

自然光下羟基氧化铁处理水溶液中甲基橙的研究

吴吉权¹, 孙振亚^{1,2}, 蒋 蓉², 于 红¹, 余建洋¹

1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 材料研究与测试中心, 武汉 430070

摘 要:自然界广泛存在羟基氧化铁, 研究其在地质中的光催化作用对环境的污染防治有着重要意义。在自然光照下, 用针铁矿和四方纤铁矿处理甲基橙溶液, 不同反应时间取样经高速离心后, 用紫外/可见分光光度计和傅立叶变换显微红外光谱仪(FTIR)进行分析。结果表明, FeOOH/Visible light 体系能使甲基橙溶液脱色率达 83%, 四方纤铁矿比针铁矿有更好的光催化降解效果; FeOOH/Visible light 体系能将甲基橙分子中的偶氮键打开, 从而使溶液脱色, FeOOH/Visible light/H₂O₂ 则能进一步降解甲基橙, 使其分子中的苯环部分打开。

关 键 词: 氧氢氧化铁; 光催化氧化; 红外光谱

中图分类号: O621.25 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2006)04-0299-05

Degradation of Methyl Orange in Water System under Visible Light By Photocatalysis of Iron Oxyhydroxides

WU Ji-quan¹, SUN Zhen-ya^{1,2}, JIANG Rong², YU Hong¹, YU Jian-yang¹

1. School of Resource and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Center for Materials Research and Analysis, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Abstract: Iron oxyhydroxides are widely existed in natural environment. To study their photocatalysis in geological environment is important for preventing environmental pollution. Two nanometer sized oxyhydroxides of α -FeOOH and β -FeOOH are selected to degrade methyl orange in water system under visible light in this study. Samples, collected from the solution at different reaction times, were centrifugalized first and then analyzed by UV-vis spectrometry and FTIR spectrometry respectively. The results show that decoloration rate of methyl orange in solution can be up to 83% in FeOOH/Visible light system, the photocatalysis of β -FeOOH on methyl orange is more effective than that of α -FeOOH. The FeOOH/Visible light system can break the azo bond and decolor the methyl orange in solution. The phenyl in methyl orange molecule can be partially degraded in the FeOOH/Visible light/H₂O₂ system.

Key words: iron oxyhydroxides; photocatalysis; FTIR spectrum

自然界中铁主要以氧化物形式存在, 如针铁矿(α -FeOOH)、四方纤铁矿(β -FeOOH)、纤铁矿(γ -FeOOH)和赤铁矿(Fe_2O_3)等, 它们的界面作用和表面氧化还原反应在现代环境地球化学过程中有十分重要的作用^[1]。20 世纪 50 年代就有人研究 Fe(III)盐的光化学性质, 尤其是对水溶液中铁的光 Fenton 反应做了大量的研究, 发现该反应产生的

• OH 具有极强的氧化性, 可以无选择地氧化水体中的有机物。90 年代后, 光化学水处理方法使一些研究者把注意力又投向 Fe(III)络合物体系光降解有机物的研究^[2,3]。作为半导体的 FeOOH 矿物较之 TiO₂ 光催化材料的主要缺点是易受光阴极腐蚀, 即铁矿物会部分溶解以 Fe(II) 进入溶液, 稳定性不如 TiO₂, 光量子效率也比 TiO₂ 低。但由于其能

收稿日期: 2006-08-08 收到, 09-21 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40372028); 武汉理工大学基金资助项目

第一作者简介: 吴吉权(1981-), 男, 硕士研究生, 专业方向: 环境矿物学。E-mail: wjackue@163.com.

