

光助非均相芬顿体系中羟基自由基的荧光光谱法测定与影响因素研究

刘婷, 尤宏*, 陈其伟, 汪志超

(哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: 以 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 建立了三相流化床光助非均相芬顿反应体系. 选取香豆素为羟基自由基捕获剂, 采用荧光法检测光助非均相芬顿反应体系中产生的活性中间体, 发现在体系中有高活性的羟基自由基生成. 实验讨论了溶液的 pH 值、 H_2O_2 投加量、催化剂投加量、光强对光助非均相芬顿反应体系中羟基自由基生成量的影响. 结果表明, 以香豆素为羟基自由基捕获剂的实验方法可以较好地检测不同实验条件下光助非均相芬顿反应体系中产生的羟基自由基, 且该光助非均相芬顿反应体系中羟基自由基的生成在 30 min 内符合零级反应动力学. 溶液的 pH 值、 H_2O_2 投加量、催化剂投加量、光强均对反应体系中羟基自由基的生成存在一定的影响.

关键词: 荧光光谱法; 香豆素; 非均相催化; 光-芬顿体系; 羟基自由基

中图分类号: X703.1; O0433.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2560-05

Detection of Hydroxyl Radical in Heterogeneous Photo-Fenton System Using the Fluorescence Technique and Influencing Factor Study

LIU Ting, YOU Hong, CHEN Qi-wei, WANG Zhi-chao

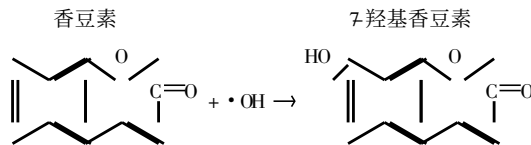
(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was prepared by using $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ as carrier and the heterogeneous photo-Fenton system was established in the three-phase fluidized bed. A fluorescence technique was developed for the determination of the hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) from the heterogeneous photo-Fenton system, using coumarin as the fluorescence probe. In addition, four main factors, namely pH, H_2O_2 concentration, catalyst loading and UV light intensity, which could influence the concentration of $\cdot\text{OH}$ produced during the reaction process, was also discussed. The fluorescence method using coumarin as the fluorescence probe was demonstrated to be capable of detecting $\cdot\text{OH}$ generated in heterogeneous photo-Fenton system with veracity and high reproducibility. It was also found that the $\cdot\text{OH}$ generated in heterogeneous photo-Fenton system conformed to the zero reaction dynamics in 30 min. Moreover, the pH, H_2O_2 concentration, catalyst loading and UV light intensity influenced the $\cdot\text{OH}$ generated during the reaction process.

Key words: fluorescence; coumarin; heterogeneous catalysis; photo-Fenton; hydroxyl radical

近几年来, 研究者对光助非均相芬顿反应体系做了大量的实验研究, 证实该体系可以克服均相芬顿反应过程中存在的局限性, 如 pH 值应用范围窄、 Fe^{2+} 易流失、易造成二次污染等问题, 具有广阔的应用前景^[1,2]. 有研究证据表明该反应体系中羟基自由基($\cdot\text{OH}$)产生是降解有机污染物的关键^[3,4]. 然而, 已有的 $\cdot\text{OH}$ 测定体系均局限于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 为催化剂, 催化分解 H_2O_2 构成的均相芬顿体系^[5,6], 对于光助非均相芬顿反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的测定国内外相关报道较少^[7]. $\cdot\text{OH}$ 的反应活性高, 寿命短, 对其的测定存在着一定的难度. 目前测定 $\cdot\text{OH}$ 的方法主要有电子自旋共振法^[8]、高效液相色谱法^[9]、荧光光谱法^[10]和化学发光法^[11]. 其中对于荧光光谱法, 如若选择了适当的 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂, 将是测定 $\cdot\text{OH}$ 的好方法, 该方法具有很高的灵敏度和高分辨率, 数据收集简单^[12,13]. 已有研究者使用香豆素作为羟基自由基捕

