

# 亚硫酸盐对偶氮染料橙黄Ⅱ的脱色效能及机理研究

罗玉杰<sup>1</sup>, 余健<sup>1</sup>, 杨兢欣<sup>2</sup>, 董紫君<sup>3</sup>, 唐建军<sup>3</sup>, 潘思敏<sup>3</sup>

(1. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 广州大学 大湾区环境研究院, 广东 广州 510006; 3. 深圳职业技术学院 城市水良性循环工程研发中心, 广东 深圳 518055)

**摘要:** 利用亚硫酸盐对典型偶氮染料——橙黄Ⅱ(AO7)进行脱色,发现亚硫酸盐浓度升高有助于AO7的快速去除,在90 min内降解率达到95%以上。通入空气会造成部分 $\text{SO}_3^{2-}$ 被氧化,降低了AO7的降解率。温度升高和中性pH值条件有利于AO7的降解;高浓度亚硫酸盐条件下AO7初始浓度对其降解影响不大,低浓度亚硫酸盐对AO7的降解率则随AO7初始浓度的升高而降低。亚硫酸盐是一种亲核试剂,它对AO7的脱色是迈克尔加成的结果,并且在亚硫酸盐过量时能达到不可逆的脱色效果。

**关键词:** 偶氮染料; 橙黄Ⅱ; 亚硫酸盐; 脱色; 迈克尔加成

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)03-0068-06

## Decolorization Efficiency and Mechanism of Azo Dyes Orange II by Sulfite

LUO Yu-jie<sup>1</sup>, YU Jian<sup>1</sup>, YANG Jing-xin<sup>2</sup>, DONG Zi-jun<sup>3</sup>, TANG Jian-jun<sup>3</sup>,  
PAN Si-min<sup>3</sup>

(1. School of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Institute of Environmental Research at Great Bay, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 3. Urban Water Benign Cycle Engineering R & D Center, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** Sulfite was used to decolorize the typical azo dyes—Orange II (AO7). Results showed that, the increase of sulfite concentration contributed to the rapid removal of AO7 whose degradation rate reached above 95% within 90 min. Aeration caused oxidization of the  $\text{SO}_3^{2-}$ , and reduced the degradation rate of AO7. The increase of temperature and neutral pH conditions were favorable to the degradation of AO7. Under high sulfite concentration condition, the initial concentration of AO7 had limited effect on the degradation rate; however, the degradation rate decreased with the increase of initial concentration of AO7 under low sulfite concentration condition. Sulfite was a nucleophilic agent which decolorized AO7 as a result of Michael addition and achieved an irreversible decolorization effect in excess of sulfite.

**Key words:** azo dyes; Orange II; sulfite; decolorization; Michael addition

偶氮染料是目前广泛应用于印染工业的一类染料,在特殊条件下会分解为多种芳香胺,具有致癌作

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51608330); 广东省教育厅特色创新项目(2017gktsx062); 广东省攀登计划项目(pdjh2019a0851)

通信作者: 董紫君 E-mail: dzj@szpt.edu.cn

用<sup>[1]</sup>。偶氮染料废水具有 COD 浓度高、成分复杂、难降解的特点,将这类废水进行处理并达到排放标准具有重要意义。目前,对偶氮染料废水的处理已经研发出多种方法,如光催化、化学氧化、生物法以及电化学方法等。Chen 等<sup>[2]</sup>分别以 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)活化亚硫酸盐进行橙黄Ⅱ的脱色,在金属离子投量为 0.1 mmol/L、亚硫酸盐为 1 mmol/L、初始 pH 值为 4 的条件下,2 h 内橙黄Ⅱ的降解率达到 80% 左右;通过自由基淬灭试验可得到该体系中参与橙黄Ⅱ降解的自由基主要有  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ,其中  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  对橙黄Ⅱ的降解占主导作用。程强<sup>[3]</sup>构建了 UV/ $\text{Ce}^{3+}$  光催化体系降解橙黄Ⅱ,发现当  $\text{Ce}^{3+}$  浓度为 2 mmol/L 时,橙黄Ⅱ在 1 h 内的降解率能达到 90%;通过荧光-探针技术和自由基淬灭试验得到该体系起主要作用的活性物质是  $\cdot\text{OH}$ 。Shi 等<sup>[4]</sup>利用累托石-亚硫酸盐体系进行甲基橙的降解,在 pH 值为 3.5、累托石投量为 2 g/L、亚硫酸盐为 5 mmol/L、甲基橙初始浓度为 20 mg/L 时,该体系在 3 h 内能将底物降解 80% 以上;并且通过自由基淬灭试验发现,降解甲基橙的主要活性物质是  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

