

镍/铁二元金属对莠去津脱氯特性的影响

魏红¹, 李克斌^{1,2}, 童少平¹, 刘维屏^{1*}

(1. 浙江大学环境科学研究所, 杭州 310029; 2. 西北大学化学系, 西安 710069)

摘要: 为了考察 Ni/Fe 二元金属对莠去津的催化还原特性, 分别以 Fe 粉和 Ni/Fe 体系作为还原和催化剂, 在酸性条件下对莠去津的脱氯特性进行比较, 并讨论了 pH 值、Ni/Fe 配比以及金属添加量等因素对莠去津脱氯效率的影响。结果表明: 与 Fe 粉比较, Ni/Fe 体系对莠去津具有很明显的催化脱氯特性。在 pH=2 时, 1.22% (W/W) Ni/Fe 体系 30 min 对莠去津的脱氯效率大于 90%, 相同条件下用 Fe 粉还原时, 90 min 脱氯效率仅为 22.21%。通过 Fe 粉和 Ni/Fe 表面形态的比较以及实验结果的分析, 对 Ni/Fe 体系的催化还原脱氯机理进行了初步探讨。

关键词: Ni/Fe 二元金属; 莠去津; 催化; 还原; 脱氯

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)01-0154-04

Reductive Dechlorination of Atrazine by Ni/Fe Bimetallic Particles

WEI Hong¹, LI Ke-bin^{1,2}, TONG Shao-ping¹, LIU Wei-ping¹

(1. Institute of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Dechlorination of atrazine under acidic conditions was studied by using Fe and Ni/Fe bimetallic particles respectively for the confirmation of the catalytic role of Ni/Fe. Effect of pH value, Ni/Fe proportion and dosage of metal powder were discussed as well. The results indicated that Ni/Fe bimetallic particles was very effective for dechlorination of atrazine, with the dechlorination efficiencies above 90% by using 1.22% (W/W) Ni/Fe at pH value of 2.0 in 30 minutes, very superior to Fe particle with the dechlorination efficiencies only 22.21% in 90 minutes under the same conditions. By the comparison of the surface morphology of both Fe and Ni/Fe and experimental results, catalytic mechanism of Ni/Fe bimetallic particles was also proposed.

Key words: Ni/Fe bimetallic particles; atrazine; catalytic; reductive; dechlorination

莠去津使用广泛, 因其相对较长的半衰期, 是常被检测到的农药残留物^[1]。因此有必要寻求一种有效的方法来修复被其污染的地下水和土壤。

自 Gillham 和 O'Hannesin^[2]指出金属铁屑可以用于地下水的修复以来, 用零价铁及其二元金属催化还原脱氯成为非常活跃的研究领域^[3-11]。Muftikian 等最先将 Pd/Fe 用于还原脱氯, 发现其大大促进了还原脱氯的速率。不过二元金属体系的反应性依赖于有机氯化物的性质^[7,12]。Fe 粉对莠去津的还原脱氯, T. Dombek 等在 N₂ 气保护下对此做过研究, 并对产物进行了分析^[13,14]。二元金属对莠去津的催化脱氯特性目前国内外还未见报道。本研究目的在于考察 Ni/Fe 二元金属对莠去津的催化还原脱氯效率, 并进一步探讨 pH 值、Ni/Fe 配比、金属添加量等因素对脱氯效率的影响, 同时对体系的催化还原脱氯机理也进行了初步探讨。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

还原铁粉(40~70目): 分析纯, 上海化学试剂

采购供应站提供; 甲醇: 色谱纯, 上海凌峰化学试剂有限公司提供; NiSO₄·6H₂O: 分析纯, 原上海试剂二厂生产; 莠去津: 美国 chemical service 公司提供, 纯度 > 99%。

