

文章编号 : 0253-9721 (2006) 02-0005-05

# 偶氮染料光助还原脱色反应机理的研究

董永春, 李春辉, 张宝华

(天津工业大学 材料科学与化学工程学院, 天津 300160)

**摘要** 选择 7 种水溶性阴离子偶氮染料为目标染料, 使用基于硼氢化钾/重亚硫酸钠体系的还原脱色剂对其进行光助还原脱色反应, 并以紫外可见光谱法对其反应机理进行了分析, 考察了还原脱色剂浓度和光辐射强度对其反应机理的影响。并借助联苯胺类直接染料, 通过其还原生成物氧化后的光谱测定, 表征了染料还原反应生成的联苯胺。结果表明, 在此类还原脱色剂作用下, 偶氮染料首先被还原为中间产物氢化偶氮, 并且还原脱色剂浓度的提高和光辐射强度的增加都能促进偶氮染料的还原脱色反应。还原反应生成联苯胺的鉴定证实反应体系中偶氮染料能够被进一步还原为芳香胺。

**关键词** 偶氮染料; 还原脱色; 机理; 紫外可见光谱

中图分类号: X131 文献标识码: A

## Study on the photo-assistant reducing decoloration mechanism of azo dyes

DONG Yong-chun, LI Chun-hui, ZHANG Bao-hua

(School of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

**Abstract** The decoloration of 7 anionic water-soluble azo dyes in aqueous solutions was carried out by using photo-assistant sodium bisulfite/potassium borohydride system based reductant, and the reaction mechanism was analyzed through UV-Vis spectrum. The effect of concentration of reductant and irradiation strength on decoloration of dyes was investigated. In addition, rapid colorimetric determination of benzidine compounds released from photo-assistant reduction of selected direct dyes was also conducted. The results indicate that photo-assistant reduction of azo dyes may first lead to formation of hydride azo compounds, and higher concentration of the reductant and enhanced irradiation improve the decoloration of azo dyes. The confirmation of benzidine compounds in decolorized solutions demonstrates that further reduction of azo dyes with sodium bisulfite/potassium borohydride system based reducing agent will produce aromatic amine.

**Key words** azo dyes; decoloration by reduction; mechanism; UV-Vis spectrum

水溶性偶氮染料是重要的纤维用染料之一, 具有种类繁多、色谱较全和易于使用的特点, 但同时也被认为是印染废水的主要污染物之一。对于印染废水的脱色处理, 还原法具有脱色剂用量少、反应速度快、脱色率高等优点, 十分适用于含有水溶性偶氮染料染色废水的快速脱色。在水溶性阴离子偶氮染料还原脱色处理方面, 近年来的研究得到较快发展, 尽管也有一些研究涉及偶氮染料的还原脱色反应<sup>[1-4]</sup>, 但是在光助还原脱色反应机理方面的报道还较少。本文在前人研究的基础上, 运用紫外可见

光谱法对 7 种水溶性阴离子偶氮染料的光助还原脱色反应机理进行了分析和表征。

## 1 实验部分

### 1.1 染料与试剂

7 种国产水溶性阴离子偶氮染料, 其名称和化学结构特征如表 1 所示。硼氢化钾、重亚硫酸钠、氯胺 T 和氯仿等试剂均为分析纯。

收稿日期: 2005-02-24 修回日期: 2005-06-24

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(043605911); 天津市高校科技发展基金资助项目(2003-1007)

作者简介: 董永春(1963-), 男, 教授。主要研究领域为纺织化学与环境科学等。

表1 偶氮染料名称和化学结构特征

名称	化学结构简述
酸性黑 10B (C. I. Acid Black 5)	H 型双偶氮染料, 2 个苯环, 1 个萘环, 2 个磺酸钠基。
活性黑 KNB (C. I. Reactive Black 5)	H 型双偶氮染料, 2 个苯环, 1 个萘环, 2 个磺酸基, 2 个活性基。
活性红 MS (Reactive Red MS)	H 型单偶氮染料, 2 个苯环, 1 个萘环, 2 个磺酸基, 3 个活性基。
直接湖蓝 5B (C. I. Direct Blue 15)	H 型双偶氮染料, 2 个苯环, 2 个萘环, 4 个磺酸钠基。
直接深绿 B (C. I. Direct Green 1)	H 型三偶氮染料, 4 个苯环, 1 个萘环, 2 个磺酸钠基。
直接大红 4B (C. I. Direct Red 28)	双偶氮染料, 2 个苯环, 2 个萘环, 2 个磺酸钠基。
直接枣红 GB (C. I. Direct Red 13)	双偶氮染料, 2 个苯环, 2 个萘环, 2 个磺酸钠基。

