

联用多种荧光光谱研究高铁酸钾对荧蒹的降解

黎 司^{1,2}, 虞丹尼¹, 吉芳英¹, 周光明³, 何 强^{1*}

1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045

2. 重庆大学土木工程学院, 重庆 400045

3. 西南大学化学化工学院, 重庆 400715

摘 要 应用多种荧光光谱追踪了高铁酸钾对荧蒹的降解过程, 包括发射, 同步, 三维(EEM), 时间扫描及光度定量所提供丰富的关于整个降解反应的信息, 探讨了高铁酸钾对荧蒹分子的降解特性及其随时间变化规律; 分别对该降解过程中的不同时段(20, 40, 70 s)的时间扫描荧光曲线进行拟合, 并由此推测了高铁酸钾降解荧蒹的动力学特征。结果显示, 相同的反应时段, 各荧光光谱反映的高铁酸钾对荧蒹分子的降解率非常接近: $t=10$ s 约 55%; $t=25$ s 约 81%; $t=40$ s 约 91%。各时段的降解过程中均未出现新的荧光特性; $t \leq 20$ s, 为该降解反应的决定性阶段, 此阶段的降解过程最为接近线性关系; $t > 20$ s, 降解过程偏离线性关系越来越远。整个降解过程可以近似地用一级反应动力学规律描述。

关键词 高铁酸钾; 荧蒹; 降解; 荧光; 动力学

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)11-3068-05

引 言

多环芳烃(PAHs)作为持久性有机污染物(POPs)中的一类典型的代表性物质, 具有强烈的亲脂憎水, 生物富集, “三致”作用, 自然条件下难降解等特性, 并由此可能带来一系列的环境危害而持续受到关注^[1-3]。因此, 围绕 PAHs 的降解或去除的各种理论, 方法与技术等方面的探索一直是环境领域研究热点之一。目前, PAHs 等难降解污染物的降解或去除方面的研究主要有化学^[4, 5], 生物^[2, 6], 光催化^[1, 7, 8]及其各种物化, 生化等复合处理方法与技术^[4, 9, 10]。其中, 高铁酸钾作为化学氧化法中的一种高效、绿色的氧化剂, 同时兼备絮凝、消毒、除臭等其他多种功能特性, 其在催化降解各类污染物研究方面受到了广泛的关注, 并在降解机理, 降解动力学等方面取得了一些进展^[11, 12]。但关于应用高铁酸钾降解 PAHs 方面的研究报道还相对较少。

在前期已制备出高纯度, 高产率及稳定性较好的高铁酸钾的研究基础上^[5], 选择了 PAHs 中的荧蒹为代表, 考察了高铁酸钾对其降解过程。荧蒹为 PAHs 中的一类含有四元环状结构的分子, 本身具有较强荧光特性。利用荧蒹的这一特性, 本研究中充分应用多种荧光光谱法全程、多角度且原位

追踪了高铁酸钾降解荧蒹反应过程。相对于大多数研究者检测、分析 PAHs 所采用的各种色谱或色谱-质谱联用方法所具有的实验条件要求苛刻, 仪器昂贵, 操作烦琐, 费时等缺点^[2, 11, 12, 13, 14], 荧光光谱法则具有选择性好, 灵敏度高, 操作简便, 易于在线检测等许多优点^[15], 尤其获取样品信息快, 具有多种测量模式, 能够为样品分析提供快速, 丰富的参考信息。通过联用发射, 同步, 三维(EEM), 时间扫描及光度定量等多种荧光光谱法所提供的关于高铁酸钾降解荧蒹过程的多视角的反应信息, 为研究 PAHs 的降解提供有益参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F-7000 荧光分光光度计(日本 HITACHI 公司)。发射光谱参数设置: $E_x=283$ nm, 扫描速度为 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$; EEM 参数设置: $E_x=200 \sim 400$ nm, $E_m=300 \sim 600$ nm, 扫描间隔(或步长)=5 nm, 扫描速度为 $30\,000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。时间扫描荧光光谱参数设置: $E_x=283$ nm, $E_m=450$ nm, 扫描时间范围为 0~100 s; 各荧光光谱测试中, 狭缝均为 5/5 nm, PMT 电压均为 700 V。

收稿日期: 2012-03-28, 修订日期: 2012-05-20

基金项目: 国家科技重大专项项目(2008ZX07315), 教育部科技创新重大项目培育基金项目(708071)资助

作者简介: 黎 司, 1980年生, 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室博士后 e-mail: lisi80@126.com

