偶氮类染料刚果红水溶液的辐射降解

马红娟[1,2] 王 敏[1*] 蒲长永[1,2] 张 敬[1,2] 赵 君[1,2] 姚思德[1]

(1 中国科学院上海应用物理研究所, 上海, 201800; 2 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

摘 要 利用^{60}Co γ射线、电子束辐照刚果红水溶液, 研究其降解行为. 考察了刚果红水溶液辐照前后紫外可见光谱的变化、刚果红的降解率及溶液总有机碳(TOC)的去除率. 通过不同气氛饱和辐照, 对比了各种活性粒子对降解效果的影响. 初步研究了初始 pH值、H_2O_2和 TiO_2的加入对刚果红水溶液降解效果的影响. 结果表明, ^{60}Co γ射线、电子束辐照是一种有效的去除水体中刚果红染料的方法, 其降解效果在不同体系中均可以达到 100%. 高剂量下 TOC去除率可以达到 85.7%. H_2O_2和 TiO_2的加入可以有效提高刚果红的降解效率.

关键词 γ射线, 电子束, 刚果红, 辐照降解.

偶氮类染料结构复杂、稳定, 传统处理方法主要有物理方法, 化学方法, 生物方法等[1−3]. 辐射技术作为高级氧化技术中的一种, 具有可在常温常压下进行、工艺简单、处理效果好、对环境没有影响等特点, 因而在处理难生物降解有机污染物方面逐渐被人们所接受[4−9]. 近年来, H_2O_2、TiO_2等添加剂在高级氧化技术中的作用也逐渐成为人们关注的热点.

本文利用^{60}Co γ射线、高能电子束辐照降解刚果红水溶液, 探究了各种气氛下刚果红的降解效果. 研究了各种活性粒子例如 e^-_{aq}, ·OH和 $\cdot O_2^-$/$HO_2\cdot$等在辐照降解染料过程中的作用. 同时研究了在不同的吸收剂量辐照下刚果红吸收光谱的变化, 溶液中总有机碳量(TOC)的变化, 以及不同初始 pH值对辐照降解效果的影响, 初步研究了 H_2O_2和 TiO_2的加入对辐照降解效果的影响.

1 实验方法

^{60}Co γ射线辐照装置为中国科学院上海应用物理研究所现有装置. 在^{60}Co辐照实验中, 配制一定浓度的刚果红水溶液(分析纯), 取 60ml装入自制耐热玻璃辐照管中, 与同样体积的硫酸铈剂量计溶液同时放入钴源室进行辐照. 剂量计溶液中均含有 2.8mmol·l^{-1} $Ce(SO_4)_2$, 3mmol·l^{-1} $Ce_2(SO_4)_3$和 0.4mol·l^{-1} H_2SO_4. 辐照 16h后取出, 用 Hitachi UV-3010型紫外可见分光光度计测量剂量计溶液在 320nm处的吸光度, 计算出各辐照点的吸收剂量. 上海大学射线应用研究所提供电子束辐照装置, 辐照实验中电子束的能量为 1.5MeV, 束流为 1mA[10]. 电子束辐照实验中取不同体系溶液 30ml于 100ml的表面皿中. 将表面皿放置在已做标记的辐照点进行辐照, 结束后取回进行分析[11]. 实验都在室温下进行.

H_2O_2实验体系在辐照前加入定量 H_2O_2(30%, 分析纯)立刻进行辐照. TiO_2实验体系于辐照前加入一定量的 TiO_2, 在暗处搅拌 0.5h后辐照. 辐照后溶液用微孔滤膜(0.25μm)将 TiO_2粉末过滤. TOC使用 Shimadzu TOC-5000A测定仪测得.

刚果红降解率 = $(C_0 - C_i)/C_0 \times 100\%$, C_0, C_i分别为辐照前后刚果红溶液的浓度. 浓度分析通过测量刚果红溶液在最大吸收波长 498 nm处的吸光度 A_0和 A_i得到.

