

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018051303

熊文瑄, 艾靖, 江山, 等. 大环多胺镍配合物催化过氧化氢降解碱性品红催化性能与机理[J]. 环境化学, 2018, 37(12): 2701-2710.

XIONG Wenxuan, AI Jing, JIANG Shan, et al. Catalytic performance and mechanism of nikle chloride hexahydrate in basic fuchsin degradation [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12): 2701-2710.

大环多胺镍配合物催化过氧化氢降解碱性品红 催化性能与机理*

熊文瑄¹ 艾靖¹ 江山¹ 王东升² 夏华^{1**}

(1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉, 430070; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要 以大环多胺镍配合物 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 为催化剂 ($\text{L}=1,8\text{-二甲基-}1,3,6,8,10,13\text{-六氮杂十四烷}$), H_2O_2 为氧化剂, 碱性品红为底物, 研究了催化剂用量、氧化剂投入量、底物浓度、反应溶液 pH 值、反应温度、常见阴离子和天然有机物对催化反应效率的影响. 结果表明, 反应体系 $\text{pH}=6$, 催化剂浓度 $200\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 碱性品红浓度 $15\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氧化剂投入量 $0.12\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 $50\ ^\circ\text{C}$ 下反应催化速率达最大值, $10\ \text{min}$ 内碱性品红脱色率 96.7% . 通过自由基淬灭实验和电子顺磁共振测试发现 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 反应体系中主要起氧化降解作用的自由基是 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 并推测反应机理为: 过氧化氢与大环多胺镍配位化合物的中心离子镍配位, 形成一个五配位的配位化合物, 配位化合物在溶液中分解能给出超氧离子, 超氧离子降解碱性品红.
关键词 大环多胺镍配合物, 碱性品红催化降解, 催化机理.

Catalytic performance and mechanism of nikle chloride hexahydrate in basic fuchsin degradation

XIONG Wenxuan¹ AI Jing¹ JIANG Shan¹ WANG Dongsheng² XIA Hua^{1**}

(1. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan, 430070, China;

2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: Nikle chloride hexahydrate $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ was used as catalyst for basic fuchsin (BF) degrodation in the present of H_2O_2 . The effects of catalyst and H_2O_2 dosage, substrate (BF) concentration, pH and temperature on BF removal were optimized, and impacts of the common anions and natural organic matters on BF degradation were investigated. It was found that $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ had a great catalytic capacity on BF removal and the decoloration rate reached 96.7% in $10\ \text{min}$ under the optimal conditions at $50\ ^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$, $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$, H_2O_2 and BF concentration of $200\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.12\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $15\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Moreover, ESR and radical quenching tests indicated that $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals were the main contributing radicals generated in the $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}_2$ system which could further degrade BF or other dyes into smaller molecules. The reacion mechanism was proposed as follows. Pentamethene coordination compound was formed through the coordination process of H_2O_2 with the central nickel ion of nikle chloride hexahydrate, and the coordination compounds could stimulate the generation of $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals, which could further degradate BF in aqueous solution.

Keywords: nikle chloride hexahydrate, catalytic degradation of basic fuchsin, catalytic mechanism.

2018 年 5 月 13 日收稿 (Received May 13, 2018).

* 国家自然科学基金 (51478445, 21277130) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51478445, 21277130).

** 通讯联系人, Tel: 1527187629, E-mail: 15271877629@163.com

Corresponding author, Tel: 1527187629, E-mail: 15271877629@163.com

染料污染的问题一直是亟待解决的全球性问题,染料污水的排放不仅带来审美污染,而且会产生严重的环境问题.碱性品红是纺织业、印刷业、制革业、涂料、造纸业等行业中常用的染料,广泛用做纺织品、纸张和皮革等各种材料的染色剂^[1],因其毒性和致癌性,被多个国家和政府列为可疑致癌物^[2].已有许多方法用于处理染料工业废水,但从有效性、经济成本以及处理过程对环境的影响等因素考虑各有一定的局限性,近年来,高级氧化技术(AOPs)由于能广泛氧化降解各类难降解的有机物^[3],在污水处理上有非常广泛的应用.高级氧化技术(APOs)是一类基于产生高氧化活性自由基降解有机污染物的技术,主要包括 Fenton 反应、类 Fenton 反应、 O_3/UV 、 O_3/H_2O_2 及光催化反应等^[4].2002 年 Deepak B Akolekar 等分别以单一金属和混合金属为催化剂使用湿法氧化和催化湿法技术降解造纸工业废料中的有机物,总有机碳去除率大于 84%^[5].2004 年杜鸿章等以金属-稀土金属双活性组分为催化剂使用催化湿式氧化法处理 H-酸母液印染废水,色度去除率达 98.2%^[6].2009 年赵彬侠等制备了 MnO_x-CeO_2 系列催化剂用于湿式氧化法处理农药废水,COD 去除率最大为 89.3%^[7].

虽然国内外学者对高级氧化技术进行了广泛和深入的研究,但仍然还有需要深入探讨的问题,寻找高活性、高效率且广泛实用的新型催化剂仍然是这个领域的研究热点和前沿.大环多胺配合物具有的结构特征,非常适合作为催化氧化的催化剂,Gokulakrishnan S 等^[8]用大环多胺镍配合物作为催化剂,以过二硫酸钾作为氧化剂,氧化降解孔雀石绿.得到了较好的催化降解的效果,5 min 内的染料降解率可达 94%;但其底物种类较单一,广泛性不够,且催化机理不够清晰,因此有必要进一步的研究.本文采用模板法合成了大环多胺镍配合物 $[NiL](ClO_4)_2$ ($L=1,8$ -二甲基-1,3,6,8,10,13 六氮杂十四烷),并用于催化过氧化氢降解碱性品红,取得了较好的催化效率,并初步探讨了其催化机理.

