

探究式教学在《环境工程实验》课程中的应用 ——活化过硫酸盐降解偶氮染料的动力学

曹天池*, 蔡尽美

南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300350

DOI: 10.61369/SDME.2025220022

摘 要 : 本文以“活化过硫酸盐降解偶氮染料动力学”实验为载体, 探讨了探究式教学在《环境工程实验》课程中的应用与成效。高级氧化技术作为现代水处理的关键手段, 在去除难降解有机物、提升出水水质及推动水资源回用方面具有基础性作用。本研究构建了以过硫酸盐为氧化剂、磁铁矿为活化剂的反应体系, 引导学生围绕“反应级数与速率控制因素”提出假设, 并完成实验设计与实施。通过紫外-可见分光光度法监测吸光度随时间的变化, 拟合表观一级动力学速率常数, 比较了氧化剂与活化剂投加量对甲基橙降解速率的影响。教学实践表明, 学生在掌握过硫酸盐活化原理与实验技能的同时, 实验设计、数据处理及机理解析能力均得到显著提升; 在遵循安全与绿色化学原则的基础上, 其科学探究与团队协作能力也明显增强。本研究为环境工程实验课程开展“问题驱动-证据验证”式教学提供了可推广的实施案例与路径参考。

关 键 词 : 环境工程实验; 探究式教学; 过硫酸盐活化; 偶氮染料; 反应动力学

Application of Inquiry-Based Teaching in the Course "Environmental Engineering Experiments" — Kinetics of Azo Dye Degradation by Activated Persulfate

Cao Tianchi*, Cai Jinmei

College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350

Abstract : This paper discusses the application and effectiveness of inquiry-based teaching in the course of "Environmental Engineering Experiment" based on the experiment of "activating persulfate degradation of azo dyes". As a key means of modern water treatment, advanced oxidation technology plays a fundamental role in removing refractory organic matter, improving effluent quality, and promoting water resource reuse. In this study, a reaction system with persulfate as oxidant and magnetite as activator was constructed, and students were guided to put forward hypotheses around the "reaction series and rate control factors", and completed the experimental design and implementation. The changes of absorbance with time were monitored by UV-Vis spectrophotometry, and the apparent first-order kinetic rate constants were fitted, and the effects of oxidant and activator dosage on the degradation rate of methyl orange were compared. Teaching practice shows that while students master the principle of persulfate activation and experimental skills, their experimental design, data processing and mechanism analysis abilities are significantly improved. On the basis of following the principles of safety and green chemistry, its scientific inquiry and teamwork ability have also been significantly enhanced. This study provides a generalizable implementation case and path reference for the "problem-driven-evidence verification" teaching of environmental engineering experimental courses.

Keywords : environmental engineering experiments; inquiry-based teaching; persulfate activation; azo dyes; reaction kinetics

引言

高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs) 依托于原位生成的强反应性活性物种 (如硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和羟基自由基 HO^{\cdot}), 可实现难降解有机污染物的高效去除, 已成为水处理领域的关键技术之一^[1]。与传统以羟基自由基为主的 AOPs 相比, 硫酸根自由基高级氧化技术 (SR-AOPs) 通常具有更高的氧化选择性、更宽的有效 pH 范围 (中性至弱碱性), 以及更长的自由基寿命,

因此在处理染料、药物及持久性有机污染物时表现出更好的稳定性和抗干扰能力^[2]。在氧化剂选择方面,过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS)因稳定性高、活化条件温和、自由基产率高等优点而被广泛应用,其活化方式包括过渡金属催化、光、热、超声及电化学等。铁基材料(尤其是磁铁矿,Fe₃O₄)因其来源广泛、低毒性和易磁性回收等特点^[3],在教学及工程实践中更具可操作性。磁铁矿通过表面Fe(II)/Fe(III)循环、羟基及缺陷位点等可有效活化PMS/PDS,持续产生SO₄·⁻/HO·,驱动有机物化学键断裂和矿化过程^[4]。SR-AOPs已在多种印染废水处理中表现出良好效果,并可与其他技术(如臭氧、超声、光催化等)协同增效,具备从中试放大到工程应用的潜力。