带隙(一般为 2.2 eV 左右)比 TiO_2 带隙(3.2 eV)窄^[4],其光响应波长(最大激发波长 560 nm)较 TiO_2 的紫外区吸收波长(380 nm)长,故对太阳能的利用率增大。含 Fe(III) 矿物胶粒参与电子施主类有机物的光降解化学反应,在微生物的作用下,也能成为电子受体,还原成重要的电子传输载体 Fe(II) ,对地表元素地球化学和生物地球化学演化起着十分重要的作用。因此,对环境中氧氢氧化铁的光催化反应,特别是对有机污染物的光催化降解的研究,探讨其反应机理及其应用十分重要。目前,已有一些紫外光下氧化铁类矿物的光催化降解有机物的研究^[5],本文主要从环境矿物学角度考察自然光条件下 FeOOH 对溶液中难降解有机染料分子的界面化学作用,并研究了合成针铁矿和四方纤铁矿对甲基橙目标物的光催化降解作用。

1 实验材料及方法

1.1 实验仪器

电子天平(BP210S,德国塞多利斯公司)、透射电镜(600STEM/EDX PV 9100,日本 HITACHI 公司)、磁力搅拌机(8S-1 型,哈尔滨市东明医疗仪器厂)、高速离心机(TGL-16,巩义市英峪予华仪器厂)、透射电镜(600STEM/EDX PV9100,日本, HITACHI 公司)、紫外可见分光光度计(745pc 型,上海光谱仪器有限公司)和傅立叶变换红外光谱仪(60SXB,美国 NICOLET 公司,分辨率为 4cm^{-1})。

1.2 实验药品

三氯化铁(分析纯,中国医药集团化学试剂公司)、壳聚糖(CS)(武汉大学友谊提供)、过氧化氢(分析纯,上海桃浦化工厂)、甲基橙(分析纯,上海试剂三厂)和氢氧化钠(分析纯,天津市河北区红星化工包装厂)。

1.3 氢氧化铁的制备

称取壳聚糖 4 g,加入 50 mL 2% 醋酸,用水浴加热溶解,加入到 250 mL 0.15 mol/L FeCl_3 溶液中,控制水浴温度($60\text{ }^\circ\text{C}$),电动搅拌,以 1 mol/L NaOH 溶液用分液漏斗进行滴定,用试纸测定 pH 值,当 $\text{pH}=14$ 时停止滴定(控制滴定时间约为 120 min),反应结束后置于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱陈化或室温陈化,陈化时间为 4 d。陈化结束对样品进行充分的洗涤、过滤、干燥、研磨后得样品 A。

取 0.15 mol/L FeCl_3 溶液 300 mL,置于 1000 mL 烧杯中,控制水浴温度($60\text{ }^\circ\text{C}$),电动搅拌,以 1

mol/L NaOH 溶液用分液漏斗进行滴定,用 pH 试纸测试控制滴定终点为 14。一次滴定时间约为 120 min,反应结束后置于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱陈化或室温陈化,陈化时间为 4 d。陈化结束对样品进行充分的洗涤、过滤、干燥、研磨后得样品 B。

射线衍射和透射电镜观察及选区电子衍射分析证实,样品 A 为四方纤铁矿($\beta\text{-FeOOH}$),B 为针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)。样品粒径为 30~100 nm。

1.4 降解实验

称取两份 0.250 g FeOOH 于两个烧杯中,各加入 100 mL 浓度为 50 mg/L 甲基橙溶液,在其中一个烧杯中加入 3 mL 浓度为 1% 的 H_2O_2 , $\text{pH}=6.95$,反应温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应时用磁力搅拌器混合均匀,在反应开始后的 0.5、1、2、3、5 h 取样,以 12000 r/m 速度离心 20 min,将上层清液备份并测其吸光度($\lambda=465\text{ nm}$),根据反应前、后的吸光度变化求其脱色率。计算公式为:

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中, A_0 为初始甲基橙溶液的吸光度; A 为反应一定时间后取样经高速离心分离后上层清液的吸光度。

反应在晴朗的户外进行,气温 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,时间为上午 10:00 到下午 15:00。反应时用石英表面皿遮避灰尘。

1.5 分析方法

用 745 pc 型紫外可见分光光度计测上层清液的吸光度,记录数据并绘制脱色率与时间变化曲线。取不同时段离心后的上层清液 2 mL 放入 10 mL 小烧杯中,将 0.2 g KBr 晶体溶解其中,然后把 10 mL 烧杯置于真空干燥箱于常温下干燥,使溶液中的有机分子吸附于 KBr 分子表面。样品干燥后压片进行红外光谱分析。

