

° É E “ b È £ ï o o Ö) ¥ † ³

0 污染控制与资源化研究国家重点实验室 南京大学环境学院 南京 #
复旦大学环境科学与工程系 上海 ##1

K 1 本实验采用介质阻挡放电方法降解水溶液中的双氯芬酸钠 考察了初始浓度、2⁻¹、腐植酸、硝酸根离子对双氯芬酸钠降解的影响 及降解过程中溶液 含量和 3 的变化 并初步探讨了其降解动力学 结果表明 双氯芬酸钠在介质阻挡放电反应器中的降解符合一级反应动力学 对于初始浓度为 \$*⁻⁴、 \$*⁻⁴ 和 # \$*⁻⁴ 的双氯芬酸钠 降解率随着初始浓度的增加而降低 影响因子腐植酸和硝酸根离子的添加均能显著提高双氯芬酸钠的降解率 但相同实验条件下 亚铁离子的添加抑制了双氯芬酸钠的降解 当 2⁻¹添加量为 \$\$ ·⁻⁴ 时 双氯芬酸钠的降解率仅为 . 5 降解过程中溶液 的含量减少缓慢 残留含量仅从 # \$*⁻⁴ 降为 . \$*⁻⁴ 可见双氯芬酸钠的矿化程度不高 而双氯芬酸钠的紫外-可见吸收光谱在吸收波段递减 介质阻挡放电对双氯芬酸钠有稳定的降解效果 1 o M 双氯芬酸钠 介质阻挡放电 降解率 动力学

近年来被广泛研究的高级氧化技术是利用羟基自由基为主要氧化剂与有机物发生反应 对于处理难降解有机污染物具有效率高、无二次污染的特点 双氯芬酸钠 06 & -) % . &\$ 1化学名称为 7 -苯基 -0 二氯苯胺 18醋酸钠 它是一种新型的强效非甾体抗炎镇痛药 其与水中存在的其他药品结合会增加毒性^{7 8} 本实验利用介质阻挡放电反应器放电 在放电过程中辐射紫外光 同时产生具有强氧化性的物质 O如 · · · #等^{1 7 8} 并将其转入液相 对双氯芬酸钠溶液进行降解研究

本研究考察了双氯芬酸钠初始浓度、亚铁离子、腐植酸浓度 0 1和硝酸根离子等因素对双氯芬酸钠降解的影响 通过 、 3 的变化探讨了其降解过程 同时对采用介质阻挡放电方法处理双氯芬酸钠的动力学进行了分析

实验部分

实验方法

采用的介质阻挡放电反应器为圆柱体 06 \$\$ " \$\$ 1 其中间介质采用玻璃管 06 \$\$ 1 高压电极为铝电极 06 \$\$ 1 中间的铝电极外被介质玻璃管包住后从反应器上端接入 曝气板固定于下端 反应器下端再接入 "号注射器针头作接地电极 实验时 首先开启气泵 通过流量计控制气体体积流量 · \$ &⁴ 然后注入 \$ 双氯芬酸钠水样于反应器中 再打开等离子体电源 0 9- : 南京苏曼电子公司 1 输入电压 再调节放电功率 ; 来控制电流 放电气体采用空气 当通电后 高压放电反应则经过反应器下端分散进入水体对水样进行处理

测定方法

双氯芬酸钠浓度采用高效液相色谱仪 0 9 * &) < 美国 1 分析 色谱柱为 * &) < = - > ? >- " 0 \$\$ × . \$\$ μ\$ 1 流动相采用甲醇:高纯水:冰醋酸 0体积比 1为 " : : . " 流速 . \$ · \$ &⁴ 检测器为紫外分光光度计 检测温度为 # ℃ 检测波长)\$ 双氯芬酸钠溶液在 —)\$ 下的 3 扫描谱图由紫外-可见分光光度计 03 - 日本岛津公司 1测定

双氯芬酸钠的降解率采用如下公式

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中 η 为双氯芬酸钠的降解率 C_0 为样品被处理后双氯芬酸钠的剩余浓度 C_t 为双氯芬酸钠的初始浓度

