

有机氯化物滴滴涕降解研究

摘 要

滴滴涕 (DDT) 作为农药曾经被广泛使用, 化学性质稳定, 且在环境中难于进行化学和生物降解, 并可通过各种途径进入环境水体中造成污染, 对人类和生态环境产生极大危害, 因此一直成为各国优先控制的污染物。

论文首先利用量子化学计算手段, 采用 Gaussian-98 软件包中 *ab initio* 分子轨道法 (HF/6-31G), 研究了有机氯农药滴滴涕及其可能的降解产物的分子结构, 对 *o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDD、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE 等物质的几何构型和电子结构进行了计算, 通过分析它们的结构特征, 为研究有机氯农药滴滴涕的降解行为提供重要的参考信息。

论文在此基础上, 以零价铁为还原剂, DDT 为降解对象, 系统考察了零价铁对痕量的 DDT 水体系还原降解的行为及影响因素, 结果表明, 零价铁可有效地使 DDT 发生还原反应, 迅速降解脱氯, 从而降低 DDT 的毒性。

此外, 本论文还研究了零价铁与超声波协同降解有机氯化物滴滴涕的降解效果, 研究表明, 零价铁和超声波协同作用能够有效地提高滴滴涕的降解率。最后, 在理论计算和实验的基础上, 考察了滴滴涕的降解机理。

关键词：降解，滴滴涕，零价铁，超声波，降解机理

STUDY FOR THE DEGRADATION OF CHLORINATED ORGANIC MATTER ESPECIALLY DDT

ABSTRACT

DDT has been widely used as a kind of pesticides, and its chemical property was very stable. DDT is hardly chemical and biological degraded, and it can be transferred and transported into the aquatic environment in many ways. Due to its toxicity and stable structure, it can do great harm to the human beings and is listed as Priority Pollutants in many countries.

In this thesis, the geometric configurations and electronic structures of organochlorine pesticide DDT and its possible dechlorinated products such as *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDE and *p,p'*-DDE have been studied using the *ab initio* molecule orbit rule (HF/6-31G) within the Gaussian-98 software package. The calculated structural parameters such as bond length, bond angle, energy value and dipole moments have explained their structural character. The results we gained from calculation are very important to study the degradation behavior of DDT.

On this basis, degradation of low concentration DDT in aqueous

solution was studied by using zero-valent iron as reducing agent. The results show that DDT can be reductive degradation by zero-valent iron, so the toxicity of DDT is reduced.

Furthermore, this thesis has also investigated the degradation effect of chlorinated organic matter especially DDT jointly using the zero-valent iron and ultrasound. The results show that the cooperative effect of zero-valent iron and ultrasound is very effective for the degradation of DDT. And according to the calculated results and the experimental discuss, the degradation mechanism of DDT has also been studied.

KEY WORDS: degradation, DDT, zero-valent iron, ultrasound, degradation mechanism

符号说明

| | |
|-------|------------|
| GC | 气相色谱 |
| GC-MS | 气质联用 |
| HF | 分子单点能, eV |
| AOPs | 高级氧化技术 |
| μ | 偶极距, C · m |
| ECD | 电子俘获检测器 |

北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名： 王浩杰 日期： 2008.4.30

关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

保密论文注释：本学位论文属于保密范围，在2年解密后适用本授权书。非保密论文注释：本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

作者签名： 王浩杰 日期： 2008.4.30
导师签名： 李昂 日期： 2008.4.30

第一章 绪论

1.1 引言

随着工业和农业的快速发展,多种多样的有机农药越来越多地应用于农业生产的各个环节,其中有相当一部分有机农药是有机氯化物。虽然大部分有机氯化物农药诸如滴滴涕等已经被禁用,但是,应用了几十年的有机氯农药积累了大量的残留物,它们分布在水源、土壤、动植物体等各个环境角落,它们化学稳定性较高,难以完全降解,严重污染着人类宝贵的生存环境,并破坏着自然界的生物链,对人类和自然界的其它生物造成了日益严重的危害,是目前污染问题中重点要解决的问题之一。

