

# 典型的偶氮与非偶氮染料的荧光特征

赖 波<sup>1,2</sup> 廉 雨<sup>1,3</sup> 庞翠翠<sup>1,3</sup> 周岳溪<sup>1</sup> 秦红科<sup>1,3</sup> 周继红<sup>3</sup> 张 胜<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012  
<sup>2</sup> 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; <sup>3</sup> 河北工程大学城市建设学院, 河北 邯郸 056038)

**摘要** 为研究分析典型的偶氮和非偶氮染料的荧光特征, 采用三维荧光(EEM)光谱技术对酸性橙 II、靛蓝胭脂红及脱除偶氮键的酸性橙 II 分别进行检测分析。结果表明, 典型偶氮染料酸性橙 II 的荧光强度极弱, 而典型的非偶氮染料靛蓝胭脂红具有很强的荧光强度, 从而可以利用三维荧光光谱技术快速鉴别实际染料废水中是否含有非偶氮染料; 同时发现偶氮键具有荧光熄灭剂的作用, 导致酸性橙 II 荧光强度的大幅降低, 当通过电芬顿氧化作用脱除酸性橙 II 的偶氮键后, 其荧光强度明显增强, 该现象为偶氮染料的独有特征。

**关键词** 光谱学; 偶氮染料; 非偶氮染料; 三维荧光; 电芬顿

中图分类号 X791 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0530002

## Fluorescence Characteristics of Typic Azo and Non-Azo Dyes

Lai Bo<sup>1,2</sup> Lian Yu<sup>1,3</sup> Pang Cuicui<sup>1,3</sup> Zhou Yuexi<sup>1</sup>

Qin Hongke<sup>1,3</sup> Zhou Jihong<sup>3</sup> Zhang Sheng<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

<sup>2</sup> College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

<sup>3</sup> College of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China

**Abstract** In order to study fluorescence characteristics of typic azo and non-azo dyes, fluorescence characteristics of acid orange II, indigo carmine and acid orange II without azo-bone are detected by excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectra. Results show that fluorescence intensity of typic azo dyes (such as acid orange II) is very weak, while fluorescence intensity of typic non-azo dyes (such as indigo carmine) is very strong. In other words, azo dyes in wastewater can be distinguished quickly by EEM spectral technique. It is clear that azo-bone of azo dyes has fluorescen quenching, which results in deep depression of fluorescence intensity for azo dyes (such as acid orange II). When azo-bone of azo dyes is broken down by electro-fenton, their fluorescence intensity increases dramatically, and this phenomenon is the unique features of azo dyes.

**Key words** spectroscopy; azo dyes; non-azo dyes; excitation-emission matrix (EEM); electro-Fenton

**OCIS codes** 300.6280; 260.2510; 300.6540

## 1 引 言

偶氮和非偶氮类化工染料已经广泛的应用于纺织、皮革、造纸、制药及食品工业方面<sup>[1~5]</sup>。从而导致此类工业生产过程中排放大量富含偶氮或非偶氮类染料的工业废水。该类化工染料可生化性差, 且具有潜在的毒性及致癌性, 如果不及时处理直接排放会对生态环境造成极大的危害<sup>[6,7]</sup>。因而, 处理

好该类富含偶氮或非偶氮类化工染料废水, 对于自然环境的保护具有极其重要的意义。

目前, 对工业废水中偶氮或非偶氮化合物的检测分析主要是采用高效液相色谱、气相色谱及气质联用色谱等<sup>[8,9]</sup>, 但这些检测方法的前处理步骤繁琐, 并且很难保证前处理的过程中不造成样品中有效成分的流失。由于具有  $\pi^* - \pi$  共轭双键的芳香