结果与讨论

初始浓度对双氯芬酸钠降解率的影响

图 1 是不同初始浓度下双氯芬酸钠的降解率曲线图。从图 1 可以看出，在初始浓度为 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，处理 10 min 后双氯芬酸钠的降解率达 95%。而此时初始浓度为 $30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的双氯芬酸钠的降解率仅为 50%。延长降解时间至 10 min 后降解率达到 95%。对于初始浓度为 $20\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的双氯芬酸钠，在处理 10 min 时降解率仅为 50%，达到 95% 的降解率需要 10 min。显然在相同的处理时间下，双氯芬酸钠初始浓度愈高其降解率愈低。这可能是由于介质阻挡放电产生的活性物种的数量会对双氯芬酸钠的降解率产生影响。因此，双氯芬酸钠初始浓度较低时双氯芬酸钠具有较高的降解率，但降解时间越长，所需的动力消耗越大。

为了比较不同反应条件下双氯芬酸钠的降解速率，对双氯芬酸钠的降解过程采用一级反应动力学方程进行拟合，如下式所示：

$$\ln(C_0/C_t) = kt$$

式中 C_t 为样品处理后双氯芬酸钠的剩余浓度 C_0 为双氯芬酸钠的初始浓度 k 为速率常数 t 为反应时间

图 2 给出了双氯芬酸钠降解的 $\ln(C_0/C_t)$ - t 回归分析结果。从图 2 可以看出， $\ln(C_0/C_t)$ 和时间 t 呈良好的线性关系，相关系数 R 分别达 0.9919、0.9894 和 0.9877。因此，可以认为介质阻挡放电条件下双氯芬酸钠的降解符合一级动力学。

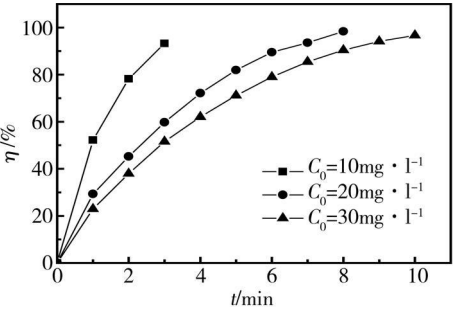


图 1 双氯芬酸钠初始浓度对降解效率的影响
Fig 1 η vs t for different initial concentrations of diclofenac sodium

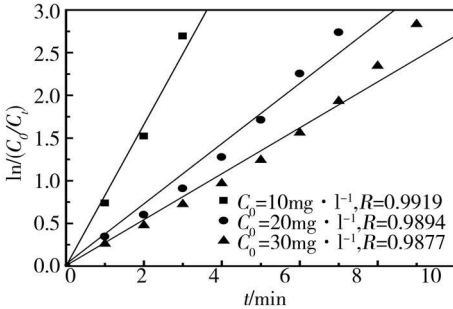


图 2 双氯芬酸钠降解的 $\ln(C_0/C_t)$ - t 回归曲线
Fig 2 $\ln(C_0/C_t)$ vs t for different initial concentrations of diclofenac sodium

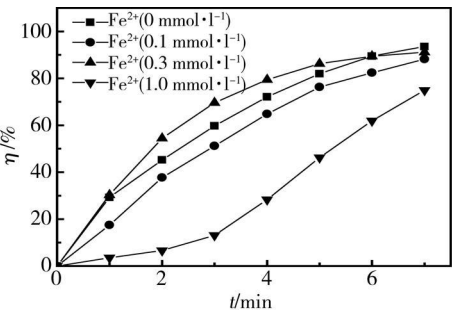
亚铁离子对双氯芬酸钠降解率的影响

图 3 给出了添加不同数量的 Fe^{2+} 时双氯芬酸钠的降解率曲线。从图 3 可知， Fe^{2+} 的加入抑制了双氯芬酸钠的降解率。在不添加 Fe^{2+} 时，采用介质阻挡放电方法处理双氯芬酸钠溶液，10 min 后双氯芬酸钠的降解率为 95%。而当 Fe^{2+} 添加量分别为 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，在相同的放电输出功率和相同的处理时间下，双氯芬酸钠的降解率仅为 50%、50% 和 50%。这是因为在介质阻挡放电过程中会产生 H_2O_2 。当溶液中加入 Fe^{2+} 后即与其形成 Fe^{3+} 试剂，从而产生了强氧化性的 Fe^{3+} 。同时介质阻挡放电产生的紫外光也可将产生的 H_2O_2 还原为 H_2O 并产生 $\text{OH}^\cdot$ 。但 Fe^{2+} 浓度较低时可能直接与反应物作用形成复杂的络合物，从而减少了双氯芬酸钠与 $\text{OH}^\cdot$ 的量。而当 Fe^{2+} 浓度较高时会增加 Fe^{2+} 与 $\text{OH}^\cdot$ 反应的几率，形成 Fe^{3+} 和 H_2O ，降低了 $\text{OH}^\cdot$ 的有效浓度，从而降低了双氯芬酸钠的降解率。

