

高铁酸钾氧化降解罗丹明 (RhB) 水溶液的研究^{*}

陆 晶 黄 丽 邵春雷 董文博^{**} 侯惠奇

(复旦大学环境科学研究所, 上海, 200433)

摘 要 利用高铁酸钾氧化降解罗丹明 (RhB) 水溶液. 研究表明, pH 值、反应时间及 K_2FeO_4 投加量等因素对 RhB 的降解效果均有显著影响. 酸性条件有利于 RhB 的降解, K_2FeO_4 投加量在 $n_{K_2FeO_4} : n_{RhB} = 2 : 1$ 时达到最优. pH = 2.0 时, 初始浓度为 $100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 水溶液经 K_2FeO_4 氧化 5 min 后, 脱色率和 COD_{Cr} 去除率分别为 55.64% 和 24.55%. 通过对反应后溶液的荧光光谱分析和 GC/MS 分析, 推测 RhB 首先被 K_2FeO_4 氧化为羟基化 RhB 阴离子 ($RhB^- \cdot OH^-$), 随后进一步被氧化开环.

关键词 高铁酸钾, 罗丹明, 降解.

高铁酸钾是近年来备受瞩目的新型高效水处理剂, 与其它水处理剂相比, 它具有氧化还原电位较高、反应产物对环境无毒害以及絮凝作用较强等优势^[1, 2]. 国内外文献已多次报道了 K_2FeO_4 与多种污染物反应的实验室研究及运用 K_2FeO_4 处理多种受污染水体的实际工艺^[3, 4], 而对于占工业废水中比重较大且较难降解的染料废水来说, 虽然有 K_2FeO_4 降解该类废水可行性的相关报道^[5, 6], 但其对反应机制的剖析和最优反应条件的探索还不够深入和充分.

本文选用罗丹明 B (rhodamine B, 简称 RhB) 水溶液作为研究对象, 并和 K_2FeO_4 组成反应体系, 通过检测 RhB 水溶液的脱色率和 COD_{Cr} 去除率来考察 K_2FeO_4 对这种染料废水的降解过程及最优反应条件, 为实际工业化运用打下一定的理论基础.

1 实验部分

1.1 实验方法

在磁力搅拌下投加一定量的 K_2FeO_4 粉末于 RhB 溶液中, 迅速用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液将反应液调节至一定酸度 (pH = 2), 反应 5 min, 用 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液将反应液酸度调回中性 (pH = 7), 使反应终止, 并在中性条件下继续搅拌 5 min, 以便尽可能发挥 $Fe()$ 的絮凝作用. 滤除反应液中 $Fe(OH)_3$ 絮状沉淀, 对清液进行各项分析.

1.2 分析方法

采用分光光度法及重铬酸钾快速测定法测定脱色率及 COD_{Cr} 去除率.

分光光度法运用 721 型分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司) 和 S-3100 二极管阵列紫外可见吸收光谱分析仪 (韩国 SCINCO 公司) 对清液进行吸光度检测. 由于 RhB 溶液的最大吸收波长会随着溶液 pH 值变化, 因此, 在待检测液中加入 KH_2PO_4 -NaOH 缓冲溶液, 使 pH 值固定为 6. K_2FeO_4 的吸收峰 (485—525 nm) 对测定没有干扰.

荧光信号使用纳秒级激光闪光光解装置观测. 采用 R928 型 5-stage 光电倍增管检测溶液经激光引发产生的发光信号.

