

LED 光化学反应器在环境化学实验教学中的应用

吉冰冰 张琳* 肖玫* 李进军 吴峰 詹长根

(武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430079)

摘要: 介绍了一种新型LED光化学反应器的设计思路及装置, 并将其分别应用于Cr(VI)光还原和有机砷光氧化两个环境化学实验教学中。结果表明: 在波长394 nm的LED光反应器中, Cr(VI)光还原效率高达95%; 在波长664 nm的LED光反应器中, 有机砷氧化效率大于80%; 应用实验说明该反应器具有良好的稳定性, 且安全可靠, 完全能够满足环境光化学实验教学的要求。

关键词: LED光化学反应器; 光化学反应; 环境化学; 实验教学

中图分类号: O6; G64

Application of LED Photochemical Reactor in Teaching Environmental Chemistry Laboratory

JI Bing-Bing ZHANG Lin* XIAO Mei* LI Jin-Jun WU Feng ZHAN Chang-Gen

(School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, P. R. China)

Abstract: This paper introduced the design method and device of a novel LED photochemical reactor, and applied the reactor to Cr(VI) photo-reduction and photooxidation of organic arsenic in environmental chemistry laboratory teaching. The results showed that the efficiency of Cr(VI) photo-reduction was 95% in LED photochemical reactor with 394 nm irradiation, and the efficiency of photooxidation of organic arsenic was more than 80% in reactor with 664 nm irradiation. The application experiments showed that the reactor had good stability, safety and reliability, and could meet the requirements of environmental photochemistry laboratory teaching.

Key Words: LED photochemical reactor; Photochemical reaction; Environmental chemistry; Laboratory teaching

1 前言

从环境化学角度看, 光化学反应是化学物质在环境中的重要转化途径之一, 与水解、氧化还原、生物转化等过程一起对化学物质的环境归宿发挥重要作用。因此, 环境光化学已经成为环境化学的一个重要分支。过去30年间, 从大气、水生系统到颗粒表面与植物叶片表面, 不同介质中的环境光化学过程研究受到越来越多的关注^[1]。另一方面, 自二氧化钛半导体光催化研究起步后, 30多年来各类催化剂引发的光催化过程研究越来越广泛而深入, 已经延伸到包括化学合成、太阳能转化、污染物控制和洁净材料制造等领域^[2,3], 光催化剂用于实验教学的例子也越来越多^[4,5]。与光化学研究的快速发展

*通讯作者, Email: 503170492@qq.com; xiaomei@whu.edu.cn

基金资助: 2014年湖北省高等学校省级教学研究项目(2014016); 2014年武汉大学实验技术项目(WHU-2014-SYJS-04); 2014年武汉大学教学改革项目(2014(32))

不同的是,光化学反应器的研制与应用明显落后。高端精密的光化学研究系统由于成本高昂无法推广,而价格低廉的光化学反应器采用普通的照明用高压汞灯或金属卤素灯,除了稳定性差外,还存在一些问题。首先是实验安全性问题,由于一般设计的反应器为开放式,而使用的光源为高压汞灯或金属卤素灯,发热严重,稍不小心有液体飞溅到灯泡表面,将导致其局部受冷,而发生粉碎性爆裂。因此实验人员必须格外小心。尽管如此,安全潜在风险不容忽视。其次,高压汞灯耗电量大,大部分可见光发热但不能激发光化学反应,效率低下,实验成本高。最后,高压汞灯光源为混合光,无法开展量子产率、波长选择性等更为高级的研究型实验教学。因此,开发新型光化学反应器是十分必要的。

尽管有少数作为光化学反应的LED光源已经有设计与产品,但是LED光源用于光化学实验研究是最近几年才见诸报道的,目前除了光源以外,并无成型设备。目前研发的光源的扩展性差,光照面积较小,对反应容器的适用性较差,并不能满足大体积反应的需要,而且外部控制设备复杂,成本也较高。本LED光化学反应器所要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种组合式LED光化学反应装置。