1.2 Ni/Fe 二元金属的制备^[7]

称取一定量的铁粉置入烧杯中, 用 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 清洗除去表面杂质和氧化层(同时有助于表面的活化), 再用去离子水洗至中性。将 NiSO₄·6H₂O 配制成一定浓度水溶液与处理过的 Fe 粉反应, 制成具有 Ni 镀层的 Fe 的二元金属催化还原剂(Ni/Fe 配比通过原子吸收法测定)。将制备的催化剂用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液和去离子水清洗, 直至无 Cl⁻ 离子检出(氯离子选择电极测定), 然后在真空条件下 80℃ 烘干 10h, 保存在棕色瓶中。

1.3 脱氯反应

配制浓度为 5000 mg·L⁻¹ 的莠去津甲醇储备液, 每次取一定量置于 250 mL 锥形瓶, 用去离子水

收稿日期: 2003-02-28; 修订日期: 2003-05-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30270767)

作者简介: 魏红(1977~), 女, 博士生, 主要从事水污染防治技术的研究

* 通讯联系人

稀释至刻度,浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,加入制备的催化剂开始反应.锥形瓶用橡胶塞轻塞,在磁力搅拌器上恒温定速反应($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 300 r/min),pH 值通过 pHs-29A 型酸度计测定.滴加 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 调节.每 15 min 取样 1 次,过 PTFE 滤膜(预备实验证明:滤膜对莠去津没有吸附作用),作 HPLC 分析.

1.4 分析方法

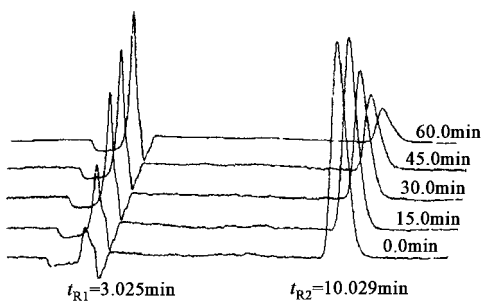
Ni/Fe 配比通过原子吸收法测定.样品用 2:1 的 HCl:HNO₃ 溶解,然后稀释用 AAS 5FL 型原子吸收仪测定(德国 Analytik Jena GmbH);Fe 粉及 Ni/Fe 的表面形态通过扫描电镜检测(S-570 型, HITACHI 公司).

莠去津浓度的测定采用 Shimadzu LC-10AdvP 型高效液相色谱仪(SPD-M10Avp 二极管阵列检测器和 Class-vp 色谱工作站).色谱柱: YWG C₁₈ 柱 ($250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm i.d.}$, $10\mu\text{m}$);流动相: 甲醇:水(非缓冲体系) = 65:35;流速 $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温: $35\text{ }^{\circ}\text{C}$;检测波长: 218 nm .

2 结果与讨论

2.1 莠去津降解过程中的 HPLC 谱图

在本实验 HPLC 条件下,通过标样分析,莠去津的保留时间为 10.029 min .由图 1 可知,随着反应的进行, $t_{\text{R}2} = 10.029\text{ min}$ 的峰高降低, $t_{\text{R}1} = 3.025\text{ min}$ 的产物峰不断升高,60 min 时莠去津几乎完全降解.反应结束后,用 HNO₃-AgNO₃ 溶液滴定反应液,有白色沉淀,证明溶液中有 Cl⁻ 离子存在,说明莠去津发生了还原脱氯反应.



(pH = 2.0, $c_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ni/Fe = 1.22%)

图 1 莠去津降解过程中 HPLC 谱图

Fig.1 HPLC spectra of samples at various times

2.2 不同配比 Ni/Fe 体系对莠去津的脱氯效率

与 Fe 粉比较, Ni/Fe 体系对莠去津具有非常明显的催化还原脱氯特性.由图 2 可知:在 pH = 3.0, 随着 Ni/Fe 配比的升高,莠去津的脱氯效率增大.

