

负载型杂多酸对罗丹明 B 光催化降解的研究^①

武 钊^②

(山西大学化学化工学院 太原市坞城路 92 号 030006)

摘 要 以 $ZrO_2 \cdot MO_3$ 为载体制备了负载型硅钨杂多酸催化剂。以其为光催化剂, 研究其对罗丹明 B 染料废水光催化降解的影响。实验结果表明: 酸度、催化剂用量、溶液初始浓度是影响催化降解效果的重要因素。最佳催化条件为降解溶液酸度 $pH = 2$, 催化剂最佳用量为 $0.5 g/L$, 溶液的初始浓度为 $30 mg/L$, 催化时间为 $2.5 h$ 。

关键词 负载杂多酸, 日光催化, 罗丹明 B。

中图分类号: O 657. 32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)04-0687-05

1 前言

杂多酸是一类含氧桥的多核无机高分子化合物, 是由中心原子(P、Si、As、Ge 等)和配位原子(如Mo、V、W 等)以一定结构通过氧原子配位桥联而成的含氧多元酸总称^[1]。近年来的研究发现, 钼、钨等元素的杂多酸光照下具有光催化氧化作用。光催化氧化于 1980 年末开始应用于环境污染控制领域, 与传统水处理技术中的污染物的分离、浓缩以及相转移等为主的物理方法相比, 具有明显的节能、高效、污染物降解彻底等优点^[2, 3]。罗丹明 B 是一种有代表的碱性染料, 在染料的生产使用中, 产生大量碱度高、色泽深、臭味大的废水对环境保护和饮用水造成相当大的危害。随着人类对环境保护的日益重视, 许多学者研究用 TD_2 催化光解处理染料废水, 但为了克服纳米 TD_2 回收和利用比较难的问题, 研究者们研究新负载杂多酸催化剂。如杂多酸有效地负载在多孔固体载体上, 可提高比表面积利于回收, 提高催化活性^[4]。本文采用 ZrO_2 和 MO_3 为载体, 制成负载型杂多酸 $HPA/ZrO_2 \cdot MO_3$ 作为光催化剂, 初步探讨研究其对罗丹明 B 水溶液的脱色降解效果^[5]。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

721 分光光度计(上海第三分析仪器厂), TU-1900 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); 罗丹明 B(分析纯, 北京化工厂), MO_3 (分析纯, 北京化工厂), 硝酸氧锆(二级, 北京化工厂), 实验用水为蒸馏水。

① 基金项目: 山西科委攻关项目(20021109)

② 联系人, 手机: (0)13934223531; Email: wuchuan@sxu.edu.cn

作者简介: 武钊(1965—), 女, 太原市人, 讲师, 主要从事教学工作。

收稿日期: 2007-05-23; 接受日期: 2007-05-30

2.2 催化剂的制备

2.2.1 $\text{H}_4\text{SW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (HPA) 的制备

在三口瓶中加入 50g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于水后, 搅拌下加入 4g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。水浴加热至 90—95℃。用恒压滴液漏斗滴加浓盐酸 25mL, 调节 pH 值至 1—2, 停止加热后趁热过滤, 冷却至室温, 移入分液漏斗, 加入 25—30mL 乙醚, 逐滴向其中加入 1:1 H_2SO_4 10—15mL, 充分振荡, 静止分层, 将下层油状物分出烧杯中放置 1—2 天, 析出 $\text{H}_4\text{SW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 于 80℃ 下干燥 2h 备用。

2.2.2 ZrO_2 的制备

称取 4g 的硝酸氧锆溶于 100mL 的 15% 的乙醇水溶液中, 超声振荡 0.5h^[6], 静置 72h。将上述配制好的溶液加置于 100mL 三颈瓶中, 在水浴中回流加热至产生 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 白色溶胶, 抽滤, 洗涤。在 600℃ 下焙烧 5h, 样品即备用。

2.2.3 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\text{-M}\text{oO}_3$ 的制备^[7]