获剂对放射化学、生物化学及环境化学中生成的 $\cdot\text{OH}$ 进行检测^[14~16]. 其测定原理如下:



由于香豆素为非荧光分子, 其与羟基自由基的反应具有特定选择性, 生成的不同取代位的羟基化香豆素中仅有 7-羟基香豆素具有强荧光特性^[14], 且溶液中存在的其它活性自由基, 如 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 对荧光强度均没明显影响^[17], 因此可以通过测定荧光强

收稿日期: 2008-10-21; 修订日期: 2008-12-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418505); 哈尔滨工业大学跨学科交叉性研究基金项目(HIT-MD 2003-02)

作者简介: 刘婷(1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为难降解有机废水的高级氧化处理技术, E-mail: liuting8206@yahoo.cn
* 通讯联系人, E-mail: youhong@hit.edu.cn

度来间接检测反应体系中生成的 $\cdot\text{OH}$.

本研究制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,建立了三相流化床光助非均相芬顿反应体系.实验以香豆素作为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,采用荧光光谱法检测光助非均相芬顿反应体系中生成的 $\cdot\text{OH}$.实验讨论了 H_2O_2 投加量、催化剂投加量、光强、pH 值对光助非均相芬顿反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 生成的影响.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

RF-6500 荧光光谱仪(日本 JASCO 公司); PHS-3C 型数字 pH 计(上海雷磁仪器厂); 8W 低压汞灯(德国飞利浦照明电器厂). 香豆素为光谱纯,其他试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水,采用 HCl 和 NaOH 调节反应溶液的 pH 值.

1.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备

将 19.46 g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 500 mL 蒸馏水中,向溶液中投加 20 g $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体,搅拌 2 h 后,逐滴加入 500 mL 浓度为 0.014 mol/L 的 NaOH 溶液.放入 105℃ 烘箱内老化 40 h,后用蒸馏水冲洗直至上清液中无硫酸根存在.100℃ 下烘干,200℃ 下焙烧,得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.

1.3 测定方法

实验在三相内循环流化床光催化反应器^[8]内进行.向反应器内加入 1 mmol/L 的香豆素 1 L,加入定量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和 H_2O_2 ,打开紫外灯,构成光助非均相芬顿反应体系.每隔一定时间取样 25 mL,往所取样品中立即滴加 0.1 mol/L 亚硫酸钠 0.5 mL 以终止反应.样品采用荧光光谱仪进行测定.

2 结果与分析

2.1 激发波长与接受波长的确定

图 1 是以 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂,双氧水投加量为 9.79×10^{-2} mmol/L,香豆素投加量为 1 L,紫外灯光强为 8 W,进行的光助非均相芬顿反应 30 min 后所得样品的全波段扫描三维图谱.可以看出经过光助非均相芬顿反应后的产物具有明显的荧光特性,在 452 nm 周围为该物质的发射光谱.当激发波长为 346 nm 时,发射光谱的波峰最高,且波形最好,因此确定该检测方法的激发波长为 346 nm,发射波长为 452 nm,激发波长狭缝宽为 3 nm,发射波长狭缝宽为 1 nm.

2.2 实验重现性

对双氧水投加量为 9.79×10^{-2} mmol/L,紫外灯光强为 8 W,催化剂投加量为 1 g/L 的实验进行 3 组重复实验.每间隔 5 min 取样品进行相对荧光强度的测定,实验结果如图 2.可以看出,该 3 组实验数据基本重叠,不同反应时间下的相对标准偏差 RSD 分别为 3.23%、2.00%、3.73%、1.98%、1.31% 和 2.69%.

