

均相 Co/PMS 系统降解吡虫啉的影响因素及降解途径研究

陈晓阳^{1,2}, 陈景文^{1*}, 杨萍¹, 乔显亮¹

(1. 大连理工大学环境科学与工程系, 大连 116024; 2. 浙江省农科院环境资源与土壤肥料研究所, 杭州 310021)

摘要: 过渡态 Co^{2+} 催化分解 KHSO_5 (Co/PMS) 系统是一种新型的高级氧化技术, 其反应体系可以产生强氧化性的硫酸自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)。以杀虫剂吡虫啉为目标污染物, 重点研究了溶液中 PMS 浓度、 Co^{2+} 浓度和无机阴离子 (H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 和 Cl^-) 对 Co/PMS 系统降解吡虫啉的影响。结果表明, 吡虫啉的降解遵循准一级动力学, 其降解速率与氧化剂 PMS 浓度和催化剂 Co^{2+} 的浓度呈正相关。吡虫啉的降解速率随着 PMS 和 Co^{2+} 浓度的增加而增大, 但是当 PMS 与吡虫啉的摩尔比大于 20 时, 增加 PMS 的浓度对吡虫啉的降解速率反而有一定程度的抑制。 H_2PO_4^- 能促进 Co/PMS 系统对虫啉的降解; 低浓度的 HCO_3^- 促进吡虫啉的降解, 高浓度则为抑制作用; Cl^- 抑制吡虫啉的降解, 而 NO_3^- 则对整个降解过程影响不明显。研究中采用 GC/MS 分析吡虫啉降解的中间产物, 得到了 6-氯烟酸和 6-氯烟酰胺 2 种主要的中间产物, 并由此推测其可能的降解途径。

关键词: 高级氧化技术 (AOTs); 硫酸自由基; 无机离子; 降解机理; 废水处理; 吡虫啉

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)12-2816-05

Influential Factors and Degradation Pathway of Imidacloprid by Homogeneous Co/PMS System

CHEN Xiao-yang^{1,2}, CHEN Jing-wen¹, YANG Ping¹, QIAO Xian-liang¹

(1. Department of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Institute of Environment, Resource, Soil and Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: Cobaltous-mediated decomposition of peroxymonosulfate (Co/PMS) system is one of novel advanced oxidation technologies (AOTs), which leads to the formation of very strong oxidizing species in aqueous phase. Effects of PMS concentrations, Co^{2+} concentrations and various inorganic anions (H_2PO_4^- , HCO_3^- , NO_3^- , Cl^-) on the degradation of Imidacloprid induced by Co/PMS system was investigated as emphasis. The degradation kinetics of imidacloprid followed pseudo first-order kinetics and reaction rates related to PMS and Co^{2+} concentrations. The reaction rates increased with increasing $[\text{PMS}]$ and $[\text{Co}^{2+}]$ when the other parameters were constant. However, the decrease of degradation rates was found when the molar ratio of PMS versus imidacloprid was over 20. The effects of H_2PO_4^- had positive effect on the degradation of Imidacloprid, low concentration HCO_3^- had positive effect and high concentration HCO_3^- had negative effect, Cl^- had negative effect, while NO_3^- had little effect. Based on the results of GC/MS, two main intermediates were identified, 6-chloronicotinic acid and 6-chloronicotinamide, and the reaction pathway for $\text{SO}_4^{\cdot-}$ induced by homogeneous Co/PMS was proposed accordingly.

Key words: advanced oxidation technologies (AOTs); sulfate radical; inorganic ion; degradation mechanism; wastewater treatment; Imidacloprid

高级氧化技术 (AOTs) 利用反应中生成的强氧化性自由基 ($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OOH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$), 将有机污染物降解成小分子物质, 甚至矿化成 CO_2 、 H_2O 和相应的无机离子^[1~3]。其中, 基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的 AOTs 是具有发展潜力的新型技术^[4~6]。研究表明, 在中性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化还原电位比 $\cdot\text{OH}$ 还要高, 多数有机污染物都能够被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 完全降解^[7~9]。产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的方法主要有 2 类^[4~12], 一是 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的辐射分解、光解和高温热解, 其次是过渡金属离子催化分解 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KHSO_5 。其中, 利用过渡态的 Co^{2+} 催化 KHSO_5 可以产生以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主的活性物种, 而且反应条件简单

