

辐射技术处理酸性玫瑰红废水 机理及相关动力学研究

胡龙兴

(上海大学环境科学与工程系 上海 200072)

钱素平 姚思德

(中国科学院上海原子核研究所, 辐射化学开放实验室 上海 201800)

摘要 采用脉冲辐解技术研究了酸性玫瑰红 B 与水辐射所产生的活性粒子 ($\cdot\text{OH}$, e_{aq}^{-} , $\text{O}_2^{\cdot-}$) 之间的反应及相应产物的瞬态吸收; 并通过准一级动力学模拟, 分别测定了酸性玫瑰红 B 与羟基和水合电子反应速率常数。论述了辐射技术用于处理酸性玫瑰红 B 废水溶液的反应途径及其机理与动力学。

关键词 酸性玫瑰红 B, 脉冲辐解, 瞬态吸收, 羟基自由基, 水合电子, 超氧阴离子自由基
中图分类号 O644.2, X703.1

酸性玫瑰红是一种在环境中很难降解的有机染料, 长期存在对环境危害性很大, 其传统处理过程费用高, 难度大。辐射技术处理废水是近年来迅速发展起来的一项水处理新技术, 同时也是原子能和平利用的一个新领域^[1-3]。

本工作利用脉冲辐解技术研究水溶液辐射过程中所产生的主要活性粒子(如: 羟基、水合电子、超氧阴离子自由基)与酸性玫瑰红的反应, 同时通过准一级动力学模拟测定了酸性玫瑰红与羟基和水合电子反应速率常数。探讨了辐解技术处理酸性玫瑰红废水的反应机理, 为辐射技术在处理此类化合物废水方面的应用以及提高其利用率提供了理论基础。

1 实验装置和方法

1.1 实验装置

使用的辐射源为中国科学院上海原子核研究所辐射化学开放实验室的 10MeV 电子直线加速器, 电子脉冲宽度为 10-20ns, 单脉冲剂量为 10-40Gy 可调。使用光程为 20mm 的高纯石英样品池, 束流与分析光垂直相置, 分析光经光电倍增管检测后送入 HP54510B 数字示波器, 并经计算机储存处理^[4]。

1.2 试剂及溶液的配制

实验所用酸性玫瑰红 B 为商业试剂, 经 3 次蒸馏水三重结晶纯化; 特丁醇经蒸馏纯化后使用, 所有的溶液都用 3 次蒸馏水配制, 根据实验要求以高纯氮气 (>99.99%) 或氧化亚氮 (N_2O) 鼓泡 20min 以去除空气。所有实验均在室温下进行。

2 结果和讨论

水溶液辐解后会产生大量活性粒子, 这些粒子在 pH2-11 范围内主要为氢原子、羟基和

国家自然科学基金“九五”重点项目(39830090)资助; 上海市高等学校科学技术发展基金(98A27)资助
第一作者: 胡龙兴, 男, 1961 年出生, 1986 年毕业于上海工业大学, 副教授, 硕士, 环境工程专业
收稿日期: 初稿 2000-05-17, 修回 2000-06-29

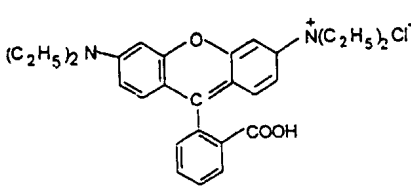


Fig. 1 Molecular structure of tetraethylrhodamine

水合电子(在除去氧条件下),在正常空气条件下,水合电子又会与氧反应产生超氧阴离子自由基。酸性玫瑰红的分子结构见图 1

2.1 酸性玫瑰红 B 与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的反应

图 2 为 $1.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 酸性玫瑰红 B 水溶液在 N_2O 饱和条件下脉冲辐解 $5\mu\text{s}$ 后所获得的瞬态吸收谱。从图 2 可以看出,在酸性玫瑰红特征吸收(540nm)附近具有明显的本底漂白,这是因为酸性玫瑰红结构中有大共轭基团,该基团同时又是酸性玫瑰红的发色基团,其吸收位置在 540nm 左右,酸性玫瑰红与羟基反应后,该共轭基团被破坏,导致其特征吸收的消失。此外,经辐射降解后的样品由红色变为无色,这也表明羟基有可能进攻酸性玫瑰红的大共轭发色基团,形成羟基加成自由基,该自由基进一步水合化,最终导致共轭系统开环(见图 2)。与 540nm 附近本底漂白相对应,在 420nm 左右处有明显的瞬态产物生成,改变酸性玫瑰红的浓度后可发现在 420nm 处产物生成速率随之改变(见图 3)。

