

纳米四氧化三铁对 2,4-D 的脱氯降解

方国东, 司友斌*

(安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘要:采用纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)降解水溶液中的 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D),考察了 2,4-D 初始浓度、纳米 Fe_3O_4 投加量、溶液 pH 和温度等因素对 2,4-D 降解率的影响. 结果表明, 纳米 Fe_3O_4 对 2,4-D 有显著的降解效果, 初始浓度为 10 mg/L 的 2,4-D, 48 h 内降解率可达 48%. 纳米 Fe_3O_4 对 2,4-D 的降解是一个还原脱氯过程, 反应体系中氯离子浓度随 2,4-D 浓度降低而升高. LC/MS 分析表明, 2,4-D 降解的主要产物是苯酚, 其他中间产物是 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)、4-氯苯酚(4-CP)和 2-氯苯酚(2-CP). 溶液中 2,4-D 的降解符合准一级反应动力学, 产物 4-CP、2,4-DCP 和苯酚的反应速率常数 K 分别为 0.004 3、0.002 6 和 0.003 2 h^{-1} . 环境条件对降解效率有显著影响, 2,4-D 初始浓度在 0 ~ 10 mg/L、纳米 Fe_3O_4 投加量 0 ~ 300 mg/L 的范围内, 2,4-D 降解率随初始浓度和纳米 Fe_3O_4 投加量的增加而增大; pH 对 2,4-D 的脱氯降解有显著影响, 在 pH 为 3.0 时, 纳米 Fe_3O_4 对 2,4-D 的还原脱氯效果最好; 温度升高, 可以提高脱氯反应速率.

关键词: 纳米 Fe_3O_4 ; 2,4-D; 脱氯降解; 动力学; 降解产物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)06-1499-07

Dechlorination Degradation of 2,4-D by Nanoscale Fe_3O_4

FANG Guo-dong, SI You-bin

(School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Reductive transformation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by nanoscale Fe_3O_4 was studied, and the effects of 2,4-D initial concentration, the dosage of nanoscale Fe_3O_4 , pH and temperature on degradation rate of 2,4-D were investigated. The results showed that 48% 2,4-D with initial concentration of 10 mg/L was transformed within 48 h in the presence of 300 mg/L nanoscale Fe_3O_4 . The degradation of 2,4-D was a reductive dechlorination process, and the concentration of chloride ion increased sharply with the degradation of the 2,4-D. Disappearance of parent species and formation of reaction intermediates and products were analyzed by LC/MS. The transformation of 2,4-D followed a primary pathway of its complete reduction to phenol and a secondary pathway of sequential reductive hydrogenolysis to 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), 4-chlorophenol (4-CP) or 2-chlorophenol (2-CP) and phenol. The degradation equations of 2,4-D by nanoscale Fe_3O_4 conformed to pseudo-first-order kinetics, and the reaction rate constant (K) of 4-CP, 2,4-DCP and phenol were 0.004 3 h^{-1} , 0.002 6 h^{-1} and 0.003 2 h^{-1} , respectively. The degradation rate increased with an increase in initial concentration of 2,4-D from 0 mg/L to 10 mg/L, and increasing the dosage of nanoscale Fe_3O_4 from 0 mg/L to 300 mg/L. The pH of reaction solution significantly influenced reductive degradation of 2,4-D, and the optimum pH value was 3.0. Besides, high temperature could improve dechlorination rate of 2,4-D.

Key words: nanoscale Fe_3O_4 ; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; dechlorinated degradation; kinetics; degradation products

2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D) 分子式是 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2$, 相对分子质量为 221.09, 化学结构式见图 1.

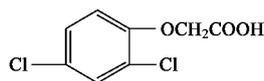


图 1 2,4-D 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of 2,4-D

2,4-D 是使用最广泛的除草剂之一, 由于其自身的芳环结构和氯代原子的存在而很难降解, 在环境中具有持久性, 用传统工艺和生物处理均难以降解^[1-4].

20 世纪 80 年代末以来, 零价金属作为一种有

效的脱卤还原剂逐渐受到人们的关注. 大量利用零价铁降解有机卤化物的研究, 包括降解性能、反应动力学、影响因素、应用实验等均已广泛开展^[5-8]. 但是利用还原性金属化合物还原降解有机卤化物的研究却很少, 与零价铁相比, 金属化合物较稳定, 用还原性金属化合物还原降解有机卤化物, 具有实验易操作、无需控制厌氧条件等优点. Butler 等^[9-11]研究了六氯乙烷、五氯乙烷、四氯乙烷、三氯乙烷、二氯乙

收稿日期: 2009-07-29; 修订日期: 2009-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(40971182); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z356); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB936604); 安徽省科技攻关项目(07010302212); 安徽省人才开发资金项目(2007Z014)

作者简介: 方国东(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染防治, E-mail: fanguodong1983@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: ybsi2002@yahoo.com.cn

烷、一氯乙烷在 FeS 作用下的降解,结果表明,这些氯化物的降解半衰期从几个小时到几天不等,并均可用一级动力学方程来描述. Paknikar 等^[12] 报道了纳米 FeS 对林丹有良好的降解效果.