目前有研究表明,利用还原剂进行染料的降解是可行的<sup>[3,5-7]</sup>。亚硫酸盐也是一种很强的还原剂,相比于目前常用于催化体系中的过硫酸盐等毒性更小、价格更便宜,并且广泛存在于工业废水中和含硫烟气中,对这部分亚硫酸盐的利用可实现“以废治废”<sup>[8]</sup>。但是目前还没有利用亚硫酸盐降解偶氮染料橙黄Ⅱ的研究。鉴于此,笔者选取强还原剂亚硫酸盐进行典型偶氮染料橙黄Ⅱ(AO7)的脱色试验,重点考察了亚硫酸盐浓度、初始 pH 值、温度以及染料投量对 AO7 降解率的影响,并研究了体系中亚硫酸根和溶解氧的变化与 AO7 降解率的关系,推测其降解机理。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

主要试剂:无水亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、浓硝酸( $\text{HNO}_3$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )和磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )、橙黄Ⅱ(AO7)、孔雀石绿均为分析纯试剂;试验用水均为 Mill-Q 超纯水。

主要仪器设备:Lambda 365 型紫外-可见分光光度计;水浴恒温槽;IKA big squid 磁力搅拌器;ME204E 电子天平;pHS-3E 型 pH 计;哈希 HQ30d

型便携式溶解氧仪。

### 1.2 试验方法

预先配制 500 mmol/L 的亚硫酸钠溶液和 300 mg/L 的 AO7 溶液,根据试验所需亚硫酸盐浓度和 AO7 浓度确定两种试剂的计算体积( $x, y$ , mL)。往 300 mL 烧杯中加入  $(250 - x - y)$  mL 超纯水和  $y$  mL 的 AO7 溶液,加入  $x$  mL 亚硫酸钠溶液后开始计时并立即用 1 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  溶液和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液将反应液 pH 值调至设定值。在 0、5、10、15、30、45、60、90 min 时取样,并采用紫外-可见分光光度计检测 AO7 吸光度。

为了探究反应环境的影响,设计了 3 种反应条件:①敞口搅拌。反应液在敞口条件下,整个试验过程以 600 r/min 搅拌。②密闭环境。反应液在加入药品开始反应后以封口膜封口,在 600 r/min 下搅拌 30 s 便停止搅拌。③通氮气。在反应开始前用氮气吹脱溶液中氧气,并在加药时和整个反应过程都保持氮气通入。

### 1.3 检测方法

反应过程中 AO7 浓度的变化以紫外-可见分光光度计检测,检测波长为 484 nm。

亚硫酸根会将蓝色的孔雀石绿溶液还原使其褪色,因此反应中的亚硫酸根浓度采用孔雀石绿比色法进行检测<sup>[9-11]</sup>,具体检测步骤如下:取一定体积样品于 10 mL 比色管内,加入 1 mL 磷酸缓冲溶液(67 mmol/L, pH 值为 6)和 1 mL 孔雀石绿溶液(100 mg/L),用超纯水定容至 10 mL 刻度线,在 25 °C 下反应 40 min,在 618 nm 波长下测量吸光度( $A$ )。空白组吸光度为  $A_0$ ,  $A_0 - A$  即为表征亚硫酸根浓度的指标。检测中用到的超纯水、磷酸缓冲液以及孔雀石绿溶液均事先用氮气吹脱掉溶解氧,避免造成样品中亚硫酸根的损失。

## 2 结果与讨论

### 2.1 亚硫酸盐浓度对 AO7 降解效果的影响

亚硫酸盐属于耗氧剂,因此发挥作用的程度与反应环境有关。在 25 °C、初始 pH 值 = 7、AO7 浓度为 10 mg/L 条件下,考察了在敞口、密闭以及通氮气条件下 AO7 降解率随时间的变化情况。其中通氮气组是在反应前就事先吹脱掉溶液中的氧气,而密闭组是整个反应过程用封口膜封口,保证反应过程中除了水中残留溶解氧之外,外界无溶解氧补充。试验结果见图 1。