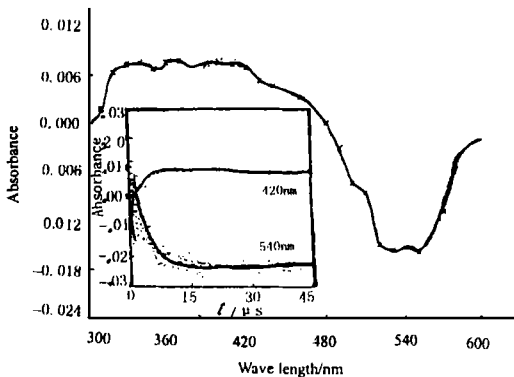


Fig. 2 Transient absorption spectra obtained $5\mu\text{s}$ after pulse radiolysis of aqueous solution containing $1.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ tetraethylrhodamine saturated with N_2O
Inset: Dependence on time of the absorbance at 420nm and 540nm

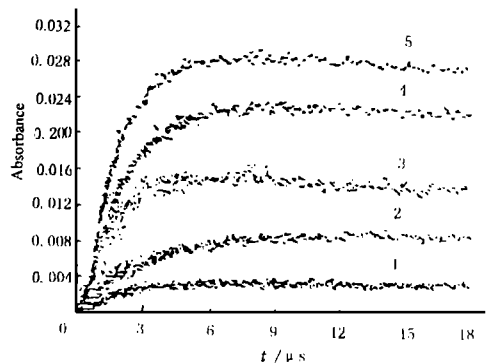
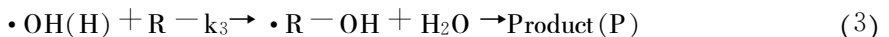


Fig. 3 The transient absorbance on time at 420nm from pulse radiolysis of N_2O saturated aqueous solutions containing (1) $0.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (2) $1.02 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (3) $2.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (4) $4.07 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (5) $5.97 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ tetraethylrhodamine

酸性玫瑰红 B 水溶液在 N_2O 气饱和条件下脉冲辐解反应可由下式表示



式中, R 为酸性玫瑰红 B, P 为产物, $d[P]/dt = k_3[R][\cdot\text{OH}]$ 。

在反应式(3)过程中,酸性玫瑰红 B 的浓度($>10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)远大于水辐解所产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度($\approx 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),可以对该反应产物生成过程进行准一级动力学模拟,求得表观一级常数 k_{obs} ,则有 $d[P]/dt = k_{\text{obs}}[\cdot\text{OH}]$ $k_{\text{obs}} = k_3[R]$ 。

在不同酸性玫瑰红 B 浓度下,分别求出其在 420nm 处羟基加成产物生成的准一级动力学常数 k_{obs} ,由 k_{obs} 对酸性玫瑰红 B 浓度作线性图,其斜率即为酸性玫瑰红 B 与羟基自由基反应的

绝对速率常数, 结果为 $5.5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (见图 4)。

2.2 酸性玫瑰红 B 与水合电子(e_{aq}^-)的反应

在 N_2 饱和除氧及叔丁醇存在的条件下, 酸性玫瑰红 B 水溶液脉冲辐解后反由应式(1)所产生的羟基被叔丁醇清除(反应式(4)), 水合电子与酸性玫瑰红 B 反应(反应式(5)), 瞬态产物酸性玫瑰红 B 阴离子自由基在 420nm 附近有较强的特征吸收。图 5 为不同浓度酸性玫瑰红 B 水溶液、 80 mmol^{-1} 叔丁醇、 N_2 饱和除氧条件下脉冲辐解后在 420nm 处所检测到的酸性玫瑰红阴离子自由基瞬态吸收生成曲线。由图 5 可见, 其生成过程较与羟基加成过程有区别。