2 结果与讨论

2.1 溶液初始 pH 值对 RhB 降解效果的影响

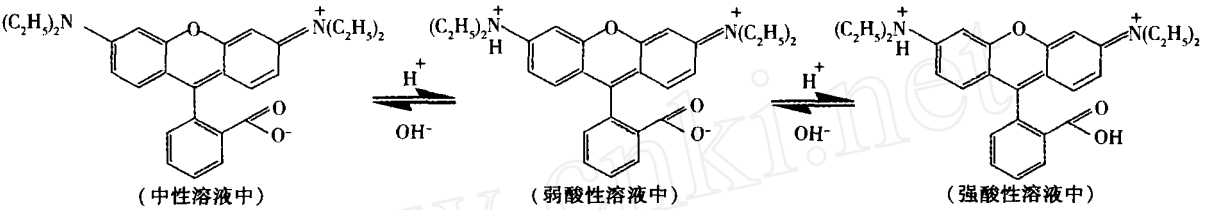
2006 年 6 月 6 日收稿.

^{*}上海市环境保护科学技术发展基金资助项目: 沪环科 (05—22). ^{**}通讯联系人: 021-65642030, wbdong@fudan.edu.cn

取 50 ml 100 mol · l⁻¹ RhB 溶液，按 K₂ FeO₄与 RhB 摩尔比为 5 1 投加 K₂ FeO₄粉末，用 3 mol · l⁻¹ H₂ SO₄ 调节反应液至不同酸度进行反应. pH 值对 RhB 溶液脱色率和 COD_{Cr}降解率的影响如图 1 所示. 由图 1 可见，K₂ FeO₄与 RhB 反应的最佳 pH 值为 1—2 溶液酸度的变化对高铁酸钾的氧化性、分解反应性、质子化程度以及对有机物的质子化程度都有不同程度的影响，正是这些因素造成了 pH 值对高铁酸钾降解有机物的复杂影响.

Delaude 等^[7]计算了不同 pH 值条件下 FeO₄²⁻，HFeO₄⁻，H₂ FeO₄和 H₃ FeO₄⁺的分布系数，表明 pH 值为 2—7 的溶液中质子化粒子 HFeO₄⁻和 H₂ FeO₄为高铁酸根的主要存在形式. 与非质子化高铁酸根相同，质子化高铁酸根也具有氧化性，且其氧化能力强得多. 据文献报道，与醇类物质的反应过程中，质子化高铁酸根的反应速率大约是非质子化高铁酸根的 25 倍^[8].

此外，随着酸度的增加，RhB 在溶液中会发生如下质子化过程^[9]：



对于 RhB 来说，随着溶液 pH 值的降低，RhB 在水相中的质子化程度提高，RhB 结构中羧基上 O 的电荷密度会发生改变. 强酸性溶液中质子化程度最高的 RhB 结构中羧基上 O 的净电荷为 - 0.34，为整个离子电荷密度的最低值^[10]，成为 K₂ FeO₄氧化 RhB 的可能进攻缺口，对反应的发生将会起到较大的推动作用. 另一方面，K₂ FeO₄的稳定性则随着酸度的升高而下降. 研究表明，在 pH 值为 9.2 的溶液中，FeO₄²⁻分解的表观一级反应速率常数为 1 × 10⁻⁴ s⁻¹，而 pH 值为 7.1 时，该常数为 3.9 × 10⁻³ s⁻¹^[11]，由此可见，酸性溶液中 FeO₄²⁻的分解反应将进一步加快. Nigel Graham 等报道，高铁酸根氧化苯酚或 4 氯酚的最佳 pH 值为 8—9.2^[12]. 这是因为，对于苯酚或 4 氯酚等较易被氧化的有机物而言，碱性条件下高铁酸根的氧化能力已足够强，因此，FeO₄²⁻的稳定性就成为影响它们氧化效率的主要因素. 而对于像 RhB 这样较难降解的有机物来说，碱性条件下 K₂ FeO₄较低的氧化还原电势就成为有机物氧化过程的主要障碍，要克服这一障碍只有提高酸度. 尽管随着酸度的提高 FeO₄²⁻的分解加快，在一定酸度条件 (pH = 1—2) 下，RhB 却表现出了最佳的去除效率.

