

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024022804

许冬梅, 陈思颖, 董冬吟, 等. 基于二价钴催化氧化脱色酸性橙 7 的分光光度法快速测定水中过氧乙酸浓度[J]. 环境化学, 2024, 43(9): 3165-3173.

XU Dongmei, CHEN Siying, DONG Dongyin, et al. Rapid spectrophotometric determination of peracetic acid in water with cobalt-mediated oxidation decolorization of acid orange 7[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (9): 3165-3173.

基于二价钴催化氧化脱色酸性橙 7 的分光光度法 快速测定水中过氧乙酸浓度*

许冬梅¹ 陈思颖² 董冬吟¹ 杨仕毅² 陈铃心²
林晓峰¹ 崔航宇³ 邹 景^{2**}

(1. 福建省泉州环境监测中心站, 泉州, 362000; 2. 厦门华侨大学土木工程学院市政、工业固体废物利用和
污染控制重点实验室, 厦门, 361021; 3. 河北水利规划设计研究院有限公司, 石家庄, 050021)

摘 要 文章开发建立了一种快速、简便、准确测定水中过氧乙酸浓度的分光光度方法. 该方法基于催化氧化脱色原理, 利用 Co(II) 选择性催化过氧乙酸氧化脱色酸性橙 7. 研究表明, 酸性橙 7 脱色程度随过氧乙酸浓度的提高而增加, 且酸性橙 7 在其特征吸收波长 484 nm 处的吸光度变化值与过氧乙酸浓度具有良好的线性关系. 该方法的检测时间仅为 1 min、最低检测限为 0.48 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 且线性范围为 0—60 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 共存的过氧化氢以及实际水体水质背景中存在的硫酸根离子、氯离子、碳酸氢根离子、硝酸根离子、腐殖酸和三价铁离子对该方法的测定结果均没有显著影响. 该方法还成功运用于监测过氧乙酸活化体系降解双氯芬酸过程中过氧乙酸的浓度变化.

关键词 过氧乙酸, 测定方法, 过氧化氢, 酸性橙 7, 二价钴.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Rapid spectrophotometric determination of peracetic acid in water with cobalt-mediated oxidation decolorization of acid orange 7

XU Dongmei¹ CHEN Siying² DONG Dongyin¹ YANG Shiyi² CHEN Lingxin²
LIN Xiaofeng¹ CUI Hangyu³ ZOU Jing^{2**}

(1. Fujian Province, Quanzhou Environmental Monitoring Center Station, Quanzhou, 362000, China; 2. Xiamen Key Laboratory of Municipal and Industrial Solid Waste Utilization and Pollution Control, College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen, 361021, China; 3. Hebei Water Conservancy Planning and Design and Research Institute Co., Ltd, Shijiazhuang, 050021, China)

Abstract This work developed a rapid, simple and accurate spectrophotometric method for determining the concentration of peracetic acid. The developed method was based on the oxidation decolorization of acidic orange 7 by PAA using Co(II) as the catalyst. The results showed that the decolorization degree of acidic orange 7 increased with the concentration of peracetic acid, and there was a well linear relationship between the concentration of peracetic acid below 60 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and the

2024 年 2 月 28 日收稿(Received: February 28, 2024).

* 福建省泉州市科技计划项目(2022NS010)和国家级大学生创新创业训练计划项目(202310385045)资助.

Supported by the Science and Technology Program of Quanzhou, China (2022NS010) and the “College Student” Innovation and Entrepreneurship Training Program of China (202310385045).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: zoujing@hqu.edu.cn

absorbance change at 484 nm (the characteristic absorption wavelength of acidic orange 7). Determination time of the AO7 method was as short as 1 minute and limit of detection was calculated as low as $0.48 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The determination of peracetic acid with the AO7 method were not affected by the coexistent hydrogen peroxide and the substances in actual water samples including sulfate ion, chloride ion, bicarbonate ion, nitrate ion, humic acid, and ferric iron ion. The developed AO7 method was successfully used to monitor the variation of peracetic acid concentration during the degradation of diclofenac in $\text{Co}(\text{II})/\text{PAA}$ and $\text{Fe}(\text{II})/\text{PAA}$ processes.

Keywords peracetic acid, determination method, hydrogen peroxide, acid orange 7, $\text{Co}(\text{II})$.

近年来, 过氧乙酸(peracetic acid, PAA)因具有消毒高效、经济价廉和绿色环保等特性, 被广泛用于环保、医疗、食品、水产养殖等领域^[1-2]. PAA 具有较强的氧化能力($E_{\text{OPAA}} = 1.76 \text{ V}^{[3]}$), 可直接用于氧化降解水环境中氨比西林等药物类有机污染物^[4-5]. 同时, PAA 含有非对称的 $\text{O}-\text{O}$ 键, 其键能为 $159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[6], 远小于过氧化氢(H_2O_2)($213 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[7], 易于被过渡金属离子等诱导生成高氧化活性物种降解双氯芬酸等难降解有机污染物^[6, 8-12]. 利用 PAA 作为氧化剂和消毒剂时, 其浓度是影响氧化消毒效能的关键因素. 同时, PAA 自身稳定性较差, 在常温常压下 1 h 内可以分解 20%—30%^[13], 在使用时需要频繁地进行浓度标定. 商用的 PAA 溶液是通过醋酸和 H_2O_2 反应制备的, 有大量与 PAA 物化性质相近的 H_2O_2 共存^[14], 这大大增加了 PAA 浓度测定的难度. 因此, 非常有必要建立快速、简便、准确的 PAA 测定方法, 为推动 PAA 的应用提供技术支撑.