1.2 有机氯化物概述

有机氯化物,包括氯代脂肪烃、氯代芳香烃等含氯有机化合物。有机氯化物的化学性质相对稳定,容易在生物体、土壤和沉积物的有机质中累积,在自然界中降解缓慢,环境危害周期长。许多有机氯化物被认为具有“致癌、致畸形、致突变”效应。

有机氯化物的污染具有广泛性和危害性,已经成为一个全球性环境问题,引起密切关注。欧共体公布的污染物黑名单上,排在前列的也是卤代物和可以在环境中形成卤代物的物质,主要包括氯代脂肪烃、氯代芳香烃及其衍生物。含有机氯化物的废水直接进入污水处理系统,可能导致生物处理单元效率明显下降。

随着有机化学工业的发展,有机氯化物在医药、制革、电子和农药等方面得到广泛应用,导致大量含氯的化合物及合成过程中的中间产物或副产品被大量地排放到环境中。环境中的某些有机氯化物会消耗大气层中的臭氧,有些则会危害人的中枢神经系统,诱发癌症,处理有机氯废液最有效的方法是焚烧。但常伴随不完全燃烧产物,如四氯化碳的焚烧能产生其它热稳定性更高、毒性更大的物质。而且焚烧产物氯化氢也需回收并作适当处理。另外,有机氯化物,尤其是多氯代污染物通常作为(Lewis)酸(电子受体)而难以用高级氧化技术(AOPs)有效处理。危害最大的尤其是有机氯杀虫剂。

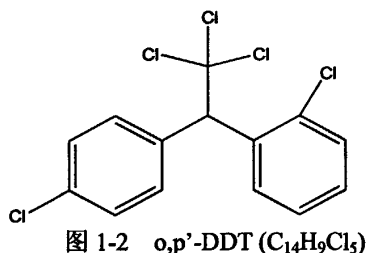
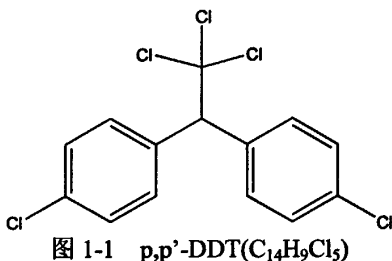
有机氯杀虫剂自 20 世纪初合成以来,曾大量用于农业生产,促进了农业产

品的大幅度提高。但由于有机氯杀虫剂在环境中的强持留性及在脂肪中的高度积累性，已被发达国家相继禁用，我国于 1983 年停止生产并于 1986 年在农业上全面禁止使用有机氯杀虫剂^[1]。虽然它们大多数被禁用，但是从近几年报道的全球各地的监测数据表明，无论是大气、水、土壤、底泥和生物等样品中还都可检测到此类污染物^[2-4]，这类污染物持久地暴露在环境中，会给人类健康带来严重的潜在危害。

有机氯杀虫剂类是化学农药中使用最多的一种，常用的制剂有六六六、DDT、氯丹、艾氏剂、狄氏剂、毒杀酚、异狄氏剂、七氯等。其特点是杀虫极其有效，在环境中不易分解，不溶或微溶于水，因是脂溶性，溶于脂肪和有机溶剂，在地上、水和物体中残留的时间较长。此类物质疏水性强，在环境中易于流动，能够扩散到世界各地，并且，能够通过食物链传递，在环境中生物体内难于降解，对生物体毒性大，具有致癌性。是典型的持久性有机污染物 (POPs)^[5]。近些年来，研究人员在南极洲的海豹和企鹅体内仍然找到了 DDT 的踪迹^[6]；生活在罕无人迹的北冰洋的海豹，以及一些高纬度地区的青蛙体内同样存在着 DDT。这类杀虫剂进入人体内的途径，经大气和饮水的仅占 10% 左右，有 90% 是通过食物进入。食品中的有机氯农药的残留已构成了对人体健康的潜在威胁。为了人类的生存和生态环境的保护，DDT 必须禁用。而且迫在眉睫的是需要研究出比较好的有机氯化物的降解方法。

