

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0762

朱维晃, 袁博, 杨瑞. 2015. 蒽醌类溶解有机质和模拟太阳光耦合驱动下的 Fenton 法对罗丹明 B 脱色特征的影响因素研究 [J]. 环境科学学报, 35 (2): 508-513

Zhu W H, Yuan B, Yang R. 2015. Characteristics of Fenton decolorization of Rhodamine B driven by interaction process of organic matters containing quinone structure and simulated solar light irradiation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(2): 508-513

# 蒽醌类溶解有机质和模拟太阳光耦合驱动下的 Fenton 法对罗丹明 B 脱色特征的影响因素研究

朱维晃\*, 袁博, 杨瑞

西安建筑科技大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055

收稿日期: 2014-04-16 修回日期: 2014-05-26 录用日期: 2014-05-28

**摘要:** 考察了光照/无光照条件、体系中不同种类的蒽醌、Fe(III)、自由基淬灭剂、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及其含量变化等对罗丹明 B 降解特征的影响。结果表明: 含氧化敏感官能团结构的蒽醌类有机质在光照作用下, 促进了 Fenton 反应的进行, 使得罗丹明 B 脱色程度得到加强。这主要是因为蒽醌类有机质和模拟太阳光耦合作用过程驱动了体系中铁不同形态 [Fe(III)/Fe(II)] 之间的持续循环, 为 Fenton 反应过程中关键活性物种羟基自由基的生成提供所必须的 Fe(II)。

**关键词:** 光 Fenton 法脱色; 蒽醌类有机质; 罗丹明 B

文章编号: 0253-2468(2015)02-508-06 中图分类号: X703 文献标识码: A

## Characteristics of Fenton decolorization of Rhodamine B driven by interaction process of organic matters containing quinone structure and simulated solar light irradiation

ZHU Weihuang\*, YUAN Bo, YANG Rui

Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055

Received 16 April 2014; received in revised form 26 May 2014; accepted 28 May 2014

**Abstract:** The current study mainly investigated the influences of the simulated solar light irradiation, different kinds of quinone containing redox sensitive chemical structure, ferric iron, radical quencher and hydrogen peroxide on the characteristics of Fenton decolorization of Rhodamine B. The results showed the simulated solar irradiated organic matters containing quinone structure enhanced the Fenton reaction process and consequently strengthened the degree of Rhodamine B decolorization. The acceleration of Fenton reaction process was attributed to the recycle between the two species of iron, Fe(III) and Fe(II), which was driven by the interaction process between the organic matters containing quinone structure and simulated solar light irradiation.

**Keywords:** photo Fenton decolorization; quinone-containing organic matter; Rhodamine B

### 1 引言 (Introduction)

将 Fenton 技术应用于环境废水中有机污染物的治理是当前的研究热点之一, 而在传统 Fenton 反应的基础上, 如何进一步提高有毒无机和有机污染物的降解效能也受到越来越多的关注 (Chen *et al.*,

2002, 邹志刚等, 2005). 研究发现, 在紫外光照射及添加特定的活化试剂条件下, 可以提高 Fenton 技术对有机污染物的降解效率 (Anipsitakis *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2011). 从绿色节能的角度出发, 太阳光是最佳的光源来源 (Menager *et al.*, 2012; 黄应平等, 2005). 因此, 如何建立太阳光驱动下且能有效降

基金项目: 国家自然科学基金 (No.41373093, 41173095, 41103077); 西安建筑科技大学重大科技创新基金项目 (No.ZX1102)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41373093, 41173095, 41103077) and the S&T Innovation Project of Xi'an University of Architecture and Technology (No. ZX1102)

作者简介: 朱维晃 (1977—), 男, 副教授, E-mail: zhuweihuang@gmail.com; \* 通讯作者 (责任作者)

Biography: ZHU Weihuang (1977—), male, associate professor, E-mail: zhuweihuang@gmail.com; \* Corresponding author