2.2 氧化反应时间和絮凝时间对 RhB 溶液降解效果的影响

K₂ FeO₄氧化有机物后会转化为 Fe()离子，在中性和碱性条件下，Fe()离子对溶液中的有机物能够产生絮凝作用. 姜洪泉等、陈颖等、曲久辉等在相关文献^[1, 2, 3, 4]中都曾报道过，高铁酸钾降解有机污染物时同时存在着氧化作用和絮凝作用. 为了深入了解两种作用分别对高铁酸钾降解 RhB 溶液的贡献，本文分别考察了氧化反应时间及絮凝时间对于 RhB 降解效果的影响.

取 100 mol · l⁻¹ 的 RhB 溶液 50 ml，按高铁酸钾与罗丹明 B 初始摩尔比为 3 1 投加 K₂ FeO₄. 快速加入适量 3 mol · l⁻¹ H₂ SO₄ 溶液，使反应在 pH = 2 的条件下进行. 反应时间对 RhB 溶液脱色率的影响见图 2 随着反应时间的增加，RhB 溶液脱色率快速上升，当反应时间超过 5 min 后则趋于平缓.

对于 100 mol · l⁻¹ 的 RhB 溶液，按 n_{K₂ FeO₄} / n_{RhB} = 3 1 投加 K₂ FeO₄，不同时刻反应液 (稀释 30 倍) 的可见吸收光谱如图 3 所示. 在 480—600 nm 范围内，吸光度随反应的进行呈正比例下降. 这说明 K₂ FeO₄ 能够快速氧化 RhB 致使其降解. RhB 分子是由多个苯环组成的平面结构，并且有一个可旋转的苯环连接在桥碳原子上. RhB 的光学特性主要取决于其分子的平面结构. 一旦 RhB 分子的平面结构被部分破坏，其分子对 480 —600 nm 范围的光的吸收将大幅度下降. 但是，K₂ FeO₄ 并不能把

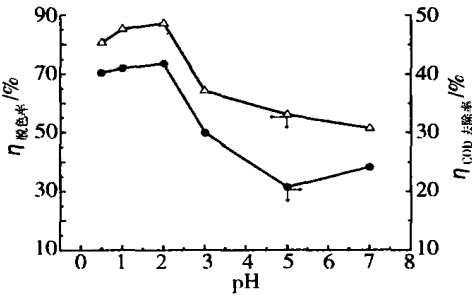


图 1 pH 值对 RhB 溶液脱色率和 COD_{Cr}去除率的影响

Fig. 1 Effect of pH on decolourisation and the removal of COD_{Cr}

RhB^{2+} 完全氧化成 CO_2 和 H_2O , 只能部分氧化 RhB^{2+} 为分子量较小的有机物, 故相同反应条件下, 溶液脱色率较 COD_{Cr} 去除率高. 5 min 后 RhB 去除率明显减缓 (图 2), 这可能是由于随着高铁酸根在