1 材料与方法 (Materials and methods)

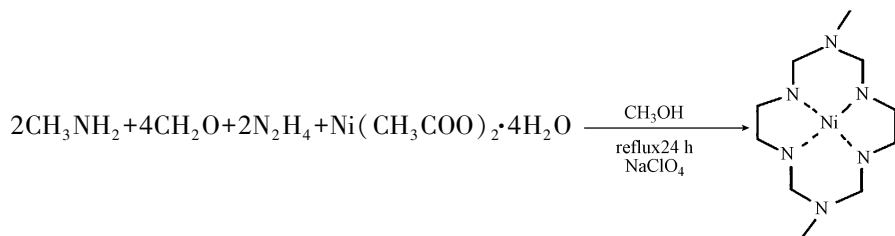
1.1 主要仪器和试剂

UV-2600 可见光-紫外分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司),Nicolet6700 傅里叶红外变换光谱仪(美国赛默-飞世尔有限公司),UV-2550PC 紫外可见漫反射光谱仪(日本岛津公司),FE20 酸度计(梅特勒-托利多仪器公司),JES-FA200 电子顺磁共振仪(日本电产株式会社),FP-6500 荧光分光光度计(JASCO 日本分光公司).

$NiCl_2$ (分析纯,含量 $\geq 98.0\%$),碱性品红(化学纯,含量 $\geq 88.0\%$),过氧化氢(化学纯,浓度 $\geq 30\%$),盐酸(分析纯,浓度 $\geq 36.0\%$),氢氧化钠(分析纯,含量 $\geq 96.0\%$),氯化钠(分析纯,含量 $\geq 99.5\%$),硫酸钠(分析纯,含量 $\geq 99.0\%$),叔丁醇(分析纯,浓度 $\geq 99.5\%$),对苯醌(分析纯,浓度 $\geq 98.0\%$),以上药品购于北京百灵威科技有限公司,如无特殊说明,实验中用水为去离子水.

1.2 催化剂 $[NiL](ClO_4)_2$ 的合成

按照文献^[9]的方法,将 12.4 g $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 溶解于 100 mL 甲醇中,在不断搅拌下,缓慢加入 6 g 乙二胺、16.2 g 36% 甲醇和 7.5 g 40% 甲胺,混合液转移到 250 mL 三颈烧瓶中,在 70 °C 的油浴锅中搅拌回流 24 h,趁热抽滤得棕色滤液,加入过量的 $NaClO_4$ 甲醇溶液,生成黄色的粉末状沉淀,抽滤,用甲醇多次洗涤固体产物,黄色粉末在 70 °C 下真空干燥.反应方程式如下:



1.3 催化剂的表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)

使用 VERTEX 70 Bruker 傅里叶红外变换光谱仪扫描 $[NiL](ClO_4)_2$ 固体样品分析其物质结构.测试前进行干燥处理并用 KBr 压片,扫描波数范围为 4000—400 cm^{-1} .

1.3.2 紫外可见漫反射光谱(DRUV-VIS)

使用 UV-2550PC 紫外可见漫反射光谱仪对 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 固体样品进行吸收测试,测试波长范围为 240—850 nm,扫描精度为 0.5 nm.

1.4 催化降解实验

用蒸馏水配制 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱性品红溶液($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的大环多胺镍配合物溶液作为储备液.取一定量 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 碱性品红溶液、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ (简称 NiL^{2+}) 溶液,均匀混合,加入一定体积的 30% H_2O_2 ,定溶到 10 mL,摇匀.用 UV-2600 紫外分光光度计测定碱性品红在 543 nm 处的吸光度,按下式计算碱性品红的降解率:

$$\text{降解率} = \frac{A_t - A_0}{A_0} \times 100\%$$

式中: A_0 为碱性品红的起始吸光度; A_t 为碱性品红在 t 时刻的吸光度.

1.5 三维荧光测试(EEM)

以过滤后的自然水作为溶剂水,配制催化降解体系,使用 FP-6500 荧光分光光度计测量催化降解前、后的三维荧光,评价自然水样中的有机物对催化降解的影响,测试条件是:激发波长 200—400 nm,发射波长 220—550 nm.

1.6 电子顺磁共振波谱(ESR)

催化降解体系的电子顺磁共振波谱(ESR)由 JES-FA200 电子顺磁共振仪在室温下测量;仪器测试条件为调制幅度 1.6 G,中场 325 G,时间常数 0.03 s,微波功率 4 mW,微波频率 9.14 GHz.测试方法为在 2 mL 连盖离心管内依次加入 3 μL DMPO($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、大环多胺镍配合物($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 30% H_2O_2 ($0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),并在旋涡振荡器上震荡 2 min 使其均匀混合,然后用毛细管吸取少量样品放于核磁管内,且叔丁醇和对苯醌分别作为 $\text{OH} \cdot$ 和 $\text{O}_2 \cdot$ 自由基的猝灭剂,置于电子顺磁共振仪凹槽内进行测试.数据由 origin 9.0 处理.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂 NiL^{2+} 的光谱特征