解有机污染物的 Fenton 法, 是该技术应用于实际环境治理过程中的关键科学问题. 有关 Fe(III) 或 Fe(II)、络合试剂及光照条件等对 Fenton 反应过程和污染物的降解特征影响已有大量的研究报道 (Chen *et al.*, 1997; Ma *et al.*, 2005; Uchimiya *et al.*, 2009), 但对 Fenton 反应的活化和促进作用机理的研究仍需进一步加强. 基于对蒽醌类溶解有机质的化学结构 (含氧化敏感型官能团) 和 Fenton 反应的原理分析, 本文利用自制的光催化反应器和 Fenton 试剂在模拟太阳光照射下, 研究了自然界中普遍存在的不同种类蒽醌类溶解有机质对染料罗丹明 B (RhB) 光催化脱色特征的影响, 并初步探讨了光照作用和有机质耦合驱动下的 Fenton 法降解有机污染物的机理, 以期能为太阳光驱动下的降解有机污染物的 Fenton 法研究提供理论依据和参考.

## 2 实验部分 (Experiment sections)

### 2.1 光源及反应设备

模拟太阳光的光源为 500 W 的氙灯, 氙灯置于含冷却水的双层石英玻璃夹套中, 所有的反应均在 125 mL 的玻璃反应瓶中进行. 反应装置示意图见图 1.

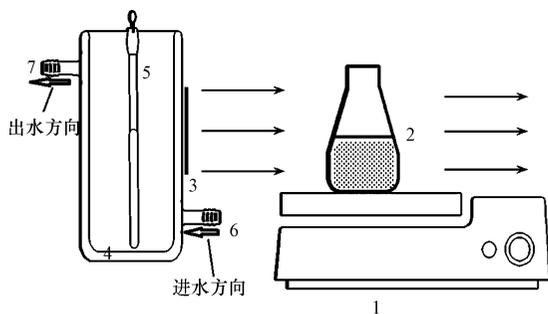


图 1 光源及反应体系示意图 (1. 磁粒子搅拌器, 2. 反应容器, 3. 照射窗口, 4. 冷凝套管, 5. 氙灯, 6. 冷凝套管进水口, 7. 冷凝套管出水口)

Fig.1 Light source and photoreactor

### 2.2 体系组成和实验步骤

根据具体的实验目的, 在 100 mL 反应体系中加入不同浓度的  $H_2O_2$ 、Fe(III) 和甲醇, 以及不同种类和浓度的醌: AQS (2-磺酸钠蒽醌)、AQDS (2,6-蒽醌二磺酸钠)、HQ (对苯二酚). 体系中 EDTA 和 RhB 浓度分别为  $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 每隔一定的时间移取 3 mL 反应溶液至石英比色皿中, 测定体系中 RhB 脱色后的浓度.

### 2.3 分析与测定方法

在 RhB 的最大吸收波长处 (554 nm) 测定其吸光度, 利用朗伯比尔定律, 换算成相应的浓度. RhB 最大吸收波长处 (554 nm) 的吸光度与其浓度之间的关系为:  $y = 2.7124x - 0.1637$ , 其中,  $y$  为 RhB 浓度 ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $x$  为 554 nm 处的吸光度.

## 3 结果与讨论 (Results and discussion)

### 3.1 不同醌类介导下的 RhB 光脱色特征

由图 2 可知, 含不同醌类的反应体系中, 无光照条件下, 各反应体系中的 RhB 几乎不发生脱色; 在光照条件下, 如果体系不含 Fe(III), 含 HQ 体系中

