第 22 卷第 5 期
2002 年 9 月

环 境 科 学 学 报
ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE

Vol. 22 ,No. 5
Sep. ,2002

文章编号:0253-2468(2002)-05-0625-05　　中图分类号:X523　　文献标识码:A

两维紫外吸收光谱解析有机污染物降解动力学过程

赵国华[1] ,朱仲良[1] ,胡惠康[1] ,高廷耀[2]　(1. 同济大学化学系 ,上海　200092 ;2. 同济大学城市污染控制国家工程中心 ,上海　200092)

摘要:通过解析降解反应过程中测得的两维紫外吸收光谱 ,可较简便地获得有关污染物降解的动力学模型、速率常数等动力学信息. 研究结果表明 ,苯酚在 $Ti/SnO_2 + Sb_2O_3$ 电极上的电催化降解反应是按串连反应动力学模型进行的 ,降解中必须经历有紫外吸收的芳香中间体生成过程. 中间产物的产生和进一步氧化分解的速率在较大程度上决定了电极对有机污染物的电催化降解效率. 阴极对整个电催化降解过程影响较小.

关键词:两维紫外吸收光谱;电催化降解;苯酚;降解动力学过程

Two-way UV spectroscopic study on kinetic process of electrocatalytic degradatoin of organic pollutants

ZHAO Guohua[1] , ZHU Zhongliang[1] , HU Huikang[1] , GAO Tingyao[2]　(1. Department of Chemistry ,Tongji University ,Shanghai　200092 ; 2. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control ,Tongji University ,Shanghai　200092)

Abstract: The two-way UV spectroscopic data were used obtain information about the kinetic process of organic pollutants dagradation of. The results indicated that the electrocatalytic dagradation of phenol on $Ti/SnO_2 + Sb_2O_3$ eletrode accorded with the consecutive model and the intermediate of quinone appeared in the degradation precess. The appearance of intermediate and its degradation rate influenced the electrolytic degradation efficiency of organic pollutants graatly. The electrolytic degradation process was almost not affected by cathodic reaction.

Keywords: two-way UV absorption spectra ; electrocatalytic degradation ; phenol ; kinetic process of degradation

有机污染物的降解动力学过程及降解速率是近年来环境和化学学科中研究的热点之一[1—3]. 但因所研究的体系成份往往较为复杂 ,且降解过程中的中间体具有性质不稳定、含量低、不易检测等特点[4] ,因此尚缺乏较为简便的分析研究方法. 由于大多数有机污染物 ,尤其是含苯环结构的分子常常在紫外区具有特征的吸收光谱 ,通过比较降解前后测得的一维紫外吸收光谱判断所处理体系中化学成分差异或含量变化 ,据此可作为有机污染物被降解的定性依据[5,6]. 如果降解过程中产生了一些具有紫外吸收的新官能团结构的中间体 ,此时测得的光谱图是各种物质的混合吸收光谱 ,且其混合光谱将随反应进程发生变化. 因此测得不同反应时间(t)、不同波长(λ)的紫外吸光度值(A)可得到整个降解过程的时间光谱图 ,亦即 A-λ-t 两维紫外吸收光谱图. 借助适当的数学处理方法对两维吸收光谱进行解析 ,可定量地获得原始有机污染物、降解中间产物等物质随时间变化的动力学信息及光谱信息[7,8].

苯酚是典型的有机污染物质 ,研究表明[9—11] 一些高催化活性电极如 $Ti/SnO_2 + Sb_2O_3$ 对苯酚具有较高的电催化降解效果 ,且降解过程较为复杂. 本文以苯酚的电催化降解为研究体系 ,

收稿日期:2001-09-03 ;**修订日期**:2001-12-18
基金项目:2001 年度留学回国人员科研启动基金项目
作者简介:赵国华(1965 —) ,男 ,副教授(博士)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

对实验测得的两维紫外吸收光谱进行解析,探讨降解过程中的动力学模型及光谱信息.

1 实验部分

1.1 催化电极的制备

将电极基体钛板用粒度为 100 目的 1# 砂布打磨,经 10 %的草酸溶液处理 3 h,使表面呈均匀灰色麻面. 将配制好的 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (10 %) + $SbCl_3 \cdot 5H_2O$ (1 %) + HCl (0.5 mol. L^{-1}) + C_2H_5OH 涂液均匀地涂刷在钛基体表面,烘干后在 550 ℃下热解氧化. 反复涂刷、氧化 10 余次后,在 550 ℃下焙烧 1 h,制得 $Ti/SnO_2 + Sb_2O_3$ 催化电极.

