

电芬顿降解苯乙酮过程中有机物三维荧光特征的变化规律

赖波^{1,2}, 周岳溪^{1*}, 庞翠翠^{1,3}, 廉雨^{1,3}, 张胜³, 周继红³

1. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012
2. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875
3. 河北工程大学城市建设学院, 河北邯郸 056038

摘要 采用荧光光谱技术检测分析了苯乙酮在电芬顿处理过程中的三维荧光光谱特征变化规律, 研究了苯乙酮的三维荧光特征及其指纹特征, 对苯乙酮去除率和荧光峰强度变化进行线性拟合研究。结果表明, 苯乙酮具有两个荧光峰, 分别在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 270/305$ nm (Peak A) 和 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 215/305$ nm (Peak B) 处, 且荧光指纹特征 (Peak A/Peak B 比值) 为 1.22。在电芬顿降解的过程中, 苯乙酮先分解为具有更强荧光强度的不饱和脂肪酸, 而后进一步分解为荧光强度弱的短链小分子, 导致荧光强度先增加而后又降低。在发射波长为 285~375 nm 范围内的二维荧光峰 (激发波长为 250 nm) 与苯乙酮去除率具有很好的相关性, 其能够高效地反映苯乙酮去除率在整个电芬顿处理过程中变化情况。

关键词 三维荧光光谱; 苯乙酮; 液相色谱; 电芬顿

中图分类号: X783.2 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)06-1574-05

引言

丁二烯丙烯腈苯乙烯聚合物 (acrylonitrile butadiene styrene, ABS) 树脂生产废水、丁苯橡胶生产废水及苯乙烯生产废水等石油化工生产废水中均含有较高浓度苯乙酮污染物^[1,2]。苯乙酮具有较强的毒性, 且可生化性较差, 如果不经处理直接进入地表水体, 会导致严重环境污染。传统的水处理技术对于含苯乙酮废水的处理都存在着处理效果不理想、投资成本高、操作时间长等缺点。高级氧化技术 (advanced oxidation processible, AOPs) 是近些年发展起来的处理难降解有机废水的方法, 其中的电芬顿法具有无二次污染、无应对对象限制、操作简单等优点^[3-6]。

目前, 对废水中芳香类污染物的检测分析主要是采用高效液相色谱、气相色谱及气质联用色谱等^[7], 但是这些检测方法的前处理步骤繁琐, 并且很难保证前处理的过程中不造成样品中有效成分的流失。对于具有 $\pi^*-\pi$ 共轭双键的芳香类污染物, 具有很强的荧光反应, 因此可以采用三维荧光光谱技术进行检测分析。荧光光谱技术具有灵敏度高、不需要繁琐的预处理且不破环样品结构的优点^[8-10], 很适合用于芳香类污染物的检测分析^[11]。

本文采用电芬顿技术处理苯乙酮模拟废水, 利用三维荧光光谱技术对苯乙酮降解过程中有机污染物三维荧光特性的变化规律进行了研究, 并考察分析了废水荧光强度的变化与苯乙酮去除率的相关性。

1 材料与方法

1.1 模拟废水

以苯乙酮为模型污染物, 采用去离子水配制苯乙酮浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟废水, 为了提高电芬顿反应对苯乙酮的降解效率, 根据国内外的文献^[12-14], 向该模拟废水中添加催化剂 Fe^{2+} 和电解质 Na_2SO_4 , 并使其浓度分别达到 0.1 和 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 并调节 pH 值为 4.0 。

1.2 实验方法

电芬顿反应器尺寸为 $10.0 \text{ cm} \times 4.0 \text{ cm} \times 15.0 \text{ cm}$, 阳极为实验室自制的表面涂有锡锡氧化物的钛基电极板 ($L \times W = 10.0 \text{ cm} \times 10.0 \text{ cm}$), 阴极为厚为 1.0 cm 的炭毡子 ($L \times W = 10.0 \text{ cm} \times 10.0 \text{ cm}$)。该反应器每次运行处理模拟废水量为 400 mL , 分别在电流密度为 $2.5, 5.0, 7.5$ 和 $10.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下进行电芬顿处理, 然后分别在 $0, 15, 30, 60, 90, 120, 150$ 和 180 min 取水样进行苯乙酮的定量分析和三

