

Meso-四-(4-磺基苯基)卟啉钴/过硫酸钠-过氧化氢 催化氧化降解农药敌敌畏

李继斌 赵正亚 李乃瑄*

(天津理工大学化学化工学院 天津 300384)

摘要 研究了 $\text{CoTPPS}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系 (CoTPPS_4 : meso-四-(4-磺基苯基)卟啉钴) 对农药敌敌畏 (DDVP) 催化氧化降解效果, 探讨了氧化剂种类及比例、催化剂用量、农药初始浓度、pH 值及反应温度等因素对催化降解速度的影响, 并在优化条件下对降解反应的动力学进行了考察。结果表明, 随着催化剂用量增加、初始农药浓度的降低、pH 值升高 (pH 值为 5~9) 和温度的上升, DDVP 降解率增加。室温时, 在 pH=9 缓冲溶液中, 农药初始浓度为 1.015×10^{-4} mol/L、 CoTPPS_4 加入量为 2.4×10^{-3} g 时, 5 mL 0.050 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}_2$ (体积比 4:1) 混合氧化剂存在条件下, 7 h 后 DDVP 农药降解率可达 72.8%, 反应速率常数为 0.190 h^{-1} 。降解反应动力学研究表明, CoTPPS_4 催化混合氧化剂降解农药 DDVP 为表观一级反应, 反应表观活化能 E_a 为 5.052 kJ/mol。

关键词 过硫酸钠, 催化降解, 敌敌畏, 活化能

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)09-1035-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00577

随着我国农药工业的发展, 农药年产量早已位居世界前列。敌敌畏 (dichlorvos, DDVP) 在我国生产应用已有近 50 年的历史, 为高效广谱型有机磷类杀虫剂, 现原药年产量约 3 万吨^[1], 是少数年消耗量达万吨级有机磷农药之一。DDVP 在农作物保护以及室内寄生虫控制方面发挥着重要作用, 然而 DDVP 生产废水和果蔬表面残留给生态环境、人类健康带来了巨大压力和潜在威胁, 在甲胺磷、对硫磷等高毒农药全面禁用后, DDVP 需求量更是有增无减。为了保持生态环境的可持续性发展和确保食品安全, 对其降解矿化处理显得尤为必要。目前 DDVP 等有机磷农药降解常借助于光催化法^[2]、Fenton 法^[3]、臭氧法^[4]以及催化湿式氧化 (CWAO) 法^[5]等高级氧化处理技术, 同时利用超声^[6]和电化学^[7]等辅助处理方法, 处理成本大或效果不佳。金属卟啉 (metalloporphyrin) 在自然界和生命体中广泛存在, 在石油工业中的烷烃、烯烃和芳香烃的受控氧化^[8-9]、环境治理中脱硝反应^[10]、仿生催化^[11]和超分子组装^[12]等方面广泛应用, 是一种绿色环保型催化剂。过硫酸盐具有强氧化性, 在水环境中作用持久, 是利用原位化学氧化技术 (ISCO) 修复受污染地下水的良好氧化剂^[13]。本研究以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}_2$ 为氧化剂, meso-四-(4-磺基苯基)卟啉钴 (CoTPPS_4) 为催化剂, 研究了农药 DDVP 在不同应用条件下的降解规律及动力学参数。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

敌敌畏 (乳油 80%, 南通江山农业化工股份有限公司); H_2O_2 、 NaClO 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 CH_3COOOH (天津市江天化工技术有限公司); 原卟啉试剂由四川峨嵋昊地矿部矿产综合利用研究所提供, meso-四-(4-磺基苯基)卟啉钴 (CoTPPS_4) 按文献^[14]方法制备, 并配成浓度约为 2 g/L 的水溶液。

SHIMADZU LC10AVP 型高效液相色谱仪 (日本岛津公司); HH-4 型数显恒温水浴锅 (金坛市新航

仪器厂); HJ-1 型磁力加热搅拌器(江苏医疗仪器厂); PHS-3E 型酸度计(上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 DDVP 降解实验

在 50 mL 细口锥形瓶中,依次加入 5 mL DDVP 溶液(9.989×10^{-4} mol/L)和 20 mL pH = 7 缓冲溶液,1 mL CoTPPS₄ 催化剂溶液,5 mL 浓度为 0.050 mol/L 氧化剂溶液,将其放置在搅拌器上搅拌,隔一定时间取样进行高效液相色谱(HPLC)分析。改变氧化剂种类及比例、催化剂用量、农药初始浓度、pH 值以及反应温度等因素,考察不同条件下农药降解效果。