Ni/Fe 配比分别为 0%、0.833%、1.11% 和 1.22% 时,莠去津 45 min 的脱氯效率依次为 5.94%、39.32%、45.33% 和 85.67%.而且当 Ni/Fe 配比从 0.833% 增加到 1.22% 时,莠去津 15 min 的脱氯效率增大了近 2 倍.

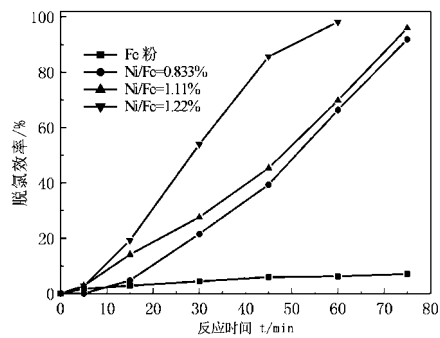


图 2 pH = 3.0 时,不同配比 Ni/Fe 对莠去津的脱氯效率比较 ($c_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.2 Dechlorination efficiencies of different proportions of Ni/Fe at pH value of 3.0 ($c_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

对于不同配比 Ni/Fe 体系的催化还原趋势,以及最佳 Ni/Fe 配比的确定还在进一步研究中.

2.3 不同 pH 值下 Fe 粉与 Ni/Fe 体系对莠去津的脱氯效率比较

已有的研究表明:pH 值对化学还原法脱氯技术有很大的影响^[7,16],图 3 为不同 pH 值对 Fe 粉、Ni/Fe 体系还原莠去津脱氯效率的影响.由图 3 可见,

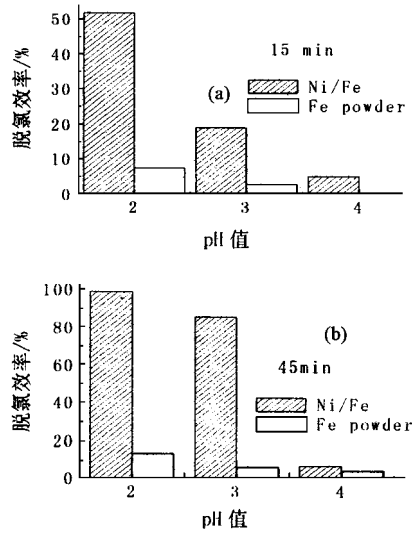


图 3 不同 pH 值下 Fe 粉与 Ni/Fe 体系(1.22%)对莠去津的脱氯效率

Fig.3 dechlorination efficiencies of atrazine by using Fe and Ni/Fe at different pH value

随着 pH 值的升高,两者对莠去津的脱氯效率明显降低. Fe 粉还原时, pH = 2.0, 莠去津 15 min 的脱氯效率为 7.45 %, pH = 3.0 为 2.85 %,而在 pH = 4.0 时,脱氯效率仅为 0.38 %;对于 1.22 % Ni/ Fe 体系, pH = 2.0, 15 min 的脱氯效率为 51.78 %, pH = 3.0 时为 19.08 %, pH = 4.0 时不超过 5.08 %. 图 3 (b) 莠去津 45 min 的脱氯效率与图 3(a) 呈相同的趋势.

关于 pH 值对金属还原莠去津的影响,一般认为, pH 值越低,越有助于铁的溶解,有助于莠去津在铁的表面发生反应. 另外,莠去津的 pK_a 值为 1.7, 根据公式^[15]:

$$\phi_{\text{ions}} = \frac{1}{[1 + 10^{(pH - pK_a)}]}$$

(1)

ϕ_{ions} : 莠去津的质子化分率

pH = 2.0 时,大约有 33 % 的莠去津质子化,而 pH = 4.0 时,只有 1 % 质子化. 质子化的三嗪环电负性很强,使电子云分布偏向三嗪环, C—Cl 键能减弱,有助于脱氯反应的进行. Pospisil 等指出^[16]: 在汞电极存在下,莠去津的电化学还原脱氯反应需要酸性介质,反应的活性物质就是质子化的莠去津.

