

Fenton 反应中氧化还原电势的变化规律^{*}

高迎新^{1,2} 张 昱¹ 杨 敏^{1* *}

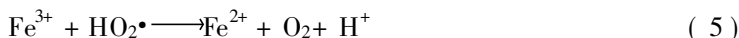
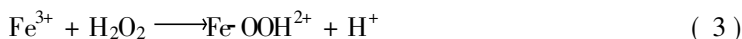
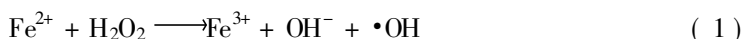
(1 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085;

2 北京大学环境学院, 北京, 100871)

摘 要 Fenton 反应中, 由于各种介质价态及形态的改变, 氧化还原电位 (ORP) 也随之发生变化. 在滴加 H_2O_2 过程中, $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{2+}]_0$ 的摩尔比小于 0.75 时, ORP 的升高是一个快速过程; 大于 0.75 后, ORP 的变化趋于缓慢. 当体系中没有加入有机物时, 随着过量 H_2O_2 的加入, Fe^{2+} 以微量且较稳定的浓度存在, 体系的 ORP 也保持较稳定的状态; 当加入石油烃后, 伴随着 H_2O_2 浓度降至微量, 少量 Fe^{3+} 能被有机自由基还原成 Fe^{2+} , 相对应的 ORP 也出现下降. 不同 H_2O_2 浓度对应不同的 ORP 曲线, H_2O_2 浓度愈高, ORP 最大值出现得也愈迟. 通过研究 ORP 的变化规律, 进一步揭示了 Fenton 反应的机理.

关键词 Fenton 反应, 氧化还原电位, 有机自由基, Fe^{2+} .

有关 Fenton 反应的研究多集中于 OH 自由基的产生机制、有机物降解途径、反应最佳条件等方面^[1-3], 而对于反应过程中溶液的氧化还原状态的变化涉及甚少. 实际上, 在 Fenton 反应中, Fe^{2+} 被 H_2O_2 氧化成 Fe^{3+} , 同时分解 H_2O_2 并释放出 OH 自由基. 新生成的 Fe^{3+} 一部分发生水解, 而另一部分继续参与反应重新被还原成 Fe^{2+} [1, 4]:



在这一系列反应中, 溶液的 pH 值、溶解氧浓度、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的比例以及 Fe^{3+} 的水解形态都在发生变化, 这一系列变化必然引起溶液的氧化还原状态的变化.

本文通过研究 Fenton 反应过程中氧化还原电位 (ORP) 的变化规律, 及石油烃类有机物存在时对 ORP 的影响, 为通过 ORP 控制 Fenton 反应及高效应用 Fenton 反应处理有机物提供理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2003 年 3 月 18 日收稿.

* 国家重大科技专项 863 项目 (批准号: 2002AA601310). ** 通讯联系人. E-mail: yangmin@mail. rcees. ac. cn.

实验中所用的 H_2O_2 为优级纯, 硫酸亚铁及其它药品均为分析纯.

精密 pH 计 (TOA, 日本); 氧化还原电势测定仪 (TOA, 日本); 溶解氧测定仪 (TOA, 日本); 紫外可见光分光光度计 (日立 3010 型, 日本).

1.2 实验步骤

实验在一避光、反应温度为 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 的反应器中进行. 首先, 取一定量的去离子水加入到反应器中, 用硫酸调节至所选定的 pH 值, 然后用氮气吹脱液体中的溶解氧, 使溶解氧浓度低于 $3\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. 随后加入一定量的硫酸亚铁溶液, 进行以下实验.

(1) H_2O_2 滴加实验: 在快速搅拌下, 逐渐加入 H_2O_2 并迅速测定各参数的变化.

(2) Fenton 反应动力学实验: 在快速搅拌下, 将一定量的 H_2O_2 加入到硫酸亚铁溶液中, 测定各参数随时间的变化.