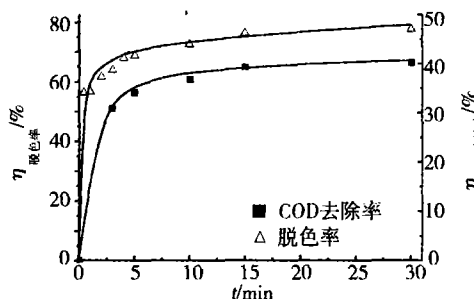


图 2 氧化反应时间对 RhB 溶液脱色率的影响

Fig. 2 Effect of oxidation reaction time on decolourisation

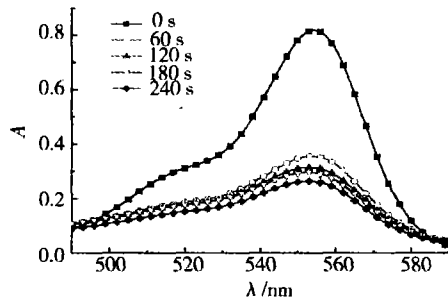


图 3 不同时刻反应液的可见吸收光谱图

Fig. 3 Time dependent VIS spectrum of solution

反应过程中的快速消耗, 高铁酸根的浓度急剧下降, 使其与 RhB 的实际反应速率变慢所致. 取 50 ml $100 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 RhB 溶液, 按反应摩尔比 ($n_{\text{K}_2\text{FeO}_4} : n_{\text{RhB}}$) 3:1 投加 K_2FeO_4 . 在 $\text{pH} = 2$ 下反应 5 min, 用 NaOH 溶液把反应液调节回中性, 并在匀速搅拌下进行絮凝. 实验表明, 改变絮凝时间对于 RhB 的脱色率没有影响. 为了进一步探究絮凝作用对 K_2FeO_4 降解 RhB 的贡献, 取 20 ml $100 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 RhB 溶液按上述条件进行反应并絮凝 5 min, 反应液经离心分离, 分离出的絮状沉淀经稀硫酸溶解后得澄清溶液, 对该溶液上清液分别进行 COD_{Cr} 检测. 结果表明, 沉淀中所含 COD_{Cr} 量占 COD_{Cr} 总去除量的 46.84%. 显然, 吸附在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀中的有机物占有相当可观的比例. 然而研究表明, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对 RhB 之类的染料的吸附能力较差^[15], 因此, 沉淀中所含的有机物主要是高铁酸钾降解罗丹明后的氧化产物. 由此可见, 高铁酸钾降解 RhB 时同时存在直接氧化作用和絮凝作用.

2.3 K_2FeO_4 投加量对 RhB 降解率的影响

分别取 50 ml $500 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $100 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 RhB 溶液, 按 $n_{\text{K}_2\text{FeO}_4} : n_{\text{RhB}}$ 为 0.5:1—6:1 投加 K_2FeO_4 , 在 $\text{pH} = 2$ 下反应 5 min, 用 NaOH 溶液把体系调节回中性. 如图 4 所示, 当 RhB 溶液浓度一定时, 随反应摩尔比的提高, 溶液中可氧化 RhB 的 K_2FeO_4 数量增加, 从而导致 RhB 溶液脱色率与 COD_{Cr} 的去除率升高.

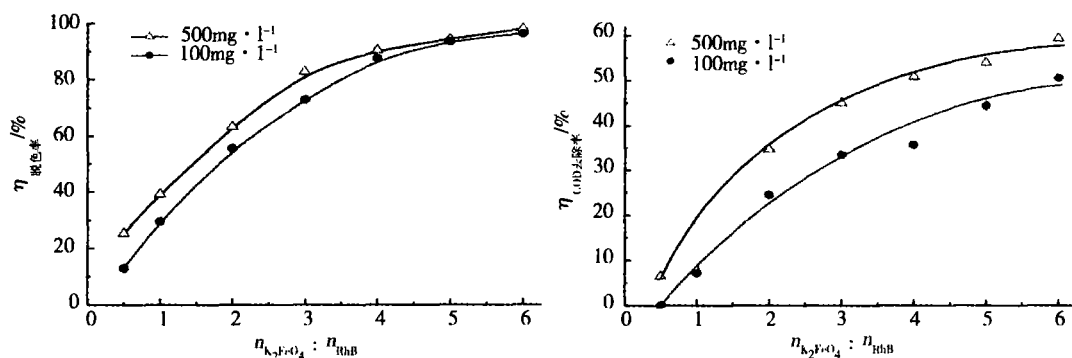


图 4 K_2FeO_4 和 RhB 初始浓度比对 RhB 溶液脱色率和 COD_{Cr} 降解率的影响

Fig. 4 Effect of the initial ratio of K_2FeO_4 to RhB on decolourisation and the removal of COD_{Cr}