1.3 分析检测方法

农药 DDVP 浓度由 HPLC 跟踪检测,采用外标法进行定量分析。HPLC 条件: Kromasil C18 柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm), V(甲醇):V(水) = 65:35, 1.0 mL/min, 215 nm。

农药峰面积(A)与浓度(c(DDVP))的标准曲线方程为:

$$A/10^3 = 3.1877c(\text{DDVP}) \times 10^6 - 0.66865, R^2 = 0.9999$$

根据降解反应不同时刻的农药色谱峰面积,得出农药浓度,由农药浓度 c_0 、 c_t 计算其降解率 D :

$$D = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$

式中, c_0 为 DDVP 降解反应初始时刻农药浓度, c_t 为降解 t 时后农药浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同氧化剂体系中 DDVP 降解率与反应时间的关系

在 H₂O₂、NaClO、Na₂S₂O₈ 和 CH₃COOOH 4 种氧化剂中,CoTPPS₄ 催化降解 DDVP 效果随反应时间的关系见图 1。随反应时间的延长,农药降解率逐渐增加。反应时间为 97 h 时,4 种氧化剂中农药的降解率分别为 92.2%、67.9%、99.1% 和 76.1%,以氧化剂 Na₂S₂O₈ 对 DDVP 的降解效果最佳,H₂O₂ 次之。

在 CoTPPS₄ 催化作用下,不同氧化剂对 DDVP 降解效果影响显著。这是因为在金属卟啉催化氧化反应中,催化剂活性与过氧金属卟啉活性中间体密切相关,卟啉环上取代基、氧化剂及溶剂等因素均会影响中间体的生成。H₂O₂ 为氧化剂时,金属卟啉与 H₂O₂ 生成中间体 O=M(Por)^[15],此类中间体不稳定,经氧反弹合(oxygen rebound mechanism)反应使目标物因氧化而降解^[16];CH₃COOOH 降解机理与 H₂O₂ 相似;NaClO 自身与 CoTPPS₄ 难形成活性中间体,比较添加催化剂前后降解率的变化,发现 CoTPPS₄ 对 NaClO 催化作用有限;Na₂S₂O₈ 对 DDVP 表现出较强的氧化降解作用,可能与自由基 SO₄⁻ 的存在及其较高电极电位有关^[17],能使小分子的醇、醛等降解产物迅速矿化。

2.2 氧化剂组合的筛选

将氧化剂以体积比 1:1 混合,所得 4 种混合氧化剂分别为 Na₂S₂O₈-H₂O₂、Na₂S₂O₈-CH₃COOOH、Na₂S₂O₈-NaClO 和 H₂O₂-NaClO,5 mL 不同混合氧化剂条件下,DDVP 催化降解率如图 2 所示。

由图 2 可知,在 CH₃COOOH、H₂O₂ 和 NaClO 中加入 Na₂S₂O₈ 能够提高农药的降解速度,混合氧化剂 H₂O₂-NaClO 组合降解缓慢,Na₂S₂O₈-H₂O₂ 对农药的降解效果强于其它氧化剂组合,更胜于单独氧化剂的降解效果,选择此混合氧化剂作为降解 DDVP 最佳氧化剂。CoTPPS₄ 催化作用下,Na₂S₂O₈ 和 H₂O₂ 混合氧化剂良好的降解能力:一方面因为 Na₂S₂O₈ 和 H₂O₂ 二者作为氧给体均能与金属卟啉形成活性中间