2 结果与讨论

2.1 直接辐照降解效果

图 1a为初始浓度为 0.1mmol·l^{-1}的刚果红水溶液在不同气氛下辐照前后的吸收光谱图. 从图 1a

2008年 9月 7日收稿.

* 通讯联系人.

中看出辐照前刚果红水溶液在可见光区 498 nm、近红外区 342 nm 和紫外区 234 nm 处有 3个明显的特征吸收峰. 其中 498 nm 处的最强吸收, 可以归属为刚果红分子上苯环和偶氮双键大 π共轭体系的共振吸收. 随着吸收剂量的增加, 498 nm 处和 342 nm 处的特征峰强度逐渐降低. 可见, 刚果红在辐照过程中, 辐射首先破坏的是它的大共轭体系. 从吸收光谱图中还可以看到, 234 nm 处的吸收随辐照剂量的增大有所增强. 这是由于刚果红分子被辐照后逐渐降解成了脂肪酸等小分子产物, 这类小分子脂肪酸在该位置也有吸收. 当吸收剂量增大到 10.2 kGy时, 可见光区和紫外光区的吸收峰均已消失. 这说明不仅刚果红的大 π共轭体系被破坏掉, 形成的小分子产物也被彻底降解. 图 2a给出了不同初始浓度刚果红水溶液的辐射降解效率. 可以看到, 溶液初始浓度对于刚果红的降解效率有着重要的影响. 刚果红浓度愈高, 为达到使其完全降解所需要的吸收剂量也愈高.

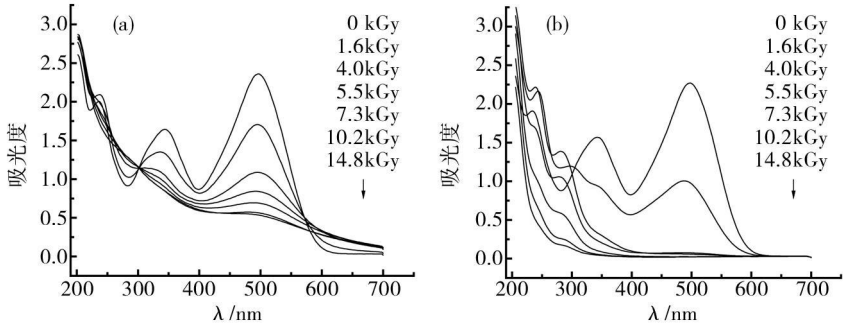

图 1 0.1 mmol·Γ^{-1}刚果红水溶液在 ^{60}Co γ射线辐照前后的紫外-可见吸收光谱图

(a) N_2饱和 (b) N_2饱和加入 0.5 mol·Γ^{-1}特丁醇

Fig.1 UV-VIS spectra of 0.1 mmol·Γ^{-1}Congo Red in aqueous solutions irradiated at different doses by ^{60}Co γ-rays

2.2 不同辐照气氛下刚果红的降解效果

在不同的降解气氛下刚果红的降解效果也有所不同. N_2饱和水溶液中, 刚果红降解速率比较低(图 2b). 这是由于, 在水和水溶液的辐射化学中, 水受到电离辐射产生激发和电离的水分子以及自由电子, 随后进一步产生一系列的如·OH, e^-_{aq}和·H 等活性粒子和 H_2, H_2O 等分子产物[12—14]. 在 N_2饱和水溶液中·OH 和 e^-_{aq}同时存在. 具有氧化性的·OH 和还原性的 e^-_{aq}复合的速率比较高[4, 15]. 这种复合反应与染料的降解反应之间存在竞争. 当改变刚果红水溶液的辐照条件, 降解效率出现了不同程度的提高(图 2b). O_2和 N_2O饱和体系中刚果红的降解明显加快. 在 N_2饱和并加入 0.5 mol·Γ^{-1}的特丁醇体系中, 刚果红的降解效率得到了最大程度的提高, 同时辐射降解后它的吸收光谱本身也出现了一些变化(图 1b). 最明显的变化是在小剂量的辐照后, 302nm 处出现新的吸收峰. 该峰随着吸收剂量的增加先增加再逐渐消失. 这说明在该体系下刚果红的降解产物也显示了它的特征吸收.