基于上述学术与工程背景,将“磁铁矿活化PMS降解偶氮染料动力学”引入《环境工程实验》课程具有较强的契合度。该实验将学生置于真实的水污染控制情境中,通过对氧化剂/活化剂投加量等变量的设计与优化,引导其在“机理—参数—性能”的证据链中完成系统认知。实验以紫外-可见分光光度法(UV-Vis)为主要监测手段,通过在染料特征吸收波长下进行时间分辨测定,建立标准曲线,将吸光度数据转化为浓度-时间序列,并在准一级动力学假设下通过线性回归获取表观反应速率常数,进而对不同实验条件下的速率常数进行统计比较与显著性检验。UV-Vis作为环境分析中最常用的定量工具,已广泛应用于有机物降解动力学研究,能够有效支持准一级动力学拟合与反应机理分析^[5-7]。

一、教学设计与建设思路

(一) 课程目标

知识技能方面,学生应理解AOPs基本机理,掌握UV-Vis标准操作方法及定量分析技能,能够完成污染物降解的准一级动力学拟合;过程方法方面,需具备提出科学问题、建立可检验假设、独立完成实验设计与数据统计分析的能力,并撰写证据导向的实验报告;素质方面,强调团队协作与科学交流能力的培养,强化实验安全与绿色化学意识,提升对水处理前沿技术的兴趣^[8,9]。

(二) 教学流程

采用“闭环三段式”教学结构。课前阶段,学生通过文献调研理解AOPs及PMS/磁铁矿活化机理,确定实验变量与取值范围,完成实验方案设计及风险评估;课中阶段,分组进行两轮对比实验,固定PMS浓度,比较不同磁铁矿投加量下降解效果,于5-120 min内取样,在染料最大吸收波长处测定吸光度;课后阶段,将吸光度转换为浓度并计算降解效率,进行动力学拟合获取降解速率常数,撰写实验报告,实现“知识建构—方法训练—反思提升”的闭环学习。

二、实验原理与理论基础

(一) 磁铁矿活化PMS机理

磁铁矿(Fe₃O₄)具有反尖晶石结构,其混合价态特性(Fe(II)/Fe(III))赋予该材料优异的电子转移与可逆氧化还原能力。表面的羟基(-OH)及晶格缺陷位点可作为PMS的吸附与配位中心,促进过氧键(O-O)的极化和断裂,从而提高活化效率。在中性至弱碱性条件(pH 5-8)下,表面Fe(II)可活化PMS生成硫酸根自由基(SO₄·⁻),后者既可进一步与水或羟基反应转化为羟基自由基(HO·),也可直接参与氧化反应。这两类自由基共同攻击偶氮染料(如AO7)的偶氮键和芳香结构,引发断键、开环乃至矿化过程。与此同时,生成的Fe(III)可通过PMS、

污染物分子或表面基团还原再生为Fe(II),从而实现可持续的Fe(II)/Fe(III)催化循环。该循环机制与自由基协同作用相结合,使磁铁矿成为一种高效、稳定的非均相催化剂,在活化PMS降解有机污染物的过程中表现出显著的应用潜力^[10]。

(二) UV-Vis定量与比尔—朗伯定律

紫外—可见分光光度法以单色光穿过样品溶液,记录透过光与入射光之比并换算为吸光度(A)。在均一、无散射且被测物化学形态稳定的前提下,吸光度与溶液浓度(c)、光程(l)呈线性关系(比尔—朗伯定律):

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (1)$$

其中 ϵ 为摩尔吸收系数。教学与实验中,通常选择目标物的特征吸收峰处测量,以获得更高的灵敏度与更好的信噪比。为保证定量的可追溯性,应在每次实验建立工作曲线并报告线性区间与相关系数,同时保持比色皿光程一致、记录温度与pH。