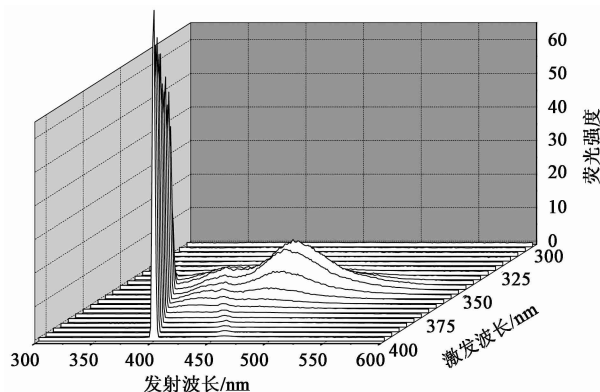


图 1 反应产物的荧光光谱全波段三维扫描图谱

Fig. 1 Full-wave range scanning fluorescence spectra of reaction product

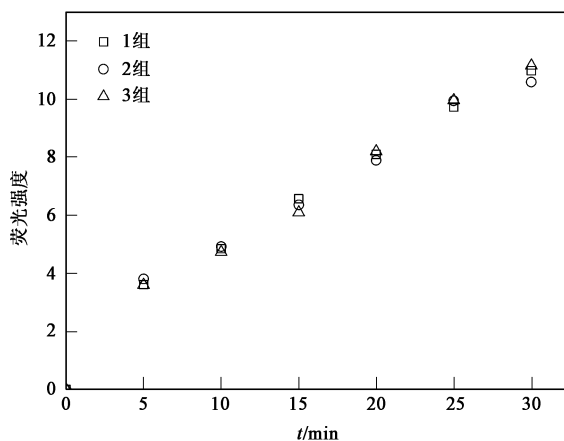


图 2 检测方法的重现性

Fig. 2 Reproducibility of the detection method

2.3 反应体系对生成 $\cdot\text{OH}$ 的影响

图 3 是 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 共 3 种反应体系下,溶液的荧光强度随反应时间的变化曲线.可以看出,对于 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ 及 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ 反应体系,溶液的荧光强度都随反应时间的增加而增加,且基本呈线性关系, $\cdot\text{OH}$ 的生成量与反应时间成正比,且 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ 反应体系下产生的荧光强度高于 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ 反应体系,而对于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 反应体系,在反应进行的 30 min 内都检测不到 $\cdot\text{OH}$.

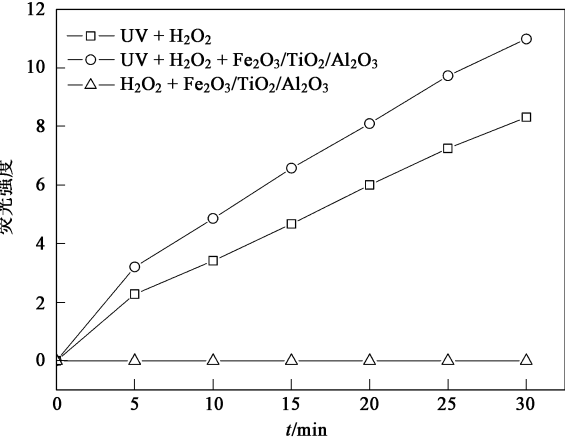


图 3 不同反应体系的荧光强度

Fig. 3 Fluorescence intensity changes observed during different reaction system

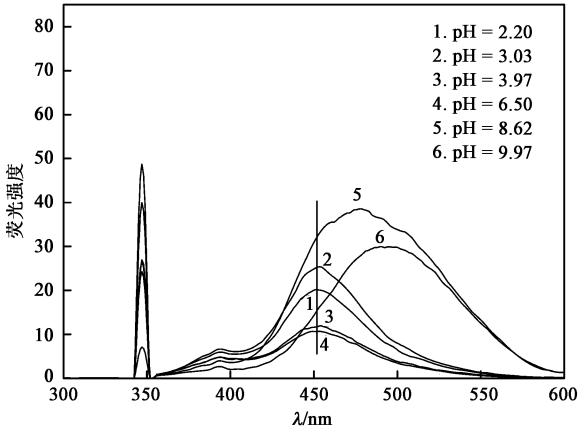


图 4 不同 pH 值下溶液的荧光光谱图(30 min)