图 1 是催化剂 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 固体的紫外可见漫反射光谱,从图 1 中可以看到,在可见光区配合物 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 只有一个吸收峰,特征吸收波长为 451 nm,与文献中的报道基本一致^[9],说明得到的配合物 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 具有平面正方形的空间构型.配合物 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 溶液在 200—800 nm 波长范围内的紫外可见吸收光谱如图 2 所示,在可见光区也只有一个吸收峰,最大吸收波长位于 445 nm,与固体紫外可见漫反射特征吸收波长相近,说明配合物在水溶液中是稳定的,且配合物在水溶液中其空间构型没有发生变化.与文献报道的 446 nm 基本相符.在最大吸收波长处的摩尔吸光系数为 $64.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

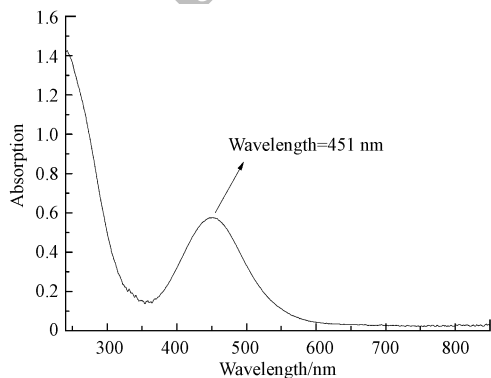


图 1 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 紫外可见漫反射光谱

Fig.1 UV-vis DRS spectrum of $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$

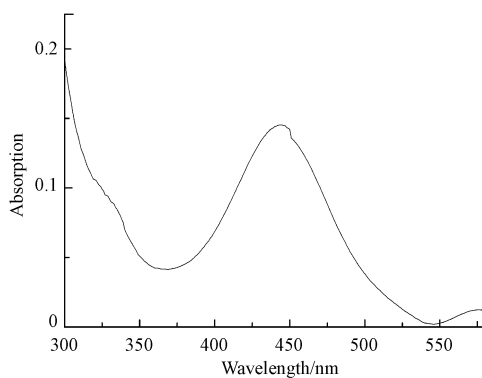


图 2 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 的紫外可见吸收光谱

Fig.2 UV-vis absorption spectrum of $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$

图 3 是 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 的傅里叶变化红外光谱图,从图上可以看到位于 3255 cm^{-1} 的吸收峰是大环多胺上的 N—H 吸收振动峰;在 2938 cm^{-1} 的吸收峰是大环多胺上亚甲基的 C—H 伸缩振动峰;位于 1660 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰;而位于 1084 cm^{-1} 的吸收峰则是弱配位的高氯酸根的振动峰,所有吸收峰与文献报道 L 配体的红外特征峰相吻合,这再次表明合成得到的化合物就是目标产物.

2.2 大环多胺镍配合物的催化性能

按实验方法 1.4 比较了大环多胺镍配合物作为催化剂、同浓度的 Ni^{2+} 作为催化剂和不加任何物质作为催化剂时, H_2O_2 氧化降解碱性品红的实验,实验结果如图 4 示.从图 4 可以看到,当体系中没有加入任何催化剂时, H_2O_2 碱性品红有一定的氧化降解能力,20 min 内碱性品红的降解率只有 81.21%;而当以 Ni^{2+} 作为催化剂时,20 min 内碱性品红的降解率却只有 78.7%,低于没有催化剂的降解率,这说明镍离子不仅不能加快催化降解反应的速率,反而会抑制催化降解反应的速率,推测理论上的可能原因是二价镍离子和过氧化氢形成相应的配位化合物,使得过氧化氢的有效浓度降低,而导致催化反应速度降低;当大环多胺镍配合物作为催化剂时,20 min 内碱性品红的降解率可以达到 97.2%,极大加快了催化降解反应的速率,说明大环多胺镍配合物对 H_2O_2 氧化降解碱性品红的反应有很好的催化作用.

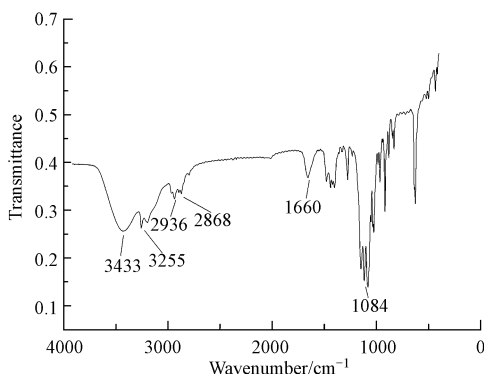


图 3 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$ 的傅里叶变换红外光谱
Fig.3 FT-IR spectrum of $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$

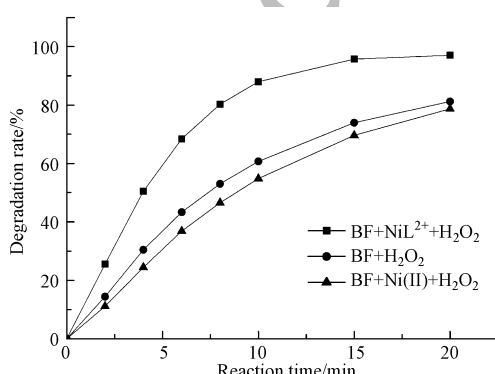


图 4 催化剂种类对碱性品红降解影响
Fig.4 Effect of catalyst type on BF degradation

2.3 催化剂浓度对碱性品红降解影响

催化剂浓度可能是影响催化降解反应速率的因素,在其它条件保持一致的条件下,试验了催化剂浓度对碱性品红降解反应速率的影响,实验结果如图 5 所示,数据表明随着配合物浓度的增加,碱性品红降解速率先升高后降低,配合物浓度为 $200\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降解速率达最大值.再增加配合物浓度时,催化降解速率下降.在后面的实验中配合物浓度为 $200\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

