

$S_2O_8^{2-}$ 派生氧化法催化降解水中的甲基橙

张乃东¹, 张曼霞¹, 彭永臻²

(1 大连海事大学环境科学与工程学院, 辽宁大连 116026;

2 北京工业大学水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100022)

摘要: $S_2O_8^{2-}$ 在 Ag^+ 的催化作用下可生成 $SO_4^{\cdot-}$ 和 Ag^{2+} , $SO_4^{\cdot-}$ 和 Ag^{2+} 具有极强的氧化能力, 其电极电位分别为 $E_{Ag^{2+}/Ag^+}^0 = 1.989\text{ V}$, $E_{SO_4^{\cdot-}/SO_4^{2-}}^0 = 3.64\text{ V}$. 本文研究了 $S_2O_8^{2-} + Ag^+$ 体系中甲基橙的降解情况, 并用紫外光谱、总有机碳 (TOC) 和高效液相色谱/质谱对降解过程进行了表征. 在 $pH=1$ 的 $S_2O_8^{2-} + Ag^+$ 体系中, 反应 8 min 时, 5 $\mu\text{mol/L}$ 的甲基橙色度去除率达 100%. 2 h 后, 水样中有悬浮物出现, 过滤后样品 TOC 去除率为 8.6%; 在同样条件下, Fenton 法对甲基橙 TOC 去除率为 10%. 在促使有机物矿化方面, $S_2O_8^{2-} + Ag^+$ 法与 Fenton 法的效果基本相同.

关键词: 过二硫酸根; 银离子; 硫酸根自由基; 甲基橙

中图分类号: O643/X7

文献标识码: A

Catalytic Degradation of Methylorange in Water by Derivable Oxidation with Peroxydisulfate

ZHANG Naidong^{1*}, ZHANG Manxia¹, PENG Yongzhen²

(1 College of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning, China;

2 Key Laboratory of Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: $S_2O_8^{2-}$ can be transformed into Ag^{2+} and $SO_4^{\cdot-}$ by catalysis of Ag^+ . Ag^{2+} and $SO_4^{\cdot-}$ are strong oxidants ($E_{Ag^{2+}/Ag^+}^0 = 1.989\text{ V}$, $E_{SO_4^{\cdot-}/SO_4^{2-}}^0 = 3.64\text{ V}$). The degradation of methylorange in $S_2O_8^{2-} + Ag^+$ system was studied with the measurements of ultraviolet spectrometry, total organic carbon (TOC), and high performance liquid chromatography-mass spectrometry. When $pH=1$, the dye decolorization efficiency of 5 $\mu\text{mol/L}$ methylorange was up to 100% after 8 min reaction in the $S_2O_8^{2-} + Ag^+$ system. Suspending grains were observed in water after reaction for 2 h, and the TOC removal efficiency was up to 8.6%. TOC removal efficiency was 10% by Fenton method under the same conditions. Considering the enhancement on organism mineralization, $S_2O_8^{2-} + Ag^+$ and Fenton methods show the similar efficiency.

Key words: peroxydisulfate; silver ion; sulfate radical anion; methylorange

电化学阳极氧化法是处理难降解有机物的一种有效方法^[1,2], 但因能耗高而限制了其进一步的推广应用, 如何降低能耗是下一步的发展方向. 阳极氧化法在运行过程中, 作为辅助电解质的 SO_4^{2-} 将转变成 $S_2O_8^{2-}$, 而 $S_2O_8^{2-}$ 在 Ag^+ 的催化作用下可生

成高活性物质 $SO_4^{\cdot-}$ 和 Ag^{2+} ^[3]. 在水溶液中, $E_{SO_4^{\cdot-}/SO_4^{2-}}^0 = 3.64\text{ V}$ (vs SHE)^[4], $E_{OH/H_2O}^0 = 2.80\text{ V}$ (vs SHE), $E_{Ag^{2+}/Ag^+}^0 = 1.989\text{ V}$ (vs SHE). 从上述标准电极电位可以看出, Ag^{2+} 和 $SO_4^{\cdot-}$ 均是强氧化剂, $SO_4^{\cdot-}$ 的氧化性甚至超过了 $\cdot OH$, 并且 $SO_4^{\cdot-}$

收稿日期: 2005-12-24. 第一作者: 张乃东, 男, 1969 年生, 教授.