腐植酸对双氯芬酸钠降解率的影响

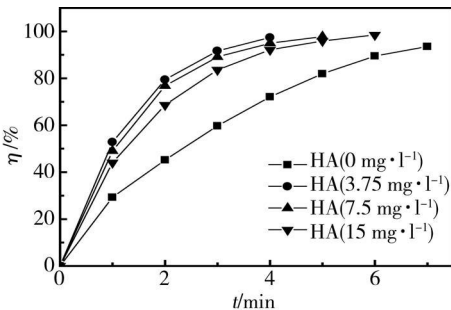
腐植酸对双氯芬酸钠降解的影响结果如图 所示 添加的腐植酸的浓度范围为 $0 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 结果表明 有腐植酸存在条件下双氯芬酸钠的降解率普遍高于未加入腐植酸的反应 腐植酸作为一种光敏化物质 具有高的 A 比和一系列光活性功能基团 O如 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 等 1 这些基团可通过自身的吸收和吸附 促进双氯芬酸钠的降解 并通过吸收大量的光能使腐植酸转变为三重激发态 $\text{O}^{\#}$ 1 同时通过能量和电子传递使基态氧转变为单重激发态氧 O^1 7 8 在此过程中 原先的 $\text{O}^{\#}$ 则自身钝化为基态腐植酸 7 8 此外 因腐植酸中含有大量基团 其中的氢原子可作为分子氧的供氢体 并进一步转化为过氧化氢 过氧化氢又是氧化能力极强的 $\cdot$ 的主要来源 这些 $\cdot$ 的形成可有效地加快双氯芬酸钠的降解 7 8

结果中也发现 加入 $0 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐植酸的溶液中双氯的降解率反而低于加入 $0 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐植酸中的双氯芬酸钠降解率 这可能由于腐植酸浓度较高时 会过滤掉较多的光能 7 8 同时可能吸收淬灭掉较多的 $\cdot$ 7 8 减少了非选择性强氧化剂羟基的量



m 3 亚铁离子浓度对降解效率的影响

Fig 3 $\eta / \%$ t / min $\text{Fe}^{2+} / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ $\square$ $\bullet$ $\blacktriangle$ $\blacktriangledown$ 0 0.1 0.3 1.0

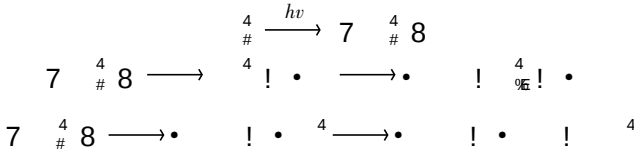


m 4 腐植酸浓度对降解效率的影响

Fig 4 $\eta / \%$ t / min $\text{HA} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ $\square$ $\bullet$ $\blacktriangle$ $\blacktriangledown$ 0 3.75 7.5 15

硝酸根离子对双氯芬酸钠降解率的影响

硝酸盐在水环境中广泛存在 一般在中性水环境中的浓度为 $10 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 此外 水中硝酸盐的量会影响到许多有机污染物的降解 7 8 因此 本实验中添加的硝酸盐浓度设置在 $0 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间 研究不同浓度下 硝酸根离子对双氯芬酸钠降解效率的影响 硝酸盐存在条件下的降解曲线如图 所示 当添加的硝酸盐浓度为 0 、 10 、 50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 5 min 后双氯芬酸钠的降解率分别为 55% 、 65% 、 75% 和 85% 可以推断 硝酸盐的存在促进了双氯芬酸钠的降解 因为溶液中的硝酸盐在光照条件下可以转化为活性基团 一般认为具体反应式如下

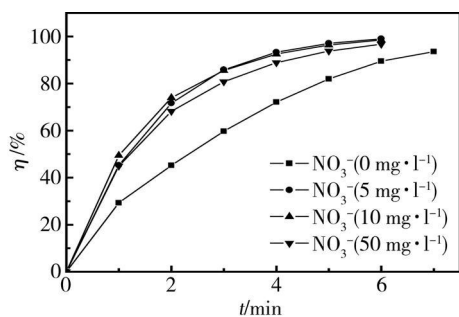


由此发现 在反应过程中产生了大量具有较高活性的中间反应物 O如 $\cdot\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}^{\cdot}$ 1 在 $> 10^4 \text{ s}^{-1}$ 等 7 8 的研究中也发现 光照条件下 溶液中产生的 $\cdot$ 量与加入的硝酸根的含量具有很好的正相关性 硝酸根在放电条件下产生的这些活性基团可有效地促进有机类化合物的降解 实验结果也表明 低浓度的硝酸盐可以有效促进双氯芬酸钠降解过程 当加入的硝酸盐浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时降解率最大 但随着浓度的提高 降解率减小 影响效果越来越不显著