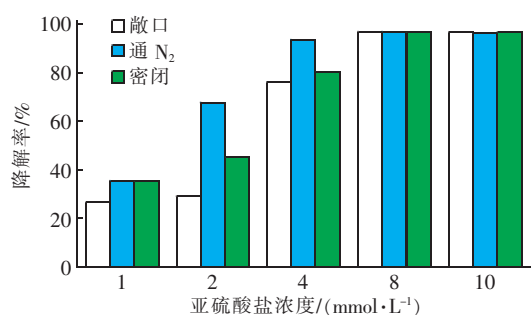


图1 不同试验条件下亚硫酸盐浓度对AO7降解率的影响

Fig. 1 Effect of sulfite concentration on degradation rate of AO7 under different experimental conditions

从图1可以看出,当亚硫酸盐浓度从1 mmol/L升高到4 mmol/L时,3种不同试验条件下AO7降解率均随亚硫酸盐浓度的升高而增大,这是由于亚硫酸盐浓度增大会消耗水中更多的溶解氧,创造更优良的还原环境,促进AO7还原脱色。3种不同反应条件下AO7降解率排序为:敞口组<密闭组<通氮气组。敞口反应时会有氧气从空气中进行补充,而通氮气组排出了水中的溶解氧,密闭环境则等于一种缺氧环境,因此AO7的降解在这3种条件下呈现出上述规律。

当亚硫酸盐浓度升高到8和10 mmol/L时,3种不同条件下AO7降解率均在95%以上,并且几乎一致。这是因为高浓度的亚硫酸盐会耗尽水中大部分溶解氧,形成了一种严格的厌氧环境,并且在敞口条件下也无法恢复水中溶解氧,因此AO7降解率在3种条件下都趋于稳定。

综上所述可以看出,亚硫酸盐浓度从1 mmol/L升高到10 mmol/L的过程中,3种条件下AO7降解率先逐渐升高,到8 mmol/L时趋于稳定,此后不再上升,因此本研究确定亚硫酸盐的最佳投量为8 mmol/L,试验条件为密闭环境。

## 2.2 初始pH值对AO7降解效果的影响

在25℃、亚硫酸盐浓度为8 mmol/L、AO7初始浓度为10 mg/L的密闭条件下,考察初始pH值对AO7降解效果的影响。结果表明,初始pH值从3升到10的过程中,AO7降解率呈先增加后降低的趋势,其中pH值为7和8时降解率最大。初始pH值从3升到7,AO7降解速率加快,降解率从15%左右升高到95%以上;pH值为8时AO7降解速率略高于pH值为7时,但幅度不大;而pH值从8升到10时,AO7降解率和降解速率都在减小。亚硫酸盐在

溶液中存在着 $\text{SO}_3^{2-}$ 和 $\text{HSO}_3^-$ 的相互转化,在酸性条件下主要以 $\text{HSO}_3^-$ 的形式存在,而在碱性条件下主要以 $\text{SO}_3^{2-}$ 的形式存在,因此中性偏碱性条件下 $\text{SO}_3^{2-}$ 占比较大,而 $\text{SO}_3^{2-}$ 的还原性强于 $\text{HSO}_3^-$ ,相应的AO7降解率也较高。此外,偶氮染料中的偶氮基团在较低pH值条件下比较稳定,不易受还原剂攻击<sup>[5]</sup>,因此pH值为3~5条件下AO7降解率较低,均在25%以下。根据以上结果,本研究选取最佳pH值为7。

## 2.3 温度对AO7降解效果的影响

在初始pH值为7、AO7初始浓度为10 mg/L、亚硫酸盐浓度为8 mmol/L的密闭条件下,考察了反应温度对AO7降解效果的影响。反应过程中以恒温水浴槽控制温度恒定,波动范围为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。试验结果表明,当温度从10℃上升到30℃时,AO7降解速率加快,并且即使在10℃的低温下,降解率也能达到90%左右;15~30℃条件下降解速率有变化,降解率没有太大波动。这说明温度升高有利于加快亚硫酸盐与AO7之间的反应速率,但由于8 mmol/L的亚硫酸盐浓度较大,因此温度对AO7的降解效率影响不大,低温下也能达到90%。