本研究采用纳米 Fe₃O₄ 作为还原剂对 2,4-D 还原脱氯降解,分别考察不同 2,4-D 初始浓度、纳米 Fe₃O₄ 投加量、溶液 pH、温度等因素对 2,4-D 降解率的影响.

1 材料与方 法

1.1 药品和试剂

2,4-D 由 Sigma-Aldrich 公司提供(纯度 > 99.9%);高效液相色谱(HPLC)分析所用甲醇为色谱纯,购自 Honeywell Burdick and Jackson 公司,其他药品试剂均为分析纯.

纳米 Fe₃O₄ 由南京工业大学合成,扫描电镜(HITACHI S-4800 SEM)分析结果见图 2. 纳米 Fe₃O₄ 粒子外形规则,以球形结构为主,粒径范围为 10~20 nm,平均粒径 17 nm,比表面积为 37.2 m²/g.

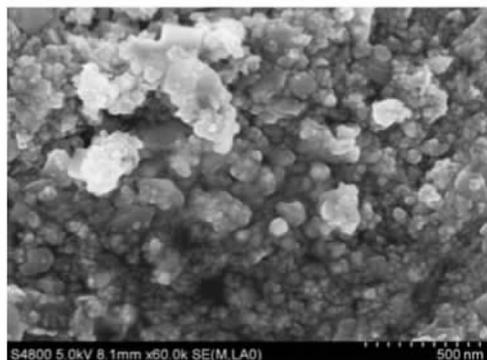


图 2 纳米 Fe₃O₄ 的扫描电镜图

Fig. 2 SEM image of nanoscale Fe₃O₄

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 Fe₃O₄ 脱氯降解 2,4-D 动力学

以 50 mL 离心管作为反应器,每个离心管分别加入 20 mL 10 mg/L 的 2,4-D 溶液,纳米 Fe₃O₄ 投加量为 6 mg,密封,超声波分散 20 min 后置于恒温摇床上 30℃、150 r/min 条件下反应^[13]. 不同时间间隔取样,LC/MS 分析 2,4-D 和降解产物的浓度.

1.2.2 2,4-D 初始浓度对其降解的影响

配制初始浓度分别为 5、8、10、20、30、50 mg/L 的 2,4-D 溶液,并用醋酸-醋酸钠调节溶液 pH 到 3.0,取上述溶液各 20 mL 于离心管中,加入 6 mg 的纳米 Fe₃O₄,密封后超声波分散 20 min 后置于恒

温摇床上 30℃、150 r/min 条件下反应,反应 48 h 后用 HPLC 分析 2,4-D 的浓度.

1.2.3 初始 pH 对 2,4-D 降解的影响

用缓冲溶液配制 pH 分别为 1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、浓度为 10 mg/L 的 2,4-D 溶液,其他操作条件同上.

1.2.4 纳米 Fe₃O₄ 投加量对 2,4-D 降解的影响

2,4-D 初始浓度为 10 mg/L,反应液为 pH 3.0 的缓冲溶液,纳米 Fe₃O₄ 投加量分别为 100、200、300、500、800 mg/L,其他操作条件同上.

1.2.5 温度对 2,4-D 降解的影响

2,4-D 初始浓度为 10 mg/L,反应液为 pH 3.0 的缓冲溶液,纳米 Fe₃O₄ 投加量为 300 mg/L,设定温度 10℃、30℃,150 r/min 条件下反应.

1.3 分析方法与数据处理

溶液中 2,4-D 的测定采用 Agilent 1100 型高效液相色谱仪,配可变波长紫外检测器和 HP 化学工作站. 色谱操作条件:C18 Hypersil ODS 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),流动相为甲醇/水 = 80/20(体积比),流速 1.0 mL/min,柱温 35℃,紫外检测波长 226 nm,进样量 20 μL. 溶液中 2,4-D 的添加回收率为 95%~105%,符合实验要求.

2,4-D 降解产物的测定采用 Finnigan LCQ 液-质联用仪(LC/MS),配备 Xcalibur (ver. 1.2) IBM 数据处理系统(ThermoQuest, Manchester, UK);雾化气和帘帘气均为高纯氮气;离子源为电喷雾 ESI;离子源温度为 350℃;电喷雾电压 3.0 kV;扫描方式为多信号扫描.

氯离子浓度使用 EDCL 型氯离子选择电极测定;溶液 pH 由 pH-25 型数字式酸度计测定.

2,4-D 的降解率由式(1)计算:

$$X\% = (c_0 - c_t) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 为 2,4-D 初始浓度(mg/L); c_t 为 t 时刻 2,4-D 的浓度(mg/L).