* 通讯联系人 e-mail: hp0980@126.com

AnkeLXJ-B 离心机(上海安亭科学仪器厂); JB-4 恒温磁力搅拌器(金坛市岸头良友实验仪器厂); FD-ID-50 型冷冻干燥仪(北京博医康实验仪器有限公司); FA1004B 电子天秤(烟台先科仪器有限公司)。

芴蒽(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 直接使用; 其余如制备高铁酸钾所需的九水硝酸铁, 次氯酸钙, 亚硫酸钠等试剂均为分析纯, 购于重庆医药集团化玻公司。实验用水均为超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), CACSADA LS MK2 超纯水机(英国 PALL 公司)。

1.2 方法

高铁酸钾的制备采用次氯酸盐法, 实验过程及其性能表征参见文献[5]。

根据文献[5]研究结果, 直接选择在优化的高铁酸钾反应条件下考察对芴蒽的反应过程及其降解情况。取一定量已配制的一系列浓度为 $0.82 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的芴蒽反应液, 调节 pH 10.3~10.7, 在恒温搅拌条件下分别投加一定量的固体高铁酸钾, 在不同的反应时间投加一定量的硫代硫酸钠控制体系的反应进程^[13, 14], 离心后, 分别测试上清液的发射、同步及 EEM 光谱; 同时, 在同样的反应体系条件下, 保持反应体系从 0 s 开始持续反应, 选择时间扫描模式记录反应体系全程反应过程的荧光信息获得时间扫描荧光光谱。

标准曲线: 平行移取一系列不同体积的 $0.82 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 芴蒽溶液作为标线的检测浓度, 然后在 $\text{Ex}=283 \text{ nm}$, 扫描速度为 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 选择 $\text{Em}=450 \text{ nm}$ 扫描测得荧光变化的强度, 再根据对应的荧光强度与浓度绘曲线。

2 结果与讨论

2.1 高铁酸钾降解芴蒽过程中的荧光光谱

2.1.1 发射光谱

芴蒽的发射光谱中, 280~370 nm 范围出现一系列强度较弱的荧光峰, 450 nm 周围出现较强的平宽峰。图 1 中 $t=0 \text{ s}$ 时即降解反应前, $\text{Ex}_{\text{max}}=283 \text{ nm}$ 芴蒽的发射光谱图。高铁酸钾加入芴蒽后所构成的反应体系的荧光变化, 即为芴蒽分子与高铁酸钾作用下的降解过程, 发射光谱能够实时、原位、完整地反映出来。图 1 列出了高铁酸钾与芴蒽反应过程中各反应时段的发射光谱变化。 $t=0 \text{ s}$ 后的各时段, 反应体系的荧光强度逐渐减弱, 分别在 $t=7 \text{ s}$ 时降低了约 39.96%, $t=21 \text{ s}$ 时降低了 77.40%, $t=29 \text{ s}$ 时降低了约 92.87%, $t=41 \text{ s}$ 时降低了约 96.48%。但各反应时段体系中的荧光峰特征与 $t=0 \text{ s}$ 时, 即芴蒽分子的特征荧光峰峰位均保持一致。无峰位红移, 蓝移及其新增荧光峰出现。表明高铁酸钾对芴蒽分子的降解作用比较彻底, 降解过程中无结构复杂具有荧光特性的降解产物生成。直至 $t=41 \text{ s}$ 后的降解反应体系中的荧光强度变化已趋于缓慢, 均表现出以上相同的特性。

2.1.2 同步荧光光谱

由芴蒽分子的发射光谱(图 1 中 $t=0 \text{ s}$)可知, 芴蒽分子在 284, 314, 339, 354 nm 及较强的平宽峰 450 nm 等多个波长表现出不同的荧光发射峰。在高铁酸钾降解芴蒽的反应

中, 除 450 nm 处荧光峰的强度随降解进程减弱外, 其余荧光峰也显示出类似的变化趋势。但是, 在 $t=41 \text{ s}$ 及其之后, 450 nm 处的特征平宽峰峰强已非常弱, 而在 284, 314, 339 nm 等处的荧光峰仍然存在且其强度的减弱程度相对于特征峰的变化要小得多。因此发射光谱的表征结论还需进一步佐证。

