

稀水溶液中 Cr(VI) 光化学还原的研究^{*}

汤心虎^{1,2} 韦朝海¹ 谭淑英² 龙保根²

(1 华南理工大学化工学院环境科学研究所, 广州, 510640; 2 暨南大学环境工程系, 广州, 510632)

摘 要 研究了稀水溶液中 Cr(VI) 的光化学还原过程, 考察了 $\cdot\text{OH}$ 自由基俘获剂的种类、结构及溶液 pH 值对 Cr(VI) 还原的影响. 结果表明: 稀水溶液中 Cr(VI) 的还原过程分化学还原与光化学还原两步进行, 前者为直接氧化还原过程, 后者则经历自由基反应; $\cdot\text{OH}$ 自由基俘获剂中羟基的数量和位置对 Cr(VI) 的还原均有影响, 羟基 α 位碳上氢原子数量愈多, 碳氢键强度愈小, 愈有利于 Cr(VI) 还原; 溶液 pH 值对 Cr(VI) 的还原有重要影响, 随着 pH 值的升高, 其还原率和反应速率均下降, 当 $\text{pH} \geq 7.0$ 时, Cr(VI) 的还原基本停止.

关键词 铬, 光化学还原, $\cdot\text{OH}$ 自由基俘获剂.

金属离子在稀水溶液中能够发生光化学还原反应, 但必须具备两个条件: (1) 高能辐射 (如紫外线等); (2) 可作为 $\cdot\text{OH}$ 自由基俘获剂的有机物. 前者使水分子辐射分解产生具有氧化、还原能力的活泼自由基, 后者的作用是俘获氧化性 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 以免还原生成的低价离子重新被氧化^[1].

本文以 Cr(VI) 为模型污染物, 研究了金属离子在稀水溶液中的光化学还原过程, 并对影响光化学还原的因素进行了探讨.

1 实验部分

光化学还原装置由紫外灯 (30W, 254nm)、6 个容积为 100ml 的反应池、多联磁力搅拌器和暗箱四部分组成. 光照前向每个反应池加入 50ml 浓度为 $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 然后加入少量自由基俘获剂, 最后开启紫外灯进行反应, 间隔取样, 用二苯碳酰二肼法测定残余 Cr(VI) 的浓度. 考察自由基俘获剂的分子结构与用量、溶液 pH 值等对 Cr(VI) 还原的影响. 另外, 还设计了多组空白实验和暗反应实验.

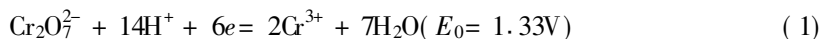
2 结果与讨论

2.1 稀水溶液中 Cr(VI) 的还原过程

酸性条件下, 向 Cr(VI) 的稀水溶液中加入 $\cdot\text{OH}$ 自由基俘获剂, 在开启紫外灯进行光照前就监测到 Cr(VI) 的浓度迅速下降, 当 Cr(VI) 浓度下降到一定程度时, 将不再

变化; 此时开启紫外灯进行光照, 发现 Cr(VI) 的浓度继续下降。

图 1 是以正丙醇为 $\cdot\text{OH}$ 自由基俘获剂时 Cr(VI) 浓度随时间变化的曲线。由图 1 可以看出, Cr(VI) 的还原过程可分为化学还原 (I 区) 和光化学还原 (II 区)。化学还原的发生是由于在酸性条件下 Cr(VI) 本身具有很强的氧化能力, 其还原半反应式为:



考虑到溶液中总铬浓度不变, 故其氧化还原电位 E 为:

$$E = \left[E_0 + \frac{0.059 \times 14}{6} \lg [\text{H}^+] \right] + \frac{0.059}{6} \lg \frac{a_0 - 1/2 a_{\text{Cr(III)}}}{a_{\text{Cr(VI)}}^2} \quad (2)$$

式中, $a_{\text{Cr(III)}}$ 为溶液中 Cr(III) 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$; a_0 为 Cr(VI) 起始浓度, $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

因此, 在酸性条件下 Cr(VI) 具有较高的氧化还原电位, 可直接氧化正丙醇而自身被还原, 该反应速度极快, 在很短的时间内就已完成。受实验条件限制, 未能测得此阶段 Cr(VI) 的浓度变化, 故图中仅给出 Cr(VI) 的起止浓度。随化学还原的不断进行, Cr(VI) 浓度下降, Cr(III) 浓度上升。由式 (2) 可知, 上述变化会引起 Cr(VI) 的氧化还原电位迅速下降, 当其不足以直接氧化正丙醇时, 化学还原过程便会停止, 此时如无紫外辐射, Cr(VI) 浓度将基本保持不变。开启紫外灯后, 反应进入 II 区后, Cr(VI) 通过光化学过程继续被还原, 从图 1 可以看出, 光化学还原过程与化学还原过程相比要慢得多, 拟合数据表明光化学还原反应速率常数为 -0.01586min^{-1} 。