2 实验结果与讨论

2.1 $\text{FeOOH/Visible light}$ 体系甲基橙光催化实验结果

$\text{FeOOH/Visible light}$ 体系甲基橙脱色分析结果见图 1。由图 1 可知, $\alpha\text{-FeOOH/Visible light}$ 与 $\beta\text{-FeOOH/Visible light}$ 体系中甲基橙光催化降解 5 h 的脱色率分别为 83% 和 74%。在反应后的 0.5 h 脱色率降至 63% 左右,这是界面吸附和界面氧化共同作用的结果^[6,7], $\beta\text{-FeOOH}$ 比 $\alpha\text{-FeOOH}$ 体系有更好的脱色效果。

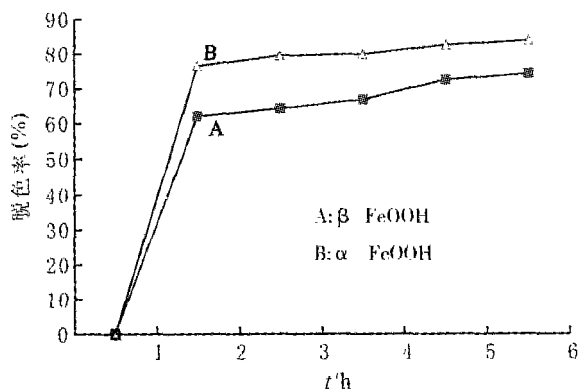
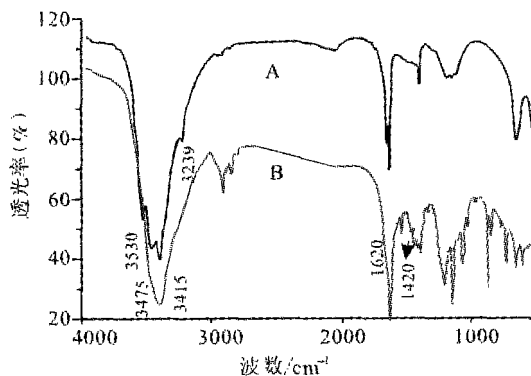


图1 FeOOH/Visible light 体系中甲基橙脱色率与时间变化曲线

Fig. 1 The decoloration rate variation of methyl orange with reaction time in FeOOH/Visible light system

图2是甲基橙原溶液经 β -FeOOH体系反应5 h取样经高速离心后上清液的红外光谱图。由图2可见,光照前的甲基橙溶液在 1420 cm^{-1} 出现偶氮键的弱吸收峰, 3415 cm^{-1} 为样品中游离羟基伸缩振动。自然光降解5 h后,偶氮键的吸收峰消失,出现弱的 3530 cm^{-1} 对应于伯胺(NH_2)的反对称伸缩振动, 3475 cm^{-1} 处出现的一条谱带对应于仲胺(NH),与偶氮键被打开后在苯环1,4对位形成的伯胺和仲胺对应。 $1637\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 附近对应苯环 $\text{C}=\text{C}$ 的骨架伸缩振动几乎不变,说明FeOOH/Visible light体系甲基橙的脱色只是由于偶氮键的断开,而苯环基本上没有开链。



A. 自然光照 5h (5h Visible light radiation);
B. 甲基橙原样 (original methyl orange)

图2 β -FeOOH/Visible light 体系中光降解5 h与未光照前的甲基橙溶液 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of methyl orange degraded by β -FeOOH after 5 h Visible light radiation

2.2 FeOOH/Visible light/ H_2O_2 体系甲基橙光催化实验结果

脱色分析表明,FeOOH/Visible light/ H_2O_2 体系降解甲基橙5 h内,脱色率随光催化氧化反应持续升高(图3),3 h之前 β -FeOOH/Visible light/ H_2O_2 体系比 α -FeOOH/Visible light/ H_2O_2 体系有较好的脱色效果,但5 h后脱色率均为90%。与图1相比较可知,体系中加入双氧水有利于反应快速有效地进行。