目前, PAA 的测定方法主要包括电化学法、色谱法、滴定法和分光光度法等^[15-18]. 虽然滴定法是 PAA 测定校准中常用的方法, 但存在检测限高和耗时长缺点. 同时, 昂贵的检测设备和复杂的分析过程也阻碍了电化学方法和色谱法的广泛应用. 相比之下, 分光光度法具有分析操作简便、无需昂贵的设备、测定成本低廉等优势, 被广泛运用于 PAA 浓度的测定^[14, 18-22]. Xiao 等^[22] 基于 PAA 氧化碘化钾(KI)的显色反应, 在碘量滴定法基础上建立了测定 PAA 浓度的碘量分光光度法. 然而, 碘量分光光度法检测波长为 350 nm, 接近紫外吸收光谱区, 易受水环境中背景物质的干扰. Zhang 等^[20] 和 Laura 等^[18] 利用 KI 催化 PAA 氧化 N,N -二乙基对苯二胺(DPD)的显色反应, 以 DPD 为指示剂建立了测定 PAA 浓度的 DPD 分光光度法. Lin 等^[14] 和 Pinkernell 等^[21] 基于 KI 催化 PAA 氧化 2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)显色, 以 ABTS 为指示剂建立了 ABTS 分光光度法. DPD 和 ABTS 分光光度法检测波长均在可见光吸收光谱区, 避免了水中天然有机物等背景物质对 PAA 检测结果的影响. 需要注意的是, KI 会与 PAA 溶液中共存的 H_2O_2 反应, 在以 KI 作为指示剂/催化剂的分光光度法时需要严格控制检测时间. Yuan 等^[19] 基于 $\text{Co}(\text{II})$ 选择性催化 PAA 的特性, 以 $\text{Co}(\text{II})$ 替代 KI 作为催化剂改进了 ABTS 分光光度法, 避免了共存 H_2O_2 对 PAA 测定的干扰. 然而, ABTS 价格昂贵, 且易与水环境中普遍存在的 $\text{Fe}(\text{III})$ 反应显色^[19].

酸性橙 7(acid orange 7, AO7)含有偶氮基团, 在 484 nm 处有特征吸收峰. AO7 化学稳定性高, 几乎不与 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 PAA 反应, 但也能够被 $\text{Co}(\text{II})/\text{PAA}$ 催化氧化体系快速氧化褪色^[23]. 因此, 本研究采用 AO7 和 $\text{Co}(\text{II})$ 分别作为指示剂和催化剂, 开发了一种快速、简便、准确测定水中过氧乙酸浓度的分光光度法.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂和材料

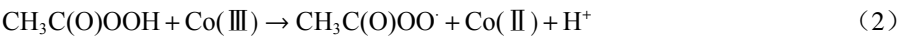
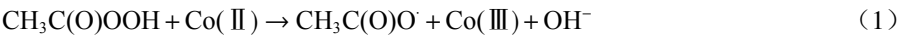
七水合硫酸钴、30% 含量的过氧化氢、无水硫酸钠和碳酸氢钠购自阿拉丁生物化学科技有限公司. 酸性橙 7(AO7)、乙酸钠、冰乙酸、ABTS、DPD、氟化钠、双氯芬酸、硫酸亚铁七水合物、腐殖酸、三氯化铁、氯化钠、碘化钾和氢氧化钠购自国药化学试剂有限公司. 硝酸钾购自广东汕头西陇化工厂. 硫代硫酸钠五水合物购自上海麦克林生化科技有限公司. 实验用水均为超纯水($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

1.2 实验仪器

吸收光度值采用紫外-可见分光光度计(Persee TU-1901, 中国)进行测量. 溶液 pH 值用 pH 计(Sartorius PB-10, 德国)测量. 双氯芬酸(Diclofenac, DCF)的浓度采用高效液相色谱仪(Agilent HPLC 1220, 美国)进行测定, 配有 Agilent TC-C18 (2) 色谱柱(5 μm, 150 mm×4.6 mm). 流动相由 0.1% 乙酸溶液和乙腈组成, 两者体积比 45:55, 流速为 1 mL·min⁻¹, 检测波长为 232 nm.

1.3 分析方法与步骤

AO7 分光光度法测定水中 PAA 浓度主要是通过 Co(Ⅱ)与 PAA 的反应, 产生 CH₃C(O)O[·]与 CH₃C(O)OO[·]自由基, CH₃C(O)O[·]与 CH₃C(O)OO[·]再氧化 AO7 脱色, 借助紫外-可见分光光度计测定 AO7 在 484 nm 处吸光度值变化, 进而通过实验标曲换算即可得出 PAA 浓度. 主要反应方程式(1—6)如下^[9]:



