

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.02.005

Fenton 氧化反应过程中存在铁系络合物的初步分析

王 昶¹,张思月¹,酒井裕司²,张宗鹏¹,张 骏¹
(1.天津科技大学海洋科学与工程学院,天津 300457,中国;
2.工学院大学工学部环境能源化学科,东京都 192-0015,日本)

摘 要:在无需进行物质分离的条件下,利用紫外-可见分光光度计分别测定 Fe²⁺、Fe³⁺、H₂O₂ 各自不同浓度下的吸光 度,以及三者混合后不同波长下的全扫描吸收强度,研究 Fenton 氧化反应过程中络合物形成的规律. 实验结果表明: 在排除降解底物影响的情况下,Fenton 氧化反应过程中产生了一种铁系络合物,在所考察的整个波段(190~500 nm) 内呈现出较大的吸光度,从而验证了 Fenton 氧化反应过程中络合物的存在,其浓度是随着双氧水的浓度而变化,为阐 明 Fenton 氧化反应过程中羟基自由基产生的机理提供了有力的基础数据. 关键词: Fenton; 络合物; 反应机理

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2014)02-0020-05

Analysis of Iron-based Complex in Fenton Oxidation Process

WANG Chang¹, ZHANG Siyue¹, SAKAI Yuji², ZHANG Zongpeng¹, ZHANG Jun¹
(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. Department of Environmental Chemical Engineering, Kogakuin University, Tokyo 192-0015, Japan)

Abstract: Absorbance of different concentrations of Fe^{2+} , Fe^{3+} and H_2O_2 was investigated individually by using UV-Visible spectrophotometer without separating the substances in the solution. With the changes of UV-Vis spectra of the mixture of these three substances throughout the whole reaction, the law of complex formation was studied. The result shows that iron-based complex is found without substrate in Fenton reaction, which has great absorbance across the entire band (190-500 nm) examined. Thus the existence of complex in Fenton oxidation process is verified. Its concentration varies with the change of concentration of hydrogen peroxide. This research has provided a strong foundation for further studies of the reaction mechanism of hydroxyl radical in Fenton oxidation process.

Key words: Fenton; complex; reaction mechanism

在难降解有机废水的处理中, Fenton 法是研究和 应用较多的一项技术, 与其他高级氧化技术相比, 具 有反应快、易操作、可自动产生絮凝的优点. 迄今为 止已进行了包括染料废水、造纸废水、含油废水及污 泥、焦化废水、制药废水等多种废水的降解研究, 取 得了良好的效果. 因其具有的较高的矿化率和较快 的反应速率, 引起了环境领域研究人员的重视. 然 而, 作为 Fenton 氧化技术实际应用的理论指导, Fenton 反应的机理一直处在不断的争论中, 这也制约 了人们对该方法的广泛应用.

Fenton 试剂是亚铁离子和双氧水的组合,1894

年由 Fenton^[1]发现,作为强氧化剂的应用已有一百多 年的历史.在 Fenton 氧化机理的研究过程中,1934 年 Haber 等^[2]提出羟基自由基机理,认为 Fe²⁺和 H₂O₂ 的混合生成了羟基自由基,羟基自由基是 Fenton 反 应的主要中间产物,以后的许多学者都基本沿用自由 基观点开展机理研究.如 Kang 等^[3]、唐义等^[4]、崔晓 字等^[5]在用 Fenton 试剂氧化处理各种有机污染物的 实际研究和工作中,都遵循了相似的机理观点.该理 论认为,Fenton 氧化反应中亚铁离子起到催化剂的作 用,Fe(II)与过氧化氢反应生成氧化活性很强的羟基 自由基(HO),同时 Fe(II)被氧化成 Fe(III).羟基自

基金项目:国家科技支撑计划项目(2011BAC11B05);国家级大学生创新创业训练计划项目(201210057036) 作者简介:王 昶(1958—),男,江苏人,教授,wangc88@163.com.

收稿日期: 2013-05-03; 修回日期: 2013-08-27

由基氧化电位高达 + 2.8 V,具有很高的电负性或亲 电子性(569.3 kJ),容易进攻高电子云密度点.