## 1.2 仪器

UV-2541 紫外可见分光光度计(日本岛津公司)、pH-25 型数字式 pH 计(上海精密仪器有限公司)、辐射计 FZ-1 和紫外辐射计 UV-A(北京师范大学光电仪器厂)以及水冷式控温光化学反应器。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 还原脱色剂的配制

分别将一定质量的硼氢化钾、氢氧化钠和重亚硫酸钠加入蒸馏水中,轻度搅拌,即可得到一定浓度的还原脱色剂,以 B/S 表示。

### 1.3.2 还原脱色方法

使用蒸馏水配制 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的染料溶液,加入一定体积的还原脱色剂后置于光化学反应器(辐照度通常为 365 nm:1.42 mW/cm<sup>2</sup>; 400~1 000 nm:14.6 mW/cm<sup>2</sup>,特殊注明除外)中,在 pH 值为 6.5±0.1 和温度为(25±1)℃的条件下进行还原脱色反应,一定时间后用蒸馏水做参比液,使用紫外可见分光光度计在 200~800 nm 范围内进行测定,得到紫外可见光谱图。

### 1.3.3 联苯胺的表征方法

对于 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的直接湖蓝 5B、直接深绿 B、直接枣红 GB 和直接大红 4B 溶液,分别加入还原脱色剂 1 mL,置于光化学反应器中,在 pH 值为 6.5±0.1 和温度为(25±1)℃的条件下进行脱色反应 30 min。完全脱色后分别加入 0.5 mL 稀盐酸和 1 mL 氯胺 T,搅拌后再加入 3 mL 氯仿进行振荡萃取 15 min,经静止分离,最后取下层氯仿萃取液,以氯仿为参比液,在 250~600 nm 范围内进行紫

外可见光谱测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 还原脱色过程

分别加入 0.2 mL 的还原脱色剂于 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的直接湖蓝 5B 和活性红 MS 溶液中,在光辐射下进行反应,其 200~800 nm 范围内的紫外可见光谱图如图 1 所示。

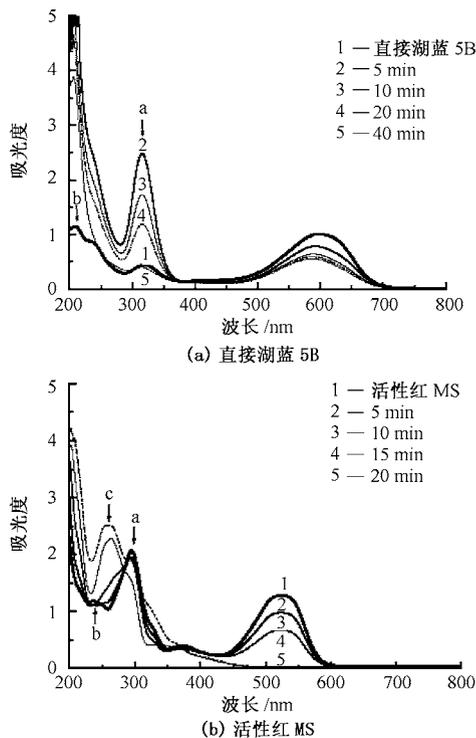


图1 偶氮染料的紫外可见光谱图

从图 1 看出,在还原脱色反应之前,2 种偶氮染料均有 3 个特征吸收峰。对于直接湖蓝 5B,它们分别是在可见光区 597~600 nm 的最大吸收峰,在紫外光区 325 nm 左右的 a 峰和 209~235 nm 的 b 峰。而对于活性红 MS,它们分别是在可见光区 525~528 nm 的最大吸收峰,在紫外光区 300 nm 左右的 a 峰和 225~240 nm 的 b 峰。其中在可见光区的最大吸收峰通常是由染料结构中的偶氮键形成的共轭体系所致,而其中的苯环结构和萘环结构则分别形成了在紫外光区的 a 峰和 b 峰,由于结构中其它相邻基团的影响而均有所偏移。随着还原反应的进行,其最大吸收峰逐渐移向短波长区,且强度降低,甚至消失,这说明由偶氮键构成的共轭体系不断遭到破坏。直接湖蓝 5B 的 a 峰和 b 峰的强度在反应初期大幅度提高,但随着反应进行而逐渐减弱。与此不

同,活性红 MS 的 a 峰在反应初期稍有降低,并逐渐形成 c 峰(263 nm 处),而 b 峰强度则有所加强。这说明在还原反应初期有过渡性物质生成,并随着反应进行而转化为中间产物。