采用碘量滴定法(GBT 19104—2021)对制备的 PAA 储备液浓度进行标定. 采用 AO7 分光光度法测定水中 PAA 浓度的步骤描述如下: 1)空白校零: 往 1 cm 石英比色皿中加入 2.5 mL 超纯水在 484 nm 波长处进行空白校零; 2)初始吸光度值(*A*₀)测定: 往 1 cm 石英比色皿中依次加入 1.00 mL 的 pH 为 5.00 的醋酸缓冲母液(60 mmol·L⁻¹)、0.05 mL 的 Co(Ⅱ)母液(87.5 mmol·L⁻¹)、0.20 mL 的 AO7 母液(1 mmol·L⁻¹)以及 1.25 mL 超纯水, 盖紧比色皿盖板并手动搅拌均匀, 在 484 nm 处测定初始吸光度值, 记为 *A*₀; 3)反应褪色后吸光度值(*A*_{*t*})测定: 往 1 cm 石英比色皿中依次加入 1.00 mL 的 pH 为 5.00 的醋酸缓冲母液(60 mmol·L⁻¹)、0.05 mL 的 Co(Ⅱ)母液(87.5 mmol·L⁻¹)、0.20 mL 的 AO7 母液(1 mmol·L⁻¹)以及 1.25 mL 的 PAA 待测液, 盖紧比色皿盖板并手动搅拌均匀, 反应 1 min 后在 484 nm 处测定吸光度值, 记为 *A*_{*t*}; 4)待测液中 PAA 浓度的计算: 先计算获得褪色反应前后吸光度值的差值 Δ*A*=*A*₀-*A*_{*t*}, 进而根据公式(7)计算待测液中的 PAA 浓度, 记为 [PAA]_{sample}.

$$[\text{PAA}]_{\text{sample}} = \frac{\Delta A \cdot V_{\text{final}}}{k \cdot V_{\text{sample}}} \tag{7}$$

其中, Δ*A* 为 1 cm 石英比色皿在 484 nm 处记录的吸光度值变化值; *V*_{final} 为 1 cm 石英比色皿中所有试剂溶液的最终总体积, 记为 2.50 mL; *k* 为在 1 cm 石英比色皿以及 484 nm 测定波长下, 测定 PAA 浓度的校准曲线斜率; *V*_{sample} 是加入到 1 cm 石英比色皿中的水样体, 即为 1.25 mL.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 Co(Ⅱ)/PAA 体系氧化 AO7 褪色

Co(Ⅱ)/PAA 体系会生成乙酰氧自由基和 Co(Ⅲ)等高氧化活性物种, 进而氧化 AO7 褪色^[23]. 采用单因素变量法考察了 PAA 浓度对 Co(Ⅱ)/PAA 体系中 AO7 紫外-可见光吸收光谱图的影响, 结果如图 1 所示. 由吸收光谱图可知, AO7 在 310 nm 和 484 nm 处有特征吸收峰, 对应着 AO7 的两个发色基团, 即萘环结构和偶氮键. 在 Co(Ⅱ)/PAA 体系中, AO7 在这两个特征吸收峰处的吸收度值随着 PAA 浓度的增加而呈线性比例减小. 这表明, 采用 Co(Ⅱ)和 AO7 分别作为催化剂和指示剂来建立测定 PAA 浓度的分光光度法是可行的. 考虑到 484 nm 为可见光吸收波长且 AO7 在 484 nm 处的比摩尔吸收系数远高于 310 nm 处, 本研究选择 484 nm 作为 AO7 分光光度法的检测波长.

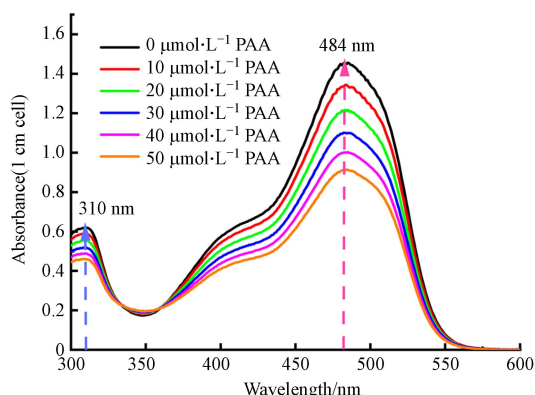


图 1 PAA 浓度对 Co(Ⅱ)/PAA 体系中 AO7 吸收光谱的影响

(反应条件: $[AO7]_0 = 80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Co(Ⅱ)]_0 = 1.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.0$, 反应时间 $t = 1 \text{ min}$, 室温 $(22\pm 5)^\circ\text{C}$)

Fig.1 Effect of PAA concentration on absorption spectra of AO7 in Co(Ⅱ)/PAA system.

为了考察 Co(Ⅱ)对 PAA 的选择性催化作用,分别研究了 H_2O_2 浓度对 Co(Ⅱ)/PAA 体系以及 Co(Ⅱ)/ H_2O_2 体系中 AO7 吸收光谱的影响,结果如图 2 所示.在 Co(Ⅱ)/PAA 体系中,额外加入的 H_2O_2 对 AO7 吸收光谱没有影响(图 2a).这表明, PAA 溶液中共存的 H_2O_2 并不会影响 Co(Ⅱ)/PAA 体系氧化褪色 AO7 的效能.同时,从图 2b 中也可以看到, Co(Ⅱ)/ H_2O_2 体系对 AO7 没有明显的氧化褪色作用,这进一步表明 PAA 溶液中共存的 H_2O_2 不会影响 Co(Ⅱ)/PAA 体系 AO7 的氧化褪色效能.也就是说, Co(Ⅱ)对 PAA 具有选择性催化作用.因此,采用 Co(Ⅱ)和 AO7 分别作为催化剂和指示剂建立的测定 PAA 浓度的分光光度法,不会受到 PAA 溶液中共存 H_2O_2 的干扰.