称取 10g 上述制备好的 $\text{H}_4\text{SW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶于 30mL 水中, 在强烈搅拌下, 缓慢加入研细的 ZrO_2 和 MoO_3 (两者量比为 1:1) 反应 3h 整个过程保持溶液近沸状态。水浴蒸除水分后, 在 350℃ 下焙烧 3h。

样品记为 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\text{-M}\text{oO}_3$ 。

2.3 光催化活性评价

以光催化罗丹明 B 水溶液为模型反应, 以太阳光为光源, 研究 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\text{-M}\text{oO}_3$ 新型光催化剂的光催化活性, 通过测定溶液的吸光度, 利用降解率来评价其光解效果。在确定负载杂多酸 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\text{-M}\text{oO}_3$ 对罗丹明 B 溶液的光解具有催化作用后, 进一步研究催化剂的用量, 罗丹明 B 溶液降解的初始浓度, 降解溶液的酸度, 催化剂不同时间, 催化剂的重复性这些因素对罗丹明 B 溶液光降解的影响, 得出最佳催化条件。

2.3.1 分析方法

先用紫外可见分光光度计在紫外和可见光区域对罗丹明 B 进行全波段 (200—700nm) 扫描, 确定罗丹明 B 最大吸收波长为 550nm, 再用紫外可见分光光度计在此波长下测定抽取样品的吸光度。判断光催化效果的优劣是以试样的降解率来比较, 罗丹明 B 溶液降解率 (D) 可按式计算。

$$D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中: A_0 —— 光照前溶液在 $\lambda = 550\text{nm}$ 处的吸光度, A —— 光照一定时间时的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 不同催化剂对罗丹明 B 溶液降解的比较

向三个锥形瓶 (3 个反应体系分别标记为 1, 2, 3) 中各加入 20mL 罗丹明 B 水溶液 (10mg/L), 分别称取 0.2g 的 HPA、0.2g 的 HPA/ZrO_2 、0.2g 的 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\text{-M}\text{oO}_3$ 加入 1, 2, 3 各锥形瓶中, 置于日光

表 1 几种催化剂的比较

罗丹明 B	催化剂	结果	降解率 (%)
1	HPA	粉红色→紫色	0
2	HPA/ZrO_2	变浅	65.1
3	$\text{HPA}/\text{ZrO}_2\text{-M}\text{oO}_3$	无色	79.9

下照射 2h (12:00—14:00) 后, 离心后取上层清液, 用 721 型分光光度计测定反应溶液的吸光度, 计算出罗丹明 B 水溶液的降解率。实验对比见表 1。

结果表明: 在同样降解条件下, 三种催化剂中负载型杂多酸催化剂 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\cdot\text{MoO}_3$ 不仅活性最好, 而且可回收重复利用。HPA 加入到罗丹明B 溶液中后, HPA 溶解在溶液中, 同时溶液颜色成为高锰酸钾的紫红色, 其最大吸收峰在 565nm 处, 与罗丹明B 的最大吸收波长 550nm 相比, 红移了 15nm, 且在 565nm 处波长的吸光度值显著降低, 这说明罗丹明B 和 HPA 形成缔合物, 缔合物中的电子与罗丹明B 的电子产生共轭效应。

3.2 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\cdot\text{MoO}_3$ 的光催化性能

3.2.1 溶液 pH 值的影响

取 5 份 20mL、20mg/L 的罗丹明B 水溶液, 分别加入 0.5g/L 负载型杂多酸催化剂 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\cdot\text{MoO}_3$, 用 NaOH、HCl 调溶液至不同 pH 值^[8], 置于日光下照射 2.5h 后, 离心后取上层清液, 用 721 型分光光度计测定反应溶液的吸光度, 计算出罗丹明B 水溶液的降解率。结果见图 1, 从图 1 中可以看出溶液的酸度对罗丹明B 水溶液的降解率有很大的影响, 溶液的酸性越强, 降解率就越高, 溶液最佳 pH = 2, 当 pH > 3 时降解效果明显下降。这主要是由于催化剂在酸性溶液中分散性很好, 在碱性溶液中容易发生团聚, 颗粒增多。这不利于催化剂对光的吸收, 因此影响了光催化效率。