联系人: 张乃东. Tel: (0411)84727670; E-mail: zhangnd001@sina.com.

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2003AA601020).

还可以转化成 $\cdot\text{OH}$ ($\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \cdot\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$)^[5,6].

若能在阳极体系中发挥 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 的氧化作用,则将有效地降低阳极氧化法的能耗.利用阳极氧化与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的协同效应处理难降解有机物,是值得研究的问题.本文对此进行了初步探索.

1 实验部分

1.1 降解反应

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 法: 取 150 ml 浓度约为 $5\ \mu\text{mol/L}$ 的甲基橙溶液,加入两滴浓 H_2SO_4 调节至 pH 值小于 2 (pH 大于 3.1 时,甲基橙为橙黄色,色度变化不明显),此样品记为原样.然后加入 0.5 ml 硫酸银溶液(1.063 7 g 硫酸银溶于 100 ml 水中)和 0.1 g 过硫酸铵固体,立即计时并用磁力搅拌器搅拌,每隔一定时间取样测试.

Fenton 法: 取 150 ml 浓度约为 $5\ \mu\text{mol/L}$ 的甲基橙溶液,加入两滴浓 H_2SO_4 调节至 pH 值小于 2,此样品记为原样.然后加入 0.2 mol/L 的 FeSO_4 溶液 2.5 ml 和 0.5 mol/L 的 H_2O_2 5 ml,立即计时并用磁力搅拌器搅拌,每隔一定时间取样测试.

1.2 分析方法

降解过程的紫外表征在日本分光株式会社 JASCOV-550 型紫外-可见-近红外分光光度仪上进行,1 cm 比色皿,测定波长为 505 nm.原样以纯水为参比,处理后的水样以相同时段不加甲基橙的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 反应液为参比.

高效液相色谱分析在美国 Agilent 公司的 HP 1100 型高效液相色谱/质谱仪(HPLC/MS)上进行.色谱条件:色谱柱为 CenturySIL C₁₈ BDS (250 mm $\times$ 4.6 mm $\times$ 5 μm);进样量 5 μl ;流动相为甲醇/水(V/V)=9;流速为 0.8 ml/min;紫外检测器,检测波长 254 nm.质谱条件:干燥气流速为 5 L/min;干燥气温度 350 $^\circ\text{C}$;雾化气电压 2.1×10^5 Pa;裂解器电压 40 eV.

总有机碳(TOC)值在日本岛津公司 TOC-VCPH 型仪器上测定.样品的高锰酸盐指数(OC)测定方法见文献[7].

2 结果与讨论

2.1 不同方法对甲基橙水样的色度去除

分别用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 法、 Ag^+ 法、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 法和 Fenton 法对甲基橙水样进行处理,水样的吸光值 A

随时间的变化如图 1 所示.采用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 法,反应 8 min 时甲基橙色度已基本去除,甲基橙色度去除率随时间的变化关系可以用一级反应动力学方程表征: $R_{\text{甲基橙}} = 37.64 \ln t + 3.08$ ($2\ \text{min} \leq t \leq 8\ \text{min}$).而使用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 法和 Ag^+ 法时吸光值 A 基本不变,说明 Ag^+ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化有机物的能力很弱,但二者结合后可生成氧化能力远超过 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的活性物质,该活性物质可能就是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 Ag^{2+} ,但需要进一步的确定.

另外,由图中可以看出, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 法处理有机物的速率不如 Fenton 法快,其原因可能有以下几点: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{Ag}^{2+}$ 的反应速率不如 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ 的反应速率快; $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 Ag^{2+} 的活泼性不如 $\cdot\text{OH}$; $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 先转化成 $\cdot\text{OH}$,然后才与有机物作用.