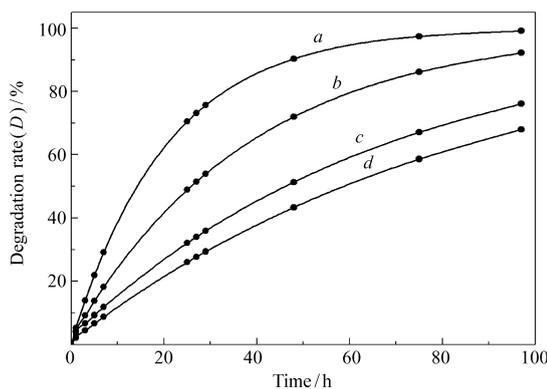


图 1 氧化剂种类对降解率的影响

Fig. 1 Effect of oxidants on the degradation rate of DDVP

a. Na₂S₂O₈; b. H₂O₂; c. CH₃COOOH; d. NaClO

c_0 (DDVP) = 1.584×10^{-4} mol/L, m (CoTPPS₄) = $2.0 \times$

10^{-3} g, c_0 (oxidants) = 0.050 mol/L, V (oxidants) = 5 mL

体,其活性中间体的氧原子氧化电位均较高,从而加强了中间体的催化活性;另一方面 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在偏酸性环境中能够缓慢水解生成 H_2O_2 ,提供部分作为氧给体的 H_2O_2 氧化剂,提高了催化剂使用效率,自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能够诱导自由基 $\cdot\text{OH}$ 形成,氧化电位相似,自由基 $\cdot\text{OH}$ 能与大部分活性有机污染物反应,而自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 稳定性高,二者均能够对DDVP初步降解产物进行持续氧化去除。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - NaClO 组合后效果甚至强于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - CH_3COOOH 组合,这与 CH_3COOOH 水溶液的酸性较强有关,在酸性条件下 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 CH_3COOOH 反应,减少了作为氧给体氧化剂的量。

不断改变 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在混合氧化剂中的体积分数,考察25 h后农药降解情况,结果发现,当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在混合氧化剂中体积分数为80%,即体积比为4:1时,DDVP农药降解率最大达87.5%。

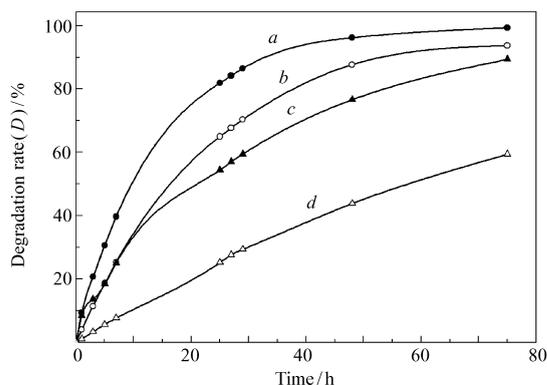


图2 不同氧化剂组合对降解率的影响

Fig. 2 Effects of combined oxidants on the degradation rate of DDVP

a. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - H_2O_2 ; b. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - NaClO ; c. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - CH_3COOOH ; d. H_2O_2 - NaClO

$c_0(\text{DDVP}) = 1.584 \times 10^{-4}$ mol/L, $m(\text{CoTPPS}_4) = 2.0 \times 10^{-3}$ g, volume ratio between oxidants = 1:1, $V(\text{oxidants}) = 5$ mL

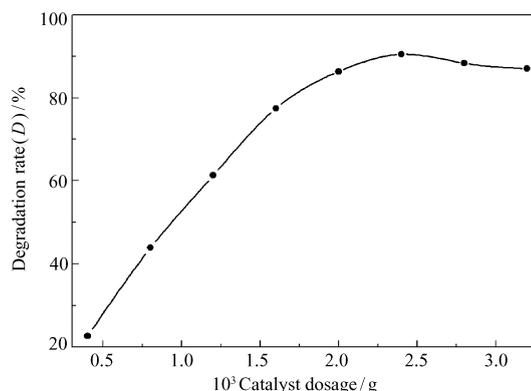


图3 催化剂 CoTPPS_4 用量与降解率的关系

Fig. 3 Relationship between degradation rate and the amount of catalyst CoTPPS_4

$c_0(\text{DDVP}) = 1.584 \times 10^{-4}$ mol/L, $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 4:1$, $V(\text{oxidants}) = 5$ mL

2.3 催化剂 CoTPPS_4 用量与降解率的关系

以5 mL $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 4:1$ 混合液为氧化剂,改变催化剂 CoTPPS_4 投加量,以反应25 h后DDVP降解率为参考点,催化剂 CoTPPS_4 用量与农药降解率对应关系如图3所示。

由图3可知, CoTPPS_4 加入量在 $5.0 \times 10^{-4} \sim 2.4 \times 10^{-3}$ g范围时,农药降解率随催化剂的增加而提高,在 2.4×10^{-3} g达到最大,达90.5%。当 CoTPPS_4 添加量超过 2.4×10^{-3} g时,降解率略微减小。这是因为金属卟啉活性中间体间存在相互作用,大量金属卟啉活性中间体存在易形成聚合物,从而使有效活性中间体减少,影响降解效果。