在 N_2O饱和体系中 e^-_{aq}被清除, ·OH 和相对很少量的·H 是反应活性很高的粒子[4, 15]. 从图 2b 中看出, 在吸收剂量为 1.6kGy时刚果红的降解率为 35%; 吸收剂量为 10.2kGy时刚果红基本可以被完全降解. ·OH 被认为是氧化性最强的粒子之一, 能够非常有效地降解有机物. 而在较低的吸收剂量下, ·OH 引发的刚果红的降解效果并不是最好. 这是由于其一, ·OH 反应活性太强, 在反应过程中刚果红分子和它的降解产物与·OH 的反应之间存在很强的竞争. 其二, ·OH 的加成产物更容易二聚, 阻碍了·OH 的后续降解反应[15]. 一旦吸收剂量提高, ·OH 对刚果红的降解优势便得到体现.

N_2饱和含特丁醇的刚果红水溶液体系中·OH 被清除, e^-_{aq}(G= 2.7) 和·H (G = 0.6) 是主要的活性粒子[4, 15]. 在吸收剂量为 1.6kGy时刚果红的降解率已经达到 55%, 是 N_2饱和体系下的两倍; 在吸收剂量为 4.0kGy时, 刚果红基本被完全降解. Wojnárovits等认为 e^-_{aq}很容易进攻 N═N而形成它的阴离子自由基 —N·—N—. 这种阴离子自由基能很快得质子而形成相对稳定的—N·—NH—. 这种反应过程破坏了刚果红分子大 π共轭体系, 从而使刚果红很容易被降解[15].

在有 O_2饱和的体系中, 吸收剂量为 1.6kGy时刚果红的降解率也可以达到 55%; 吸收剂量为 5.5kGy时, 刚果红的降解率也几乎可以达到 100%. 该体系中 e^-_{aq}和·H 与 O_2反应转变成了·O_2^- /HO_2·[4, 15].

· O_2^- /HO_2· 与有机物反应的活性较低，在降解过程中的直接作用可以忽略. 而结果显示，刚果红的降解率比在 N_2O 饱和体系中的效果要高，仅仅比 N_2 饱和加特丁醇体系的降解率稍低. 这说明，在此过程中 O_2 起到了一定的作用. 在· OH 加成到苯环上之后，O_2 的作用下形成过氧自由基，进而使苯环开环形成一些小分子的醇类、醛类和羧酸. 而这些脂肪族化合物更加容易降解成水和 CO_2.

通过比较，这几种活性粒子对刚果红的降解效率排列如下：$e_{aq}^- > O_2 +$ · OH > · OH.

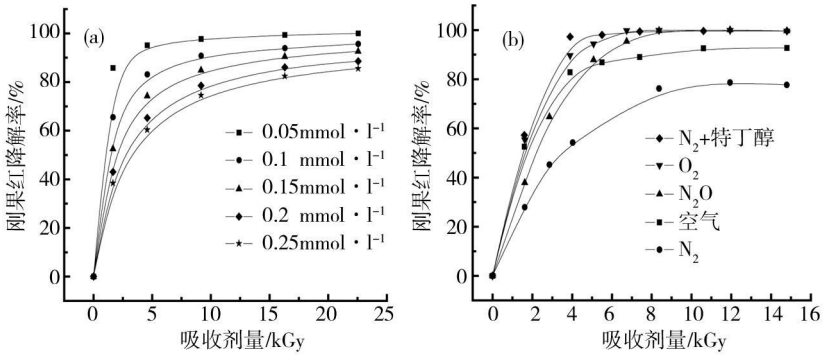

图 2　不同浓度刚果红水溶液在 ^{60}Co γ 射线辐照下的降解效果 (a) 及 0.1 mmol· l⁻¹刚果红水溶液在不同气氛中的降解效果 (b)