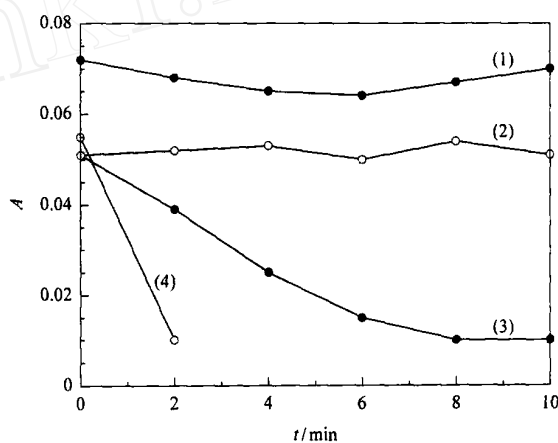


图 1 不同方法对甲基橙的降解效果

Fig 1 Removal efficiency of methyl-orange treated by different methods

(1) Ag^+ , (2) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, (3) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$, (4) Fenton

2.2 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 体系中有有机物结构的变化及矿化程度

在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 体系中,甲基橙水样的 OC 值随时间的变化情况如图 2 所示.图 3 为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 体系的紫外-可见吸收光谱.可以看出,在 20 min 内甲基橙的生色基团已基本被破坏;20~40 min 之间体系中有有机物结构的变化比较缓慢,但能被 KMnO_4 氧化的有机结构逐渐减少,并在 40 min 时达到最低点,随后缓慢上升,在大约 1 h 后上升趋势加剧.

结合图 2 和图 3 可以发现, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 不仅能破坏染料生色基团,也能促使有机物结构的进

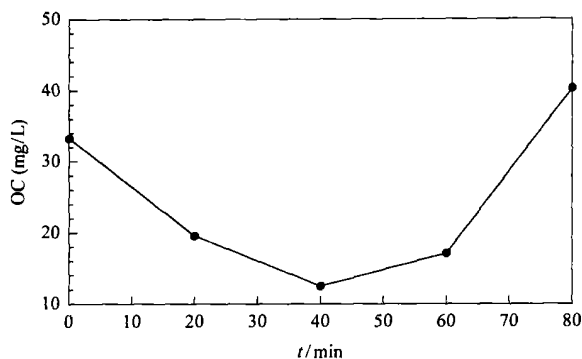


图 2 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 体系中 OC 值随时间的变化

Fig 2 Changes of permanganate index (OC) with time in $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ system

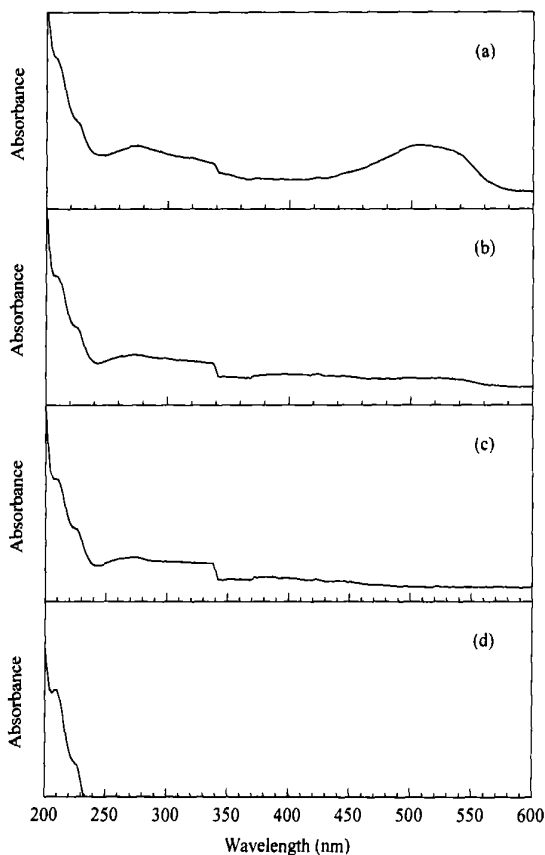


图 3 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 体系中甲基橙水样在不同时间的紫外光谱

Fig 3 UV-Vis spectra of methylorange solution at different time in $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ system

(a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 7 h

一步变化,但若使甲基橙完全矿化则非常困难. 水样的 TOC 变化也证明了这一点. 经检测,未经处理的 $5 \mu\text{mol/L}$ 甲基橙水样的 TOC 值为 8.417 mg/L . 反应 2 h 后水样的 TOC 值为 7.691 mg/L , TOC 去除率为 8.6%. 但在相同 pH 下用 Fenton 法处理,甲基橙水样 TOC 的去除率也仅为 10%,这说明在促

使有机物矿化方面, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 法与 Fenton 法基本一致.