## 2.2 还原脱色剂质量分数

分别加入不同质量分数的脱色剂于 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 3 种染料溶液中,并在光化学反应器中反应 20 min,其紫外可见光谱图及其一阶导数光谱图如图 2~4 所示。

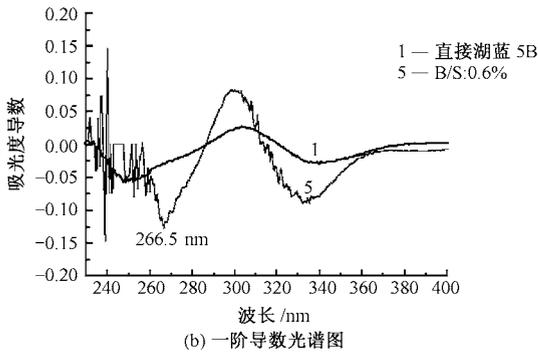
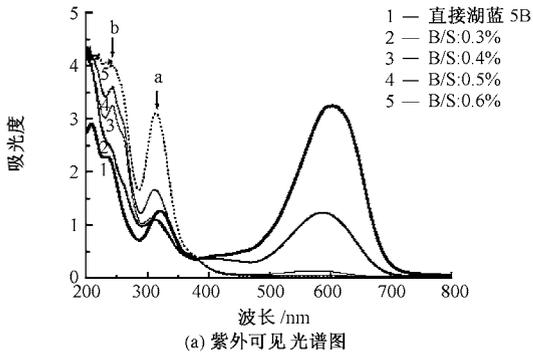


图 2 直接湖蓝 5B 的紫外可见光谱图及其一阶导数光谱图

图 2~4 显示,随着反应体系中还原脱色剂质量分数的增加,它们的最大吸收峰同样逐渐移向短波长区,且强度不断降低,直至消失。这说明高浓度的还原脱色剂促进了脱色反应的进行,有利于染料中共轭体系的破坏。更重要的是,还原脱色剂质量分数的增加还导致了直接湖蓝 5B 的 a 峰和 b 峰的强度有所提高,且其一阶导数光谱图清楚地表明,在 266.5 nm 左右有一个新吸收峰生成。此外,还原脱色剂质量分数的增加还导致了酸性黑 10B 和活性黑 KN-B 的 a 峰减弱和 b 峰强度增高,它们的一阶导数光谱图也表明,在 250~290 nm 范围内也有新吸收峰生成。这说明在偶氮染料的还原脱色反应中确有新结构物质生成,这与文献[2]的报道相吻合,该物质可能为氢化偶氮苯( $R_1 R_2 Ar-NH-NH-Ar R_3 R_4$ ),此

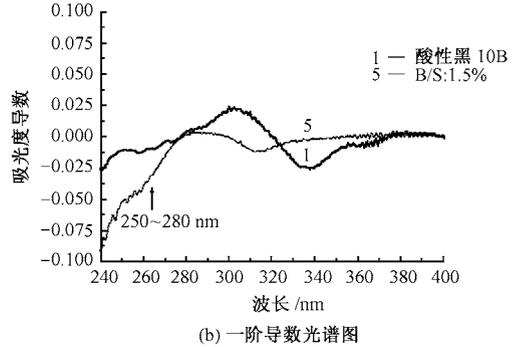
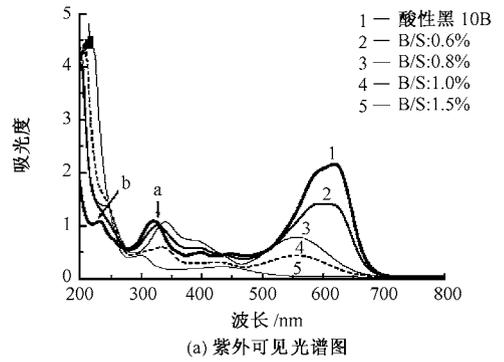


图 3 酸性黑 10B 的紫外可见光谱图及其一阶导数光谱图

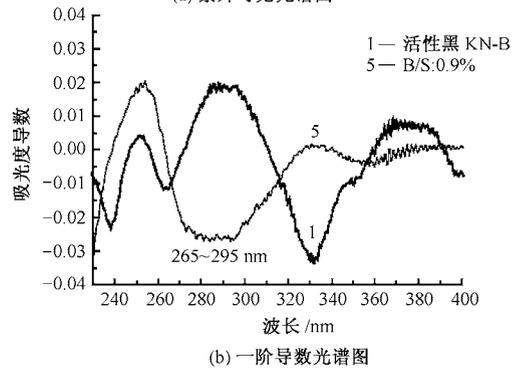
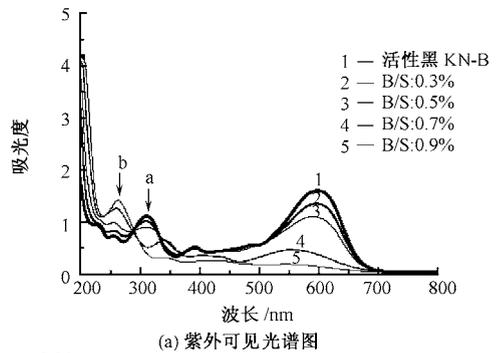


