

$\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ 催化氧化 2,4-二氯苯氧乙酸的机理研究

李治国¹ 周威明² 董 里³ 史惠祥³

(1 浙江省电力试验研究所, 杭州, 310014; 2 浙江大学环境工程公司, 杭州, 310027;

3 浙江大学环境工程系, 杭州, 310027)

摘 要 利用 $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ 对 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 进行催化氧化, 通过 GC-MS 和 HPLC 检测到反应过程的中间产物为 2,4-二氯苯酚、邻氯苯酚和对氯苯酚, 氯离子则是从这些中间产物上释放. 通过离子色谱检测到小分子酸, 如乙醇酸、乙醛酸、顺丁烯二酸. 提出了 2,4-D 的 $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ 降解的可能历程.

关键词 $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$, 2,4-二氯苯氧乙酸, 催化氧化.

2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 是一种苯氧羧酸类除草剂, 难生化降解. 1982 年世界卫生组织规定饮用水中 2,4-D 的浓度不得超过 $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$. 以前对 2,4-D 的高级氧化多以 2,4-D 或 COD_{Cr} 的去除率为考察指标进行研究^[2].

本文以含 2,4-D 的模拟废水为对象, 通过中间产物分析揭示 2,4-D 的 $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ 催化氧化机理.

1 实验方法分析

采用带有搅拌装置的 1L 反应器. 将含有一定浓度 2,4-D 的模拟废水 (1L) 倒入反应器中, 加入一定量的 FeSO_4 溶液, 再加入 H_2O_2 , 迅速搅拌, 并以此时作为反应的开始时间 ($t = 0$). 在一定的时间间隔内进行取样 (每次取样 5ml), 加碱沉淀, 过 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜, 然后进行分析.

有机物及其降解中间产物的测定采用日本岛津公司的 HPLC 系统带 Shimadzu 可变紫外检测器和 Thermo Quest Trace GC 2000/ Trace MS 气质联用仪.

HPLC 分析条件: C18 柱; 流动相为甲醇/磷酸 (V/V) = 60/40; 流动相流速为 1.0 ml min^{-1} ; 检测波长为 283nm; 室温; 进样体积 $20 \mu\text{l}$.

气质联用分析条件: 程序升温, 初温 50°C , 进样 3min 后以 $15^\circ\text{C min}^{-1}$ 的速度升温到 240°C ; 进样口温度 260°C ; 界面温度 260°C ; 离子源温度 200°C .

有机酸及无机离子的测定采用瑞士万通离子色谱系统 (Metrohm 792 Basic IC). 流动相: 碳酸氢钠 (1 mmol l^{-1})/碳酸钠 (2 mmol l^{-1}), 流速 1 ml min^{-1} ; 室温; 电导检测器; 进样体积 $20 \mu\text{l}$.

离子色谱测定的物质用直接比较法, 液相色谱测定的物质用标准曲线法进行定量分析.

2 反应机理和降解历程

图 1 为 GC/MS 分析结果, 其中 3—5min 为二氯甲烷的特征峰. 出峰时间为 5.20min 的中间产物为邻氯苯酚或者对氯苯酚 [$m/e = 127(100, \text{M}^+)$, $129(25, (\text{M} + 2)^+)$], 出峰时间为 7.49min 的中间产物为 2,4-二氯苯酚 [$m/e = 162(100, \text{M}^+)$, $164(69, (\text{M} + 2)^+)$, $166(10, (\text{M} + 4)^+)$].

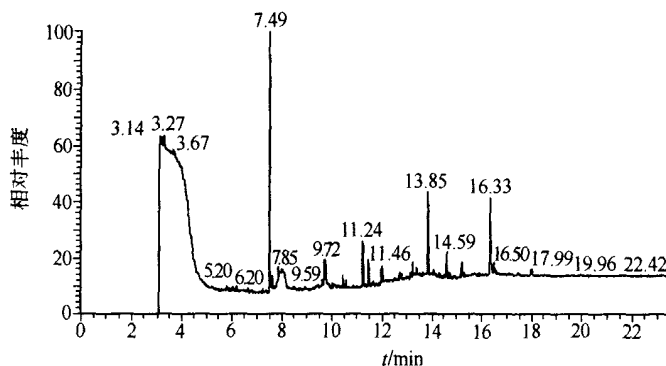


图 1 样品质谱图

Fig. 1 The GC/MS spectra of sample

HPLC 通过外标法比较组份的保留时间也同时鉴定出这三种中间产物, 它们的保留时间 t_R 分别为: 2,4-二氯苯酚 ($t_R = 10.615\text{min}$), 邻氯苯酚 ($t_R = 5.082\text{min}$), 对氯苯酚 ($t_R = 5.915\text{min}$). 对于苯醌, 由于其不稳定, 所以通过 GC/MS 没有检测到, 但是在 HPLC 上可以检测到, 保留时间 $t_R = 2.853\text{min}$, 其高效液相色谱如图 2 所示.