1.3 滴滴涕及其降解产物的基本结构和化学性质

1.3.1 有机氯农药滴滴涕及其降解产物结构



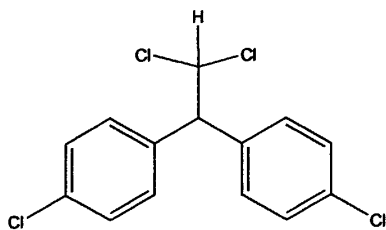
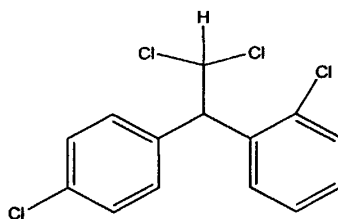
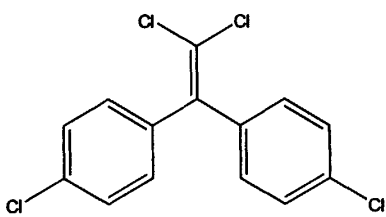
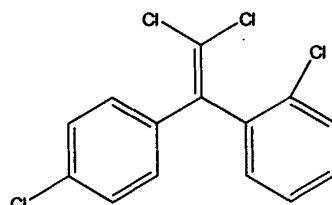
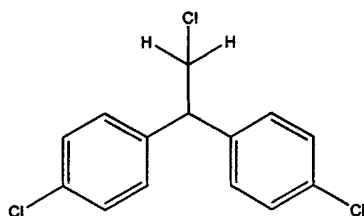
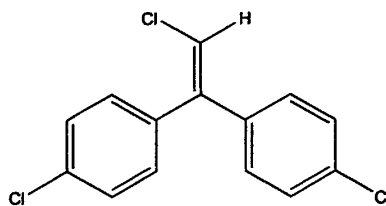
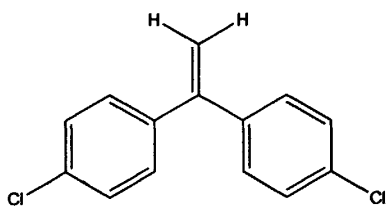
图 1-3 p,p'-DDD(C₁₄H₁₀Cl₄)图 1-4 o,p'-DDD(C₁₄H₁₀Cl₄)图 1-5 p,p'-DDE (C₁₄H₈Cl₄)图 1-6 和 o,p'-DDE (C₁₄H₈Cl₄)图 1-7 DDMS (C₁₄H₁₁Cl₃)图 1-8 DDMU (C₁₄H₉Cl₃)图 1-9 DDNU (C₁₄H₁₀Cl₂)

图 1-1 至图 1-9 示出了有机氯农药滴滴涕及其可能的降解产物结构,由图 1-1 到图 1-9 可以看出,有机氯农药滴滴涕及其降解产物为氯苯结构。氯苯结构较稳定,在生物体内酶难于降解,所以积存在动、植物体内的有机氯农药分子消失缓慢。由于这一特性,它通过生物富集和食物链的作用,环境中的残留农药会进一步得到扩散。通过食物链进入人体的有机氯农药能在肝、肾、心脏等组织中蓄积,特别是由于这类农药脂溶性大,所以在体内脂肪中的蓄积因素更突出。