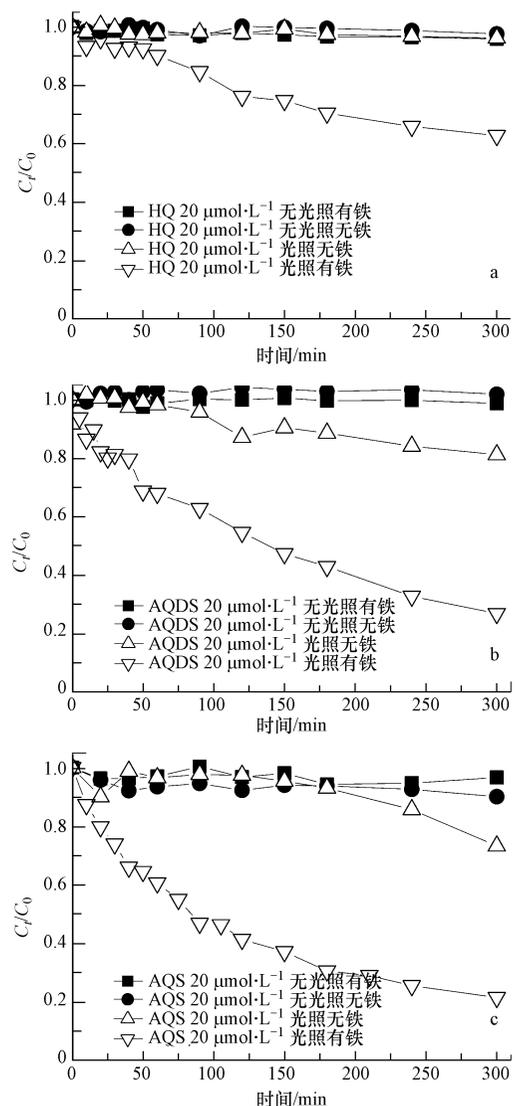


图 2 不同醌类介导下的 RhB 光脱色特征 (体系中 Fe(III) 和  $H_2O_2$  浓度分别为  $10 \text{ μmol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Fig.2 Characteristics of RhB decolorization process influenced by different quinones (Content of Fe(III) and  $H_2O_2$  were  $10 \text{ μmol} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  respectively)

的 RhB 也几乎不发生脱色,而在含 AQS 和 AQDS 的体系中,在分别经历约 170 min 和 100 min 后才发生脱色现象,但脱色程度均不明显,不超过 30%.而在含 Fe(III) 和相应醌类的反应体系中,在光照作用下,RhB 的光脱色程度得到显著提升,脱色率可达 80%左右.在模拟太阳光条件下,不同醌类介导下的 RhB 的光脱色程度大小顺序依次为:AQS>AQDS>HQ.

体系中 EDTA 可使 Fe(III) 以络合物形式稳定存在,在光照作用下,醌类物质产生半醌自由基,作为自由基负离子中间体的半醌具有较强的还原性

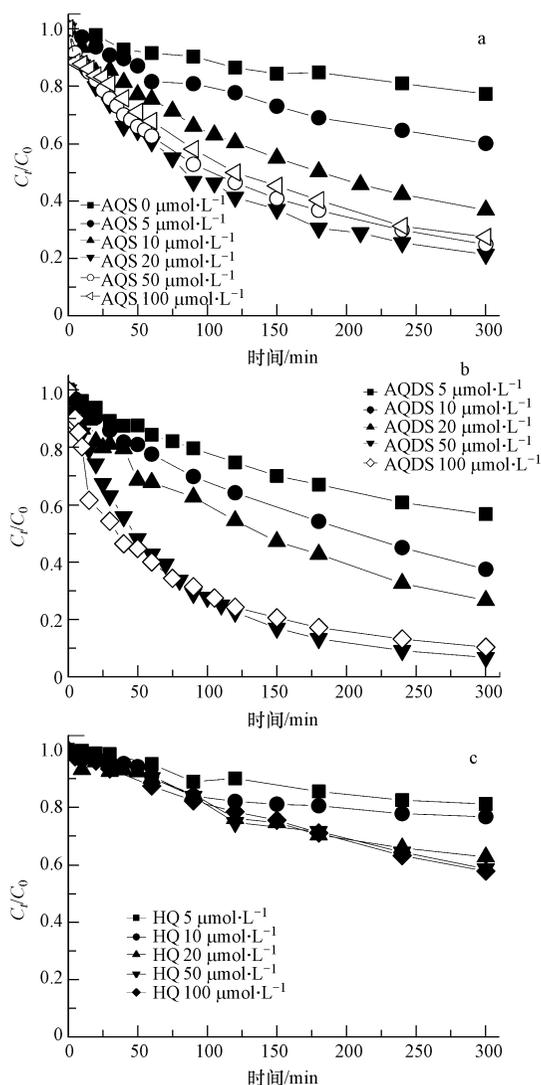


图3 不同含量醌类对 RhB 光脱色特征的影响 (体系中 Fe(III) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度分别为  $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $10 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig.3 Characteristics of RhB decolorization process influenced by contents of different quinones (Content of Fe(III) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  were  $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $10 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  respectively)

