

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 耐晒大红 BBN 与表面活性剂双组分光催化降解

张天永\* 范巧芳 曾 森 王 正 夏文娟 池立峰

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和难溶有机颜料耐晒大红 BBN (简称 BBN)为双组分降解底物,以 TiO<sub>2</sub> 为光催化剂,研究双组分底物的光催化降解的快慢及规律,双组分降解的相互影响,初步建立双组分和催化剂之间的作用模型.结果表明,pH 值及底物的浓度对双组分体系的降解都有显著影响,碱性条件更适合体系的降解,在中性(pH=6.8)环境中两种底物的降解效果明显高于单组分的降解.在碱性条件下(pH=9.2),加入 BBN 使 CTAB 的降解速率略有下降.CTAB 的浓度对 BBN 褪色速率影响较大,当 CTAB 的浓度为 1 cmc 时,BBN 和 CTAB 的降解速率都达到最快.BBN 在 TiO<sub>2</sub> 表面吸附性强,且被优先降解.

**关键词:** 有机颜料 BBN; 表面活性剂; TiO<sub>2</sub>; 光催化; 吸附

**中图分类号:** O643

## Photocatalytic Degradation of Light Fast Scarlet BBN and Surfactant Bicomponents

ZHANG Tian-Yong\* FAN Qiao-Fang ZENG Miao

WANG Zheng XIA Wen-Juan CHI Li-Feng

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China)

**Abstract:** The photocatalytic degradation of surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and organic pigment light fast scarlet BBN (barium 4-[(5-chloro-4-methyl-2-sulfophenyl) azo]-3-hydroxy-2-naphthalenecarboxylate, BBN) was investigated using TiO<sub>2</sub> as photocatalyst in aqueous solution under ultraviolet light irradiation. Decolorization rate and interaction mechanism of the surfactant and BBN were discussed, and the adsorption model of BBN and surfactant on TiO<sub>2</sub> was also shown. The results showed that the degradation of the bicomponents depended on pH and substrate concentration obviously. The alkaline medium was favorable to the degradation of BBN and CTAB. The degradation of the two compounds system was faster than individual organic compounds in neutral condition (pH=6.8). The degradation of CTAB was slightly slower than that without BBN in alkaline (pH=9.2). The concentration of CTAB greatly affected the discoloration of BBN. When the concentration of CTAB was 1 cmc, the degradation rates of BBN and CTAB were the fastest. BBN was adsorbed strongly on TiO<sub>2</sub> surface, and was preferentially degraded.

**Key Words:** Organic pigment BBN; Surfactant; TiO<sub>2</sub>; Photocatalysis; Adsorption

在过去的 30 多年中,纳米光催化反应已被广泛研究,且有实际应用价值<sup>[1]</sup>.其中,运用光催化氧化技术降解水环境中的有机污染物,使其分解、矿化,减少污染,是光催化的重要应用<sup>[2,3]</sup>.目前有相当一部分实验研究集中在人工配制的单一组分水溶性染料的

降解,研究考察降解规律<sup>[4-8]</sup>.也有少数人研究了表面活性剂和有机污染物双组分的降解规律<sup>[9-14]</sup>,但对于难溶的有机颜料降解却研究得很少,而且尚未明确两种组分之间的相互作用.我们曾将表面活性剂作为添加剂研究过颜料艳红 6B 的光催化降解<sup>[15,16]</sup>.本

Received: May 7, 2007; Revised: June 18, 2007; Published on Web: August 1, 2007.

\*Corresponding author. Email: tyzhang@tju.edu.cn; Tel: +8622-27406610.

教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2002]247 号),天津市自然科学基金(033604711)及建设部科学技术项目基金(03-2-064)资助

文研究了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(简称 CTAB)与难溶有机颜料耐晒大红 BBN(简称 BBN)组成的双组分底物在  $\text{TiO}_2$  悬浮液中的降解行为,且初步考察了降解底物在催化剂表面的吸附特性. BBN 的结构如 Scheme 1 所示.