2 结果与讨论

2.1 纳米 Fe₃O₄ 脱氯降解 2,4-D 动力学

2,4-D 初始浓度为 10 mg/L、溶液初始 pH 为 3.0、纳米 Fe₃O₄ 投加量为 300 mg/L 的条件下,48 h 内纳米 Fe₃O₄ 降解 2,4-D 的动力学结果如图 3 所示. 从图 3 可知,初始浓度为 10 mg/L 的 2,4-D,48 h 时其浓度降为 5.2 mg/L,纳米 Fe₃O₄ 对 2,4-D 有明显的降解效果;同时,反应体系中氯离子浓度随 2,4-D 浓度降低而升高,48 h 时氯离子浓度 85

$\mu\text{mol/L}$, 纳米 Fe_3O_4 对 2,4-D 的降解是一个还原脱氯过程.

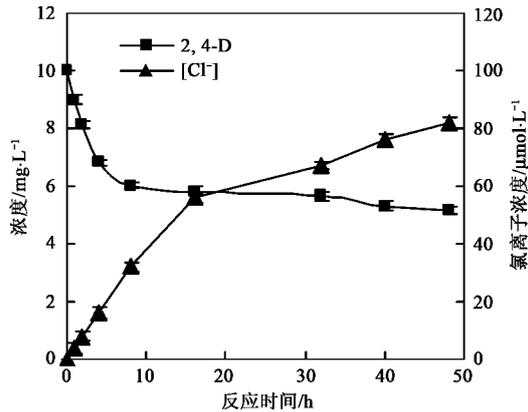


图 3 2,4-D 脱氯降解动力学

Fig. 3 Kinetics of 2,4-D dechlorinated degradation

纳米 Fe_3O_4 对 2,4-D 降解除还原脱氯产生氯离子外,还生成其他降解产物. 图 4 是 2,4-D 降解中间产物的浓度变化,可以看出, 2,4-D 降解的主要产物是苯酚,其他中间产物是 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)、4-氯苯酚(4-CP)和 2-氯苯酚(2-CP). 苯酚的浓度随 2,4-D 的降解而增加,反应 48 h 苯酚浓度可达 4.0 mg/L . 另 3 种降解产物是过渡产物,在反应液中存在一个最大浓度,随后转化为终产物苯酚. 2,4-DCP 浓度在反应 4 h 后达到最大 0.8 mg/L , 4-CP 浓度在反应 8 h 后达最大 0.7 mg/L , 随后逐渐降低,至反应 30 h 后,2 种产物浓度都低于检测限;而 2-CP 浓度在反应 3 h 达到最大 0.4 mg/L , 8 h 后 HPLC 检测不到 2-CP.

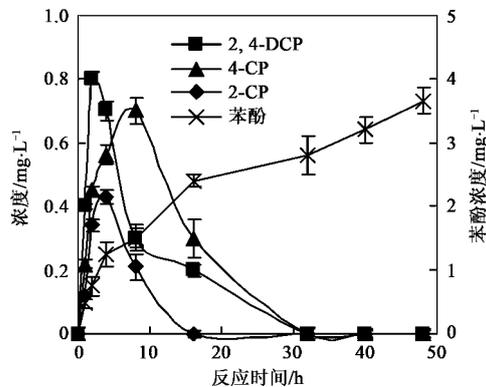


图 4 2,4-D 降解中间产物浓度变化

Fig. 4 Concentration change of 2,4-D degradation intermediates

反应初期,体系中 2,4-D 浓度高,与纳米 Fe_3O_4 接触几率较大,化学反应的速度较快,随着时间的推移,2,4-D 的降解速度明显变慢. 这是由于,一方面

反应物浓度的降低而导致反应速度的变慢;另一方面,反应液中 Fe^{2+} 和 H^+ 消耗, Fe^{3+} 浓度和体系 pH 升高,出现 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀附着在纳米 Fe_3O_4 表面,使 Fe_3O_4 颗粒表面钝化,产生电子传递障碍,抑制了还原脱氯反应的进行^[14,15].

Weber^[16] 研究表明,零价铁对有机氯化物的还原脱氯是一个消耗氢的过程,氢主要是由脱氯反应而消耗的. 纳米 Fe_3O_4 对 2,4-D 的脱氯降解反应也是一个耗氢过程. 图 5 是 2,4-D 降解动力学中反应体系 pH 变化曲线,可知反应体系的 pH 从开始的 3.0 上升到实验结束的 4.9,反应的终止是由于 pH 升高导致 H^+ 浓度和体系供氢能力下降,提供不了反应过程中所需的 H^+ 造成的.

