

氧氢氧化铁对偶氮染料脱色作用的红外光谱研究

孙振亚^{1,2}, 杜建华¹, 陈和生², 龚文琪¹

1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070

2. 武汉理工大学材料研究与测试中心, 湖北 武汉 430070

摘 要 采用傅里叶变换显微红外光谱仪(FTIR), 研究了两种纳米氧氢氧化铁矿(α -FeOOH), 正方纤铁矿(β -FeOOH)对偶氮染料分子甲基橙和酸性红 G 的脱色作用。结果表明, (1) 甲基橙和酸性红 G 在氧氢氧化铁表面位 $> (> \text{为} \alpha \text{ 或} \beta) \text{FeOH}$ 易形成配合物, 尤其是具有两个 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团双齿结构的酸性红 G 易与纳米氧氢氧化铁发生配合反应被化学吸附, 而具有较高的脱色率。(2) 吸附脱色 2 h 后氧氢氧化铁的红外光谱中出现了 $1\,033$ 和 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团的特征波数, 而 $1\,450\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 的偶氮双键的振动吸收峰减弱或者消失, 表明偶氮染料分子是通过带负电的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团吸附到氧氢氧化铁表面, 有机还原性配体与氧氢氧化铁表面 Fe^{3+} 原子中心电荷转移的过程能一定程度上使偶氮键断裂而使染料发生氧化还原脱色。由以上结果推论: 两种偶氮染料的脱色是选择性的化学吸附与氧氢氧化铁界面的氧化还原降解共同作用的结果。

主题词 氧氢氧化铁; 偶氮染料; 界面氧化; 红外光谱

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)07-1226-04

引 言

自然界中存在丰富的铁元素, 其在土壤中的比例从小于 1% 至大于 20% 不等, 平均 3.2%。自然界中铁主要以铁的氧化物形式存在, 例如 α -FeOOH (针铁矿 Goethite), β -FeOOH (正方纤铁矿 Akaganeite), γ -FeOOH (纤铁矿)。文献^[1]报道在自然环境中有许多微生物矿化形成纳米级的氧氢氧化铁矿物, 具有比表面积大, 反应活性高的特点, 以及非常好的环境兼容性。祝春水^[2]报道了生物矿化针铁矿吸附废水中铬。Aürge^[3]发现氧氢氧化铁在有机碳存在条件下会被还原成二价铁离子, 而将有机碳矿化为碳酸氢根离子。Andreozzi^[4]在针铁矿/ H_2O_2 体系降解 3, 4-二羟基苯甲酸的研究中发现氧化过程是具有双齿亲核基团的分子容易在针铁矿表面形成配合物^[5, 6], H_2O_2 与针铁矿表面吸附的有机物间的氧化反应, 这意味着吸附在针铁矿催化氧化过程中起着重要的作用。文献^[7-10]指出, 铁矿物与有机物降解的中间相能产生配体络合作用。在矿物表面形成的有机配体络合物的系统中, 矿化过程实质上是配体-金属原子间电荷转移过程。即从被吸附的有机还原性配体到铁矿物表面 Fe^{3+} 原子中心的电荷转移过程。

尽管目前氧氢氧化铁矿物如针铁矿的光催化降解有机污染物的作用日益受到关注^[11], 但氧氢氧化铁与有机物的界

面作用研究尚不深入。本文采用染料工业中难降解的偶氮染料作为目标物, 研究了在无光条件下两种纳米级氧氢氧化铁对偶氮染料的脱色作用。采用高灵敏的傅里叶变换显微红外光谱仪对两种氧氢氧化铁表面吸附的染料分子进行了分析, 发现染料的脱色不仅是单纯的吸附作用, 在无 H_2O_2 或未通入 O_2 的 FeOOH/偶氮染料水溶液体系中, 含有一 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团染料分子容易吸附在带正电荷的氧氢氧化铁表面, 同时在针铁矿界面产生了明显的氧化而使偶氮键断裂而脱色。这对于研究由生物矿化作用形成的 FeOOH 矿物在自然光下的催化降解有机污染物, 特别是在天然环境中针铁矿降解土壤和水体有机污染物具有重要意义。

