

铁 (III) 丙酮酸盐配合物光解引发水中铬 (VI) 还原*

封享华^{1,2} 于世敏^{1,2} 吴 峰¹ 邓南圣^{1*,*} Nikolai Bazhin³

(1 武汉大学环境科学系, 武汉, 430072; 2 重庆涪陵师范学院化学及环境科学系, 重庆, 408003

3 Institute of Chemical Kinetics and Combustion, ul. Institutskaya 3, Novosibirsk 630090, Russia)

摘 要 初步研究了含有 Fe(III)及丙酮酸盐的溶液在高压汞灯照射下对铬 (VI)的光还原反应. 考察了溶液 pH 值、Fe(III)浓度、丙酮酸钠浓度、Cr(VI)浓度对反应的影响. 分析了光还原反应的动力学及反应机制. 结果表明: 铁-丙酮酸盐体系能光还原 Cr(VI); 最佳 pH 为 3.0, Cr(VI)光还原的初始速率随着加入的铁 (III)、丙酮酸盐、Cr(VI)初始浓度的增加而增加; 实验条件下的表观动力学方程为: $-dC_{Cr(VI)}/dt = 0.021 [Cr(VI)]^{0.39} [Fe(III)]^{1.06} [CH_3COCOONa]^{0.39}$; Fe(III) - 丙酮酸盐配合物光解产生的 Fe(II)是 Cr(VI)的主要还原剂.

关键词 铬, 丙酮酸盐, 铁, 光还原.

近年来, 光催化还原铬 (VI)的研究已广泛开展. 主要使用的催化剂是金属氧化物半导体, 如 TiO₂, ZnO 等等. Khalil等^[1]用 ZnO 对 Cr(VI)进行光催化还原, 结果表明: 光还原率随着 pH 值的降低而升高. Fu 等^[2]用 TiO₂吸附还原 Cr(VI), 详细研究了 pH 值、催化剂用量、Cr(VI)的初始浓度等因素对还原率的影响. 此外, Hug 等研究了铁-草酸盐配合物、铁-柠檬酸盐配合物对 Cr(VI)的光还原, 认为中间产物 Fe(II), HO₂·, /O₂·⁻ 及 H₂O₂是 Cr(VI)的还原剂, 反应产物主要是可溶性的 Cr(III) 草酸盐及 Cr(III) -柠檬酸盐^[3]. Zhang 等^[4]报道了 Fe(II) 羟基配合物对 Cr(VI)的光还原, 他们认为其主要反应机理是 Fe(III) -OH 配合物在光照下产生羟基自由基, 同时生成 Fe(II), 而 Fe(II)被 Cr(VI)重新氧化为 Fe(III), 至此, 形成了 Fe(II) -Fe(III)之间的氧化还原循环, 从而使铬不断被还原.

本文讨论了铁-丙酮酸盐体系中各种因素, 如 pH 值、铁 (III)、丙酮酸盐、铬 (VI) 初始浓度对铬 (VI)还原效率的影响, 初步研究了在铁 - 丙酮酸盐体系中铬的还原动力学. 并对还原机理进行了探讨. 实验证明, 在 Fe(III)的存在下, 丙酮酸盐对铬 (VI)的还原效果显著.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

UV-1601 紫外-可见分光光度计 (日本, Shimadzu), pH S-3C 精密酸度计 (武汉精密仪器厂). FeCl₃·6H₂O, K₂C₂O₇, CH₃COCOONa 二苯碳酰二肼皆为 AR 级. 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 实验方法

配制一定浓度 Cr(VI)、Fe(II) 和丙酮酸钠的水溶液, 以 HCl 及 NaOH 调节 pH 值, 分装入 8 支 10 ml 玻璃比色试管至刻度, 置于同心圆光反应支架上^[5], 用 125 W 高压汞灯照射 (试管表面光照强度为 2.7 × 10⁴ Lux). 上述溶液, 间隔一定时间取样, 用二苯碳酰二肼比色法测定残余的 Cr(VI) 浓度^[6]. 分别考察不同 pH 值、Fe(III)、丙酮酸钠和 Cr(VI) 初始浓度对 Cr(VI)光化学还原的影响.