收稿日期: 2010-08-11, 修订日期: 2010-11-14

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07207-004) 资助

作者简介: 赖波, 1981年生, 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心助理研究员 e-mail: lingyun012@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zhouyuexi@263.com

维荧光光谱分析。

1.3 分析方法

1.3.1 液相色谱定量分析

采用安捷伦公司 1200 系列反相高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 对电芬顿处理出水中的苯乙酮进行定量检测。仪器条件为: G1322A 型四元泵、G1365MWD 型紫外检测器 (检测波长为 250 nm)、Eclipse XDB CN 型色谱柱 (5 μm , 4.6 mm \times 150 mm), 柱温箱温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。以甲醇和超纯水为流动相, 甲醇和水的比例为 1:1; 采用等度洗脱, 流速为 1.0 mL \cdot min $^{-1}$ 。样品测量之前需用 0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤, 去除样品中的细微颗粒物。

1.3.2 三维荧光光谱测定

采用 Hitachi FL-7000 荧光分光光度计测定荧光光谱。测试条件: 激发波长为 200~315 nm, 发射波长为 200~410 nm, 激发和发射狭缝光谱宽度均为 5 nm, 响应时间 0.5 s, 扫描速率为 1200 nm \cdot min $^{-1}$ 。扫描时溶液温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 用 Milli-Q 超纯水作为空白。为了防止非溶解性物质的影响, 样品测试前均采用 0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤, 去除样品中的细小非溶解性颗粒。

2 结果与讨论

2.1 苯乙酮的三维荧光特征

如图 1(a) 为 100 mg \cdot L $^{-1}$ 苯乙酮模拟废水的三维荧光光谱图。由图 1(a) 可知共出现 2 个荧光峰, 分别在 $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}} = 270/305$ nm 处的 Peak A (荧光峰强度为 314.3 a.u.) 和 $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}} = 215/305$ nm 处 Peak B (荧光峰强度为 257.1 a.u.), 且荧光峰比值 (Peak A/ Peak B) 为 1.22。可以发现苯乙酮的三维荧光特征峰的位置与酪氨酸基本一致 (激发波长为 220/275 nm, 发射波长为 300~305 nm) [15], 这主要是因为苯乙酮和酪氨酸具有相似的分子结构, 其分子结构均为一个苯环上接了简单的短链烷基及羰基。苯乙酮主要依靠苯环上的 $\pi^* - \pi$ 共轭键产生荧光, 因此其荧光峰位置在发射波长方向上相对色氨酸、腐殖质及富里酸等复杂物质发生了较大的蓝移。

由图 1(a) 与 (b) 对比, 可以发现在激发波长 220~270 nm 和发射波长 230~270 nm 范围内水的拉曼散射受到苯乙酮荧光峰的干扰, 使该处拉曼散射的强度由 1000 a.u. 以上减弱至 50 a.u. 以内。然而在国内外的市政污水、湖泊、土壤及胞外聚合物等方面的荧光研究中并未发现过该现象, 则说明该现象可能为苯乙酮所独有, 即可以通过该现象对废水中的苯乙酮进行定性分析。

2.2 电流密度对苯乙酮去除率的影响

由图 2 可知, 在电芬顿降解苯乙酮的过程中, 不同电流密度条件下, 苯乙酮去除率高低顺序为 10.0 > 7.5 > 5.0 > 2.5 mA \cdot cm $^{-2}$, 即苯乙酮的去除效率和电极板间的电流密度呈正比关系。在电流密度为 10.0 mA \cdot cm $^{-2}$ 条件下, 苯乙酮去除率明显高于其他三种电流密度, 并且在反应时间为 120 min 时, 苯乙酮的去除率已经高达 94.15%。

