

纳米银粒子对偶氮染料的催化还原降解的研究

张俊,姚平,许磊,杭伟明

(苏州经贸职业技术学院 纺织服装与艺术传媒学院, 苏州 江苏 215009)

摘要: 为了探索纳米银粒子对染料的催化还原降解,选用单偶氮和双偶氮染料为目标降解物,以硼氢化钠为还原剂,研究纳米银粒子的催化性能及偶氮染料催化还原降解的机理。经试验讨论得知:在不加入纳米银催化剂的条件下,硼氢化钠还原剂对单偶氮染料(酸性橙7和弱酸性红B)就具有一定的还原性能;在同时加入纳米银催化剂和还原剂的情况下,酸性橙7和弱酸性红B染料的还原降解反应的反应速率得到了大幅度的提升。酸性橙7和弱酸性红B染料的还原降解反应主要是发生在偶氮基上的加氢还原,造成染料分子偶氮键的断裂并生成相应的有机物,最终实现单偶氮染料分子结构的破坏。对于双偶氮染料而言(刚果红和酸性黑1),在不加入纳米银的条件下硼氢化钠对染料的还原降解能力非常有限,特征吸收峰的下降幅度很小;在同时加入纳米银和还原剂的条件下,两种双偶氮染料才发生了有效的还原催化降解。

关键词: 纳米银; 偶氮染料; 还原; 降解; 催化

中图分类号: TS190.2

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)11-0003-04

Catalytic reductive degradation and reaction mechanism of azo dyes by silver nanoparticles

ZHANG Jun, YAO Ping, XU Lei, HANG Weiming

(Suzhou Institute of Trade and Commerce, School of Textile Clothing & Arts Media, Suzhou 215009, China)

Abstract: In order to discuss the catalytic reductive degradation of dyes and mechanism of the reactions by silver nanoparticles (AgNPs), monoazo and diazo dyes are selected as the target degradations and sodium borohydride is used as reducing agent. As shown from the experimental results, sodium borohydride could reduce monoazo dyes (Acid Orange 7 and Acid Red B) without AgNPs, and the addition of AgNPs with NaBH₄ could promote the rate of the reduction of Acid Orange 7 and Acid Red B significantly. The reductive degradation of Acid Orange 7 and Acid Red B is mainly hydroreduced on azo group, which results in the breaking of azo bond of dye molecule and the formation of corresponding organic compounds. In the same time, the molecular structure of monoazo dyes are destroyed. For diazo dyes (Congo Red and Acid Black 1), the reductive reaction ability of NaBH₄ is very limited without the addition of AgNPs, and the decrease of characteristic absorption peak is also very limited. Two kinds of diazo dyes can be effectively reduced and degraded under the condition of addition of AgNPs and NaBH₄.

Key words: silver nanoparticles; azo dyes; reduction reaction; degradation; catalysis

纳米银在光学、生物医学、催化剂等领域有着广泛的应用。文献显示^[1], 纳米银粒子对简单有机物、指示剂和染料都具有良好的催化降解作用,如:以硼氢化钠为还原剂,纳米银粒子将对硝基苯酚催化还原成对氨基苯酚,实现了有机化合物中硝基还原成氨基的反应;同样以硼氢化钠为还原剂,纳米银粒子实现了对甲基橙、甲基蓝、甲基红等指示剂的催化还原降解,3种指示剂分子中的偶氮键发生了还原加氢断裂,从而生成了相应的氨基化合物^[2-4]。但有关纳米银催化降解合成染料的研究较少,有必要进行深入的研究。

为了能够系统研究不同纳米银粒子对不同结构染料的催化降解作用,本文选用单偶氮和双偶氮类染料为目标降解物,选用实验室自制的茶多酚纳米银粒子为催化剂,以硼氢化钠为还原剂,讨论纳米银粒子的催化性能,并探究偶氮染料催化还原降解的机理。

1 试验材料和方法

1.1 试验试剂与测试仪器

茶多酚纳米银粒子(实验室自制),酸性橙7(山东优索化工科技有限公司),弱酸性红B(山东优索化工科技有限公司),刚果红(上海阿拉丁生化科技股份有限公司),酸性黑1(山东优索化工科技有限公司),试验用水均为蒸馏水。