2 结果与讨论

2.1 铁 (III) 丙酮酸盐配合物对铬 (VI) 的光还原

在 [Cr(VI)]₀ = 19.2 μmol·L⁻¹, [Fe(III)]₀ = 10.0 μmol·L⁻¹, [CH₃COCOONa]₀ = 120 μmol·L⁻¹ 条件下, Cr(VI)溶液中加入 Fe(III)接受光照及在 Cr(VI)溶液中加入 Fe(II)和丙酮酸盐的暗反应都不能引起 Cr(VI)的还原. 当 Cr(VI)溶液中只加入丙酮酸盐时, 光照 20 min Cr(VI) 浓度仅降低了

2004 年 8 月 9 日收稿.
* 国家自然科学基金 (20177017); 中俄 (NSFC-RFBR) 协议 (2004—2005) 资助项目. * * 联系人, E-mail: nsdeng@whu.edu.cn

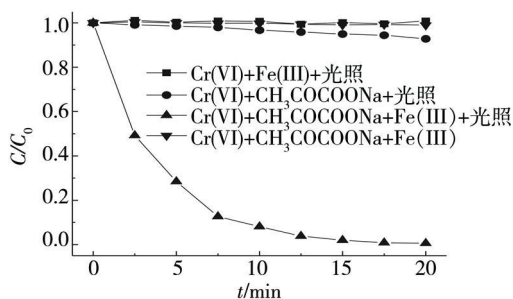


图 1 对照实验

Fig 1 Reduction efficiency change of Cr(VI) in the control experiment

7.2%, 这可能和这些还原性自由基的存在有关。

对照实验结果还表明, 在本实验条件下 Cr(VI)的还原不能通过热反应来实现, 只有在光的引发下才能发生, 而且光还原的显著发生是 Fe(III)和丙酮酸盐共同作用的结果。

2.2 初始 pH 值对 Cr(VI)光还原的影响

反应的快慢取决于氧化剂的氧化能力和还原剂的还原能力。酸度的增大会增大 Cr(VI)的电极电势, 因此, 在一些 Cr(VI)光还原的研究中, 呈现了一种随 pH 值降低 Cr(VI)光还原率增大的规律^[11]。在本实验中, 这种规律并没有出现 (图 2), 而是在 pH 值为 3.0 时, Cr(VI)的还原率出现一个峰值 (99.4%)。这一结果表明 pH 值不仅影响着 Cr(VI)的氧化能力, 也影响着还原剂的还原能力。

2.3 Fe(III)浓度的影响

由图 3 可知, Fe(III)的浓度对 Cr(VI)的光还原速率有极大影响。Cr(VI)的还原速率随着 Fe(III)浓度的增加而增大。当 $[\text{Fe(III)}]_0 = 1.25 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 光照 16 min, Cr(VI)的还原速率为 31.0%; 当 $[\text{Fe(III)}]_0 = 20.0 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 光照 12 min, Cr(VI)的还原速率为 100%。

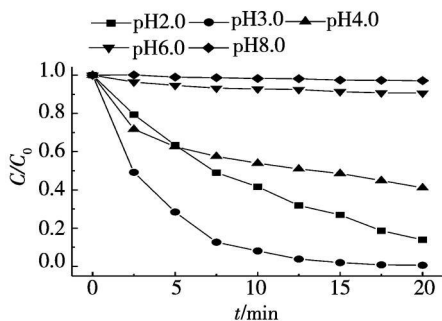


图 2 pH 值对 Cr(VI)光还原率的影响

$[\text{Cr(VI)}]_0 = 19.2 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 10 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
 $[\text{CH}_3\text{COCOONa}]_0 = 120 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Fig 2 Effect of pH on reduction efficiency of Cr(VI)