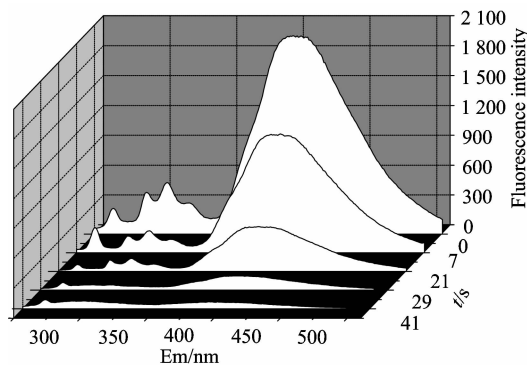


Fig. 1 Fluorescence spectra of fluoranthene with the degradation by potassium ferrate

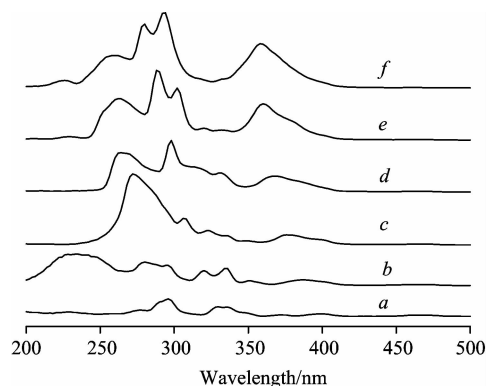


Fig. 2 Synchronous fluorescence spectra of fluoranthene at different $\Delta\lambda$, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{Em}} - \lambda_{\text{Ex}}$

(a): $\Delta\lambda=10 \text{ nm}$; (b): $\Delta\lambda=20 \text{ nm}$; (c): $\Delta\lambda=30 \text{ nm}$;
(d): $\Delta\lambda=40 \text{ nm}$; (e) $\Delta\lambda=50 \text{ nm}$; (f) $\Delta\lambda=60 \text{ nm}$

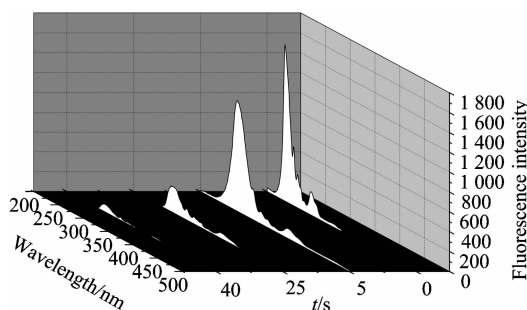


Fig. 3 Synchronous fluorescence of fluoranthene with the degradation by potassium ferrate

除了具备荧光光谱的一般特性, 同步荧光还具有简化谱图、狭化谱带、减小光谱重叠和散射光的影响, 进一步提高分析检测准确度、灵敏度及选择性^[16]。图 2 列出了芴蒽的不

同波长差($\Delta\lambda$)的同步荧光光谱,其中仅在 $\Delta\lambda=30$ nm(图 2 中 c)满足同步荧光分析条件,在 $\lambda=236$ nm 产生特征荧光峰。其余各 $\Delta\lambda$ 的光谱中,各荧光峰峰强较弱(如图 2a 和 b),或峰位重叠而无特征峰(如图 2e 和 f)。

高铁酸钾降解茚反应体系的同步荧光光谱变化如图 3 所示,降解反应开始后体系中的特征峰由茚的 $\lambda=236$ nm 发生了红移: $t=5$ s 红移至 $\lambda=275$ nm; $t=25$ s 红移至 $\lambda=279$ nm; $t=40$ s 红移至 $\lambda=276$ nm。此外,降解体系的同步

荧光光谱中的非特征峰,如 $t=0$ s 在 $\lambda=288$ nm,随着降解进程红移至 $376\sim 380$ nm,各荧光峰强随着降解而减弱。 $t=40$ s 时,降解体系中仅剩 $\lambda=276$ nm 较弱的特征荧光峰,此时体系中的茚被降解了 95.17%。其他反应时段,降解率分别为: $t=5$ s 为 29.02%,在 $t=25$ s 为 83.37%,这与发射光谱表征的高铁酸钾降解茚反应体系中的荧光特性变化规律一致。