在污水处理中,传统的生物法受温度影响较大,因为温度会影响微生物的生长速率。而化学法较生物法更稳定,受温度影响相对较小。因此,采用过量亚硫酸钠进行偶氮染料的降解,对温度的适应性较强,即使在较低温度下也能保持较高的降解率。本试验选取25℃为最佳反应温度。

## 2.4 AO7初始浓度对其降解效果的影响

由于实际印染废水的COD浓度变化范围较大,对体系的适用性有较大考验,因此本研究在25℃、初始pH值为7、亚硫酸盐浓度为8 mmol/L的密闭条件下,考察了AO7投加量对其降解率的影响。AO7浓度变化范围为1~40 mg/L。试验结果表明,当AO7浓度从1 mg/L升高到40 mg/L时,AO7降解速率和降解率变化趋势几乎一致,在前30 min尤其是前10 min降解较快,30 min内便达到了90%的降解率,此后降解速率较慢。说明当亚硫酸盐浓度为8 mmol/L时,AO7浓度变化对降解效率没有影响,原因可能是8 mmol/L的亚硫酸盐对于1~40 mg/L的AO7来说已经完全过量,因此AO7的降解效率并没有受到影响。

于是改变亚硫酸盐浓度,将其从8 mmol/L降到



2 mmol/L,考察在 25 ℃、初始 pH 值为 7 的密闭条件下,AO7 浓度改变对其降解效率的影响,结果如图 2 所示。可以看出,AO7 浓度从 1 mg/L 升高到 40 mg/L 时,其降解率从 71% 下降到 35% 左右,说明 AO7 浓度的升高会降低亚硫酸盐对它的降解率。这一结果说明,采用低浓度亚硫酸盐对 AO7 还原脱色时受 AO7 初始浓度的影响较大,而采用高浓度亚硫酸盐则能得到稳定的脱色效果,受 AO7 初始浓度的影响较小。实际偶氮染料废水的染料浓度较大,因此需投加较大量的亚硫酸盐方能得到较好的脱色效果。

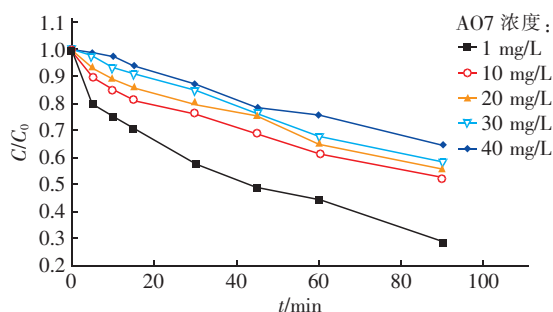


图2  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度为 2 mmol/L 时 AO7 初始浓度对其降解率的影响

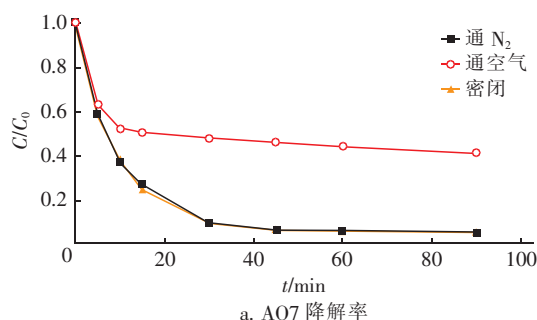
Fig. 2 Effect of AO7 initial concentration on its degradation rate with  $\text{SO}_3^{2-}$  concentration of 2 mmol/L

## 2.5 溶解氧的影响以及亚硫酸根的变化

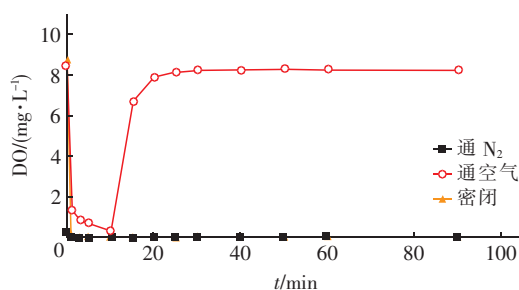
亚硫酸盐的加入会消耗水中溶解氧,为 AO7 的降解营造出不同程度的氧环境。因此,为了考察溶解氧的影响,设置了通空气、通氮气和密闭条件进行降解效果和溶解氧浓度变化的比较。3 组试验的条件:25 ℃,初始 pH 值为 7,亚硫酸盐浓度为 8 mmol/L,AO7 初始浓度为 10 mg/L。试验结果见图 3。

