

活化过硫酸盐降解染料实验的设计与实施

王晓艳*, 刘勇, 陈宝泉

天津理工大学化学化工学院, 天津 300384

摘要: 设计了活化过硫酸盐降解模拟染料废水的实验, 通过直观的实验现象和过硫酸钠不同活化方式的应用, 发挥学生学习的主动性, 引导学生查阅相关文献, 对实验进行开放式设计及探索。针对不同层次学生采取分层次引导, 循序渐进地培养学生的动手能力、解决实际问题的能力和创新能力。

关键词: 分析化学实验; 过硫酸盐; 活化

中图分类号: G64; O6

Experimental Design and Implementation of Decolorization of Dye by Persulfate Activation

Xiaoyan Wang*, Yong Liu, Baoquan Chen

College of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China.

Abstract: An exploratory analytical chemistry experiment “decolorization of dye by persulfate activation”, has been designed, and the students’ initiative to participate actively have been stimulated through obvious experimental phenomena and application of different analytical methods. Students are led to consult the relevant reference to design the open experimental plan and exploration. In addition, different teaching plans were adopted for different levels of students, and students’ laboratory skills, ability to solve practice problem and capacity to innovate was cultivated step by step.

Key Words: Analytical chemistry experiment; Persulfate; Activation

高等教育是我国人才培养体系中最重要的一环。本科教学是高校的中心工作, 本科教学质量也是高校生存和发展之本。2018年, 教育部印发《关于狠抓新时代全国高等学校本科教育工作会议精神落实的通知》, 要求全面整顿教育教学秩序, 严格本科教育教学过程管理^[1], 明确要求强化教师教学主体责任, 加强课堂教学管理, 严抓教学秩序, 提高课堂教学质量; 加强学生学习过程管理, 淘汰“水课”, 增加课程难度、拓展课程深度, 全程管到位, 努力使每一级在校生都受益。同年, 教育部出台《关于加快建设高水平本科教育全面提高人才培养能力的意见》, 强调本科教学应围绕激发学生学习兴趣和潜能, 深化教学改革, 加强学习过程管理^[2]。《国家教育事业发展规划“十三五”规划》也明确指出, 在提高教育质量方面, 要全面落实立德树人根本任务, 全面实施素质教育, 着力提升学生思想道德水平、社会责任感和法治意识, 培养创新创业精神与能力, 强化实践动手能力^[3]。如何深化教学改革, 提高学生动手能力、解决问题能力和创新能力是高校教师关注的重点。

收稿: 2020-09-25; 录用: 2020-11-03

*通讯作者, Email: wangxiaoyantj@126.com

基金资助: 天津理工大学教学改革重点项目(ZD20-09, ZD19-01); 国家自然科学基金(51878449)

我校分析化学实验安排在大一第二学期。如何从大一新生开始着手,落实提高本科教学质量是实验教师需要迫切解决的问题。对于刚入校的大一新生,刚经历高考后的放飞自我,而多年题海经历使得大多数学生重理论、轻实践,多数同学对于实验课程的学习重视程度不够,自主学习能力更是严重匮乏,部分学生甚至出现数据造假、报告抄袭等现象。如何使学生尽快完成高中到大学学习方法的转变,逐步培养其实践动手能力、创新能力和解决实际问题的能力,也是大一教学质量管理的难点。

化学是一门以实验为基础的自然科学,化学实验教学是创新教育的有效途径和重要手段。但目前的化学实验教学内容中验证性实验较多,实验教学过程侧重学生对基本原理、操作步骤的学习,学生仍为被动学习。而多年来,实验教学大多是教师讲解、学生按部就班进行实验,学生实验课主动性不高。因此,实验教学改革已势在必行。在实验教学改革中,如何“以人为本”,提高学生主动性,同时,考虑学生不同认知水平和动手能力,在实验过程中分层次引导,提高学生解决实际问题的能力,并拓宽学生视野,是实验教学改革的突破口。

1 实验背景

随着现代工业的快速发展,染料废水已成为当前最主要的水体污染源。染料废水色度深、有机污染物含量高、组分复杂,如不加处理直接排放,会严重危害人类健康和生态环境^[4]。即使染料浓度很低或经过脱色处理后的染料废水排入水体,同样也会影响并破坏水体生态。染料废水的有效处理也是我国水环境污染治理所要解决的重要问题。