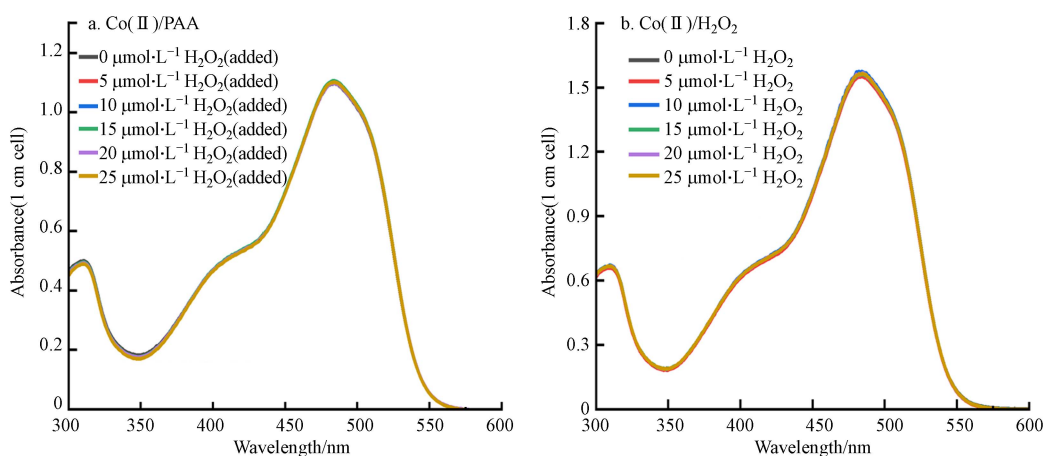


图 2 H_2O_2 浓度对 Co(Ⅱ)/PAA 体系(a)和 Co(Ⅱ)/ H_2O_2 体系(b)中 AO7 吸收光谱的影响

(反应条件: $[AO7]_0 = 80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Co(Ⅱ)]_0 = 1.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[PAA]_0 = 40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 1 \text{ min}$, 室温 $(22\pm 5)^\circ\text{C}$)

Fig.2 Effect of H_2O_2 concentration on AO7 absorption spectra in Co(Ⅱ)/PAA system (a) and Co(Ⅱ)/ H_2O_2 system (b).

2.2 反应条件的优化

反应时间、溶液 pH、Co(Ⅱ)浓度和 AO7 浓度是影响 Co(Ⅱ)/PAA 体系氧化 AO7 褪色的重要因素^[14, 19].因此,为了建立快速、简便、准确测定 PAA 浓度的 AO7 分光光度法,需要对上述反应条件进行优化.

2.2.1 反应时间的影响

图 3 为在不同 PAA 浓度条件下,反应时间对 Co(Ⅱ)/PAA 体系中 AO7 在特征吸收波长 484 nm 处吸收度变化值的影响规律. AO7 在 484 nm 处的吸收度变化值用 ΔA 表示($\Delta A = A_0 - A_t$, 其中 A_0 和 A_t 为反应前后 AO7 溶液在 484 nm 处的吸光度值).从图 3 可知,在特定 PAA 浓度下, ΔA 随着反应时间的延长不断增加,但在 50 s 后维持在一个恒定值保持不变.这表明,溶液中的 PAA 在 50 s 内被 Co(Ⅱ)催化分解完毕.为了保险起见,在后面的实验中,选择 $t = 1 \text{ min}$ 作为 AO7 分光光度法测定 PAA 的操作时间.

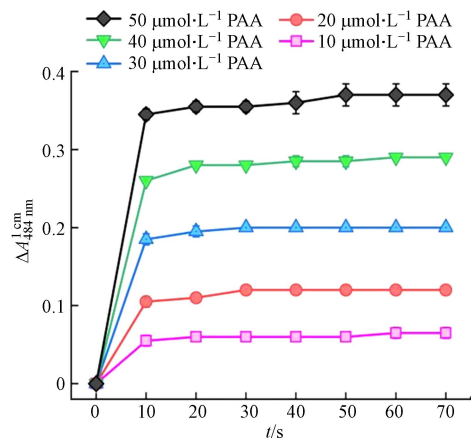


图 3 反应时间对不同 PAA 浓度下 AO7 脱色程度的影响
(反应条件: [AO7]₀ = 80 μmol·L⁻¹, [Co(Ⅱ)]₀ = 1.75 mmol·L⁻¹, pH = 5.0, 室温(22±5) °C)

Fig.3 Effect of reaction time on the decolorization of AO7 at 484 nm in Co(Ⅱ)/PAA system

2.2.2 反应溶液 pH 的影响

溶液 pH 是影响 Co(Ⅱ)/PAA 体系氧化 AO7 褪色的另一个重要因素. Co(Ⅱ)/PAA 体系在 pH = 5.0 附近对水中有机污染物具有良好的去除效能^[9], 且醋酸缓冲液中醋酸的 pK_{a1} = 4.8^[24]. 因此, 本文主要研究了溶液 pH 在 4.8—5.2 范围内对 AO7 褪色程度的影响. 图 4 显示了反应溶液 pH 对 Co(Ⅱ)/PAA 体系中 AO7 在 484 nm 处吸收度变化值的影响规律. 从图 4 可知, 反应溶液 pH 在 4.8—5.2 范围内时, Co(Ⅱ)/PAA 体系中 AO7 在 484 nm 处的 ΔA 随反应时间的变化趋势几乎不受影响, 均能在 1 min 内达到峰值并保持不变. 因此, 在后面的实验中, 选择 pH = 5.0 作为 AO7 分光光度法测定 PAA 的反应溶液 pH.