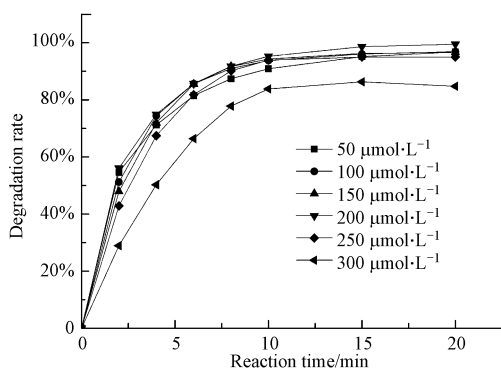


图 5 催化剂浓度对碱性品红降解影响
Fig.5 Effect of NiL^{2+} dosage on BF degradation

2.4 pH 值对碱性品红降解影响

反应体系的 pH 值也是影响反应速率的因素之一,按照实验方法将反应体系的 pH 值控制在 2—9 的范围内,实验了反应体系的 pH 值对催化降解速率的影响.实验结果如图 6 所示.从图 6 可以看到, pH 2 时,在 20 min 内碱性品红的降解率仅为 84.1%;pH 值为 4—7 时,20 min 内碱性品红的降解率接近 100%,表明大环多胺镍配物的催化体系在弱酸性到中性的环境中都有很好的催化性能,具有较宽的 pH 值适应性,克服了传统的芬顿反应只有在强酸性介质中,才有较好的催化活性的缺陷,减少了催化反应的后处理过程.在后面的实验中控制反应体系的 pH 值为 6.

2.5 过氧化氢的浓度对碱性品红降解影响

按实验方法,在其它条件保持不变下,分别加入过氧化氢 0.06、0.08、0.1、0.12、0.14、0.16 mol·L⁻¹,试验过氧化氢的浓度对碱性品红降解的影响,实验结果如图 7 所示.由图 7 可见,过氧化氢的浓度对碱性品红催化降解速率无明显影响.考虑过氧化氢的浓度适当过量,将有利于碱性品红的完全降解,在后面的实验中过氧化氢的浓度为 0.12 mol·L⁻¹.

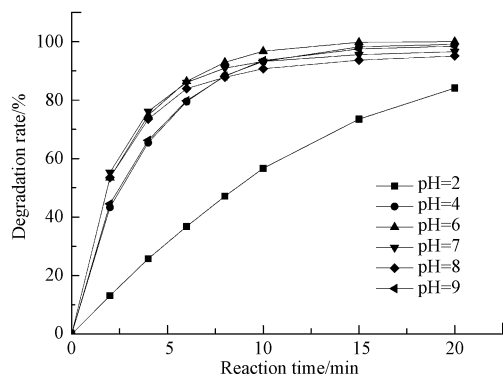


图 6 pH 值对碱性品红降解影响

Fig.6 Effect of pH value on BF degradation

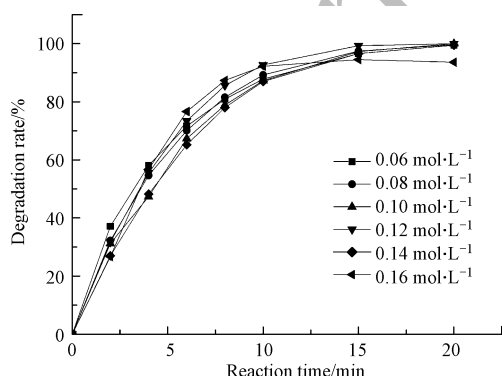


图 7 过氧化氢投入量对碱性品红降解影响

Fig.7 Effect of H₂O₂ dosage on BF degradation

2.6 反应温度对碱性品红降解的影响

反应温度是影响反应速率的主要因素之一.按照实验方法,试验了不同反应温度下,碱性品红的降解速率.结果如图 8 所示,降解速率在一定温度范围内随温度上升而加快,但当反应温度高于 50 ℃ 时降解速率降低.推测可能是温度上升,产生氧化活性自由基的速率增加导致的,但温度过高自由基活性降低,致使温度高于 50 ℃ 后升温不利于降解速率的提高.

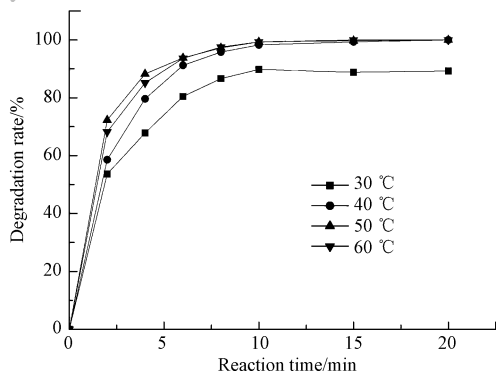


图 8 反应温度对碱性品红降解速率的影响

Fig.8 Effect of reaction temperature on BF degradation

2.7 催化降解反应的动力学方程

当碱性品红的初始浓度分别为 5、7.5、10、15、20、25 mg·L⁻¹ 时,碱性品红的降解率如图 9 所示.碱性品红的降解率随初始浓度的升高先增加后减少,当碱性品红的初始浓度为 25 mg·L⁻¹ 时,碱性品红的降

解率下降,原因可能是过氧化氢不足,很难将碱性品红完全氧化降解.为了更直观的了解降解率与碱性品红浓度的关系,选取反应时间为 10 min 时的数据,得到图 10.由图 10 可见,降解率随碱性品红浓度的增加而增加,当碱性品红浓度增加到 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降解率趋于定值.