所用仪器主要有UV3600型紫外-可见分光光度计(日本岛津),BSA224S型塞多利斯电子天平(德国),单道可调移液枪(20~200 μL, 100~1000 μL, 中国大龙)。

1.2 试验方法

收稿日期: 2018-05-30

基金项目: 江苏省普通高校自然科学研究资助项目(16KJB610018); 2017年度江苏省优秀科技创新团队资助;江苏省第五期“333高层次人才培养工程”项目资助;2018年江苏省高等学校自然科学研究面上项目资助;苏州市2016年度产业前瞻性应用研究(工业)指导性计究项目(010)

作者简介: 张俊(1979—),男,博士,副教授,主要从事天然多酚化合物的开发及应用研究。

配制 25~100 mg/L 染料溶液,准确量取 3 mL 染料溶液于石英比色皿中,分别加入 0.05 mL NaBH_4 溶液(0.2 mol/L)和 0.05 mL 纳米银胶体溶液,在室温条件下催化还原降解,使用紫外-可见分光光度计间隔 3 min 测定染料溶液的紫外-可见吸收光谱曲线,用于表征染料的催化还原反应情况。

2 结果与讨论

2.1 纳米银粒子对单偶氮染料的催化还原降解

首先探讨纳米银粒子对酸性橙 7 染料溶液的催化还原降解。试验中酸性橙 7 染料溶液的质量浓度为 50 mg/L,所用还原剂为硼氢化钠。在添加和不添加纳米银的条件下,研究纳米银粒子对酸性橙 7 染料溶液的催化降解情况,所得试验结果见图 1。

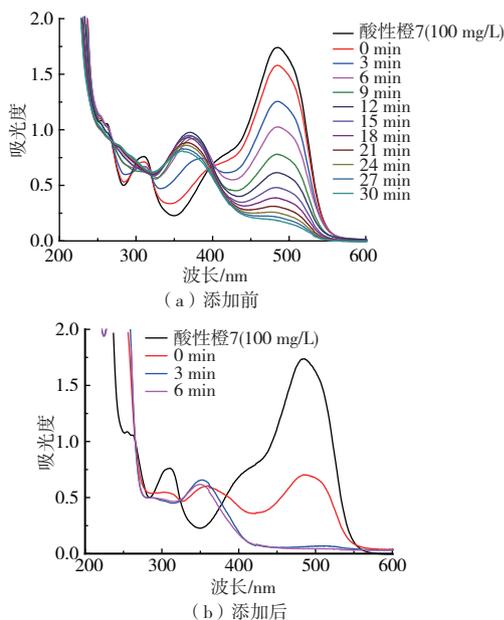


图 1 纳米银粒子对酸性橙 7 染料的催化还原降解

从图 1 可以看到,酸性橙 7 染料溶液紫外和可见光区范围内存在两个明显的吸收峰,其波长分别为 311 nm 和 486 nm,其中 486 nm 处的吸收峰为酸性橙 7 染料溶液的特征吸收峰,因此可以根据酸性橙 7 染料溶液在 486 nm 处吸光度的变化来表征其发生反应的程度。而从图 1(a)中可以明显地看到,在不添加纳米银的情况下,酸性橙 7 染料溶液在 486 nm 处的吸光度随着反应时间的增加而不断下降。反应 30 min 后,酸性橙 7 的降解率约为 89.5%。这说明,在无催化剂的条件下,硼氢化钠溶液对单偶氮染料分子具有一定的反应性,在足够长的时间内可以有效地实现对单偶氮染料的降解。从图 1(b)可以看到,在同时加入纳米银催化剂和硼氢化钠还原剂的情况下,酸性橙 7 染料分

子在 311 nm 和 486 nm 处的两个吸收峰在极短的时间内发生大幅度下降,反应 3 min 后酸性橙 7 的催化还原降解率为 96.5%。这表明纳米银粒子明显加速了酸性橙 7 染料分子的还原降解,起到了很好的催化作用。

从相关文献资料^[5-7]得知,纳米银粒子在催化还原降解偶氮染料时,染料分子中偶氮键上的氮原子发生了加氢还原反应使染料大分子断裂并生成了对应的氨基化合物。据此推断出纳米银对酸性橙 7 催化降解机理,见图 2。