降解过程中溶液 含量的变化

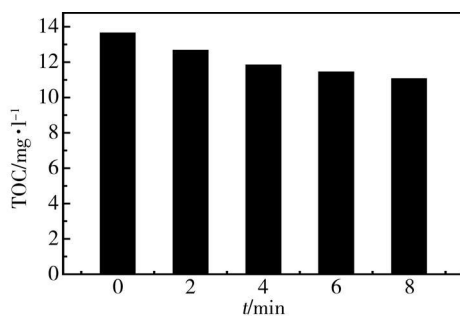
图 是双氯芬酸钠溶液降解过程中 变化的柱状图 吸收能量后 双氯芬酸钠分子被激发 可能导致其直接的降解 并可能进一步完全被矿化为 CO_2 7 8 溶液中初始双氯芬酸钠浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 反应过程中 含量的变化幅度减小 经过 5 min 放电降解 溶液中还残留有约 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的双氯芬酸钠 与此相比 残留含量约为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 仅减少了 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

可见双氯芬酸钠降解成 和 的矿化程度不高 较低的矿化率也说明双氯芬酸钠在降解过程中形成了一些其它有机物质



m 5 硝酸根离子对降解效率的影响

Fig 5 - / < - 4 # /) /) (% &)
 (. * (% &) - & &) /

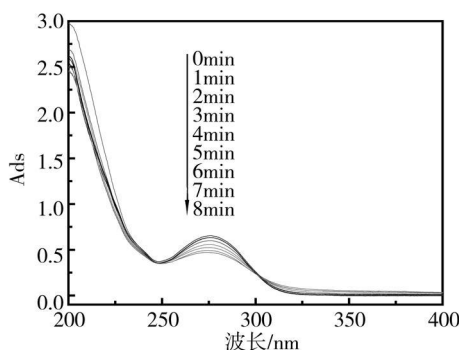


m 6 含量的变化

Fig 6 (%) * C - /) /) (% &)
. (% * (. * (% &)

降解过程中 3 的变化

图 给出了双氯芬酸钠降解 一 " \$ 的紫外-可见吸收光谱 在波长为 一 #) \$ 的吸收段 随着降解时间的延长 吸收峰值也随之降低 呈现稳定的下降趋势 也说明介质阻挡放电对双氯芬酸钠的降解效果良好



m 7 不同降解时间后的双氯芬酸钠的紫外-可见吸收光谱

Fig 7 GC (%) / (H / < \$ - . * (% . . & -) % C . & % & (D) < & C

结论

介质阻挡放电对双氯芬酸钠有良好的降解效果 对于初始浓度为 \$ * • 4 、 \$ * • 4 和 # \$ * • 4 的双氯芬酸钠 其降解率随初始浓度的增加而降低 双氯芬酸钠在介质阻挡放电反应器中的降解符合一级反应动力学

相同的放电输出功率和相同的处理时间下 添加的亚铁离子抑制了双氯芬酸钠的降解 当 2 ¹ 添加量为 . \$ \$ • 4 时 双氯芬酸钠的降解率仅为 . 5 B 腐植酸和硝酸根离子的加入会促进双氯芬酸钠的降解 当加入的腐植酸和硝酸盐浓度分别为 # \$ * • 4 和 \$ * • 4 时降解率最大 但随着浓度的增加出现抑制趋势 降解过程中溶液 含量的减少趋于平缓 变化率只有 5 可见双氯芬酸钠的矿化程度不高 而紫外-可见吸收光谱在吸收波段呈现稳定的下降趋势

• I Ó D

7 8 =(% ? & < % / < (% &) - 6 & -) % % > D) 6 H . 6 ' &) . : & & C % . / (% & 7 8 .
Electrochimica Acta. 54 —

7 8) > % \$) < I & % & 9 D / C C // (% * K () 9 C . & (& 6 & (% D C S * (% 9 () & E C &)

