

Fenton 氧化水中间氯硝基苯的动力学与机制研究*

李炳智

(上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要 结合 Fenton 氧化反应动力学模型研究了 Fenton 氧化水中间氯硝基苯(*m*-ClNB)的影响因素和降解机制。结果表明:(1)反应初始 pH、H₂O₂浓度、Fe²⁺浓度、污染物初始浓度和反应温度对 *m*-ClNB 的降解均有明显影响。在反应初始 pH 为 3.5、*m*-ClNB 初始摩尔浓度为 0.444 mmol/L、H₂O₂ 摩尔浓度为 21.55 mmol/L、Fe²⁺ 摩尔浓度为 0.054 mmol/L、反应温度为 (25±1) °C 的条件下,*m*-ClNB 的去除效果较好。(2)建立了 Fenton 氧化 *m*-ClNB 的准一级反应动力学模型,且 *m*-ClNB 的降解与该模型拟合良好。基于不同反应温度时的准一级反应速率常数(*k_{ap}*),得到了 *m*-ClNB 降解的阿累尼乌斯公式,且活化能为 36.51 kJ/mol。(3)气相色谱(GC)/质谱(MS)和高效液相色谱(HPLC)/MS 分析表明,Fenton 氧化 *m*-ClNB 的主要产物有 4-氯-2-硝基苯酚及其同分异构体、羟基乙酸、草酸、丁二酸、丙二酸、6-氯己酸、乙醛酸、2,2-二羟基丙二酸和 2-乙基丙二酸等。

关键词 间氯硝基苯 Fenton 氧化 动力学 机制 羟基自由基

Decomposition kinetic and mechanism of meta-chloronitrobenzene by Fenton oxidation in aqueous solution LI Bingzhi.
(Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233)

Abstract: In combination with a Fenton reaction kinetic model, influencing factors and degradation mechanism of meta-chloronitrobenzene (*m*-ClNB) by Fenton oxidation in aqueous solution were investigated. The experimental results showed that initial pH, the concentrations of H₂O₂, Fe²⁺, *m*-ClNB, and temperature exhibited great influences on *m*-ClNB decomposition, and a better decomposition performance was observed at pH 3.5, H₂O₂ 21.55 mmol/L, Fe²⁺ 0.054 mmol/L, *m*-ClNB 0.444 mmol/L and (25±1) °C. The established pseudo first order kinetic model fitted well with the *m*-ClNB degradation data in Fenton oxidation process, an empirical Arrhenius expression of *m*-ClNB degradation was derived base on the reaction rate constants (*k_{ap}*) at different temperature, the activation energy for its degradation was 36.51 kJ/mol. According to GC/MS and HPLC/MS analyses, the main intermediates were glycolic acid, oxalic acid, succinic acid, malonic acid, 6-chlorohexanoic acid, glyoxalic acid, mesoxalic acid and 2-ethyl malonic acid, 4-chloro-2-nitrophenol and its isomer.

Keywords: meta-chloronitrobenzene; Fenton; oxidation; kinetic; mechanism; hydroxyl radical

氯代硝基苯是一类重要的基础有机原料,广泛应用于医药、农药、染料、颜料、橡胶助剂和工程塑料等领域。我国是世界第一大氯代硝基苯生产与供应国,截至 2009 年 12 月底,我国氯代硝基苯总生产能力达到 58 万 t,占全球氯代硝基苯产能的份额约为 70%^[1]。由于氯代硝基苯具有难生物降解、脂溶性和诱变致癌等特点,它可通过呼吸、摄食、皮肤接触等途径进入动物和人体内,能够诱发高铁血红蛋白症、贫血等一系列血液疾病,还能破坏肺、脾、肾、肝的功能,并直接损害神经系统和免疫系统、诱发癌变等^[2-9]。随着工业废水的排放,国内一些主要水体均有氯代硝基苯检出^[10-14]。因此,美国环境保护署(EPA)、欧共体(EEC)及我国先后将其列入优先控

制的持久性有机污染物(POPs),如何有效去除水中氯代硝基苯类污染物备受关注。

Fenton 氧化技术是一种常见的高级氧化技术,具有反应物简单易得、反应条件温和、高效、快速等优点,现已广泛应用于印染、化工、医药等有毒有害难降解废水的处理,具有良好的应用前景,成为诸多学者的研究热点。王世和等^[15]采用 Fenton 氧化技术处理邻、对氯硝基苯废水及混合废水,COD 去除率高达 40.9%。班福忱等^[16]以活性炭纤维为阴极、廉价的铁板为阳极,同时阴极吹氧的电-Fenton 法氧化 140 mg/L 的五氯硝基苯废水,当 pH 为 3、反应 60 min、电流密度为 17.26 A/m² 时,五氯硝基苯去除率达 90% 以上。陈芳艳等^[17]采用微波辐射诱导