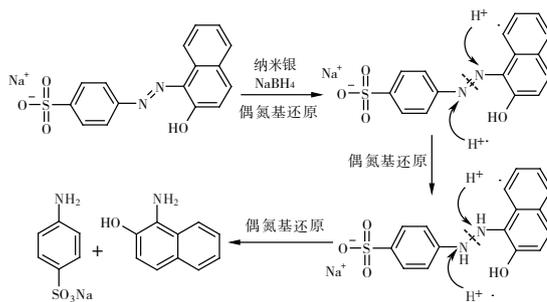


图 2 纳米银对酸性橙 7 催化降解的机理图

从图 2 可知,酸性橙 7 染料只有一个偶氮基,在硼氢化钠和纳米银的共同作用下,偶氮基上的 N 原子经过两次加氢还原后最终生成了对氨基苯磺酸钠和 1-氨基-2-萘酚,从而使酸性橙 7 染料分子发生了断裂。

为了进一步探讨纳米银粒子对单偶氮染料的催化降解性能,本文选用弱酸性红 B 为目标降解物来进行催化降解试验,弱酸性红 B 染料溶液的质量浓度为 50 mg/L,所得试验结果见图 3。

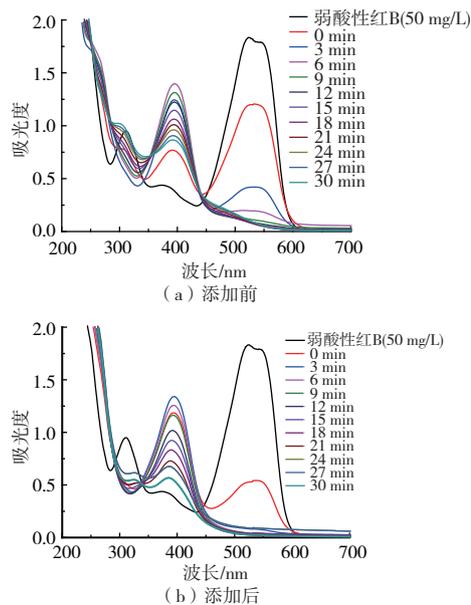


图 3 纳米银粒子对弱酸性红 B 染料的催化还原降解

从图 3 可以看出,弱酸性红 B 染料在紫外-可见

光区范围内也存在两个明显的吸收峰,对应的波长分别为311 nm和525 nm,其中525 nm处的吸收峰为弱酸性红B的特征吸收峰。从图3(a)可以看到,在没有催化剂存在的情况下,弱酸性红B染料分子的特征吸收峰在9 min中内基本全部消失。随着还原反应的进行,染料溶液在388 nm处产生了新的吸收峰,并且该吸收峰呈现“先上升后下降”的变化趋势,在311 nm处染料溶液的吸收峰基本得到消除。从图3(b)可以看到,当加入硼氢化钠和纳米银溶液后,染料溶液在525 nm处的吸收峰基本瞬间消失,同样也立即在388 nm处产生新的吸收峰,不过随着反应时间的增加,染料溶液在388 nm处的吸收峰同样呈现不断下降的趋势。

从弱酸性红B的染料分子结构中可以看到,该染料分子结构中除了存在一个偶氮基外,还存在一个亚氨基。根据硼氢化钠对酸性橙7还原降解的结果中得知,单偶氮基的还原降解基本上在极短的时间内就可以完成,因此对于弱酸性红B染料而言,525 nm处吸收峰的下降也非常迅速。而在388 nm处新产生的吸收峰及该吸收峰随着反应时间的增加而不断下降的现象可能与弱酸性红B染料分子发生偶氮基断裂生成两个新的有机物,并且其中一个新的有机物又发生还原降解有关。