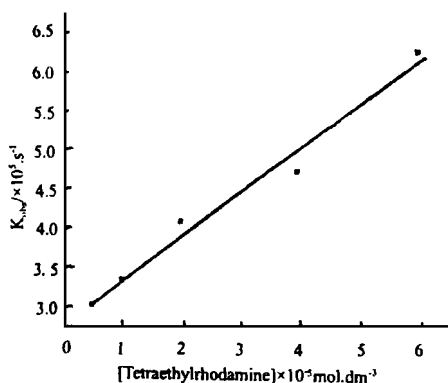


Fig. 4 The dependence of k_{obs} of forming procession from reaction of tetraethylrhodamine with OH radical on concentration of tetraethylrhodamine

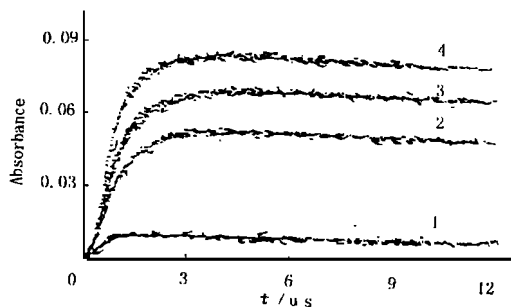


Fig. 5 The transient absorbance on time at 420nm from pulse radiolysis of N_2 saturated 80mm tBuOH aqueous solutions containing (1) $0.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (2) $2.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (3) $4.07 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (4) $5.97 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ tetraethylrhodamine



式中, $\text{R}^- \cdot$ 为酸性玫瑰红 B 阴离子自由基。

与上述酸性玫瑰红 B 和羟基自由基反应相同, 水合电子浓度远低于酸性玫瑰红 B 浓度, 对酸性玫瑰红 B 阴离子自由基在 420nm 的生成进行准一级动力学模拟, 有

$$d[\text{R}^- \cdot]/dt = k_{\text{obs}}[e_{\text{aq}}^- \cdot] \quad k_{\text{obs}} = k_7[\text{R}]$$

通过用不同酸性玫瑰红 B 浓度, 分别求出其在 420nm 处阴离子自由基生成的准一级动力学常数 k_{obs} 由 k_{obs} 对酸性玫瑰红 B 浓度作线性图, 其斜率即为酸性玫瑰红 B 与水合电子反应生成酸性玫瑰红 B 阴离子自由基的的速率常数, 结果为 $5.2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (见图 6)。图 6 表明, 该阴离子自由基在一定 pH 条件下会质子化生成中性自由基, 中性自由基同样会进一步水合化造成开环反应, 所以, 在水合电子与酸性玫瑰红 B 反应后最终也会使溶液脱色。

2.3 酸性玫瑰红 B 与超氧阴离子自由基的反应

图 7 为 $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 酸性玫瑰红 B, 80 mmol^{-1} 叔丁醇水溶液在空气条件下脉冲辐解 $5 \mu\text{s}$ 后所获得的瞬态吸收谱, 从图 7 可见, 在 420nm 附近也有一较强吸收。水辐解所产生的羟基被叔丁醇所清除, 空气条件下氧浓度在 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 左右, 水合电子与氧反应的速率常数为 $2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [5]。该体系中酸性玫瑰红 B 与氧竞争水合电子反应, k_6

$[O_2] = 5 \times 10^6 \text{ s}^{-1} k \{R\} = 3.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 可见, 该条件下水合电子主要与氧反应 ($>90\%$) 生成超氧阴离子自由基。图 7 显示了吸收应为酸性玫瑰红 B 与超氧阴离子自由基的反应所得产物的特征吸收



在这种条件下, 酸性玫瑰红 B 最终也会被降解脱色。

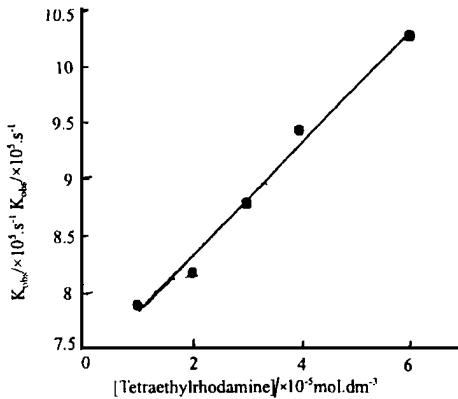


Fig. 6 The dependence of k_{obs} of forming procession from reaction of tetraethylrhodamine with e_{aq}^- on concentration of tetraethylrhodamine