1.3.2 滴滴涕 (DDT) 简介

分子式: $C_{14}H_9Cl_5$

化学名称: 2,2-双(对-氯苯基)-1,1,1-三氯乙烷

2,2-bis(p-Chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane

(1) 物理性质: DDT 化合物所有异构体都是白色结晶状固体或淡黄色粉末, 无味, 几乎无嗅。对-异构体(p,p'-DDT), 一般情况下, p,p'-DDT 的含量为 70-80%; 其次是邻, 对-异构体(o,p'-DDT)。DDT 在水中极不易溶解, 在有机溶剂中的溶解情况如下(g/100mL): 苯为 106, 环己酮为 100, 氯仿为 96, 石油溶剂为 4-10, 乙醇为 1.5。

(2) 化学性质: DDT 化学性质稳定, 在常温下不分解。对酸稳定, 强碱及含铁溶液易促进其分解。当温度高于熔点时, 特别是有催化剂或光的情况下, p,p'-DDT 经脱氯化氢可形成 p,p'-DDE。

(3) 毒性: DDT 在自然界及生物体内可以较长时间存在, 通过食物较富集、毒性增大、导致鱼类和鸟类的死亡, 甚至在南极大陆定居的企鹅体内都有 DDT 的存在, 对人类的健康也构成了威胁。

(4) 用途: DDT 曾经主要用作农用杀虫剂, 具有很好的广普杀虫作用, 能够有效地消灭森林害虫、棉花害虫、蔬菜害虫等、在防治棉花蕾期害虫、越冬红蛉虫、果树害虫和粘虫等效果尤为突出。作为有机合成农药, DDT 的效率高、用量少, 易于使用。DDT 还能有效地消灭蚊、蝇、蚤、虱、臭虫等卫生害虫, 在防治致命的传染病如斑疹伤寒和疟疾中屡建奇功。

1.3.3 DDT 代谢和降解

环境中的 DDT 或经受一系列较为复杂的生物学和环境的降解变化, 主要反应是脱去氯化氢生成 DDE。DDE 对昆虫和高等动物的毒性较低, 几乎不为生物和环境所降解因而 DDE 是贮存在组织中的主要残留物。

在生物系统中 DDT 也可被还原脱氯而生成 DDD, DDD 不如 DDT 或 DDE 稳定, 而且是动物和环境中降解途径的第一步。DDD 脱去氯化氢, 生成 DDMU, 再还原成 DDMS, 再脱去氯化氢而生成 DDNU, 最终氧化 DDA。此化合物在水中溶解度比 DDT 大, 而且是高等动物和人体摄入及贮存的 DDT 的最终排泄产物。在环境中, DDT 残物可被转化成对-二氯二苯甲酮。

DDT 也可被微粒氧化酶进行较小程度的降解, 在 α -H 位置上发生反应, 生

成开乐散。最近,已发现一个新的厌氧降解途径,尤其是在污泥中可被细菌转化成 DDCN。DDT 在土壤环境中消失缓慢,一般情况下,约需 10 年。

最近研究结果证明 DDT 在类似高空大气层实验室条件下,可降解成二氧化碳和盐酸。

1.4 有机氯化物的脱氯方法简述

考虑到有机氯化物来源广泛,并且对环境具有非常严重的污染作用,因而,探讨对其进行降解或处理的有效方法势在必行。对有机氯化物的治理方法大致可以归纳为:物理法(如气提法、吸附法等),生物法(如好氧法、厌氧法),化学氧化法(如焚烧法、水热氧化法、臭氧氧化法、光催化氧化法等)。其中,气提法适于处理溶解性差、亨利系数大于 0.08 的有机氯化物;活性炭吸附法成本较高;因有机氯化物对微生物毒性较大,绝大多数难于生物降解,因此生物法仅适于低浓度,且速率小;焚烧法虽然有效,但能耗高,且常产生不完全氧化产物,另外有些有机氯化物,尤其是多氯代物通常作为 Lewis 酸(电子受体),也难以用高级氧化技术(AOPs)有效处理。而化学方法在降解有机氯化物有着很大的优势,近年来化学方法发展迅速。在此,对其主要研究进展进行简述。