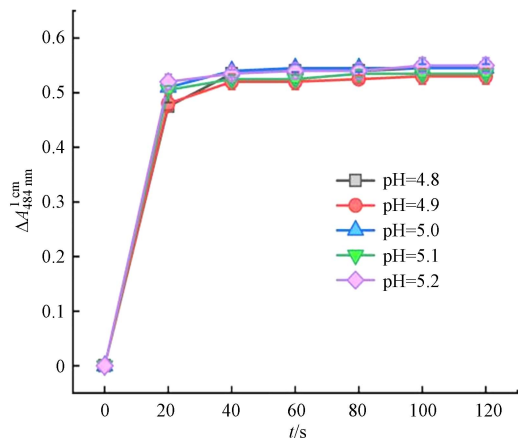


图 4 溶液 pH 对 AO7 脱色程度的影响
(反应条件: [AO7]₀ = 80 μmol·L⁻¹, [Co(Ⅱ)]₀ = 1.75 mmol·L⁻¹, [PAA]₀ = 60 μmol·L⁻¹, 室温(22±5) °C)

Fig.4 Effect of solution pH on the decolorization of AO7 at 484 nm in Co(Ⅱ)/PAA system

2.2.3 AO7 浓度的影响

图 5 显示了 AO7 浓度对 Co(Ⅱ)/PAA 体系中 AO7 在 484 nm 处吸收度变化值的影响规律. 在特定 AO7 浓度下, ΔA 均随着反应时间的延长不断增加, 但在 1 min 后维持在峰值保持不变. 需要特别注意的是, 反应时间为 1 min 时对应的 ΔA 值随着 AO7 浓度的增加而增加, 直至 AO7 浓度达到 80 μmol·L⁻¹ 为止. 考虑到分光光度计的线性吸光度值范围, 在后面的实验中, 选择初始 AO7 浓度 80 μmol·L⁻¹ 作为 AO7 分光光度法测定 PAA 的 AO7 浓度.

2.2.4 Co(Ⅱ)浓度的影响

Co(Ⅱ)浓度与 Co(Ⅱ)/PAA 体系中高活性氧化物种的生成速度密切相关, 也是影响 Co(Ⅱ)/PAA 体系氧化 AO7 褪色的重要因素. 图 6 显示了 Co(Ⅱ)浓度对 Co(Ⅱ)/PAA 体系中 AO7 在 484 nm 处吸收度变化值随反应时间的影响规律. 从图 6 可知, 随着 Co(Ⅱ)浓度从 1.00 mmol·L⁻¹ 增加到 1.75 mmol·L⁻¹,

AO7 的脱色速率不断增加. 同时, 反应时间为 1 min 时对应的 ΔA 值也是随着 Co(II) 浓度的增加而增加, 直至 Co(II) 浓度达到 $1.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为止. 因此, 在后面的实验中, 选择 Co(II) 浓度 $1.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为 AO7 分光光度法测定 PAA 的 Co(II) 浓度.

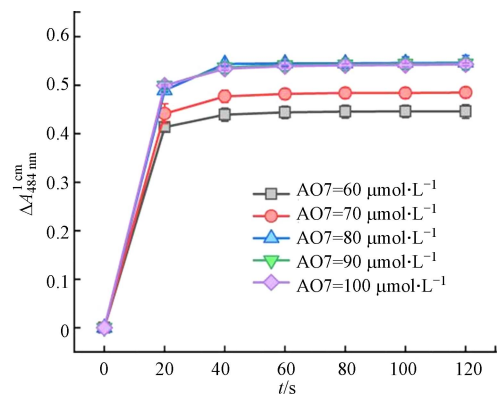


图 5 AO7 浓度对 AO7 脱色程度的影响

(反应条件: $[\text{Co(II)}]_0 = 1.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PAA}]_0 = 60 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.0$, 室温(22 ± 5) $^{\circ}\text{C}$)

Fig.5 Effect of AO7 concentration on the decolorization of AO7 at 484 nm in Co(II) /PAA system

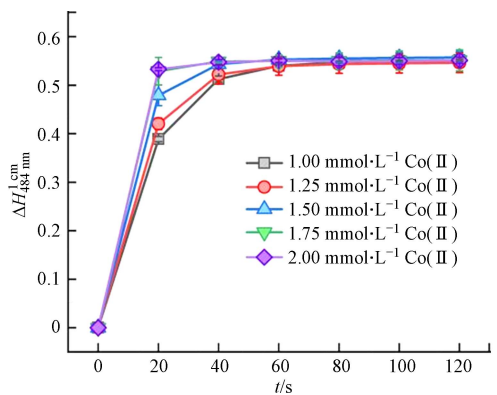


图 6 Co(II) 浓度对 AO7 脱色程度的影响

(反应条件: $[\text{AO7}]_0 = 80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PAA}]_0 = 60 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.0$, 室温(22 ± 5) $^{\circ}\text{C}$)

Fig.6 Effect of Co(II) concentration on the decolorization of AO7 at 484 nm in Co(II) /PAA system

2.3 AO7 分光光度法测定 PAA 浓度的标准曲线

根据 3.2 部分优化后的反应测定条件, 即 AO7 浓度为 $80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Co(II) 浓度为 $1.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 pH 为 5.0 以及反应时间为 1 min, 建立了 AO7 分光光度法测定水中 PAA 浓度的标准曲线, 如图 7 所示.