离子色谱通过外标法比较组份的保留时间检测到降解过程中产生的阴离子包括乙醇酸、乙醛酸和顺丁烯二酸, 没有检测到草酸. 但是根据文献^[3], 顺丁烯二酸的进一步分解和乙醛酸的进一步氧化都会产生草酸, 只是因为检测时草酸和顺丁烯二酸的离子色谱出峰时间相近被覆盖. 典型时刻的离子色谱图如图 3 所示.

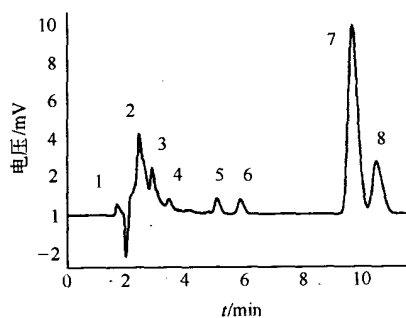


图 2 2,4-D 降解的高效液相色谱图

1. SO_4^{2-} , 2. 未知物, 3. 苯醌, 4. 苯酚,
5. 2-CP, 6. 4-CP, 7. 2,4-D, 8. 2,4-DCP

Fig. 2 The HPLC chromatograms of 2,4-D degradation at typical time

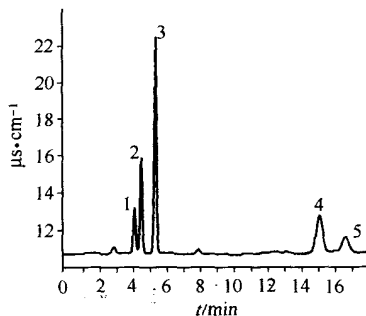


图 3 2,4-D 降解的离子色谱图

1. 乙醇酸, 2. 乙醛酸, 3. Cl^- ,
4. SO_4^{2-} , 5. 顺丁烯二酸

Fig. 3 The IC chromatograms of 2,4-D degradation at typical time

在 $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 = 1:20$, 2,4-D 初始浓度为 100mg l^{-1} , H_2O_2 投加量为 Q_{th} 时, 2,4-D 和反应中间产物的浓度变化采用液相色谱和离子色谱定量测定. 结果见图 4.

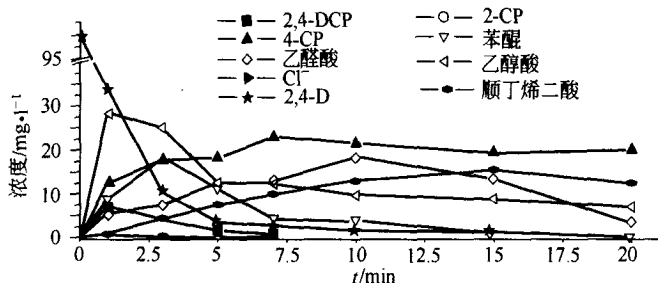
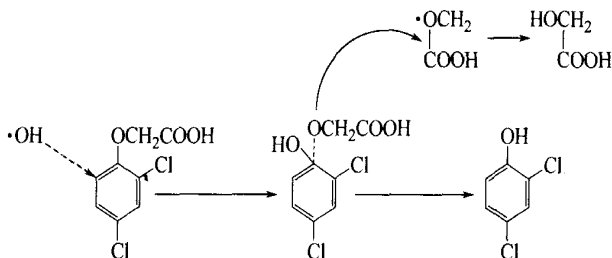