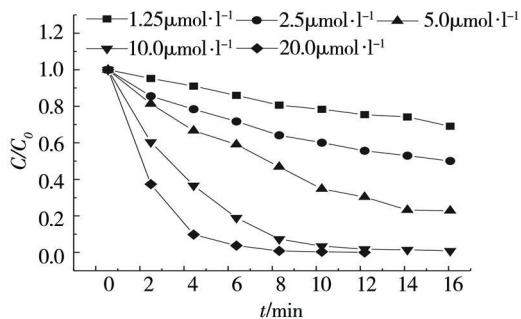


图 3 Fe(III)浓度对 Cr(VI)光还原率的影响

pH = 3.0, $[\text{Cr(VI)}]_0 = 19.2 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$,
 $[\text{CH}_3\text{COCOONa}]_0 = 120 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Fig 3 Effect of Fe(III) concentration on reduction efficiency of Cr(VI)

2.4 丙酮酸盐浓度的影响

图 4 显示了不同初始浓度的丙酮酸盐对 Cr(VI)光还原的影响。丙酮酸盐浓度在 60—960 $\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 范围内, Cr(VI)还原率随丙酮酸盐浓度的增大而增大。 $[\text{CH}_3\text{COCOONa}]_0 = 60 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, Cr(VI)还原率为 61.0%, 而 $[\text{CH}_3\text{COCOONa}]_0 = 960 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, Cr(VI)还原率为 99.7%。

2.5 Cr(VI)初始浓度的影响

Cr(VI)的还原率随着 Cr(VI)初始浓度的增加而降低 (图 5), 当 $[\text{Cr(VI)}]_0 = 9.6 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 时,

Cr(VI)还原率为 95.8%, 而 $[Cr(VI)]_0 = 96.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Cr(VI)还原率仅为 35.3%.

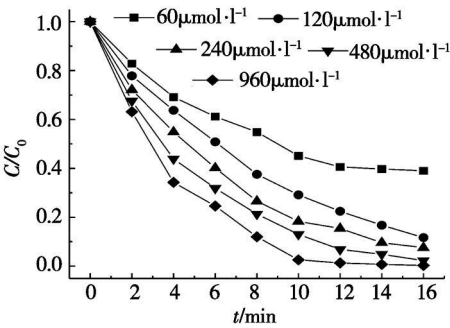


图 4 丙酮酸盐浓度对 Cr(VI)光还原率的影响
 $[Cr(VI)]_0 = 19.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $\text{pH} = 3.0$ $[Fe(III)]_0 = 5.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Fig 4 Effect of pyruvate concentration
on reduction efficiency of Cr(VI)

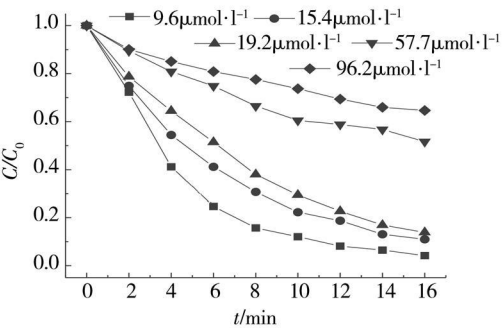


图 5 Cr(VI)浓度对 Cr(VI)光还原率的影响
 $[CH_3COCOONa]_0 = 120 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[Fe(III)]_0 = 5.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$
Fig 5 Effect of Cr(VI) concentration
on reduction efficiency of Cr(VI)

2.6 Cr(VI)光还原动力学分析

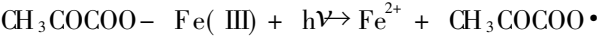
将 2.3 节光还原过程中 Cr(VI)浓度 C 随光照时间 t 的变化, 按方程 $C = A + B \exp(-t/C)$ 拟合, 并按 $V_0 = B/C$ 计算 Fe(III)不同初始浓度下的反应初始速率 $V_0 (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$, 再将 V_0 与 Fe(III)的初始浓度按 $V_0 = a [Fe(III)]_0^b$ 拟合, 得到 $[Cr(VI)] = 19.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$ $[CH_3COCOONa] = 120 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, Fe(III)浓度影响的表观动力学方程为: $-dC_{Cr(VI)}/dt = 0.44 [Fe(III)]^{1.05}$.