作者:李炳智,男,1979 年生,博士,工程师,主要从事水污染控制与治理研究工作。

*上海市自然科学基金面上项目(No. 12ZR1426500);上海市环保局重大科研资助项目(沪环科 2012-07)。

Fenton 氧化工艺处理对氯硝基苯废水,结果表明,当 H_2O_2 用量为 3.0 g/L、 Fe^{2+} 用量为 160 mg/L、pH 为 3.0、微波功率为 800 W、辐射时间为 10 min 时,对氯硝基苯和 COD 的去除率分别可达 98.9% 和 90.8%。但由于 Fenton 氧化过程较复杂,涉及反应众多,鲜有学者从 Fenton 氧化反应的内在机制层面对氯代硝基苯氧化动力学进行探讨。本研究以间氯硝基苯(*m*-ClNB)为目标污染物,结合反应动力学模型探讨了 Fenton 氧化水中 *m*-ClNB 的影响因素和降解机制,对于提高 Fenton 氧化 *m*-ClNB 的效率具有重要意义。

1 实验部分

1.1 供试废水

供试废水为 *m*-ClNB 模拟废水,临用前精确称取一定质量 *m*-ClNB 投入 5 L 广口瓶内,去离子水定容、密封、置于磁力搅拌器上搅拌至溶解,母液质量浓度约为 200 mg/L,备用。

1.2 实验材料与仪器

m-ClNB(纯度 98%,美国 Acros Organics); 4-氯-2-硝基苯酚(纯度 > 99.5%); 甲基叔丁基醚(MtBE,色谱纯,德国 Merck); N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)-1%(质量分数)三甲基氯硅烷(TMCS)衍生化试剂(美国 Supelco); ENVI-Chromp 型固相萃取小柱(美国 Supelco); H_2O_2 (质量分数为 30%)、硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、叔丁醇(TBA)、 H_2SO_4 和 NaOH 均为分析纯。

6890N/5975B 型气相色谱(GC)/质谱(MS)联用仪(美国 Agilent); 1100 型高效液相色谱(HPLC)/MS 联用仪(美国 Agilent); R-210/215 型旋转蒸发器(瑞士 Buchi); Delta320 型精密 pH 计; JBZ-14B 型恒温磁力搅拌器。

1.3 实验方法

实验在 1 000 mL 的具塞平底烧瓶内进行,瓶体外部为一玻璃夹套,其间通循环水以确保反应过程温度恒定。

每次实验开始前,向平底烧瓶内移入既定体积和质量 *m*-ClNB 母液和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,然后用 N_2 脱氧的去离子水稀释至 1 000 mL,开启磁力搅拌器,转速 400 r/min。利用 1 mol/L H_2SO_4 和 NaOH 溶液调节 pH 至指定值。迅速向平底烧瓶内投加既定体积的 H_2O_2 ,开始反应。每隔一定的时间间隔,

取样分析。为防止过量的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)干扰实验结果,样品中加入 1 mL 1 mol/L 的 TBA 作为反应终止剂。

1.4 分析方法

m-ClNB 浓度用 HPLC 测定,Zorbax SB-C18 柱(4.6 mm×150 mm×5.0 μm),流动相甲醇/水(体积比为 70:30),流速为 1.0 mL/min,检测波长 254 nm,进样体积 10 μL ,柱温 30 $^\circ\text{C}$ 。外标法定量,对系列浓度水溶液进行加标回收率测定,回收率为 94%~103%。

定性分析 *m*-ClNB 主要氧化产物时,取 1.0 L 污染物溶液(质量浓度约 100 mg/L)首先进行 Fenton 氧化处理,每隔 2 min 取样 60 mL,反应结束后将其混合,调节 pH 为 2.0,再通过固相萃取(SPE)技术进行样品浓缩,然后进行 GC/MS 和 HPLC/MS 分析。GC/MS 为电子轰击离子(EI)源,轰击电压 70 eV,HP-5MS 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),不分流,载气为高纯氮,流速 1.0 mL/min,初温 50 $^\circ\text{C}$ (保持 2 min),10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^\circ\text{C}$ (保持 1 min),之后 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^\circ\text{C}$ (保持 5 min),进样口温度 250 $^\circ\text{C}$,接口温度 280 $^\circ\text{C}$ 。先通过与 NIST05 质谱数据库比对,然后与纯物质的停留时间比较,进行产物的辨认。

HPLC/MS 为四极杆质量检测器(MSD),Zorbax SB-C18 柱(2.1 cm×150 cm×3.5 μm)进行组分分离。测试条件:甲醇/水(体积比为 80:20)流动相,检测波长 254 nm,电喷雾离子化(ESI),负离子检测,气化电压为 5.0 kV,气化温度为 350 $^\circ\text{C}$,提取电压为-15 V,全扫描和选择离子模式。

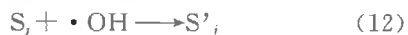
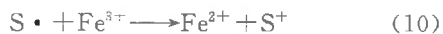
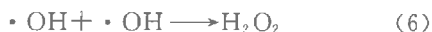
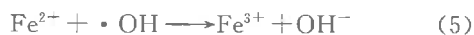
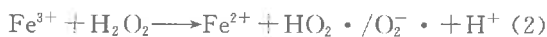
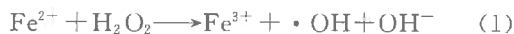
在分析 *m*-ClNB 降解产生的小分子羧酸物质时,氧化后的混合水溶液萃取、浓缩后加 1 mL BSTFA-1% TMCS,80 $^\circ\text{C}$ 水浴 30 min 后,提取样品进行 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 反应动力学模型构建

