

两种紫外线杀菌灯对甲基橙染料的脱色作用

路平, 张晓慧, 黄正群, 李童非, 代少振

(江汉大学 化学与环境工程学院, 武汉 430056)

摘要: 以产生臭氧和不产生臭氧两种紫外线杀菌灯为光源, 以甲基橙染料为对象, 染料脱色率为指标, 研究了两种光源对甲基橙的脱色作用. 结果表明: 甲基橙在产生臭氧和不产生臭氧两种光源照射下脱色率不同, 光照3h后甲基橙脱色率分别为79.1%和7.9%. 造成高脱色率的因素不是紫外线杀菌灯产生的臭氧, 可能是紫外线杀菌灯产生的真空紫外线对甲基橙作用的结果.

关键词: 甲基橙; 紫外线; 杀菌灯; 脱色

中图分类号: X783 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-0143(2007)01-0035-04

紫外线杀菌灯利用灯发出的紫外线(UV)来杀菌, 被广泛用于医疗、食品和小规模饮用水的消毒. 借助光化学方法利用UV所具有的能量治理污染的新技术受到广泛关注^[1, 2]. 同时也出现了光化学的各种组合技术, 如UV/TiO₂、UV/H₂O₂、UV/Fenton、UV/O₃等^[3~7], 大大提高了有机物降解效率和矿化程度. 能产生UV的紫外灯很多, 但各种紫外灯产生的UV波长各不相同. 不同波长具有不同能量, 波长短则能量高. 本文以甲基橙(OIII)染料为对象, 染料脱色率为指标, 研究了产生和不产生臭氧, 主波长均为253.7nm的两种紫外线杀菌灯对甲基橙的光脱色作用.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

OIII(上海试剂三厂); UV-754 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); 30 W 标有主波长253.7 nm 不产生臭氧低压紫外线杀菌灯(江阴市荣发灯业有限公司); 30 W 标有主波长253.7 nm 产生臭氧低压紫外线杀菌灯(上海晶硅电器有限公司); SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); 其他试剂均为分析纯; 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 OIII 溶液紫外光照脱色实验

分别移取一定量 5×10^{-3} mol/L OIII 水溶液于两个100 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀后移入

烧杯, 分别放在两种紫外线杀菌灯下照射, 每隔一定时间取样在OIII最大可见吸收波长处测定溶液吸光度.

1.3 密闭体系 OIII 溶液紫外光照脱色实验

分别移取一定量 5×10^{-3} mol/L OIII 水溶液于两个100 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀后分配到具塞石英管中, 分别放在两种紫外线杀菌灯下照射, 每隔一定时间取一支石英管在OIII最大可见吸收波长处测定样品溶液吸光度.

1.4 密闭真空体系 OIII 溶液紫外光照脱色实验

分别移取一定量 5×10^{-3} mol/L OIII 水溶液于两个100 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀后分配到具塞石英管中. 将各石英管内用水环真空泵抽为真空, 真空度达0.098 MPa. 然后保持真空状态, 分别放在两种紫外线杀菌灯下照射, 每隔一定时间取一支石英管, 在常压OIII最大可见吸收波长处测定样品溶液吸光度.

1.5 紫外线杀菌灯光谱测定

将紫外-可见分光光度计的光源卸下, 将被测紫外线杀菌灯作光源对准仪器光路, 点燃紫外线杀菌灯, 以波长200 nm 作为基准校正, 在200~400 nm 间每增2 nm 波长测透过率得紫外线杀菌灯光谱.

2 结果与讨论

2.1 OIII 溶液光照脱色

由图1 OIII 溶液紫外-可见吸收光谱可知:

收稿日期: 2006-06-27

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2003ABA090)

作者简介: 路平(1958-), 男, 江苏常州人, 教授, 主要从事环境光化学研究.

OIII 溶液有两个吸收峰,分别为 272 nm 和 466 nm. 根据有机波谱分析理论^[8],结合 OIII 分子结构可知 272 nm 处是苯环的特征吸收峰,偶氮结构则与其两端苯环及苯环上的胺基和磺酸取代基形成大共轭发色体系,其特征吸收峰出现在 466 nm 处.