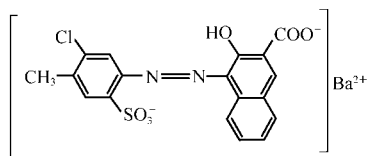


示意图 1 BBN 的结构

Scheme 1 The structure of BBN

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

有机颜料 BBN 为天津油墨厂生产的工业品;表面活性剂为分析纯的 CTAB;催化剂  $\text{TiO}_2$  为济南裕兴公司生产的工业品(锐钛矿型,直径 16–25 nm,比表面积  $\geq 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,含量  $\geq 97\%$ );亚甲基蓝、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  等均为分析纯;实验用去离子水.

### 1.2 光催化降解方法<sup>[15,16]</sup>

实验采用悬浮分散体系. 500 mL 的烧杯为反应器,加入一定量的颜料、表面活性剂、 $\text{TiO}_2$  和水,在暗箱中磁力搅拌 1 h,使颜料、表面活性剂和  $\text{TiO}_2$  充分吸附. 开启 100 W 高压汞灯( $E_{\text{max}}=365 \text{ nm}$ ,光强度  $6.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )照射,同时磁力搅拌,进行光催化降解反应,反应温度保持在 20–30 °C. 定期取样,过滤后,检测滤液中表面活性剂的浓度变化、颜料的吸光度以及一些无机离子的浓度变化,以评价光催化降解的效果. 用 JIS 亚甲基蓝法测定 CTAB 的含量<sup>[17]</sup>.

吸附行为的测定:取一定量的悬浊液,用  $\text{CHCl}_3$  (每次 15 mL)萃取 3 次,最后定容至 50 mL,测定萃

取相中颜料的吸光度,萃余相经过滤后测 BBN 的吸光度及 CTAB 的含量变化. 通过萃取前后 BBN 的相对吸光度变化以及 CTAB 的相对含量变化来考察二者在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CTAB 与 BBN 双组分的光催化降解

#### 2.1.1 pH 值对体系降解的影响

耐晒大红 BBN 为阴离子型偶氮颜料,其单组分在  $\text{TiO}_2$  悬浊液中的光催化降解受 pH 值的影响较大,一般的阴离子型染料在酸性条件下降解更快,而且随 pH 的增大降解速率减慢<sup>[6]</sup>. 但本实验证明,在酸性和碱性环境中, BBN 单组分的降解都较快, pH 为 3.8 和 9.2 时, BBN 完全褪色需 6.5 h,而在  $\text{TiO}_2$  等电点( $\text{pH}_{\text{pzc}}=6.8$ )时<sup>[9]</sup>,光照 20 h 颜料仍没有褪色. 这与 BBN 的偶氮型结构有关<sup>[18]</sup>.

图 1 为 CTAB 与 BBN 二元体系在不同 pH 值下的降解趋势. 实验表明, pH 值对两种底物的降解有着明显的影响. 碱性条件对 BBN 与 CTAB 的降解都有利,光照仅 1 h, BBN 就基本褪色, CTAB 降解了 60%以上, 6 h 后 CTAB 可降解 95%;酸性环境时, BBN 的降解也较快,而 CTAB 的降解速率明显下降;在  $\text{TiO}_2$  等电点时,二者的降解都最慢. 且在  $\text{pH} \leq 6.8$  时,明显看出在悬浊液中 BBN 含量较多, CTAB 的降解率几乎为零, BBN 基本褪色后, CTAB 才有明显的降解. 这是因为体系  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  时,  $\text{TiO}_2$  表面带有负电荷<sup>[9]</sup>,虽不利于直接吸附带负离子基团的 BBN,但由于阳离子表面活性剂 CTAB 在  $\text{TiO}_2$  表面形成一层半胶束膜, BBN 和 CTAB 在静电引力作用下易于结合,使得 BBN 分子倾向于以单体形式分散于胶束层中<sup>[11]</sup>,从而加快了 BBN 的降解速率. 同时又由于在碱性条件下偶氮型 BBN 转化为利于