Fig. 4 Fluorescence spectral changes observed during different pH

2.4 反应条件对荧光强度的影响

2.4.1 pH 值对荧光强度的影响

图 4 是不同 pH 值下反应 30 min 后溶液的荧光光谱图。可以看出当 pH 为 2.20~ 6.50 时, 反应溶液的发射波长为 452 nm, 该处的荧光产物为 7 羟基香豆素。而当 pH 升至碱性的 8.62、9.97 时, 反应溶液的发射波长发生了漂移。图 5 为酸性至中性 pH 下, 溶液的荧光强度随时间的变化曲线。图 6 表示不同 pH 值时反应 30 min 后铁的溶出及溶液的荧光强度。由图 5 可以看到, 溶液的荧光强度随 pH 值的降低先增大后降低, 当溶液 pH 值为 3.03 时, 所对应溶液的荧光强度最大。从图 6 中可以看出, 在 pH 值为 3.97 和 6.50 时, 铁离子的溶出量很少 (0.02 ~ 0.08 mg/L), 可忽略不计, 但当 pH 值降至 2.20 和 3.03 时, 铁离子的溶出量大幅度提高, 溶液的荧光强度也有显著提高。

2.4.2 H₂O₂ 投加量对荧光强度的影响

图 7 是反应 30 min 后, 不同双氧水投加量所对应溶液的荧光强度。当 H₂O₂ 投加量从 4.9×10^{-2} mmol/L 增大到 19.6×10^{-2} mmol/L 时, 溶液的荧光强度随 H₂O₂ 投加量的增大而增大。当 H₂O₂ 投加量增大到 24.5×10^{-2} mmol/L 时, 溶液的荧光强度有所减小。因此该体系 H₂O₂ 最优投加量为 19.6×10^{-2} mmol/L。

2.4.3 催化剂投加量对荧光强度的影响

图 8 是不同催化剂投加量下, 溶液的荧光强度随时间的变化曲线。当催化剂投加量为 0.5 ~ 1.5 g/L 变化时, 溶液的荧光强度随催化剂投加量的增大

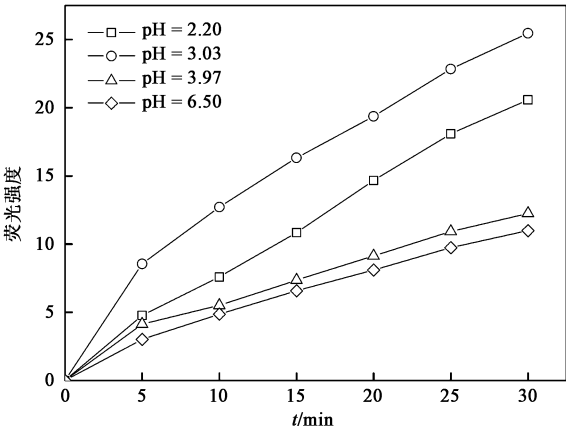


图 5 pH 值对溶液荧光强度的影响

Fig. 5 Effect of pH on the fluorescence intensity

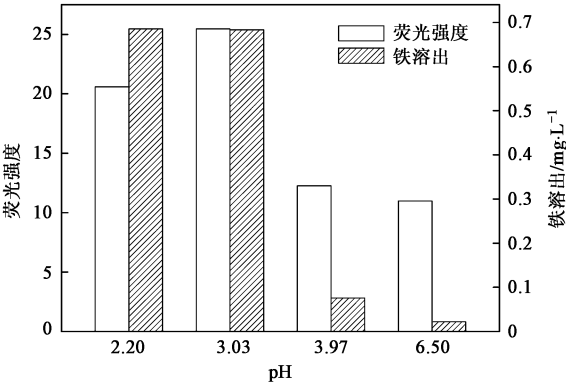


图 6 不同 pH 值对应的铁溶出及荧光强度(30 min)

Fig. 6 Fluorescence intensity and Fe concentration in solution under different pH