温和, 被普遍认为是一种较好的产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的方法^[8,9,12]。 KHSO_5 是单过氧硫酸氢盐 (PMS), 是 Oxone ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) 的活性成分, 是一种不对称的过氧化物, 有着比 H_2O_2 更高的氧化还原电位。所以, Co/PMS 是一种类 Fenton 反应体系, 其最大优点是可在较宽的 pH 值范围 (3~8) 都能保持较高的氧化活性, 并且 Co^{2+} 的用量很少, 真正起到了催化活性^[8]。

收稿日期: 2007-01-12; 修订日期: 2007-03-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2003CB415006)

作者简介: 陈晓阳 (1978~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为高级氧化技术在废水处理中的应用, E-mail: chenxiaoyang780509@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: jwchen@dlut.edu.cn

吡虫啉(Imidacloprid)是一种新型的烟碱甲胺类杀虫剂,是有机磷农药的替代品,每年的产量和用量都很大.与其他农药相比,吡虫啉的水溶解度较高(0.51 g/L, 20℃),容易迁移而污染地表和地下水.此外,吡虫啉具有很好的化学稳定性,用普通的生化法和化学法很难将吡虫啉降解,因而受到普遍关注^[13].

实际废水中普遍存在着许多无机离子,例如 H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 和 Cl^- 等. Fenton 试剂一直没有得到真正的工业化应用,一个主要的原因就是反应体系容易受实际水体中的无机阴离子的影响而失活.关于 Co/PMS 体系,这方面的研究鲜见报道.本研究以吡虫啉为目标污染物,通过均相 Co/PMS 系统对吡虫啉的降解研究,探讨了影响反应动力学的因素,着重分析了各种无机离子对反应体系的影响,揭示了 Co/PMS 系统降解吡虫啉的机理.

1 材料与方法

1.1 试剂

吡虫啉,纯度 98%,大连理工大学精细化工重点实验室合成,结构式如图 1 所示. Oxone 购于浙江上虞洁华化学品有限公司. 二氯甲烷为色谱纯试剂,购美国于 Tedia 公司. 甲醇、 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_4 、 NaHCO_3 、 NaCl 、 NaNO_2 、 NaNO_3 和无水 Na_2SO_4 均为分析纯,购于天津科密欧试剂公司.

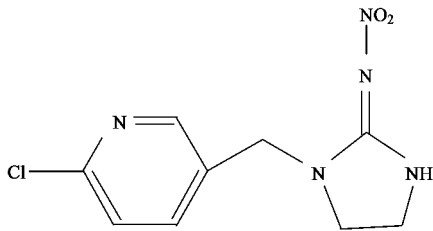


图 1 吡虫啉的结构

Fig.1 Structure of Imidacloprid molecule

1.2 实验方法

实验在 Pyrex 反应器中进行,温度控制在 20 ~ 25℃,反应液的体积为 500 mL. 反应以 PMS 的加入为计时零点,每隔一段时间取样(5 mL),立即加入等体积的甲醇淬灭反应,混合均匀分析,具体的反应条件见图中说明文字. 为确保得到足够的中间产物以进行定性分析,吡虫啉的初始浓度为 300 mg/L. 样品前处理步骤为:向 30 mL 反应液中加入 10 mL 的 NaNO_2 (10 g/L)淬灭剂,然后用 40 mL 的二氯甲烷萃取 3 次,萃取液用无水硫酸钠脱水,旋转蒸发至 1

mL. 实验重复 3 次.