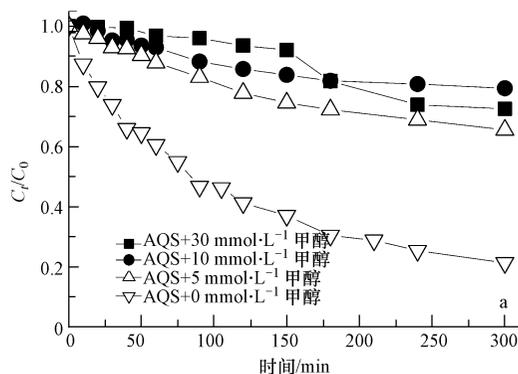
(Fang *et al.*, 2013),能迅将 Fe(III) 还原为 Fe(II), Fe(II) 进一步与双氧水反应生成羟基自由基,促进了 Fenton 反应的进行.由此可见,在模拟太阳光作用下,体系中醌类和 Fe(III) 的耦合作用,使得 RhB 脱色程度得到进一步加强,加速了 RhB 的脱色.

### 3.2 体系中醌浓度对 RhB 光脱色特征的影响

实验进一步表明,随着体系中醌浓度的增加,RhB 的光脱色率也随之升高,但当 AQS 浓度增加至  $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以上时,对 RhB 光脱色率的促进作用不再明显(图3).这是因为体系中 AQS 浓度增加,在光照作用下生成相应的还原态氢醌含量也相应上升,而氢醌能淬灭羟基自由基(Fang *et al.*, 2013),故 AQS 浓度上升至  $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以上时,同  $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  AQS 体系相比,光脱色率反而出现稍微下降.对于 AQDS 而言,当浓度升至  $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,也出现了类似的现象.在含 HQ 的反应体系中, HQ 浓度在  $0\sim 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内变化,均没有发生高醌浓度下 RhB 脱色程度下降的现象.这可能是由于不同种类的醌在光照作用下,生成相应还原态氢醌的速率和反应活性存在差异(Chen *et al.*, 1997).

### 3.3 体系中自由基淬灭剂含量对 RhB 光脱色特征的影响

为进一步证实醌和 Fe(III) 在光照条件下发生的耦合作用过程中产生的活性羟基自由基驱动了 RhB 的光脱色过程,并考虑到甲醇是有效的羟基自由基淬灭剂(Zepp *et al.*, 1992),本文考察了反应体系中不同含量的甲醇对 RhB 脱色特征的影响.总体而言,随着体系中甲醇含量的增加,RhB 脱色程度不断减弱(图4),证实了羟基自由基是导致 RhB 脱色的主要因素.在含  $10 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的甲醇体系中, HQ 对 RhB 脱色过程的促进作用基本被完全抑制(图4c).



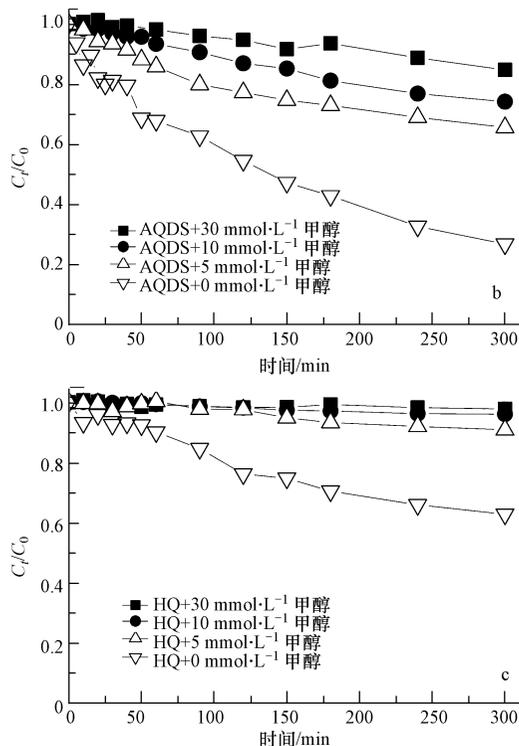


图 4 不同甲醇含量对 RhB 光脱色特征的影响 (体系中 Fe(III)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度和醌分别为 10 μmol·L<sup>-1</sup>、10 mmol·L<sup>-1</sup> 和 20 μmol·L<sup>-1</sup>)  
 Fig.4 Characteristics of RhB decolorization process influenced by contents of radical quencher (Content of Fe(III), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and quinones were 10 μmol·L<sup>-1</sup>, 10 mmol·L<sup>-1</sup> and 20 μmol·L<sup>-1</sup> respectively)

