

УДК 618.7.03; 628.58; 57.083

DOI:10.17586/1023-5086-2018-85-07-84-86

Фотолиз диазокрасителя *Chicago Sky Blue 6B* в водных растворах, содержащих нитраты цинка и самария

© 2018 г. **И. С. Болтенков***; **Е. В. Колобкова*, ****, ДОКТОР ХИМ. НАУК;
С. К. Евстропьев**, ДОКТОР ХИМ. НАУК;
К. В. Дукельский, *****, КАНД. ТЕХН. НАУК

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург

**Университет ИТМО, Санкт-Петербург

***Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург

E-mail: evstropiev@bk.ru

Поступила в редакцию 16.04.2018

Проведено исследование фотолиза диазокрасителя *Chicago Sky Blue 6B* в водных растворах, содержащих нитраты цинка и самария. Показано, что присутствие нитратов цинка и самария в растворах изменяет механизм фотолиза и резко увеличивает его скорость.

Ключевые слова: фотолиз, диазокраситель, раствор, нитрат, ультрафиолетовое облучение

Коды OCIS: 160.0160, 310.0310, 160.2750, 160.4236

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие светового излучения с органическими красителями является предметом исследований на протяжении многих лет, что обусловлено как интересом к его фундаментальным физическим механизмам, так и большой практической значимостью этих работ. В настоящее время многочисленные исследования направлены на разработку методов использования светового излучения для разложения различных органических загрязнений в водной среде или на поверхности различных твердых тел [1–14].

Широкое практическое применение диазокрасителей определяет актуальность разработки методов очистки воды от этих экологически небезопасных соединений [8, 10]. Ультрафиолетовое облучение (УФ) водных растворов является известным и эффективным способом разложения органических красителей [10]. Однако при наличии в растворах и других химических веществ эффективность и механизм фоторазложения красителя может существенно измениться.

В качестве диазокрасителя в работе был выбран водорастворимый краситель *Chicago Sky Blue 6B*, спектральные свойства и структура которого хо-

рошо известны [15]. Целью настоящей работы являлось исследование процесса фотолиза этого диазокрасителя в водных растворах, содержащих соединения цинка и самария.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования в работе использовались водные растворы нитратов цинка и самария, а также водный раствор диазокрасителя *Chicago Sky Blue 6B* (CSB) (*Sigma Aldrich*). Структура молекулы этого красителя приведена на вставке рис. 1а. Растворы смешивались в заданных соотношениях при комнатной температуре.

Измерения спектров поглощения материалов осуществлялись на спектрофотометре *Perkin-Elmer Lambda 650*, исследуемые растворы помещались в кварцевую кювету.

Облучение материалов осуществлялось ртутной лампой высокого давления ДРТ-240. Спектр излучения лампы приведен в работе [1]. Плотность энергии УФ излучения, падающего на испытуемый образец, составляла 0,25 Дж/см².

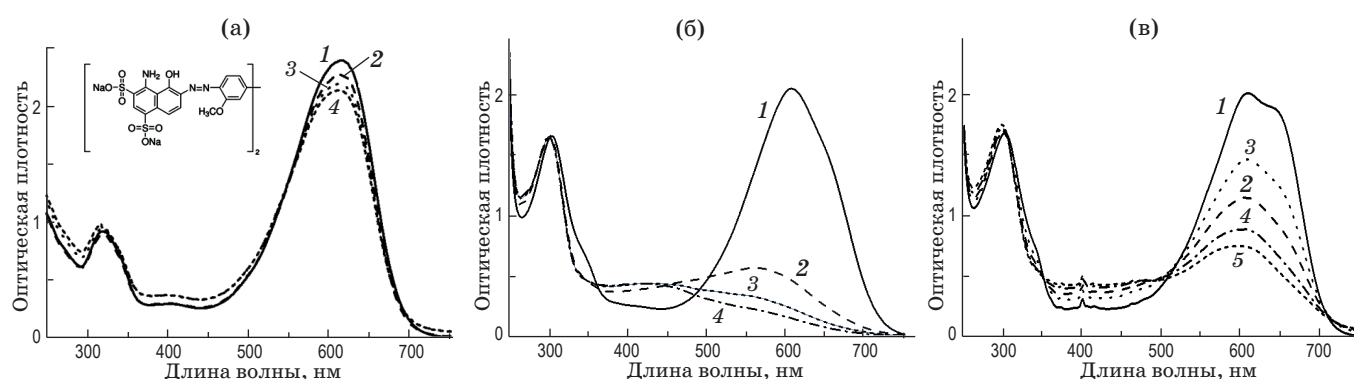


Рис. 1. Влияние УФ облучения на спектры поглощения растворов, содержащих CSB в концентрации $3,3 \times 10^{-5}$ М (а), CSB — $3,3 \times 10^{-5}$ М и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в концентрации $6,7 \times 10^{-2}$ М (б), CSB — $3,3 \times 10^{-5}$ М, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ — $6,7 \times 10^{-2}$ М и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ в концентрации $2,2 \times 10^{-2}$ М (в). Продолжительность УФ облучения 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 мин (5, рис. 1в).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В спектрах поглощения водных растворов CSB наблюдаются характерные для этого красителя полосы поглощения, приведенные в публикации [11]: интенсивная полоса поглощения в видимой области спектра с максимумом на длине волны $\lambda_{\text{max}} = 618$ нм и меньшая по интенсивности полоса поглощения в ближней УФ области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 325$ нм) (кривая 1, рис. 1а).