按上述数学处理方法对 2.4 节和 2.5 节进行处理, 可得 $[Cr(VI)] = 19.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$ $[Fe(III)] = 5.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下丙酮酸盐浓度影响的表观动力学方程为: $-dC_{Cr(VI)}/dt = 0.36 [CH_3COCOONa]^{0.39}$; $[CH_3COCOONa] = 120 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[Fe(III)] = 5.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH} = 3.0$ 条件下 Cr(VI)浓度影响的表观动力学方程为: $-dC_{Cr(VI)}/dt = 0.65 [Cr(VI)]^{0.39}$.

将上述 2.3 节—2.5 节中的实验数据按 V_0 对 $[Cr(VI)]^{0.39} [Fe(III)]^{1.05} [CH_3COCOONa]^{0.39}$ 进行线性拟合, 得到 $\text{pH} = 3.0$ 条件下, Cr(VI)光还原的表观动力学方程为: $-dC_{Cr(VI)}/dt = 0.021 [Cr(VI)]^{0.39} [Fe(III)]^{1.05} [CH_3COCOONa]^{0.39}$, ($r^2 = 0.9834$ $n = 15$). 从该方程可以看出, Cr(VI)光还原的初始速率都随各影响因子浓度的增大而增大, 但改变的幅度差异很大. Fe(III)的反应级数 (1.05) 最大, Cr(VI)和 $CH_3COCOONa$ 的反应级数 (都为 0.39) 最小, 因此, Fe(III)是影响反应速率的主要因素. Cr(VI)的光还原处理中, 可以适当提高 Fe(III)浓度, 减少 $CH_3COCOONa$ 用量.

2.7 光还原机理

在 Fe(III)-丙酮酸盐体系中, 对照实验的结果表明, 能充当 Cr(VI)还原剂的不是丙酮酸盐, 丙酮酸盐光解后产生的还原性自由基也不是主要的还原剂, 在实验条件下, 铁羟基配合物光解产生亚铁离子的反应几乎可以忽略. 因此, 可以推论, Fe(III)-丙酮酸盐配合物光解产生的 Fe(II)是还原 Cr(VI)的主要还原剂.



从前面计算得出的表观动力学方程也可以看出, Fe(III)的反应级数为 1.05, 而铬和丙酮酸盐都只有 0.39, 说明 Fe(III)浓度是影响光还原的主要因素, 进一步说明 Fe(II)是 Cr(VI)的主要还原剂.

归纳前面的分析及前人的研究结果, Fe(III)-丙酮酸盐配合物光还原 Cr(VI)的可能机制是: (1) Fe(III)-丙酮酸盐配合物自身光解产生的 Fe(II), 实现对 Cr(VI)的还原, Fe(II)被氧化为 Fe(III), 实现了 Fe(III)/Fe(II)的循环, 加快了反应的进行, 因而可在较低的 Fe(III)浓度下, 完成对 Cr(VI)的还原, 这一途径是 Cr(VI)还原最主要的途径; (2) $\text{pH} = 3.0$ 条件下丙酮酸直接光解产生的还原性自由基如 $CH_3CO\cdot$ 和 $\cdot COOH$ 等对 Cr(VI)的还原; (3) Fe(III)-丙酮酸盐配合物光解后, 其次级光

化学反应产生的还原性自由基如 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$, $\text{O}_2^-\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 等对 Cr(VI) 的还原.