然而,通过热力学计算可以发现,双氧水和亚铁 离子间的外层电子转移反应不能进行,因为中间产物 $H_2O_7^-$ 不易形成^[6]. 相反,在 Fenton 反应体系中,一种 含水亚铁和双氧水组成的配合物 Fe(Ⅱ)-H₂O₂ 在热 力学上是可以形成的.因此,有研究者对羟基自由基 作为 Fenton 反应的主要中间产物这一反应机理提出 质疑. Bossmann 等^[7]在研究光助 Fenton 反应降解 2, 4-p-苯胺时发现其反应的中间产物是 2,4-p-苯酚, 与羟基自由基链反应机理预测的结果不同,他们认为 这一中间产物是由电子转移促成的,随即提出高价铁 氧化机理,该机理与过氧化物酶催化活化 H2O2 或分 子氧的机制具有相似性.同时,雷乐成等^[8]也指出, 在 UV-Fenton 处理 PVA 废水的实验过程中并没有发 现小分子有机酸存在,这同样是自由基链反应未能解 释的. 高价铁 Fe(IV)氧化机理认为: Fenton 试剂氧化 有机污染物的活性中间物是 Fe(IV)的配合物或螯合 物. 高价铁离子具有很高的氧化能力, 通过夺取电子 来氧化有机污染物.对高价铁 $Fe(\mathbb{N})$ 配合物, Bossmann 认为铁离子在水溶液中会发生反应: $[Fe(OH)(H_2O_2)(H_2O)_4]^+$ → $[Fe(OH)_3(H_2O)_4]^+$. 另 外,高价铁 Fe(IV)不仅可以直接和有机污染物反应, 而且还可以通过反应: [Fe(OH)₃(H₂O)₄]⁺+H₂O→ [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺+HO·+OH⁻进一步生成羟基自 由基.

目前,大量的研究工作均从污染物降解的角度对 Fenton 降解的机理进行了推理性解释,但污染物种类 繁多,仅针对某一种污染物的降解并不能普遍地说明 问题. 雷乐成等的研究虽然针对不同污染物对复杂 中间产物进行了较为深入的测量,但具体来说考察的 还是某种物质的降解机理,并且是从光子产率角度仅 对光助 Fenton 体系进行了探讨.本文将在排除降解 底物和外加紫外光的影响下,仅从 Fenton 氧化反应 过程中反应体系的紫外-可见光谱入手,探讨 Fenton 氧化反应过程中络合物的存在性.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

UV-9100D 型紫外-可见分光光度计,美国莱伯 泰科公司; J500 型精密电子天平,奥豪斯国际贸易上 海有限公司; pH3210 SET2 型精密酸度计,德国 WTW 公司; 79-3型恒温磁力搅拌器.

30%双氧水、FeSO4·7H2O、Fe2(SO4)3,分析纯.

1.2 实验方法

室温下,在已调整 pH 为 3 的 250 mL 的水溶液 中,加入一定量的 0.065 79 mol/L FeSO₄ 溶液,开启 恒温磁力搅拌器,使其充分混合均匀,然后加入所需 的 H₂O₂,并以此作为反应的开始时间,每隔一段时间 分别取样,进行全扫描分析.

2 结果与讨论

2.1 FeSO₄与不同浓度的 H₂O₂混合前后全扫描图形 的比较

取 0.55 mL 0.065 79 mol/L FeSO₄ 加入到pH 为3 的 250 mL 水溶液中,混合均匀(*c*(Fe²⁺)=0.144 mmol/L),单独进行全扫描. 然后依次取 0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10 mL 的 30% H₂O₂ 加入 250 mL 的水溶液中,使之溶液中 H₂O₂ 的浓度分别为 1.567、1.959、2.351、2.742、3.134、3.526、3.918 mmol/L,混合均匀后,分别单独进行全扫描,实验结 果见图 1.



图 1 FeSO4和不同浓度的 H2O2 单独 UV-Vis 图谱

Fig. 1 UV-Vis spectra of $FeSO_4$ solution and H_2O_2 solution of different concentration

由图1 可知: H₂O₂ 在紫外光区域有一定的吸收强度, 但在 300~500 nm 并没有吸收, 而 FeSO₄ 在考察的波段(190~500 nm)范围内, 几乎没有吸收.