1 材料和方法

1.1 试验材料

1.1.1 两种 FeOOH 的制备

试验中两种氧氢氧化铁编号为 A 和 B。其中 A 采用类生物大分子的多糖(含羟基和酰胺基的壳聚糖)作为 FeOOH 矿化诱导剂, 合成时所用壳聚糖在铁盐混合液中的质量百分比为 0.6%。B 样品采用 3 价铁盐在弱碱性溶液($\text{pH} \approx 12$) 60 $^\circ\text{C}$ 下水解沉淀法合成。样品经 X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)观察及选区电子衍射分析证实 A 样品为正方纤铁矿(β -FeOOH), B 为针铁矿(α -FeOOH)。

收稿日期: 2005-02-18, 修订日期: 2005-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(40372028)资助项目

作者简介: 孙振亚, 1964 年生, 武汉理工大学资源与环境工程学院教授

1. 1. 2 目标物的选择

选取两种色度深、浓度高、且不易在自然条件下分解或用微生物去除的偶氮染料：酸性红 G 与甲基橙。表 1 中两种染料结构相似，均为一个偶氮基团连接起来的含有苯环结构的芳香族偶氮化合物，同时酸性红 G 中含有双 $-\text{SO}_3\text{Na}$ ，而甲基橙含有单一的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团。质量相同的酸性红 G— SO_3Na 基团摩尔数量是甲基橙的 1.3 倍。

Table 1 The molecule structure of acid red G and methyl orange

名称	分子结构式	分子量
酸性红 G ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$)		492
甲基橙 ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$)		327

1. 2 两种氧氢氧化铁无光条件下的脱色实验

以分析纯试剂分别配制浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙、酸性红 G 溶液，加入等量的两种 FeOOH ，其用量为 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应体系 $\text{pH } 6.5$ 。脱色试验在避光条件下进行，分别在 0.5、1、1.5、2 h 时间间隔取 2 mL 溶液稀释到 10 mL， $2000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min 后用 722 可见分光光度计测量上清液的吸光度。离心分离后 FeOOH 颗粒对溶液吸光度影响小于 1%。

1. 3 红外光谱分析

将混合液过滤，用蒸馏水冲洗滤渣三次，然后将滤渣用乙醇萃取，将沉淀物低温烘干后以美国 Nicolet 公司出品的 Nexus 傅里叶变换显微红外及拉曼光谱仪(分辨率为 4 cm^{-1})作红外光谱分析(KBr 压片)。

1. 4 化学需氧量 COD_{Cr} 的测定

取吸附脱色 2 h 后的混合液在 $2000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min，取上层清液以中国国家准 GB-11914 重铬酸钾法测定化学需氧量 COD_{Cr} [12]。

2 结果和讨论

2. 1 脱色结果分析

图 1 图 2 表明两种 FeOOH 在吸附 1.5 h 后基本达到饱和，在 2 h 后有轻微的解吸现象发生。两种样品在吸附平衡时，由表 2 可见，经过生物大分子壳聚糖诱导矿化和纯化学沉淀法合成的样品 A 和 B 的吸附效率均比较高，吸附 1.5 h 后染料吸光度降低 70% 左右，但样品 A 脱色率高于 B。尽管用 N_2 吸附法得到 A 和 B 样品的比表面积分别为 116.90 和 $179.82\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，样品 A 因合成条件的差异，晶粒稍大，比表面积较小。通常固体比表面积大，吸附能力也强。这说明 $\beta\text{-FeOOH}$ 的结构和表面修饰的多糖分子对氧氢氧化铁的脱色有着重要影响。

酸性红 G 脱色效果好于甲基橙可能是由于氧氢氧化铁表面 $>\text{FeOH}$ 容易与酸性红 G 的两个 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团形成配

合物 [12]，而甲基橙分子中只有单一的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团，而相同质量的酸性红 G 中 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团是甲基橙中 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团摩尔量的 1.3 倍，同时与表 2 反应出来的脱色效果是一致的。同时也应证了具有双齿亲核基团的分子容易在针铁矿表面形成配合物的结论 [5、6]。

Table 2 Comparison of FeOOH absorption efficiency of azo dye after 1.5 h reaction time

	酸性红 / %	甲基橙 / %
壳聚糖矿化合成 A: $\beta\text{-FeOOH}$	78.4	58.3
化学合成 B: $\alpha\text{-FeOOH}$	71.4	54.0