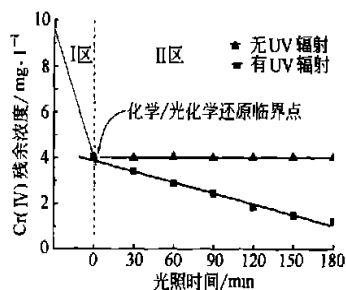


图 1 稀水溶液中 Cr(VI) 的还原过程
(pH = 1.06, 正丙醇: 2.0ml)

g 1 Experiences of Cr(VI) photochemical reduction

2.2 自由基俘获剂的结构及浓度对 Cr(VI) 还原的影响

选用 5 种俘获剂, 研究了其官能团类型及位置对 Cr(VI) 还原的影响, 同时还考察了 $\cdot\text{OH}$ 自由基俘获剂的浓度与 Cr(VI) 还原率之间的关系。结果如图 2 和图 3 所示。

从图 2 可以看出, 虽然 5 种自由基俘获剂的碳链相同, 但对 Cr(VI) 的还原却有较大差异。Cr(VI) 的化学还原率为: 正丙醇 $\sim$ 异丙醇 $\sim$ 丙二醇 $\sim$ 丙三醇 $<$ 丙酮; 光化学还原率为: 丙酮 $\ll$ 正丙醇 $<$ 异丙醇 $\ll$ 丙二醇 $<$ 丙三醇。表明碳链上羟基的数量是影响光化学还原的主要因素, 但对化学还原影响不大; 异丙醇的光化学还原效果略高于正丙醇, 说明羟基的位置也有一定影响。这可能与 $\cdot\text{OH}$ 自由基俘获剂中羟基 α 位碳上的氢原子有关^[2], 羟基愈多, 羟基 α 位碳上的氢原子就愈多, 愈有利于俘获 $\cdot\text{OH}$; 同时羟基通过诱导效应使 α 位碳上碳氢键强度减弱, 易于失去氢原子, 有利于俘获 $\cdot\text{OH}$ 。

图 3 表明, 在一定范围内增加醇的浓度, 可以提高 Cr(VI) 的总还原率。但对 Cr(VI) 的氧化还原电位并无贡献, Cr(VI) 还原率的提高主要是通过光化学还原来实现。俘获剂浓度愈高, 愈有利于对 $\cdot\text{OH}$ 的俘获, 有利于提高光化学还原的效果。

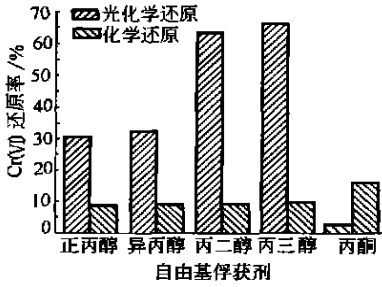


图 2 俘获剂的结构对 Cr(VI) 还原率的影响
(时间: 180min, pH = 3.0, 俘获剂用量: 2.0ml)

Fig. 2 Effects of the molecule structure of radical cleaners on the Cr(VI) reduction

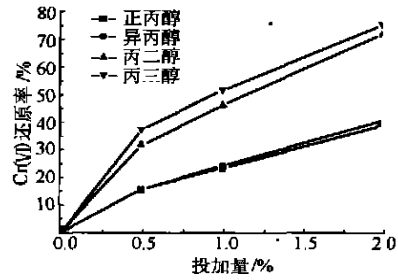


图 3 俘获剂的浓度对 Cr(VI) 还原率的影响
(时间 180min, pH = 3.0)

Fig. 3 Effects of the dosage of radical cleaners on the Cr(VI) reduction

2.3 溶液 pH 值对稀水溶液中 Cr(VI) 还原的影响

图 4 为 pH 值对 Cr(VI) 光化学还原的影响, 由图 4 可以看出, pH 值对各种醇作为自由基俘获剂时 Cr(VI) 的还原均有很大影响. 这可以从 Cr(VI) 还原的两个阶段来分析: 从式 (2) 可知, pH 值对 Cr(VI) 的氧化还原电位具有很大影响, 随 pH 值升高, 其氧化能力会迅速下降, 对化学还原不利; 同时 pH 值升高又促进了 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 使还原生成的低价态铬重新氧化, 抑制了 Cr(VI) 的光化学还原过程.