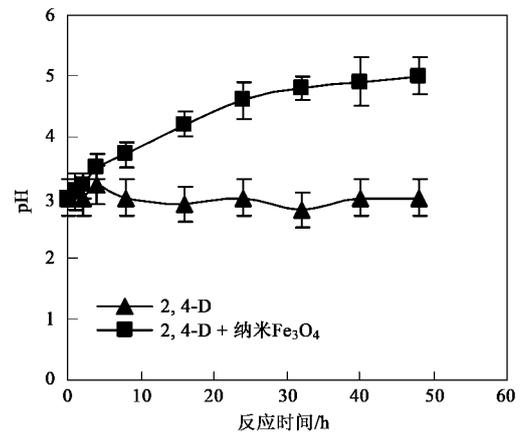
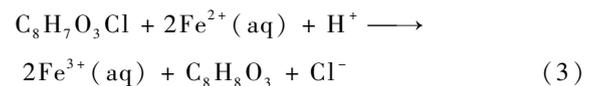
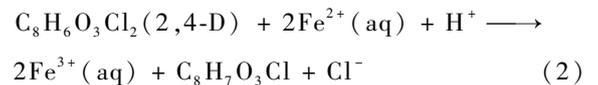


图 5 pH 变化曲线

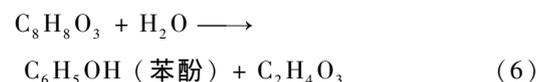
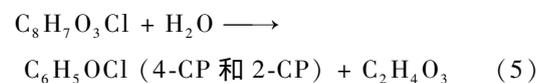
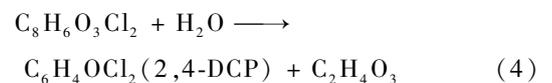
Fig. 5 The pH change curve

2.2 2,4-D 降解产物及其降解途径

纳米 Fe_3O_4 还原降解 2,4-D 的体系中,可能发生的反应方程式如下^[17]:



式(2)、(3)中的产物在纳米 Fe_3O_4 催化作用下很快水解,发生以下反应^[18]:



在 2,4-D 初始浓度 10 mg/L、纳米 Fe_3O_4 投加量 300 mg/L、pH 3.0、反应 24 h, 2,4-D 及降解产物的 LC/MS 图谱如图 6.

图 6(a) 是 2,4-D 降解产物色谱图, 与标准色谱峰对比, 出峰时间为 3.7、4.3、5.3、5.8 min, 结合图 6 所对应的物质分别是苯酚、4-CP、2,4-DCP 和 2,4-D.

图 6(b) 是降解产物的质谱图, 降解产物 $m/z = 93$, 由此推断, 纳米 Fe_3O_4 对 2,4-D 还原脱氯降解产物之一是苯酚 ($221 - 2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H} = 93$);

特征碎片在 m/z 为 77 处出峰 ($93 - \text{OH} + \text{H} = 77$).

图 6(c) 降解产物 $m/z = 127$, 是 2,4-D 还原脱氯产物 4-氯酚 ($221 - \text{Cl} - \text{CH}_2\text{COOH} + \text{H} = 127$); 特征碎片有 112 ($127 - \text{OH} + 2\text{H}$)、93 ($127 - \text{Cl} + \text{H}$) 和 76 ($127 - \text{OH} - \text{Cl} + \text{H}$).

图 6(d) 是 2,4-D 羟基化后的产物, $m/z = 163$, 羟基化产物为 2,4-DCP ($221 - \text{CH}_2\text{COOH} + \text{H} = 163$), 特征碎片有 145 ($163 - \text{OH} - \text{H}$)、127 ($163 - \text{Cl} - \text{H}$)、112 ($163 - \text{Cl} - \text{OH} + \text{H}$)、93 ($163 - 2\text{Cl} + \text{H}$) 和 76 ($163 - \text{OH} - 2\text{Cl}$).

