$UV/K_2 S_2 O_8$ 降解偶氮染料 AO7 的研究:动力学及反应途径

陈晓旸,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($S_2O_8^{--}$)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(SO_4^{--}).以偶氮染料 A07为目标污染物,重点研究了反应体系氧化剂 $K_2S_2O_8$ 浓度、溶液初始 pH 值和无机阴离子($H_2PO_4^{--}$ 、 HCO_3^{--} 、 NO_3^{--} 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 $K_2S_2O_8$ 与污染 物 AO7的摩尔比为20.pH 值对 UV/ $K_2S_2O_8$ 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/ $K_2S_2O_8$ 体系降解 AO7 的主要中间产物(萘酚、12-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 $S_2 O_8^{2^-}$ is a novel advanced oxidation technologies (AOTs), which leads to the formation of strong oxidizing radicals, sulfate radicals (SO_4^{--}). The effect of oxidant $K_2 S_2 O_8$ concentration, the initial pH of solution and various inorganic anions ($H_2 PO_4^-$, HCO_3^- , NO_3^- and CI^-) 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 $K_2 S_2 O_8$ to pollutants AO7 was 20. The effect of initial pH had great effect on the AO7 degradation rate during UV/ $K_2 S_2 O_8$ system. Increasing system pH results in the formation of AO7. Based on the results of GC/MS, three main intermediates (2-naphthalenol, coumarin and 12-benzenedicarboxylic acid) were identified, thus the degradation pathway for SO_4^+ induced by UV/ $K_2 S_2 O_8$ 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].

•
$$OH + e^- \rightarrow OH^-$$
 (1.8 V) (1)

• $OH + e^{-} + H^{+} \rightarrow H_2 O$ (2.7 V) (2)

 $SO_4^{-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$ (2.6 ~ 3.1 V) (3)

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.

 SO_4^- 可以通过加热、辐射或催化(过渡金属催 化剂如 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ag^+ 等)过硫酸盐($S_2O_8^{2-}$)或单 过氧硫酸氢盐(HSO_5^-)产生^[6,10~16]. 在各种催化剂 与过硫酸盐配伍中, Co^{2+} 催化 HSO_5^- 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:陈晓旸(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@ vahoo.cn

通讯联系人 E-mail: xzyxxb@126.com

碍. 加热活化 $S_{2}O_{8}^{2-}$ (如 100℃)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(248~351 nm)可使 $S_{2}O_{8}^{2-}$ 活化,生成 SO_{4}^{2-} ,反应条件简单,是一种较好 地产生 SO₄⁻⁻的方法^[16~19]. 如 Antoniou 等^[20]的工作 表明通过 $UV/S_2O_8^{2-}$ 方法产生的 SO_4^{--} 来降解 MC-LR,可以取得很好的去除效果. Hori 等^[21]采用 UV/ $S_{2}O_{2}^{2-}$ 产生的 SO₂⁻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 (140~1387 mg/L). 研究发现, SO¹⁻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 CO₂. Criquet 等^[22]采用 $UV/S_{2}O_{8}^{2-}$ 产生 SO_{4}^{--} 来降解乙酸,并与 UV/H,O, 做 了对比,研究发现 SO¹ 的矿化能力要明显优于 •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,0,还要低.

综上, $UV/S_2O_8^{-}$ 技术是具有潜在应用价值的 新型高级氧化技术,但是关于 $UV/S_2O_8^{--}$ 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 $UV/K_2S_2O_8$ 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 期为基于 SO_4^{--} 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; $K_2S_2O_8$ 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 ~ 25 °C.反应以 K₂S₂O₈ 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(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 λ = 486 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 m×0.32 mm×0.25 μ m). 质谱采用 EI 电离源,载气(He)流 量为 1.0 mL/min,进样量 1 μ L,进样口温度为 250℃,采用不分流模式. 色谱柱采用升温程序. 升温 程序如下:40℃保持2 min,然后以 12 ℃/min的速率 升温到 100℃,然后再以 5 ℃/min的速率升温 200℃,最后以 20 ℃/min的速率升到 270℃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 K₂S₂O₈ 浓度对 AO7 降解速率的影响

图 1 为不同浓度的氧化剂 $K_2S_2O_8$ 对 AO7 脱 色速率的影响. 研究结果表明 AO7 的脱色符合准 一级动力学,增大 $K_2S_2O_8$ 的浓度可加快有机物 的降解速度. 但是当氧化剂 $K_2S_2O_8$ 与污染物 AO7 的量浓度比 > 20 时,再增加 $K_2S_2O_8$ 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 SO_4^- 和 SO_4^- 反应生成过硫酸盐 [式(4)];另外一方面,过多的 $K_2S_2O_8$ 是 SO_4^- 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•OH 淬灭剂的情况类似.

SO₄⁻ + SO₄⁻ → S₂O₈²⁻ (4) [k 为 1.6 × 10⁸ ~ 8.1 × 10⁸ L • (mol • s)⁻¹] SO₄⁻ + S₂O₈²⁻ → S₂O₈⁻ + SO₄²⁻ (5) [k 为 1.5 × 10³ ~ 1.2 × 10⁶ L • (mol • s)⁻¹]

2.2 初始 pH 值对 A07 降解速率的影响

图 2 为不同初始 pH 值对 UV/K₂S₂O₈ 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 ~7 之间,UV/K₂S₂O₈ 体 系主要以 SO₄⁻⁻活性物种为主;增大 pH 有利于 SO₄⁻⁻ 转化为•OH,因此,碱性条件下,主要是以•OH为 主^[17],如式(6).



反应时间/min



$$\mathrm{SO}_4^{-} + \mathrm{OH}^- \to \mathrm{SO}_4^{2-} + \bullet \mathrm{OH}$$
 (6)

[k 为 1.4 × 10⁷ ~ 7.3 × 10⁷ L • (mol • s)⁻¹]

从式(1)~(3)中•OH和 SO₄⁻ 的氧化还原电位 值可知,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.





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 AO7degradation rate during UV/K₂S₂O₈ system

2.3 不同无机离子对 AO7 降解速率的影响

选择添加 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 *A* 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.





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 分子主要以腙式存在. 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

A07 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 $\pi \rightarrow \pi^*$ 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





历程,利用 GC/MS 对 A07 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.





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

4 结论

(1) A07 的降解遵循准一级动力学,其降解速 率与 $K_2S_2O_8$ 浓度呈正相关,氧化剂 $K_2S_2O_8$ 与污染 物 A07 的量浓度比 > 20 时,再增加 $K_2S_2O_8$ 的浓度, 对 A07 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 12-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12-苯并吡喃酮和 2-萘

31 卷



图 7 UV/K₂S₂O₈ 降解 AO7 的可能反应途径

Fig. 7 Proposed degradation pathway for AO7 by $UV/K_2\,S_2\,O_8$

酚进一步开环降解的产物,直至进一步地矿化.

参考文献:

- 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 OH/ \cdot 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 $UV/S_2O_8^{2-}$ 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 autoxidation mechanism of the sulfitebisulfite-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 azohydrazone tautomerism [J]. Dye Pigment, 2003, 59(3): 201-222.