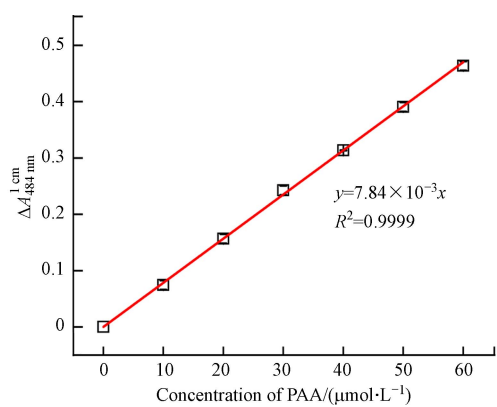


图 7 AO7 分光光度法测定 PAA 浓度的标准曲线

(反应条件: $[\text{AO7}]_0 = 80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Co(II)}]_0 = 1.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.0$, 室温(22 ± 5) $^{\circ}\text{C}$)

Fig.7 Standard curve for the determination of PAA concentration with AO7 spectrophotometric method

从图 7 可知, AO7 在 484 nm 处的吸光度变化值 ΔA 与 PAA 浓度(0—60 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)之间具有良好的线性关系($R^2 = 0.9999$), 这表明以 $\text{Co}(\text{II})$ 和 AO7 分别作为催化剂和指示剂建立的 AO7 分光光度法, 用来测定水中 PAA 浓度是可行的. 图 7 中 PAA 浓度测定标准曲线的斜率(k), 经拟合计算为 $7.84\times 10^{-3} \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. 结合空白样品的标准偏差 $\sigma(\sigma = 1.27\times 10^{-3}$, 平行测定次数 $n=7$), 计算得出 AO7 分光光度法测定 PAA 浓度的最低检出限 LOD($\text{LOD} = 3\sigma/k$) 和最低定量限 LOQ($\text{LOQ} = 10\sigma/k$) 分别为 $0.48 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.62 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 上述计算结果表明, 本研究建立的 AO7 分光光度法具有很高的灵敏度, 可用于测定水溶液中低浓度的 PAA.

2.4 水中常见物质对 AO7 分光光度法的干扰

为了评估 AO7 分光光度法的抗干扰能力, 探究了水中常见物质, 包括碳酸氢根离子、氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子等无机离子、腐殖酸为代表的天然有机物、甘氨酸为代表的生物单分子蛋白类物质以及 $\text{Fe}(\text{III})$ 为代表的过渡金属离子对 PAA 测定的影响. 如图 8 所示, 在碳酸氢根离子、氯离子、硫酸根离子和硝酸根离子浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、腐殖酸浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、甘氨酸浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度为 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, AO7 分光光度法测定水中 PAA 浓度的回收率均在 97.5%—104.4% 的范围内. 这表明, AO7 分光光度法测定 PAA 浓度时, 几乎不受实际水体中共存物质的干扰. 前期报道的以 ABTS 为指示剂的测定方法受 $\text{Fe}(\text{III})$ 干扰很大, 需要加入高浓度氟离子来抑制 $\text{Fe}(\text{III})$ 对 PAA 浓度测定结果的影响^[19]. 这表明, AO7 分光光度法在测定含 $\text{Fe}(\text{III})$ 水样中 PAA 浓度时具有明显的优势. 值得注意的是, $\text{Fe}(\text{III})$ 也是最常用的 PAA 催化剂之一. 因此, 本研究所建立的 AO7 分光光度法有助于进一步推动 $\text{Fe}(\text{III})/\text{PAA}$ 体系的研究与应用.

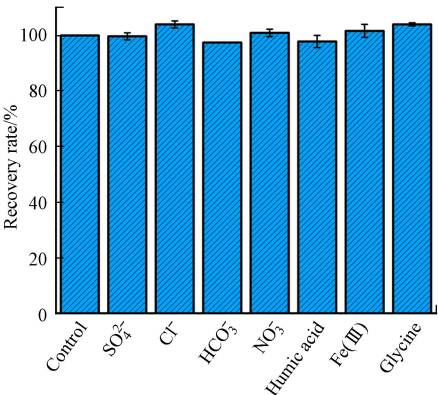


图 8 水中共存物质对 AO7 分光光度法测定 PAA 浓度的影响

(反应条件: $[\text{PAA}]_0 = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{II})]_0 = 1.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{AO7}]_0 = 80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-]_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-]_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-]_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Humic acid}]_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{III})]_0 = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Glycine}]_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.0$, $t = 1 \text{ min}$, 室温(22 ± 5) $^\circ\text{C}$)

Fig.8 Effect of coexisting substances on the determination of PAA with AO7 spectrophotometric method

为了进一步评估 AO7 分光光度法的抗干扰能力, 在不同实际水体中进行了 PAA 浓度测定的回收率试验, 如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 在超纯水、地表水以及地下水等三种不同水体中, 采用 AO7 分光光度法测定 PAA 浓度的回收率均近似为 100%, 这表明 AO7 分光光度法几乎不受实际水体水质背景的干扰.