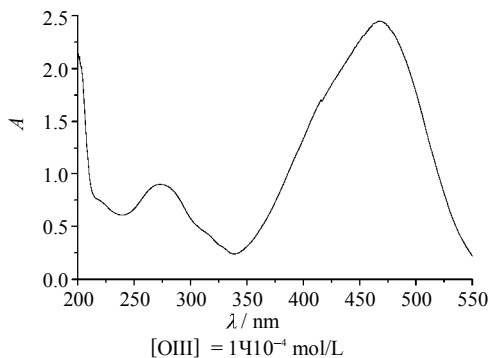


图1 OIII 溶液的紫外-可见吸收光谱

将敞开的 OIII 溶液在紫外线杀菌灯下照射,每隔一定时间测取溶液吸光度可得 OIII 溶液浓度.图2为 OIII 相对浓度随时间的变化关系. OIII 溶液在产生臭氧和不产生臭氧紫外线杀菌灯下经过 3 h 照射,脱色率分别为 79.1%和 7.9%.有机物在紫外光照下,有机物中的电子由基态跃迁到激发态,发生光化学反应,导致有机物分解^[9]. OIII 经 253.7 nm 紫外线照射后,吸收了光能,发生光化学反应,破坏了大共轭发色体结构,导致 OIII 脱色.因此表现出在两种紫外线杀菌灯照射下均有脱色的现象.图2说明,有臭氧产生的紫外线杀菌灯对 OIII 溶液光脱色能力远比无臭氧产生的紫外线杀菌灯强.

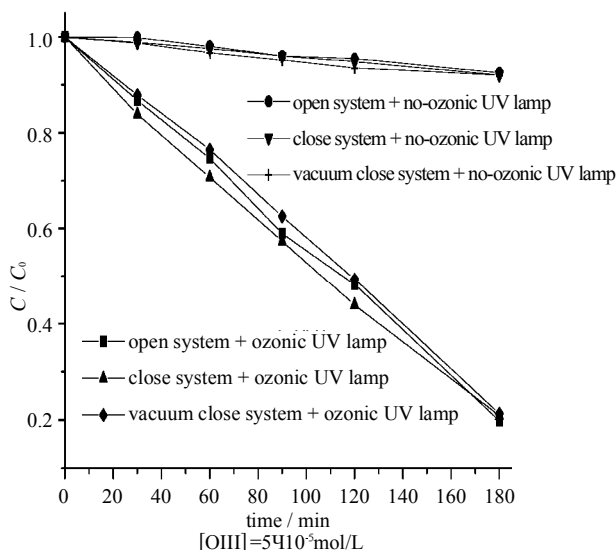


图2 OIII 在两种紫外线杀菌灯照射下的脱色

2.2 两种紫外线杀菌灯光谱及产生臭氧的因素

紫外灯产生紫外线,紫外线分 UVA (波长 400 ~ 320 nm)、UVB (波长 320 ~ 275 nm)、UVC (波长 275 ~ 180 nm) 3 个波段.高压汞灯可发出包含 UVA、UVB 和 UVC 3 个波段的紫外线,低压汞灯主要发出 UVC 紫外线(一般波长为 254 nm).本实验的两种紫外线杀菌灯属于低压汞灯,标明主波长为 253.7 nm.将紫外灯代替分光光度计的氙灯,用分光光度计分别对两种紫外灯的光谱强度进行测定,结果见表 1.