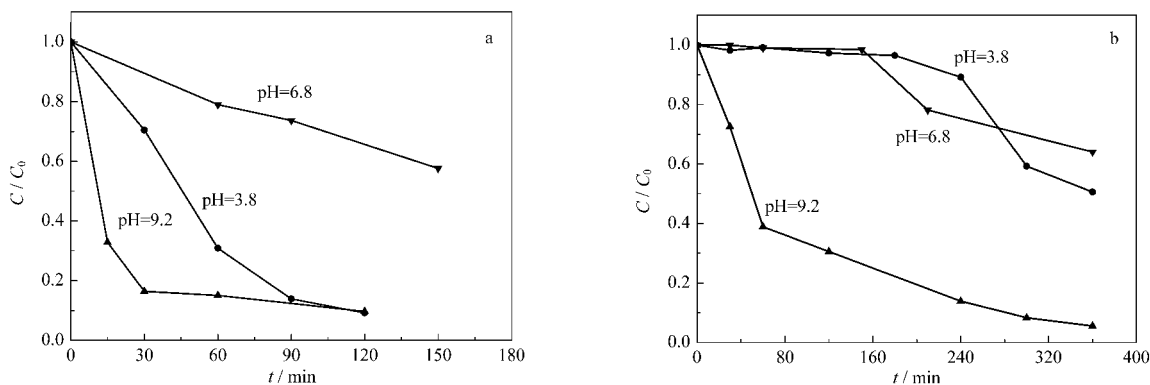


图 1 pH 值对 BBN (a) 和 CTAB (b) 降解速率的影响

Fig.1 Effects of pH on degradation of BBN (a) and CTAB (b)

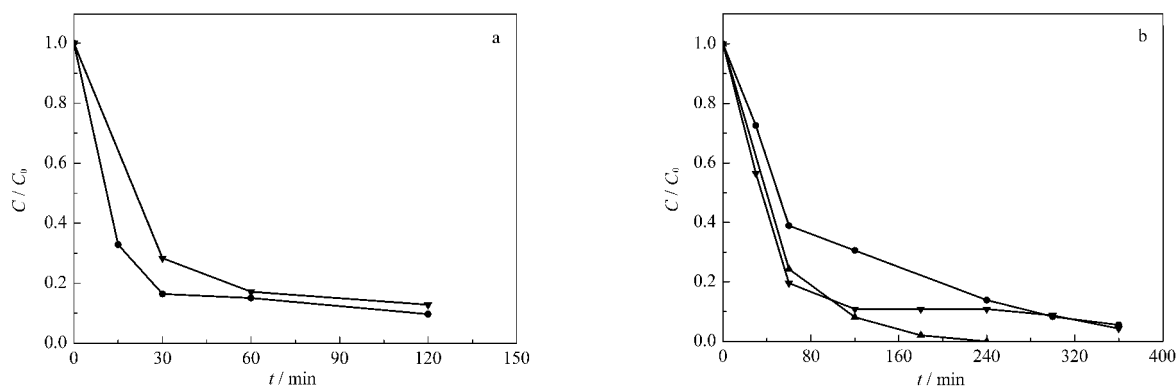


图2 颜料用量对 BBN (a)和 CTAB (b)降解速率的影响

Fig.2 Effects of amount of BBN on degradation of BBN (a) and CTAB (b)