对于染料废水的降解,传统处理方法效果并不理想。近年来,高级氧化技术广泛用于染料废水的处理研究^[5,6]。其中,基于产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的过硫酸盐活化技术,因 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化性与 $\cdot\text{OH}$ 相当,近年来广泛用于有机污染物降解。通常情况下,过硫酸盐(PS)通过活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,分解有机污染物为小分子,直至生成二氧化碳和水。其活化方式主要有热活化、碱活化、过渡金属离子活化等^[7]。热活化中,温度是关键因素,在一定范围内,有机污染物降解速率随温度升高而增大^[8,9]。碱活化过程中,除产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 外,还产生 $\cdot\text{OH}$ ^[10]。此外,过硫酸盐还可被银、铜、铁、钒、钛、钴、锰等过渡金属有效活化^[11]。过硫酸盐常温下呈固态,容易储存和运输,高稳定性、高水溶性,且价格相对低廉; $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 比 $\cdot\text{OH}$ 相对稳定,适用pH较宽(约2.5–11)。目前,已广泛用于土壤、水体中有机污染物的降解^[12]。

本实验内容基于过硫酸盐不同活化方式,采用开放式条件实验的形式,学生自主选择染料、反应条件,设计实验方案,小组团队合作完成相关实验内容,并撰写实验报告(图1)。

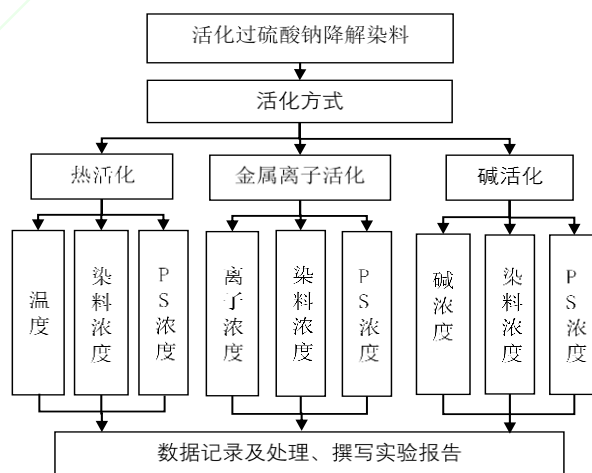


图1 实验设计

2 实验方案

2.1 试剂与仪器

有机污染物选择市售酸性橙、甲基橙、刚果红等染料。试剂过硫酸钠(天津风船化学试剂科技有限公司)、盐酸(永飞化学试剂有限公司)、氢氧化钠(天津风船化学试剂科技有限公司)、硫酸亚铁(天津福晨化学试剂有限公司)、硫酸钴(天津市光复精细化工研究所)、亚硫酸氢钠(天津大学科威公司)等为分析纯试剂。紫外-可见分光光度计(北京普析通用T6)、水浴锅(巩义市予华仪器有限公司)。

2.2 检测方法

染料溶液通过紫外-可见分光光度计测定, 确定其最大吸收波长 λ_{\max} 。通过测定最大吸收波长处吸光度, 根据公式计算脱色率。降解前后溶液pH、电导率分别通过pH计(上海雷磁pHS-3E)、电导率仪(上海雷磁DDS-307)进行测定。

2.3 实验步骤

各小组首先确定活化方式的选择, 各班可以选择不同活化方式, 也可选择相同活化方式、不同条件进行实验。如某小组选择热活化过硫酸钠降解甲基橙, 小组成员需查阅文献确定所要选择的温度、PS初始浓度、甲基橙初始浓度, 设计并撰写实验报告, 确定数据记录及数据计算方法, 确定实验流程及小组成员在实验过程中各环节团队合作内容。对于实验过程中的各个重要环节, 学生忽略或不能确定的环节, 教师要进行引导, 如热活化的温度可以做不同温度条件的对比; 热活化取样时样品的淬灭方法。具体实验流程为: 反应溶液配制→反应开始不同时间点取样→淬灭→测定→数据记录→数据计算→报告撰写。