自 Fenton 试剂发现以来,学术界关于 Fenton 氧化原理的争论从未停止过,主要集中在反应主要氧化剂为 $\cdot\text{OH}$ 和反应主要以铁为中心的高价铁瞬间物种两种理论的争辩。本研究依据 $\cdot\text{OH}$ 理论对 Fenton 氧化反应过程中的机制进行探讨。经典的 Fenton 化学认为: H_2O_2 和 Fe^{2+} 在 pH 约 3.0 时包

含式(1)至式(7)的反应方程^[18-21],二级反应速率常数分别为 $76, 1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}, 3.1 \times 10^5, 1.2 \times 10^7 \sim 4.5 \times 10^7, 4.3 \times 10^8, 5.30 \times 10^9, 1.0 \times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。Fenton 氧化体系中, $\cdot \text{OH}$ 进攻污染物分子(S)致使其被氧化,反应方程式如式(8)至式(10)所示,其中式(9)的二级反应速率常数为 $10^7 \sim 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。因此,Fenton 氧化 *m*-ClNB 的机制可简化为式(11)和式(12),其中 S' 为 S 的反应产物; S_j 为第 j 种猝灭物质(如中间产物、过量 H_2O_2 、 Fe^{2+} 、 $\cdot \text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等); S'_j 为 S_j 的反应产物; k_{11} 和 k_{12} 分别为式(11)和式(12)的表观速率常数, $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。



由此,*m*-ClNB 和 $\cdot \text{OH}$ 的动力学方程可表示为:

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_{11} c_S c_{\cdot \text{OH}} \quad (13)$$

$$\frac{dc_{\cdot \text{OH}}}{dt} = k_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{Fe}^{2+}} - k_{11} c_S c_{\cdot \text{OH}} - \sum_j k_{12} c_{\text{S}_j} c_{\cdot \text{OH}} \quad (14)$$

式中 c_S 为污染物摩尔浓度, mol/L ; t 为时间, s ; $c_{\cdot \text{OH}}$ 为 $\cdot \text{OH}$ 摩尔浓度, mol/L ; k_1 为式(1)的二级反应速率常数, $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$; $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为 H_2O_2 摩尔浓度, mol/L ; $c_{\text{Fe}^{2+}}$ 为 Fe^{2+} 摩尔浓度, mol/L 。

假定反应过程活性自由基浓度处于稳态,基于稳态假设,在特定时间内 $\cdot \text{OH}$ 浓度不随时间发生变化,即式(15)成立。因此,将式(14)和式(15)整理得到式(16)。将式(16)代入式(13)得到式(17)。

$$dc_{\cdot \text{OH}}/dt = 0 \quad (15)$$

$$c_{\cdot \text{OH}} = \frac{k_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{Fe}^{2+}}}{k_{11} c_S + \sum_j k_{12} c_{\text{S}_j}} \quad (16)$$

$$-\frac{dc_S}{dt} = \frac{k_{11} k_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{Fe}^{2+}}}{k_{11} c_S + \sum_j k_{12} c_{\text{S}_j}} c_S \quad (17)$$

在 Fenton 氧化技术实际应用过程中,特定条件下式(17)可进一步简化:

(1) 如果 c_S 很高, $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 偏低,致使 $\cdot \text{OH}$ 浓度极低,这时 $k_{11} c_S \gg \sum_j k_{12} c_{\text{S}_j}$, 式(17)可简化为相对于污染物的零级反应,即:

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{Fe}^{2+}} \quad (18)$$

(2) 如果 $c_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg c_S$, 那么 $k_{11} c_S \ll \sum_j k_{12} c_{\text{S}_j}$, 式(17)可简化为式(19)或式(20)。式(20)的积分形式为式(21)。

$$-\frac{dc_S}{dt} = \frac{k_{11} k_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{Fe}^{2+}}}{\sum_j k_{12} c_{\text{S}_j}} c_S \quad (19)$$

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_{ap} c_S \quad (20)$$

$$\ln\left(\frac{c_{S_0}}{c_S}\right) = k_{ap} t \quad (21)$$

式中: k_{ap} 为相对于污染物的准一级反应速率常数, s^{-1} ; c_{S_0} 为污染物初始摩尔浓度, mol/L 。

2.2 反应初始 pH 的影响

研究了不同因素(反应初始 pH、 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、*m*-ClNB 初始浓度和反应温度)对 Fenton 氧化 *m*-ClNB 动力学的影响。由于本研究反应过程中, $c_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg c_S$, 故利用式(21)对实验结果进行拟合。

在 *m*-ClNB 初始摩尔浓度为 0.444 mmol/L 、 H_2O_2 摩尔浓度为 13.71 mmol/L 、 Fe^{2+} 摩尔浓度为 0.054 mmol/L 、反应温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下,反应初始 pH(2.0~4.0)对 *m*-ClNB 降解的影响如图 1 所示,对 k_{ap} 的影响如图 2 所示。由图 1 可见,当反应初始 pH 为 3.5 时, *m*-ClNB 的降解较好地符合准一级反应动力学模型($R=0.95187$)。