而增大, 而后当催化剂投加量增大到 2 g/L, 溶液的荧光强度有所减小。

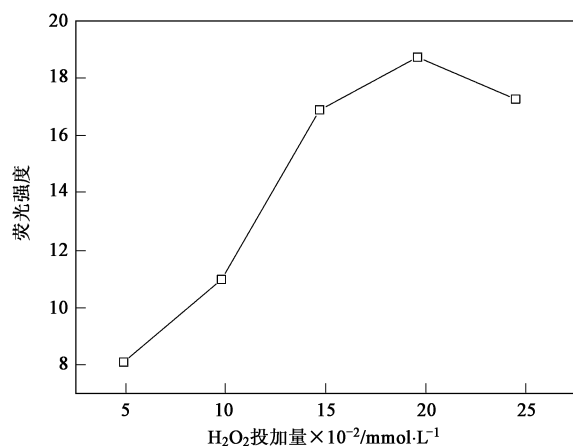
图 7 H₂O₂ 投加量对溶液荧光强度的影响

Fig. 7 Effect of initial H₂O₂ concentration on the fluorescence intensity

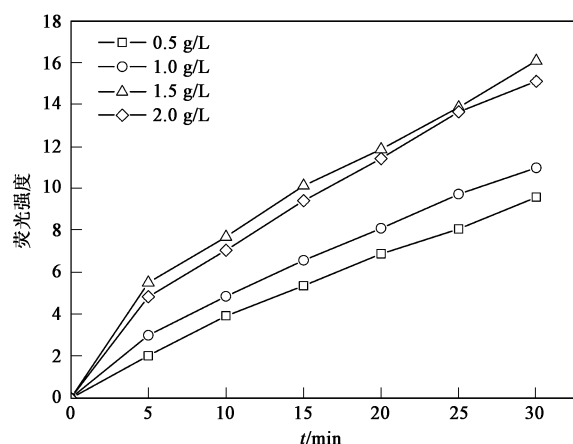


图 8 催化剂投加量对溶液荧光强度的影响

Fig. 8 Effect of catalyst dosage on the fluorescence intensity

2.4.4 光强对荧光强度的影响

实验通过改变紫外灯的个数来改变反应体系的光强. 图 9 为不同光强下, 溶液的荧光强度随时间的变化曲线. 可以看出随着光强的增大, 溶液的荧光强度均有较大的增加.

3 讨论

3.1 羟基自由基检测条件的确定

通过对反应后溶液的全波段扫描三维荧光图谱分析, 确定了该检测方法的激发波长为 346 nm, 发射波长为 452 nm, 这与参考文献相吻合, 荧光产物为 7-羟基香豆素. 由于该方法具有较好的重现性, 可采用此方法测定光助非均相芬顿反应体系中产生的·OH.