2.4 农药初始浓度对降解率的影响

优化催化剂和氧化剂添加量条件下,农药DDVP初始浓度不同时,25 h后农药降解率如图4所示。

实验结果表明,DDVP初始浓度在 $1.015 \times 10^{-4} \sim 2.313 \times 10^{-4}$ mol/L时,降解率随浓度的增大变化不大,浓度为 2.313×10^{-4} mol/L时,反应25 h后降解率为88.5%。当农药浓度大于 2.313×10^{-4} mol/L时,降解率明显降低,在浓度为 2.733×10^{-4} mol/L时,降解率降低至79.5%。这是由于混合氧化剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 H_2O_2 自身对DDVP农药具有一定氧化作用,当农药浓度不断增大时,农药初步降解产物会消耗部分氧化剂的量,使氧化剂提供氧给体量减少,从而使催化剂 CoTPPS_4 不能发挥应有的催化降解作用。

2.5 pH值对降解率的影响

农药初始浓度为 1.015×10^{-4} mol/L和最佳催化剂添加量条件下,分别在pH值为3、5、7和9缓冲溶液中进行降解实验,农药降解率随pH值变化关系如图5所示。

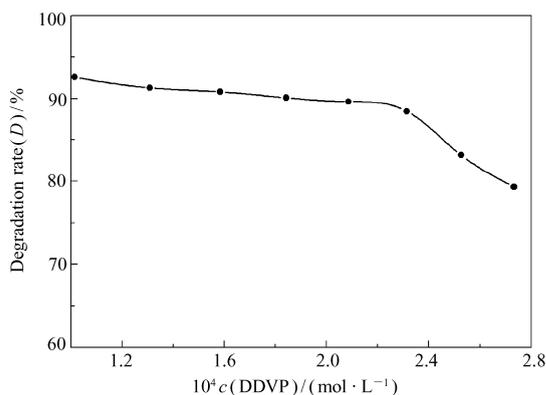


图 4 不同初始浓度下 DDVP 的降解率

Fig. 4 Degradation rate of DDVP under its different initial concentrations

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 4 : 1$, $V(\text{oxidants}) = 5 \text{ mL}$,
 $m(\text{CoTPPS}_4) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ g}$

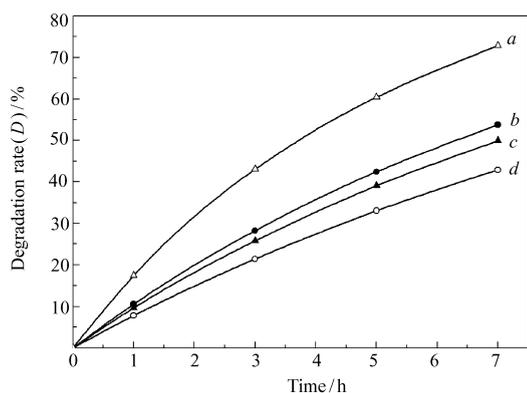


图 5 pH 值对降解率的影响

Fig. 5 Effect of the pH value on the degradation rate of DDVP

pH: a. 9; b. 3; c. 7; d. 5; $c_0(\text{DDVP}) = 1.015 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $m(\text{CoTPPS}_4) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ g}$, $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 4 : 1$, $V(\text{oxidants}) = 5 \text{ mL}$

由图 5 可知,当溶液 $\text{pH} < 5$ 时,降解率随 pH 值增加而降低,这与氧化剂 H_2O_2 在水体中价键断裂方式有关。水体中 H_2O_2 ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$) 存在均裂 ($\text{O}-\text{O}$ 键直接断裂, homolysis) 和异裂 ($\text{O}-\text{H}$ 键先断裂, 然后 $\text{O}-\text{O}$ 键直接断裂, heterolysis) 2 种断键方式, 中性环境下均裂倾向大于异裂倾向。 H_2O_2 如均裂, 则与金属卟啉生成卟啉物 $\text{HO}-\text{M}(\text{Por})$, 不利于对农药催化降解的实现; 如异裂, 则与金属卟啉生成活性中间体 $\text{O}=\text{M}(\text{Por})$, 从而更易实现农药的降解。 H_2O_2 在水溶液中最终价键断裂方式依赖于溶液 pH 值, 随溶液 pH 值的减小, H_2O_2 价键断裂方式由均裂转为异裂, 而且溶液酸性的增强有利于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水解生成 H_2O_2 , 因此 $\text{pH} = 3$ 时农药降解率会大于 $\text{pH} = 5$ 时的降解率。当溶液 $\text{pH} > 5$ 时, 虽然 H_2O_2 以均裂为主, 不利于农药降解, 但随溶液碱性增强 DDVP 易水解, 从而表现出农药降解率逐渐增大。但在实际应用中, 若处理 DDVP 后的溶液为强碱性, 易增加污染处理成本, 因此选择 $\text{pH} = 9$ 的缓冲溶液为后续实验条件, 此时 DDVP 降解率已达 72.8%。