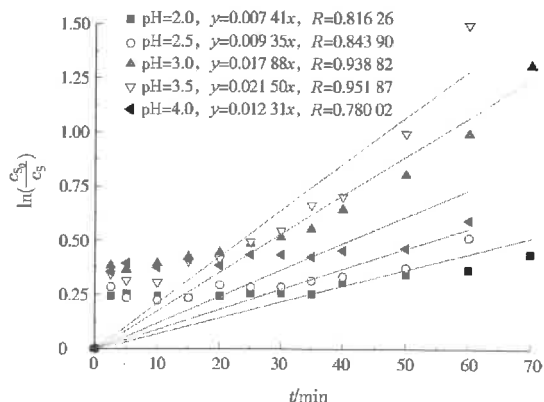


图 1 反应初始 pH 对 *m*-ClNB 降解的影响
Fig. 1 Effect of initial pH values on *m*-ClNB decomposition

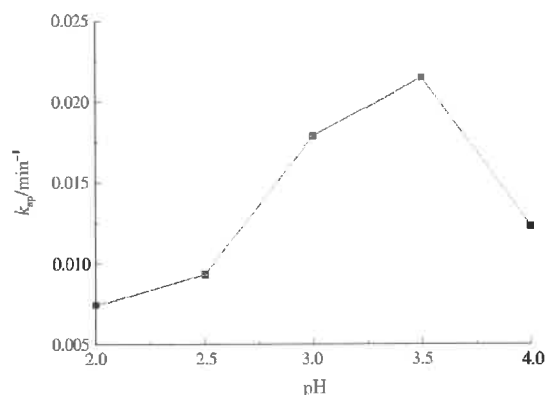


图2 反应初始 pH 对 k_{ap} 的影响
Fig. 2 Effect of the initial pH on the k_{ap} of *m*-CINB

由图2可见,当反应初始 pH 从 2.0 增加至 3.5 时, k_{ap} 迅速增加;当反应初始 pH 超过 3.5 后, k_{ap} 迅速下降。可知, *m*-CINB 的降解受反应初始 pH 影响显著,且最佳反应初始 pH 为 3.5。当反应初始 pH 较低 ($\text{pH} < 3.5$) 时 k_{ap} 较低的原因是由于 H_2O_2 强的质子溶剂化能力生成了氧鎓离子、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 络合物^[22],从而提高了低 pH 时 $\cdot\text{OH}$ 通过 H^+ 的猝灭^[23];较高反应初始 pH ($\text{pH} > 3.5$) 时 k_{ap} 较低的原因可能是生成了催化能力弱于 Fe^{2+} 的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

2.3 H_2O_2 浓度的影响

在反应初始 pH 为 3.5、*m*-CINB 初始摩尔浓度为 0.444 mmol/L、 Fe^{2+} 摩尔浓度为 0.054 mmol/L、反应温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下, H_2O_2 摩尔浓度 (2.70 ~ 43.10 mmol/L) 对 *m*-CINB 降解的影响如图 3 所示,对 k_{ap} 的影响如图 4 所示。由图 3 可知,准一级反应动力学模型与 *m*-CINB 的降解曲线拟合良好。由图 4 可知,随着 H_2O_2 摩尔浓度由 2.70 mmol/L 增加到 21.55 mmol/L, k_{ap} 逐渐增大;当 H_2O_2 摩尔浓度继续增大至 43.10 mmol/L 时,反而导致 k_{ap} 下降。这个现象可从 H_2O_2 临界浓度角度加以解释。通常而言, H_2O_2 浓度低于某一临界浓度值时,污染物的降解速率随着 H_2O_2 浓度的增加,其分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度亦相应增加;但当 H_2O_2 浓度超过此临界浓度值时,污染物的降解速率就会由于过量 H_2O_2 和生成的 $\text{HO}_2\cdot$ 对 $\cdot\text{OH}$ 的消耗而下降^[24]。

2.4 Fe^{2+} 浓度的影响

在反应初始 pH 为 3.5、*m*-CINB 初始摩尔浓度为 0.444 mmol/L、 H_2O_2 摩尔浓度为 21.55 mmol/L、反应温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下, Fe^{2+} 摩尔浓度 (0.027 ~ 0.357 mmol/L) 对 *m*-CINB 降解的影响如

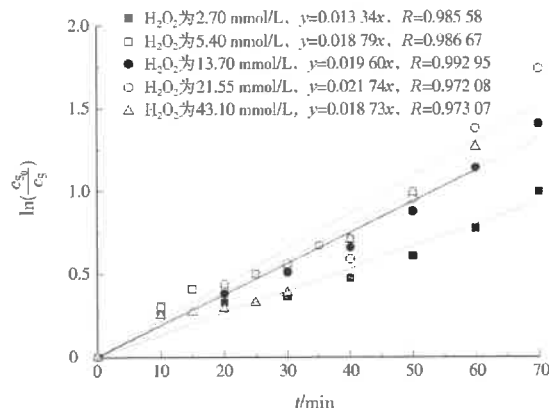


图3 H_2O_2 摩尔浓度对 *m*-CINB 降解的影响
Fig. 3 Effect of initial H_2O_2 concentrations on *m*-CINB decomposition