[BBN]<sub>0</sub>/(mg·L<sup>-1</sup>): ●) 20, ▼) 40, ▲) 0

光催化降解的醌胺型所致。pH < p*H*<sub>pzc</sub> 时, TiO<sub>2</sub> 表面带有正电荷, 有利于 BBN 在催化剂表面上的吸附降解, 阳离子表面活性剂则将颜料降解产物分散稳定, 以利于下一阶段的降解。而 CTAB 在酸性环境中不利于被 TiO<sub>2</sub> 吸附, 所以降解缓慢。又因为两种组分在 TiO<sub>2</sub> 表面的竞争吸附, 更加抑制了 CTAB 的光催化降解。当 BBN 全部降解完, CTAB 才开始缓慢降解。可见在碱性环境中更有利于 CTAB/BBN 体系的光催化降解, 此结果也证明了 TiO<sub>2</sub> 水悬浮体系中, 有机物的降解与其在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附有关, 同时也说明降解发生在 TiO<sub>2</sub> 表面而不是在溶液当中。

为了比较 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能, 以 BBN/CTAB 分别在不加 TiO<sub>2</sub> 的条件下光化学降解和加入 TiO<sub>2</sub> 但不光照的条件下反应作对比, pH=9.2, 反应时间为 6 h。在无 TiO<sub>2</sub> 的光化学降解中, BBN 和 CTAB 分别降解了 9% 和 4%; 在 TiO<sub>2</sub> 存在下的无光照暗反应中, BBN 和 CTAB 的降解几乎为 0。这表明 TiO<sub>2</sub> 有着较高的光催化活性<sup>[20]</sup>。

### 2.1.2 颜料用量对体系降解的影响

改变体系中各底物的用量, 考察底物的含量对整个体系降解的影响, 介质 pH 值为 9.2。图 2 (a, b) 分别给出了 BBN 用量对其自身以及 CTAB 降解的影响。

实验结果显示, BBN 用量为 20 和 40 mg·L<sup>-1</sup> 对于 BBN 自身的降解速率影响很小, 2 h 后 BBN 降解 90% 以上, 其中 20 mg·L<sup>-1</sup> 比 40 mg·L<sup>-1</sup> 的降解速率略快。不加 BBN 时, CTAB 降解最快, 1 h 时已经降解了 76%, 3 h 后完全降解, 而加入 BBN 后, CTAB 的降解速率稍有下降, 可能由于 BBN 的某些降解中间产物对 CTAB 的降解有抑制作用。而 BBN 单组分在 TiO<sub>2</sub> 悬浊液中的降解速率明显低于加 CTAB 的体系, 同样条件下完全褪色需 6.5 h。说明在双组分体系中, BBN 和 CTAB 在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附存在竞争关系, CTAB 的存在, 对 BBN 起增溶作用, 促进了 BBN 的降解。

### 2.1.3 CTAB 浓度对体系降解的影响

由于 CTAB 的浓度为 0.1 g·L<sup>-1</sup> 时对 BBN 的增溶效果差, 不易检测到 BBN 的颜色变化, 所以从 BBN 降解矿化所得无机离子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的浓度变化来评