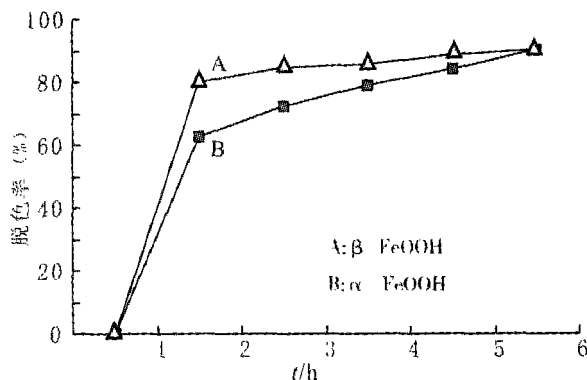


图3 FeOOH/Visible light/ H_2O_2 体系中甲基橙脱色率与时间变化曲线

Fig. 3 The decoloration rate of variation methyl orange with reaction time in FeOOH/Visible light/ H_2O_2 system

图4是 α -FeOOH/Visible light/ H_2O_2 体系光催化降解甲基橙溶液1 h和5 h时取样经高速离心后上清液的红外光谱图。从图4可以看出,自然光降解1 h以后,在 2958 、 2919 、 2850 cm^{-1} 处为饱和 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动,其强度明显大于原样中饱和 $\text{C}-\text{H}$

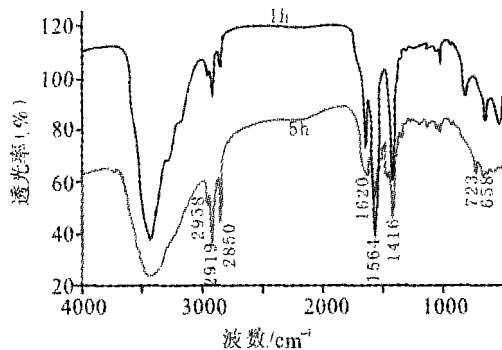


图4 α -FeOOH/Visible light/ H_2O_2 体系中光降解1 h和5 h甲基橙溶液 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of methyl orange after 1 h and 5 h visible light radiation in α -FeOOH/Visible light/ H_2O_2 system

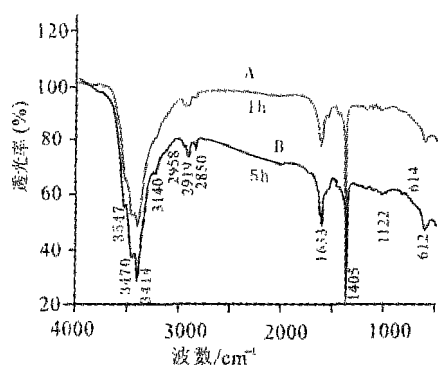
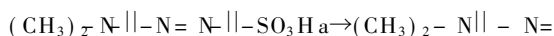
-H 的吸收峰,降解 5 h 后其强度进一步增大,说明处理后的饱和 C-H 振动强度增加,意味着苯环碳链中不饱和烃被打开,由高频端向低频端移动。

1637~1450 cm^{-1} 附近为 C=C 骨架伸缩振动。降解 5 h 后 1620 cm^{-1} 和 1564 cm^{-1} 处苯环中 C=C 骨架伸缩振动显著减弱,进一步说明这时大部分苯环被开链。

光催化降解 5 h 后出现了极强的 1416 cm^{-1} 吸收峰。因偶氮键在 1450~1400 cm^{-1} 的吸收峰较弱,此时出现的中等强度吸收峰显然不归属于偶氮键,且其相对强度随处理时间的延长而加强;结合 723 cm^{-1} 处的中等强度吸收峰,推断这两处的振动吸收峰归属于碳酸根。658 cm^{-1} 处的中等强度吸收峰归属于甲基橙分子中的磺酸根被氧化形成的硫酸根。

可以推测,光解条件下被吸附在矿物表面的染料分子被 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{Visible light}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 进一步矿化降解,苯环被部分打开。