将上述 FeSO₄溶液和不同浓度的 H₂O₂溶液进行 混合,混合均匀后,再次分别单独进行全扫描. 另配 制一定浓度的 Fe₂(SO₄)₃溶液,使其所含 Fe³⁺浓度与 FeSO₄ 溶液中所含 Fe²⁺浓度相同,然后取等量的 Fe₂(SO₄)₃于 250 mL 已调整 pH 为 3 的水溶液中,单 独进行全扫描. 实验结果如图 2 所示.

图 2 与图 1 的横坐标和纵坐标的刻度分别一样. 由图 2 可知: FeSO₄ 和 H₂O₂ 混合后吸收曲线相对于 相同 H_2O_2 浓度的吸收曲线有了显著的抬升,并且混 合物的浓度随着双氧水浓度的增加而增加.若此时 Fenton 体系中发生的反应为经典羟基自由基理论中 的反应: $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO + OH^-$,那么所加入 的具有强氧化性过量的 H_2O_2 会将全部的 Fe^{2+} (0.144 mmol/L)都氧化成 Fe^{3+} ,此时混合体系的吸收曲线在 300 ~ 500 nm范围内应与图 2 中 0.144 mmol/L Fe^{3+} 单 独全扫描曲线完全重合,因为在图 1 中,该范围内 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的单独吸收曲线基本为零. 然而图 2 中 混合体系的曲线在 300 ~ 500 nm 范围内均明显高于 Fe^{3+} 的吸收曲线,说明该混合体系中除了 Fe^{3+} 之外, 显然还存在其他物质,且该物质在 300 ~ 500 nm 范围 内的吸光度有区别于 H_2O_2 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,属于一种新 的化合物,具有极大的吸光度.





Fig. 2 UV-Vis spectra of the mixture of $FeSO_4$ solution and H_2O_2 solution of different concentration

2.2 Fe₂(SO₄)₃与不同浓度的 H₂O₂混合前后全扫描 图形的比较

根据 Fenton 理论, Fe^{2+} 与 H_2O_2 相互作用, 由于 H_2O_2 的强氧化性, 能够使 Fe^{2+} 部分氧化成 Fe^{3+} , 只产 生部分羟基自由基. 由图 1 和图 2 可知: Fe^{2+} 、 H_2O_2 和 Fe^{3+} 单独存在时的全扫描在 300~500 nm 波长范 围内 Fe^{2+} 和 H_2O_2 并没有吸收, 而 Fe^{3+} 有一个较高的 吸收带; 但 Fe^{2+} 和 H_2O_2 混合后在 300~500 nm 范围 内出现了比 Fe^{3+} 更强的吸收带. 为了调查该波长范围 内 H_2O_2 能否与 Fe^{3+} 作用形成一种新的化合物, 通过 以下的实验进行研究.

将 0.55 mL 0.032 895 mol/L $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液、不同浓度的 H_2O_2 分别加入已调整 pH 为 3 的 250 mL 水溶液中,混合前后分别都进行了全扫描,为了进一步调查 H_2O_2 溶液对 Fe^{3+} 的作用影响,将混合的溶液 放置 1 h 后,再次进行全扫描,观察放置时间对溶液 的影响. 实验结果如图 3—图 5 所示.

图3 中有5 条曲线: 曲线b为单独对1.567 mmol/L

 H_2O_2 的全扫描曲线,为图 1 中 H_2O_2 的最小浓度;曲 线 a 为对 0.144 mmol/L Fe^{3+} 溶液单独全扫描曲线;曲 线 c 为两溶液混合后的全扫描曲线;曲线 d 为该混合 溶液混合后放置 1 h 的全扫描曲线;曲线 e 为 Fe^{3+} 和 H_2O_2 溶液单独全扫描吸光度的叠加曲线,即曲线 a 和曲线 b 的叠加值.