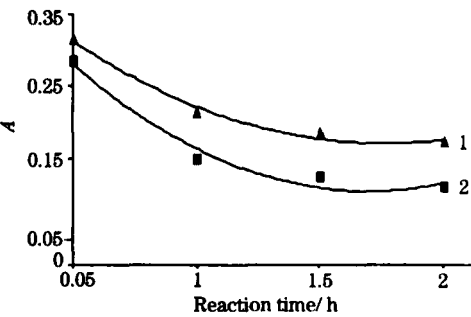


Fig 1 Effect of FeOOH absorbing the azo dye-mkethyl orange
1: $\alpha\text{-FeOOH}$; 2: $\beta\text{-FeOOH}$

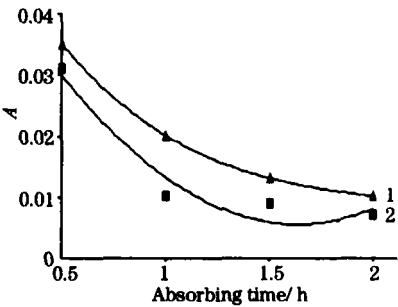


Fig 2 Effect of iron oxyhydroxides absorbing the azo dye-acid red G
1: $\alpha\text{-FeOOH}$; 2: $\beta\text{-FeOOH}$

2. 2 红外光谱分析结果

在图 3c 纯甲基橙的红外光谱图中， $1450\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 的弱吸收峰为偶氮双键的振动吸收峰 [13、14]， 1520 、 1445 cm^{-1} 为苯环骨架上的 $\text{C}=\text{C}$ 的振动吸收峰， 1119 cm^{-1} 为苯环上 1,4 取代基的吸收振动峰， 1367 cm^{-1} 为 N 原子连接于苯环的 $\text{C}-\text{N}$ 特征吸收峰， 1039 cm^{-1} 为 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 的特征吸收峰。

吸附甲基橙后的 A 样品(见图 3a) $-\text{SO}_3\text{Na}$ 的特征吸收峰的波数降至 1033 cm^{-1} ，并出现了苯环骨架上 $\text{C}=\text{C}$ 的特征波数 1519 和 1450 cm^{-1} 以及连接于苯环的 $\text{C}-\text{N}$ 特征吸收峰特征波数 1367 cm^{-1} ，而 $1450\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 的偶氮双键的振动吸收峰则完全消失。吸附甲基橙后样品 B 中 1417

cm^{-1} 的偶氮双键的振动吸收峰也明显减弱。

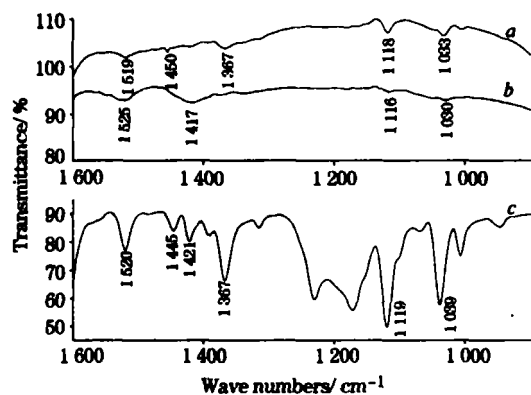


Fig 3 Comparison of IR spectra between two kinds of iron oxyhydroxides absorbing MO

- a: $\beta\text{-FeOOH}$ after absorbing the MO dye;
b: $\alpha\text{-FeOOH}$ after absorbing the MO dye;
c: IR spectra of methyl orange

样品 A 和 B 红外谱图(见图 3a 和图 3b) 上 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 的特征吸收波数分别移至 1033 和 1030 cm^{-1} , 且振动强度大幅衰减, 相应的苯环上 1, 4 取代基特征波数分别移至 1118 和 1116 cm^{-1} , 由此推断甲基橙分子中苯环对位的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团与氧氢氧化铁表面位 $>\text{FeOH}$ 产生配合作用, 甲基橙分子在氧氢氧化铁的界面上形成配合物后, 被吸附的有机还原性配体与氧氢氧化铁表面 Fe^{3+} 原子中心发生电荷转移, 在此过程中, 甲基橙结构中偶氮分子中的大 π 键被氧化开键, 而使染料脱色。

图 4 为样品 A 和 B 分别吸附酸性红后的红外光谱图。图中 B 样品的 $1450\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 的偶氮振动吸收峰同样也明显减弱, 而 A 样品的偶氮振动吸收峰几乎消失了, 说明酸性红 G 溶液的脱色也是由于大部分染料分子的偶氮键断开所致。A 样品的红外光谱中苯环上 1, 4 取代基特征波数增至 1127 cm^{-1} , 而 1047 cm^{-1} 的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 特征吸收峰仍然存在, 说明酸性红 G 在样品 A 上的吸附也是由于 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团与氧氢氧化铁的表面作用, 由于氧氢氧化铁表面容易质子