图 5 为不同 pH 值以正丙醇为 $\cdot\text{OH}$ 自由基俘获剂时 Cr(VI) 的浓度变化曲线. 由图 5 可知, Cr(VI) 的光化学还原过程为表观零级反应; pH = 1.0 和 pH = 3.0 时的动力学曲线基本平行, 显示两者反应速率相近, 计算结果也证明了这一点 (两者的反应速率常数分别为 -0.01637min^{-1} 和 -0.01752min^{-1}), 说明在 $\text{pH} \leq 3.0$ 时正丙醇能有效地俘获 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 反应速率基本保持不变; 随 pH 继续升高, $\cdot\text{OH}$ 对 Cr(III) 的氧化开始与 Cr(VI) 的光化学还原竞争, 引起反应速率逐渐下降, 到 pH = 5.0 时, 反应速率常数仅为 -0.0063min^{-1} , 当 pH 上升到 7.0 时, 反应速率接近零, 此时 Cr(VI) 已不能通过光化学还原过程被还原.

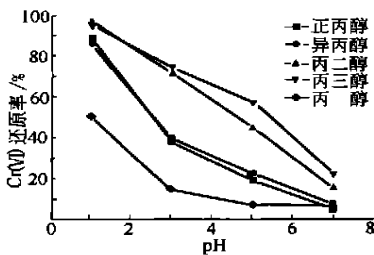


图 4 溶液 pH 对 Cr(VI) 还原率的影响
(时间: 180min, 俘获剂用量: 2.0ml)

Fig. 4 Effects of pH on the Cr(VI) reduction

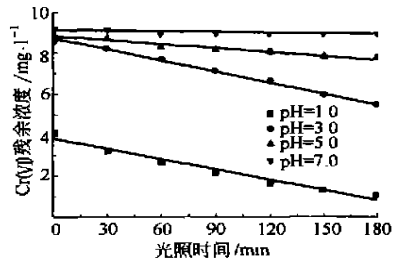


图 5 溶液 pH 对 Cr(VI) 光化学还原速率的影响
(俘获剂用量: 2.0ml)

Fig. 5 Effects of pH on the Cr(VI) reduction rate

3 结 论

(1) 紫外辐射条件下, Cr(VI) 在稀水溶液中的还原过程分为化学还原与光化学还原. 前者为 Cr(VI) 与有机物的直接氧化还原过程; 后者则通过自由基反应来完成.

(2) 自由基俘获剂的类型和结构对 Cr(VI) 的还原效果存在较大影响. 碳链相同时, 羟基的数量和位置均影响 Cr(VI) 的还原率, 在一定范围内增加俘获剂的浓度, 可以提高 Cr(VI) 的还原率.

(3) 溶液的 pH 值对 Cr(VI) 的还原程度和速度均有影响. pH 值升高, 不利于 Cr(VI) 的化学还原与光化学还原. 使 Cr(VI) 的总还原率下降. Cr(VI) 的光化学还原为表观零级反应, 随 pH 值升高, 由于 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用竞争, 使反应速率下降. pH ≥ 7.0 时, Cr(VI) 光化学还原反应基本停止.

参 考 文 献

- [1] 林铭章, 朱清时, 人工控制液相金属纳米粒子的组装 [J]. 化学进展, 1998, 10 (3) : 237—245
- [2] Edward J Y, Janet H, Samantha M et al., Photochemical Reduction of Hexavalent Chromium in Glycerol Containing Solutions [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 117: 1—3

PHOTOCHEMICAL REDUCTION OF HEXAVALENT CHROMIUM IN ITS LOW CONCENTRATION AQUEOUS SOLUTION

TANG Xin-hu^{1,2} WEI Chao-hai¹ TAN Shu-ying² LONG Bao-gen²

(1 Institute of Environmental Sciences, South China University of Technology, Guangzhou, 510640

2 Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou, 510632)

ABSTRACT

In this paper, the experiences of the photochemical reduction of chromium (VI) were researched and the effects of some factors, such as molecular structure, dose, solution pH, etc., on Cr (VI) reduction were explored. The results showed that Cr (VI) reduction consisted of two steps: chemical reduction and photochemical reduction. In the first step, Cr (VI) was reduced directly by free radical cleaner, and the second step experienced free radicals reaction. Because the photochemical reduction involved the abstraction of a hydrogen atom from the α position carbon to the radical cleaners the amount and position of hydroxyl affected on the reduction of Cr (VI). The solution pH affected on the reduction of Cr (VI) drastically. With the pH increasing, the reduction ratio of Cr (VI) decreased. When the pH was up to 7.0, the reduction of Cr (VI) would cease.

Keywords: chromium, photochemical reduction, hydroxyl free radical cleaner.