2.4 数据记录与计算

对于基础较弱的学生, 仅要求完成实验过程, 记录吸光度, 并计算脱色率 $(A_0 - A_t)/A_0$ 。对于基础较好、操作能力稍好的学生, 除记录吸光度外, 要求记录初始和反应后溶液的pH和电导率, 计算脱色率和速率常数。对于基础好、操作能力好, 且团队合作好的小组, 除记录吸光度、初始和反应后溶液的pH和电导率, 计算脱色率和速率常数外, 引导其进行溶液标准曲线的绘制, 计算反应过程中的降解率。

2.5 讨论分析

对于大多数大一学生来说, 实验结果的讨论往往被忽视。在实验过程中或结束后, 教师要引导学生思考, 不同条件、PS初始浓度对有机物降解的影响作用; 有机污染物的降解过程脱色是否意味着完全降解? 降解是否意味着毒性降低? 面对每年大量的染料废水排放, 科研工作者进行降解实验的意义?

3 实验设计与教学实施特色

3.1 实验现象直观

学生自行选取实验室库存染料酸性橙、甲基橙、刚果红等试剂中任意一种, 配制模拟染料废水溶液。以甲基橙为例, 学生自行测定染料溶液, 确定其最大吸收波长, 如图2所示。

在染料降解过程中, 学生可使用手机对样品降解过程进行记录, 见图3。

3.2 以兴趣为主导培养研究探索能力

学生是实验教学活动的中心; 学生兴趣是其主动参与实验的前提。实验过程中的直观现象, 激发学生的好奇心, 可进一步引导学生探索现象背后的原理。因此, 实验教学选择对实验方案采取开放性设计, 对分析方法、数据处理也采取开放性选择。学生可选取热活化、碱活化、金属离子活化一种或多种活化方式; 实验过程中样品测定可进行一种或多种项目的测定, 如底物甲基橙吸光度的测定、降解液pH和电导率测定等; 数据处理方面进行脱色率、降解率、速率常数等计算。脱色率随时间变化情况如图4所示。

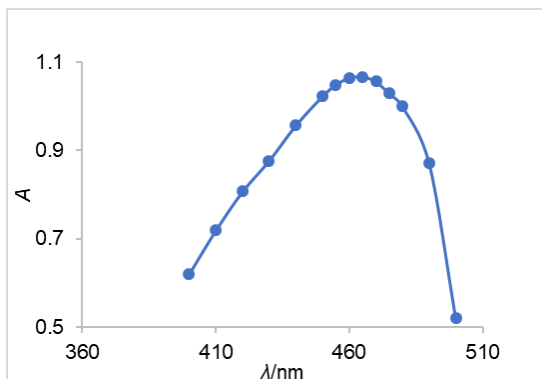


图2 甲基橙吸收曲线



图3 甲基橙降解液

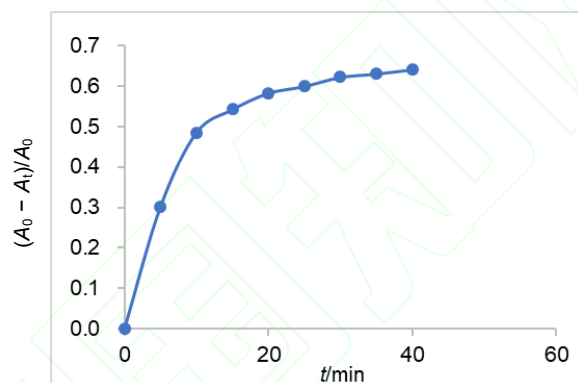


图4 甲基橙脱色率

过硫酸钠浓度: $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 浓度: $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $A_0 = 1.067$

3.3 差异化教学

本次实验针对不同知识背景、不同能力学生进行分层次教学, 如表1所示。对于基础操作能力较低的学生, 建议通过热活化过硫酸盐降解染料溶液, 实验过程中2-3人一组, 观察实验现象、取样、淬灭、测定、数据处理, 掌握实验基本原理, 完成不同温度条件下过硫酸钠降解染料实验, 使其了解科研内容和基本过程, 观察实验现象, 在获得对化学反应直观了解的同时, 熟练使用紫外-可见分光光度计测定吸光度, 并进行脱色率的计算, 加深对有机污染物降解过程的认知, 拓宽学生视野。