2 反应器设计要求

根据实际环境化学实验课中光化学实验教学的需要,光化学反应器应具有以下几个特点:(1)能够对光源波长、光照强度以及光照模式等因素进行调控,以保证反应介质受光的均匀性;(2)能够保证对光反应容器的温度控制、加样与取样等操作不受影响,所选取的LED光源属于冷光源,不会产生明显发热,可以最大限度地保证反应介质的温度不受较大影响,也可以通过外加磁力搅拌器保持反应器中的样品处于均匀混合的状态,向反应器中添加多个仪器探头还可以实时在线测定样品的各项参数等;(3)能够保证实验过程的安全性和最终实验结果的稳定性;(4)反应器的外部控制设备不能过于复杂,成本也不能过高。

3 反应器设计思路

所设计的组合式LED光化学反应装置包括背板、灯板和LED灯珠,灯板上有预先制作好的集成电路,LED灯珠焊接在灯板上,灯板通过磁铁吸盘固定在背板上,背板通过背板边缘的铰链彼此连接。LED灯珠焊接在预先设计和制作好的集成电路的灯板上,形成基本的光源模块(图1)。光源模块通过磁铁吸盘固定在背板上,磁铁吸盘是独立的组件,可以根据需要调整磁铁吸盘位置来改变灯板固定在反应器背板上的位置。光源模块中LED灯珠可以选择不同波长与功率的灯珠,例如其主峰波长可以选择290 nm、365 nm、400 nm与650 nm等;功率可以选择0.01 W、0.1 W、1 W等。光源模块中灯板大小可以根据需要(例如反应液体积)改变,单个灯板上相应的集成LED灯珠的数目一般在1-200

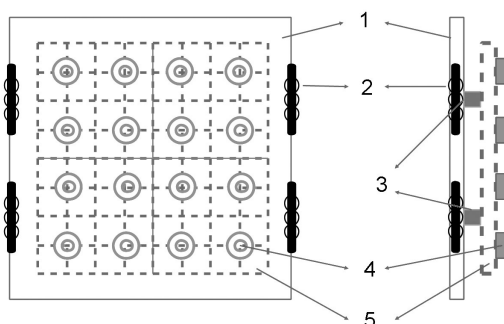


图1 LED光化学反应器单块背板的结构示意图

1-背板; 2-铰链; 3-磁铁吸盘; 4-LED灯珠; 5-灯板

颗,可以根据实际需要进行调节,其集成功率可以达到200 W。

本LED光化学反应器装置能够实现对光源波长、光照强度的控制以及反应器尺寸与形状的匹配,保证光化学反应所需光强的均匀性;能够适用于不同大小或形状的反应容器。同时由于LED光属于冷光源,不会产生明显发热,所以对于室温下的光化学反应尤其适用。对于需要控制特定温度的光化学反应实验,可通过在反应容器外接恒温水浴或者将此反应装置放置于温室中进行实验,就能进行反应温度的控制。此外,反应器装置结构简单,使用方便,适用于水、空气、固体颗粒和生物等多种介质的光化学反应研究。

该组合式LED光化学反应装置可以为研究人员提供方便、简易、多样化且成本适中的光化学实验设备。同时,还能在本科生或研究生光化学相关实验教学中广泛使用,有利于让学生学会新的思维方法,例如如何选择合适的LED光源与光敏化试剂组成单线态氧发生体系来研究污染物与单线态氧分子直接的化学反应。此外,反应器光源灯珠可以持续使用,一般情况下,辐射可见光的LED灯珠的理论寿命可以达到50000小时。

4 样机的制作

(1) 灯板固定:背板尺寸为20 cm宽×25 cm高,灯板的尺寸为15 cm×15 cm,每个灯板上嵌有波长为394 nm的LED灯珠,以14×14方式布置,共196个,总电功率为8 W。将灯板通过背后的磁铁吸盘固定在背板上,灯板下边缘距背板下边缘5 cm,作为放置烧杯(反应器)底部的磁力搅拌器的缓冲高度。