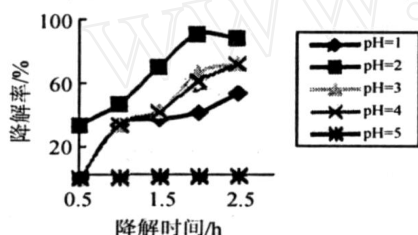


图 1 溶液 pH 值的影响

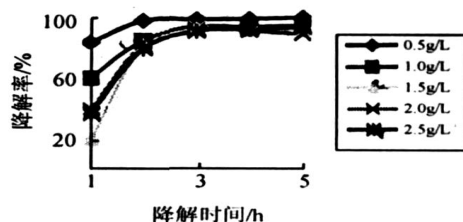


图 2 催化剂不同用量的影响

3.2.2 催化剂不同用量的影响

向 5 个锥形瓶 (5 个反应体系分别标记为 1、2、3、4、5) 中各加入 20mL 罗丹明B 水溶液 (10mg/L), 在最佳 pH = 2 条件下, 分别加入不同量的负载型杂多酸催化剂 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\cdot\text{MoO}_3$ 放入各锥形瓶中, 置于日光下照射 5h, 观察溶液的脱色率变化情况, 用 721 型分光光度计测定反应溶液的吸光度, 计算出罗丹明B 水溶液的降解率。从图 2 可以看出溶液的降解率随着光照时间的增加而增加, 催化剂用量存在一个最佳值为 0.5g/L, 分析其中原因如下: 一方面, 催化剂吸收光产生空穴使溶液中产生强氧化性自由基并在其表面吸收有机物, 自由基跟反应物反应达到催化降解的目的。在没有其他因素影响的情况下, 随着吸收量的增大, 能与自由基反应的染料有效浓度增大, 另一方面, 催化剂用量增加, 对光反射增强, 光吸收减少, 光解效率就会受到影响, 所以催化剂用量同时存在促进和抑制作用。

3.2.3 罗丹明B 初始浓度对罗丹明B 水溶液光解的影响

在最佳 pH = 2, 催化剂用量 (0.5g/L) 的条件下, 分别配制 10mg/L、20mg/L、30mg/L、40mg/L、50mg/L 的罗丹明B 水溶液, 置于日光下光解 6h。实验结果如图 3, 结果所示, 罗丹明B 水溶液的初始浓度为 30mg/L 时, 催化剂的活性最高, 溶液的降解率可达 95.7%。

3.2.4 催化剂在不同时间内对罗丹明B 溶液降解率的影响

配制 200mL、30mg/L 的罗丹明B 溶液, 加入最佳催化剂用量 0.5g/L, 置于日光下照射 3h (12:00—15:00), 每隔 30min 取样, 离心后取上层清液。用 721 型分光光度计测定反应溶液的吸光

度, 计算出罗丹明 B 水溶液的降解率。见图 4 结果所示, 光照 2.5h 罗丹明 B 溶液的降解率可达 95.0%。

此外, 在不加负载型杂多酸催化剂 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_3$ 条件下光照 2.0h, 罗丹明 B 溶液未发生明显变化。在负载型杂多酸催化剂 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_3$ 存在而无日光照射下, 搅拌罗丹明 B 水溶液 2.0h, 溶液中罗丹明 B 浓度也未发生明显变化。因此, 在日光照射条件下罗丹明 B 水溶液的降解是由负载型杂多酸催化剂 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_3$ 的光催化作用而引起的。