3 结论

铁 丙酮酸盐能光还原 Cr(VI) , 在 $[\text{Cr(VI)}]_0 = 19.2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 20.0\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CH}_3\text{COCOONa}]_0 = 120\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$ 的条件下, 125W 高压汞灯光照 12min , Cr(VI) 的还原率即可达到 100% ; Cr(VI) 光还原的初始速率随着加入的铁 (III)、丙酮酸盐、 Cr(VI) 初始浓度的增加而增加; 表观动力学方程为: $-\text{dC}_{\text{Cr(VI)}}/\text{dt} = 0.021[\text{Cr(VI)}]^{0.39}[\text{Fe(III)}]^{1.05}[\text{CH}_3\text{COCOONa}]^{0.39}$; Fe(III) -丙酮酸盐配合物光解产生的 Fe(II) 是 Cr(VI) 的主要还原剂.

参 考 文 献

[1] Khalil L B, Mourad W E, Rophad M W, Photocatalytic Reduction of Environmental Pollutant Cr(VI) over Some Semiconductors under UV/visible Illumination. *Appl Catal B: Environmental*, 1998, **17**: 267—273

[2] Fu H, Lu G, Li S, Adsorption and Photo-Induced Reduction of Cr(VI) Ion in Cr(VI) -4CP (4-chlorophenol) Aqueous System in the Presence of TiO_2 as Photocatalyst. *J Photochem. Photobiol A: Chem.*, 1998, **114** (31): 81—88

[3] Hug S J, Laubscher H U, Iron (III) Catalyzed Photochemical Reduction of Chromium (VI) by Oxalate and Citrate in Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 160—170

[4] Zhang Z, Wu F, Deng N S, Photochemical Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solutions Containing Fe(III) -Hydroxy Complexes. *Toxicol. Environ. Chem.*, 2001, **82**: 129—137

[5] Wu F, Deng N S, Zuo Y G, Discoloration of Dye Solutions Induced by Solar Photolysis of Ferrixalate in Aqueous Solutions. *Chemosphere*, 1999, **39** (12): 2079—2085

[6] 中国标准出版社第二编辑室编, 中国环境保护标准汇编. 水质分析方法. 北京: 中国标准出版社, 2001

[7] Abdelwahid Melbuki, Mu Y, On the Atmospheric Degradation of Pyruvic Acid in the Gas Phase. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 2003, **157**: 295—300

Cr(VI) REDUCTION INDUCED BY THE PHOTOLYSIS OF IRON (III) – PYRUVATE COMPLEXES

FENG Xiang-hua^{1,2} DING Shimin^{1,2} WU Feng¹ DENG Nan-sheng¹ Niko li Bazhin³

(1 College of Resources and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan, 430072;
2 Department of Chemistry and Environmental Sciences, Fuling Normal University, Chongqing 408003
3 Institute of Chemical Kinetics and Combustion, ul. Institutskaya 3, Novosibirsk 630090, Russia)

ABSTRACT

The photochemical reduction of Cr(VI) in aqueous solutions containing Fe(III) -pyruvate complexes was preliminarily investigated under a high-pressure mercury lamp. The effects of pH , the initial concentrations of Fe(III) , pyruvate and Cr(VI) were also evaluated in details. The kinetics and mechanism of Cr(VI) photoreduction were analyzed. The result indicated that Cr(VI) could be photo-reduced by the iron (III)-pyruvate complexes system and the optimum pH for photo reduction of Cr(VI) was 3.0. The initial rates of Cr(VI) photoreduction increased with the increasing initial concentrations of Fe(III) , pyruvate and Cr(VI) . Under the conditions tested, the apparent kinetics equation was $-\text{dC}_{\text{Cr}}/\text{dt} = 0.021C_{\text{Cr}}^{0.39}C_{\text{Fe}}^{1.05}C_{\text{P}}^{0.39}$. Fe(II) generated by the photolysis of iron (III) – pyruvate complexes was the main reductant.

Keywords chromium, pyruvate, iron, photoreduction