图 5 是 $\beta\text{-FeOOH}/\text{Visible light}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系光催化降解甲基橙溶液 1 h 和 5 h 时取样经高速离心后上层清液的红外光谱图。由图可知,自然光降解 1 h 和 5 h 后,3414 cm^{-1} 处为样品中游离羟基的伸缩振动,同时出现弱的 3547 cm^{-1} 对应于 NH_2 的反对称伸缩振动,3470 cm^{-1} 处出现的一条谱带对应于 NH 。推测这是偶氮键被打开后在 1,4 位置形成的伯胺和仲胺,处理 5 h 后其振动强度略大于 1 h 的振动强度,说明随着反应进行更多的偶氮键被打开:



A: 自然光照 1 h (1h Visible light radiation);

B: 自然光照 5 h (5h Visible light radiation)

图 5 $\beta\text{-FeOOH}/\text{Visible light}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中

光降解 1 h 和 5 h 甲基橙溶液 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of methyl orange after 1 h and 5 h visible light radiation in $\beta\text{-FeOOH}/\text{Visible light}/\text{H}_2\text{O}_2$ system

处理 5 h 后对应的 2958、2919、2850 cm^{-1} 饱和 C-H 的伸缩振动相对强度略大于处理 1 h 后的强度,而苯环振动峰减弱,仅出现 1633 cm^{-1} 的弱吸收峰和 1579 cm^{-1} 的肩峰。说明苯环中不饱和碳链被打开后,溶液中饱和 C-H 浓度增加;1405 cm^{-1} 处的强吸收峰归属于碳酸根,有可能是甲基橙分子中的部分有机碳被降解的产物;1122 cm^{-1} 处的弱吸收峰和 612 cm^{-1} 处的中等强度吸收峰归属于硫酸根,这是甲基橙分子中的磺酸根的氧化产物。

与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 体系(图 4、图 5)相比较, $\beta\text{-FeOOH}$ 体系对甲基橙溶液有更好的脱色和降解作用,苯环被降解的程度更高。这说明经过有机大分子壳聚糖模板矿化形成的 $\beta\text{-FeOOH}$ 在自然光下对甲基橙有更好的光催化氧化作用。

3 结 论

(1) 在自然光条件下的中性水溶液中,纳米级 FeOOH 对甲基橙溶液有一定的光催化降解作用。 $\beta\text{-FeOOH}$ 比 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的光催化降解效果好,处理 5 h 后脱色率可达 83%。甲基橙的脱色作用主要是其偶氮键被打开所致。

(2) 在 $\text{FeOOH}/\text{Visible light}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中, $\beta\text{-FeOOH}$ 与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 降解甲基橙 3 h 后脱色率均为 90%,较 $\text{FeOOH}/\text{Visible Light}$ 中的脱色率(83%)高,说明体系中加入双氧水后,能进一步降解甲基橙。降解能力提高是由于甲基橙中部分苯环被开链的结果。

参考文献(References):

- [1] 于天仁, 陈志诚. 土壤发生中的化学过程[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
Yu Tianren, Chen Zhicheng. Chemical process in soil[M]. Beijing: Science Publishing House, 1990. (in Chinese)
- [2] 吴峰, 邓南圣. 铁(III)-草酸盐配合物的光化学性质及其对天然水相中有机物光降解的作用[J]. 环境科学进展, 1999, 7(2): 78-91.
Wu Feng, Deng Nansheng. Photochemical properties of ferrie oxalate complexes and their effects on photodegradation of organic compounds in natural aqueous phase[J]. Advances in Environmental Science, 1999, 7(2): 78-91. (in Chinese with English abstract)
- [3] 周丹娜, 吴峰, 邓南圣. 不同形态 Fe(III) 盐水解产物的光化学性质及其对有机物光降解作用的研究进展[J]. 水处理技术, 1998, 24(5): 254-258.
Zhou Danna, Wu Feng, Deng Nansheng. Progress in the studies on the photochemical properties of hydrolytic Fe(III) species and their effect on photodegradation of organic compounds