本实验的目标污染物为偶氮染料酸性橙7(AO7)。其分子结构中的偶氮基(-N=N-)与两侧的芳香环形成大的共轭 π 体系,这种结构特性使其电子易于被可见光激发,发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁,从而在可见光区(约480-490 nm)产生一个强而明显的特征吸收峰,该特性可用于其定量分析。必须强调的是,此最大吸收峰的具体位置并非绝对固定,它会受到溶液微环境的显著影响。例如,溶剂的极性、溶液的pH值、离子强度以及共存物质都可能通过分子间相互作用导致吸收峰发生轻微的红移或蓝移。因此,为保证定量分析的准确性,切忌直接套用文献或教材中的波长值。在每一次正式的定量测试之前,都必须对当前实验条件下的样品进行初步的光谱扫描(扫描范围建议覆盖350-600 nm),确定本次实验实际的最大吸收峰值,并以此作为后续定量测量的工作波长。

(三) 准一级动力学模型

在氧化剂过量且体系混合充分、目标污染物浓度远低于氧化剂浓度的条件下,可将污染物降解过程近似为准一级动力学:

$$-\ln(C/C_0) = k_{\text{obs}} \cdot t \quad (2)$$

其中C为指目标污染物在任一时刻的实际浓度(mol·L⁻¹),

C_0 为污染物初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), k_{obs} 为表观速率常数 (min^{-1}), t 为反应时间 (min)。将不同时间点的浓度数据作对数线性化并对 $-\ln(C/C_0)$ 与时间 t 进行线性回归, 即可得到表观速率常数 (斜率的正值)。在该模型下, 反应的半衰期 ($t_{1/2}$, 即浓度降至初始值一半所需时间) 可由下式给出:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_{\text{obs}} \quad (3)$$

三、结果与讨论

(一) 降解效率随催化剂剂量变化

在固定过一硫酸盐 (PMS) 浓度为 1 mM 的条件下, 提高磁铁矿 (Fe_3O_4) 投加量可显著促进酸性橙 7 (AO7) 的降解。当催化剂投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应进程较为缓慢, 120 min 后 AO7 的相对浓度 (C/C_0) 仍维持在约 0.6; 投加量增至 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解曲线呈现明显加速趋势, 尤其在 80–120 min 区间降解速率提高, 终点 C/C_0 降至约 0.3; 而当投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解最为迅速, 约 80 min 即达到接近完全去除。这一剂量依赖性表明, 催化剂提供的表面活性位点及其电子转移能力是决定 PMS 活化速率和活性氧化物生成通量的关键因素。较高投加量下, 更多的活性位点与更强的 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 循环有助于持续产生氧化物种, 使反应整体进入反应控制区域, 而非受传质限制 (本研究在恒定搅拌条件下进行, 并采用牺牲法取样, 未观察到因取样干扰引起的明显浓度回升)。在 0.2 与 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 60 min 后曲线出现速率减缓甚至平台期, 表明在低位点密度条件下, 自由基可能被溶液基质淬灭或因氧化剂逐渐消耗而导致反应速率下降, 这与 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下持续快速的降解行为形成对比。

