击与偶氮键相连的 C—N 键, 使偶氮键以氮气排出, 苯环被氧原子取代, 开环后被逐步氧化成醛、酚、酰胺和酸等物质, 最后被彻底矿化为 CO_2 和 H_2O 。

(4) 臭氧氧化过程中溶液中生成的醛类和酚类物质是使溶液毒性上升的原因之一, 随着氧化程度的加深, 溶液的毒性开始下降。

参 考 文 献

- [1] Koch M, Yediler A, Lienert D et al., Ozonation of Hydrolyzed Azo Dye Reactive Yellow 84 (CI) [J] . *Chemosphere*, 2002, 46: 109—113
- [2] 初里冰, 邢新会, 于安峰等, 微米气泡强化臭氧氧化的作用机理研究 [J] . *环境化学*, 2007, 26 (5) : 622—625
- [3] Demirev A, Nenov V, Ozonation of Two Azo Dyes with Different substituents [J] . *Ozone Sci. Eng.*, 2005, 27 (6) : 475—485
- [4] 张华, 现代有机波谱分析 [M] . 北京: 化学工业出版社, 2005, 275—305
- [5] Zhao Weirong, Shi Huxiang, Wang Dahui. Ozonation of Cationic Red X-GRL in Aqueous Solution: Degradation and Mechanism [J] . *Chemosphere*, 2004, 57: 1189—1199

OZONATION MECHANISM AND INTERMEDIATES OF ACID YELLOW 36

GONG Yi LUO Han-jin WEI Chao-hai

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT

The degradation of acid yellow 36 was investigated by using ozone. The changes of absorbance and TOC of dye solution were detected during the process. The ozonation mechanism of dye was analyzed by using ion chromatography, infrared spectrometer and GC/MS. Finally, the acute toxicity of dye solution was measured by using the method of luminescent bacteria. The results showed that the decolorization of dye followed the first-order kinetics. Decolorization efficiency exceeded 99.3% in 40 min during ozonation. And 97.8% of S atoms in dye molecular were transformed into SO_4^{2-} . A part of secondary amine groups were transformed into acylamide which was hydrolyzed to NH_4^+ , and NO_3^- was produced by oxidation. After reaction, oxalate acid was produced in dye solution. During ozonation, the acute toxicity of dye solution increased firstly because of aldehydes and phenols compounds, and then decreased gradually after 25 min.

Keywords acid dye; ozonation; decolorization; toxicity