3.4 体系中 Fe(III) 含量对 RhB 光脱色特征的影响

实验还进一步讨论了 Fe(III) 含量对 RhB 光脱色特征的影响, 结果如图 5 所示. 在无光照条件下, Fe(III) 含量对 RhB 脱色程度的影响程度不大, 脱色率均不超过 10%. 而在光照条件下, 随着 Fe(III) 含量的增加, RhB 脱色程度也逐渐加强. 在含 HQ 的反应体系中, 只有当 Fe(III) 含量增加至 20 μmol·L<sup>-1</sup> 时, RhB 的脱色程度才有明显的提升 (图 5c). 这也进一步说明在光照条件下, 相对于 HQ, AQS 和 AQDS 存在条件下的“蒽醌-Fe(III)”耦合作用驱动下的 Fenton 光脱色体系具有更强的效能和灵敏度.

3.5 体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量对 RhB 光脱色特征的影响

不同体系组成条件下, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量直接制约着 RhB 的脱色程度. 由图 6 可知, 无 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的体系中, 光照或非光照情况下, 含 3 种醌类的反应体系中 RhB 均不发生脱色作用. 而在光照条件下, 随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量的增加, RhB 脱色程度不断上升. 非光照条件下, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量由 2 mmol·L<sup>-1</sup> 增加至 20 mmol·L<sup>-1</sup> 时, RhB

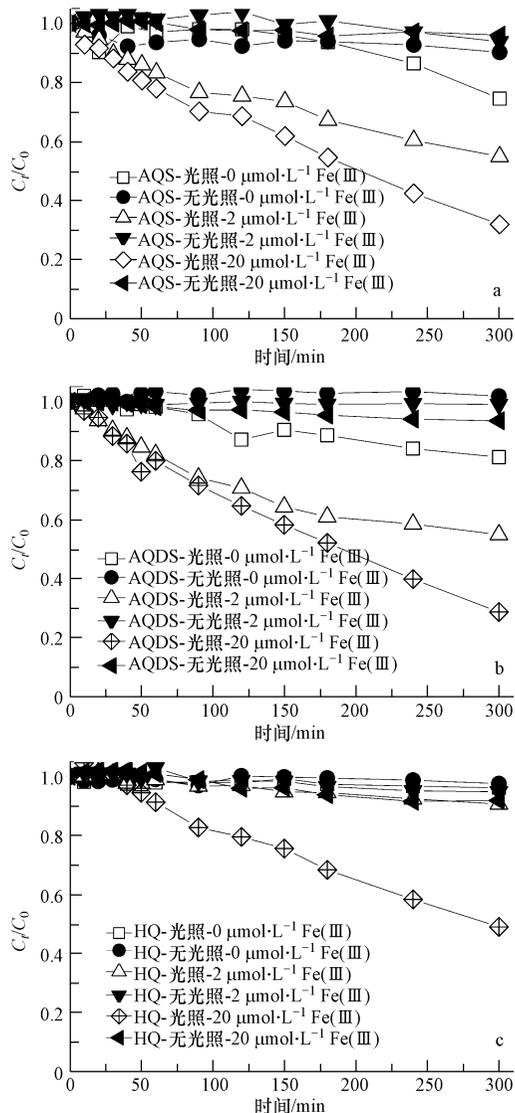


图 5 不同含量 Fe(III) 对 RhB 光脱色特征的影响 (体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度和醌分别为 10 mmol·L<sup>-1</sup> 和 20 μmol·L<sup>-1</sup>)  
 Fig.5 Characteristics of RhB decolorization process influenced by contents of Fe(III) (Content of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and quinones were 10 mmol·L<sup>-1</sup> and 20 μmol·L<sup>-1</sup> respectively)

脱色程度较低, 基本不超过 10%.