1.4.1 光催化法

光催化降解法可将水中的烃类、卤代物、羟酸、表面活性剂、染料、含氮有机物、有机磷杀虫剂等较快地完全氧化为 CO_2 和 H_2O 等无害物质。光催化降解技术具有常温常压下就可进行,能彻底破坏有机物,没有二次污染且费用不太高等优点。光催化剂均为硫族化物半导体,如 TiO_2 、 CdS 、 WO_3 、 SnO_2 等。其中,最常用的光催化剂为 TiO_2 ,它光活性强、无毒、光稳定、在常温下不易溶于酸碱。 TiO_2 的禁带宽为 $3.2\text{eV}^{[7]}$,能量大于/等于 3.2eV 的光子均能激发 TiO_2 ,即波长小于 388nm 的光子均能使 TiO_2 激发。在光催化研究中,通常采用电光源作为激发源,其可控性、可比性及稳定性好,但在实际应用中因运行费用高和使用寿命等问题而受到限制。因此,目前国际上较大规模的光催化工程均以波长为 $300\sim 388\text{nm}$ 区间的太阳光作为激发源。

虽然光催化降解有机氯化物有很多优点,但是它也存在很多缺陷,从而影响

了其产业化。其缺陷有：（1）光催化反应速率不高；（2）利用太阳能的局限性；（3）对高浓度废水处理效果不理想，高浓度有机废水，特别是染料废水，由于受透光性的影响，随着有机物浓度的升高，超过一定限度后，反应速率反而下降，并且可能产生一些有毒的中间产物。

1.4.2 单质铁还原法

利用零价金属还原脱氯降解有机氯化物，具有简单、有效、成本低的特点，目前国内外在该领域做了一些工作，研究较多的有机氯化物主要有四氯化碳（CT）、三氯乙烯（TCE）、四氯乙烯（PCE）、六氯乙烷（HCA）等^[8-10]。利用单质铁的还原性，可以在常温常压下对有机氯化物进行降解，条件温和，但会产生三价铁和一定量的氯离子，对相应水有一定的污染。

1.4.3 含铁化合物

铁的化合物来源广泛又价格低廉，已有人报道用含铁化合物成功地降解了氯代烃^[11]。例如，该类含铁化合物如： FeS_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4\cdot y\text{H}_2\text{O}(\text{GR}_{\text{SO}_4})$ 以及 FeS 等。 FeS_2 和 Fe_2O_3 在我国资源丰富，价格便宜，利用 FeS_2 和 Fe_2O_3 降解含氯化合物是一项很有发展前途的技术， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 价格便宜，且有很高的活性，在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 时可使四氯化碳的碳氯键断裂，随后进行一系列的自由基反应，最后四氯化碳被降解成为 CO_2 。含有阴离子夹层的多层式 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 氢氧化物因其外观为蓝绿色而被称为绿锈。通过二价铁的部分氧化或二价铁的固相或液相反应很容易制取这些化合物。它不但由于夹层能保留并交换阴离子和极性分子而成为潜在的强吸附剂，而且还可用作强还原剂。

1.4.4 双金属体系

为了提高对多氯有机化合物的降解还原效率，常将催化金属（镍或钯）镀在零价铁表面。这种二元金属催化还原剂对氯代烷烃，氯代烯烃以及氯苯都有良好的脱氯效率^[12]。在双金属体系中， Fe/Pd 的催化降解速率最快，研究表明， Fe/Pd 体系在降解TCE时，反应速率比铁高两个数量级。另外， Fe/Pd 体系可以降解还

原一些难于降解的化合物,如二氯甲烷。何小娟等研究了双金属对四氯乙烯的降解作用,结果表明,双金属系统对四氯乙烯有明显的脱氯作用,且脱氯反应符合准一级反应动力学方程,双金属在降解PCE的过程中,无三氯乙烯(TCE)、二氯乙烯(DCE)和氯乙烯(VC)等中间产物形成,与零价铁系统相比,双金属系统对:PCE的降解速率有明显提高,尤其是Ni/Fe双金属。