7 8 . *Environ. Sci. Technol.* 34 — #
7 # 8 9 8) % 6 9 % 9 (< % 2 # 1 - / % ' . 6 * % %) - (D H) I D & C G . D *) 9 D I & 7 8 . *Environ. Sci. Technol.* 26: —
7 8 / / L) 6 % 6 < % . D *) 9 D I & 2 % % <) < % & - 3 % < % % % . 6 J . % & % %) & % ; % %) * % # * % < 7 8 . *Limnol Oceanogr* 41: — "
7 8 %) % % C 3 < \$ D : < % % % %) : & < C - 9 () & ; % D 9 (< C) % % % G 6 J . % % % % % % % . D % : <) 7 8 . *Environ. Sci. Technol.* 29: " — "#
7 8 % / (' - 9) M 3 & % % < % - & / - / % . % %) < % % % ') & < % % % C) -) / - H % % % % 9 % < 7 8 . *Water Resarch* 39 # " — # "
7 8 ; % C & .) : M (% 9 (< % % . C E) < % % 9 D . / C 6 % * 3 D %) < - (% % . ; % D 7 8 . *Water Resarch* 41: " — " "
7 " 8 % ; % < / : % D 9 (< % % K H D % (& //) % * - D () % & -) . D / 9 (< % - 9 % & C % . 9 (% % < % C & % ; % D 7 8 . *Environ. Sci. Technol.* # 37: " —
7 8 > D ') & 9 2 F % - > D F F) % % -) . / . 9 (< % & % % % % %) < C)) /) % C - . D I % % 9 (< - & < % . & C G % % % / %) * & *) < 7 8 . *Environ. Sci. Technol.* " 32 # — #
7 8 E & % 9 / < % < % ; . C 9 % & C % % % . (D & < D C & M D) . K % D C . - D 6 % F % * ; % D & < 3) & . % C 7 8 . *Environ. Sci. Technol.* 36 # — #
7 8 = (% % * ? ? % L < % 9 (< C) % . 6 * % %) - > % () %) J J % % % I *) H / & C & < 9 D C) / - \$ & % / C 7 8 . *Chamosphere* 63 # " — "#
7 8 ; < % < -) C 9 (< . * % %) -) < % & C) & D % C % % D < . & C) % % & & % ') - /) < .) J & D) \$) < 7 8 . *Environ. Sci. Technol.* 39: — "

DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE INDUCED DEGRADATION OF DICLOFENAC SODIUM IN AQUEOUS SOLUTION

WANG X i x i ZHANG Ji-biao ZHENG Zheng ' WANG Weiping
FENG Jing w ei WANG Lian-hong

0 % : % D % D - 9 &) < D % . C D C / (- <) J D) \$) < % , & * 3) & D % % , & * # (& % 6 H %) < -) J D) \$) % / & / % .) * & D * 2 . % 3) & D % (% % ## (& %

ABSTRACT

6 * % %) - . & -) % C . & \$ & % C C &) K % C /) . / < . & % . & / & % D . % (% D % < D (-- / < - & % . & -) % C . & \$ /) /) % % 2 ! 4 # /) /) % %) < . * % % &) -- & / - . & -) % C . & \$ K D I % & . % . / (% * C - /) /) % % % . 3 - J % C D % / K % C) & D . (& % % & J % %)) < . * % %) F & < C - . & -) % C . & \$ K % C % % ' .. (D C < C K . < % < . * % %) - . & -) % C . & \$ G . & / & % D \$. . / . G . H < . G - D D % &) F & < C 2 D < & % . & - % % C . & \$ /) /) % % - \$ * . 4 \$ * . 4 % . # \$ * . 4 < D \$ J % D % . / D % . K & < & / D % - & % /) /) % % . 3) . D < % I H %) % /) . &) C < . * % %) -- & / - & / D % . . % % & & & < H D C) / - % . 4 # .) < /) % < % . &) - 2 ! (& D . < . * % %) H D / C ; () < /) /) % % - 2 ! D % (. . \$ \$. 4 < D \$ J % D % K % C) . 5 . /) /) % % / (% * . C K - D \$ # . \$ * . 4 < . \$ * . 4 . < . * D - \$ & D % %) - . & -) % C . & \$ K % C) < (& . (* % % . / D % - . & - % % C . & \$ % C D &) % . K & D % &) & C * * G C < % < . & / & % D . % (% \$ < . K % C -- / & & < . * % %) - < H % <

Keywords . & -) % C . & \$. & / & % D . % (% . * % %) -- & / F & < C