图 3 c(H₂O₂) : c(Fe³⁺) = 10.8 : 1 时 Fe₂(SO₄)₃和 H₂O₂ 单独与混合体系 UV-Vis 图谱的对比

Fig. 3 UV-Vis spectra of independent $Fe_2(SO_4)_3$ and H_2O_2 and their mixture when $c(H_2O_2) : c(Fe^{3+}) = 10.8 : 1$

由图 3 可知: Fe^{3+} 溶液中加入 H_2O_2 的混合溶液 的全扫描(曲线 c)吸收强度,几乎等于 Fe^{3+} 和 H_2O_2 相同条件下单独全扫描吸收强度的叠加(曲线 e),这 就说明了在 Fe^{3+} 溶液中加入 H_2O_2 后并没有对 Fe^{3+} 产 生影响,这是由于 Fe^{3+} 是最高氧化态,相对稳定,不 易再被氧化. 通过对混合后放置 1 h 的溶液进一步全 扫描,可以发现,放置 1 h 后的溶液没有发生变化,这 就充分说明 Fe^{3+} 与 H_2O_2 相对独立,在 300~500 nm 之间吸收强度等于 Fe^{3+} 单独吸收强度,此时不会形成 新的络合物.



- 图 4 c(H₂O₂) : c(Fe³⁺) = 19 : 1 时 Fe₂(SO₄)₃ 和 H₂O₂ 单独与混合体系 UV-Vis 图谱的对比
- Fig. 4 UV-Vis spectra of independent $Fe_2(SO_4)_3$ and H_2O_2 and their mixture when $c(H_2O_2)$: $c(Fe^{3+}) = 19 : 1$

图 4 与图 3 基本相同,只是改变了 H₂O₂ 的浓度,从图 4 中的各种曲线的变化规律来看,其结论与

图 3 完全相同. 只不过是在 200 nm 左右, Fe³⁺和 H₂O₂ 单独全扫描的理论叠加值略高于实际混合的吸收曲线,这可能是由于紫外可见分光光度计的吸光度 适用范围在 0.2~0.8 之间,超过该范围,图形会产生 压缩,所以理论值略高于实测值,但在 250 nm 之后 两者基本重合.

为了进一步调查 H_2O_2 浓度对 Fe^{3+} 的影响,将 H₂O₂ 浓度由 1.567 mmol/L 提高到 3.918 mmol/L,为 图 1 中 H_2O_2 的最大浓度. 由图 5 可知:即使 H_2O_2 浓 度很高的情况下, H_2O_2 对 Fe^{3+} 并不产生作用,250 nm 以后,理论叠加值与实测值极为吻合.从而证明了 Fe^{3+} 和 H_2O_2 共存体系中,相对稳定,彼此没有产生化 学作用,没有形成新的化合物.



- 图 5 c(H₂O₂) : c(Fe³⁺) = 27.1 : 1 时 Fe₂(SO₄)₃和 H₂O₂ 单独与混合体系 UV-Vis 图谱的对比
- Fig. 5 UV-Vis spectra of independent $Fe_2(SO_4)_3$ and H_2O_2 and their mixture when $c(H_2O_2) : c(Fe^{3+}) = 27.1 : 1$

对比图 2 在 300~500 nm 范围内的吸收强度可知, Fe^{2+} 与 H_2O_2 共存体系中, 不仅会产生 Fe^{3+} , 而且 还有新的化合物存在, 这与人们提出的 Fenton 理论 中络合物反应机理^[7]有着密切的联系.

2.3 FeSO₄与 Fe₂(SO₄)₃等物质的量混合前后全扫描 图形的比较

从 Fenton 反应的初始溶液来说, Fe^{2+} 与 H_2O_2 的 作用产生了羟基自由基而自身被氧化成 Fe^{3+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 存在一个动态平衡, 共存于一体. 为了调查它们 相互之间的影响, 将 0.55 mL 0.065 79 mol/L $FeSO_4$ 与 0.032 895 mol/L $Fe_2(SO_4)_3$ 加入已调整 pH 为 3 的 250 mL 水溶液中, 混合前后分别进行全扫描, 混合后 放置 1 h 再次进行全扫描, 结果如图 6 所示.

由图 6 可知: Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 等物质的量混合前后以 及混合后放置 1 h 的溶液的全扫描吸收强度曲线基 本吻合,能够说明 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 本身并不结成新物质, Fenton 体系中 Fe 不同价态之间的转化是通过强氧化 剂 H_2O_2 实现的.