收稿日期: 2010-11-01; 收到修改稿日期: 2010-12-20

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07207-004)资助课题。

作者简介: 赖 波(1981—), 男, 博士研究生, 主要从事水污染控制工程技术方面的研究。E-mail: lingyun012@163.com

导师简介: 周岳溪(1963—), 男, 博士, 研究员, 主要从事水污染控制技术方面的研究。E-mail: zhouyuxi@263.net

类污染物具有很强的荧光反应特性,因此可以采用荧光光谱技术进行检测分析<sup>[10]</sup>。荧光光谱分析主要包括普通的二维荧光光谱和三维荧光(EEM)光谱分析。普通荧光分析所测得的是二维光谱图,包括固定激发波长而扫描发射波长所获得的发射光谱,和固定发射波长而扫描激发波长所获得的激发光谱。然而,荧光强度应是激发和发射两个波长变量的函数,普通荧光分析很难反映这种情况。EEM光谱能够获得激发波长与发射波长同时变化时的荧光强度信息,即EEM光谱检测时能够获得更多信息<sup>[11]</sup>。同时EEM光谱技术具有灵敏度高、不需要繁琐的预处理且不破坏样品结构的优点<sup>[12~14]</sup>,很适合用于芳香类污染物的检测分析<sup>[15]</sup>。典型的偶氮和非偶氮染料的分子结构中均含有苯环结构,且均属于多环芳香类化合物,因此可以采用EEM光谱技术进行快速检测分析。

本文采用EEM光谱技术检测分析典型的偶氮和非偶氮染料(酸性橙Ⅱ和靛蓝胭脂红)的荧光特征,研究分析典型偶氮染料和非偶氮染料在荧光特征方面的差异性。

## 2 材料与方法

### 2.1 模拟废水

采用超纯水分别配置质量浓度为100 mg/L的酸性橙Ⅱ和靛蓝胭脂红溶液,并调节溶液pH值为7.0,配置好的溶液直接用于EEM光谱检测。

用于电芬顿处理的酸性橙Ⅱ质量模拟废水的配置:酸性橙Ⅱ浓度为100 mg/L,pH值为3.0,催化剂 $Fe^{2+}$ 离子浓度为0.1 mmol/L,电解质无水硫酸钠的浓度为50 mmol/L。

### 2.2 实验方法

实验采用电芬顿技术快速破坏酸性橙Ⅱ分子结构中的偶氮键。电芬顿反应器尺寸为10.0 cm×4.0 cm×15.0 cm,阳极为实验室自制的表面涂有二氧化钛的钛基电极板(10.0 cm×10.0 cm),阴极为厚1.0 cm的炭毡子(10.0 cm×10.0 cm)。该反应器每次运行处理模拟废水量为400 mL,在电流密度为10.0 mA/cm<sup>2</sup>条件下,进行10 min电芬顿处理,然后对处理出水进行紫外可见光谱和EEM光谱检测。

### 2.3 分析方法

#### 2.3.1 EEM光谱分析

采用FL-7000型荧光分光光度计(Hitachi,日本)测定分析荧光光谱。测试条件为:激发波长为

200~450 nm,发射波长为200~650 nm,激发和发射狭缝光谱宽度均为5 nm,响应时间0.5 s,激发和发射波长的步长均为5 nm,光电倍增管检测器电压为700 V,扫描速率为1200 nm/min。扫描时溶液温度为25 ℃,用Mili-Q超纯水作为空白。为了防止非溶解性物质的影响,样品测试前均采用0.45 μm的醋酸纤维膜过滤,去除样品中的细小非溶解性颗粒。

#### 2.3.2 其他检测方法

采用UV-1700型紫外可见分光光度计(Shimadzu,日本)测定分析紫外可见光谱。测试条件:紫外可见光扫描范围为190~650 nm,精度为0.5 nm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 染料的EEM光谱