(2) 背板组装:将已经固定有灯板的4块背板通过背板边缘的铰链彼此连接起来成光反应器,如图2、3所示。打开灯板电源,测定该反应装置平均辐照能为 $0.13 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

本LED光化学反应器可以用于包括水等多种介质的光化学反应研究。使用时,在反应器(图2中为烧杯)中加入反应液,打开灯板的电源,开始对样品进行光照。同时可以看到本LED光化学反应器为开放动态反应装置,能够在不干扰光化学反应进行的情况下,对介质中的反应物进行补充注入或取样,也可以对光化学反应产物进行取样;通过磁力搅拌器的作用,可以保持反应器中的样品处于均匀混合的状态,从而保证反应液受光均匀,并保证采集样品的均匀性与代表性;也可以在反应器中添加多个仪器探头,实时在线测定样品的各项参数;当反应器为冷阱时,还可以通过外接恒温水浴对反应进行控温。

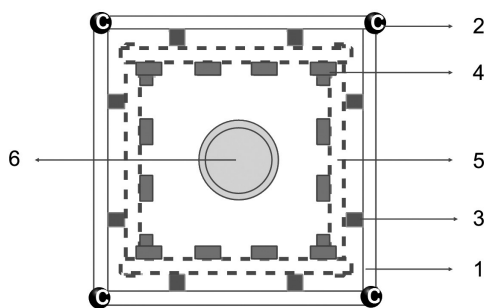


图2 背板通过铰链连接成光反应器结构示意图

1-背板; 2-铰链; 3-磁铁吸盘; 4-LED灯珠; 5-灯板; 6-反应器

5 实验教学应用

(1) 铁-草酸盐体系中Cr(VI)的光还原教学实验。

配制初始浓度为 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液,加入一定量的Fe(III)和草酸钠,使其浓度分别为

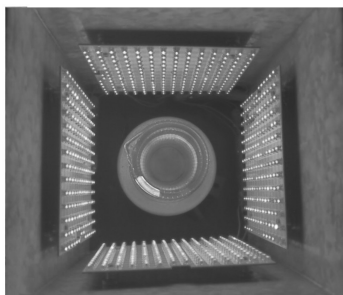


图3 背板通过铰链连接成光反应器实物图

$10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $120\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 调节pH至3.5, 于容量瓶中定容至250 mL后, 转入烧杯中, 置于光反应器内, 打开灯板电源, 对样品进行光照。分别在不同的时间采集样品, 加1 mL显色剂, 显色15 min后利用紫外-可见分光光度计在540 nm波长下测其吸光度, 得出不同时间下的Cr(VI)还原率(图4)。10组学生对同一条件下的Cr(VI)溶液进行实验, 结果重现性高, 相对标准偏差较小(9.4%), 说明该装置具有良好的稳定性。

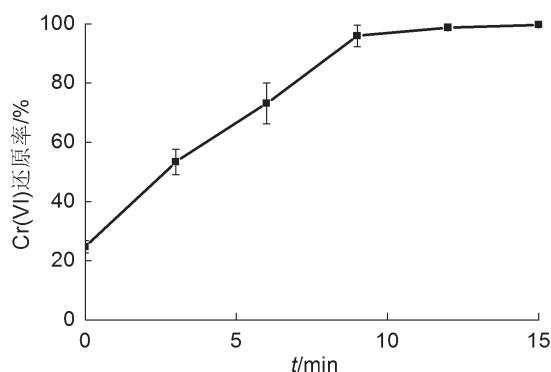


图4 Cr(VI)还原率随时间变化曲线

(2) 单线态氧分子氧化有机砷阿散酸的实验。

利用亚甲基蓝作为光敏剂, 在红光照射下光化学反应产生单线态氧分子。因此选择波长为664 nm的LED灯珠制作灯板组合成反应器。配制pH为10、有机砷浓度为 $500\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、亚甲基蓝浓度为 $5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的初始反应液200 mL, 转入烧杯中, 置于光反应器内, 打开灯板电源, 对样品进行光照。分别在不同时间采集样品, 无机砷浓度用原子荧光光谱法进行测定, 有机砷浓度利用液相色谱测定, 结果如图5所示。实验结果表明, 本反应器可以很好地实现单线态氧分子氧化有机砷转化为无机砷的实验目的。光照反应3 h后有机砷氧化降解率大于80%, 且结果重现性好、偏差较小。