实验中我们还发现,在反应进行到 2 h 后体系中有絮状物生成,取样过滤后,滤纸上有一层蓝紫色的物质. 说明体系中除氧化降解反应外,还有聚合反应发生,聚合反应很可能是由 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 引发的^[8,9].

2.3 降解中间产物的初步鉴定

取降解 60 min 时的水样进行 HPLC/MS 测试,检出结果如图 4 所示.

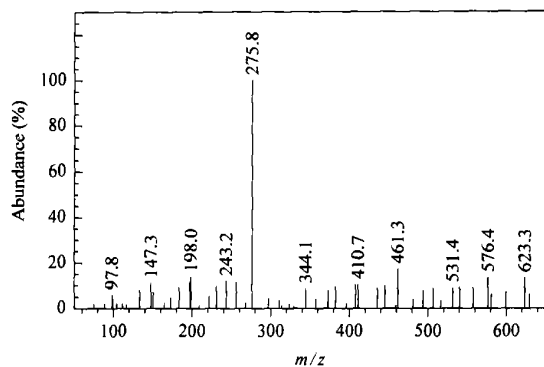
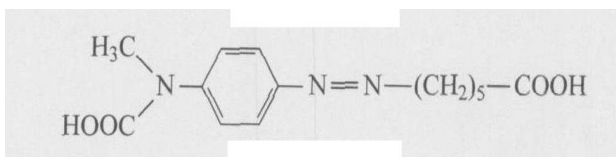


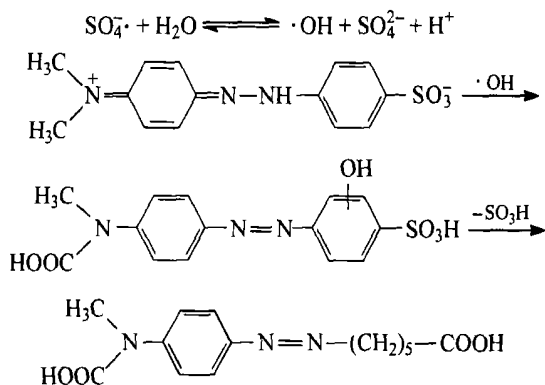
图 4 在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 体系中反应 60 min 后甲基橙水样的质谱图

Fig 4 Mass chromatogram of methylorange solution after reaction for 60 min in $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ system

强度最大的峰在 $m/z = 275.8$ 处,该物质可能是:



推测该物质的生成历程可能如下:



甲基橙的分子量是 327,考虑到 HPLC 分离效果不太理想的因素,根据 m/z 的数值还可看出,甲基橙在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 作用下既可被破坏成小分子结构,也可发生不同程度的聚合.

3 结 论

Ag^+ 催化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 生成了氧化能力远超过 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的活性物质,该活性物质对有机物的结构有一定的破坏作用,对甲基橙的色度去除效果较理想,8 min 后色度基本被去除. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 法对甲基橙的 TOC 去除效果不理想,但其在促使有机物矿化方面的能力并不低于 Fenton 法. 说明 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ 能对阳极氧化起到促进作用. 但该体系中活性物质的成分以及活性物质与有机物的反应机理还有待于进一步研究.

参 考 文 献

- 1 Simonsson D. *Chem Soc Rev*, 1997, **26**(3): 181
- 2 Nicola M, Badea T. *Sci Technol Environ Prot*, 1996, **3**(1): 35
- 3 Liu J M, Lin X, Wei C J, Li L D. *Microchim Acta*, 2004, **148**(3-4): 267
- 4 宋俊峰,陈兆鹏,过玮,王福民. 科学通报 (Song J F, Chen Zh P, Guo W, Wang F M. *Chin Sci Bull*), 2003, **48**(4): 338
- 5 Murugan R, Rao P K. *Polymer Bull*, 2003, **49**(5): 395
- 6 Tanaka K, Hisanaga T, Harada K. *New J Chem*, 1989, **13**(1): 5
- 7 何平. 重庆环境科学 (He P. *Chongqing Environ Sci*, 1995, **17**(2): 55
- 8 Park I H, Song S Y, Song B K. *Angew Makromol Chem*, 1999, **267**: 20
- 9 Mazoniene E, Zemaitaitiene R J, Buika G, Zemaitaitis A. *Colloid Polym Sci*, 2004, **282**(3): 209

(Ed ChRH)

www.cnki.net