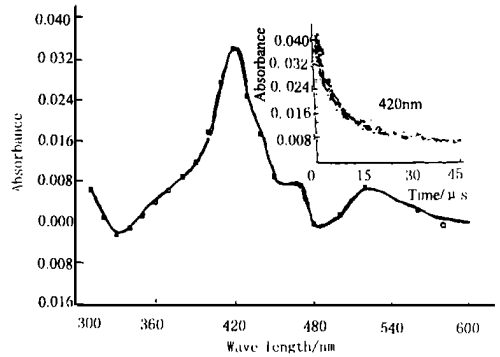


Fig. 7 Transient absorption spectra obtained $5 \mu\text{s}$ after pulse radiolysis of aqueous solution containing 80 mm tBuOH and $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ tetraethylrhodaminesaturated with air
Inset: Dependence on time of the absorbance at 420 nm

分析以上实验结果可以发现, 酸性玫瑰红 B 能够与羟基、水合电子和超氧阴离子自由基反应, 其瞬态产物均在 420 nm 左右有强吸收, 比较它们在 420 nm 处的瞬态吸收轨迹, 发现它们的生成和衰减特性还是有所不同 (尤其是与 $O_2^{\cdot -}$ 反应, 其产物的寿命明显低于其它粒子)。此外它们的瞬态吸收谱也有所区别, 表明酸性玫瑰红 B 与这 3 种活性粒子反应, 其产物是各不相同的。它们有相近的吸收值可能是因为酸性玫瑰红 B 与这 3 种活性小分子反应, 其初始反应为活性粒子对酸性玫瑰红 B 上发色基团的加成反应, 产物的结构可能相似, 导致它们的吸收位置相近。这些瞬态粒子的进一步水合化最终导致酸性玫瑰红 B 结构的破坏脱色, 从而达到处理目的。

3 结 论

由上述实验结果可以看出, 酸性玫瑰红废水染料能够通过辐射方法降解, 无论在有氧或乏氧条件下都能够以较快的速度与辐解所产生的原初活性粒子 (羟基和水合电子或超氧阴离子自由基) 反应产生瞬态产物, 瞬态产物再经过进一步反应而降解, 这说明辐射方法处理酸性玫瑰红染料废水, 其产生的活性粒子可以被充分利用, 并且会有较好的效率。本实验为辐射方法处理酸性玫瑰红废水提供了理论依据。

参 考 文 献

- 1 Berge D, Ratraweera H, Efraimsen H. *Wat Sci Tech*, 1994, **29**(6):219—228
- 2 Nickelsen, M G, Cooper W J. *Lin kaijun, Wat Res*, 1994, **28**(5):1227—1237
- 3 Mak Fei T, zele sarita R, Cooper W J *et al.* *Wat Res*, 1997, **31**(2):219—228
- 4 Wang W, Luo J, Yao S *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1993, **42**:985—988
- 5 Patel K B, Willson R L. *J Chem Soc Faraday Trans.* 1973, **69**:814—819

THE STUDIES ON MECHANISM AND KINETICS OF TREATMENT OF SIMULATED WASTEWATER CONTAINING TETRAETHYLRHODAMINE BY RADIATION TECHNIQUE

HU Longxing

(*Department of Environmental Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072*)

QIAN Suping YAO Side

(*Laboratory of Radiation Chemistry, Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

ABSTRACT The reaction of tetraethylrhodamine with the active particals $\cdot\text{OH}$, $e_{\text{aq}}^{-\cdot}$ and $\text{O}_2^{-\cdot}$ generated from the radiation of the aqueous solution are investigated by use of pulse irradiation technique. With plotting apparent first order kinetic reaction simulated against concentration of it, the reaction rate constants of tetrarhylrhodamine with hydroxyl radical and aqueous electron have been determined. The reaction mechanism of tetraethylrhodamine containing in waster water by radiation technique is discussed.

KEYWORDS Tetraethylrhodamine, Pulse radiolysis, Transient absorption, $\cdot\text{OH}$, $e_{\text{aq}}^{-\cdot}$, $\text{O}_2^{-\cdot}$

CLC O644.2, X703.1