Fig. 2　Degradation efficiencies of Congo Red at different doses of ^{60}Co γ-rays irradiation

图 3为不同体系刚果红水溶液在辐照后的 TOC 去除效果. 可以看出，O_2饱和体系的 TOC 去除效果最好. 在小的吸收剂量下 (0—8kGy)，O_2饱和体系的 TOC 去除率比 N_2O 饱和体系中高出 20%. 在吸收剂量为 8.4 kGy时，TOC去除率可以达到 77.6%，之后基本保持不变. 而在 N_2O 饱和体系中，吸收剂量为 11.9kGy时 TOC去除率可以达到 85.7%，比 O_2饱和体系稍高. 这是由于，N_2O在水体中的溶解度要远远高于 O_2. 在 N_2饱和体系中 TOC的最大去除率为 19.7% ，而且随着吸收剂量的增加基本保持不变. 相对于刚果红的降解，用辐照的方法去除体系中 TOC比较困难. 这说明在辐照降解刚果红时，染料分子并不是一次性完全矿化，而是先降解成小分子有机化合物.

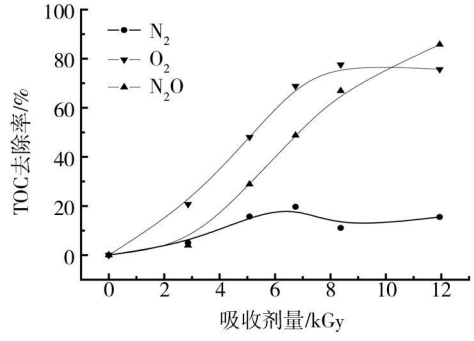

图 3　^{60}Co γ 射线辐照 0.1 mmol· l⁻¹刚果红水溶液在不同气氛中的 TOC 的去除率

Fig. 3　TOC removal at different doses of the ^{60}Co γ-rays irradiation with the 0.1 mmol· l⁻¹ Congo Red aqueous solutions saturated by different additives

2.3　H_2O_2对辐照降解的影响

在体系中添加 H_2O_2后，刚果红的降解效率得到了不同程度的提高. 图 4为不同初始 H_2O_2浓度下 0.2 mmol· l⁻¹刚果红水溶液的电子束辐照降解效果. 在刚果红水溶液中加入一定量的 H_2O_2后刚果红没有明显的降解趋势. 而辐照后，相同吸收剂量下，随着 H_2O_2初始浓度的增加，刚果红的降解效率逐渐提高. 当 H_2O_2的浓度翻倍增加后，降解效果逐渐提高趋向最大并保持不变. 以上结果说明，H_2O_2在辐照降解刚果红的过程中起到了协同的作用. 这主要是由于 H_2O_2能与 e_{aq}^-和· H 反应生成氧化性的· OH[16]. · OH

对于溶液 TOC的去除效果比对刚果红的降解更加明显 (图 4b).

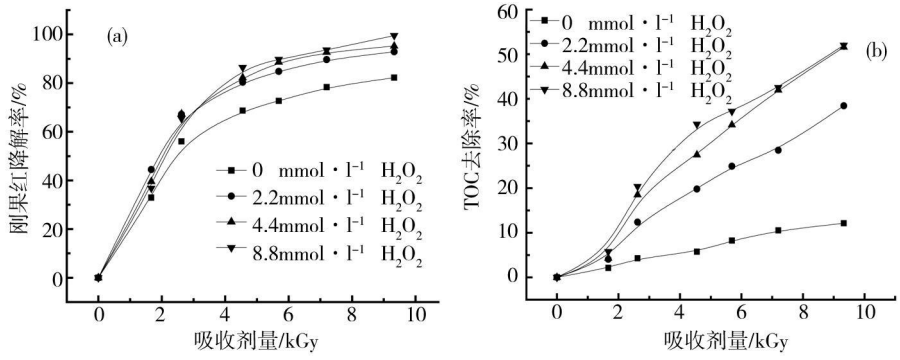

图 **4** 添加不同初始浓度 H_2O_2, 0.2 mmol·l^{-1}刚果红水溶液电子束辐照降解效果 (a) 及 TOC去除效果 (b)