2.3 降解过程中溶解性有机物三维荧光特征的变化规律

如图 3 所示, 在电流密度为 10.0 mA \cdot cm $^{-2}$ 条件下, 电

芬顿作用分别处理 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150 和 180 min 时出水的三维荧光光谱图。由图 3 可知, 在 180 min 的电芬顿处理过程中, 苯乙酮的两个荧光峰 Peak A 和 Peak B 的荧光强度先逐渐升高而后又逐渐降低。

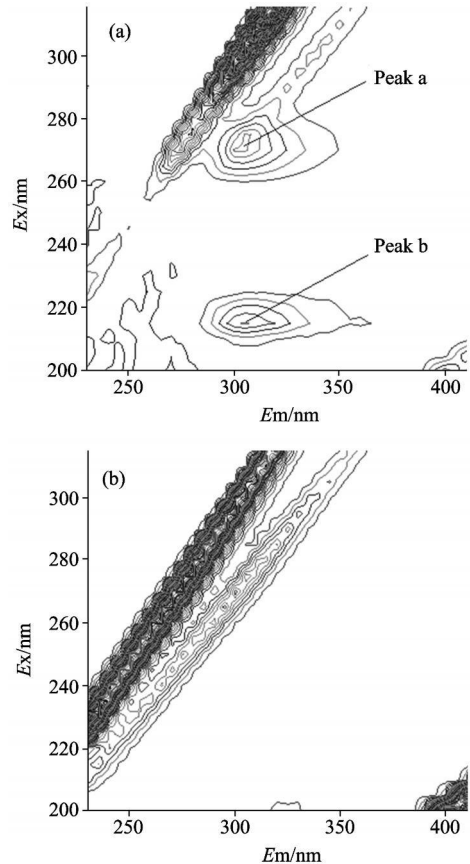


Fig 1 EEM fluorescence spectra of acetophenone synthetic wastewater (a) and ultrapure water (b)

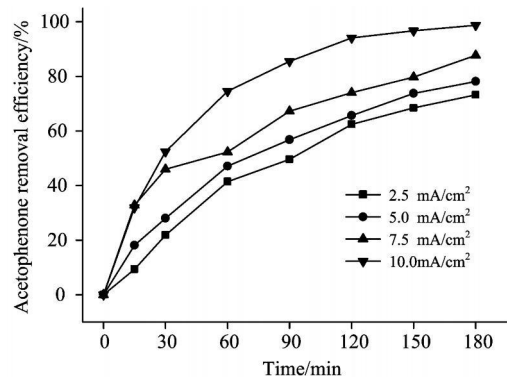


Fig 2 Effect of current density on the removal efficiency of acetophenone

表 1 所示为苯乙酮模拟废水及不同电芬顿处理时间点水中溶解性有机物的三维荧光参数。由表 1 可知, 在电芬顿处理前 90 min, 苯乙酮荧光峰 Peak A 的荧光强度由 314.3 a.u. 快速地升高至 1695.0 a.u., 而在 90~180 min 之间, Peak A 的荧光强度由 1695.0 a.u. 逐渐地降低至 884.5

au; 在电芬顿处理前 120 min, 苯乙酮荧光峰 Peak B 的荧光强度由 257.1 au 升高至 1101.0 au, 而在 120 min 之后, Peak B 的荧光强度又逐渐地降低至 743.7 au (180 min)。在 180 min 的处理过程中, 苯乙酮的荧光指纹特征

(Peak A/ Peak B) 先由 1.22 升高至 1.67(0~ 90 min) 而后又降低至 1.19(90~ 180 min)。上述的现象说明, 在电芬顿处理的过程中苯乙酮的分子结构遭到破坏, 从而导致其荧光强度及指纹特征的变化。