表 1 AO7 分光光度法测定不同水体中 PAA 浓度的回收率

Table 1 Recovery rate of PAA determined by AO7 spectrophotometric method in different water bodies			
水样	水样中PAA浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	测得的PAA浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	PAA测定的回收率/%
Water sample	PAA concentration in the water sample	Measured PAA concentration	Recovery rates as determined by PAA
超纯水	20.00	20.03±0.13	100.00±0.64
地表水	20.00	20.02±0.13	100.00±0.64
地下水	20.00	20.06±0.15	100.00±0.74

2.5 AO7 分光光度法的应用

在基于 PAA 的高级氧化工艺中, 快速而准确地监测体系中 PAA 浓度的变化, 对于这些工艺的反

应机理研究以及推广运用具有重要意义. 采用本研究建立的 AO7 分光光度法, 对 Co(II)/PAA 体系和 Fe(II)/PAA 体系降解双氯芬酸(DCF)过程中 PAA 浓度的变化规律进行了监测, 并与前期报道的 ABTS 分光光度法^[19]的监测结果进行了对比, 如图 9 所示. 值得注意的是, 在体系中, PAA 浓度超过了 AO7 以及 ABTS 法测定 PAA 浓度的实验标准曲线线性范围, 实验时, 通过取不同量的水样进行稀释, 从而测定高浓度的 PAA. 从图 9a 中可知, Co(II)/PAA 体系在 3 min 内可以将 DCF 几乎完全降解, 而 PAA 只分解约 20%. 采用 ABTS 分光光度法和 AO7 分光光度法两种检测方法, 监测得到的 Co(II)/PAA 体系降解 DCF 过程中 PAA 的分解规律几乎一致, 这表明本研究建立的 AO7 分光光度法可应用于 Co(II)/PAA 体系中 PAA 浓度的准确测定. 此外, 从图 9b 中可知, Fe(II)/PAA 体系可迅速将 DCF 降解完全, 而体系中 PAA 经历了快速分解和慢速分解两个阶段. 值得注意的是, 前期报道的 ABTS 分光光度法会受到 PAA 水样中 Fe(II I)的干扰, 使得检测得到的 PAA 残余浓度偏高. 为了解决水样中 Fe(II I)的干扰, 需要额外加入大量氟离子(F⁻)来屏蔽 Fe(III)的干扰^[19]. 从图 9b 中可以看到, AO7 分光光度法监测所得 PAA 浓度变化规律与加入 F 作为掩蔽剂的 ABTS 分光光度法的监测结果相一致. 这表明本研究建立的 AO7 分光光度法, 特别适合于测定含 Fe(III)水样中的 PAA 浓度.

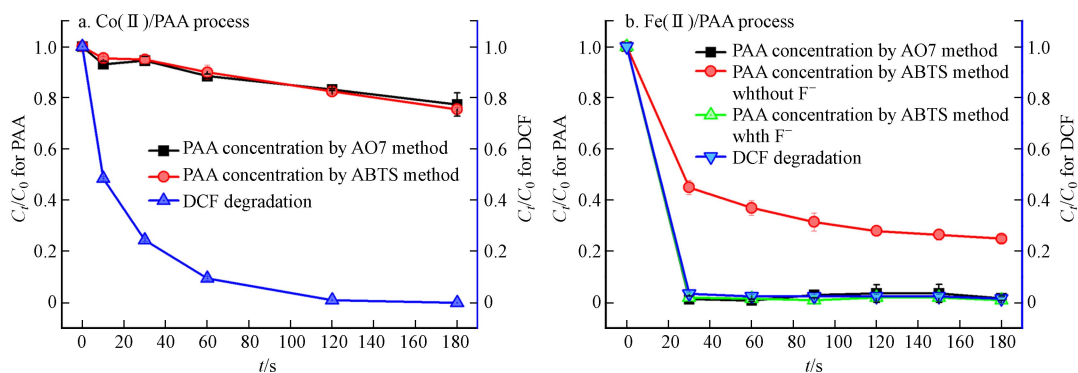


图 9 Co(II)/PAA 体系(a)和 Fe(II)/PAA 体系(b)降解 DCF 过程中 PAA 浓度的变化规律

(反应条件: $[PAA]_0 = 500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for (a) and $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for (b), $[Co(II)]_0 = 1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for (a) and $[Fe(II)]_0 = 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for (b), $[DCF]_0 = 15 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for (a) and $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for (b), $\text{pH}_0 = 7.15$ for (a) and 4.00 for (b), 室温(22 ± 5) $^{\circ}\text{C}$)

Fig.9 Change of PAA concentration in (a) Co(II)/PAA and (b) Fe(II)/PAA systems monitored with AO7 and ABTS spectrophotometric methods

3 结论(Conclusions)

本研究基于 Co(II)选择性催化 PAA 氧化 AO7 的褪色反应, 以 Co(II)和 AO7 分别作为催化剂和指示剂, 建立了快速、简便、准确测定水中 PAA 浓度的 AO7 分光光度法. 该方法的主要特性如下:

(1) 优化后的反应测定条件为: AO7 浓度为 $80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Co(II)浓度为 $1.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 5.0 以及反应时间为 1 min.

(2) 该方法具有测定快速和操作简便的特点, 测定反应时间仅为 1 min 且仅需实验室常规配置的可见光分光光度计即可完成 PAA 浓度的测定.

(3) 该方法具有很高的灵敏度, 可准确测定水样中低浓度的 PAA, 标准曲线线性范围为 $0\text{--}60 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, LOD 为 $0.48 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

(4) 该方法抗干扰能力强, 不受 PAA 溶液中共存 H_2O_2 以及 Fe(III)、腐殖酸、碳酸氢根离子等实际水体水质背景物质的干扰.