参照酸性橙7单偶氮染料的降解机理,纳米银粒子对弱酸性红B催化降解的推测机理图见图4。

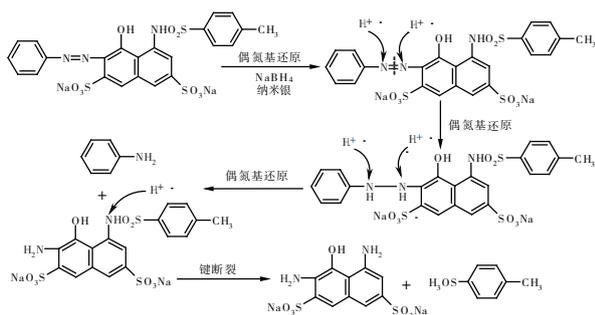


图4 纳米银对弱酸性红B催化降解的推测机理图

从图4可以看到,在弱酸性红B的催化降解过程中,首先偶氮键发生了催化加氢还原反应,然后生成的含有亚胺基的有机物进一步发生加氢还原反应生成第二层次的产物,染料大分子在经历价键断裂后生成了一些有机副产物,最终实现弱酸性红B染料分子结构的极大破坏。3种纳米银粒子的催化性能差异不大,都极大加速了弱酸性红B染料的还原降解进程。

2.2 纳米银粒子对双偶氮染料的催化还原降解

为了进一步探究纳米银粒子对偶氮染料的催化降解作用,选用双偶氮染料为目标降解产物进行下一步试验,首先使用的双偶氮染料为刚果红。试验中刚果红染料溶液的质量浓度为100 mg/L,所得试验结果见图5。

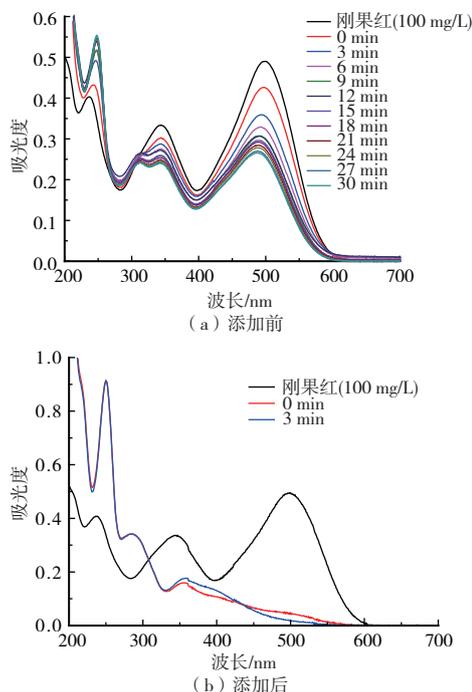


图5 纳米银粒子对刚果红染料的催化还原降解

从图5可以看到,刚果红染料溶液在紫外-可见光区存在3个明显的吸收峰,分别在236 nm、344 nm和499 nm波长处,其中处于可见光区的499 nm处的吸收峰为刚果红的特征吸收峰。

从图5(a)中可知,在不添加纳米银的情况下,硼氢化钠对刚果红染料的降解作用有限,以刚果红染料溶液在499 nm处吸光度的下降值来表征的话,反应30 min后,刚果红染料的还原降解率为48.0%。刚果红染料染液初始浓度及反应温度不同,但本文所得结果与其他文献报道^[4]的结果基本一致,即在没有催化剂存在的条件下,硼氢化钠对刚果红染料的降解程度有限。

而从图5(b)可以看到,在同时加入纳米银和硼氢化钠的情况下,刚果红染料溶液在499 nm处的吸收峰瞬间发生了急速下降,并且在284 nm处产生了新的吸收峰。这说明纳米银粒子很好地实现了对刚果红染料的催化还原降解,在284 nm处产生的吸收峰可能与刚果红染料的一个偶氮基发生加氢还原降解生成的对二氨基联苯在紫外光区的吸收有关。

为了进一步研究纳米银粒子对双偶氮染料的催化降解性能,本文还选择了酸性黑1为目标降解物进行试验。试验中酸性黑1染料溶液的质量浓度为50 mg/L,所得试验结果见图6。