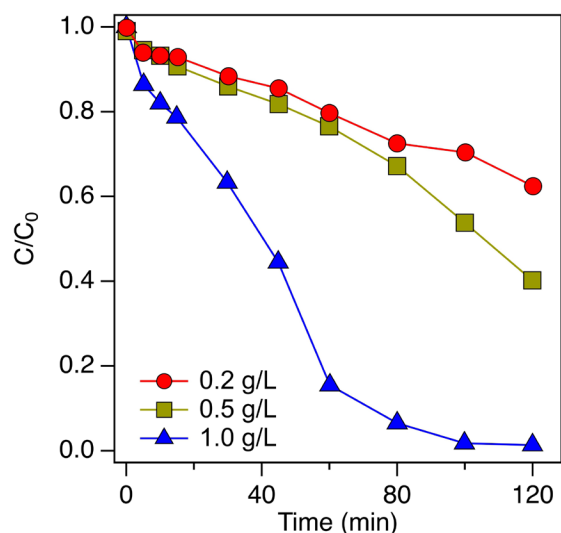


图1 不同催化剂投加量 (0.2, 0.5, 1.0 g/L) 条件下, 偶氮染料 (AO7) 在活化过硫酸盐体系中的降解动力学曲线

Fig. 1 Degradation kinetics of azo dye (AO7) in the activated persulfate system under different catalyst dosages (0.2, 0.5, and 1.0 g/L), expressed as C/C_0 versus reaction time.

(二) 准一级动力学拟合与降解速率比较

在准一级动力学假设下, 对不同活化剂 Fe_3O_4 投加量下的 $-\ln(C/C_0)$ 与时间进行线性回归, 得出表观降解速率常数

(k_{obs})。活化剂 0.2、0.5 和 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加量对应的 k_{obs} 值分别为 0.004、0.007 和 0.039 min^{-1} , 相应半衰期 ($t_{1/2}$) 约为 173、99 和 17.8 min, 表明投加量增加可带来近数量级的速率提升。拟合直线的斜率随投加量增加而单调递增, 与图 3a 中的浓度变化趋势一致, 说明表观速率常数可作为反映“投加量—降解速率”函数关系的有效指标。值得注意的是, 低投加量条件下前期数据点具有良好的线性关系, 而中后期出现轻微偏离 (对应于图 3a 中的平台现象), 这可能与氧化剂消耗、自由基自淬灭或基质清除效应有关; 高投加量 ($1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 条件下则在整个反应时间范围内保持较好的线性, 表明其活化过程更为持续与稳定。总体而言, 拟合结果强调: 在本实验浓度范围内, 提高 Fe_3O_4 投加量对提升表观速率常数的效果显著, 其增益效应远高于从 0.2 增至 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 所带来的改善。

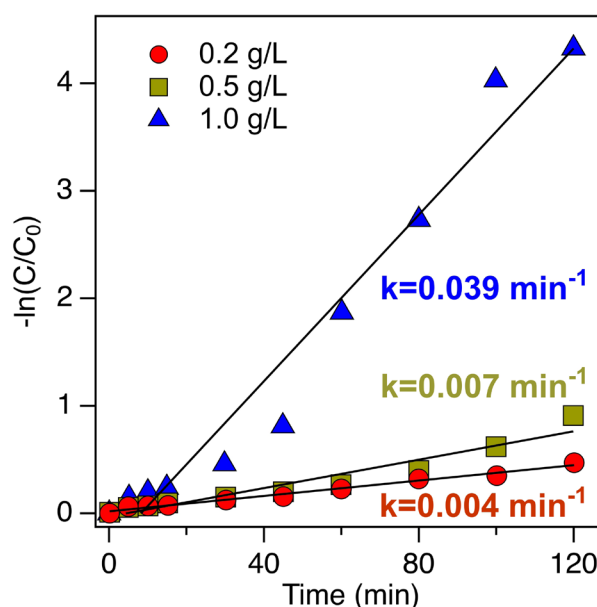


图2 偶氮染料降解过程的准一级动力学拟合结果及其对应表观速率常数

Fig. 2 Pseudo-first-order kinetic fitting of the degradation process of azo dye (AO7)

(三) 催化作用与反应机理探讨

Fe_3O_4 为混合价态反尖晶石结构, 其表面的 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 氧化还原循环、羟基官能团及缺陷位点共同参与 PMS 的界面活化过程, 可持续产生硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot -}$) 和羟基自由基 ($\cdot \text{OH}$), 并伴随一定程度的自由基相互转化。随催化剂投加量增加, 单位体积内的活性位点密度及电子转移能力增强, 从而提高活性氧化物的瞬时生成量, 缩短染料分子与活性位点的平均接触时间, 表现为表观速率常数 k_{obs} 增大和半衰期缩短。