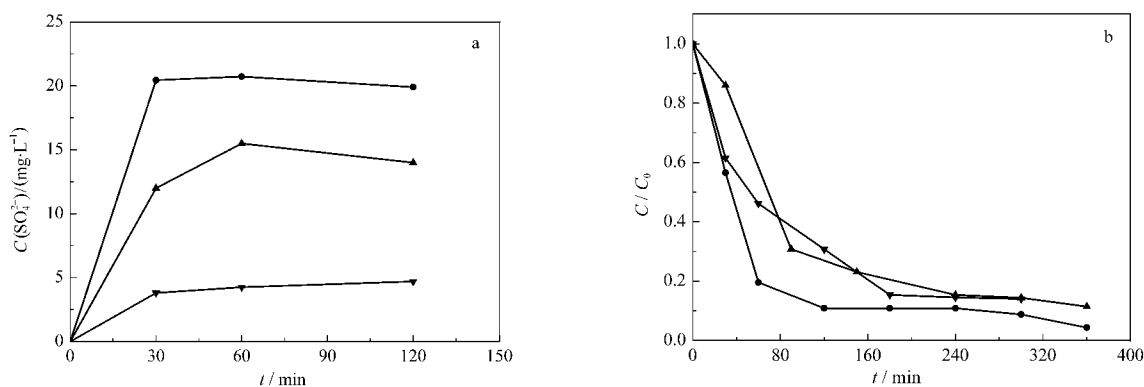


图3 CTAB 浓度对 BBN 和 CTAB 降解速率的影响

Fig.3 Effects of amount of CTAB on degradation of BBN and CTAB

(a) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> production during photocatalytic oxidation; (b) degradation of CTAB; [CTAB]<sub>0</sub>/(g·L<sup>-1</sup>): ●) 0.4, ▼) 0.1, ▲) 0.8

价降解程度. 图 3(a)为  $\text{SO}_4^{2-}$  相对含量随时间的变化曲线. 从中可以看出, 当 CTAB 浓度为  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, BBN 降解最快, CTAB 浓度为  $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, BBN 降解最慢; 表面活性剂低于临界胶束浓度(cmc)时(CTAB 的临界胶束浓度为  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 对 BBN 的增溶性较差, 随着 CTAB 浓度的增大, 使 BBN 更多地吸附在  $\text{TiO}_2$  表面上, 降解速率加快. 当达到  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, CTAB 所形成的胶束使 BBN 的降解率最大, 而 CTAB 浓度继续增大后, 由于在悬浊液中的胶束过多, 虽然更利于 BBN 的增溶性, 却降低了紫外光的效率, 反而使 BBN 的降解速率减小.

CTAB 浓度对其自身的影响规律如图 3(b) 所示, 当浓度为  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, CTAB 降解速率最快, 低于或高于  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 降解速率都有所降低. 因为当表面活性剂浓度较低时, 降解动力学也符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 初始浓度低时符合一级动力学模型, 降解速率随浓度增大而增大. 随着初始浓度  $C_0$  的增大, 当浓度超过 1 cmc 后形成大的胶团, 胶团不易被氧化<sup>[20]</sup>, 该微环境将影响其光催化氧化过程.

## 2.2 双组分在 $\text{TiO}_2$ 表面的吸附

研究了不同 pH 值下 CTAB 和 BBN 双组分在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附特性. 表 1 为不同 pH 值对 BBN、CTAB 体系在  $\text{TiO}_2$  表面吸附的影响. 实验未直接定量测定 CTAB 与 BBN 在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附量, 而是通过  $\text{CHCl}_3$  对 BBN 或 CTAB 的萃取率变化来考察二者在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附性能.

实验表明, 不同 pH 值下,  $\text{TiO}_2$  对 BBN/CTAB 体系中各组分在水中的溶解性影响都较大. 不加  $\text{TiO}_2$  时, CTAB 的浓度大小顺序为  $\text{pH}9.2 > \text{pH}3.8 > \text{pH}6.8$ ; 而在  $\text{TiO}_2$  存在下, CTAB 及 BBN 的溶解度大小顺序为  $\text{pH}3.8 > \text{pH}6.8 > \text{pH}9.2$ , 这是因为  $\text{pH}=9.2$  时,  $\text{TiO}_2$

表 1 pH 值对  $\text{TiO}_2$  吸附双组分性能的影响  
Table 1 Effect of pH values on the adsorption of BBN and CTAB on  $\text{TiO}_2$

pH	Extraction ratio of CTAB		Extraction ratio of BBN	
	without $\text{TiO}_2$	with $\text{TiO}_2$	without $\text{TiO}_2$	with $\text{TiO}_2$
3.8	0.943	0.947	0.916	0.306
6.8	0.885	0.946	0.977	0.111
9.2	0.541	0.888	0.969	-1.986

extraction ratio of CTAB = ((concentration of CTAB in BBN/CTAB before extraction) - (concentration of CTAB in BBN/CTAB after extraction)) ÷ (concentration of CTAB in BBN/CTAB before extraction);  
extraction ratio of BBN = ((light absorbance of BBN in BBN/CTAB before extraction) - (light absorbance of BBN in BBN/CTAB after extraction)) ÷ (light absorbance of BBN in BBN/CTAB before extraction)