为了更清楚地了解单位 K_2FeO_4 投加量对 RhB 溶液降解所起的作用, 下文引入参数: 单位质量高铁酸钾色度去除量 (M_1) 和单位质量高铁酸钾 COD_{Cr} 去除量 (M_2). 无论是处理低浓度的 RhB 溶液还是高浓度的 RhB 溶液, 反应摩尔比对于单位质量高铁酸钾 COD_{Cr} 去除量以及单位质量高铁酸钾色度去除量的影响基本保持一致 (见图 5). 即在反应摩尔比为 2 时, 单位质量高铁酸钾 COD_{Cr} 去除量达到最高, 此时, RhB 溶液脱色率和 COD_{Cr} 去除率分别为 55.64% 和 24.55%. 而单位质量高铁酸钾色度去除量则除反应摩尔比为 0.5 时低浓度 RhB 溶液数值略低外, 一直随着摩尔比增大而减小. 当反应摩尔

比一定时，高铁酸钾对于高浓度 RhB 溶液的处理效果和单位质量 K_2FeO_4 所致降解效果均优于对低浓度 RhB 溶液的处理效果和单位质量 K_2FeO_4 所致降解效果。这可能是由于溶液中 RhB 浓度上升，使得 RhB 和 FeO_4^{2-} 及 $HFeO_4^-$ 的碰撞几率大为增加，有效地抑制了 FeO_4^{2-} 及 $HFeO_4^-$ 与体系中其它物质 (H_2O , Fe^{3+}) 的一些副反应。

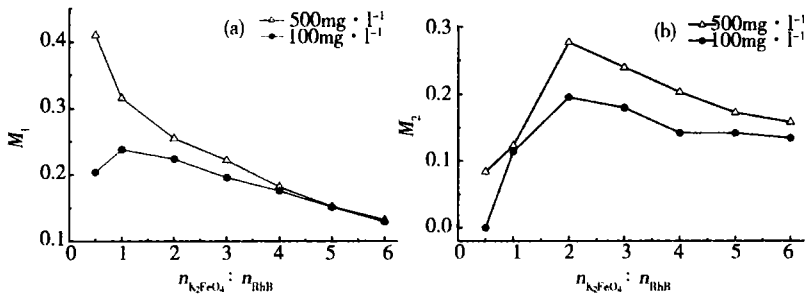


图 5 K_2FeO_4 和 RhB 的摩尔比对单位质量高铁酸钾色度 (a) 和单位质量高铁酸钾 COD_{Cr} (b) 去除量的影响

$$M_1 = (C_{RhB} \cdot V_{RhB} \cdot \eta_1) / m_{K_2FeO_4}, M_2 = (COD_{RhB} \cdot V_{RhB} \cdot \eta_2) / m_{K_2FeO_4}$$

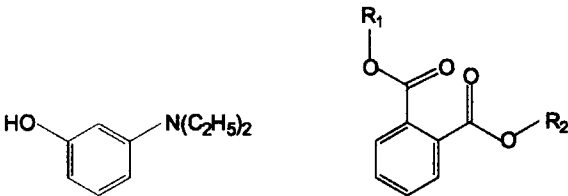
Fig.5 Effect of the initial ratio of K_2FeO_4 to RhB on decolourisation (a) and the removal of COD_{Cr} (b) by per K_2FeO_4 dosage

2.3 高铁酸钾降解 RhB 的产物分析及可能降解机理探讨

首先是在样品池中加入 $2.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液 ($100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液稀释 40 倍后)，测量 380—840 nm 范围内原液的发光信号。结果表明，RhB 的荧光信号仅出现在 500 nm—750 nm 波段内。向 $100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液中加入 K_2FeO_4 ，使其在 $\text{pH} = 2$ 的条件下反应并按同比例稀释后，再进行发光信号检测。经比较，500—750 nm 波段内的荧光强度明显减弱，同时在 380—470 nm 处有新的发光信号出现。实验证明， $Fe()$ 离子溶液在该波段无发光现象，因此该波段的荧光信号必定是由高铁酸钾氧化 RhB 过程中产生的中间产物造成。