为了得到碱性品红浓度与反应时间的定量关系式,建立速率方程.根据反应动力学的实验数据分别进行了一级、二级和三级反应的拟合,拟合结果见表 1,由表 1 结果可知,该体系降解反应与一级反应最为吻合,拟合的方程为 $y=-0.00297x+0.30301$,速率常数 $k=0.00297\text{ s}^{-1}$,相关系数 $R^2=0.99181$.

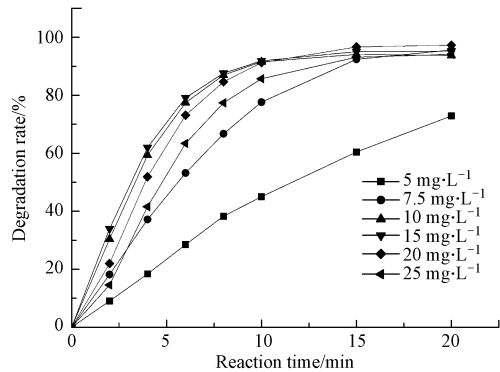


图 9 碱性品红初始浓度对降解率的影响

Fig.9 Effect of initial BF concentration on BF degradation

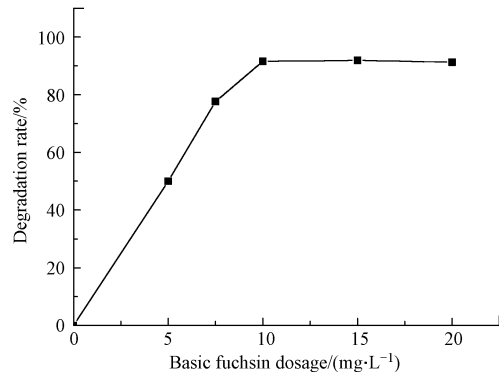


图 10 10min 时降解率与碱性品红初始浓度的关系

Fig.10 Relationship between degradation rate and initial concentration of BF(observed at 10 min)

表 1 动力学数据拟合结果
Table 1 Kinetic data fitting results

	一级反应 First order reaction	二级反应 Second order reaction	三级反应 Third order reaction
速率方程 Rate equation	$kt = \ln c - \ln c_0$	$kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$	$kt = \frac{1}{2}(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2})$
拟合方程 Fitting equation	$y = -0.00297x + 0.30301$	$y = 0.01759x - 3.38555$	$y = 0.32613x - 100.8338$
速率常数 Rate constant k	0.00297 s^{-1}	$0.01759\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$0.32613\text{ mol}^{-2}\cdot\text{L}^2\cdot\text{s}^{-1}$
相关系数 Correlation coefficient R^2	0.99181	0.86727	0.70863

2.8 常见阴离子对碱性品红降解率的影响

有文献报道反应体系中的无机阴离子会对催化降解有机污染物的速率有较大的影响^[11],根据实验方法在反应体系分别加入不同浓度常见阴离子 Cl^- 和 SO_4^{2-} ,实验结果表明: Cl^- 离子和离子 SO_4^{2-} 的加入量分别为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cl^- 和 SO_4^{2-} 对碱性品红降解没有明显影响(见图 11),说明催化降解体系不受阴离子的影响,稳定性高、实用性强,有潜力广泛应用于废水处理中.

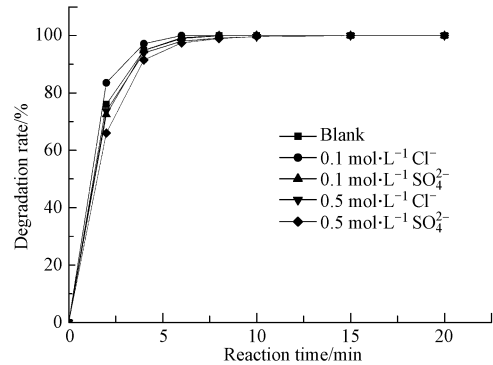


图 11 常见阴离子对碱性品红降解的影响

Fig.11 Effect of anions on the BF degradation

2.9 东湖水中碱性品红的降解

为探索在实际水体中, NiL^{2+} 催化 H_2O_2 降解碱性品红的效率, 取东湖水 (114.414525, 30.545755) 配制碱性品红污染水体进行实验, 探讨接近实际污染环境下, NiL^{2+} 催化剂的催化效率, 结果如图 12 和图 13 所示. 从图 13 A 可以看出, 东湖水与碱性品红混合液中出现了两个峰, 分别位于 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 350/245 \text{ nm}$ 和 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 335/300 \text{ nm}$, 它们分别归属于 I - 色氨酸 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 350/245 \text{ nm}$) 和 II - 蛋白质类 ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 335/300 \text{ nm}$) 的荧光峰, 表明东湖水中主要含有两类有机物, 即色氨酸和蛋白质类, 而这两类有机物的存在, 并不会对 NiL^{2+} 催化降解碱性品红的效率产生具有实际意义的影响 (见图 12), 说明这个催化降解体系具有较好的潜在应用价值.