1.2 苯酚溶液的电催化降解试验和吸收光谱的测定

用去离子水配制成浓度为 200 mg/L 的苯酚溶液,加入一定量的 Na_2SO_4 (浓度为 0.2 mol · L^{-1}) 使溶液具有实际废水的电导能力.

以 $Ti/SnO_2 + Sb_2O_3$ 催化电极为阳极,纯钛板为阴极,电极面积为 54 cm^2,电极间距为 0.5 cm,控制电流密度为 20 mA/cm^2,模拟废水处理体积为 100 mL,采用磁力搅拌器进行连续搅拌,降解过程中每隔一定时间取样 1.0 mL,用稀硫酸调节 pH 为 1.0,并稀释至 10.00 mL,采用 Shimada UV-365 型紫外可见光度计自动扫描测量样品的吸收光谱.

2 结果与讨论

2.1 苯酚有机物电催化降解过程的两维紫外吸收光谱

在无 Cl^- 存在的体系中,苯酚将在阳极上发生电氧化反应. 由有机电化学理论和 HPLC 等定性分析[12,13]可知,通常酚类有机物电氧化反应过程往往经历氢醌或对醌等未开环化合物中间产物及开环产物如顺丁烯二酸等羧酸类化合物,最终被氧化为 CO_2 和 H_2O;也可能经历其中部分中间产物或者直接被氧化分解成 CO_2 和 H_2O 最终产物. 苯酚和未开环芳香性化合物在紫外区有明显的吸收,而羧酸类化合物及最终产物则无紫外吸收. 图 1 是实验测得的苯酚降解过程的 A-λ-t 两维紫外吸收光谱图.

从图 1 可以看出,苯酚纯组分 (t = 0 时) 在 270 nm 处有强吸收峰,这是由含苯环共轭体系产生的 π - π^* 电子跃迁的吸收峰. 当苯酚被氧化后,酚的特征结构被破坏,吸收峰下降. 但在不同波长处吸光度下降的速度不同. 在 270 nm 处苯酚的吸收峰的峰值随反应时间单向下降;而在 240 nm 处,苯酚纯组分的吸收值较低,但随着反应的进行,其吸光度值经过了一个先上升然后又下降的过程. 从这两个波长处吸光度值变化的不同情况,可以看出苯酚的降解为一复杂反应,反应过程经历了中间产物的产生和进一步降解的步骤.

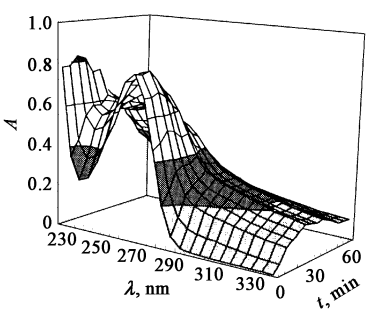

图 1 苯酚电催化降解过程中的两维紫外吸收光谱

Fig. 1 The two-way absoption spectra of phenol at different degradation time

2.2 中间产物的产生和进一步氧化降解的动力学过程

解析两维紫外吸收光谱,可得到不同波长 (270 nm,240 nm,310 nm) 下吸光度值随降解时间的变化关系,这对于中间产物的产生和进一步氧化降解过程有较清晰的认识 (图 2).

270 nm 处是苯环的吸收峰,在反应初期,酚的结构首先被氧化破坏,但苯环尚未完全打开,此时由于部分氧化产生

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的中间产物仍具有类似苯环的共轭体系或双键结构,这些中间产物在此波长下也有较强的紫外吸收,因此反应初期吸光度值变化不明显,反映在图 2 曲线上起始阶段有一表观诱导期. 但在进一步的电催化降解中,苯环结构逐渐被断键开环,其开环产物羧酸化合物或最终产物 CO_2、H_2O 紫外区无吸收,因而吸光度值随之下降.

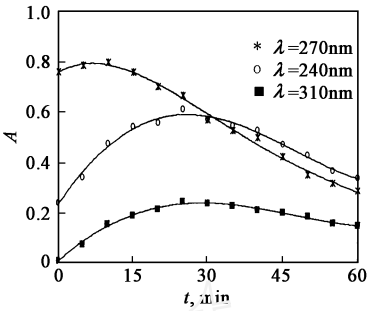

图 2　吸光度值随降解时间的变化关系

Fig. 2　The relation between absorbance and degradation time

一些研究结果表明[11,12],$Ti/SnO_2 + Sb_2O_3$ 催化电极比其它一些催化电极如 Ti/Pt, Ti/IrO_2 以及石墨等对苯酚及其它一些有机污染物的降解处理,具有更高的氧化电流效率和催化性能,由此推测苯酚在该催化电极上产生的中间产物数量较少,大部分苯酚直接被分解成低碳链脂肪羧酸分子或最终产物. 但从图 2 得到的结果来看,苯酚开环的诱导期在该条件下约为 10 min 以上,未开环的芳香性化合物有紫外吸收的中间产物也是该电催化降解反应必须经历的步骤之一.