高铁酸根氧化 RhB 的反应。首先， K_2FeO_4 进攻 RhB 离子电荷密度最低的位置羧基中的 O，形成 $RhB-FeO_4^-$ 复合物，进而将其氧化为激发态羟基化 RhB 阴离子 ($RhB^{\cdot-}OH^{\cdot-}$)。 $RhB^{\cdot-}OH^{\cdot-}$ 经辐射跃迁至基态羟基化 RhB 阴离子 ($RhB^{\cdot-}OH^-$)，并伴有发光现象。在荧光检测实验中，基态的 $RhB^{\cdot-}OH^-$ 受激光激发再次跃迁至 $RhB^{\cdot-}OH^{\cdot-}$ ，380—470 nm 的发光现象可能是 $RhB^{\cdot-}OH^{\cdot-}$ 在退激时形成的。该中间产物的荧光发射光谱与激发态的羟基化 RhB 阴离子的化学发光光谱^[16]吻合。

为了确认高铁酸钾降解 RhB 的最终产物，配制 $100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液 50 ml，按 K_2FeO_4 与 RhB 初始摩尔比分别为 2:1 和 4:1 投加 K_2FeO_4 。快速加入适量 $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液，使得溶液在 $\text{pH} = 2$ 的条件下进行反应。反应液经二氯甲烷萃取有机相后，进行 GC-MS 分析。从色谱图可知，保留时间为 9.803，10.477，11.377 和 11.784 min 等处均有明显的色谱峰出现，当 K_2FeO_4 投加量增加后，9.803 和 11.377 min 处的色谱峰增高经质谱检测分析，两处色谱峰代表的物质分别为：



式中， R_1 和 R_2 为直链丁基。而保留时间为 10.477 和 11.784 min 等处的色谱峰对应的物质结构与 11.377 min 处的分子结构十分接近，仅在 R_1 和 R_2 处有差别，同样为直链或支链的烷基。

保留时间为 11.377 min 的物质的分子结构与羟基化 RhB 阴离子 ($RhB^{\cdot-}OH^-$) 的部分官能团结构极为相似，由此可以推测，中间产物羟基化 RhB 阴离子在反应中被进一步氧化，原分子结构在桥碳原子处发生断键。断裂形成的碎片发生水解，形成了与邻苯二甲酸近似的结构，最后与反应中产生的烷基碎片发生反应得到 11.377 和 11.784 min 等处对应的分子结构。与此同时，羟基化 RhB 阴离子中类似于氧杂蒽的部分结构被 K_2FeO_4 氧化并发生开环，最终形成了 9.803 min 处所对应的分子结构。

3 结论

实验表明, K_2FeO_4 与 RhB反应的最佳 pH值为 1—2, K_2FeO_4 投加量在 $n_{K_2FeO_4}: n_{RhB} = 2:1$ 达到最优. 强酸性条件所引起的 K_2FeO_4 稳定性下降和强碱性条件下 K_2FeO_4 氧化还原电势的降低, 都会导致降解效果变差. K_2FeO_4 可快速氧化 RhB, 在氧化反应过程中产生的某些氧化性中间产物可将其进一步氧化, 使得 RhB溶液脱色率有所提高. K_2FeO_4 在反应过程中生成的 $Fe(OH)_3$ 对 RhB的氧化产物有相当的吸附能力, 其吸附的有机物量占溶液 COD_{Cr} 总去除量的 46.84 %.

通过对反应前后溶液的荧光光谱分析及对反应产物的 GC-MS分析, 推测羟基化 RhB阴离子可能是 K_2FeO_4 和 RhB反应的中间产物, 反应的主要最终产物为 5叔氨基苯酚和邻苯二甲酸酯类衍生物.