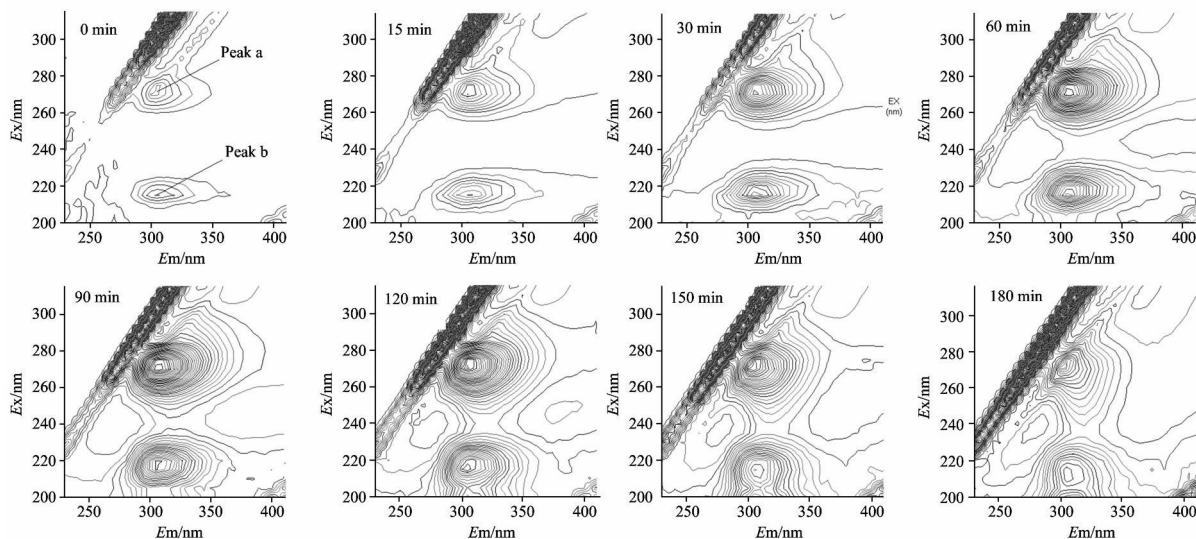


Fig 3 Effect of electro Fenton treatment time on EEM fluorescence spectra of acetophenone synthetic wastewater ($I = 1 \text{ A}$, $J = 10.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} 4.0$)

Table 1 Fluorescence spectral parameters of DOM sample of acetophenone synthetic wastewater and the different time effluent

Time / min	Peak A		Peak B		Total fluorescence intensity / (a.u.)	Peak intensity ratio (A/B)
	Ex/Em/nm	Intensity / (a.u.)	Ex/Em/nm	Intensity / (a.u.)		
0	270/305	314.3	215/305	257.1	571.4	1.22
15	270/305	553.8	215/305	404.6	958.4	1.37
30	270/305	922.1	215/305	635.6	1557.7	1.45
60	270/305	1553.0	215/305	978.7	2531.7	1.59
90	270/305	1695.0	215/305	1015.0	2710.0	1.67
120	270/305	1615.0	215/305	1101.0	2716.0	1.47
150	270/305	1249.0	215/305	963.5	2212.5	1.30
180	270/300	884.5	210/305	743.7	1628.2	1.19

结合图 2 可知, 在 0~ 120 min 电芬顿处理过程中, 以苯乙酮的分解去除为主, 即主要是破坏苯环结构, 生成具有 $\pi^* - \pi$ 共轭双键不饱和脂肪酸。当苯环破解后, 苯乙酮上原有的 $\text{C}=\text{O}$ 则能够加入不饱和脂肪酸的 $\pi^* - \pi$ 共轭体系, 即苯环破坏后生成的不饱和脂肪酸具有更强的 $\pi^* - \pi$ 共轭体系, 能够引起更强的荧光效应。而在 0~ 120 min 电芬顿处理过程中, 是这类不饱和脂肪酸的积累过程, 从而导致荧光峰荧光强度的逐渐增加; 在 120 min 后, 模拟废水中苯乙酮已经被完全分解, 将以分解不饱和脂肪酸为主, 即破坏不饱和脂肪酸的 $\pi^* - \pi$ 共轭体系, 导致荧光峰荧光强度的逐渐降低。由表 1 可以发现, 在电芬顿处理前 150 min 内, 荧光峰 A 和 B 均未发生红移或蓝移; 而在 180 min 时, Peak A 在发射波长方向蓝移了 5 nm, Peak B 在激发波长方向上蓝移了 5 nm。主要是由于不饱和脂肪酸的进一步降解, 消减了部分 $\text{C}=\text{C}$, 生成了碳链更短的小分子不饱和脂肪酸^[16, 17]。