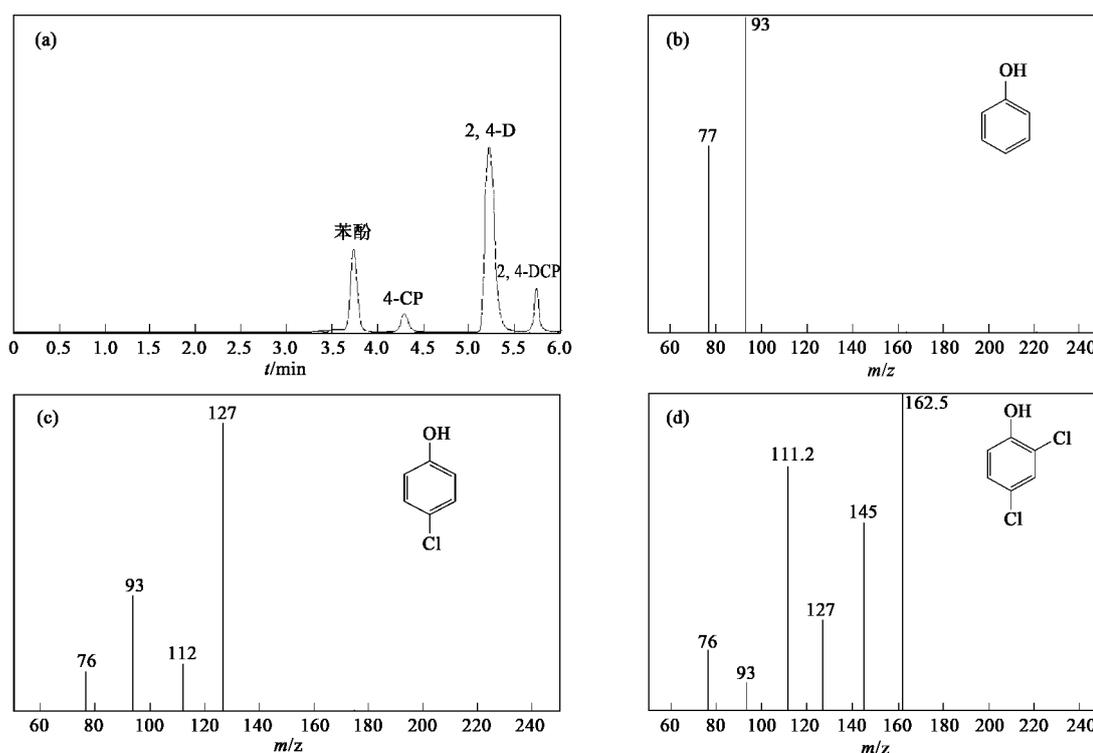


图 6 2,4-D 及降解产物的液-质谱图

Fig. 6 Liquid chromatogram and mass spectrum of 2,4-D and degradation products

由 2,4-D 降解产物的质谱, 可以推断 2,4-D 的降解途径, 结果如图 7 所示.

纳米 Fe_3O_4 还原降解 2,4-D, 主要有 2 条途径: 2,4-D 分子脱去一个氯原子, 生成 4-CP 和 2-CP, 4-CP 和 2-CP 再进一步脱氯生成苯酚; 2,4-D 水解生成中间产物 2,4-DCP, 2,4-DCP 分子脱去一个氯原子生成 4-CP 和 2-CP, 或者 2,4-DCP 分子直接脱去 2 个氯原子, 生成苯酚.

有机氯化物的还原脱氯一般用准一级动力学方程来描述^[19]. Zhu 等^[20] 在研究纳米零价铁对 1,2,4-三氯苯的还原脱氯过程中, 根据还原脱氯的动力学和化学反应速率常数建立了动力学模型, 有效地确

定了三氯苯的主要降解途径及限速步骤. 本研究建立同样的动力学模型, 2,4-D 及降解产物的浓度与时间关系微分方程如下:

$$\frac{dc_{2,4-D}}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_9)c_{2,4-D} \quad (7)$$

$$\frac{dc_{4-CP}}{dt} = k_1c_{2,4-D} + k_4c_{2,4-DCP} - k_6c_{4-CP} \quad (8)$$

$$\frac{dc_{2,4-DCP}}{dt} = k_2c_{2,4-D} - (k_7 + k_5 + k_4)c_{2,4-DCP} \quad (9)$$

$$\frac{dc_{2-CP}}{dt} = k_3c_{2,4-D} + k_5c_{2,4-DCP} - k_8c_{2-CP} \quad (10)$$

$$\frac{dc_{\text{Phenol}}}{dt} = k_9c_{2,4-D} + k_6c_{4-CP} + k_7c_{2,4-CP} + k_8c_{2-DCP} \quad (11)$$

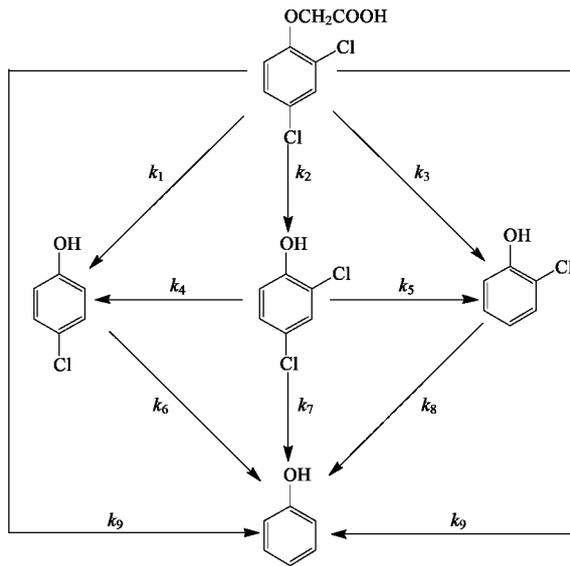


图 7 2,4-D 可能的降解途径

Fig. 7 Possible pathways for degradation of 2,4-D

式中, c 是 2,4-D 及降解产物的浓度 (mg/L), k 是反应速率常数 (h^{-1}), t 指时间 (h).

使用 MATLAB 软件处理以上微分方程, 计算出纳米 Fe_3O_4 还原脱氯降解 2,4-D 的反应速率常数, 结果如表 1.