3.2 反应体系对羟基自由基生成的影响

由测定原理可知, 通过荧光强度的强弱可以间

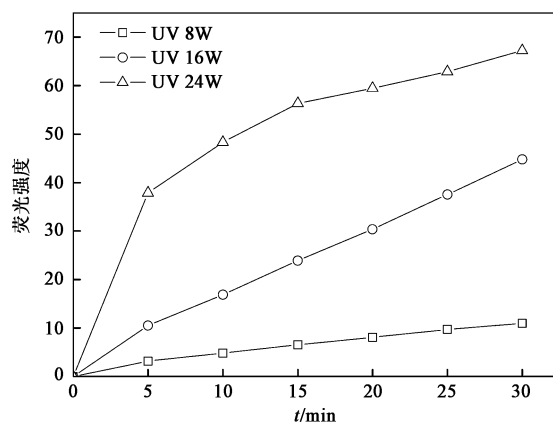


图 9 光强对溶液荧光强度的影响

Fig. 9 Effect of UV dosage on the fluorescence intensity

接反映·OH的生成量, 对于 H₂O₂ + UV 和 Fe₂O₃/TiO₂/Al₂O₃ + H₂O₂ + UV 光助非均相芬顿反应体系中, ·OH的生成量与反应时间成正比, 其生成反应符合零级反应动力学规律. 而对于 Fe₂O₃/TiO₂/Al₂O₃ + H₂O₂ 反应体系, 其反应过程中检测不到·OH, 说明在 Fe₂O₃/TiO₂/Al₂O₃ + H₂O₂ + UV 光助非均相芬顿反应体系中, 由 Fe₂O₃/TiO₂/Al₂O₃ + H₂O₂ 非均相类芬顿作用产生的·OH微乎其微. 且 Fe₂O₃/TiO₂/Al₂O₃ 催化剂通过 X-射线能谱分析的结果表明在催化剂表面并无 Ti 元素的存在, 因此反应体系中所产生的·OH也不是由紫外光激发 TiO₂ 催化剂所产生的. 所以, 由 H₂O₂、UV 及 Fe₂O₃/TiO₂/Al₂O₃ 催化剂构成的光助非均相芬顿反应体系中所产生的·OH是紫外灯、双氧水和催化剂共同作用的结果, 紫外灯、双氧水和催化剂在该反应过程中存在着协同作用.

3.3 反应条件对羟基自由基生成的影响

反应溶液的 pH 值对光助非均相芬顿反应体系中·OH的生成有较大的影响. 在碱性环境中, 反应溶液的发射波长发生了漂移, 这是由于香豆素与碱溶液在紫外灯的照射下转变为反式邻羟基桂皮酸, 致使捕获剂发生了化学反应, 所以该方法不适于检测碱性环境中体系生成的·OH. 在酸性至中性环境中, 反应溶液中铁离子溶出随 pH 值降低而升高, 铁离子的存在会导致均相光芬顿反应的发生. 当 pH 值为 3.03 时, 铁离子的溶出量大幅度提高, 近 0.7 mg/L, 荧光强度也有显著提高, 说明该反应过程中的均相光芬顿反应对·OH的产生有一定贡献. 而当 pH 值为 2.20 时, 尽管铁离子的溶出较高, 但其·OH的生成量却有所下降, 这是由于在较低的 pH 值下, H₂O₂ 会捕获一个质子, 形成稳定的氧离子(如

H_2O_2^+), 降低了 H_2O_2 与催化剂的反应^[19], 另外, 在此 pH 值条件下, H^+ 会加剧对 $\cdot\text{OH}$ 的清除效应^[20].

对于光助非均相芬顿反应体系, H_2O_2 有最优投加量. 当超过最优投加量时, 会导致 $\cdot\text{OH}$ 生成量的降低, 这是由于反应体系中过量的 H_2O_2 会参与 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭反应^[21], 致使溶液中生成的 7 羟基香豆素减少, 溶液的荧光强度有所降低.

催化剂的投加量及光强均对光助非均相芬顿反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成有影响. 催化剂有最优投加量, 是由于随着催化剂投加量的增加, 反应活性点位增多, 使得 $\cdot\text{OH}$ 生成量变大, 但催化剂投加量的继续增加会增大光辐射的衰减速度, 减少催化剂及溶液对光的吸收, 降低了 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 使溶液中生成的 7 羟基香豆素降低, 造成了荧光强度的减小; 而光强的增大可以提高催化剂及溶液对光的吸收, 提高 $\cdot\text{OH}$ 的生成率.

4 结论

(1) 制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂并建立了三相流化床光助非均相芬顿反应体系. 以香豆素为捕获剂, 采用荧光法检测了该反应体系中产生的 $\cdot\text{OH}$.

(2) 反应体系对于 $\cdot\text{OH}$ 的生成有影响. 在以 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂的光助非均相芬顿反应体系中, $\cdot\text{OH}$ 生成反应符合零级反应动力学规律, 且紫外灯、双氧水和催化剂在该反应过程中存在着协同作用, 该反应过程必须有光的参与.

(3) 溶液的 pH 值、 H_2O_2 投加量、催化剂投加量、光强均对光助非均相芬顿反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成有显著影响, 反应的最佳条件为 H_2O_2 投加量 $19.6 \times 10^{-2} \text{ mmol/L}$ 、催化剂投加量 1.5 g/L 、光强 24 W 、溶液的 pH 值 3.03.