2.6 温度对降解率的影响及动力学

在上述已优化条件基础上, 分别在 40、55 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中进行催化降解实验, 结果表明, 随温度的升高, DDVP 降解率不断增大。因为加热条件下, 更易生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基。

在室温下, 根据 DDVP 标准曲线方程计算不同时刻农药残留浓度, 对 $\ln(c_0/c_t) - t$ 进行拟合, 结果为: $\ln(c_0/c_t) = 0.190t + 0.1085$, 相关性系数 $R = 0.991$, 相关性良好, 相对误差为 $\pm 3.0\%$ 。从拟合方程可知, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 H_2O_2 混合氧化剂存在条件下, CoTPPS_4 催化降解 DDVP 农药反应为表观一级反应, 反应速率常数 $k = 0.1899 \text{ h}^{-1}$ 。

由不同温度条件下农药降解率数据, 进行一级动力学拟合, 计算不同温度条件下的反应速率常数, 由 Arrhenius 公式计算反应表观活化能 E_a , 结果见表 1。

表 1 DDVP 氧化降解动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of the degradation of DDVP under different temperatures

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Kinetic equation	k/h^{-1}	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R
40	$\ln(c_0/c_t) = 0.267t - 0.0052$	0.267	5.052	0.994
55	$\ln(c_0/c_t) = 0.576t - 0.0208$	0.576		0.987
70	$\ln(c_0/c_t) = 1.464t + 0.0186$	1.464		0.982

从表 1 可知, 随着温度的升高, 反应速率常数 k 迅速增加, 反应表观活化能 E_a 为 5.052 4 kJ/mol , 3 个温度下反应速率常数 k 及活化能 E_a 的相对误差为 $\pm 2.7\%$ 。