表1 热活化实验的分层次教学

项目	入门	基础	提升
实验内容	完成热活化过硫酸钠降解染料过程中样品采集、自由基淬灭及测定	完成不同温度条件下过硫酸钠降解染料→过硫酸钠活化温度的选择→实验条件优化	完成不同温度条件下过硫酸钠降解染料→过硫酸钠活化温度的选择→实验条件优化→总有机碳去除率→完全脱色≠完全降解→内容拓展: 降解液毒性(不同营养级受试生物)
测定内容	吸光度	吸光度、pH、电导率	吸光度、pH、电导率
数据处理	脱色率	脱色率、速率常数	脱色率、降解率、速率常数

对于操作能力较好的学生,在完成选择条件下吸光度测定过程后,测定降解液pH和电导率的变化情况;计算脱色率的同时,引导学生考查不同温度条件下过硫酸钠活化降解染料动力学情况,计算速率常数,进行条件优化,从而巩固学生的化学理论基础。学生安排实验的过程中,引导学生分工合作,在提升学生的实验技能的同时,提高学生团队合作能力。

对于学有余力的学生,引导他们进行条件优化后,再引导其思考脱色和降解的区别,明确“完全脱色≠完全降解≠无毒性”,后续内容拓展可展开总有机碳浓度测定、降解液毒性测试、不同营养级生物的选择和测定等内容。拓宽学生视野的同时,引导学生打开解决问题的思路,激发学生对科研的兴趣。

4 结语

本文所设计的分析化学实验,将科研项目引入本科教学,在教学过程中,坚持“以学生为中心”,对学生进行多层次引导,通过直观的实验现象激发学生的学习兴趣,引导其探究实验现象背后原因。在实验过程中,加强学生对紫外-可见分光光度计、pH计、电导率仪的使用,强化学生对染料降解理论知识及规律的理解。通过逐级、多层次、循序渐进的化学实验课程训练,充分锻炼学生的动手能力,提高学生自主学习能力,培养解决实际问题的能力,为学生将来成为具有良好科学素养的创新型人才奠定了基础。

本实验尝试将部分科研工作引入本科教学,课后,部分学生表示,完成开放性实验很有成就感;部分学生对水污染控制研究方向感兴趣,教师利用硕博专业知识为其解答。不足之处在于,在教学过程中,发现部分学生有数据抄袭现象,因此,在教学设计环节,增加了不同染料及金属离子的数目,确保每个班实验内容略有不同。对于染料废水排放及危害等内容,学生并无切身经历,后续教学应增加线上教学环节,通过PPT、视频等多媒体资料,为学生呈现环境污染及治理难度,提高学生环保意识。

参 考 文 献

- [1] 教育部关于狠抓新时代全国高等学校本科教育工作会议精神落实的通知. [2018-09-10]. http://www.moe.gov.cn/srcsite/A08/s7056/201809/t20180903_347079.html
- [2] 教育部关于加快建设高水平本科教育全面提高人才培养能力的意见. [2019-10-20]. http://www.moe.gov.cn/srcsite/A08/s7056/201810/t20181017_351887.html
- [3] 国务院关于印发国家教育事业发展“十三五”规划的通知. [2018-10-10]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2017-01/19/content_5161341.htm
- [4] 陆玉. 纺织科技进展, **2020**, No. 5, 1.
- [5] Mantzavinos, D.; Poullos, I.; Fernández-Ibañez, P.; Malato, S. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 12109.
- [6] Wang, J.; Wang, S. *Chem. Eng. J.* **2020**, *401* (1), 126158.
- [7] 蒲生彦, 吕雪, 张颖. 环境工程学报, **2020**, *14* (10), 2866.
- [8] 曾晓岚, 汤红亮, 张玉, 罗万申, 张艳磊, 丁文川. 环境工程, **2018**, No. 5, 54.
- [9] 徐开泰, 林匡飞, 陆强, 姚振楠, 张金妹. 环境工程, **2018**, No. 1, 188.
- [10] 徐西蒙, 宗绍燕, 刘丹. 中国环境科学, **2019**, No. 7, 2889.
- [11] 王鸿斌, 王群, 刘义青, 付永胜, 吴鹏. 环境化学, **2020**, No. 4, 869.
- [12] 周金倩, 马建立, 商晓甫, 张良运, 李晓光, 林晓泉. 环境工程技术学报, **2020**, No. 3, 482.