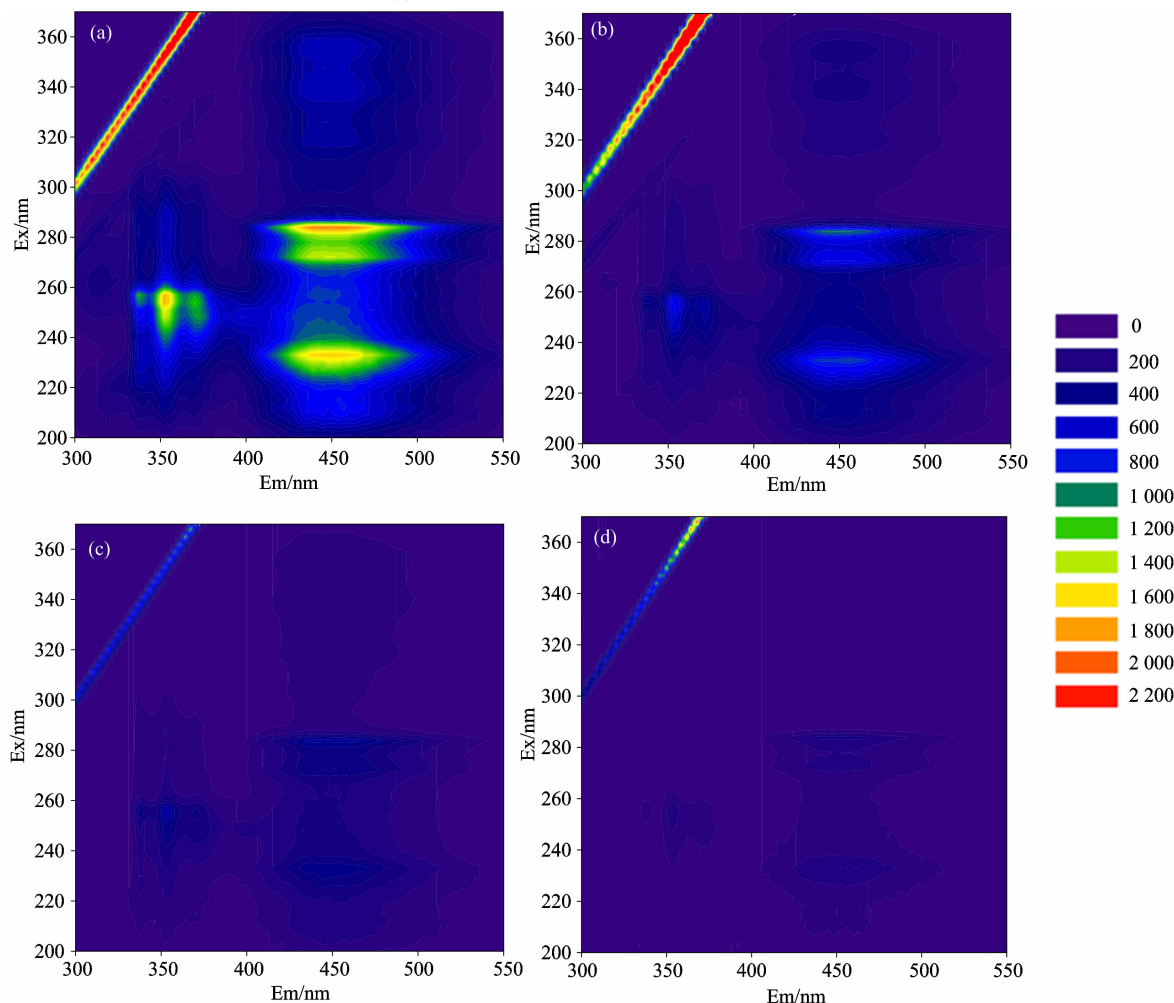


Fig. 4 EEMs of fluoranthene with the degradation by potassium ferrate

(a): Fluoranthene; (b): 10 s; (c): 25 s; (d): 50 s

2.1.3 EEM

EEM 反映荧光强度同时随激发波长和发射波长变化的关系图谱,能够为研究荧光物质提供更为完整的荧光特征信息,尤其可作为一种指纹光谱进行溯源,分布,变化规律等相关研究^[15]。利用 EEM 能为进一步揭示茚与高铁酸钾的反应过程并为其提供更为丰富的参考信息。

茚的 EEM[图 4(a), $t=0$ s 所示]分别在 230/448 nm, 275/446 nm, 254/354 nm, 284/450 nm, 341/446 nm, 356/450 nm 等出现多个较强的荧光峰,各荧光峰主要分布为 $Em=350$ 和 $Em=450$ nm 两类特征峰。随着高铁酸钾加入,降解反应体系的 EEM 中各荧光峰强开始减弱: $t=10$ s 时[如