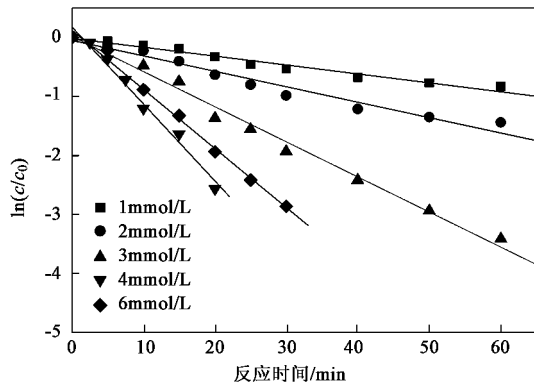
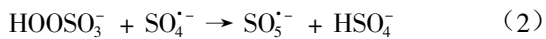
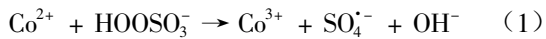
1.3 分析方法

吡虫啉的浓度采用 Agilent 1100 型 HPLC 测定. 色谱柱为 Hypersil-ODS 反相柱(C_{18} , 4.6 mm × 250 mm, i. d. 5.0 μm). 液相条件:柱温 30℃,检测波长 270 nm,流动相为水(pH = 3)/乙腈(ACN) = 80/20,流动相的流速为 1 mL/min. 中间产物采用 Agilent 6890N/5973I GC/MS 分析测定,气相分离采用 HP-5 MS 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm). 质谱检测器(MSD)为 EI 电离源(70 eV),离子源温度为 230℃;载气(He)流量为 1.0 mL/min,进样量 1 μL ,进样口温度为 250℃,采用不分流模式. 色谱柱采用升温程序. 升温程序如下:60℃保持 1 min,然后以 25 °C/min 的速率升温到 180℃,再以 5 °C/min 的速率升温 270℃保持 5 min.

2 结果与讨论

2.1 Co^{2+} 和 PMS 浓度对吡虫啉降解速率的影响

图 2 为不同浓度的 PMS 对吡虫啉的降解速率的影响. 结果表明,随 PMS 浓度的升高,吡虫啉的降解速率加快,但当 PMS 的浓度大于 4.0 mmol/L (PMS 与吡虫啉的摩尔比为 20)时,再增加 PMS 的浓度,对吡虫啉的降解速率产生了一定程度的抑制. 这主要是由于:如式(1)所示,增加 PMS 的浓度可以产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 来攻击吡虫啉分子,从而加快其反应速率;另一方面,由式(2)可以看出,过多的 PMS 是 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的淬灭剂,从而影响了吡虫啉的反应速率^[14]. 这与 Fenton 体系中过多的 H_2O_2 反而是 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂的情况类似.



[吡虫啉] = 0.2 mmol/L, $[\text{Co}^{2+}] = 0.2 \text{ mmol/L}$

图 2 PMS 浓度对吡虫啉降解速率的影响

Fig.2 Effect of PMS concentration on the degradation of Imidacloprid

Co^{2+} 浓度对吡虫啉降解速率的影响如图 3 所示.随着 Co^{2+} 浓度的升高,吡虫啉的降解速率也显著加快.值得指出的是,虽然增加 Co^{2+} 的浓度可以加快反应速率,但是相比 Fenton 试剂中的 Fe^{2+} 来说, Co^{2+} 对环境不够友好,因此在满足一定的污染物去除效率的前提下,应尽可能地降低 Co^{2+} 的量.从图 3 可以看出,在 Co^{2+} 浓度为 $40\text{ }\mu\text{mol/L}$ (2.36 mg/L) 的时候,即 PMS 与 Co^{2+} 的摩尔浓度比为 100 时,即可以达到很好的催化效果,此时吡虫啉的半减期为 27 min ,吡虫啉可以很快去除.