苯酚纯组分在 240 nm 处的吸收较弱,为一低谷(见图 1). 但发生电化学反应后,吸光度值不断增大(见图 2),表明反应产生的有紫外吸收的芳香中间产物在此处有强烈的吸收,其吸光系数明显比苯酚纯组分大. 当反应进行到约 26 min 时,这类中间产物浓度达到最高. 随着反应的进行,剩余苯酚继续氧化产生芳香中间体,与此同时,该中间体也在电极上不断地进一步氧化降解,因而吸光度值逐渐降低.

$t = 0$ 时苯酚纯组分在 $\lambda = 310$ nm 处完全无吸收(见图 1). 在降解过程中,该处的紫外吸收呈现从无到有,不断增强,到达最大吸收强度后逐渐降低的变化过程(见图 2). 因此该曲线实际上反映了具有紫外吸收的芳香中间产物的产生和进一步氧化降解的动力学过程.

2.3　$Ti/SnO_2 + Sb_2O_3$ 电极降解苯酚的电催化反应的动力学模型

苯酚在电化学反应器中进行的降解反应,主要有以下 3 种可能的途径(见图 3).

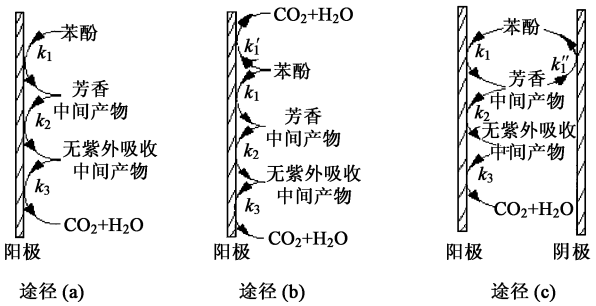

图 3　苯酚电催化降解反应的 3 种可能途径

Fig. 3　Three possible kinetic models of electrocatalytic degradation of phenol

途径(a):苯酚氧化过程必须经历有紫外吸收的芳香中间产物.

$$\text{苯酚} \xrightarrow{k_1} \text{醌类中间产物} \xrightarrow{k_2} \text{无紫外吸收中间产物} \xrightarrow{k_3} CO_2 + H_2O$$

这是一种串连反应模型,芳香中间体浓度随时间变化的动力学方程应为:

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$[\text{芳香中间产物}] = \frac{k_1 C_0}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1)$$

其中 C_0 为苯酚初始浓度.

途径(b):苯酚电氧化一部分产生芳香中间产物,但一部分被直接分解成最终产物.

$$\text{苯酚} \xrightarrow{k_1'} CO_2 + H_2O$$
$$\text{苯酚} \xrightarrow{k_1} \text{醌类中间产物} \xrightarrow{k_2} \text{无紫外吸收产物} \xrightarrow{k_3} CO_2 + H_2O$$

可求解得到芳香中间体随时间变化的动力学方程应为:

$$[\text{芳香中间产物}] = \frac{k_1 C_0}{k_2 - (k_1 + k_1')}[e^{-(k_1 + k_1')t} - e^{-k_2 t}] \quad (2)$$

途径(c):苯酚在阳极上初级氧化产生的芳香中间产物,其中一部分在尚未进一步氧化前被迁移到阴极区,在阴极上又被还原成反应物苯酚.

$$\text{苯酚} \underset{k_1''}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{醌类中间产物} \xrightarrow{k_2} \text{无紫外吸收中间产物} \xrightarrow{k_3} CO_2 + H_2O$$

由此得到的芳香中间体浓度随时间变化的动力学方程为:

$$[\text{芳香中间产物}] = \frac{k_1 C_0}{\beta - \alpha}[e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}] \quad (3)$$

其中 $\alpha\beta = k_1 k_2$, $\alpha + \beta = k_1 + k_2 + k_1''$

由 2.2 研究结果可知,在 $\lambda = 240$ nm 和 $\lambda = 270$ nm 处苯酚反应物和芳香中间产物均有紫外吸收,所得吸收光谱是苯酚和中间体的混合光谱,而在 $\lambda = 310$ nm 处苯酚完全无吸收,该波长下吸光度值与时间的关系曲线完全反映了中间体在降解过程中的变化规律,因此,可根据图 2 中 $\lambda = 310$ nm 曲线对芳香中间产物随反应时间的变化进行动力学过程拟合. 本文采用数值遗传算法作为非线性模型优化参数的基本方法[12,13],优化的目标函数如下:

$$E = \sum_{j=1}^{n}(A_{B,j} - a_{B,310} C_{B,j})^2$$

式中,下标 j 表示第 j 个降解时间,共有 n 个降解时间;A_B 为芳香中间产物的吸光度,$a_{B,310}$ 为该中间产物在 310 nm 处的吸光系数;符号'∧'表示拟合值. 数值遗传算法的目的,就是要找到最佳的动力学参数,使目标函数 E 值达最小.