(5) 该方法可用于地下水和地表水等实际水体中 PAA 浓度的准确测定, 并成功应用于 Co(II)/PAA 体系和 Fe(II)/PAA 体系降解 DCF 过程中 PAA 浓度变化规律的准确监测.

参考文献 (References)

[1] MALCHESKY P S. Peracetic acid and its application to medical instrument sterilization[J]. *Artificial Organs*, 1993, 17(3): 147-152.

- [2] KOIVUNEN J, HEINONEN-TANSKI H. Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments[J]. *Water Research*, 2005, 39(8): 1519-1526.
- [3] AO X W, ELORANTA J, HUANG C H, et al. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review[J]. *Water Research*, 2021, 188: 116479.
- [4] ZHANG K J, ZHOU X Y, DU P H, et al. Oxidation of β -lactam antibiotics by peracetic acid: Reaction kinetics, product and pathway evaluation[J]. *Water Research*, 2017, 123: 153-161.
- [5] CAI M Q, SUN P Z, ZHANG L Q, et al. UV/peracetic acid for degradation of pharmaceuticals and reactive species evaluation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(24): 14217-14224.
- [6] WANG Z P, WANG J W, XIONG B, et al. Application of cobalt/peracetic acid to degrade sulfamethoxazole at neutral condition: Efficiency and mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(1): 464-475.
- [7] WACŁAWEK S, LUTZE H V, GRÜBEL K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 44-62.
- [8] KIM J, ZHANG T Q, LIU W, et al. Advanced oxidation process with peracetic acid and Fe(II) for contaminant degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13312-13322.
- [9] KIM J, DU P H, LIU W, et al. Cobalt/peracetic acid: Advanced oxidation of aromatic organic compounds by acetylperoxyl radicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(8): 5268-5278.
- [10] 邓杰文, 张琳悦, 付永胜, 等. Cu(II) 协同热活化过氧乙酸降解水中双氯芬酸 [J]. *环境化学*, 2023, 42(4): 1222-1229.
- DENG J W, ZHANG L Y, FU Y S, et al. Degradation of diclofenac in water by Cu(II)-combined with heat activation of peracetic acid[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(4): 1222-1229 (in Chinese).
- [11] 戴寅豪, 杨绍贵, 祁承都, 等. 活化过氧乙酸技术去除水体有机污染物研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(2): 497-508.
- DAI Y H, YANG S G, QI C D, et al. Activation of peracetic acid process for aquatic organic pollutants degradation: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(2): 497-508 (in Chinese).
- [12] 汪诗翔, 陈卓, 王真然, 等. 亚铁联合过氧乙酸降解水中的三氯生 [J]. *环境化学*, 2022, 41(9): 3033-3041.
- WANG S X, CHEN Z, WANG Z R, et al. Degradation of triclosan by Fe²⁺-peracetic acid system in water[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(9): 3033-3041 (in Chinese).
- [13] RAGAZZO P, CHIUCCHINI N, PICCOLO V, et al. Wastewater disinfection: Long-term laboratory and full-scale studies on performic acid in comparison with peracetic acid and chlorine[J]. *Water Research*, 2020, 184: 116169.
- [14] LIN J B, XIAO J Y, CAI H Y, et al. Multi-wavelength spectrophotometric determination of peracetic acid and the coexistent hydrogen peroxide via oxidative coloration of ABTS with the assistance of Fe²⁺ and KI[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132242.
- [15] SODE F. Simultaneous determination of peracetic acid and acetic acid by titration with NaOH[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(7): 2406-2409.
- [16] ZHANG T Q, HUANG C H. Simultaneous quantification of peracetic acid and hydrogen peroxide in different water matrices using HPLC-UV[J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127229.
- [17] LI J, TU W W, LEI J P, et al. Porphyrin-functionalized gold nanoparticles for selective electrochemical detection of peroxyacetic acid[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(9): 3159-3163.
- [18] DOMÍNGUEZ-HENAO L, TUROLLA A, MONTICELLI D, et al. Assessment of a colorimetric method for the measurement of low concentrations of peracetic acid and hydrogen peroxide in water[J]. *Talanta*, 2018, 183: 209-215.
- [19] YUAN N, LI H C, QIAN J S. Determination of peracetic acid in the presence of hydrogen peroxide based on the catalytic oxidation of ABTS[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 10: 100247.
- [20] ZHANG K J, SAN Y L, CAO C, et al. Optimising the measurement of peracetic acid to assess its degradation during drinking water disinfection[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(27): 34135-34146.
- [21] PINKERNELL U, LÜKE H J, KARST U. Selective photometric determination of peroxycarboxylic acids in the presence of hydrogen peroxide[J]. *Analyst*, 1997, 122(6): 567-571.
- [22] XIAO J Y, WANG M Y, PANG Z J, et al. Simultaneous spectrophotometric determination of peracetic acid and the coexistent hydrogen peroxide using potassium iodide as the indicator[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(14): 1930-1938.
- [23] 田丹, 吴玮, 沈芷璇, 等. Co(II) 活化过氧乙酸降解有机染料研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(10): 4023-4031.
- TIAN D, WU W, SHEN Z X, et al. Degradation of organic dyes with peracetic acid activated by Co(II)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(10): 4023-4031 (in Chinese).
- [24] KIM Y, LOGAN B E. Simultaneous removal of organic matter and salt ions from saline wastewater in bioelectrochemical systems[J]. *Desalination*, 2013, 308: 115-121.