图1(a)为100 mg/L酸性橙Ⅱ模拟废水的EEM光谱图及其分子结构图。由图1(a)和表1可知共出现2个荧光峰,分别在 $\lambda_{EX/EM} = 280/350$  nm处Peak A[荧光峰强度为19 (a. u.)]和 $\lambda_{EX/EM} = 250/350$  nm处的Peak B[荧光峰强度为11 (a. u.)],且荧光峰比值(Peak A/Peak B)为1.73。可以发现酸性橙Ⅱ的EEM特征峰的位置相对于酪氨酸的荧光峰位置(激发波长为220/275 nm,发射波长为300~305 nm)<sup>[16]</sup>,在激发波长和发射波长方向均发生了较大的红移。这主要是因为酸性橙Ⅱ和酪氨酸的分子结构有较大的差异,其中酪氨酸为单环芳香类化合物,而酸性橙Ⅱ为多环芳香类化合物,由一个苯环和萘环组成。研究表明化合物中苯环数量的增加会导致其荧光特征峰在激发和发射波长方向上均发生红移现象<sup>[17]</sup>,因此酸性橙Ⅱ的荧光特征峰相对于简单的酪氨酸发生了较大的红移现象。由图1可以发现酸性橙Ⅱ虽然具有一个苯环和一个萘环,但是其荧光特征峰的荧光强度远低于在相同浓度和测试条件下的靛蓝胭脂红。

图1(b)为100 mg/L靛蓝胭脂红模拟废水的EEM光谱图及其分子结构式。由图1(b)和表1可知共出现4个荧光峰,分别在 $\lambda_{EX/EM} = 330/410$  nm处Peak A[荧光峰强度为214 (a. u.)], $\lambda_{EX/EM} = 260/410$  nm处的Peak B[荧光峰强度为655 (a. u.)], $\lambda_{EX/EM} = 220/410$  nm处Peak C[荧光峰强度为1402 (a. u.)], $\lambda_{EX/EM} = 230/340$  nm处的Peak D[荧光峰强度为576 (a. u.)],4个荧光峰的总荧光强度高达2847 (a. u.),远高于酸性橙Ⅱ。和偶氮染料酸性橙Ⅱ相比,靛蓝胭脂红具有很强的荧光强度。

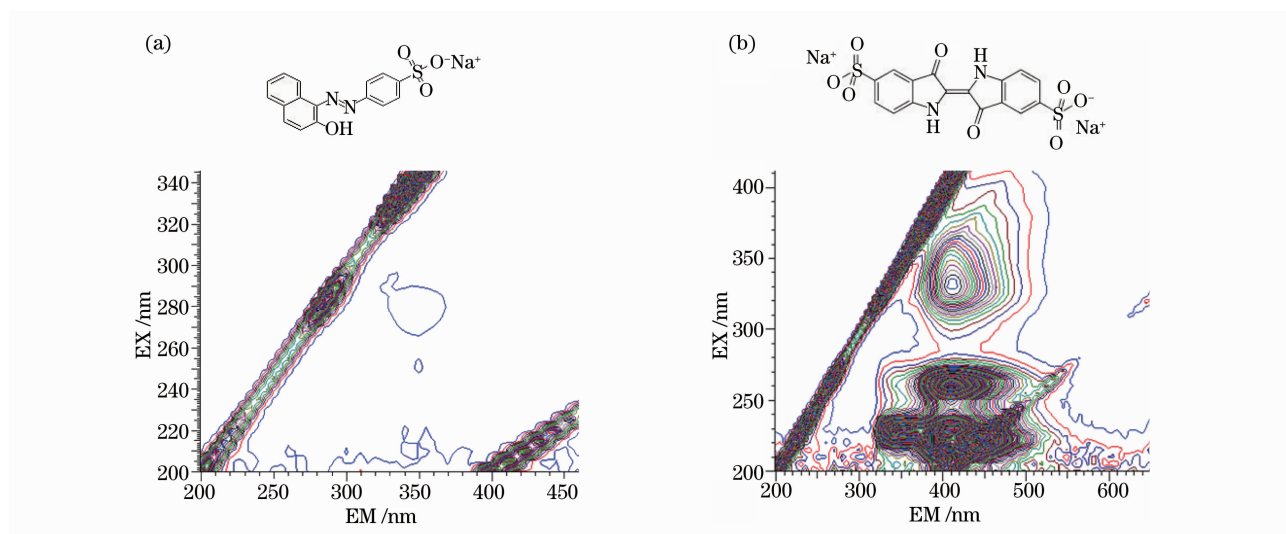


图1 三维荧光光谱图。(a)酸性橙 II, (b)靛蓝胭脂红

Fig. 1 EEM fluorescence spectra of (a) acid orange II and (b) indigo carmine

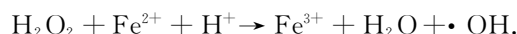
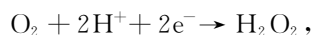
表1 酸性橙 II 和靛蓝胭脂红的荧光光谱参数