图 3 溶液初始浓度的影响

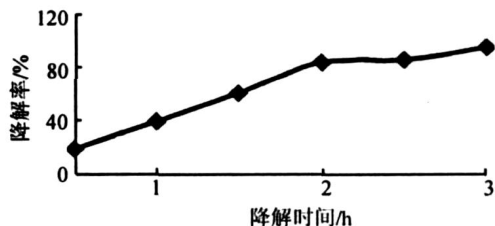


图 4 反应时间的影响

3.2.5 催化剂的重复性实验

催化剂回收后, 将所得的催化剂经过适当处理, 在相同条件下重复实验。负载型杂多催化剂 $\text{HPA}/\text{ZrO}_2\text{-MnO}_3$ 作为光解催化剂对罗丹明 B 水溶液的降解率仍达到 89.1%, 未观察到明显的催化性差异, 结果见表 2。

表 2 催化剂重复次数对罗丹明 B 水溶液的降解率的影响

重复次数	1	2	3	4	5
降解率(%)	95.3	92.7	90.3	89.3	89.1

4 结论

(1) 经过负载后的杂多酸难溶于水, 可重复利用。作为光催化剂, 具有较好的光催化活性, 比杂多酸具有更高的光催化活性, 对染料废水的降解取得了较满意的效果。

(2) 选择廉价、经济、环保的太阳能作为光源降解染料废水, 具有操作简便, 适用范围广泛等优点, 将有很好的发展前景。

参考文献

- [1] 王恩波, 胡长文, 许林等. 杂多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 171.
- [2] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. Y. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis[J]. Chem. Rev., 1995, 95(1): 69—96.
- [3] 杨曦, 余刚, 孔令仁, 王连生. 酸性红 3B 的杂多酸光催化降解动力学[J]. 环境科学, 2002, 23(3): 40—43.
- [4] Soled S., M. Iseo S., M. C. Vicker G. et al. Preparation of Bulk and Supported Heteropolyacid Salts[J]. Catalysis Today, 1997, 36: 441—450.
- [5] 朱秀华, 王炜, 李海成. 磷钨酸光催化降解染料废水研究[J]. 上海环境科学, 2001, 20(9): 444—445.
- [6] 余新武, 赖国松, 崔莉, 吕银华. 含钛钼钨的杂多酸盐催化剂的制备及性能的研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(6): 839—841.
- [7] 武钊, 董金龙, 杨林春, 韩杰丽, 王自为, 任建国. 固载型硅钨杂多酸催化剂的制备及性能研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2005, 28(4): 392—395.
- [8] Anandan S., Ryu S. Y., Cho W. N., Yoon M. J. Heteropolytungstic Acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)-Encapsulated into the Titanium-Exchanged HY (THY) Zeolite: A Novel Photocatalyst for Photoreduction of Methyl Orange[J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2003, 195: 201—208.

Photocatalytic Degradation of Rodanm in e B Using Supported Heteropolyacid as Catalyst

WU Chuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, P. R. China)

Abstract $\text{ZrO}_2\cdot\text{M}_2\text{O}_3$ supported $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts were prepared by the dip method. The supported heteropolyacid was as the photocatalyst to degrade the rodanmine B solution. The effect of the solution pH, catalyst quantity and the initial concentration of the rodanmine B on decolorizing efficiency of the solution were discussed in detail. The optimum catalytic condition is that the best amount of catalyst is 0.5 g/L , the pH of the solution is 2 and the concentration of rodanmine B is 30 mg/L , the hour of catalyst is 2.5h, respectively.

Key words Supported Heteropolyacid, Sunlight Photocatalysis, Rodanmine B.

关于举办“食品、药品分析检测技术学术交流会”的通知

近年来,随着国民经济的发展,食品、药品安全问题受到了空前的重视,食品、药品检测新技术、新设备、新标准不断涌现。频频传出药品质量不合格致病事件,越来越多的食品中被检测出含有超标物质,而欧盟、美国、日韩、加拿大等发达国家和地区,则相继对进口食品安全指标提出了愈来愈严格的要求。此种情况下,中国仪器仪表学会定于2007年10月16日在北京召开“2007年全国食品、药品分析检测技术学术交流会”;就如何应对挑战,加强食品、药品安全管理,提高食品、药品检测技术水平等问题进行深入交流与探讨,大会将组织学术报告、技术交流等活动,同时还将编印论文集,并由食品药品质量监测技术基金评选优秀论文,颁发获奖证书,获奖论文将由大会委员会直接推荐给相关中文核心期刊。大会特邀请贵单位领导、相关技术人员参加,现将有关事项通知如下:

一、主办单位

中国仪器仪表学会、食品药品质量监测技术基金

二、大会主席团

大会主席: 吴幼华 金少鸿 周海钧

大会委员: 张庆生 李凤祥 金慧薇 燕泽程

论文评审委员会: 胡昌勤 南楠 林瑞超 董关木 刘易 白东亭 刘震宇

三、地点 北京

四、时间 2007年10月16—18日,10月15日全天报到。

五、会议内容

1、食品、药品安全的概念及食品、药品安全管理最新动态; 2、食品、药品分析技术国内外发展综述; 3、国内外食品、药品安全法规介绍; 4、色谱技术在食品、药品检测分析中的应用; 5、质谱技术在食品、药品检测分析中的应用; 6、食品、药品的热点检测方法介绍; 7、国内外食品、药品分析检测技术与仪器设备的最新进展。

六、征稿内容和要求

(一) 凡在2006年下半年至大会投稿截止日之前未在刊物上发表和未在学术会议上宣读过的反映近期食品、药品安全、管理模式、检测仪器、分析检测技术基础研究、新技术新方法的发展以及在各个领域的分析应用等论文或综述均可投稿。

(二)、征文要求

1) 论文内容应包括样品预处理,实验条件,数据处理方法,图表,结果和讨论。2) 论文全文不超过4页,不少于2页(包括论文题目、主要参考文献,英文题目和简单英文摘要)。3) 论文格式:A4版面。页面均应为整页,不留部分空白页面,便于排版。4) 因是学术交流会征稿,投稿时请一并寄上参加会议的回执,否则稿件不予受理。5) 投稿单位不限,生物制品、食品、药品、医疗器械等相关企事业单位、仪器厂商、个人均可投稿。

(三) 会议征文请在2007年6月30日前通过邮局邮寄(同时提供电子版)、电子邮件发送到会议筹备组(三日内收到筹备组的回复邮件方为发送成功),并注明联系人、详细通信地址、联系电话、传真号码及e-mail地址,并注明“食品、药品分析检测技术交流会”论文字样。

论文邮寄地址: 北京市西城区新兴东巷11号博思伟313室 刘继红收 邮政编码: 100044

(四) 优秀论文评选

1、凡参加本届学术交流的论文均可参加食品药品质量监测技术基金优秀论文评选。2、评选方法,由论文评审委员会对论文进行评选,颁发获奖证书和奖金;获奖论文由大会委员会直接推荐给相关中文核心期刊。论文评选结果出来以后,大会将及时通知论文作者。

七、报名、注意事项: (一) 欲参加会议的人员,于2007年9月30日前将《报名回执表》填写后,传真、E-mail 电话或邮寄到中国仪器仪表学会科普教育部,以便提前安排。科普教育部收到《报名回执表》后,会尽快与您联系。会议通知也可在中国仪器仪表学会网站上查看,网址: <http://www.cis.org.cn>。 (二) 与会者应积极参加大会交流,会议期间,服从学术会安排。 (三) 会议注册费: 每人1500元(学生1000元)。往返旅费自理。

联系方式 电话: 010-68364250/68366340/82800721 传真: 010-68343165 联系人: 刘继红 赵鹏 燕泽程 金慧薇

E-MAIL: cis-training@163.com

邮寄地址: 北京市西城区新兴东巷11号博思伟313室 刘继红收(100044)

中国仪器仪表学会

2007年元月

食品药品质量监测技术基金

2007年元月

“食品、药品分析检测技术研讨会”报名回执表应包括单位名称,通讯地址,邮政编码,学员姓名,性别,职务,办公电话或手机,传真, E-mail