2.4 金属添加量的影响

由表 1 可以看出: pH = 2.0 时, Fe 粉添加量从 $8.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 减少到 $2.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 莠去津 90 min 脱氯效率从 22.21 % 降低为 3.27 %, 降低了近 7 倍; Ni/ Fe 体系减少同样量时,莠去津 45 min 的脱氯效率从 98.77 % 降低为 12.08 %. 上述结果表明,金属添加量对莠去津的脱氯效率有很大影响,说明金属还原莠去津与其表面性状有重要的关系.

表 1 不同金属添加量对莠去津脱氯效率的影响¹⁾

Table 1 Dechlorination efficiencies of atrazine by using Ni/ Fe at different doses of metal additive

金属添加量 / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	莠去津的脱氯效率/ %	
	Fe 粉(90 min)	1.22 % Ni/ Fe(45 min)
8.0	22.21	98.77
4.8	6.38	63.82
2.4	3.27	12.08

1) pH = 2.0, $c_0 = 20\text{ mg/L}$

2.5 Ni/ Fe 催化还原莠去津的机理探讨

2.5.1 Fe 粉、Ni/ Fe 二元体系的表面特征(SEM 图)

在金属催化还原脱氯反应中,金属的表面性质对反应的影响非常大^[10]. 由图 4 看出: Fe 粉的表面很光滑,孔径大; Ni/ Fe 体系(1.22 % W/ W)的表面犹如海绵状, Ni 均匀分散在 Fe 粉的表面,表面积和

孔隙率增大,更有利于吸附 H_2 和莠去津,发生催化还原脱氯反应.

2.5.2 Ni/ Fe 对莠去津催化还原脱氯机理的探讨

根据以上的实验结果及文献报道^[9],莠去津在 $\text{Fe}^0\text{-Ni-H}_2\text{O}$ 体系中,有以下反应:

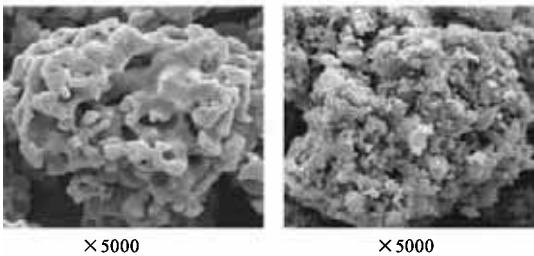
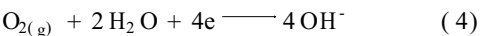
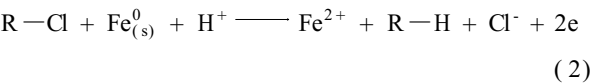


图 4 铁粉(左),镍/铁(右)的 SEM

Fig. 4 SEM image of Fe powder(left) and Ni/ Fe(right)

从反应(2)~(4)看出,体系中存在 2 种主要的还原剂: $\text{Fe}_{(\text{s})}^0$ 和 H_2 . 莠去津能够通过 2 种途径进行还原脱氯反应(图 5 所示). ①在 Fe 粉表面通过电子转移发生还原反应; ② H_2 的还原作用. 单独 H_2 是一种很迟钝的还原剂,只有体系中有催化剂,或者能够提供某种催化功能的物质存在的情况下, H_2 的快速还原作用才成为可能^[17]. Ni 作为常用的加氢催化剂,表面对 H_2 有很强的吸附能力,并将其分解为还原性更强的原子 H,从而加速莠去津的还原脱氯反应.