表 1 2,4-D 脱氯反应速率常数

Table 1 Reaction rate constants for dechlorination of 2,4-D

反应速率常数	k_a/h^{-1}	R^2
k_1	0.004 3	0.98
k_2	0.002 6	0.96
k_3	0.001 5	0.99
k_4	0.001 4	0.97
k_5	0.000 6	0.95
k_6	0.003 2	0.96
k_7	0.001 0	0.97
k_8	0.001 1	0.96
k_9	0.002 0	0.96

速率常数 k 值代表发生反应的可能性和反应速度的快慢, k 值越大, 表示其反应速率和反应发生的可能行就越大. 表 1 中 k_1 、 k_2 、 k_6 分别为 0.004 3、0.002 6 和 0.003 2 h^{-1} , 表明 2,4-D 的降解产物主要是苯酚, 其中间产物是 4-氯酚、2,4-DCP、2-氯酚. 各级反应方程的相关系数均高于 0.95, 表明纳米 Fe_3O_4 对 2,4-D 脱氯降解过程符合一级动力学.

2.3 反应条件对 2,4-D 降解率的影响

2.3.1 2,4-D 初始浓度对降解率的影响

在溶液初始 pH 为 3.0、纳米 Fe_3O_4 投加量为 300 mg/L 条件下, 考察了纳米 Fe_3O_4 对不同初始浓

度 2,4-D 的降解效果, 结果如图 8, 可以看出, 48 h 时初始浓度为 10 mg/L 的 2,4-D 降解率最高, 可达 43%; 浓度在 0 ~ 10 mg/L , 随着 2,4-D 初始浓度的升高其降解率是增大的; 继续增加 2,4-D 浓度到 50 mg/L 时其降解率不足 25%, 由此可见, 当 2,4-D 浓度在 10 ~ 50 mg/L 时, 降解率随浓度升高反而降低.

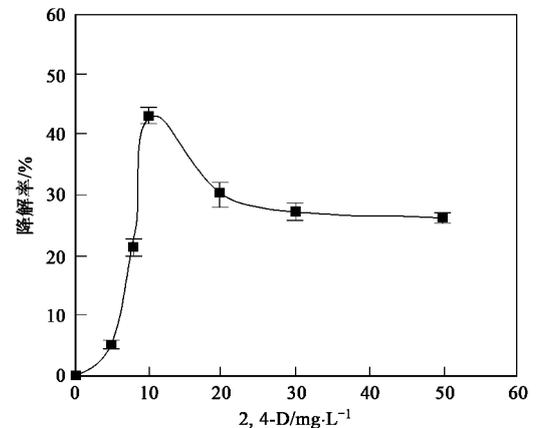


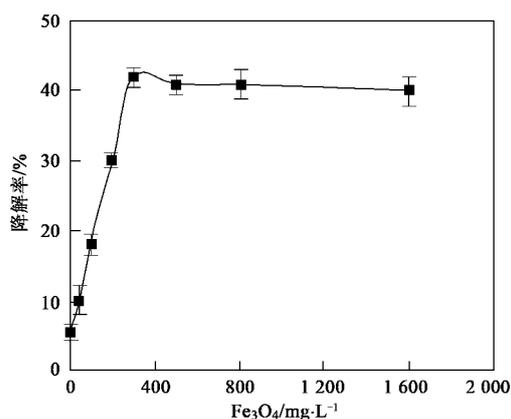
图 8 2,4-D 初始浓度对降解率的影响

Fig. 8 Effect of initial concentration on degradation rate of 2,4-D

Cheng 等^[21] 研究表明 4-氯酚在纳米零价铁表面有 2 个不同类型的过程: 一个是纳米铁还原降解 4-氯酚的化学过程; 另一个是以纳米铁吸附 4-氯酚为主的物理化学过程. 由此可以推断, 2,4-D 在纳米 Fe_3O_4 的表面也有这 2 个过程: 当溶液中 2,4-D 浓度较低时, 被吸附到纳米 Fe_3O_4 表面的 2,4-D 分子都能被迅速降解, 因而制约 2,4-D 在溶液中残留的主要是 2,4-D 分子被纳米 Fe_3O_4 降解的化学过程; 当溶液中 2,4-D 浓度较高时, 被纳米 Fe_3O_4 吸附的 2,4-D 分子大量增加, 只有与纳米 Fe_3O_4 表面接触到的分子才会被降解, 溶液中 2,4-D 的降解受到抑制.

2.3.2 纳米 Fe_3O_4 投加量对 2,4-D 降解率的影响

在溶液初始 pH 为 3.0、2,4-D 初始浓度为 10 mg/L 条件下, 考察了纳米 Fe_3O_4 投加量对 2,4-D 降解效果的影响, 结果如图 9 所示. 可以看出, 纳米 Fe_3O_4 的最佳使用量是 300 mg/L , 过高或过低都不利于 2,4-D 的降解. 在 0 ~ 300 mg/L 范围内, 增加纳米 Fe_3O_4 的用量可以有效提高 2,4-D 与纳米 Fe_3O_4 的接触几率, 并能提供更多的 Fe^{2+} 用于 2,4-D 的脱氯降解; 当纳米 Fe_3O_4 的投加量为 300 mg/L 时, 降解率可达 42%, 继续增加纳米 Fe_3O_4 的用量, 不能提高 2,4-D 的降解率. 这说明, 当其他条件不变时, 纳米 Fe_3O_4 的用量存在一个最佳投加量问题, 当其用量大大超过化学计量比所需的数时, 2,4-D 的降

图9 纳米 Fe₃O₄ 的投加量对 2,4-D 降解的影响Fig.9 Effects of nanoscale Fe₃O₄ dosage on degradation rate of 2,4-D

解速率由其他动力学条件所控制(例如,增加纳米 Fe₃O₄ 用量即增加了其对 2,4-D 的物理吸附),与纳米 Fe₃O₄ 的投加量无关.本实验中,纳米 Fe₃O₄ 的最佳投加量是 300 mg/L.