图 4 活性黑 KN-B 的紫外可见光谱图及其一阶导数光谱图

种结构在文献[3,5]亦有论述。

## 2.3 光辐射强度

在光化学反应器中增加光辐射强度会促进偶氮

染料的还原脱色反应,图 5 给出了直接湖蓝 5B 在较高光辐射强度 (365 nm: 2.7 mW/cm<sup>2</sup>, 400 ~ 1 000 nm: 17.2 mW/cm<sup>2</sup>) 下的紫外可见光谱图及其一阶导数光谱图。

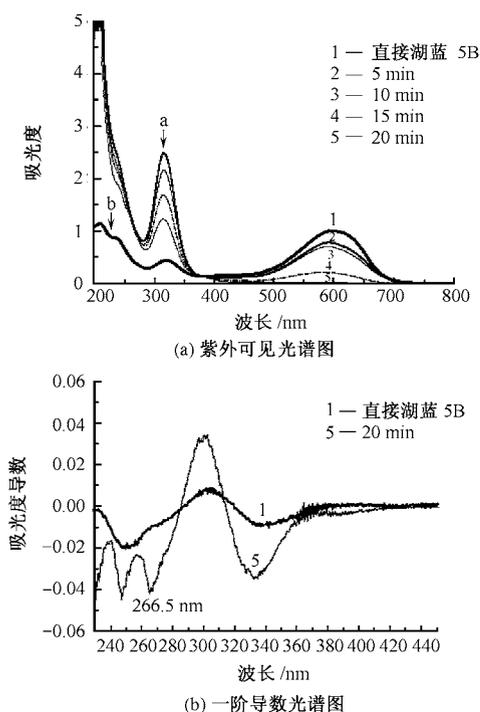


图 5 直接湖蓝 5B 在高光辐射强度下的紫外可见光谱图及其一阶导数光谱图

比较图 5(a) 和图 2(a) 可知,其紫外可见光谱图形状相近,但不同的是在图 5(a) 中其最大吸收峰在反应 20 min 时就已经消失,而在图 2(a) 中,此时的 a 峰仍然保持一定强度。这主要归因于高辐射光强度对还原反应的催化作用,加速了染料中共轭体系的解体,并生成新结构物质,这可在图 5(b) 中的一阶导数光谱图中得到证明,从中可看到在 266.5 nm 左右也有一个新吸收峰生成,其位置和形状与图 2(b) 几乎相同,极有可能是同种结构的化合物。

## 2.4 芳香胺的表征

文献[1,3]表明,偶氮染料能够通过进一步还原反应生成芳香胺类化合物。为此选择 4 种联苯胺类直接染料,在还原反应后采用 1.3.3 方法对其还原反应生成物进行表征,这些生成物与氧化剂氯胺 T 的紫外可见光谱图如图 6 所示。

研究证明,联苯胺在稀盐酸的作用下可与氯胺 T (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NNaCl) 发生氧化反应生成黄色联苯胺衍生物,并可溶于氯仿等溶剂中。生成的联苯胺氧化物的最大吸收波长有差异,在氯仿中联苯胺

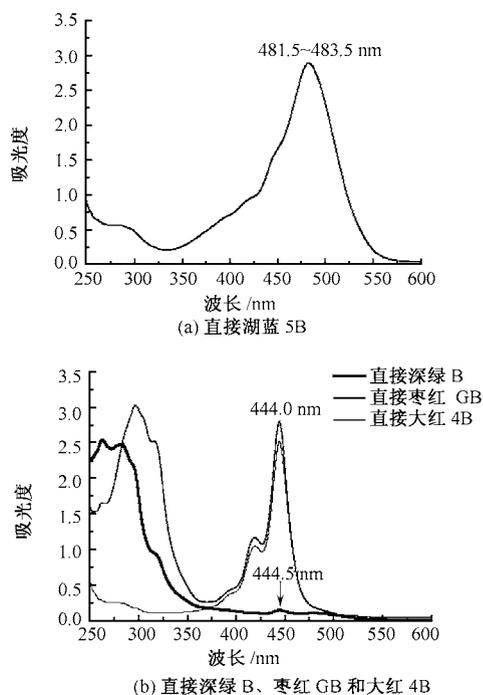
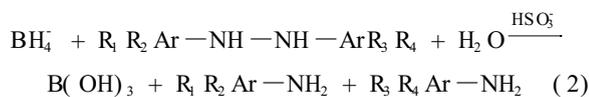
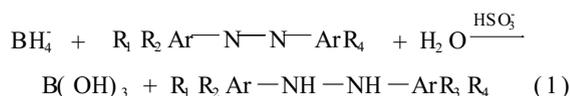