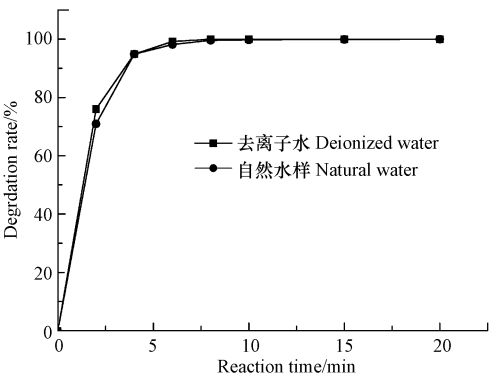


图 12 东湖水碱性品红降解效率
Fig.12 Degradation efficiency of BF in East Lake water

当催化降解反应发生后 (见图 13 B), 可观测到蛋白质类的荧光峰强有了很明显的减弱, 同时色氨酸的荧光峰强有了相应程度的增强, 色氨酸及蛋白质的荧光强度分别变化至 2786 及 1072 (表 2). 此现象可以说明这个催化体系不仅能够很好的降解东湖水中的有机染料, 而且还可以将水体中有机蛋白质大分子分解为小分子的氨基酸. 经过降解过程后原水中的天然有机蛋白质大分子已被降解为有机小分子, 因此从以上分析可得出水溶液中的天然有机物分子对碱性品红的降解率没有明显的影响, 且有将天然有机大分子降解为小分子的能力.

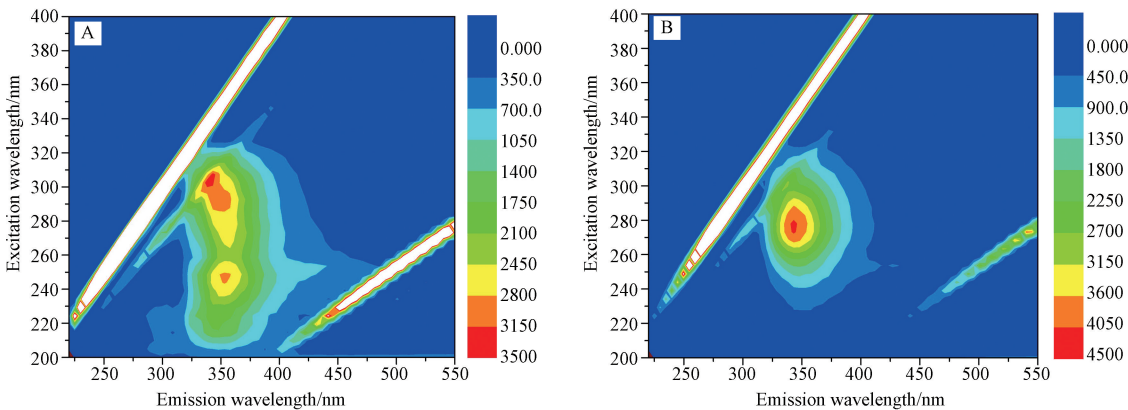


图 13 样品的三维荧光光谱
(A) 自然水+碱性品红 (B) 自然水+碱性品红+催化剂+ H_2O_2 ;
催化剂浓度 $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 底物浓度 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 $0.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 20 min

Fig.13 EEM spectra of sample
(A) East Lake water+BF (B) East Lake water+BF+ NiL^{2+} + H_2O_2
Concentration of NiL^{2+} is $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, BF dosage is $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 dosage is $0.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, reaction time is 20 min

表 2 样品的三维荧光强度
Table 2 EEM intensity of samples

峰位置 Peak position	色氨酸 Tryptophan ($\lambda_{\text{ex/em}}=350/245\text{ nm}$)	蛋白质类 Protein-like ($\lambda_{\text{ex/em}}=335/300\text{ nm}$)
东湖水-品红 East lake water-BF	2452	2828
东湖水-品红-降解 East lake water -BF-degradation	2786	1072

2.10 催化反应的机理

1987 年 William H.Glaze 将以产生具有强氧化能力的自由基($\cdot\text{OH}$)为特点,使大分子难降解有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质的反应方法定义为高级氧化技术^[13].向反应体系中加入自由基抑制剂,可初步确定反应体系中自由基的种类,一般认为叔丁醇是常见的羟基自由基抑制剂^[14],对苯醌为超氧基抑制剂^[15].在大环多胺镍配合物的催化体系中,为了确定氧化活性自由基的种类,分别加入叔丁醇和对苯醌,实验结果如图 14 所示.从图 14A 中可以看到,当叔丁醇的浓度较低($c<1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时,叔丁醇的加入不仅没有抑制催化反应,反而对催化反应还有一定的促进作用,推测该现象理论上的可能原因是催化过程的主要氧化成分是超氧自由基,而超氧自由基在醇溶液中相对比较稳定,超氧自由基的相对浓度在醇溶液中升高,从而反应速率增大;当叔丁醇的浓度增加时,会对催化反应产生一定的抑制作用;叔丁醇的浓度为 $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,虽然在较短的时间内,对催化反应产生较大的抑制作用,但是 20 min 内碱性品红的降解率仍达到了 96.34%.这个现象说明催化反应的主要活性氧化物种并不是羟基自由基,羟基自由基在催化体系中起着辅助作用;但是向催化体系中加入极低浓度($0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的对苯醌,催化反应的速率有较大幅度的下降(图 14B),当对苯醌的浓度达到 $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,几乎完全抑制了催化反应的发生,20 min 内碱性品红的降解率仅为 22.98%.这表明降解反应中主要起降解作用的活性物种是超氧自由基.