2.3.3 初始 pH 对 2,4-D 降解率的影响

在 2,4-D 初始浓度为 10 mg/L、纳米 Fe₃O₄ 投加量为 300 mg/L 条件下反应时间 48 h,考察了溶液 pH 对 2,4-D 降解效果的影响,结果见图 10.结果表明,pH 对 2,4-D 还原脱氯降解有显著的影响,在 pH 为 3.0 的条件下,2,4-D 的降解效果最佳,可以达到 44%.当 pH > 3 降解率随 pH 升高而迅速下降,这是因为高 pH 条件下,一方面容易出现 Fe(OH)₃ 和 Fe(OH)₂ 沉淀,附着在 Fe₃O₄ 纳米颗粒的表面,阻碍还原脱氯反应的进行,从而导致 2,4-D 降解率下降;另一方面高 pH 提供不了反应中所需要的 H⁺,即低 pH 有利于 2,4-D 的降解.当 pH 在 1.5 ~ 3.0 范围

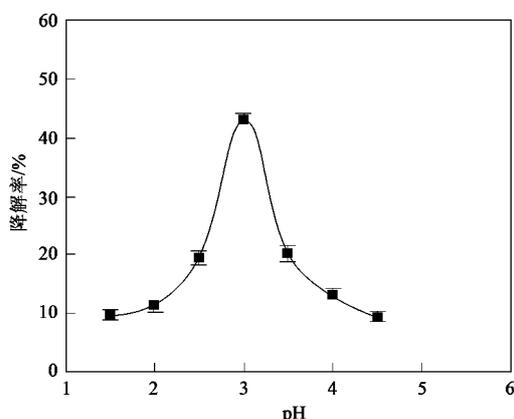


图 10 pH 值对 2,4-D 降解率的影响

Fig.10 Effect of pH on degradation rate of 2,4-D

内,降解率随 pH 的升高而增大,但过低 pH 也不利于 2,4-D 的降解,这主要因为,低 pH 会增加 Fe²⁺ 的热力学稳定性,不利于反应的进行,另外一个原因就是 2,4-D (HA) 是 Lewis 酸,在水中电离成阴离子参加还原脱氯反应,其电离平衡为:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (13)$$

$$\text{p}K_a = -\lg \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (14)$$

由式(13)、(14)可以得出:

$$\lg [\text{A}^-] = \text{pH} - \text{p}K_a + \lg [\text{HA}] \quad (15)$$

从式(15)可以看出,pK_a 是常数,在 [HA] 不变的情况下,增大 [H⁺], [A⁻] 将减小,由此推断,过低 pH 条件会减少参与还原脱氯反应 2,4-D 阴离子的浓度.

2,4-D 的 pK_a 值为 2.6,结合式(15),当溶液的 pH 越接近或等于 pK_a 值时,[A⁻] 的浓度最大,越有利于还原脱氯反应的进行,故此实验中 pH = 3.0 是反应的最佳 pH.

2.3.4 温度对 2,4-D 降解率的影响

在溶液初始 pH 为 3.0、2,4-D 初始浓度为 10 mg/L 和纳米 Fe₃O₄ 投加量 300 mg/L 条件下,考察了温度对 2,4-D 降解率的影响,结果如图 11 所示,可以看出,反应 48 h 时,10℃ 和 30℃ 体系中 2,4-D 的降解率分别是 21% 和 48%. 温度 10℃ 时 2,4-D 降解率明显低于 30℃,这主要是因为,2,4-D 在纳米 Fe₃O₄ 的表面有吸附和降解 2 个过程,一般来说多数污染物的吸附量是随温度的降低而增大的^[22],低温条件增加了 2,4-D 在纳米 Fe₃O₄ 的表面吸附,降解反应受到抑制.