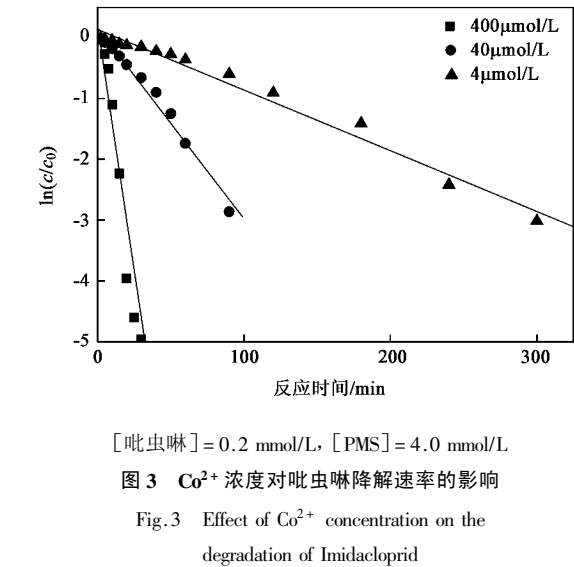
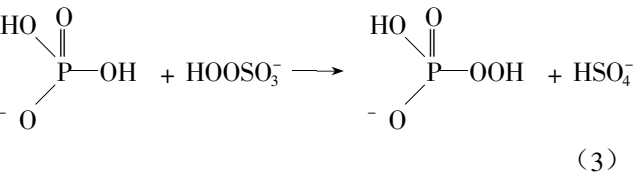


图 3 Co^{2+} 浓度对吡虫啉降解速率的影响
Fig.3 Effect of Co^{2+} concentration on the degradation of Imidacloprid

2.2 无机离子对 Co/PMS 体系降解吡虫啉的影响

选择添加 NaH_2PO_4 、 NaHCO_3 、 NaNO_3 和 NaCl 来考察无机阴离子对 Co/PMS 系统的影响.

如图 4 所示, H_2PO_4^- 浓度越高,吡虫啉的降解速率越快. Sanchez 等^[15] 研究表明, H_2PO_4^- 可以与 H_2O_2 反应生成过氧磷酸盐(H_2PO_5^-)的活性物种. PMS 是一种不对称的过氧化物,因此也有可能和 H_2PO_4^- 反应而生成 H_2PO_5^- [式(3)],生成的 H_2PO_5^- 可能进一步与金属离子配位生成其他活性物种,从而加速降解速度. Ouyang 等^[16] 的研究也表明, SO_4^{2-} 与 H_2PO_4^- 反应不能生成其他活性较低的自由基,从而佐证了这个机理.所以 H_2PO_4^- 对 Co/PMS 系统降解吡虫啉有很大的促进作用.



从图 5 可以看出,低浓度 ($\leq 10\text{ mmol/L}$) 的

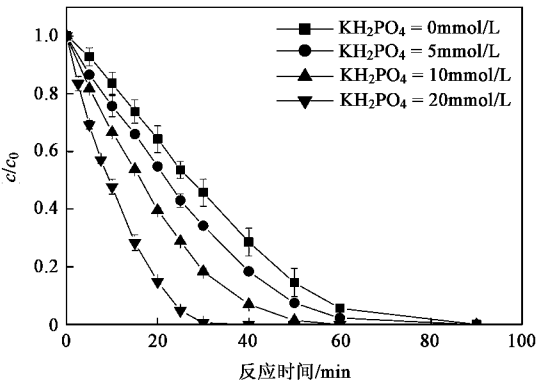


图 4 H_2PO_4^- 对 Co/PMS 系统降解吡虫啉的影响
Fig.4 Effect of different concentrations of H_2PO_4^- on the degradation of Imidacloprid with Co/PMS reagent

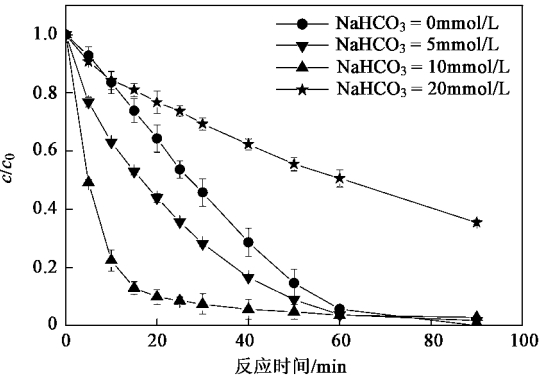
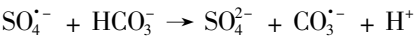