图 3(a) 中,通氮气组和密闭组的 AO7 降解速率和降解率十分接近,90 min 内达到了 95% 以上,而通空气组降解率仅在 60% 左右,说明通入空气对 AO7 的降解起到了抑制作用。图 3(b) 反映了 3 组试验过程中溶解氧的变化,由于通氮气组在试验开始前便通入氮气,溶解氧浓度一开始便接近于零,加入亚硫酸盐之后溶解氧稳定在零;密闭组在加入亚硫酸盐之后,前 5 min 溶解氧就迅速耗尽,因此呈现出和通氮气组一样的降解规律;而通空气组在加入亚硫酸盐之后的 10 min 内溶解氧迅速降低,但 15 ~ 20 min 时溶解氧迅速上升,被通入的空气所补充,20 min 后回到了最开始的溶解氧水平,这和通空气组

前 20 min 降解迅速、20 min 后降解缓慢的规律相吻合,说明溶解氧的确会抑制亚硫酸盐对 AO7 的还原脱色,是一个重要的影响因素。



a. AO7 降解率



b. 溶解氧浓度的变化

图3 不同条件下 AO7 降解率与反应中溶解氧浓度的变化

Fig. 3 Degradation rate of AO7 and change of dissolved oxygen in the reaction under different conditions

溶解氧的主要影响在于将  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ,为此考察了 3 组试验的  $\text{SO}_3^{2-}$  变化情况,结果见图 4。通氮气组和密闭组的  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度在整个反应过程中均维持在 8 mmol/L 左右,说明这两种试验条件下  $\text{SO}_3^{2-}$  是比较稳定的,很少发生氧化反应;而在通空气组中, $\text{SO}_3^{2-}$  的浓度在前 5 min 内就急剧下降到 5 mmol/L 左右,之后便处于缓慢下降状态,90 min 内,通空气组的  $\text{SO}_3^{2-}$  被消耗了 40% 左右,这与该组 90 min 内取得 60% 的 AO7 降解率正好吻合,说明  $\text{SO}_3^{2-}$  的量决定了对 AO7 的还原脱色程度。

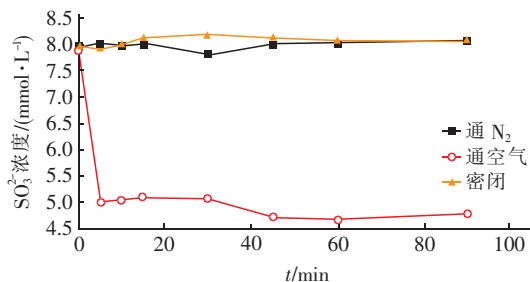


图4 不同条件下溶液中  $\text{SO}_3^{2-}$  的变化情况

Fig. 4 Change of  $\text{SO}_3^{2-}$  concentration in the reaction under different conditions

## 2.6 亚硫酸盐作用下AO7 脱色机理

亚硫酸盐作为一种强还原剂,被广泛应用于各种高级氧化体系中,采用各种活化方式,得到 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,以氧化许多难降解有机物。这类方法都是将还原类物质转化为了氧化性物质,很少关注还原剂本身的还原性。近年来,逐渐有学者意识到,可以用还原法处理偶氮染料废水。程爱华等<sup>[7]</sup>在紫外灯光照条件下,利用亚硫酸盐处理甲基橙废水,发现在pH值为6条件下,投加0.2 g/L亚硫酸盐,在80 min内对初始浓度为20 mg/L甲基橙的去除率为67%,这项研究揭示了强还原性光生电子对偶氮染料具有良好的去除效果。