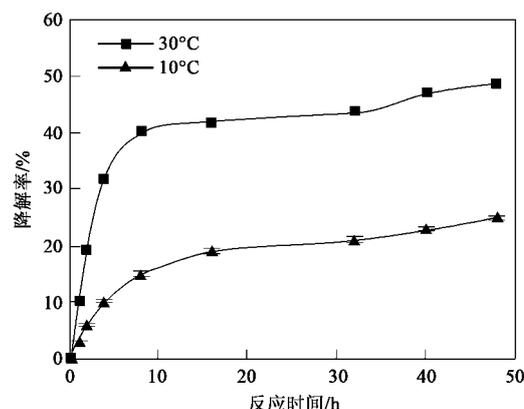


图 11 温度对 2,4-D 降解率的影响

Fig.11 Effects of temperature on degradation rate of 2,4-D

3 结论

(1) 纳米 Fe_3O_4 对 2,4-D 有明显的降解效果, 2,4-D 的降解是一个还原脱氯的过程, 降解的主要产物是苯酚, 其他中间产物是 2,4-DCP、4-CP、2-CP, 溶液中 2,4-D 的降解符合准一级反应动力学。

(2) 2,4-D 初始浓度在 0 ~ 10 mg/L、纳米 Fe_3O_4 投加量 0 ~ 300 mg/L 的范围内, 2,4-D 降解率随初始浓度和纳米 Fe_3O_4 投加量的增加而增大; 温度升高, 可以提高脱氯反应速率。

(3) pH 对 2,4-D 的脱氯降解有显著影响, 在 pH 为 3.0 时, 纳米 Fe_3O_4 对 2,4-D 的还原脱氯效果最好, 这主要是因为纳米 Fe_3O_4 对 2,4-D 的降解是一个耗氢过程, 酸性条件有利于还原脱氯反应的进行。

参考文献:

- [1] Luciano J M, Virginia C, Cecilia G F, *et al.* Dissipation of 2,4-D in soils of the Humid Pampa region, Argentina: a microcosm study[J]. *Chemosphere*, 2007, **68**: 259-265.
- [2] Arnaud B, Samira A, Michel S, *et al.* 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils[J]. *Environ Pollut*, 2005, **138**: 92-99.
- [3] Maleki N, Safavi A, Shahbaazi H R. Electrochemical determination of 2,4-D at a mercury electrode[J]. *Anal Chim Acta*, 2005, **530**: 69-74.
- [4] Anchana P, Hiroyasu N, Eiko S, *et al.* Degradation of carbendazim and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by immobilized consortium on loof sponge [J]. *J Biosci Bioeng*, 2004, **98**: 28-33.
- [5] Dombek T, Dolan E, Schultz J, *et al.* Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions [J]. *Environ Pollut*, 2001, **111**: 21-27.
- [6] Gregory D, Sayles, Guan R. DDT, DDD and DDE dechlorination by zero-valent iron [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 3448-3454.
- [7] Deng B, Burris D R, Campbell T J. Reductive of vinyl chloride in metallic iron-water systems[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 2651-2656.
- [8] 吴德礼, 马鲁铭, 王铮, 等. 零价金属及其化合物降解污染物的研究进展[J]. *环境科学动态*, 2005, **2**: 32-35.
- [9] Butler E C, Hayes K F. Effects of solution composition and pH on the reductive dechlorination of hexachloroethane by iron sulfide[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(9): 1276-1284.
- [10] Butler E C, Hayes K F. Kinetics of the transformation of trichloroethylene and tetrachloroethylene by iron sulfide [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(12): 2021-2027.
- [11] Butler E C, Hayes K F. Kinetics of the transformation of halogenated aliphatic compounds by iron sulfide [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(3): 422-429.
- [12] Paknikar K M, Nagpal V, Pethkar A V, *et al.* Degradation of lindane from aqueous solutions using iron sulfide nanoparticles stabilized by biopolymers[J]. *Scie Technol Adv Mat*, 2005, **6**: 370-374.
- [13] 陈芳艳, 付薛红, 唐玉斌, 等. 超声波协同铁粉降解水中 2,4-二氯酚的研究[J]. *化学世界*, 2007, **4**(7): 414-417.
- [14] 李太友, 刘琼玉, 肖菲. 零价铁体系对 2,4-二氯酚的催化还原脱氯实验研究[J]. *江汉大学学报*, 2002, **19**(3): 27-30.
- [15] Gillham R W, O' Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron [J]. *Ground Water*, 1994, **32**(6): 958-967.
- [16] Weber E J. Iron-mediated reductive transformation: investigation of reaction mechanism [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 716-719.
- [17] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**: 2045-2053.
- [18] Alfred W, Boyle V K, Knight M M, *et al.* Transformation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in four different marine and estuarine sediments: effects of sulfate, hydrogen, and acetate on dehalogenation and side-chain cleavage [J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 1999, **29**: 105-113.
- [19] Johnson T L, Scherer M M, Tratnyek P G. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 2634-2640.
- [20] Zhu B, Lin T, Feng J. Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe^0 particles supported on chitosan and silica [J]. *Chemosphere*, 2006, **65**: 1137-1145.
- [21] Cheng R, Wang J, Zhang W. Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe^0 and nanosized Fe [J]. *J Hazard Mater*, 2007, **144**: 334-339.
- [22] 程荣, 王建龙, Zhang W X. 纳米 Fe^0 颗粒对三种单氯酚的降解[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(6): 698-702.