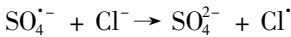
图 5 HCO_3^- 对 Co/PMS 系统降解吡虫啉的影响
Fig.5 Effect of different concentrations of NaHCO_3 on the degradation of Imidacloprid with Co/PMS reagent

HCO_3^- 可以明显地促进 Co/PMS 系统对吡虫啉的降解,随着 HCO_3^- 的浓度升高到 20 mmol/L ,对吡虫啉的降解产生一定程度的抑制.可以从以下 3 方面解释:① HCO_3^- 可能与 PMS 反应生成过碳酸盐化合物^[17],从而表现出更强的氧化能力,加速吡虫啉的降解;② 如式(4)所示, HCO_3^- 可以与 SO_4^{2-} 生成 CO_3^{2-} ^[16],但这个反应的速率常数与 SO_4^{2-} 和有机物反应速率常数 $[10^7 \sim 10^9\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})]$ 相比较小^[18],因此对体系的影响也不大;③过量的 HCO_3^- 可以改变体系的 pH 值,在碱性 pH 范围内, Co^{2+} 有一部分沉淀而失活,从而降低了反应速率.所以, HCO_3^- 对 Co/PMS 反应体系的影响是这 3 种效应综合作用的结果.

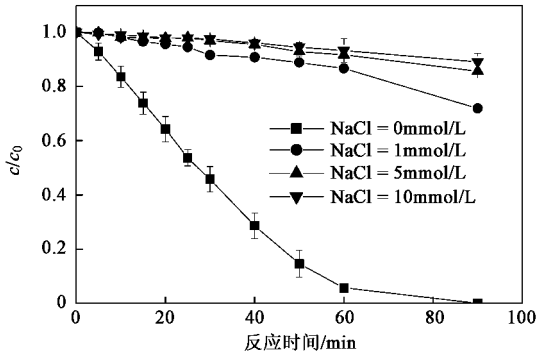


$k = (1.8 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \quad (4)$

图 6 为 Cl^- 对 Co/PMS 系统降解吡虫啉的影响,结果表明 Cl^- (0 ~ 10 mmol/L)对吡虫啉的降解具有明显的抑制作用.这主要是因为 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 能够氧化 Cl^- 生成 $\text{Cl}^\cdot$,如式(5)所示,其反应速率常数很大,而 $\text{Cl}^\cdot$ 的活性比 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 低,从而成为 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的淬灭剂^[16,19].



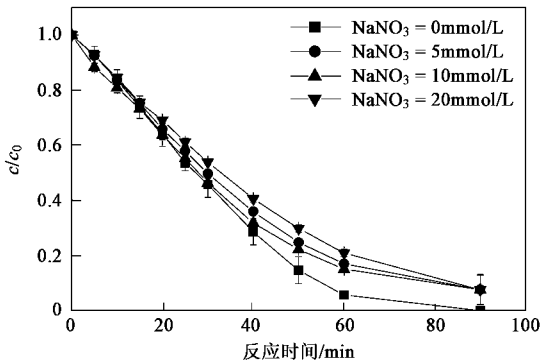
$k = (2.3 \pm 0.1) \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \quad (5)$



[吡虫啉] = 0.2 mmol/L, [PMS] = 4.0 mmol/L,
[Co²⁺] = 0.04 mmol/L

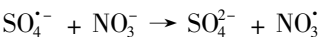
图 6 Cl^- 的浓度对 Co/PMS 系统降解吡虫啉的影响
Fig.6 Effect of different concentrations of NaCl on the degradation of Imidacloprid with Co/PMS reagent

NO_3^- 对 Co/PMS 体系降解吡虫啉的影响如图 7 所示, NO_3^- (0 ~ 20 mmol/L)对吡虫啉的降解速率几乎没有什么影响,推测原因是:一方面,PMS 不能与 NO_3^- 反应生成其他活性物质,另一方面,如式(6)所示, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 虽然能与 NO_3^- 反应生成其他活性较低的自由基,但反应速率很慢^[16].