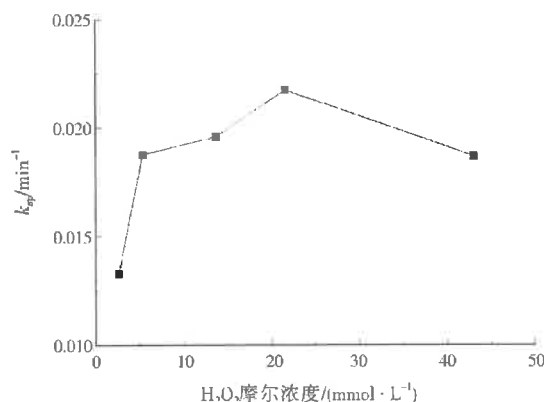


图4 H_2O_2 摩尔浓度对 k_{ap} 的影响
Fig. 4 Effect of the initial H_2O_2 concentration on the k_{ap} of *m*-CINB

图 5 所示,对 k_{ap} 的影响如图 6 所示。由图 5 和图 6 可知, *m*-CINB 的降解遵从准一级反应动力学模型; k_{ap} 伴随 Fe^{2+} 浓度的增加而呈线性增加 ($R > 0.99$)。这是因为 Fe^{2+} 在 Fenton 氧化体系引发 H_2O_2 分解产

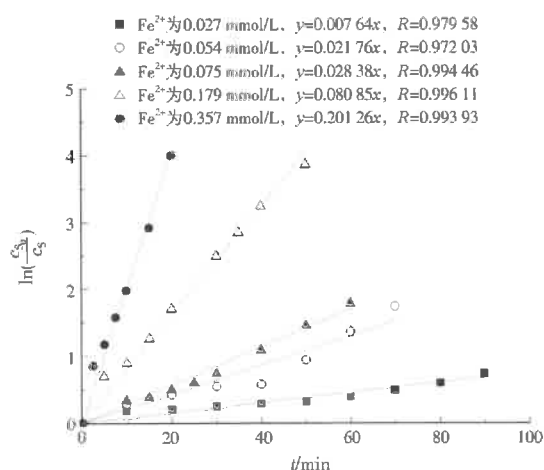


图5 Fe^{2+} 摩尔浓度对 *m*-CINB 降解的影响
Fig. 5 Effect of Fe^{2+} concentrations on *m*-CINB decomposition

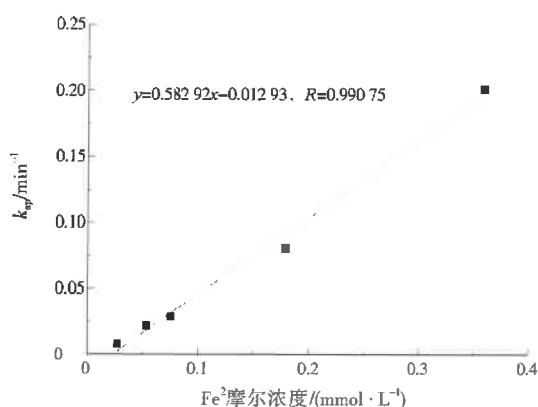


图6 Fe^{2+} 摩尔浓度对 k_{ap} 的影响

Fig. 6 Effect of Fe^{2+} concentration on the k_{ap} of m -CINB
生高活性 $\cdot\text{OH}$ 的过程中发挥了重要作用。然而,投加过高浓度的 Fe^{2+} 亦不可取,会导致产生大量的铁泥,铁泥的分离及后续处理会使污染物的降解变得更加复杂。

2.5 污染物初始浓度的影响

在反应初始 pH 为 3.5、 H_2O_2 摩尔浓度为 21.55 mmol/L、 Fe^{2+} 摩尔浓度为 0.054 mmol/L、反应温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下, m -CINB 初始摩尔浓度 (0.290~0.950 mmol/L) 对其降解的影响如图 7 所示,对 k_{ap} 的影响如图 8 所示。由图 7 和图 8 可知, m -CINB 的降解很好地遵从准一级反应动力学模型,且 k_{ap} 亦随 m -CINB 浓度的增加而线性减小。