1.3 分析方法

H_2O_2 采用硫代硫酸钠滴定法 ($> 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 和 Ti l_4 比色法 ($< 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 测定^[4]. Fe^{2+} 和总铁浓度的测定均采用邻菲 啉比色法^[5]. 其它参数采用相应的方法直接测定.

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2 滴加实验

图 1 为溶液初始 pH= 3.25 时, 不同初始浓度的 Fe^{2+} 溶液逐渐滴加 H_2O_2 时 ORP 变化曲线. 由图 1 可以看出, H_2O_2 与 Fe^{2+} 的反应非常迅速, 随着 H_2O_2 的加入, Fe^{2+} 被迅速氧化成 Fe^{3+} , 溶液中的氧化还原电势 (ORP) 也相应地发生改变. 依照 ORP 曲线的变化可将 ORP 随 H_2O_2 浓度的变化分为两步: 滴加开始时, 随着 H_2O_2 浓度的增加, ORP 值迅速升高, 反映出溶液中氧化态物质 (主要是 Fe^{3+}) 与还原态物质 (主要是 Fe^{2+}) 的比值在不断升高. 而加入的 H_2O_2 达到一定量后, 溶液的 ORP 值不再随 H_2O_2 浓度的增加而发生显著变化, 其氧化态与还原态的比也不再随 H_2O_2 浓度的增加而发生变化.

依据理论计算, 氧化 1mol Fe^{2+} (反应 1, 2) 需 0.5mol 的 H_2O_2 , 即: Fe^{2+} 完全氧化时 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 0.5. 依据图 1 计算, 尽管 Fe^{2+} 起始浓度发生了 4 倍多的变化, 在 ORP 拐点处 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比基本上稳定在 0.72—0.76 这样一个很窄的范围内. 说明 ORP 在拐点处 Fe^{3+} 的还原与 Fe^{2+} 的氧化达到了动态平衡 (反应 3—5). 依据能斯特方程可知, 此时氧化还原电势也应为最高. 至于过多 H_2O_2 的消耗, 应归于其它副反应的发生.

图 2 为溶液初始 pH= 3.25, Fe^{2+} 为 $163\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, DO (溶解氧) 和 Fe^{2+} 随 H_2O_2 滴加的变化曲线. 随着 H_2O_2 浓度的增加, Fe^{2+} 浓度迅速下降, 当 H_2O_2 的加入量大于 $75\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 后, Fe^{2+} 的浓度基本不再变化, 维持在 $3.8\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的水平. 与此相反, 在 ORP 拐点出现之前溶解氧的增加非常缓慢, 表明在 Fe^{2+} 过量存在的条件下, 产氧反应 (反应 5) 是次反应. 但是, 随着 ORP 拐点的出现, 溶液中溶解氧迅速增加, 说明在 Fe^{2+} 浓度很低的情况下, 产氧已经成为一个主反应. ORP 到达拐点后, 溶解氧开始快速增加,

这说明 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比小于 0.75 时, H_2O_2 的分解主要由反应 1 和反应 2 控制; 而当摩尔比大于 0.75 后, 铁的氧化与还原反应达到平衡, H_2O_2 的分解主要由反应 3—5 控制.

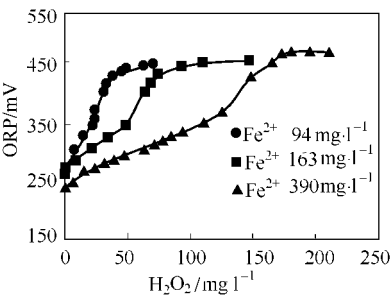


图 1 ORP 随 H_2O_2 加入量的变化
Fig. 1 Variation of ORP with the added H_2O_2

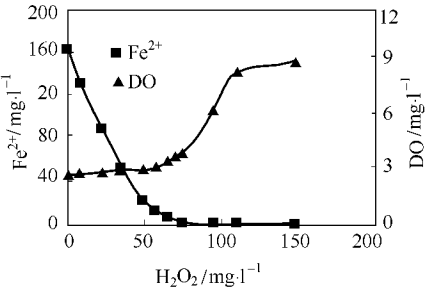


图 2 H_2O_2 滴加过程中 DO 和 Fe^{2+} 浓度的变化
Fig. 2 Variation of DO and Fe^{2+} with the added H_2O_2