图 4(b)所示],特征荧光峰强度减弱了 55.72%,但各峰位均保持不变,未表现出明显的红移或蓝移现象,进一步表明高铁酸钾对茚的降解作用非常明显,同时,对茚分子的降解比较彻底,反应产物无新的荧光特征峰产生; $t=25$ s[如图 4(c)所示],降解体系的 EEM 中特征荧光峰强度降低 81.20%,其减弱幅度减缓。 $t=50$ s 时[如图 4(d)所示],降解体系的 EEM 中的特征峰已经不明显,初始的特征荧光峰强已经降低了 92%以上,表明反应趋于稳定。

2.1.4 时间扫描荧光

根据茚的发射光谱, $Em=450$ nm 处的平宽峰为其特征峰位,以此作为定量的波长,再根据该峰位与不同浓度的

荧蒽所对应的荧光强度作图,即可获得荧蒽定量标准曲线,在此曲线的线性范围内,可用来检测同样条件下高铁酸钾降解荧蒽的反应过程中荧蒽的浓度及其变化规律。荧蒽的标准曲线线性回归方程为: $y=0.24x+1.05$ ($R^2=0.999\ 92$),检测限: $1.52\times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。结合荧蒽的荧光光度定量法及其高铁酸钾降解过程中的时间扫描荧光曲线,可以便捷地获得高铁酸钾与荧蒽反应的动力学方程式。

图 5 为高铁酸钾与荧蒽降解反应过程中的荧光强度与时间变化的关系曲线,由图可知, $t=0\sim 10\text{ s}$, 荧光强度降低了 58.61%; $t=10\sim 30\text{ s}$, 荧光强度降低了 31.11% (总计降低 89.72%), 降解速度变缓; $t=30\sim 40\text{ s}$, 荧光强度降低了 3.83% (总计降低 93.55%), 降解速度进一步变缓; $t>40\text{ s}$, 反应体系荧光强度的 6.55% 最后被缓慢降解。以上实验结果与发射, 同步及 EEM 所揭示规律保持一致。但时间扫描荧

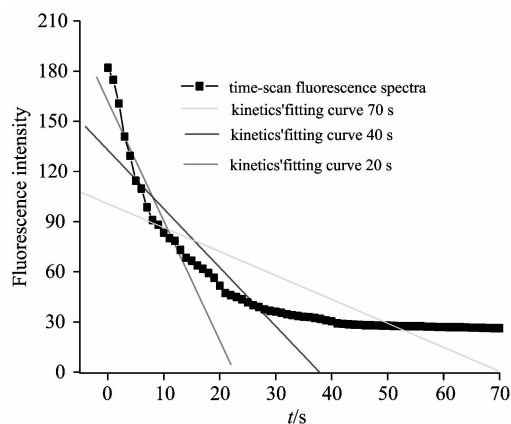


Fig. 5 Time-scan fluorescence spectra and fitting kinetics' curve of fluoranthene degraded by potassium ferrate

光图更为清晰地显示出了反应过程中荧蒽的荧光强度随时间的变化过程。

2.2 降解动力学

对高铁酸钾降解荧蒽反应的时间扫描荧光曲线中的不同时段: 20, 40, 70 s, 分别进行线性拟合, 拟合结果如图 5 中的三条拟合线所示。其中, $t=20\text{ s}$ 时, 拟合方程为 $y=1\ 620.69x-71.58$ ($R=-0.942\ 69$); $t=40\text{ s}$ 时, 拟合方程为 $y=1\ 293.33-36.70x$, ($R=-0.894\ 91$)。由此可知, 高铁酸钾降解荧蒽反应的初始阶段最为接近线性关系。随着降解的继续进行, 反应过程的线性相关性逐渐偏离, 尤其 $t>40\text{ s}$ 的阶段, 降解反应过程最为缓慢, 反应的线性相关性偏离程度逐渐达到最大。

对整个反应过程的时间扫描荧光曲线进行拟合, 得到拟合方程 $y=1293.33-36.70x$, ($R=-0.894\ 91$)。同时, 联合 2.1.3 节中建立的荧光光度法获得的定量标准曲线, 根据不同时段荧光强度变化同步反应出降解过程中荧蒽分子的浓度变化。该拟合式即为高铁酸钾对荧蒽的降解动力学方程: $F_t=1\ 293.33-36.70t$ (F_t 为降解时间在 t_s 时的荧蒽的浓度或荧光强度; t 为降解时间)。进一步判断出此方程符合一级动力学反应规律, 表明高铁酸钾降解荧蒽反应过程可以近似地用一级反应动力学方程来描述。