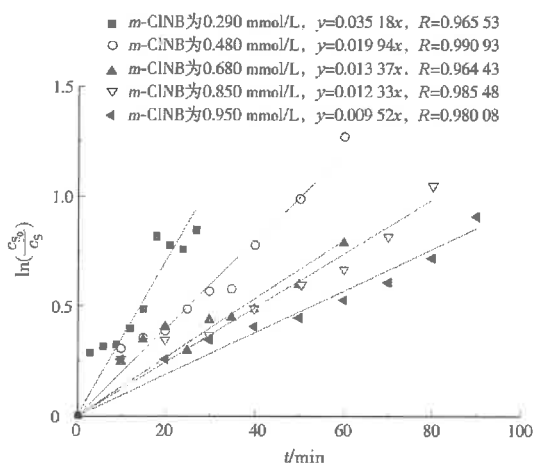


图7 m -CINB 初始摩尔浓度对其降解的影响

Fig. 7 Effect of the initial m -CINB concentration on its decomposition

2.6 反应温度的影响

在反应初始 pH 为 3.5、 m -CINB 初始摩尔浓度为 0.444 mmol/L、 H_2O_2 摩尔浓度为 21.55 mmol/L、 Fe^{2+} 摩尔浓度为 0.054 mmol/L 的条件下,反应温度 ($5\sim 45^\circ\text{C}$) 对 m -CINB 降解的影响如图 9 所示,对

k_{ap} 的影响如图 10 所示。由图 9 和图 10 可知,准一级反应动力学模型与 m -CINB 的降解曲线拟合良好, k_{ap} 随反应温度的增加而增大。

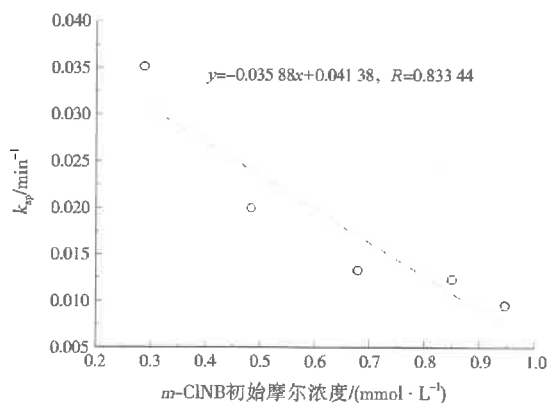


图8 m -CINB 初始摩尔浓度对 k_{ap} 的影响

Fig. 8 Effect of the initial m -CINB concentration on k_{ap} of m -CINB

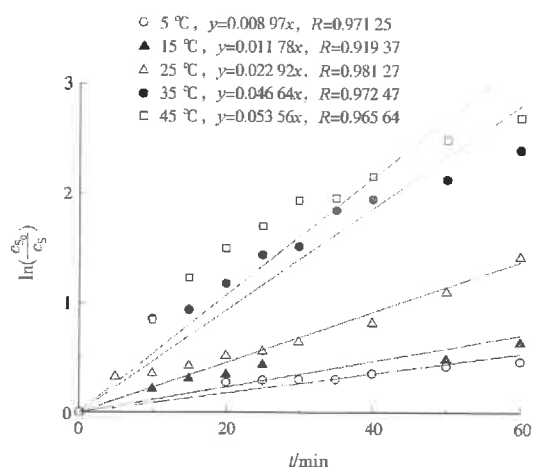


图9 反应温度对 m -CINB 降解的影响

Fig. 9 Effect of temperature on m -CINB decomposition

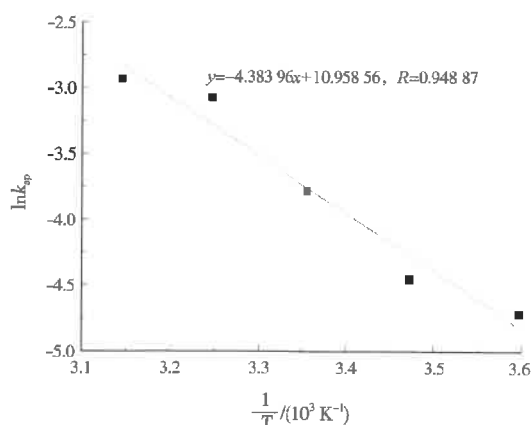


图10 反应温度对 k_{ap} 的影响

Fig. 10 Effect of temperature on k_{ap} of m -CINB

阿累尼乌斯公式给出了反应温度与表观反应速

率(k, min^{-1})的关系,如式(22)所示。由于本研究反应温度变化范围较窄, A 和 E 的细微变化可以忽略。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{R'T}\right) \quad (22)$$

式中: A 为指前因子, min^{-1} ; E 为活化能, J/mol ; R' 为理想气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $R' = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, T 为反应绝对温度, K 。

由此,将 $\ln k_{\text{ap}}$ 与 $1/T$ 作图,得到图 10。两者呈现出良好的线性($R=0.94887$)。根据图 10 的斜率($-E/R'$)和截距($\ln A$),得到式(22)的 $E=36.51 \text{ kJ/mol}$, $A=4.73 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$, 因此 m -ClNB 降解的阿累尼乌斯公式可表示为:

$$k = 4.73 \times 10^5 \exp\left(-\frac{36.51 \times 10^3}{R'T}\right) \quad (23)$$

2.7 氧化产物鉴定与机制推测

利用 GC/MS 和 HPLC/MS 分析了 Fenton 氧化 m -ClNB 的主要产物,结果见图 11。GC/MS 分析时,分别在停留时间为 4.779、6.040 min 时检测到两个峰,与 NIST05 质谱数据库比对结果均为 4-氯-2-硝基苯酚及其同分异构体,匹配率分别为 94% 和 90%,同时在 m -ClNB 的 HPLC/MS 质谱图中有质荷比(m/z)为 172 的负离子峰,初步判定可能为氯代硝基苯酚(分子量为 173)。此外,GC/MS