由经典 Fenton 理论可知, Fe(II) 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成了具有氧化能力的羟基自由基 (·OH), 这是 Fenton 法降解污染物的重要活性物种. 由上述实验结果可知, 光照作用促进了蒽醌向相应的还原态氢醌转变的过程, 而还原态氢醌随之将 Fe(III) 还原为 Fe(II), 保证了体系中 Fenton 反应得以持续进行所需的 Fe(II). 实验中可检测到 Fe(II) 的生成, 监测数据表明: 反应初始添加的 10 mmol·L<sup>-1</sup> Fe(III) 在经历 300 min 后, 在不同醌的体系中, 75.9%~86.3% 的 Fe(III) 已经转变为 Fe(II) (图 7), 保证了

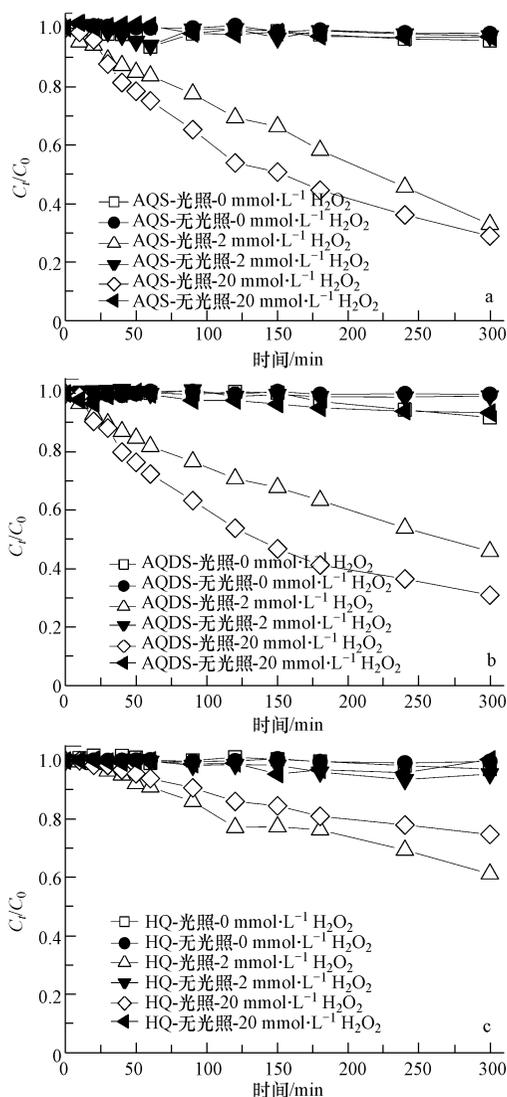


图6 不同含量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 RhB 光脱色特征的影响 (体系中 Fe(III) 和醌浓度分别为 10 μmol·L<sup>-1</sup> 和 20 μmol·L<sup>-1</sup>)  
 Fig.6 Characteristics of RhB decolorization process influenced by contents of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Content of Fe(III) and quinones were 10 μmol·L<sup>-1</sup> and 20 μmol·L<sup>-1</sup> respectively)

Fenton 反应过程中关键活性物种羟基自由基的持续生成。

综上,基于本实验构建的不同反应体系中 RhB 的脱色特征,“葱醌-Fe(III)”耦合作用驱动下的 Fenton 光脱色机理总结如下(图8).具体过程为:①葱醌类有机质(Quinone)在模拟日光的作用下,生成具有较强还原性的半醌自由基(Semi-quinone\*),随后半醌自由基将 Fe(III) 还原为 Fe(II);②Fe(II) 进一步与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成羟基自由基(·OH),促进了 Fenton 法对 RhB 脱色过程的进行;③在形成羟基自由基过程中产生的 Fe(III) 继续与半醌自由基反

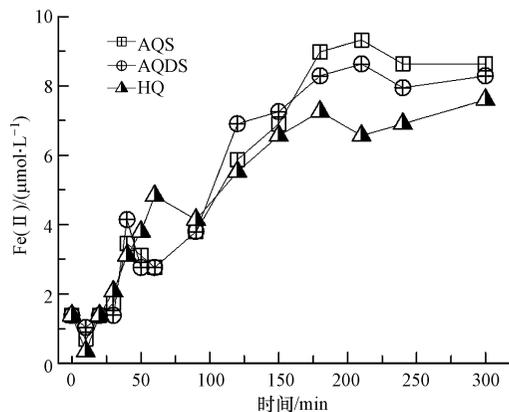


图7 不同醌体系反应过程中还原为 Fe(II) 的含量(体系中初始 Fe(III)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和醌浓度分别为 10 μmol·L<sup>-1</sup>、10 mmol·L<sup>-1</sup> 和 20 μmol·L<sup>-1</sup>)  
 Fig.7 Contents of reductively produced Fe(II) in reaction systems containing different quinones (Content of Fe(III), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and quinones were 10 μmol·L<sup>-1</sup>, 10 mmol·L<sup>-1</sup> and 20 μmol·L<sup>-1</sup> respectively)