四、结论与展望

本研究以过硫酸盐活化降解偶氮染料为研究对象, 构建了一个融合探究式学习与研究导向的实验教学模块。该模块不仅帮助学生基于真实科研情境完成了污染物降解动力学拟合与反应机理分析, 还在实验设计能力、操作技能与团队协作意识等方面取得了良好成效。

实验过程中,学生通过实际操作紫外-可见分光光度仪等分析仪器,完整经历了从反应体系构建、过程监测到数据拟合与结果分析的全流程。该训练不仅加强了其基础实验技能与数据处理能力,也有助于培养批判性思维和科学问题解决能力。

本教学模块还具有良好的可扩展性。除可应用于以酸性 AO7 为代表的偶氮染料降解外,该框架还可推广至多种难降解有机污染物体系及不同活化方式(如 Fe^{2+} /过二硫酸盐、UV/过一硫酸盐、热活化等),并可进一步结合自由基淬灭实验与先进表征技术(如液相色谱-质谱、电子顺磁共振等)以深入揭示反应机制。这种灵活性为课程内容的丰富与跨学科教学实践提供了多种可能。

展望未来,本探究式教学模块仍存在进一步优化的空间。在教学内容方面,可逐步引入复合污染物降解、多反应耦合等更接近实际环境的工程问题,以提升课程的应用性与综合性;在教学方法上,可融合虚拟仿真、数据可视化等数字化工具,增强学生的沉浸学习体验与大数据处理能力;在评价体系方面,应构建“实验—报告—讨论—反馈”的闭环机制,实现对学生在科学素养、创新意识与社会责任感等方面的全面培养。综上所述,本研究不仅为环境工程实验教学提供了一个可借鉴的范例,也充分体现了将科研成果有效转化为教学资源的重要价值,为培育具备综合能力的环境科学与工程人才提供了扎实基础。

参考文献

- [1]夏甫,徐祥健,路红丽,郜普闯,韩旭,肖瀚,王新港,杨昱,姜永海.球磨钒钛磁铁矿尾矿活化过硫酸盐去除 2,4-二氯苯酚的研究[J].环境工程技术学报 2023, 13, (3).
- [2]Lee, J., von Gunten, U., Kim, J.-H. Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks[J]. Environmental Science & Technology 2020, 54, (6), 3064-3081.
- [3]Xiao, S., Cheng, M., Zhong, H., Liu, Z., Liu, Y., Yang, X., Liang, Q. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review[J]. Chemical Engineering Journal 2020, 384, 123265.
- [4]Ding, D., Liu, C., Ji, Y., Yang, Q., Chen, L., Jiang, C., Cai, T. Mechanism insight of degradation of norfloxacin by magnetite nanoparticles activated persulfate: Identification of radicals and degradation pathway[J]. Chemical Engineering Journal 2017, 308, 330-339.
- [5]陈玉清,陈双雯,姬媛媛.紫外-可见分光光度计的改造及其在实验教学中的应用[J].大学化学 2021, 2, 163-167.
- [6]李燕,严万莉,曾紫微,肖辣,何彬.“紫外-可见分光光度法测定药材的多糖含量”开放性实验的设计[J].广州化工 2022, 13, 179-181.
- [7]张叶楠,王海轮.紫外-可见分光光度法在食品检测及食品质量安全中的应用[J].中国食品工业 2024, 11, 107-109.
- [8]Antonio, R. P., Prudente, M. S. Effects of Inquiry-Based Approaches on Students' Higher-Order Thinking Skills in Science: A Meta-Analysis[J]. International Journal of Education in Mathematics, Science and Technology 2024, 12, (1), 251-281.
- [9]Lavelle, J. P. ABET's Self Study Report: a New Model for Improving Engineering Higher Education.
- [10]Tahmina, Q., Kelley, K., Furterer, S. L. In Implementing an Effective ABET Assessment Program for a New Bachelor of Science in Engineering Technology Degree, 2023 ASEE Annual Conference & Exposition, 2023.