Fig 4 Degradation efficiencies and TOC removal of 0.2 mmol·l^{-1} Congo Red aqueous solutions at different initial concentration in the electron beam irradiation

2.4 溶液初始 pH值对辐照降解的影响

图 5a是刚果红水溶液分别在自然 (pH = 6.1)、碱性 (pH = 11.0)和酸性 (pH = 3.0)环境下的降解率. 随着吸收剂量的增加, 初始 pH = 6.1和 pH = 11.0 刚果红的降解效果基本相同. 在最大吸收剂量 10kGy时降解率均可以达到 85%, 远大于初始 pH = 3.0条件下的降解率 47%.

对于溶液中 TOC的去除, 不同初始 pH值却有着相反的效果. 从图 5b中可以看出, pH = 6.1和 pH = 11.0的条件下, TOC的去除效果比较类似. pH = 3.0的条件下, 溶液 TOC去除效果有所增强.

造成刚果红的降解和溶液中 TOC去除效果不一致的主要原因在于, 水辐解形成的不同产物在降解刚果红过程中所起到的作用不同. 刚果红水溶液自然 pH值为 6.1时, 水辐解形成的·OH 产额为 2.8, e_{aq}^-为 2.7, ·H 为 0.6, e_{aq}^-与·OH的产额相当. 这时, e_{aq}^-对于脱色, ·OH 对于溶液 TOC的去除同时得到较好的体现. 在 pH = 11.0时, ·OH 产额为 2.6, e_{aq}^-为 2.9, ·H 为 0.3, 与自然 pH条件下相差不大, 所以刚果红的降解和溶液 TOC的去除都基本没有差别. pH = 3.0时, ·OH 产额为 2.8, e_{aq}^-的产额却只有 1.0左右, ·H 为 1.8, e_{aq}^-产额的大幅度降低导致刚果红的降解效果下降; 同时, ·OH 在降解过程中发挥主要作用, 导致溶液 TOC的去除率增加.

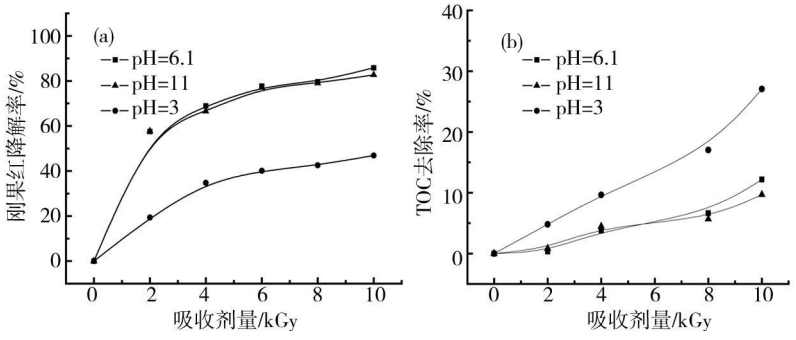

图 **5** 不同 pH值条件下 0.2 mmol·l^{-1}刚果红水溶液电子束辐照降解效果 (a) 及 TOC去除效果 (b)

Fig 5 Degradation efficiencies and TOC remval of 0.2 mmol·l^{-1} Congo Red aqueous solutions at different pH value in the electron beam irradiation

2.5 TiO_2对辐照降解的影响

在刚果红水溶液自然 pH值 (pH = 6.1) 状态下, 加入 2.5 g·l^{-1} TiO_2后刚果红辐照降解率比未加 TiO_2时高 25%左右 (图 6a). 在 pH = 11.0的碱性条件下, TiO_2没有起到催化降解的作用. 而在 pH = 3.0

的酸性条件下，TiO_2能够完全吸附溶液中刚果红使溶液未经辐照就完全退色. 图 6b表明，TiO_2加入量越大，催化效果越好，但是加入量 1.5 g·l^{-1}时催化效果已趋于饱和.