除了采用外加能量将还原剂活化的方法外,单独还原剂也能使偶氮染料发生褪色。Gemeay<sup>[5]</sup>研究发现,单独作用的连二亚硫酸盐和亚硫酸氢盐能在较短时间内使偶氮染料日落黄(SY)和食用胭脂红(PR)迅速褪色,并且连二亚硫酸盐的作用效果优于亚硫酸氢盐,这说明单独还原剂对偶氮染料的褪色具有很大的潜力。根据偶氮染料在还原剂作用过程中的光谱特征可将其分为3类:A型、R型和N型<sup>[6]</sup>。其中A型偶氮染料属于加成型,褪色较快,并且在440 nm左右波长的两边具有等吸光点;R型偶氮染料属于还原型,还原剂作用后褪色较慢,没有明显的等吸光点;而N型则属于不反应型,在还原剂作用后没有褪色现象发生。因此,本研究将反应中的样品在350~550 nm波长下进行了扫描,观察其褪色过程中的光谱变化情况。扫描时投加的亚硫酸盐浓度为8 mmol/L、AO7初始浓度为10 mg/L、温度为25℃、初始pH值为7,光谱扫描结果见图5。

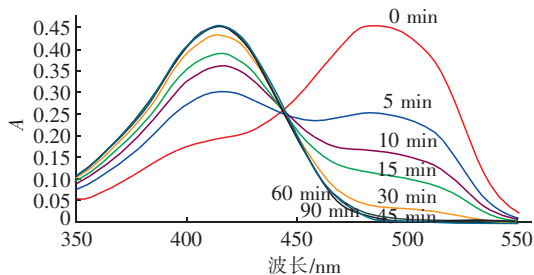


图5 25℃下亚硫酸盐造成的反应过程中AO7的光谱变化

Fig. 5 Spectral changes of AO7 during reaction caused by sodium sulfite under temperature of 25℃

从图5可以看出,随着反应时间的增加,AO7在485 nm波长处的吸光度逐渐降低,并且在415 nm附近出现了等吸光点。这种光谱特征说明AO7属

于A型染料,易褪色,并且在前5 min时485 nm波长处的吸光度急剧下降,说明前5 min反应较快。

偶氮染料都存在一个腈异构体,偶氮键会断开变成氮氮单键,随后N原子会和萘环之间形成一个双键,萘环上的羟基会脱去一个氢变成羰基。在这种腈的结构下,偶氮染料是容易被还原剂攻击的,还原剂通过攻击环上的碳原子,以亲核加成<sup>[6,12]</sup>的方式将还原性阴离子加成到环上,在这个过程中,偶氮键被破坏,实现了偶氮染料的还原和褪色。AO7属于2-萘基酚型偶氮染料,在它的腈异构体中,羰基(C-2)在碳氮双键(C-1)的邻位,这两个双键上的C原子空间位阻较大,不利于 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 攻击。因此,对于这种2-萘基酚型偶氮染料,还原剂会选择攻击空间位阻较小的C-4,然后通过亲核加成的方式将其加成到环上<sup>[5]</sup>。在AO7与 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 的亲核加成过程中,作为电子受体的是一种共轭烯酮结构,在这种结构上进行的加成反应称为迈克尔加成(Michael addition)<sup>[6]</sup>,这类反应是可逆的。

从AO7脱色过程中的光谱变化可知,在脱色过程中AO7的特征吸收峰逐渐消失,取而代之的是强度逐渐增加的等吸光点,因此有学者认为,这类偶氮染料与其C-4磺酸盐加成物之间存在着一种平衡<sup>[5]</sup>,若是还原剂投加量不够充足,很有可能发生逆向反应,造成颜色恢复。在本研究中,8 mmol/L的亚硫酸盐作用于10 mg/L的AO7之后并没有发生颜色恢复现象,并且笔者将反应90 min后的溶液在25℃下静置了48 h,发现溶液已接近于无色,说明8 mmol/L的亚硫酸盐是完全过量的。因此,在利用亚硫酸盐进行偶氮染料的还原脱色时,需保持亚硫酸盐浓度过量,方能得到不可逆的脱色效果。

## 3 结论

① 亚硫酸盐浓度从1 mmol/L升高到10 mmol/L的过程中,敞口组、通氮气组和密闭组的AO7降解率都逐渐升高,并且亚硫酸盐浓度升高到8 mmol/L时,这3组试验的降解率差异消失,说明此时亚硫酸盐已过量,90 min内能将AO7降解95%以上。

② 温度升高会加快AO7降解速率,但对降解率影响不大;pH值从3上升到10,AO7降解率先升高后下降,在pH值为7和8时达到最大值。在亚硫酸盐浓度为8 mmol/L的条件下,当AO7初始浓度从1 mg/L升高到40 mg/L时,对其降解率和降解