Table 1 Fluorescence spectral parameters of Acid Orange II and indigo carmine

Items		Acid Orange II	Indigo carmine
Peak A	EX/EM/nm	280/350	330/412
	Intensity (a. u.)	19	214
Peak B	EX/EM/nm	250/350	260/410
	Intensity (a. u.)	11	655
Peak C	EX/EM/nm		220/410
	Intensity (a. u.)		1402
Peak D	EX/EM/nm		230/345
	Intensity (a. u.)		576
Total of intensity (a. u.)		30	2847

### 3.2 偶氮染料偶氮键的去除

为了研究偶氮键对酸性橙 II 荧光效应的影响, 采用电芬顿技术快速去除酸性橙 II 分子结构中的偶氮键, 然后检测分析失去偶氮键的酸性橙 II 的 EEM 特征。电芬顿氧化分解偶氮键主要是通过电芬顿反应器阴极碳毡子利用  $O_2$  生成  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2$  在催化剂  $Fe^{2+}$  存在的情况下转化生产羟基自由基  $\cdot OH$ , 其过程如下所示<sup>[18]</sup>:



羟基自由基  $\cdot OH$  具极强的氧化性, 能够快速的氧化分解偶氮染料中偶氮键。

电芬顿处理过程中添加了 0.1 mmol/L 催化剂  $Fe^{2+}$  离子, 考虑到其可能对样品的 EEM 强度造成影响, 在样品测试之前通过调节样品 pH 值, 使  $Fe^{2+}$  絮凝沉淀, 并利用 0.45  $\mu m$  的膜过滤去除, 测试之后发现其荧光特征和未去除  $Fe^{2+}$  离子样品的荧光

特征基本一致, 即样品中  $Fe^{2+}$  离子浓度低对样品荧光特征的影响小, 可以忽略。图 2 为 100 mg/L 酸性橙 II 原水及其经过电芬顿处理后出水在波长为 190~650 nm 之间的紫外可见扫描吸收光谱图。可知, 100 mg/L 酸性橙 II 原水经过 10 min 的电芬顿处理之后, 在波长为 350~560 nm 之间代表偶氮键的紫外可见特征吸收峰已经完全被去除, 即说明经过 10 min 的电芬顿处理能够完全破坏酸性橙 II 分子结构中偶氮键。然而, 经过 10 min 的电芬顿处理后, 在 215~270 nm 之间依然存在代表苯系物的紫外特征吸收峰, 这说明了短时间的电芬顿处理仅破坏了酸性橙 II 分子结构偶氮键, 而没有进一步分解其苯环结构。

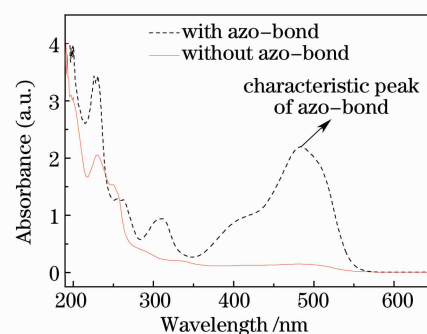


图2 去除偶氮键前后酸性橙 II 紫外可见光谱图的变化

Fig. 2 UV-vis spectra of acid orange II with and without azo-bond

### 3.3 去除偶氮键的偶氮染料的荧光特征

图 3 为去除偶氮键的酸性橙 II 的 EEM 光谱图。由图 3 和表 2 可知, 经电芬顿氧化去除酸性橙 II 的偶氮键后, 其 EEM 光谱图中共出现 2 个荧光峰, 分别在  $\lambda_{EX/EM} = 250/345$  nm 处 Peak A [荧光峰