参考文献:

- [1] Martinez F, Calleja G, Melero J A. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol[J]. Appl Catal B, 2007, **70**(1-4): 452-460.
- [2] Chen J, Zhu L. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite[J]. Catal Today, 2007, **126**(3-4): 463-470.
- [3] Noorjaha M, Kumari V D, Subrahmanyam M, et al. Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst[J]. Appl Catal B, 2005, **57**(4): 291-298.
- [4] Hsueh C L, Huang Y H, Wang C C, et al. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH[J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, **245**(1-2): 78-86.
- [5] Liang A H, Zhou S M, Jiang Z L. A simple and sensitive resonance

scattering spectral method for determination of hydroxyl radical in Fenton system using rhodamine S and its application to screening the antioxidant[J]. Talanta, 2006, **70**(2): 444-448.

- [6] Li L, Abe Y, Kanagawa K, et al. Iron-chelating agents never suppress Fenton reaction but participate in quenching spin-trapped radicals[J]. Anal Chim Acta, 2007, **599**(2): 315-319.
- [7] He J, Ma W H, Song W J. Photoreaction of aromatic compounds at $\alpha\text{-FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ interface in the presence of H_2O_2 : evidence for organic-goethite surface complex formation[J]. Water Res, 2005, **39**(1): 119-128.
- [8] Kim J K, Metcalfe I S. Investigation of the generation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts[J]. Chemosphere, 2007, **69**(5): 689-696.
- [9] Wu D, Liu M, Dong D, et al. Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals[J]. Microchem J, 2007, **85**(2): 250-256.
- [10] Xiao Q, Si Z, Zhang J, et al. Photoinduced hydroxyl radical and photocatalytic activity of samarium-doped TiO_2 nanocrystalline[J]. J Hazard Mater, 2008, **150**(1): 62-67.
- [11] 韩鹤友, 何治柯, 曾云鹏. 钇(II)-邻菲咯啉偶合化学发光法测定 Fenton 反应产物的羟基自由基[J]. 分析化学, 1999, **27**(8): 890-893.
- [12] Gomes A, Fernandes E, Lima J. Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species[J]. J Biochem Biophys Methods, 2005, **65**(2-3): 45-80.
- [13] Wardman P. Fluorescent and luminescent probes for measurement of oxidative and nitrosative species in cells and tissues: Progress, pitfalls and prospects[J]. Free Radical Biol Med, 2007, **43**(7): 995-1022.
- [14] Guillaume L, Sarah F, Julie C. The reaction of coumarin with the $\cdot\text{OH}$ radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography[J]. Radiat Phys Chem, 2005, **72**(2-3): 119-124.
- [15] Makrigiorgos G M, Baranowska K J, Bump E. A method for detection of hydroxyl radicals in the vicinity of biomolecules using radiation-induced fluorescence of coumarin[J]. Int J Radiat Biol, 1993, **63**: 445-458.
- [16] Guan H, Zhu L, Zhou H, et al. Rapid probing of photocatalytic activity on titania-based self-cleaning materials using 7-hydroxycoumarin fluorescent probe[J]. Anal Chim Acta, 2008, **608**(1): 73-78.
- [17] Ishihashi K, Fujishima A, Watanabe T, et al. Detection of active oxidative species in TiO_2 photocatalysis using the fluorescence technique[J]. Electrochem Commun, 2000, **2**(3): 207-210.
- [18] 尤宏, 姚杰, 罗薇楠. 三相内循环流化床光催化反应器[P]. 中国专利: CN 2 81186. 9, 2003-12-10.
- [19] Sun J H, Sun S P, Fan M H, et al. Oxidative decomposition of p-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process[J]. J Hazard Mater, 2008, **153**(1-2): 187-193.
- [20] Feng J, Hu X, Yue P L, et al. Degradation of azo dye orange II by a photoassisted Fenton reaction using a novel composite of iron oxide and silicate nanoparticles as a catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, **42**(10): 2058-2066.
- [21] Aleboyeh A, Moussa Y, Aleboyeh H. Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide[J]. Sep Purif Technol, 2005, **43**(2): 143-148.