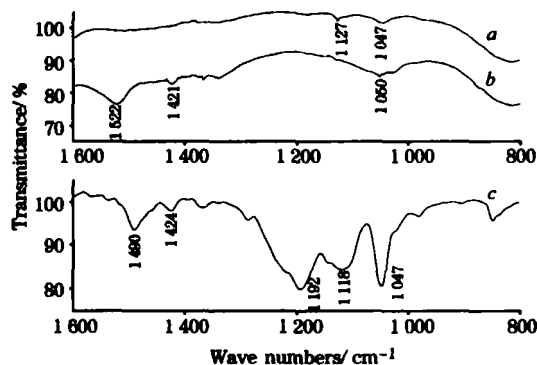


Fig 4 Comparison of IR spectra between two kinds of iron oxyhydroxides absorbing acid red G

- a: $\beta\text{-FeOOH}$ after absorbing the acid red G dye;
b: $\alpha\text{-FeOOH}$ after absorbing the acid red G dye;
c: IR spectra of acid red G

化而带正电, 这有利于带负电的酸性基团在其表面的吸附^[12]。图 4 还表明经过生物大分子的多糖(含羟基和酰胺基的壳聚糖)作为 FeOOH 矿化诱导剂形成的样品 A 具有更强的使偶氮键开链的氧化能力, 这可能是由于壳聚糖的糖残基在 C_2 上有一个乙酰氨基或氨基, 在 C_3 上有一个羟基, 从构象上来看, 它们都是平伏键, 这种特殊结构使得它更容易吸附酸性红 G 分子与氧氢氧化铁表面而发生界面氧化^[15]。

酸性红 G 和甲基橙分别经样品 A 和 B 吸附脱色 2 h 后的混合液, 经离心分离取上层清液以重铬酸钾法测定化学需氧量 COD_{Cr} , 二者的 COD_{Cr} 均较相同条件下未处理染料的 COD_{Cr} 明显上升, 且 A 样处理后的含染料溶液的 COD_{Cr} 大于 B 样处理的染料溶液的 COD , 结果见图 5。显然, 这是由于偶氮染料大分子被氧氢氧化铁氧化偶氮键断开为小分子所致^[12], 进一步证明了氧氢氧化铁在无光条件下发生了界面氧化作用而断开了染料分子的偶氮键, 染料部分被降解为小分子而使化学需氧量上升。

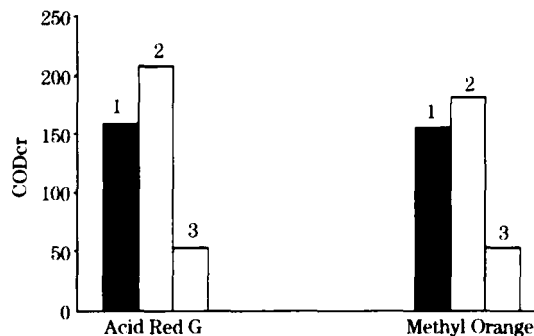


Fig 5 Comparison of COD_{Cr} movement between sample A and B after 2 hours' absorption

1: B; 2: A; 3: Dye

从上述结果我们可以推测含 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团的偶氮染料分子在氧氢氧化铁存在条件下的脱色作用, 首先是偶氮染料分子中带负电的酸性基团被吸附于带正电荷的氧氢氧化铁表面, 在吸附达到平衡后偶氮染料分子在氧氢氧化铁表面产生了明显的界面氧化作用, 在氧氢氧化铁表面 Fe^{3+} 原子中心与染料分子的电荷转移过程中, 偶氮键的被氧化断裂而脱色。

3 结 论

(1) 甲基橙和酸性红 G 在氧氢氧化铁表面位 $>\text{FeOH}$ 易形成配合物, 尤其是具有两个 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团双齿结构的酸性红 G 易与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 发生配合而被化学吸附, 而甲基橙的分子中仅含单一的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团, 因而酸性红 G 的脱色率高于甲基橙。这表明氧氢氧化铁对染料的脱色作用具有明显选择性的化学吸附。