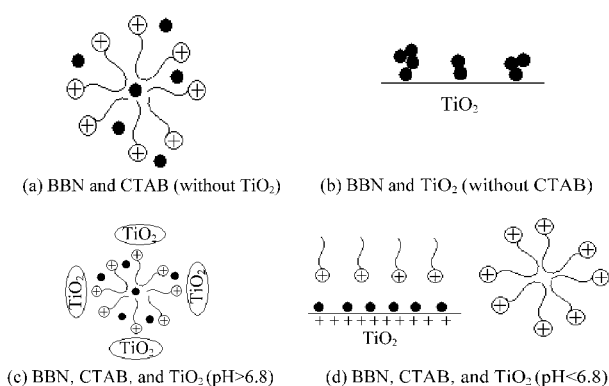


示意图 2 双组分在  $\text{TiO}_2$  上的吸附模型

Scheme 2 Adsorption model of bicomponents on  $\text{TiO}_2$

●: BBN; ⊕: CTAB

表面带有负电荷, 有利于对 CTAB 的吸附, 所以溶在水中的 CTAB 减少, 虽然此时不利于 BBN 直接在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附, 但是由于 CTAB 胶束对 BBN 的增溶作用, 使 BBN 间接附着在催化剂周围, 所以溶在水中的 BBN 减少. pH 为 3.8 时,  $\text{TiO}_2$  表面带正电荷, 更易吸附带负离子的 BBN, 而表面为正电荷的 CTAB 由于静电斥力更多地溶于水中.

由表 1 可知, 不加  $\text{TiO}_2$  时,  $\text{CHCl}_3$  对 BBN/CTAB 中 CTAB 的萃取率大小顺序为,  $\text{pH}3.8 > \text{pH}6.8 > \text{pH}9.2$ , 碱性条件下 CTAB 更亲水, 不易被  $\text{CHCl}_3$  萃取; 加  $\text{TiO}_2$  后, 萃取率都增大, 且碱性条件尤为显著, 说明  $\text{CHCl}_3$  更易将  $\text{TiO}_2$  表面所吸附的 CTAB 萃取出, 而 BBN 的萃取率小于不加  $\text{TiO}_2$  时的萃取率, 说明  $\text{CHCl}_3$  易将水相中的 BBN 萃取出, 加  $\text{TiO}_2$  后不易萃取 BBN. 表 1 中的负值“-1.986”, 说明碱性环境中, 加入  $\text{TiO}_2$ , 用  $\text{CHCl}_3$  萃取 BBN/CTAB 后, BBN 在水中的溶解性反而大于萃取前, 因为  $\text{CHCl}_3$  将  $\text{TiO}_2$  表面所吸附的 CTAB 萃取出, 破坏了 BBN/CTAB 的胶束结构, 原先附着于  $\text{TiO}_2$  周围的 BBN 溶在了水中.  $\text{TiO}_2$  对 BBN 的吸附力强于 CTAB, 受两种组分的分子结构影响, CTAB 的长烷基链使其在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附性较差.

根据光催化降解规律以及  $\text{CHCl}_3$  对组分的萃取性质, 初步提出双组分底物在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附模型, 见 Scheme 2.

碱性条件下加入  $\text{TiO}_2$  后 BBN 的萃取率降低, 而 CTAB 的萃取率增大, 说明 BBN 比 CTAB 易被  $\text{TiO}_2$  吸附, 在光催化降解中, 优先降解 BBN.