参 考 文 献

- [1] 姜洪泉, 于秀娟, 王鹏等, 高铁酸钾预氧化去除水中苯酚及其机理 [J]. 中国给水排水, 2003, 19 (8) 47—48
- [2] 刘伟, 马军, 高铁酸钾预氧化处理受污染水库水 [J]. 中国给水排水, 2001, 17 (7) 70—73
- [3] 曲久辉, 林谔, 田宝珍等, 高铁氧化去除饮用水中邻氯苯酚的研究 [J]. 环境科学学报, 2001, 21 (6) 701—704
- [4] 郭国瑞, 钟海山, 高铁酸钾在造纸废水处理中的应用 [J]. 赣南师范学院学报, 2002, 6 48—50
- [5] 孟祥茹, 贾汉东, 刘学军等, 高铁酸钾对偶氮及酞类染料的脱色作用 [J]. 郑州大学学报 (自然科学版), 2001, 33 (3) 78—80
- [6] 马君梅, 龚峰景, 汪永辉, 高铁酸钾预处理印染废水的可行性研究 [J]. 云南环境科学, 2004, 23 (4) 59—61
- [7] Delaude L, Laszlo P, A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate (VI) [J]. J. Org. Chem., 1996, 61 6360—6370
- [8] Norcross B E, Lewis W C, Gai H, Noureldin N A, et al., The Oxidation of Secondary Alcohols by Potassium Tetraoxoferrate (VI) [J]. Can. J. Chem., 1997, 75 129
- [9] 陈填烽, 杨芳, 郑文杰等, $Se(IV) - I^- - L$ ($L = RhB, MG, MV, CV$) 三元配合物的合成与表征 [J]. 暨南大学学报 (自然科学版), 2003, 24 (5) 88—92
- [10] 刘绍璞, 刘忠芳, 李明, 离子缔合物二级散射光谱的分析应用 I 硒 (IV) 碘化物 罗丹明 B体系 [J]. 化学学报, 1995, 53 1178—1184
- [11] Li C, Li X Z, Graham N, A Study of the Preparation and Reactivity of Potassium Ferrate [J]. Chemosphere, 2005, 61 537—543
- [12] Graham Nigel, Jiang Cheng-chun, Li Xiang-Zhong et al., The Influence of pH on the Degradation of Phenol and Chlorophenols by Potassium Ferrate [J]. Chemosphere, 2004, 56 949—956
- [13] 陈颖, 李金莲, 王宝辉等, 高铁酸钾滤液氧化降解 HPAM的研究 [J]. 化工进展, 2005, 24 (1) 68—70
- [14] 曲久辉, 林谔, 田宝珍等, 高铁酸盐氧化絮凝去除水中腐殖质的研究 [J]. 环境科学学报, 1999, 19 (5) 511—514
- [15] 孔庆安, 吴奇藩, 王超, 印染废水混凝脱色机理 [J]. 中国给水排水, 1995, 11 (3) 31—33
- [16] Ma Yongjun, Jin Xiaoyong, Zhou Min et al., Chemiluminescence Behavior Based on Oxidation Reaction of Rhodamine B with Cerium (IV) in Sulfuric Acid Medium [J]. Analytica Chimica Acta., 2003, 489 173—181

DEGRADATION OF RHODAMINE B SOLUTION WITH POTASSIUM FERRATE

LU Jing HUANG Li SHAO Chun-lei DONG Wen-bo HOU Hui-qi

(Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai, 200433, China)

ABSTRACT

In this paper, we studied the degradation of Rhodamine B (RhB) by use of K_2FeO_4 . The degradation efficiency of RhB was determined as a function of pH, reaction time, initial concentration of K_2FeO_4 . Acid condition, especially pH 2.0 is preferred. Higher degradation efficiency was achieved when the initial of K_2FeO_4 to RhB was 2:1. After 50 ml of $100\text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ RhB solution was oxidized by K_2FeO_4 for 5 min, the decolourisation rate of RhB reached up to 55.64% and COD_{Cr} reduced 24.55%. Fluorescence spectrum analysis and GC-MS analysis indicated that RhB was initially oxidized to $RhB^{\cdot-}OH^{\cdot-}$ and then underwent ring cleavage to small molecules.

Keywords: potassium ferrate, Rhodamine B, degradation