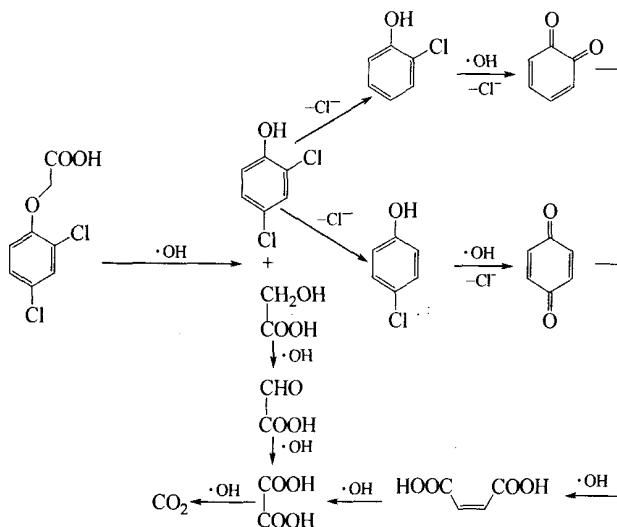
图 4 2,4-D 和反应中间产物的浓度变化

Fig. 4 2,4-D and reaction products concentration during the catalytic oxidation of 2,4-D

反应 1min 时, 检测到大量的 2,4-二氯苯酚和乙醇酸, 说明反应第一步是羟基自由基进攻苯环上与氧相连的碳原子, 从而生成 2,4-二氯苯酚和乙醇酸:



2,4-二氯苯酚脱氯生成邻氯苯酚和对氯苯酚, 进一步脱氯氧化成为苯醌, 苯醌开环分解为顺丁烯二酸, 再分解为草酸, 最终氧化成 CO_2 . 同时乙醇酸也被逐步氧化生成草酸, 最终氧化成 CO_2 . 苯醌的存在, 证实了受羟基自由基作用的结果. 顺丁烯二酸的存在表明了有机物上苯环破裂^[4]. $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ 催化氧化法降解 2,4-D 的可能历程如下:



3 结论

(1) 通过 GC/MS 和 HPLC 双重定性检测到 2,4-二氯苯酚、邻氯苯酚和对氯苯酚, 氯离子从这些中间产物上释放. 通过液相色谱定性检测到反应中间产物苯醌. 通过离子色谱定性检测到小分子酸, 如乙醇酸、乙醛酸、顺丁烯二酸等.

(2) $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 催化氧化降解 2,4-D 的可能历程为: 2,4-D 通过羟基自由基氧化生成 2,4-二氯苯酚和乙醇酸. 2,4-二氯苯酚脱氯生成邻氯苯酚和对氯苯酚, 进一步脱氯氧化成为苯醌, 苯醌开环分解为顺丁烯二酸, 顺丁烯二酸进一步分解到草酸, 最终转化成二氧化碳. 同时乙醇酸也逐步氧化生成草酸, 最终氧化成 CO_2 .

参 考 文 献

- [1] Eline P M, Peter G S, Water Quality Control in the Production of drinking Water from River Water. The Application of Immunological Techniques for the Detection of Chlorophenoxy Acid Herbicides (2,4-D). *Analytica Chimica Acta*, 1995, **311** 407—413
- [2] Eva P, Juan C C, Enric B et al., 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Degradation by Catalyzed Ozonation: $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{UVA}/\text{O}_3$ Systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **27** 169—177
- [3] Pignatello J, Dark and Photoassisted Fe^{3+} -catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26** (5) 944—951
- [4] Enric B, Juan C C, Juan C, Mineralization of 2,4-D by Advanced Electrochemical Oxidation Processes. *Wat. Res.*, 2000, **34** (8) 2253—2262

CATALYTIC OXIDATION MECHANISM OF 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID BY $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

LI Zhi-guo¹ ZHOU Wei-ming² DONG Li³ SHI Hui-xiang³

(1 Zhejiang Provincial Electric Power Test and Research Institute, Hangzhou, 310014; 2 Environmental Engineering Company of Zhejiang University, Hangzhou, 310027; 3 Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

ABSTRACT

Catalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) was investigated by $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ reagent. 2,4-dichlorophenol, 2-chlorophenol, 4-chlorophenol were identified as intermediates by GC-MS and HPLC. Chloride ion is released from these chloroderivatives in the medium. Short chain acids, as glycolic, glyoxylic and maleic were detected by IC chromatography. The degradation pathway of oxidation of 2,4-D by $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ is proposed.

Key words: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, catalytic oxidation.