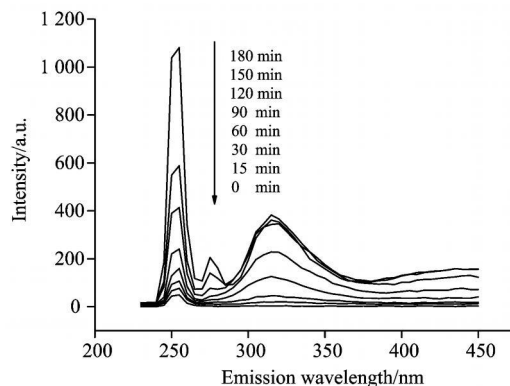


Fig 4 Emission spectra of acetophenone synthetic wastewater with different treatment time

2.4 苯乙酮去除率与荧光强度综合指标的相关性

由图 3 可知, 在激发波长 220~ 270 nm 和发射波长 230

~ 270 nm 范围内, 水的拉曼散射的荧光强度随着电芬顿反应的进行而逐渐增高。因此, 在激发波长为 250 nm 的条件下, 进行二维荧光光谱扫描, 其荧光光谱图如图 4 所示。由图 4 可知, 分别在发射波长为 240~ 270 nm 和 285~ 375 nm 具有两个荧光峰, 并且随着电芬顿处理时间的增加, 其荧光峰强度也同步增加。可以发现 285~ 375 nm 之间荧光峰面积与苯乙酮去除率具有很好的线性相关性, 其线性相关系数达到 0.94; 240~ 270 nm 之间荧光峰面积与苯乙酮去除率的线性相关性相对较差, 其线性相关系数仅为 0.73。因此, 285~ 375 nm 之间荧光峰能够高效地反映苯乙酮在整个 180 min 电芬顿处理过程中的变化。

3 结论

苯乙酮具有两个荧光峰, 分别在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 270/305$ nm 和 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 215/305$ nm 处, 且荧光指纹特征 (Peak A/ Peak B 比值) 为 1.22。在激发波长 220~ 270 nm 和发射波长 230~ 270

nm 范围内水的拉曼散射受到苯乙酮荧光峰的干扰。

苯乙酮模拟废水中苯乙酮的去除率与电流密度成正比, 当电流密度为 $10.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 电芬顿作用能够在 120 min 内使苯乙酮的去除率达到 90% 以上。在 180 min 的电芬顿处理过程中, 苯乙酮荧光峰强度及其指纹特征均发生先逐渐增加而后又逐渐降低的过程。在该过程中包括两个阶段: (1) 苯乙酮的破坏反应阶段 (0~ 120 min), 生成并累积具有更强荧光强度的长链不饱和脂肪酸; (2) 长链不饱和脂肪酸进一步分解并消减共轭效应的阶段 (120~ 180 min), 不饱和脂肪酸被分解为短链小分子脂肪酸, 共轭效应的减弱导致荧光强度的降低。

荧光峰 A 和 B 的强度变化不能完全反应在整个 180 min 处理过程中苯乙酮去除率的变化, 而在发射波长为 285~ 375 nm 范围内的二维荧光峰 (激发波长为 250 nm) 能够高效地反映苯乙酮去除率在整个电芬顿处理过程中的变化情况。