Характер изменений спектральных свойств CSB в водном растворе в процессе УФ облучения приведен на рис. 1а. Под действием УФ излучения происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения в длинноволновой части видимого спектра и наблюдается быстрое изменение окраски раствора.

На рис. 1б представлено влияние УФ облучения на спектр поглощения раствора, содержащего CSB ($3,3 \times 10^{-5}$ М) и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($6,7 \times 10^{-2}$ М). Из рисунка видно, что УФ облучение приводит к резкому уменьшению интенсивности полосы поглощения CSB в видимой области спектра и значительному смещению его максимума в коротковолновую область спектра. Быстрое разложение CSB наблюдается и при УФ облучении растворов, содержащих этот краситель ($3,3 \times 10^{-5}$ М), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($3,4 \times 10^{-2}$ М) и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ($2,2 \times 10^{-2}$ М) (рис. 1в).

В УФ зоне спектров растворов, содержащих нитраты цинка и самария, хорошо видна полоса поглощения с максимумом $\lambda_{\text{max}} \approx 300$ нм, характерная для анионов NO_3^- [2, 3]. В спектрах исходных растворов, содержащих нитраты металлов, приведенных на рис. 1б (кривая 1) и рис. 1в (кривая 1), эта полоса является результатом наложения полосы поглощения анионов NO_3^- и коротковолновой полосы поглощения CSB с $\lambda_{\text{max}} = 325$ нм. Об этом свидетельствуют небольшие «плечи», наблюдаемые (рис. 1б, в) на длинноволновых краях полос поглощения.

Интенсивная полоса поглощения водных растворов CSB, содержащих нитраты металлов, имеет сложную и несимметричную структуру. В спек-

тре раствора, содержащего $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, в длинноволновой части этой полосы наблюдается перегиб (рис. 1б), который более сильно проявляется в виде дополнительного пика в спектре раствора, содержащего $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (рис. 1в). Наблюдаемая сложная структура полосы поглощения может быть связана с образованием димеров и тримеров из молекул красителя [11] и комплексов, состоящих из нескольких молекул диазокрасителя с ионами металлов [20, 21].

При УФ облучении растворов происходит разложение анионов NO_3^- [2, 3], сопровождающееся выделением химически активных продуктов, участвующих в разложении органических соединений [3]. Можно предположить, что эти фотохимические процессы влияют на наблюдаемое значительное ускорение фотолиза диазокрасителя в присутствии $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$.

Из рис. 1б, в видно, что при УФ облучении наряду с уменьшением интенсивности и сдвигом

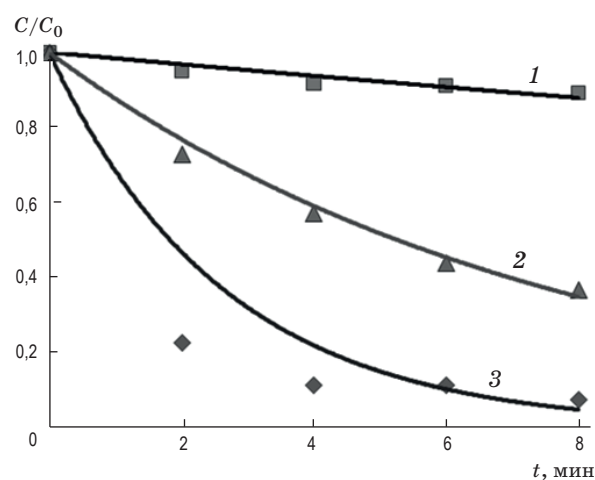


Рис. 2. Зависимости относительной концентрации CSB (C/C_0) в растворах CSB (1), CSB + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (2), CSB + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (3) от продолжительности (t) УФ облучения. C — текущее значение концентрации красителя, C_0 — концентрация красителя в растворе до облучения.

интенсивной полосы поглощения CSB в видимой области спектра в коротковолновую область наблюдается также некоторое изменение ее формы и исчезновение ее длинноволнового пика, что может свидетельствовать о том, что при облучении происходит разложение агрегатов молекул красителя.