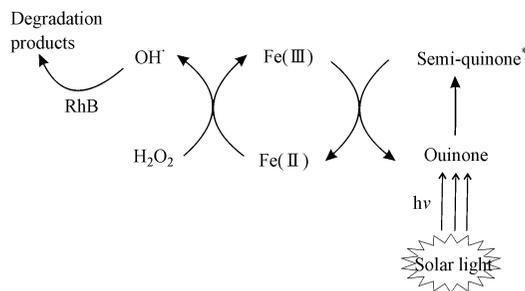


图8 “葱醌-Fe(III)”耦合作用驱动下的 Fenton 光脱色反应机理图  
 Fig.8 Proposed mechanism of Fenton decolorization driven by interaction process of quinones and simulated solar light irradiation

应生成 Fe(II),不同形态的铁在此过程中不断循环,从而保证了“葱醌-Fe(III)”耦合作用驱动下的 Fenton 光脱色反应得以顺利进行。

#### 4 结论(Conclusions)

- 1) 模拟太阳光驱动下体系中醌类和 Fe(III) 的耦合作用过程中,Fe(III) 向 Fe(II) 的转化促进了羟基自由基(·OH)的生成,使得光 Fenton 脱色反应程度得到显著加强,RhB 的脱色率随之上升。
- 2) 随着体系中羟基自由基淬灭剂含量的增加,RhB 脱色程度不断减弱,证实了光 Fenton 反应过程中产生的羟基自由基是导致 RhB 脱色的主要因素。
- 3) 随着体系中醌含量的增加,RhB 的脱色率也

随之升高,但含不同种类醌的反应体系中,RhB 光脱色率对醌含量变化的敏感程度存在差别.

**责任作者简介:**朱维晃(1977—),男,副教授,目前研究方向为环境介质中铁和有机质相互作用介导下的污染物运移机制研究.

#### 参考文献(References):

- Anipsitakis G P, Dionysiou D D. 2004. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 38(13): 3705-3712
- Chen F, Ma W H, He J J, *et al.* 2002. Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic additives [ J ]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(41): 9485-9490
- Chen L W, Ma J, Li X C, *et al.* 2011. Strong enhancement on fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 45(9): 3925-3930
- Chen R Z, Pignatello J J. 1997. Role of quinone intermediates as electron shuttles in fenton and photoassisted fenton oxidations of aromatic compounds [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 31(8): 2399-2406
- Fang G D, Gao J, Dionysiou D D, *et al.* 2013. Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and implication for the degradation of PCBs [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 47(9): 4605-4611
- 黄应平,刘德富,张水英,等. 2005. 可见光/Fenton 光催化降解有机染料 [ J ]. *高等学校化学学报*, 26(12): 2273-2278
- Ma J H, Ma W H, Song W J, *et al.* 2005. Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: cooperative effect of quinone and visible light [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 40(2): 618-624
- Menager M, Sarakha M. 2012. Simulated solar light phototransformation of organophosphorus azinphos methyl at the surface of clays and goethite [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 47(2): 765-772
- Sun C Y, Chang W, Ma W H, *et al.* 2013. Photoreductive debromination of decabromodiphenyl ethers in the presence of carboxylates under visible light irradiation [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 47(5): 2370-2377
- Uchimiya M, Stone A T. 2009. Reversible redox chemistry of quinones: Impact on biogeochemical cycles [ J ]. *Chemosphere*, 77(4): 451-458
- Zepp R G, Faust B C, Hoigne J. 1992. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3~8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 26(2): 313-319
- 邹志刚,赵进才,付贤智,等. 2005. 光催化材料在太阳能转换与环境净化方面的研究现状和发展趋势 [ J ]. *功能材料信息*, 2(6): 15-20