3 结 论

联合应用多种荧光光谱法探讨了高铁酸钾与荧蒽的降解反应过程, 尤其便捷地获得了该降解过程的动力学方程及其反应的动力学反应特征。为各类污染物的降解过程检测与分析方法选择, 高效地获得高铁酸钾降解其他 PAHs 等代表性 POPs 的反应机理等信息提供有益参考。

References

- [1] Dong D B, Li P J, Li X J, et al. Chem. Eng. J., 2010, 158(3): 378.
- [2] LIANG Jing, PENG Xi-ling, FANG Hai-lan, et al(梁晶, 彭喜玲, 方海兰, 等). Environmental Science & Technology(环境科学与技术), 2011, 34(1): 114.
- [3] Mirsadeghi S A, Zakaria M P, Yap C K, et al. J. Hazard. Mater., 2011, 23(2): 336.
- [4] Venny S G, Hoon K N. Sci. Total Environ., 2012, 419: 240.
- [5] Tan X. M, Ji F Y, Li S, et al. Adv. Mater. Res., 2011, 197-198: 800.
- [6] Barret M, Carrere H, Delgadillo L, et al. Water Res. 2010, 44(13): 3797.
- [7] Dong D B, Li P J, Li X J, et al. Chem. Eng. J., 2010, 158(3): 378.
- [8] Sanches S, Leitao C, Penetra A, et al. J. Hazard. Mater., 2011, 192(3): 1458.
- [9] Laurent F, Cebon A, Schwartz C, et al. Chemosphere, 2012, 86(6): 659.
- [10] Chandraskhar K, Mohan V S. Bioresour. Technol., 2012, 110: 517.
- [11] Noorhasan N, Patel B, Sharma V K. Water Res., 2010, 44(3): 927.
- [12] Yang B, Ying G G, Zhang L J, et al. Water Res., 2011, 45(6): 2261.
- [13] YANG Bin, YING Guang-guo, ZHAO Jiang-liang(杨滨, 应光国, 赵建亮). Environmental Science(环境科学), 2011, 32(9): 2543.
- [14] LIU Yu-bing, LI Ming-yu, ZHANG Yu, et al(刘玉兵, 李明玉, 张煜, 等). Chemistry(化学通报), 2011 74(2): 178.
- [15] YU Dan-ni, ZHOU Guang-ming, JI Fang-ying, et al(虞丹尼, 周光明, 吉芳英, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2011, 69(8): 960.
- [16] XU Jin-gou, WANG Zun-ben(许金钩, 王尊本). Fluorescence Analysis 3th(荧光分析法, 第 3 版). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2006: 137.

Combined Application of Multiple Fluorescence in Research on the Degradation of Fluoranthene by Potassium Ferrate

LI Si^{1, 2}, YU Dan-ni¹, JI Fang-ying¹, ZHOU Guang-ming³, HE Qiang^{1*}

1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China

2. School of Civil Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract The degradation of fluoranthene was researched by combined means of multiple fluorescence spectra, including emission, synchronous, excitation emission matrix (EEM), time-scan and photometry. The characteristics of the degradation and fluoranthene molecular changes within the degradation's process were also discussed according to the information about the degradation provided by all of the fluorescence spectra mentioned above. The equations of fluoranthene's degradation by potassium ferrate were obtained on the bases of fitting time-scan fluorescence curves at different time, and the degradation's kinetic was speculated accordingly. From the experimental results, multiple fluorescence data commonly reflected that it had same degradation rate at the same reaction time. $t=10$ s, and the degradation rate is $\sim 55\%$, $t=25$ s, $\sim 81\%$, $t=40$ s, $\sim 91\%$. No new fluorescent characteristic was observed within every degradation' stage. The reaction stage during $t \leq 20$ s was crucial, in which the degradation process is closest to linear relationship. After this beginning stage, the linear relationship deviated gradually with the development of the degradation process. The degradation of fluoranthene by potassium ferrate was nearly in accord with the order of the first order reaction.

Keywords Potassium ferrate; Fluoranthene; Degradation; Fluorescence; Kinetics

(Received Mar. 28, 2012; accepted May 20, 2012)

* Corresponding author