В спектрах поглощения растворов CSB, содержащих нитраты металлов, при УФ облучении не наблюдается уменьшения интенсивности полосы поглощения в коротковолновой области видимого спектра с максимумом $\lambda_{\max} \approx 300$ нм, хотя фоторазложение ионов NO_3^- должно было вызывать уменьшение ее интенсивности. Наблюдаемое сохранение интенсивности этой полосы может объясняться сочетанием двух факторов: во-первых, существенно более высокой концентрацией анионов NO_3^- (порядка 5×10^{-2} М) по сравнению с концентрацией молекул CSB (порядка 3×10^{-5} М), во-вторых, образованием при фотоллизе CSB продуктов реакции, обладающих высоким поглощением в УФ области спектра, о чем свидетельствуют данные, приведенные на рис. 1а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chatterjee D., Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants // J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2005. V. 6. № 2. P. 186–205.
2. Warneck P., Wurzinger C. Product quantum yields for the 305-nm photodecomposition of nitrate in aqueous solution // J. Physical Chemistry. 1988. V. 52. P. 6278–6283.
3. Minero C., Chiron S., Falletti G., Maurino V., Pelizzetti E., Ajassa R., Carlotti M.E., Vione D. Photochemical processes involving nitrite in surface water samples // Aquatic Sci. 2007. V. 69. № 1. P. 71–85.
4. Киселёв В.М., Евстропьев С.К., Стародубцев А.М. Фотокаталитическая деградация и сорбция метиленового синего на поверхности оксидов металлов в водном растворе красителя // Опт. спектр. 2017. Т. 123. № 5. С. 798–805.
5. Mohamed R.M., Mkhallid I.A., Al-Thabaiti S.A., Mokhtar M. Nano Cu metal doped on TiO_2 - SiO_2 nanoparticle catalysts in photocatalytic degradation of Direct Blue dye // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 13. № 7. P. 4975–4980.
6. Othman I., Tabet M., Farag A. Characterization and photocatalytic activity of sulphated V_2O_5 - ZrO_2 catalysts for the degradation of Direct Blue-1 dye // J. International Environmental Application and Sci. 2012. V. 7. № 3. P. 661–672.
7. El-Bahy Z.M., Ismail A.A., Mohamed R.M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue) // J. Hazardous Materials. 2009. V. 166. № 1. P. 138–143.
8. Zavastin D.E., Gherman S., Cretescu I. Removal of Direct Blue dye from aqueous solution using new polyurethane-cellulose acetate blend micro-filtration membrane // Revista de Chimie. 2012. V. 63. № 10. P. 1075–1078.
9. Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Kiselev V.M., Evstropiev K.S., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V. Transparent bactericidal coatings based on zinc and cerium oxides // Ceramics International. 2017. V. 43. P. 14504–14510.
10. Zulkarnain Zainal, Lee Kong Hui, Mohd Zobir Hussein, Yun Hin Taufiq-Yap, Abdul Halim Abdullah, Irmati Ramli. Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamp // J. Hazardous Materials. 2005. V. B125. P. 113–120.
11. Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Evstropiev K.S., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V. Transparent ZnO - Y_2O_3 coatings: Bactericidal effect in the lighting and in the darkness // Ceramics International. 2018. (in press).
12. Rajendran S., Khan M.M., Gracia F., Qin J., Gupta V.K., Arumainathan S. Ce^{3+} -ion induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO_2 nanocomposite // Sci. Reports. 2016. V. 6. Article number: 31641.
13. Vuppala V., Motappa M.G., Venkata S.S., Sadashivaiah P.H. Photocatalytic degradation of methylene blue using a zinc oxide-cerium oxide catalyst // European J. Chem. 2012. V. 3. P. 191–195.
14. Shahmoradi B., Yavari S., Zandsalimi Y., Shivaraju H.P., Negahdari M., Maleki A., McKay G., Pawar R.R., Lee S.-M. Optimization of solar degradation efficiency of bio-composting leachate using Nd:ZnO nanoparticles // J. Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry. 2018. V. 356. P. 201–211.
15. Abbott L.C., Batchelor S.N., Oakes J., Lindsay Smith J.R., Moore J.N. Spectroscopic studies of the intermolecular interactions of a bis-azo dye, Direct Blue 1, on di and trimerization in aqueous solution and in cellulose // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 13786–13735.
16. Серова В.Н., Носкова Э.Н. Оптические характеристики и светостойкость полимерных упаковочных пленок и нанесенных на них красочных слоев // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 15. С. 61–63.

На рис. 2 приведены зависимости относительной концентрации CSB в растворах от продолжительности УФ облучения. Рисунок иллюстрирует влияние добавок нитратов цинка и самария в водных растворах на кинетику фоторазложения в них диазокрасителя. Из рисунка видно, что в присутствии нитратов металлов УФ облучение за 5 мин приводит к разложению больше половины молекул красителя.

ВЫВОДЫ

Ультрафиолетовое облучение водных растворов диазокрасителя *Chicago Sky Blue 6B* приводит к его фотолизу, соответствующему уменьшению интенсивности полосы его поглощения и изменению окраски растворов. Присутствие нитратов цинка и самария в водных растворах диазокрасителя существенно изменяет характер эволюции спектральных свойств растворов и сильно ускоряет процесс фотолиза красителя под действием УФ излучения.