强度为 8765 (a. u.)] 和  $\lambda_{EX/EM} = 200/340$  nm 处的 Peak B [荧光峰强度为 5014 (a. u.)], 且 Peak A/Peak B 为 1.75。如表 2 所示, 对比酸性橙 II 脱除偶氮键前后的荧光特征, 可以发现脱除偶氮键后, 其荧光峰 Peak A 的位置分别在激发波长和发射波长方向蓝移了 30 nm 和 5 nm, 并且荧光强度由 19 (a. u.) 提高至 8765 (a. u.); 而荧光峰 Peak B 的位置分别在激发波长和发射波长方向蓝移了 50 nm 和 10 nm, 并且荧光强度由 11 (a. u.) 提高至 5014 (a. u.); Peak A/Peak B 也由 1.73 增加至 1.75。荧光峰位置的蓝移主要是因为酸性橙 II 的偶氮键断开之后, 其 3 个苯环的分子结构分解转化为单环芳香化合物和萘环类化合物, 即分子结构中苯环数量减少了<sup>[19,20]</sup>; 而荧光峰强度明显增强主要是因为破坏了

偶氮键, 生成了具有强荧光性质的单环芳香类化合物和萘环类化合物。

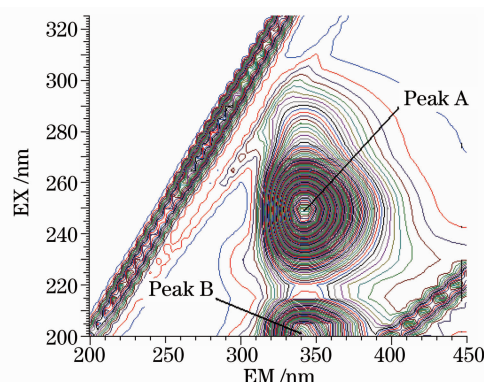


图 3 去除偶氮键的酸性橙 II 的三维荧光光谱图  
Fig. 3 EEM fluorescence spectra of acid orange II without azo-bond

表 2 酸性橙 II 脱除偶氮键前后的荧光光谱参数

Table 2 Fluorescence spectral parameters of acid orange II with and without azo-bond

Acid orange II	Peak A		Peak B		A/B
	Ex/Em/nm	Intensity (a. u.)	Ex/Em/nm	Intensity (a. u.)	
With azo-bond	280/350	19	250/350	11	1.73
Without azo-bond	250/345	8765	200/340	5014	1.75

因此, 说明偶氮键为偶氮染料荧光熄灭的主要原因, 破坏偶氮键就能够大幅度地提高偶氮染料的荧光强度。这也是偶氮染料和非偶氮染料在荧光特征方面的主要差别, 即可以利用 EEM 光谱技术快速鉴别实际染料废水中是否含有非偶氮染料。

## 4 结 论

偶氮键具有荧光熄灭剂的作用, 导致偶氮染料的荧光强度大幅降低, 使偶氮染料仅具有很弱的荧光强度; 而非偶氮染料不具备偶氮键, 则具有很强的荧光强度。说明偶氮染料和非偶氮染料的荧光特征具有很大差异, 从而可以利用 EEM 光谱技术快速鉴别实际染料废水中是否含有非偶氮染料。偶氮染料分子结构中的偶氮键被破坏之后, 其荧光强度会大幅的提升, 这是偶氮类染料独自具有的特性, 可用于偶氮类染料废水的鉴定。