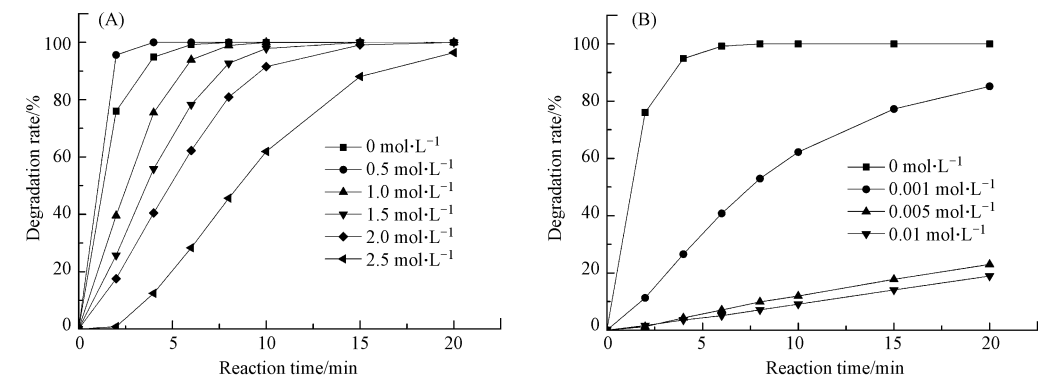


图 14 (A) 不同浓度叔丁醇对碱性品红降解影响, (B) 不同浓度对苯醌对碱性品红降解影响
Fig.14 (A) Effect of TBA dosage on BF deradation, (B) Effect of benzoquinone dosage on BF degradation

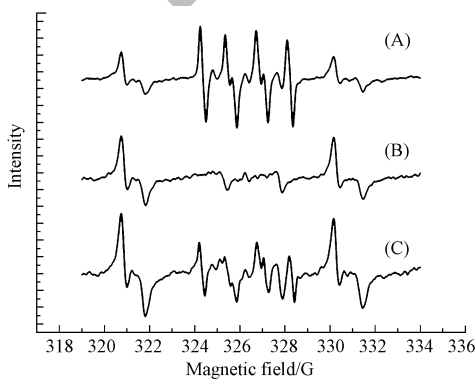


图 15 电子顺磁共振光谱
(A) MeOH+NiL²⁺+H₂O₂ (B) MeOH+NiL²⁺ (C) H₂O+NiL²⁺+H₂O₂
Fig.15 ESR spectrum of (A) MeOH+NiL²⁺+H₂O₂ (B) MeOH+NiL²⁺ (C) H₂O+NiL²⁺+H₂O₂

为进一步测试反应体系中存在的自由基,以 DMPO 为自由基捕捉剂,采用电子自旋共振(EPR)对催化体系中的自由基进行分析,结果如图 15 所示.在 NiL²⁺的甲醇溶液中捕捉到与文献[16]相似的电自旋共振信号(图 15 曲线 B),这表明在 NiL²⁺的甲醇溶液中可能存在着一定量的 NiL³⁺配合物^[17],认为 Ni²⁺在形成大环多胺配合物后,电对 Ni³⁺/Ni²⁺的电极电势下降, Ni²⁺很容易被空气中的氧气氧化成 Ni³⁺.在水溶液的反应体系中(图 15 曲线 C),可以明显的观察到 DMPO-OOH 加合物的特征峰^[18],而在甲醇的反应体系中(图 15 曲线 A),可以观察到 6 个较强的特征峰,这又与 DMPO-O₂加合物的特征峰相吻合^[19],在所有测试体系中,都可以明显的观察到

NiL^{3+} 配合物的顺磁共振峰.说明在整个反应体系中主要的氧化活性物种为超氧自由基,并且在整个反应过程中都存在着 NiL^{3+} .根据以上的实验数据,可以推测大环多胺镍配合物催化过氧化氢氧化碱性品红的反应机理如图 16,过氧化氢在大环多胺镍配位化合物的轴向位置与中心离子镍配位,形成一个五配位的配位化合物,该配位化合物在溶液中不是非常稳定,分解给出超氧离子和氢离子,超氧离子降解碱性品红.

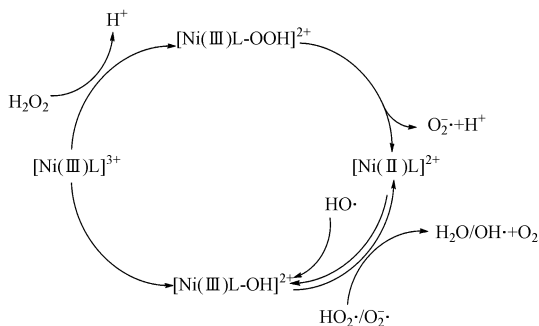


图 16 推测反应机理

Fig.16 Proposed catalytic mechanism

3 结论 (Conclusion)

本文通过模板法合成了氮杂大环镍配合物 $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$, 并将其作为催化剂应用到 H_2O_2 降解有机染料碱性品红 (BF) 的体系, NiL^{2+} 应用于该体系中催化效果理想, 10 min 内碱性品红的降解率达 96.7%. 并讨论了不同反应条件, 如 NiL^{2+} 和碱性品红初始浓度、 H_2O_2 用量、pH 和温度对降解的影响. 常见的阴离子 (Cl^- 和 SO_4^{2-})、东湖水中的微生物和有机物对反应效率均没有太大影响. EEM 的测试结果表明, $\text{NiL}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系可以将东湖水的有机蛋白质大分子降解为氨基酸小分子. 对该反应体系进行了动力学拟合, 结果显示该反应为一级反应, 速率常数 $k = 0.00297 \text{ s}^{-1}$. 自由基抑制实验和 ESR 测试表明, $\text{NiL}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中主要的氧化活性物种为超氧自由基, 在此基础上, 推测了催化降解反应的机理: 过氧化氢与大环多胺镍配位化合物的中心离子镍配位, 形成的配位化合物在水中分解给出超氧离子和氢离子, 超氧离子降解碱性品红.