References

- [1] XUE Hui feng, ZHAO Jia lin, ZHAO Xu tao (薛慧峰, 赵家林, 赵旭涛). Journal of Instrumental Analysis (仪器分析), 2006, 23(1): 63.
- [2] XUE Hui feng, ZHAO Jia lin, ZHAO Xu tao, et al (薛慧峰, 赵家林, 赵旭涛, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学研究简报), 2006, 34: 141.
- [3] Nihal O, Snezana T, Mehmet A O, et al. Chemosphere, 2008, 73(9): 1550.
- [4] Marcio P, Nihal O, Marcia D, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(1-2): 140.
- [5] Ting W P, Lu M C, Huang Y H. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2-3): 1484.
- [6] Jin A, Lu M C, Parichat C. Water Research, 2006, 40(9): 1841.
- [7] Anna S, Xavier D, Conchita A, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 89(1-2): 12.
- [8] LIU Zhou yi, ZHU Tuo, GU Er dong, et al (刘周忆, 朱拓, 顾恩东, 等). Acta Optica Sinica (光学学报), 2008, 28(6): 1106.
- [9] CHEN Maofu, WU Jing, LÜ Yarli, et al (陈茂福, 吴静, 律严励, 等). Acta Optica Sinica (光学学报), 2008, 28(3): 578.
- [10] ZHAO Nanjing, LIU Wenqing, CUI Zhicheng, et al (赵南京, 刘文清, 崔志成, 等). Acta Optica Sinica (光学学报), 2005, 25(5): 687.
- [11] HAO Ruixia, CAO Kexin, DENG Yrwen (郝瑞霞, 曹可心, 邓亦文). Journal of Instrumental Analysis (分析测试学报), 2007, 26(6): 789.
- [12] Fan Y, Ai Z H, Zhang L Z. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1-3): 678.
- [13] Zhang H, Zhang D B, Zhou J Y. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1-3): 106.
- [14] Zhang H, Fei C Z, Zhang D B. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1-2): 227.
- [15] Baker A, Inverarity R. Hydrological Processes, 2004, 18(15): 2927.
- [16] Swietlik J, Dabrowska A, Raczkyk S U, et al. Water Research, 2004, 38(3): 547.
- [17] Wang Z W, Wu Z C, Tang S J. Water Research, 2009, 43(3): 1533.

The Variation Trend of Fluorescence Characteristics of DOM in the Acetophenone Degradation Process by Electro-Fenton

LAI Bo^{1,2}, ZHOU Yue xi^{1*}, PANG Cui cui^{1,3}, LIAN Yu^{1,3}, ZHANG Sheng³, ZHOU Ji hong³

1. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
2. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
3. College of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China

Abstract In the acetophenone degradation process by electro-Fenton, the variation trend of fluorescence characteristics of dissolved organic matter (DOM) in acetophenone synthetic wastewater was detected by excitation emission matrix (EEM) fluorescence spectra. The fluorescence spectra characteristics of acetophenone were studied, and the fitting line of fluorescence intensity and acetophenone removal efficiency was discussed in detail. The results show that the locations of the two fluorescence centers of acetophenone synthetic wastewater are at $\lambda_{Ex/Em} = 270/305$ nm (Peak A) and $\lambda_{Ex/Em} = 215/305$ nm (Peak B), respectively, and the ratio of Peak A/Peak B is 1.22. In the electro-Fenton treatment process, firstly, acetophenone was decomposed into unsaturated fatty acid which had stronger fluorescence intensity, further, it was degraded into short chain small molecular compounds which have weaker fluorescence intensity. Therefore, the fluorescence intensity of synthetic wastewater was increased at first and decreased afterwards in the entire 180 min electro-Fenton treatment process. The two-dimensional fluorescence peak at 285~375 nm of emission wavelength (at $\lambda_{Ex} = 250$ nm) had a good linear relationship with the removal efficiency of acetophenone, therefore, it could reflect effectively the removal efficiency of acetophenone in the whole electro-Fenton treatment process.

Keywords Three-dimensional fluorescence spectra; Acetophenone; HPLC; Electro-Fenton

(Received Aug. 11, 2010; accepted Nov. 14, 2010)

* Corresponding author