- [J]. Technology of Water Treatment, 1998, 24(5): 254–258. (in Chinese with English abstract)
- [4] Leland J K, Bard A J. Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs [J]. J. Phys. Chem., 1987, 91: 5076–5083.
- [5] 孙振亚, 祝春水, 龚文琪. 铁(氢)氧化物矿物对有机污染物的光催化氧化作用[J]. 矿物学报, 2003, 23(4): 341–348.
Sun Zhenya, Zhu Chunshui, Gong Wenqi. Photocatalysis of organic contaminants by iron(hydr)oxide minerals in water [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2003, 23(4): 341–348. (in Chinese with English abstract)
- [6] 孙振亚, 杜建华, 陈和生, 龚文琪. 氧氢氧化铁对偶氮染料脱色作用的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1226–1229.
Sun Zhenya, Du Jianhua, Chen Hesheng, Gong Wenqi. FTIR study of nano-iron oxyhydroxides' decoloration on the azo dye [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(7): 1226–1229. (in Chinese with English abstract)
- [7] 王雪莲, 廖立兵, 何海燕, 姜浩. 低聚合羟基铁-蒙脱石复合体吸附铬酸根的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 32(2): 118–123.
Wang Xuelian, Liao Libing, He Haiyan, Jiang Hao. Experimental study on adsorption of chromate on hydroxy-Fe-montmorillonite complex [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2004, 32(2): 118–123. (in Chinese with English abstract)
- [8] 陈洁, 宋启泽. 有机波谱分析[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1996.
Chen Jie, Song Qize. Organism spectrum analysis [M]. Beijing: Publishing House of Beijing University of Technology, 1996. (in Chinese)
- [9] 唐恢同. 有机化合物的光谱鉴定[M]. 北京: 北京大学出版社, 1992.
Tang Huitong. Spectrum identify of organic compound [M]. Beijing: Publishing House of Beijing University, 1992. (in Chinese)

• 学会之声 •

中国矿物岩石地球化学学会第 11 届学术年会通知 (第 1 号)

为促进我国矿物学、岩石学和地球化学学科的发展, 促进相关学科领域的广泛合作和各学科最新成果的交流, 我会理事会决定于 2007 年 4 月 27~30 日在中国地质大学(北京)召开第十一届学术年会。

1. 会议主题: 落实科学发展观: 资源与环境。
2. 会议通过网上注册和提交论文。
3. 会议拟以《矿物岩石地球化学通报》增刊的形式出版论文摘要集。每篇摘要 1500~3000 字左右, 只附必要的图表; 文献限于 10 条以内。电子文件为 word 格式。其余格式和规定完全按照《矿物岩石地球化学通报》的要求。征集的截止日期为 2007 年 3 月 5 日。

4. 会议学术交流形式分为综合性主题会场特邀报告和专题分会场报告。分会场设置如下:

- A. 大陆岩石圈化学结构、岩浆作用及火山活动分会场
- B. 化学地球动力学分会场
- C. 变质作用与地球动力学分会场
- D. 矿物科学与技术分会场
- E. 矿物岩石材料与环境矿物学分会场
- F. 新矿物及矿物命名分会场
- G. 矿床地球化学分会场
- H. 沉积学分会场

- I. 环境地球化学分会场
- J. 生态地球化学分会场
- K. 实验矿物岩石地球化学分会场
- L. 地球化学分析测试分会场
- M. 放射性废物地质处置分会场

5. 网上报名后于 2007 年 4 月 1 日前缴纳注册费的标准为 600 元/人, 学生 400 元/人; 我会会员 500 元/人, 学生会会员 300 元/人。4 月 1 日后缴费标准: 700 元/人, 我会会员 600 元/人。学生会会员 350 元/人, 学生 500 元/人。

6. 会后将组织地质考察。

通讯地址: 贵阳市观水路 46 号中国科学院地球化学所
学会秘书处(邮编: 550002)

联系电话: 贵阳 0851-5895823, 0851-5895599

北京 010-82322369, 010-82322346

电子邮件: csmgp@vip.skleg.cn

注册网址: <http://www.csmgp.org.cn>

会议有关详细内容请上网查阅。欢迎我会会员和广大地学科技工作者踊跃投稿和参加会议。

中国矿物岩石地球化学学会

2006 年 10 月