[吡虫啉] = 0.2 mmol/L, [PMS] = 4.0 mmol/L,
[Co²⁺] = 0.04 mmol/L

图 7 NaNO_3 的浓度对 Co/PMS 系统降解吡虫啉的影响
Fig.7 Effect of different concentrations of NaNO₃ on the degradation of Imidacloprid with Co/PMS reagent



$k = (5.6 \pm 0.5) \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \quad (6)$

2.3 均相 Co/PMS 降解吡虫啉机理的初步研究

利用 GC/MS 对吡虫啉的降解产物进行分离和鉴定,其主要产物如图 8 所示.

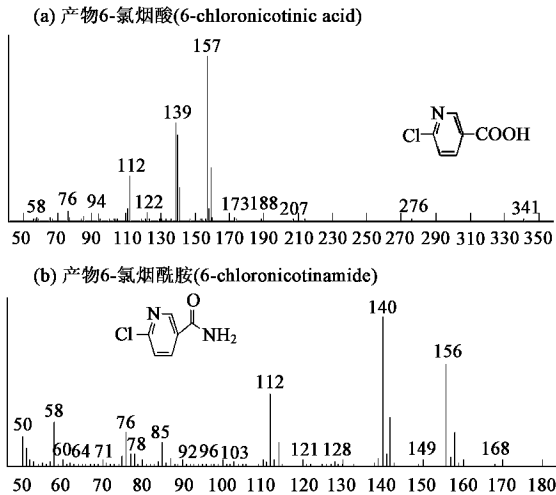


图 8 采用 GC/MS 鉴定的 2 种主要中间产物的 EI 质谱图
Fig.8 EI mass spectrum of main intermediates of Imidacloprid by Co/PMS with GC/MS

本实验检测到了 6-氯烟酸和 6-氯烟酰胺 2 种主要的中间产物,据此,可推测 Co/PMS 降解吡虫啉的可能降解途径(图 9): $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 是很好的单电子氧化剂,可以直接攻击吡虫啉,发生电子转移反应,生成吡虫啉自由基阳离子;自由基阳离子相对不稳定, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 可能进一步进攻吡虫啉分子的咪唑烷(咪唑烷很容易被氧化开环)和连接咪唑烷与吡啶环的 C 原子,导致吡虫啉分子开环和断裂,推测生成 6-氯烟酰胺和 6-氯烟酰醛.而 6-氯烟酰醛则很容易进一步氧化为 6-氯烟酰胺,然后进一步氧化开环为其他小分子的化合物,直至进一步降解生成 CO_2 和 H_2O .

3 结论

- (1) Co/PMS 系统降解吡虫啉的反应遵循准一级反应动力学.吡虫啉的降解速率与 PMS 和 Co^{2+} 浓度正相关,但当 PMS 和吡虫啉的摩尔比达到 20 时,增加 PMS 的浓度对吡虫啉的降解速率反而有一定的抑制作用.
- (2) H_2PO_4^- 能促进 Co/PMS 系统对虫啉的降解;低浓度的 HCO_3^- 促进吡虫啉的降解,高浓度则为抑制作用; Cl^- 抑制吡虫啉的降解,而 NO_3^- 则对整个反应体系的影响不大.

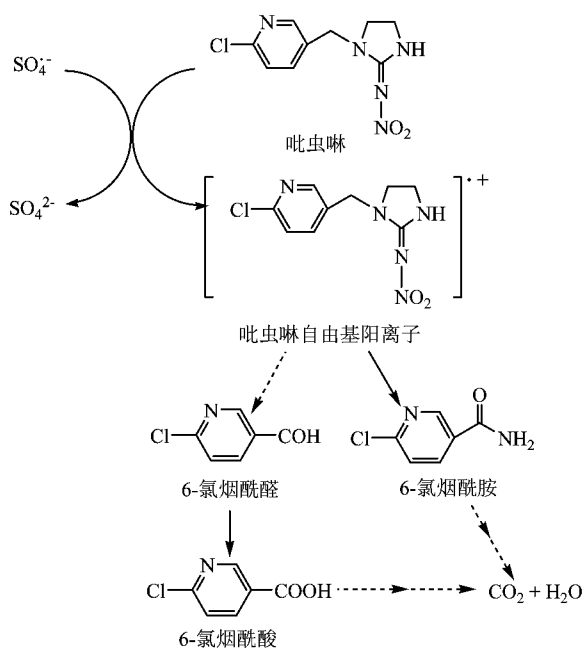


图9 均相 Co/PMS 系统降解吡虫啉的可能反应途径

Fig.9 Proposed degradation pathway for Imidacloprid under homogeneous Co/PMS system