2.2 有机物对 Fenton 体系中 ORP 的影响

当水体中加入一定量的石油烃时, 有机物可以同 Fe^{2+} 竞争 Fenton 反应生成的 OH 自由基, 产生有机自由基. 因此, 可以推测, 有机物的存在可能会影响 Fenton 反应进程和反应溶液的状态. 图 3 为溶液初始 pH 为 3.25, Fe^{2+} 为 $163\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, H_2O_2 为 $75\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 没有有机物加入时, ORP 及 Fe^{2+} 随反应时间的变化曲线. 图 4 为石油烃类总有机碳 (TO) 为 $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, ORP 与 Fe^{2+} 随时间的变化曲线. 由此可以看出, 没有有机物存在的条件下, 加入 H_2O_2 后 ORP 值迅速升高, 随后保持一个稳定状态. 而 Fe^{2+} 在加入 H_2O_2 后即降为 $4\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 再经历快速下降, 稳定在 $1.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的水平上不变. 而图 4 的 ORP 迅速升高到最大值后, 呈现出缓慢下降的趋势. 而 Fe^{2+} 在 ORP 的最大值处达到最小值, 然后又呈缓慢上升趋势.

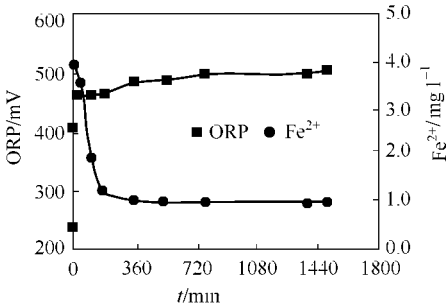


图 3 不存在有机污染时溶液 ORP 及 Fe^{2+} 的变化
Fig. 3 Variation of ORP and Fe^{2+} in the absence of organics

比较图 3 和图 4 的结果可知, 溶液中是否存在有机物将影响溶液的 Fenton 反应的进程, 特别是影响 Fe^{2+} 的残留水平. 石油烃的存在可促使三价铁的还原, 并且这个还原过程可通过 ORP 的变化来表征. 当 ORP 逐渐升高时, 溶液中的 Fe^{2+} 浓度逐渐下降. 且 ORP 最大时, Fe^{2+} 浓度降到最低点; 随后, ORP 开始下降, 溶液中部分三价铁被还原,

Fe^{2+} 呈微量上升过程. 依据文献可知^[1-3], 此过程应归因于有机自由基 ($\text{R}\cdot$) 的反应:



ORP 参数的变化较好地表征了 Fenton 反应中 Fe^{2+} 的变化规律. 当少量 Fe^{3+} 被有机自由基还原为 Fe^{2+} 时, 残存的 H_2O_2 浓度很低 ($< 0.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 数据未列).