速率几乎没有影响。当亚硫酸盐浓度降为 2 mmol/L 时,AO7 浓度越高则降解率越低。

③ 比较通空气组与密闭组、通氮气组的试验结果,发现通氮气组和密闭组降解率在 95% 以上,而通空气组仅有 60%。DO 检测结果表明,通空气组 DO 仅在加药后的前 10 min 有所下降,之后快速恢复到初始水平,这个过程造成 40% 的亚硫酸根被氧化。这个结果与通空气组的降解率下降结果刚好吻合,说明 DO 是影响 AO7 还原脱色的主要因素。

④ 亚硫酸盐对 AO7 的脱色是迈克尔亲核加成的结果,加成过程中 AO7 摒弃了原来的偶氮结构而褪色,脱色效率取决于亚硫酸根的浓度大小。因此,利用亚硫酸盐还原 AO7 使其脱色时要保证足够且过量的亚硫酸盐浓度。

#### 参考文献:

- [1] 董振,刘亮,郝艳,等. 偶氮染料废水处理技术的研究进展[J]. 水处理技术,2017,43(4):6-10.  
Dong Zhen, Liu Liang, Hao Yan, *et al.* Research progress on the treatment of azo dye containing wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(4):6-10(in Chinese).
- [2] Chen L, Peng X Z, Liu J H, *et al.* Decolorization of Orange II in aqueous solution by an Fe(II)/sulfite system: replacement of persulfate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(42):13632-13638.
- [3] 程强. 光催化氧化还原降解染料废水的研究[D]. 武汉:武汉纺织大学,2015.  
Cheng Qiang. The Degradation of Dye Wastewater by Photocatalytic Oxidation and Reduction[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2015(in Chinese).
- [4] Shi W, Cheng Q, Zhang P, *et al.* Catalytic decolorization of methyl orange by the rectorie-sulfite system[J]. Catalysis Communications, 2014, 56:32-35.
- [5] Gemeay A. Kinetics and mechanism of the reduction of some azo-dyes by inorganic oxysulfur compounds[J]. Dyes and Pigments, 2002, 54(3):201-212.
- [6] Seguchi K, Iwata M, Machida T, *et al.* Fading of azo dyes with sodium sulphite[J]. Coloration Technology, 2006, 116(1):16-22.
- [7] 程爱华,张佳宝. 高级还原技术处理偶氮染料废水的研究[J]. 现代化工,2019,39(4):112-115.  
Cheng Aihua, Zhang Jiabao. Research on treatment of azo dye wastewater by advanced reduction process[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(4):112-115(in Chinese).
- [8] Chen L, Tang M, Chen C, *et al.* Efficient bacterial inactivation by transition metal catalyzed auto-oxidation of sulfite[J]. Environ Sci Technol, 2017. DOI:0.1021/acs.est.7b03705.
- [9] 陈旭伟,范世华,王世立. 大气中 SO<sub>2</sub> 顺序注射光度测定方法的初步研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(5):761-764.  
Chen Xuwei, Fan Shihua, Wang Shili. Determination of sulfur dioxide in air by sequential injection spectrophotometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(5):761-764(in Chinese).
- [10] 刘玲,彭静雪,齐敏,等. 酸化—水浴—分光光度法测定水中亚硫酸盐的研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(1):71-73.  
Liu Ling, Peng Jingxue, Qi Min, *et al.* Study on the determination of sulfite content in water by acidification-water bathing-malachite green spectrophotometry[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(1):71-73(in Chinese).
- [11] Ding W, Huang X Y, Zhang W D, *et al.* Sulfite activation by a low-leaching silica-supported copper catalyst for oxidation of As(III) in water at circumneutral pH[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 359:1518-1526.
- [12] Berké B, Chèze C, Vercauteren J, *et al.* Bisulfite addition to anthocyanins: Revisited structures of colourless adducts[J]. Tetrahedron Letters, 1998, 39(32):5771-5774.



作者简介:罗玉杰(1995-),女,四川宜宾人,硕士研究生,研究方向为水质净化与水污染控制。

E-mail:luoyujie2017@hnu.edu.cn

收稿日期:2019-07-12