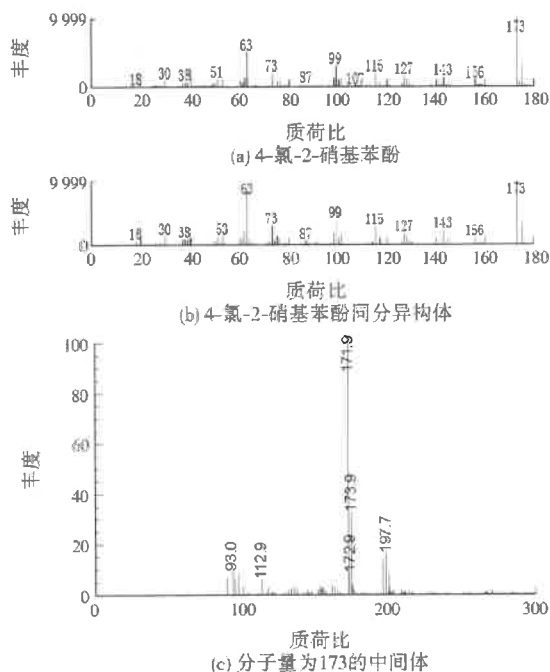


图 11 Fenton 氧化 m -ClNB 的主要产物的 GC/MS 和 HPLC/MS 分析图

Fig. 11 GC/MS and HPLC/MS spectrums of pivotal intermediates during Fenton oxidation of m -ClNB

分析检测到 m -ClNB 降解过程产生的几种小分子羧酸:羟基乙酸、草酸、丁二酸、丙二酸、6-氯己酸、乙醛酸、2,2-二羟基丙二酸和 2-乙基丙二酸等。

综合 Fenton 氧化 m -ClNB 的主要产物的分析, Fenton 氧化 m -ClNB 可能的降解途径见图 12。与芳烃的亲电取代反应相似, $\cdot\text{OH}$ 进攻芳环后,迅速形成 σ 络合物,相继脱去一分子水生成 4 种氯代硝基苯酚(6-氯-2-硝基苯酚、6-氯-4-硝基苯酚、5-氯-3-硝基苯酚和 4-氯-2-硝基苯酚),上述产物进一步在 $\cdot\text{OH}$ 等作用下开环,脱氯脱硝基再转化小分子的醛、酮、羧酸和其他物质等,然后矿化为水和 CO_2 等。

3 结论

(1) 反应初始 pH 、 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、污染物初始浓度和反应温度对 m -ClNB 的降解均有明显影响。在反应初始 pH 为 3.5、 m -ClNB 初始摩尔浓度为 0.444 mmol/L 、 H_2O_2 摩尔浓度为 21.55 mmol/L 、 Fe^{2+} 摩尔浓度为 0.054 mmol/L 、反应温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下, m -ClNB 的去除效果较好。

(2) 建立了 Fenton 氧化 m -ClNB 的准一级反应动力学模型,且 m -ClNB 的降解与该模型拟合良好。基于不同反应温度时的 k_{ap} ,得到了 m -ClNB 降解的阿累尼乌斯公式,且 $E=36.51 \text{ kJ/mol}$ 。

(3) GC/MS 和 HPLC/MS 分析表明, Fenton 氧化 m -ClNB 的主要产物有 4-氯-2-硝基苯酚及其同分异构体、羟基乙酸、草酸、丁二酸、丙二酸、6-氯己酸、乙醛酸、2,2-二羟基丙二酸和 2-乙基丙二酸等。

参考文献:

- [1] 刘卫红. 国产硝基氯化苯大而不强[J]. 农药市场信息, 2010(8): 32.
- [2] NAIR R S, JOHANNSEN F R, LEVINSKAS G J, et al. Sub-chronic inhalation toxicity of p-nitroaniline and p-nitrochlorobenzene in rats[J]. Fundamental and Applied Toxicology, 1986, 6(4): 618-627.
- [3] NAIR R S, JOHANNSEN F R, LEVINSKAS G J, et al. Assessment of toxicity of o-nitrochlorobenzene in rats following a 4-week inhalation exposure[J]. Fundamental and Applied Toxicology, 1986, 7(4): 609-614.
- [4] VOLSKAY V T, GRADY JR C P L. Respiration inhibition kinetic analysis[J]. Water Research, 1990, 24(7): 863-874.
- [5] TRAVLOS G S, MAHLER J, RAGAN H A, et al. Thirteen-week inhalation toxicity of 2- and 4-chloronitrobenzene in F344/N rats and B6C3F1 mice[J]. Fundamental and Applied Toxicology, 1996, 30(1): 75-92.