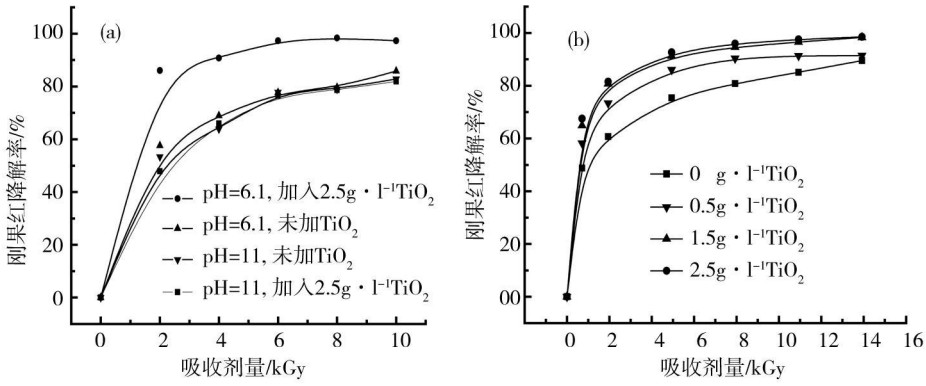

图 6　加入 TiO_2对 0.2 mmol·l^{-1}刚果红水溶液降解效果的影响

Fig. 6　Degradation efficiencies of the 0.2 mmol·l^{-1} Congo Red aqueous solutions with and without TiO_2 in the electron beam irradiation

3　结论

(1) ^{60}Co γ射线辐照实验中，不同体系中的刚果红的降解率均可达到 100%，但所需的辐照剂量不同. 高剂量辐照下溶液中 TOC去除率可以达到 85.7%.

(2) 电子束辐照实验中，碱性(pH = 11.0) 条件下与自然 pH(pH = 6.1)条件下刚果红的降解和溶液中 TOC的去除都没有区别，而酸性(pH = 3.0)条件下，染料的降解相对困难，但溶液中 TOC的去除却相对容易.

(3) 体系中添加 H_2O_2后，刚果红的降解效率得到了不同程度的提高. 在自然 pH 值状态下，TiO_2的加入也提高了降解效果.

参　考　文　献

[1] Galindo C, Kalt A. UV-H_2O_2 Oxidation of Monoazo Dyes in Aqueous Media: A Kinetic Study. *Dyes Pigments*, 1998, **40**: 27—35

[2] 裴婕，刘毅慧，陈景文等. 纳米级 Fe^0与普通 Fe^0还原降解偶氮染料的比较. 环境化学，2004, **23**(2): 229—230

[3] 雷阳明，申哲民，祝松鹤等. 采用气体扩散电极降解酸性红 B研究. 环境化学，2005, **24**(3): 330—333

[4] Wojnárovits L, Takács E. Irradiation Treatment of Azo Dye Containing Wastewater: an Overview. *Radiat. Phys. Chem.*, 2008, **77**: 225—244

[5] Kim T H, Lee J K, Lee M J. Biodegradability Enhancement of Textile Wastewater by Electron Beam Irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 2007, **76**: 1037—1041

[6] Földváry C sM, Wojnárovits L. Role of Reactive Intermediates in the Radiolytic Degradation of Acid Red 1 in Aqueous Solution. *Radiat. Phys. Chem.*, 2009, **78**: 13—18

[7] Dajka K, Takács E, Solpan D et al. High-Energy Irradiation Treatment of Aqueous Solutions of C.I. Reactive Black 5 Azo Dye: Pulse Radiolysis Experiments. *Radiat. Phys. Chem.*, 2003, **67**: 535—538