表1 两种紫外线杀菌灯的光谱强度

波长/nm	UV强度	
	不产生臭氧	产生臭氧
246	0	0
248	0.2	0
250	0.3	0.2
252	0.4	21
254	134	102
256	15.5	34
258	0.3	3.7
260	0	0
362	0	0
364	0.5	0
366	0.2	0
368	0.1	0
370	0	0

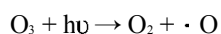
由表1所测紫外线杀菌灯的光谱可见,两灯发射光的主频都在 254 nm,与厂方说明书报道一致,所以两种紫外线杀菌灯发出的紫外光均能被 OIII 吸收,发生光化学反应使 OIII 脱色.从光透过强度可见,无臭氧紫外线杀菌灯的光强度大于有臭氧紫外线杀菌灯的光强度,根据光化学反应机理, OIII 在无臭氧紫外线杀菌灯照射下的脱色率应该大于有臭氧紫外灯照射下的脱色率,但实验结果与此相反.据中国清洁网(www.chinaclean.org)报道:短波紫外灯在点燃过程中发出 185 nm 的真空紫外线会使空气中的氧分子变为臭氧.这说明本实验使用的有臭氧紫外线杀菌灯除产生 254 nm 紫外线外,还可能发出 185 nm 的真空紫外线,只是不能被常规仪器测出.

2.3 密闭体系 OIII 溶液光脱色

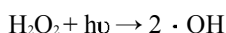
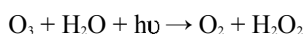
产生臭氧的紫外线杀菌灯能快速脱色甲基橙,是否有臭氧的氧化作用?臭氧是强氧化剂,其在水中有较高的氧化还原电位(2.072 V),仅次于氟.王晓辉^[10]用靛蓝二磺酸钠测定杀菌灯照射空

气产生的臭氧量,得出空气流速降低,臭氧浓度升高的结论.臭氧在紫外光的照射下,可发生如下两种过程.

(1) 紫外光激发臭氧离解为氧原子和氧分子,同时基态氧在水中迅速与水生成·OH基^[11]:



(2) 紫外光照射臭氧在有水的情况下,生成氧分子和双氧水,双氧水被光照生成·OH基^[12]:



可见臭氧与光作用能转变为一种非选择性、具有最强活性的羟基自由基.利用UV与O₃的协同作用可降解一些稳定的、难降解的有机物^[3].

为了排除紫外线杀菌灯产生的臭氧与UV对OIII脱色的协同作用,采用封闭的OIII溶液在两种紫外线杀菌灯光源下进行照射,观察OIII溶液脱色的效果,实验数据见图2.结果表明:在用允许紫外线透过的石英管阻隔臭氧进入OIII溶液的情况下,OIII在产生臭氧和不产生臭氧的紫外线杀菌灯照射下脱色变化规律与敞开系统的脱色变化规律基本一致.在产生臭氧的紫外线杀菌灯照射下,OIII仍然有明显的脱色作用,脱色率为80.2%;而在不产生臭氧的紫外线杀菌灯照射下,脱色率仅为7.5%.从脱色率可见,封闭的OIII溶液脱色率与敞开的OIII溶液脱色率基本一致,说明由紫外线杀菌灯产生的臭氧不是加快OIII脱色的主要原因.这可能是由于紫外线杀菌灯产生的臭氧较难通过扩散溶入OIII溶液或溶入OIII溶液的臭氧太少,不至于在OIII溶液中产生臭氧与UV的协同作用,加快OIII的脱色.

2.4 真空体系OIII溶液光脱色

空气被紫外线杀菌灯照射后产生臭氧,经密闭体系的光照实验说明,空气中的臭氧基本未改变OIII溶液光脱色率.但根据臭氧产生的因素,溶液中溶解的微量氧气是否会产生臭氧影响OIII溶液光脱色率?为解决此问题,设计了一个真空系统,将OIII溶液抽真空,真空度达0.098 MPa,保持OIII溶液在此真空状态下经两种紫外线杀菌灯照射,测定OIII溶液脱色效果,实验数据见图2.根据氧气在水中的溶解度,当OIII溶液真空度达到0.098 MPa时,水中的溶解氧在25℃时