## 3 结论

BBN 与表面活性剂 CTAB 双组分体系在  $\text{TiO}_2$  存

在下的光催化降解行为不同于单组分的降解,也绝非单组分降解的简单加和效应,而有着比较复杂的规律. CTAB对BBN的增溶效果好,而且BBN/CTAB体系更易被降解, pH=9.2时,光照仅1 h, BBN就基本褪色,光照6 h后, CTAB可降解95%. CTAB 不仅使 BBN 在水中分散、稳定,增大溶解性,而且也在碱性条件下吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面,使憎水的 BBN 更易被吸附降解;在 BBN 的作用下, CTAB 的光催化降解速率有所减慢,但总体系的降解效率明显高于两种组分各自降解的总和. 其中最重要的一点是在接近中性的环境下, BBN/CTAB 体系中两种组分的降解速率比单组分明显加快.

## References

- Gao, L.; Zhen, S.; Zhang, Q. H. Nano-TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its application. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 261-285  
[高 濂, 郑 珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002: 261-285]
- Yuan, Q. Z.; Ravikrishna, R.; Valsaraj, K. T. *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, **24**: 309
- Zielinska, B.; Grzechulska, J.; Morawski, A. W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, **157**: 65
- Liu, G. M.; Li, X. Z.; Zhao, J. C. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, **34**: 3982
- Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, **49**: 1
- Jiang, W. C.; Wang, Q. Q.; Yu, C. M. *Shanghai Environmental Sciences*, **1995**, **14**(5): 8 [蒋伟川, 王琪全, 俞川明. 上海环境科学, **1995**, **14**(5): 8]
- Aguedach, A.; Brosillon, S.; Morvan, J.; Lhadi, E. K. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**, **57**: 55
- Zhang, Y.; Wang, G. R.; Li, C. H.; Yang, L. X. *Fine Chem.*, **2000**, **17**(2): 79 [张 颖, 王桂茹, 李朝晖, 杨凌霄. 精细化工, **2000**, **17**(2): 79]
- Zhao, J. C.; Wu, T. X.; Wu, K. Q.; Oikawa, K.; Hidaka, H.; Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, **32**(16): 2394
- Wen, C.; Zhao, J. C.; Sheng, G. Y.; Fu, J. M.; Peng, P. A. *Photographic Science and Photochemistry*, **2002**, **20**(6): 405  
[文 晟, 赵进才, 盛国英, 傅家谟, 彭平安. 感光科学与光化学, **2002**, **20**(6): 405]
- Qu, P.; Zhao, J. C.; Zang, L.; Shen, T.; Hidaka, H. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1998**, **138**: 39
- Fabbri, D.; Prevot, A. B.; Pramauro, E. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, **49**(4): 233
- Blanco, P. A.; Pramauro, E.; Guardia, M. *Chemosphere*, **1999**, **39**: 493
- Huang, Q.; Hong, C. S. *Chemosphere*, **2000**, **41**: 871
- Zhang, T. Y.; Zhu, D. D.; Zhang, Y. L.; Cui, X. A.; Zhao, J. C. *Chin. J. Catal.*, **2004**, **25**(4): 293 [张天永, 朱丹丹, 张友兰, 崔新安, 赵进才. 催化学报, **2004**, **25**(4): 293]
- Zhang, T. Y.; Zhu, D. D.; Shao, H. F.; Fu, Q.; Zhao, J. C. *Chin. J. Catal.*, **2005**, **26**(7): 577 [张天永, 朱丹丹, 邵红飞, 付 强, 赵进才. 催化学报, **2005**, **26**(7): 577]
- Kitahala, B.; Hayano, M.; Hala, Y. Identification and determination of surfactants. Trans. Mao, P. K. Beijing: Light Industry Press, 1988: 156-157 [表面活性剂的分析 and 试验法. 毛培坤译. 北京: 轻工业出版社, 1988: 156-157]
- Zhan, H. Q.; Tian, H. *Dyes and Pigments*, **1998**, **37**(3): 231
- Guillard, C.; Lachheb, H.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Herrmann, J. M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, **158**: 27
- Kamat, P. V. *Chem. Rev.*, **1993**, **93**(1): 267
- Dube, S.; Rao, N. N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1996**, **93**: 71