优化结果为:$k_1 = 0.0604\ \text{min}^{-1}$, $k_2 = 0.0201\ \text{min}^{-1}$, $k_1' \to 0$, $k_1'' \to 0$,优化拟合的复相关系数达到 0.994. 由此表明,苯酚的降解动力学过程能很好地吻合途径 (a) 所示的串连反应模型. 苯酚降解初期必须经历芳香中间产物,极少直接被氧化分解成最终产物 CO_2、H_2O. 比较 k_1 和 k_2 的大小还得出,反应物苯酚的氧化速率要明显快于中间产物进一步氧化的速率,即芳香中间产物更难被氧化,在催化电极上发生反应所需的活化能更高. 由此进一步得出,整个降解过程的氧化效率更依赖于电极对反应中间产物的催化分解速率,这也说明了 $Ti/SnO_2 + Sb_2O_3$ 电极比其它电极对苯酚等有机物有更高的氧化电流效率,其主要原因是由于该电极对中间产物具有较高的催化氧化能力,而不是苯酚在该催化电极上产生的中间产物数量较少或大部分苯酚直接被分解成最终产物. 该动力学模型还表明,尽管芳香中间体在阳极上进一步氧化降解的速率要慢于反应物苯酚被氧化的速率,但其被迁移到阴极上重新被还原成反应物的可能性较小.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3　结论

通过解析降解反应过程中测得的两维紫外吸收光谱,可较简便地获得有关污染物降解的动力学模型、速率常数等动力学信息.研究结果表明,苯酚在 $Ti/SnO_2 + Sb_2O_3$ 电极上的电催化降解反应是按串连反应动力学模型进行的,降解中必须经历有紫外吸收的芳香中间产物的生成过程.中间产物的产生和进一步氧化分解的速率在较大程度上决定了电极对有机污染物的电催化降解效率.阴极对整个电催化降解过程影响较小.

参考文献:

[1] 胡春,王怡中,汤鸿霄. TiO_2 光催化苯酚动力学研究[J]. 环境科学, 1997,(18)4:1-4

[2] 瞿福平,张晓健,吕　昕等. 氯代芳香化合物的生物降解性研究进展[J]. 环境科学, 1997,(18)2:74-78

[3] 孟耀斌,黄　霞,吴盈禧,等. 不同光强下光催化降解对氯苯甲酸钠动力学[J]. 环境科学, 2001,(22)4:56-59

[4] 张　珂,蔡汝秀. 动力学分析法研究生物反应中间体及其相关反应[J]. 分析化学, 1998,26(11):1397-1402

[5] 刘厚田,杜晓明,刘金齐,等. 藻菌系统降解偶氮染料的机理研究[J]. 环境科学学报, 1993,13(3):332

[6] 卞华松,张大年,赵一先,等. 功率超声场作用下水溶液中甲苯的降解机理[J]. 环境科学,2001,22(3):84-87

[7] Cai R X,Wu X G,Liu Z H,*et al*. Kinetic analysis of consecutive reactions using a non-linear least-squares error-compensation algorithm[J]. Analyst, 1999,124:751-754

[8] Bijlsma S,Louwerse D J,Windig W,*et al*. Rapid estimation of rate constants using on-line SW-NIR and trilinear models[J]. Analytica chimica Acta, 1998,376:339-355

[9] Rajeshwar K,Ibanez J,Swain G M. Electrochemistry and the environment[J]. J Appl Electrochem, 1994, 24:1077-1091

[10] Vicent F,Morallon E, *et al*. Characterization and stability of doped SnO_2 anodes[J]. J Appl Electrochem, 1998,28:607-612

[11] Stucki S,Kotz R,Carcer B,Suter W. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes[J]. J Appl Electrochem, 1991,21:99-104

[12] Comniellis Ch, Pulgarin C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO2 anodes[J]. J Appl Electrochem, 1993,23:108-112

[13] 王福源. 工业有机废水的电解处理[J]. 化工环保, 1992,12(3):146-150

[14] 赵国华,孙云平,朱仲良. 利用化学计量学方法解析有机污染物降解的动力学方程[J]. 计算机与应用化学, 2001,18(1):64-68

[15] 梁逸曾. 白灰黑复杂体系多组分分析体系及其化学计量学算法[M]. 长沙:湖南教学科技出版社. 1996

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net