(2) 吸附脱色 2 h 后氧氢氧化铁的红外光谱中出现了 1033 和 1030 cm^{-1} 的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团的特征波数, 而 $1450\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 的偶氮双键的振动吸收峰减弱或者消失, 表明偶氮染料分子是通过带负电的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团吸附到氧氢氧化

铁表面,被吸附的有机还原性配体与氢氧化铁表面 Fe^{3+} 原子中心也存在着电荷转移的过程,这个过程能一定程度上使偶氮键断裂而使染料发生氧化降解脱色。

因此两种偶氮染料的脱色是选择性的化学吸附与氢氧化铁界面的氧化还原反应共同作用的结果。

参 考 文 献

- [1] Ashokkumar M. J. Hydrogen Energy, 1998, 23(6): 427.
- [2] ZHU Chun-shui, SUN Zhen-ya, GONG Wen-qi, et al(祝春水,孙振亚,龚文琪,等). Environ. Sci. Research(环境科学研究), 2003, 16(6): 57.
- [3] Aürge I J, Hug S. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 2092.
- [4] Andreozzi R, Caprio V, Marotta R. Water Res., 2002, 36: 2761.
- [5] Andreozzi R, D'Apuzzo A, Marotta R. Water Res., 2002, 36: 469.
- [6] Andreozzi R, Caprio V. Water Res., 2003, 37: 3682.
- [7] Faust B C, Hoffmann M R. Environ. Sci. Technol., 1986, 20: 943.
- [8] Cunningham K M, Goldberg M C, Weiner E R. Environ. Sci. Technol., 1988, 22: 1090.
- [9] Goldberg M C, Cunningham K M, Weiner E R. J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 1993, 7: 105.
- [10] OUYANG Tian-zhi, ZHAO Zhen-hua, GU Xiao-man, et al(欧阳天贽,赵振华,顾小曼,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1097.
- [11] SUN Zhen-ya, ZHU Chun-shui, et al(孙振亚,祝春水,等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2003, 23: 341.
- [12] FAN Shan-hu, SUN Zhen-fan, et al(范山湖,孙振范,等). Acta Phys.-Chim.(物理化学学报), 2003, 19(1): 25.
- [13] CHEN Jie, SONG Qizhe(陈洁,宋启泽). Organism Spectroscopy Analysis(有机波谱分析). Beijing: Beijing University of Technology Press(北京:北京理工大学出版社), 1996. 73.
- [14] TANG Hui-tong(唐恢同). Spectrometric Identification of Organic Compound(有机化合物的光谱鉴定). Beijing: Peking University Press(北京:北京大学出版社), 1992. 87.
- [15] JIANG Ting-da(蒋挺大). Chitosan(壳聚糖). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2001. 127.

FTIR Study of Nano-Iron Oxyhydroxides' Decoloration on the Azo Dye

SUN Zhen-ya^{1,2}, DU Jian-hua¹, CHEN He-sheng², GONG Wen-qi¹

1. School of Resource and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

2. Center for Materials Research and Analysis, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Abstract IR spectra were used to analyse the azo dye solution decoloration action by two kinds of iron oxyhydroxides. It was discovered that: (1) Acid Red G & methyl orange are apt to form complex on the surface of iron oxyhydroxides > FeOH, especially Acid Red G. which possesses two $-\text{SO}_3\text{Na}$ structures has a relatively high decoloration efficiency as a result of complexation reaction; (2) after 2 hours adsorption, the IR spectra of iron oxyhydroxides show characteristic wave numbers at 1 033 and 1 030 cm^{-1} which belong to $-\text{SO}_3\text{Na}$, whereas the peaks at wave numbers between 1 450 and 1 400 cm^{-1} , which belong to azo dye, disappear. These phenomena indicate that azo dye molecules are adsorbed on the surface of iron oxyhydroxides due to the negative $-\text{SO}_3\text{Na}$ structure, and at the moment azo dye molecules are adsorbed on the surface of iron oxyhydroxides, the electron transfer occurs between the azo dye molecules and the iron oxyhydroxides surface's Fe^{3+} centre, which could lead to the rupture of azo bond. It can be inferred that the decoloration of azo dye molecules is the co-effect of the selective chemical absorption and the oxidation-deoxidation effect on the surface of iron oxyhydroxides.

Keywords Iron oxyhydroxides; Azo dyes; Surface oxidation; IR spectra

(Received Feb. 18, 2005; accepted May 28, 2005)