(3) 反应从 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 直接攻击吡虫啉分子生成吡虫啉自由基阳离子开始,而后 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进一步进攻咪唑环和连接咪唑环与吡啶环的 C 原子,导致吡虫啉分子开环和断裂生成 6-氯烟酰醛和 6-氯烟酰胺.6-氯烟酰醛很容易进一步氧化为 6-氯烟酰酸,直至进一步的矿化。

参考文献:

- [1] Chamorro E, Marco A, Esplugas S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability [J]. Water Res, 2001, **35**(4): 1047 ~ 1051.
- [2] 陈琳, 杜瑛珣, 雷乐成. UV/ H_2O_2 光化学氧化降解对氯苯酚废水的反应动力学 [J]. 环境科学, 2003, **24**(5): 106 ~ 109.
- [3] 籍宏伟, 马万红, 黄应平, 等. 可见光诱导 TiO_2 光催化的研究进展 [J]. 科学通报, 2003, **48**(21): 2199 ~ 2204.
- [4] Liang C, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple [J]. Chemosphere, 2004, **55**(9): 1213 ~ 1223.
- [5] Liang C, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion [J]. Chemosphere, 2004, **55**(9): 1225 ~ 1233.
- [6] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, *et al.* Efficient decomposition

of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(7): 2383 ~ 2388.

- [7] Peyton G R. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers [J]. Mar Chem, 1993, **41**(1-3): 91 ~ 103.
- [8] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(20): 4790 ~ 4797.
- [9] Fernandez J, Maruthamuthu P, Renken A, *et al.* Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/ Co^{2+} reagent in Fenton-like processes [J]. Appl Catal B: Environ, 2004, **49**(3): 207 ~ 215.
- [10] Neta P, Madhavan V, Zemel H, *et al.* Rate constants and mechanism of reaction of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with aromatic compounds [J]. J Am Chem Soc, 1977, **99**(1): 163 ~ 164.
- [11] Tsao M-S, Wilmarth W K. The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate-hydroxyl radical interconversion equilibrium [J]. J Phys Chem, 1959, **63**(3): 346 ~ 353.
- [12] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(13): 3705 ~ 3712.
- [13] Malato S, Caceres J, Agüera A, *et al.* Degradation of imidacloprid in water by photo-fenton and TiO_2 photocatalysis at a solar pilot plant: A comparative study [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(21): 4359 ~ 4366.
- [14] Rivas F J, Beltrán F J, Carvalho F, *et al.* Oxone-promoted wet air oxidation of landfill leachates [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, **44**(4): 749 ~ 758.
- [15] Sanchez M, Hadasch A, Fell R T, *et al.* Role of the phosphate buffer in the H_2O_2 oxidation of aromatic pollutants catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine [J]. J Catal, 2001, **202**(1): 177 ~ 186.
- [16] Ouyang B, Fang H J, Zhu C Z, *et al.* Reactions between the $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radical and some common anions in atmospheric aqueous droplets [J]. J Environ Sci, 2005, **17**(5): 786 ~ 788.
- [17] Anipsitakis G P, Stathatos E, Dionysiou D D. Heterogeneous activation of Oxone using Co_3O_4 [J]. J Phys Chem B, 2005, **109**(27): 13052 ~ 13055.
- [18] Neta P, Madhavan V, Zemel H, *et al.* Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds [J]. J Am Chem Soc, 1977, **99**(1): 163 ~ 164.
- [19] Yu X Y, Bao Z C, Barker J R. Free radical reactions involving $\text{Cl}^{\cdot}$, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and Cl^- [J]. J Phys Chem A, 2004, **108**(2): 295 ~ 308.