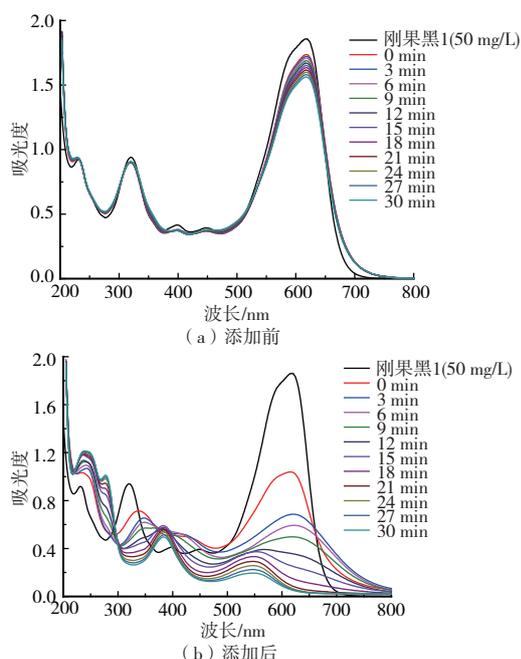


图6 不同纳米银粒子对酸性黑1染料的催化还原降解

从图6(a)可以看到,酸性黑1染料溶液在200~800 nm波长范围内存在两个非常明显的吸收峰,分别位于321 nm和618 nm处,其中位于618 nm处的吸收峰为其特征吸收峰。在不添加催化剂纳米银的条件下,硼氢化钠对酸性黑1的还原降解程度非常有限,经过30 min反应后,酸性黑1在618 nm处的吸光度也只下降了15.8%,而另一吸收峰基本没有变化。从图6(b)可以看到,在同时加入纳米银粒子和还原剂的情况下,酸性黑1的两个吸收峰均发生了明显的下降,并且随着反应时间的增加,吸收峰下降的幅度更加明显。如以特征吸收峰吸光度下降值来表征的话,经过30 min的反应,酸性黑1染料的催化降解率为97.2%,这表明酸性黑1染料分子在纳米银的催化作用下发生了比较完全的还原降解。

3 结语

(1)在不添加纳米银催化剂的条件下,硼氢化钠还原剂对单偶氮染料(酸性橙7和弱酸性红B)就具有

一定的反应性,在一定时间内可以有效实现对单偶氮染料的还原降解。在同时加入纳米银催化剂和还原剂的情况下,酸性橙7和弱酸性红B染料还原降解反应的反应速率得到了大幅度提升,在3 min的反应时间内超过96%的染料发生了还原降解。酸性橙7和弱酸性红B染料的还原降解反应主要是发生在偶氮基上的加氢还原,造成染料分子偶氮键的断裂并生成相应的有机物,最终实现单偶氮染料分子结构的破坏。

(2)对于双偶氮染料而言(刚果红和酸性黑1),在不加入纳米银的条件下硼氢化钠对染料的还原降解能力非常有限,特征吸收峰的下降幅度也很小。在同时加入纳米银和还原剂的情况下,两种双偶氮染料才发生了有效的还原催化降解。伴随着两个偶氮基及亚氨基加氢还原后发生断裂,生成了一些新的有机产物,染料溶液的颜色发生明显变化,进一步验证了纳米银粒子的催化性能。

参考文献:

- [1] EDISON T J I, SETHURAMAN M G. Biogenic robust synthesis of silver nanoparticles using Punica granatum peel and its application as a green catalyst for the reduction of an anthropogenic pollutant 4-nitrophenol[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013(104): 262-264.
- [2] VIDHU V K, PHILIP D. Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles[J]. *Micron*, 2014(56): 54-62.
- [3] VARADAVENKATESAN T, SELVARAJ R, VINAYAGAM R. Phyto-synthesis of silver nanoparticles from Mussaenda erythrophylla leaf extract and their application in catalytic degradation of methyl orange dye[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016(221): 1063-1070.
- [4] INDANA M K, GANGAPURAM B R, DADIGALA R, et al. A novel green synthesis and characterization of silver nanoparticles using gum tragacanth and evaluation of their potential catalytic reduction activities with methylene blue and congo red dyes[J]. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2016(7): 19.
- [5] EDISON T N J I, LEE Y R, SETHURAMAN M G. Green synthesis of silver nanoparticles using Terminalia cuneata and its catalytic action in reduction of direct yellow-12 dye[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016(161): 122-129.
- [6] 刘春华. 几种纳米银粒子的制备、表征及在光谱分析中的应用[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [7] 姚平, 邢铁玲, 陈国强. 杜仲纳米银的制备及其对直接橙26的催化还原降解[J]. *纺织学报*, 2018, 39(1): 104-110.

保 护 环 境 利 国 利 民