## 参 考 文 献

- G. M. Walker, L. R. Weatherley. Textile wastewater treatment using granular activated carbon adsorption in fixed beds [J]. *Separation Science and Technology*, 2000, **35** (9): 1329~1341
- Z. J. Hu, Y. Xiao, D. H. Zhao *et al.*. Preparation of dye waste-barium sulfate hybrid adsorbent and application in organic wastewater treatment [J]. *J. Hazardous Materials*, 2010, **175**(1-3): 179~186
- S. Sirianuntapiboon, O. Sadahiro. Salee. Some properties of a granular activated carbon-sequencing batch reactor (GAC-SBR) system for treatment of textile wastewater containing direct dyes [J]. *J. Environmental Management*, 2007, **85**(1): 162~170
- D. Georgiou, A. Aivasidis. Decoloration of textile wastewater by means of a fluidized-bed loop reactor and immobilized anaerobic bacteria [J]. *J. Environmental Management*, 2006, **135** (1-3): 372~377
- R. A. Masoud, A. A. Haroun, N. H. El-Sayed. Dyeing of chrome tanned collagen modified by in situ grafting with 2-EHA and MAC [J]. *J. Appl. Polymer Science*, 2006, **101** (1-5): 174~179
- S. Sen, G. N. Demirel. Anaerobic treatment of real textile wastewater [J]. *Water Research*, 2003, **37**(8): 1868~1878
- S. H. Cho, J. Shim, S. H. Moon. Detoxification of simulated textile wastewater using a membranless electrochemical reactor with immobilized peroxidase [J]. *J. Hazardous Materials*, 2009, **162**(2-3): 1014~1018
- A. Özcan, M. A. Oturan, N. Oturan *et al.*. Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent [J]. *J. Hazardous Materials*, 2009, **163** (2-3): 1213~1220
- A. Carlos, M. Huitle, E. Brillas. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review [J]. *Appl. Catalysis B: Environmental*, 2009, **87**(3-4,7): 105~145
- Chen Maofu, Wu Jing, Lü Yanli *et al.*. Fluorescence properties of municipal wastewater [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(3): 578~581
- 陈茂福, 吴 静, 律严励 等. 城市污水的三维荧光指纹特征 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(3): 578~581
- Xu Jingou, Wang Zunben. Fluorescence Analysis [M]. Beijing: Science Press, 2006. 154~160
- 许金钩, 王尊本. 荧光分析法 [M]. 北京: 科学出版社, 2006. 154~160

- 12 Liu Hailong, Wu Xijun, Tian Guangjun. Three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis as a complementary technique for green tea characterization[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 685~689  
 刘海龙, 吴希军, 田广军. 三维荧光光谱技术及平行因子分析方法在绿茶分析及种类鉴别中的应用[J]. *中国激光*, 2008, **35**(5): 685~689
- 13 Zhang Fang, Su Rongguo, Wang Xiulin *et al.*. Fluorescence characteristics extraction and differentiation of phytoplankton[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(12): 2052~2059  
 张 芳, 苏荣国, 王修林 等. 浮游植物荧光特征提取及识别测定技术[J]. *中国激光*, 2008, **35**(12): 2052~2059
- 14 Liu Zhouyi, Zhu Tuo, Gu Endong *et al.*. Acid Orange II detection by fluorescence spectra[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(6): 1106~1110  
 刘周忆, 朱 拓, 顾恩东 等. 荧光光谱检测的酸性橙 II 的研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(6): 1106~1110
- 15 Wu Hao, Zhu Tuo, Kong Yan *et al.*. Study on the absorption and fluorescence spectra of lactobacillus platarum[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(1): 262~266  
 武 浩, 朱 拓, 孔 艳 等. 植物乳杆菌的吸收和荧光光谱研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(1): 262~266
- 16 A. Baker, R. Inverarity. Proteinlike fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality [J]. *Hydrological Processes*, 2004, **18**(15): 2927~2945
- 17 W. H. Li, G. P. Sheng, X. W. Liu *et al.*. Characterizing the extracellular and intracellular fluorescent products of activated sludge in a sequencing batch reactor[J]. *Water Research*, 2008, **42**(12): 3173~3181
- 18 I. Sires, E. Guivarch, N. Oturan *et al.*. Efficient removal of triphenylmethane dyes from aqueous medium by in situ electrogenerated Fenton's reagent at carbon-felt cathode [J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(4): 592~600
- 19 R. Dolphen, N. Sakkayawong, P. Thiravetyan *et al.*. Adsorption of reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin[J]. *J. Hazardous Materials*, 2007, **145**(1-2): 250~255
- 20 G. P. Sheng, H. Q. Yu. Characterization of extracellular polymeric substances of aerobic and anaerobic sludge using 3-dimensional fluorescence spectroscopy[J]. *Water Research*, 2006, **40**(6): 1233~1239