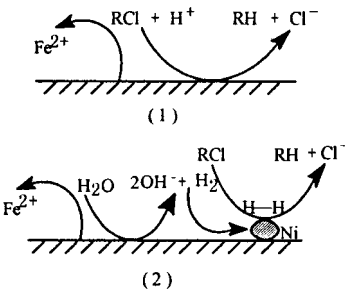


图 5 Ni/ Fe 体系对莠去津的催化还原脱氯机理

Fig. 5 Mechanism of atrazine catalytic reduction by using Ni/ Fe system

Fe 粉还原莠去津时,主要按图 5 所示途径 ①进行反应; Ni/ Fe 体系主要按途径 ②对莠去津进行还原脱氯反应,具有催化作用. 随着 Ni/ Fe 配比的增

加, Ni 在 Fe 粉表面均匀分布, 表面积增大(图 4)。在低 pH 值下, 更多的 H_2 吸附在 Ni/Fe 海绵状的表面, 对同时吸附在其表面并且大部分已经质子化的莠去津进行还原反应, 因此 Ni/Fe 体系对莠去津表现出显著的催化还原脱氯特性。

3 结论

在相同条件下, 与 Fe 粉比较, Ni/Fe 二元体系对莠去津的还原脱氯具有明显的催化作用。溶液 pH 值影响莠去津的质子化和 Fe 粉溶解(H_2 的产生), 进而影响 Ni/Fe 体系对莠去津的催化还原脱氯效率。Ni/Fe 体系对莠去津的催化还原脱氯效率的提高, 主要通过增加 Ni/Fe 配比增大其表面积, 表面吸附 H_2 , 将其分解为还原性更强的原子 H, 并结合 Fe 粉的还原性对莠去津达到催化还原脱氯作用。金属添加量对脱氯效率也有很大贡献。

参考文献:

- [1] Wackett L, Atrazine pathway map. The University of Minnesota Biocatalysis/ Biodegradation Database. Available on-line at <http://www.lab.med.umn.edu/umbdb/> Gillham.
- [2] Gillham R W, O'Hannesin S F. Modern trends in Hydrology [A]. Hamilton, Canada. International Association of Hydrologists Conference, 1992.
- [3] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. Ground Water, 1994, **32**:958.
- [4] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. Environ Sci Technol., 1994, **28** (12):2045 ~ 2053.
- [5] 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.
- [6] Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, **30**:66 ~ 71.
- [7] 全燮, 刘会娟, 杨凤林, 等. 二元金属体系对水中多氯有机物的催化还原脱氯特性[J]. 中国环境科学, 1998, **18**(4):333 ~ 336.
- [8] Roberts A L, Totten L A, *et al.* Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, **30**(8):2654 ~ 2659.
- [9] Seunghye Choe, Sang-Hyun Lee, *et al.* Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe^0 [J]. Chemosphere, 2001, **42**:367 ~ 372.
- [10] Yihui Liu, Fenglin Yang, *et al.* Catalytic Dechlorination of chlorophenols in water by palladium/iron[J]. Wat Res., 2001, **35**(8):1887 ~ 1890.
- [11] Muftikian R, Fernando Q, Korte N A. Method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water[J]. Wat Res., 1995, **29**(10):2434 ~ 2439.
- [12] Kim Y, Carraway E R. Dechlorination of pentachlorophenol by zero-valent iron and modified zero-valent irons[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, **34**(10):2014 ~ 2017.
- [13] Dombek T, Dolan E, Schultz J, *et al.* Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions[J]. Environ Pollution, 2001, **11**:21 ~ 27.
- [14] Stephen J Monson, Li Ma, *et al.* Confirmation and method development for dechlorinated atrazine from reductive dehalogenation of atrazine with Fe^0 [J]. Analytica Chimica Acta, 1998, **373**:153 ~ 160.
- [15] 李克斌, 刘维屏, 等. 灭草松在腐植酸上的吸附及其机理[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(6):754 ~ 758.
- [16] Pospisil L, Trskova R, *et al.* Electrochemistry of s-triazine herbicides: reduction of atrazine and terbutylazine in aqueous solutions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, **395**:189 ~ 193.
- [17] House H O. Modern Synthetic Reactions[M]. second ed. Benjamin, Menlo Park, CA. 1972. 145 ~ 227.