氮杂大环镍配合物用做高级氧化反应催化剂的报道较少, 研究结果说明氮杂大环镍配合物是一种较好的催化剂, 并能较好的应用于废水处理中去除有机染料.

参考文献 (References)

- [1] BAYRAMOGLU G, ALTINATAS B, ARICA M Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(2-3): 339-346.
- [2] HUANG L H, KONG J J, WANG W L, et al. Study on $\text{Fe}(\text{III})$ and $\text{Mn}(\text{II})$ modified activated carbons derived from zizania latifolia to removal basic fuchsin[J]. Desalination, 2012, 286: 268-276.
- [3] ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 51-59.
- [4] LI Y M, LU Y Q. Photo-Fenton discoloration of Azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 132(2-3): 196-201.
- [5] AKOLEKAR D B, BHARGAVA S K, SHIRGOANKAR I, et al. Catalytic wet oxidation: An environmental solution for organic pollutant removal from paper and pulp industrial waste liquor[J]. Applied Catalysis, 2002, 236(1-2): 255-262.
- [6] 杜鸿章, 戴锡海, 王斌, 等. 催化湿式氧化法治理 H-酸母液废水的研究[J]. 工业水处理杂志, 2004, 24(9): 25-27, 42.
DU H Z, DAI X H, WANG B, et al. Treatment of H-acid industrial wastewater by catalytic wet oxidation[J]. Industrial Water Treatment, 2004, 24(9): 25-27, 42(in Chinese).
- [7] 赵彬侠, 张小里, 李红亚, 等. 湿式氧化吡虫啉农药生产废水的 $\text{MnO}_x-\text{CeO}_2$ 催化剂性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(6): 965-970.

- ZHAO B X, ZHANG X L, LI H Y, et al. Study on the performance of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalyst in the production of wet imidacloprid pesticide [J]. Chemical journal of China University, 2009, 30(6): 965-970 (in Chinese).
- [8] GOKULAKRISHNAN S, PARAKH P, PRAKASH H. Degradation of Malachite green by potassium persulphate, its enhancement by 1, 8-dimethyl-1,3,6,8,10, 13-hexaazacyclotetradecane nickel (II) perchlorate complex, and removal of antibacterial activity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213:19-27.
- [9] SUH M P, KANG S. ChemInform abstract: Synthesis and properties of nickel (II) and copper (II) complexes of 14-membered hexaaza macrocycles, 1,8-Dimethyl- and 1,8-Diethyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane [J]. Inorganic Chemistry, 1988, 19(46): 67-72.
- [10] HUANG K C, COUTTENYE R A, HOAG G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) [J]. Chemosphere, 2002, 49(4): 413-420.
- [11] 杜肖哲. 基于热活化过硫酸盐新型高级氧化技术深度处理水中对氯苯胺的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012: 27-29.
- DU X Z. Degradation of *p*-chloroaniline in aqueous solution with advanced oxidation technology based on heat-assisted persulfate [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012: 27-29 (in Chinese).
- [12] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37: 5701-5710.
- [13] GLAZA W H. Drinking-water treatment with ozone [J]. Environmental Science & Technology, 1987, 21(3): 224-230.
- [14] MA J, GRAHAM N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation—influence of radical scavengers [J]. Water Research, 2000, 34(15): 3822-3828.
- [15] ZHANG L L, NIE Y L, HU C, et al. Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H_2O_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1-3): 780-785.
- [16] LOVECHIO F V, GORE E S, BUSCH D H. The oxidation and reduction behavior of macrocyclic complexes of nickel electron spin resonance studies [J]. Am Chem Soc, 1974, 96: 3109-3118.
- [17] SUH M P, KANG S. Synthesis and Properties of nickel (II) and copper (II) complexes of 14-membered hexaaza macrocycles, 1,8-dimethyl- and 1,8-diethyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane [J]. Inorganic Chemistry, 1988, 27: 2544-2546.
- [18] HAILU S L, NAIR B U, REDI-ABSHIRO M, et al. Synthesis, characterization and catalytic application of zeolite based heterogeneous catalyst of iron (III), nickel (II) and copper (II) salen complexes for oxidation of organic pollutants [J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22(5): 1363-1373.
- [19] LI W, CUI X, WANG P, et al. Enhanced photosensitized degradation of rhodamine B on CdS/TiO_2 nanocomposites under visible light irradiation [J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(9): 3025-3031.
- [20] BANSAL, THANKCHAN V K, PRASAD P P, et al. Catalytic and electrocatalytic wet oxidation of phenol using two new nickel (II) tetraazamacrocyclic complexes under heterogeneous conditions [J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2010, 316(1-2): 131-138.