量很少,为常压下的3.2%.由图2可见,此时真空系统中OIII溶液,在产生臭氧紫外线杀菌灯照射3h后的脱色率为78.7%,而在无臭氧产生紫外线杀菌灯照射3h后的脱色率为7.02%.仍然说明有臭氧产生的紫外线杀菌灯对OIII溶液的脱色效果远比无臭氧产生紫外线杀菌灯的好.敞开、密闭、真空3种体系在两种紫外线杀菌灯照射下OIII溶液的脱色效果比较可见,不同体系有臭氧紫外线杀菌灯和无臭氧紫外线杀菌灯照射下的OIII溶液脱色规律基本一致.由于真空体系溶液中溶解氧含量很低,将导致产生的臭氧量也很低,而溶液的脱色率基本不变,说明提高OIII溶液脱色效果的主要因素不是紫外线杀菌灯产生的臭氧,可能与紫外线杀菌灯产生的紫外线有关.由于产生臭氧的紫外线杀菌灯产生185 nm紫外线,185 nm紫外线比254 nm紫外线具有更高的能量,更易激发有机物,使有机物降解,最终导致OIII在有臭氧紫外线杀菌灯照射下脱色率远比在无臭氧紫外线杀菌灯照射下脱色率高,这说明使用短波长紫外光作为光降解光源可以提高能量利用效率^[13].

3 结论

OIII溶液在产生臭氧和不产生臭氧两种紫外线杀菌灯下同时照射3h,其脱色率分别为79.1%和7.9%,经实验,分析导致OIII脱色率加快的原因,并非是紫外线杀菌灯产生的臭氧所引起,而可能是该紫外线杀菌灯发出能产生臭氧的真空紫外线对OIII作用的结果.

参考文献:

- [1] Vader J S, van Ginkel C G, Sperling F M G M, *et al.* Degradation of ethinylestradiol by nitrifying activated sludge [J]. *Chemosphere*, 2000,41(8):1239-1243.
- [2] Lope Z. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2000, 137(2-3): 177-184.
- [3] 邓南圣,吴峰.环境光化学[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [4] Lu P, Wu F, Deng N S. Enhancement of TiO₂ photocatalytic redox ability by β-cyclodextrin in suspended solution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004,53:87-93.
- [5] 路平,吴峰,邓南圣.β-环糊精对几种氧化体系的影响[J]. *化学研究与应用*, 2004, 16(1):30-32.

- [6] Feng C, Yinde X, Jianjun H, *et al.* Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2001, 138(2):139-146.
- [7] Contreras S, Rodruéz M, Chamarro E, *et al.* Oxidation of nitrobenzene by O₃/UV: the influence of H₂O₂ and Fe(III): experiences in a pilot plant[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44(5): 39-46.
- [8] 孟令芝. 有机波谱分析[M]. 武汉:武汉大学出版社, 1996.
- [9] Artegui J, Prado J, Chamarro E, *et al.* Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1995, 88(1):65-74.
- [10] 王晓辉, 张敏, 金振声. 在空气中杀菌灯产生臭氧及其催化分解的研究[J]. *感光科学与光化学*, 2004, 22(1):61-65.
- [11] 薛向东, 金奇庭, 黄永勤. 紫外光助氧化法处理 TNT 废水研究[J]. *给水排水*, 2001, 27(10):53-57.
- [12] Peyton G R, Glaze W H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation: 3. Photolysis of aqueous ozone[J]. *Environ Sci Technol*, 1988, 21: 761-767.
- [13] 孟耀斌, 黄霞, 钱易. 不同波段紫外光在 TiO₂ 悬浊液中的消光特点[J]. *环境科学*, 2001, 22(2):46-50.

Effect of Two Kind of Ultraviolet Bactericidal Lamp Illumination on Decolorization of Methyl Orange

LU Ping, ZHANG Xiao-hui, HUANG Zheng-qun, *et al.*

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

Abstract: The effect of illumination of ozonic and no-ozonic ultraviolet bactericidal lamp was studied on the decolorization rate of methyl orange dye solution. The experiment results show that the decolorization efficiency of methyl orange dye solution was 79.1% and 7.9% respectively under ozonic and no-ozonic ultraviolet bactericidal lamp illumination when treating time was 3 hours. It indicated that the higher decolorization efficiency probably not due to ozone produced by UV lamp but vacuum UV rays from UV lamp.

Key word: methyl orange; ultraviolet radiation; bactericidal lamp; decolorization