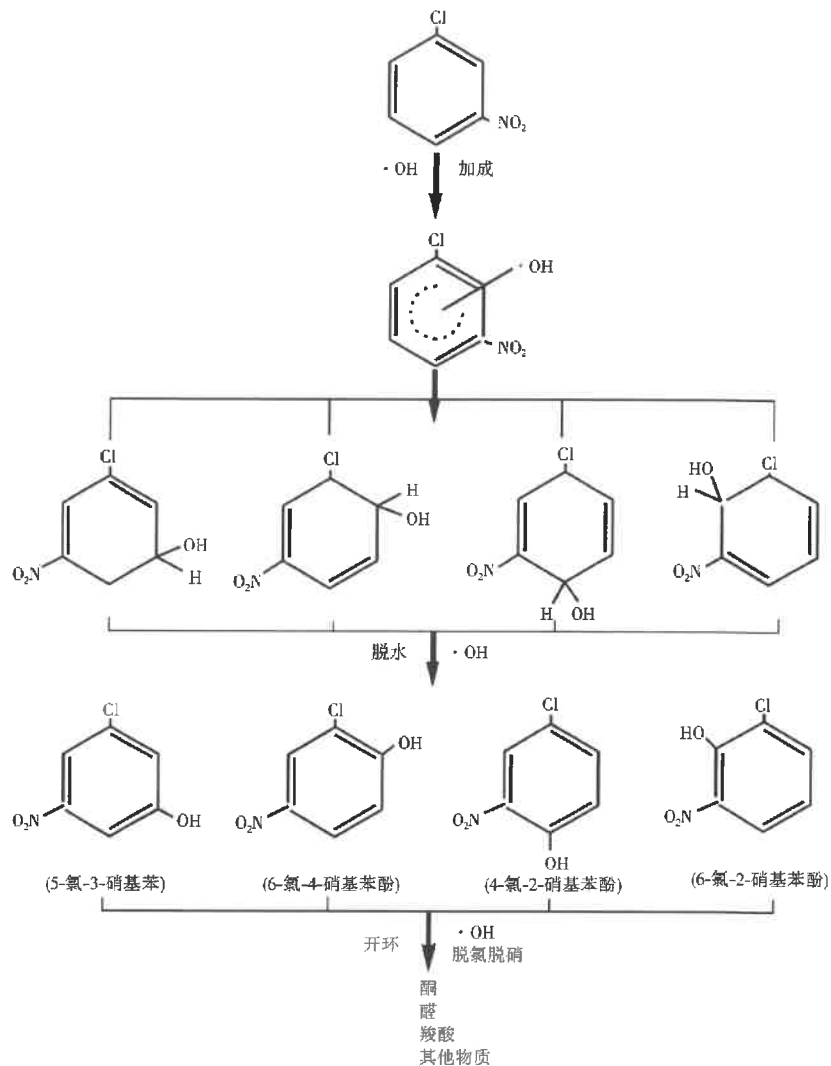


图 12 Fenton 氧化 *m*-CINB 可能的降解途径

Fig. 12 Possible degradation pathway of *m*-CINB by Fenton oxidation

- [6] LI Qing, MINAMI M, INAGAKI H. Acute and subchronic immunotoxicity of *p*-chloronitrobenzene in mice. I. Effect of natural killer, cytotoxic T-lymphocyte activities and mitogen-stimulated lymphocyte proliferation[J]. Toxicology, 1998, 127(1/2/3): 223-232.
- [7] LI Qing, MINAMI M, HANAOKA T, et al. Acute immunotoxicity of *p*-chloronitrobenzene in mice. II. Effect of *p*-chloronitrobenzene on the immunophenotype of murine splenocytes determined by flow cytometry[J]. Toxicology, 1999, 137(1): 35-45.
- [8] JONES C R, LIU Yuying, SEPAI O, et al. Internal exposure, health effects, and cancer risk of humans exposed to chloronitrobenzene[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(1): 387-394.
- [9] MATSUMOTO M, UMEDA Y, SENOH H, et al. Two-year feed study of carcinogenicity and chronic toxicity of ortho-chloronitrobenzene in rats and mice[J]. The Journal of Toxicological Sciences, 2006, 31(3): 247-264.
- [10] 田怀军, 舒为群, 张学奎, 等. 长江、嘉陵江(重庆段)源水有机污染物的研究[J]. 长江流域资源与环境, 2003, 12(2): 118-123.
- [11] 王玲玲, 朱叙超, 李明. 河南境内黄河流域集中式城市饮用水源水有机污染特性研究[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(2): 104-106.
- [12] 王若平. 固相微萃取-毛细管气相色谱法快速同步分析水中硝基苯类及氯苯类化合物[J]. 中国环境监测, 2005, 21(6): 15-19.
- [13] 刘云, 沈幸, 鲜敏鸣, 等. 地表水中微量氯代芳烃和硝基取代芳烃化合物的分析方法[J]. 环境化学, 2005, 24(4): 463-466.
- [14] LI Xiang, CHEN Jianmin, DU Lichun. Analysis of chloro- and nitrobenzenes in water by a simple polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1140(1/2): 21-28.
- [15] 王世和, 金杭, 杨新萍, 等. 含氯苯和对邻硝基氯苯农药废水的混凝-氧化预处理[J]. 化工环保, 2002, 22(1): 31-34.
- [16] 班福忱, 李亚峰, 胡俊生, 等. 电-Fenton 法处理五氯硝基苯废水[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2005, 21(6): 723-725.

(下转第 68 页)