3 结 论

利用特定金属卟啉试剂催化氧化降解有机污染物时,作为氧给体的氧化剂种类至关重要,其直接决定了中间体的活性。在 CoTPPS_4 为催化剂, H_2O_2 、 NaClO 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 CH_3COOOH 4 种常见氧化剂中, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧给体降解效率较高,而将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - H_2O_2 混合物作为氧给体时降解效率最高。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Weinong. The Market Situation of Old Varieties Pesticides of Dichlorvos and Trichlorfon[J]. *J Chinese Agrochem*, 2009, (9):38-39 (in Chinese).
张为农. 农药老品种敌敌畏、敌百虫市场概况[J]. *中国农药*, 2009, (9):38-39.
- [2] Tatiana Oncescu, Mihaela I Stefan, Petruta Oancea. Photocatalytic Degradation of Dichlorvos in Aqueous TiO_2 Suspensions [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2010, (17):1158-1166.
- [3] Lu M C, Chen J N, Chang C P. Effect of Inorganic Ions on The Oxidation of Dichlorvos Insecticide with Fenton's Reagent [J]. *Chemosphere*, 1997, **35**(10):2285-2293.
- [4] WEI Zhenge, YANG Jun, WU Jieying, et al. Treatment of Dichlorvos by Ozone Oxidation[J]. *Chinese J Environ Sci*, 2008, **29**(4):985-989 (in Chinese).
韦贞鸽, 杨军, 吴洁莹, 等. 敌敌畏的臭氧氧化处理[J]. *环境科学*, 2008, **29**(4):985-989.
- [5] ZHAO Binxia, LI Hongya, LIU Linxue, et al. Study on Catalytic Wet Air Oxidation of Pesticide Wastewater of Imidacloprid Production over Mn/Ce Catalyst[J]. *Acta Sci Circumst*, 2007, **27**(3):408-412 (in Chinese).
赵彬侠, 李红亚, 刘林学, 等. Mn/Ce 复合催化剂湿式氧化降解高浓度吡虫啉农药废水的研究[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(3):408-412.
- [6] Ribina Farooq, Lin Fengkai, Shaikat S F, et al. Sonochemical Degradation of Organophosphorous Pesticide in Dilute Aqueous Solutions[J]. *Chinese J Envir Sci*, 2003, **15**(5):710-714.
- [7] Apostolos Vlyssides, Dimitris Arapoglou, Cleanthes Israilides, et al. Electrochemical Oxidation of Three Obsolete Organophosphorous Pesticides Stocks[J]. *J Pestic Sci*, 2004, (29):105-109.
- [8] Rezvan Babakhania, Farzad Bahadoran, Nasser Safar. Application of Ru(II) Porphyrin Complexes as Epoxidation Catalyst of Olefins[J]. *J Porphyrins Phthalocyanines*, 2007, (11):95-99.
- [9] Nasser Safari, S Shahab-al-din Naghavi, Hamid Reza Khavasi. Homogeneous *m*-CPBA-oxidation of Anthracene by Electron-withdrawing Metalloporphyrins in Different Reaction Conditions[J]. *Appl Catal A*, 2005, (285):59-64.
- [10] Ian M Wasser, Simon de Vries, Pierre Moënne-Loccoz, et al. Nitric Oxide in Biological Denitrification: Fe/Cu Metalloenzyme and Metal Complex NO_x Redox Chemistry[J]. *Chem Rev*, 2002, (102):1201-1234.
- [11] Mario M Q Simoes, Maria G P M S Neves, Jose A S Cavaleiro. Metalloporphyrins as Catalysts in The Oxidation of Terpenes [J]. *Jordan J Chem*, 2006, **1**(1):1-12.
- [12] Jaesung Yang, Sung Cho, Hyejin Yoo, et al. Control of Molecular Structures and Photophysical Properties of Zinc(II) Porphyrin Dendrimers Using Bidentate Guests; Utilization of Flexible Dendrimers Structures as A Controllable Mold[J]. *J Phys Chem A*, 2008, **112**(30):6869-6876.
- [13] Philip A Block, Richard A Brown, David Robinson. Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate *in situ* Chemical Oxidation[C]//The Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, California, USA, 2004.
- [14] Babasaheb P Bandgar, Pradip B Gujarthi. Synthesis and Characterization of New meso-Substituted Unsymmetrical Metalloporphyrins[J]. *J Chem Sci*, 2008, **120**(2):259-266.
- [15] Bernard Meunier, Jean Bernadou. Metal-Oxo Species in P450 Enzymes and Biomimetic Models. Oxo-Hydroxo Tautomerism with Water-Soluble Metalloporphyrins[J]. *Top Catal*, 2002, **21**(1/3):47-54.
- [16] He Xiang, Paul R Ortiz de Montellano. Radical Rebound Mechanism in Cytochrome P-450-catalyzed Hydroxylation of The Multifaceted Radical Clocks α - and β -Thujone[J]. *J Biol Chem*, 2004, **279**(38):39479-39484.
- [17] Liang Chenju, Lee Iling, Hsu Iyung, et al. Persulfate Oxidation of Trichloroethylene with and Without Iron Activation in Porous Media[J]. *Chemosphere*, 2008, (70):426-435.

Catalyzed Oxidative Degradation of Pesticide Dichlorvos by Cobalt meso-Tetrakis(4-sulfonatophenyl) porphyrin/Sodium Persulfate-Hydrogen Peroxide System

LI Jibin, ZHAO Zhengya, LI Naixuan*

(Chemistry and Chemical Engineering College, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384)

Abstract The degradation efficiency of dichlorvos (DDVP) pesticide was conducted using a mixture of hydrogen peroxide and sodium persulfate, catalyzed by cobalt meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl) porphyrin (CoTPPS₄). Influencing factors on degradation ratio of dichlorvos were discussed, such as oxidant species, mixing ratio between oxidants, amount of additional catalyst, initial concentration of pesticide, pH value and temperature. Reaction kinetics of degradation reaction under optimized conditions was also studied. The degradation rate increased with the increases of catalyst dosage, pH (5~9) and reaction temperature as well as the decrease of initial concentration of pesticide. The results indicated that the degradation rate of 1.015 mol/L DDVP can reach to 72.8% after 7 h, when an additional volume of mixed oxidants of Na₂S₂O₈ and H₂O₂ (4/1, volume ratio) with 0.050 mol/L is 5 mL, the catalyst dosage is 2.4×10^{-3} g at pH = 9, rate constant is 0.190 h⁻¹. Kinetic studies suggest that the catalyzed oxidative degradation of dichlorvos is a pseudo-first-order reaction with the activation energy E_a of 5.052 kJ/mol.

Keywords sodium persulfate, catalytic degradation, dichlorvos, activation energy

《应用化学》2012年征订启事

《应用化学》创刊于1983年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被14家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月10日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.jl.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>