图 6 直接染料还原生成物经氧化后的紫外可见光谱图

氧化物的最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  为 445 nm,而二甲基联苯胺氧化物的最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  为 482 nm<sup>[6,8]</sup>。图 6(a) 显示,直接湖蓝 5B 还原生成物经氧化后的最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  为 481.5 ~ 483.5 nm,与文献[6,8]报道相一致,证明其还原生成物之一是二甲基联苯胺。同样,图 6(b) 显示,其它 3 种直接染料还原生成物经氧化后的最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  为 444.0 ~ 444.5 nm,也与文献[6,8]报道相一致,证明其还原生成物之一是联苯胺。另外从图 6(b) 还看出,因直接枣红 GB 和直接大红 4B 的分子结构相近,故其反应生成联苯胺的量也接近。而直接深绿 B 属于 H 酸型三偶氮染料,由于分子结构复杂,分子量较大,难以发生还原脱色反应<sup>[4]</sup>,所以在相同条件下其还原反应进行得很不完全,仅生成了少量的联苯胺,推测可能生成了大量的中间产物氢化偶氮。

综合上述分析看出,在基于硼氢化钾/重硫酸钠体系的还原脱色剂作用下,水溶性阴离子偶氮染料所发生的还原脱色反应可使用下列反应式表示:



硼氢化钾在亚硫酸氢钠的作用下可能首先将偶

(下转第 16 页)

(上接第 8 页)

氮染料还原为中间产物氢化偶氮苯,然后进一步发生还原反应,将其转化为芳香胺类化合物( $R_1 R_2 Ar-NH_2$  或  $R_3 R_4 Ar-NH_2$ )。

### 3 结 论

使用紫外可见光谱法对水溶性阴离子偶氮染料的光助还原脱色反应机理进行了分析。对 7 种偶氮染料的紫外可见光谱及其一阶导数光谱的分析证明,在基于硼氢化钾/亚硫酸氢钠体系的还原脱色剂作用下,偶氮染料可能首先被还原为中间产物氢化偶氮苯,并且还原脱色剂质量分数的提高和光辐射强度的增加都能促进偶氮染料的还原脱色反应。对于联苯胺类直接染料,通过其还原生成物氧化后的光谱测定,鉴定了其还原反应生成的联苯胺存在,从而为证明偶氮染料被进一步还原为芳香胺提供了理论依据。

FZXB

参考文献:

[ 1 ] Laszlo J A. Regeneration of dye-saturated quaternized

cellulose by bisulfite-mediated borohydride reduction of dye azo groups: an improved process for decolorization of textile wastewater [ J ]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(12): 3647 - 3653 .

- [ 2 ] 吴峰,华河林,邓南圣.三种偶氮染料降解历程在紫外-可见光谱上的表现 [ J ]. 环境化学, 2000, 19(4): 348 - 351 .
- [ 3 ] Seguchi K, Iwata M, Machida T, et al. Fading of azo dyes with sodium sulfite [ J ]. Journal of Society of Dyers and Colorists, 2000, 116(1): 16 - 22 .
- [ 4 ] 董永春,白志鹏,吴德明,等.水溶性阴离子偶氮染料还原脱色性能的 QSPR 研究 [ J ]. 计算机与应用化学, 2004, 21(5): 695 - 700 .
- [ 5 ] Rice R G, Kohn E J. Rapid colorimetric determination of benzidine [ J ]. Analytical Chemistry, 1955, 27(10): 1630 - 1631 .
- [ 6 ] 杨锦宗.染料的分析与剖析 [ M ]. 北京:化学工业出版社, 1987. 721 .
- [ 7 ] 钱国砥.染料化学 [ M ]. 上海:上海交通大学出版社, 1988. 73 .
- [ 8 ] 文卡塔拉曼 K.合成染料的分析化学 [ M ]. 北京:纺织工业出版社, 1985. 583 .