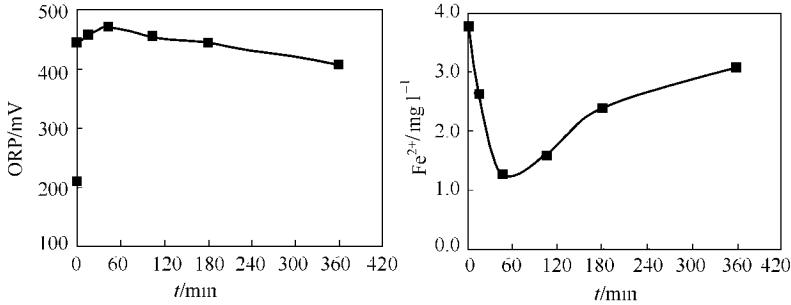


图 4 石油烃对溶液 ORP 及 Fe^{2+} 的影响

Fig. 4 Effect of organics on ORP and Fe^{2+}

2.3 ORP 随 H_2O_2 浓度的变化关系

图 5 为 $\text{pH} = 3.25$, $\text{TO} = 50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 163\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 以加入 H_2O_2 反应开始的 ORP 值为起点, ORP 随 H_2O_2 浓度的变化曲线, 从图 5 可以看出, 不同浓度的 H_2O_2 对应着不同的 ORP 曲线, 并且 H_2O_2 浓度愈高, ORP 达到峰值所需的反应时间也就愈长. ORP 达到顶峰后逐渐降低归咎于有机自由基对 Fe^{3+} 的还原. 高浓度 H_2O_2 时, ORP 最高值出现较晚可能与 H_2O_2 对 Fe^{3+} 的络合有关. 可以推测, 利用 Fenton 反应处理有机物污染时, H_2O_2 分步投加比一次性加入出现 ORP 最大值要早且维持时间要长.

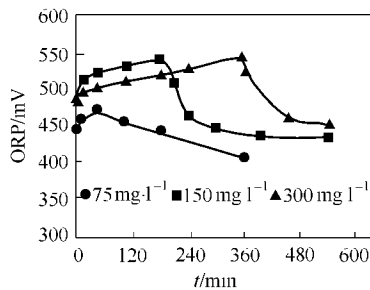


图 5 石油烃存在时 H_2O_2 浓度对 ORP 变化的影响

Fig. 5 Effect of H_2O_2 on ORP in the presence of hydrocarbon

3 结论

(1) 在滴加 H_2O_2 的 Fenton 反应中, 随着 H_2O_2 的加入, ORP 呈现迅速升高, 然后其变化趋于缓慢. 反应的转折点处于 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比等于 0.72—0.76 这一范围.

(2) 没有有机物加入时, H_2O_2 加入后 ORP 值迅速升高, 随后保持一个稳定状态,

此时 Fe^{2+} 稳定在 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水平上不变. 当水体中有石油烃类物质存在时, 随着 H_2O_2 浓度降至 $0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, ORP 值开始下降, 而 Fe^{2+} 浓度反而呈现上升的趋势, 这应归功于有机自由基的作用.

(3) H_2O_2 浓度愈高 ORP 最高值出现的也愈迟, 这可能是由于 H_2O_2 的络合降低了 Fe^{3+} 的活性.

参 考 文 献

- [1] Walling H, Fenton's Reagent Revisited. *Acc. Chem. Res.*, 1975, **8** 125—131
- [2] Barb W G, Baxendale J H, Geoxge P et al., Reaction of Ferrous and Ferric Ion with Hydrogen Peroxide. Part I — The Ferrous Ion Reaction. *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47** 462—471
- [3] Sedlak D L, Oxidation of chlorobenzene with Fenton's Reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25** 1419—1472
- [4] De Laat J, Gallard H, Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by $\text{Fe}(\text{III})$ in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33** 2726—2732
- [5] Eisenberg G M, Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1943, **15** 327—342
- [6] APHP, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edn. 1992, Washington, D USA

H A R A T E R I S T I C S O F O R P I N F E N T O N ' S R E A C T I O N

GAO Ying-xin ZHANG Yu YANG Min

(1 State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085;
2 College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

Transformations of both chemical valence and species of reagents brought about variation of redox potential (ORP) in Fenton's reaction. When H_2O_2 is titrated into an Fe^{2+} -bearing solution, ORP increased rapidly with increasing H_2O_2 at a molar ratio of $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{2+}]_0$ below 0.75. Above the ratio, however, the increasing rate of ORP evidently slowed down. In the absence of organic substrate, the ORP remained as a constant value for a longtime following a fast increase with addition of H_2O_2 . When hydrocarbon is added into the solution, however, there exists the maximum ORP, and increase of Fe^{2+} was observed after it arrived at the minimum point. Different H_2O_2 doses corresponded to different ORP curves. Longer time was needed to reach the maximum point of ORP for a higher concentration of H_2O_2 .

Keywords: Fenton's reaction, ORP, organoradicals, Fe^{2+} .