[8] Getoff N. Radiation Chemistry and the Environment. *Radiat. Phys. Chem.*, 1999, **54**(4): 377—384

[9] 顾建忠，朱锦良，吴明红等. 辐射处理造纸制浆筛选漂白废水. 核技术，2003, **26**(7): 519—522

[10] 边绍伟，王敏，杨睿媛等. 苯胺水溶液的电子束辐照降解. 环境科学学报，2006, **26**: 27—31

[11] 王敏，杨睿媛，王文锋等. 活性艳蓝染料 KNR的辐照降解研究. 辐射研究与辐射工艺学报，2004, **22**: 92—96

[12] 张继彪，郑正，徐锐等. γ辐照对水中敌草隆的降解研究. 环境化学，2007, **26**(6): 745—748

[13] 张继彪，郑正，杨光俊等. γ辐照降解微囊藻毒素的研究. 环境化学，2006, **25**(5): 572—575

[14] Neyens E, Baeyens J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. *J. Hazard. Mater.*, 2003, **98**: 33—50

[15] Wojnárovits L, Pálfi T, Takács E et al. Reactivity Differences of Hydroxyl Radicals and Hydrated Electrons in Destructing Azo Dyes. *Radiat. Phys. Chem.*, 2005, **74**: 239—246

[16] Wang M, Yang R Y, Wang W F et al, Radiation-Induced Decomposition and Decoloration of Reactive Dyes in the Presence of H_2O_2. *Radiat. Phys. Chem.*, 2006, **75**: 286—291

RADIATION INDUCED DEGRADATION AND MINERALIZATION OF AN AZO DYE CONGO RED IN AQUEOUS SOLUTION

MA Hong-juan[1,2] *WANG Min*[1] *PU Chang-yong*[1,2]
ZHANG Jing[1,2] *ZHAO Jun*[1,2] *YAO Si-de*[1]
(1 Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800, China;
2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

ABSTRACT

^{60}Co γ-rays and electron beam irradiation induced degradation of an azo dye Congo Red were presented in this paper. Changes of absorption spectra, degradation and TOC removal were investigated. The effect of reactivity of different water radiolysis intermediates (e_{aq}^-, • OH, $• O_2^-$/$HO_2•$) was discussed. Different initial pH value of the solution and the addition of H_2O_2 and TiO_2 gave birth to some distinction phenomenon during the degradation of Congo Red. The complete degradation of the dye was observed at the absorbed doses in different irradiation systems. The removal of TOC can reach 85.7% when the solutions were saturated by O_2 and N_2O. The results show both ^{60}Co γ-rays and electron beam irradiations are effective techniques in the removal of dyes in water. TiO_2 is a potential catalyst in irradiation induced degradation of Congo Red.

Keywords: γ-rays irradiation, electron beam, Congo Red, degradation.

第二十九届国际二噁英大会在北京召开

2009年 8月 24日, 第 29届国际持久性有机污染物 (POPs)研讨会 (2009国际二噁英大会)在北京盛大召开. 本次大会是 POPs相关的科研、分析检测以及环境问题解决方案等最新进展的国际交流会, 900多位国内外顶尖科学家汇聚在这里. 大会主席中国科学院生态环境研究中心江桂斌研究员首先致辞; 中共中央政治局委员、国务委员刘延东同志发来贺电; 国家环保部张力军副部长、国家自然科学基金委员会化学部林国强主任、科技部基础司张先恩司长、中国科学院资源环境科学与技术局范蔚茗局长分别代表政府各部门对大会的召开表示祝贺.

自 2001年签署《斯德哥尔摩公约》以来, 中国对待减排 POPs问题的立场、态度和在 POPs领域的研究, 引起国际同行的关注. 国际二噁英大会第一次在中国这样一个发展中国家召开, 必然会进一步促进中国 POPs研究的发展, 让中国的科学家更多地了解前沿研究和未来政策的导向.