图 6 Fe²⁺与 Fe³⁺混合前后 UV-Vis 图谱 Fig. 6 UV-Vis spectra of independent Fe₂(SO₄)₃ and FeSO₄ and their mixture

至此可知, Fenton 反应得到的混合体系中除了 Fe³⁺之外,还存在的另一种新物质应该是一种铁系络 合物. 由本研究可知,该络合物不是由 Fe³⁺与 H₂O₂ 作用产生,而且 Fe²⁺与 Fe³⁺相对独立(图 6),这种络 合物只能是由 Fenton 试剂反应得到的. 这是目前该 理论的一个难题,如何揭示新的络合物组成结构,这 对于进一步发展 Fenton 理论,确定羟基自由基产生 的基元反应有着极为重要的意义,也是本课题今后不 懈努力的方向.

3 结 论

对 FeSO₄与不同浓度 H₂O₂的反应、Fe₂(SO₄)₃与 不同浓度 H₂O₂的反应以及 FeSO₄与 Fe₂(SO₄)₃等物 质的量反应的紫外–可见全扫描光谱进行研究,结果 表明: Fe³⁺和 H₂O₂ 的混合溶液的全扫描吸收强度与 这两种物质的单独全扫描吸收强度的理论叠加值十 分吻合,这两种物质相对稳定,彼此不发生化学反 应; Fe²⁺和 Fe³⁺等物质的量混合体系中,Fe²⁺和 Fe³⁺之 间相互独立,不结合成新物质; Fenton 反应得到的混 合体系中除了 Fe³⁺之外,存在另一种物质,该物质是 单单靠 Fenton 试剂反应形成的,并且在 300~ 500 nm 范围内具有极大的吸光度,推测该物质是一 种铁系络合物,且随着 H₂O₂ 浓度的增加,它的吸收 强度也有所增加.

参考文献:

- [1] Fenton H J H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron[J]. Journal of the Chemical Society, 1894, 65: 899–910.
- [2] Haber F, Weiss J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts[J]. Proceedings of the Royal Society of London: Series A, 1934, 147: 332.

- [3] Kang N, Lee D S, Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols[J]. Chemosphere, 2002, 47(9):915–924.
- [4] 唐义,万静生,王健. Fenton 试剂处理异戊基黄药生产 废水的研究[J]. 安徽建筑工业学院学报:自然科学 版,2011,19(5):52-55.
- [5] 崔晓宇,曾萍,邱光磊,等. Fenton 法处理黄连素废水试验[J]. 环境科学研究,2012,25(8):916-921.
- [6] Goldstein S, Meyerstein D, Czapski G. The Fenton re-

(上接第19页)

Recommendations for the use of cardiac markers in coronary artery diseases [J]. Clinical Chemistry , 1999 , 45(7) : 1104–1121.

- [3] Morjana N, Clark D, Tal R. Biochemical and immunological properties of human cardiac troponin I fragments
 [J]. Biotechnology and Applied Biochemistry, 2001, 33 (2): 107–115.
- [4] Penttilä K, Koukkunen H, Halinen M, et al. Serum and plasma as alternative sample types in analysis of cardiac markers in the clinical routine[J]. Scandinavian Journal of Clinical & Laboratory Investigation, 2002, 62(7): 553-560.
- [5] Vallins W J, Brand N J, Dabhade N, et al. Molecular cloning of human cardiac troponin I using polymerase

agents[J]. Free Radical Biology and Medicine, 1993, 15(4):435-445.

- [7] Bossmann S H, Oliveros E, Gob S, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions
 [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102 (28) : 5542–5550.
- [8] 雷乐成,何锋. 均相 Fenton 氧化降解苯酚废水的反应 机理探讨[J]. 化工学报,2003,54(11):1592–1597.

责任编辑:周建军

chain reaction[J]. FEBS Letters, 1990, 270 (1/2) : 57-61.

- [6] AI-Hillawi E, Minchin S D, Trayer I P. Overexpression of human cardiac troponin I and troponin C in *E. coli* and their purification and characterization [J]. European Journal of Biochemisty, 1994, 225 (33) : 1195–1201.
- [7] Farach C S, Reinach F C. The troponin complex and regulation of muscle contraction[J]. FASEB Journal, 1995,9(9):755-767.
- [8] 刘芬,汪莉,何辉,等.人心肌肌钙蛋白 I 基因原核表 达载体的构建与鉴定[J].咸宁学院学报:医学版, 2007,21(5):388-390.
- [9] 李玉彬. 重组人心肌肌钙蛋白 I 基因工程菌的构建 [D]. 北京:中国协和医科大学,2007.

责任编辑:郎婧

• 24 •