由于一般的有机物不直接吸收可见光发生光解, 同时可见光的能量难以直接导致有机分子化学键断裂, 直接利用可见LED光源降解有机物的效果并不理想, 也没有实际的应用价值。但是加入氧化剂或者催化剂形成光化学反应体系, 就可以对污染物进行光降解或者光还原, 并取得明显效果。不同反应体系需要的光化学反应的最佳波长不同, 如上述实验中Cr(VI)光还原在波长为394 nm条件下效果良好, 而单线态氧分子氧化有机砷降解则在波长为664 nm条件下有很好的降解效果。目前LED光源的价廉、安全、长效等优势主要体现在作为可见光光源, 短波紫外LED灯珠价格还比较昂贵, 不适于作为较大体积(例如数百mL)的反应液进行光化学实验, 随着未来LED技术的进步, 这个问题可以得到解决。

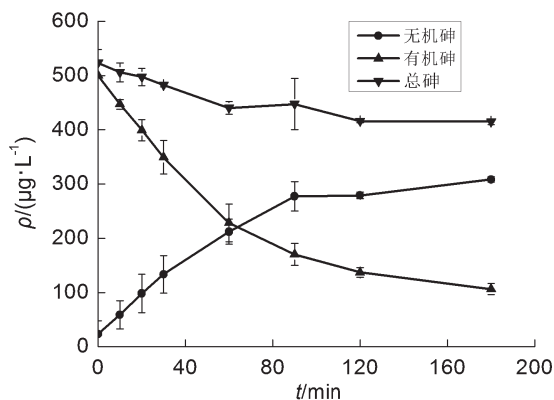


图5 砷浓度随时间变化曲线

6 存在问题与改进策略

总之,本LED光化学反应器装置设计新颖,可以保证光化学反应所需光强的均匀性,可以进行温度控制,结构简单,使用方便,为研究人员提供方便、简易、多样化且成本适中的光化学实验设备,已经用于本科生光化学相关实验教学中,并且具有良好的稳定性,然而本装置还有一些需要改进的地方:

(1) 目前所使用灯珠的波长为394 nm和664 nm,在以后的研究和实验教学中为模拟太阳光可以考虑使用多种不同波长的灯珠按一定比例复合,使其所复合的光波长更接近太阳光,以达到更为实际、准确的效果。

(2) 目前所使用灯珠的能量比较低,可以考虑进一步加强灯的能量。

(3) 以后的实验设计可以根据具体的实验内容考虑不同组进行不同的灯波长、能量、灯板进行设计,考查多种因素对实验结果的影响。目前测定的项目只是溶液的吸光度,在之后的研究过程中可以根据实验需要添加溶氧、pH等项目的测定。

(4) 目前所制作的反应器形状为方形,可以根据具体实验效果,考虑其他形状,如圆形。同时反应器设计比较简陋,可以考虑添加窗口进行观察,并对反应器外观进行优化设计,使其实用美观。

参 考 文 献

- [1] 杨国强. 化学通报, **2011**, 74 (7), 594.
- [2] Fujishima, A.; Zhang, X. T. C. R. Chim. **2006**, 9 (5-6), 750.
- [3] 张 轶, 黄若男, 王晓敏, 王 齐, 丛燕青. 环境科学, **2013**, 34 (2), 596.
- [4] 李灵芝, 李建渠. 大学化学, **2009**, 24 (4), 47.
- [5] 王新平, 王旭珍, 王新葵, 程 茜, 杜 艺, 王晓晨. 大学化学, **2012**, 27 (2), 14.