多氯有机物的脱氯反应有氢的转移,对H₂的吸附有利于脱卤过程和降解有机物。镍和钯均为良好的加氢催化剂,在氢的转移过程中起了很大的作用。另外,钯和镍作为过渡金属均有空轨道,能够与有机氯化物中氯元素的P电子对或有双键有机物的π电子形成过渡络合物(如Pd...Cl...R或Ni...Cl...R),降低脱氯反应的活化能。因此,金属铁/钯,铁/镍降解效果比金属铁要好。

1.4.5 氧化钙法

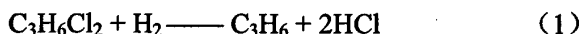
该技术先将有毒有机溶剂(如三氯乙烯)在高温下气化,然后在350~400℃下与粉末氧化钙反应生成氯化钙、二氧化碳和水,未反应的气体循环返回气化工序,从而使溶剂中的氯以氯化钙的形式固定下来^[13]。这种基于化学处理的新技术不会释放有毒气体,所用设备紧凑,它克服了目前采用的回转窑焚烧处理释放酸气和灰尘而需处理的缺点。由于有机溶剂用途广泛,因此,这种方法适用于防止地下水的水污染。

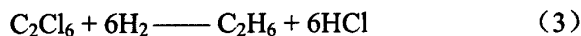
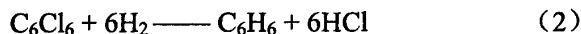
1.4.6 过氧化氢紫外光照法

将氧化剂过氧化氢加入到有机氯溶液中,经紫外线照射后,有机氯化物分解成CO₂、HCl和H₂O^[14]。氧化分解的时间只有几秒钟,此技术可与现在的水处理流程相接,作为后续处理,氧化分解过程中不产生中间产物,分解后溶液不需要进行后处理。

1.4.7 氢化法

有机氯化物在氢化过程中能够发生C-Cl键氢解反应,形成C-H键^[15]。其反应过程举例如下:





上述反应的进行方向，取决于化合物的结构、反应条件和催化剂等。氢化法有机氯废料回收装置由加料喷雾系统、催化反应器、捕集系统、分离系统、冷凝器、鼓泡器等组成。催化反应器是采用有热载体的沸腾床。采用氢化法，有机氯化物的转化率可以达到90%~100%。

1.4.8 维生素B₁₂衍生物降解法

通过维生素B₁₂衍生物采用电化学和光化学两种方法，对有机氯化物进行降解，其降解机理如图1-1、1-2和1-3所示^[16-22]。

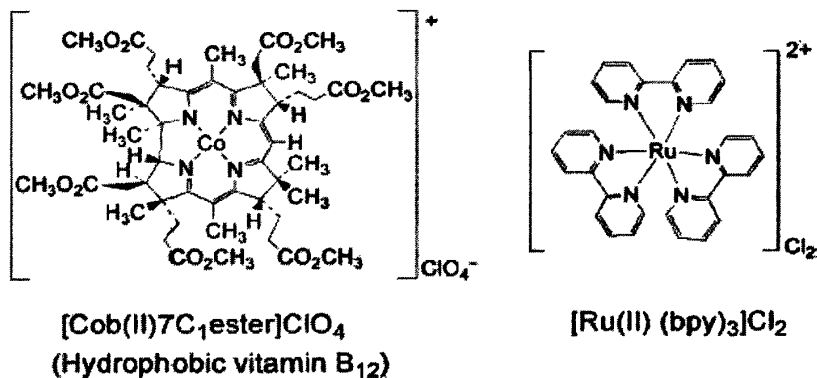


图1-1 维生素B₁₂衍生物分子结构图

Fig.1-1 The structure of vitamin B₁₂ derivatives

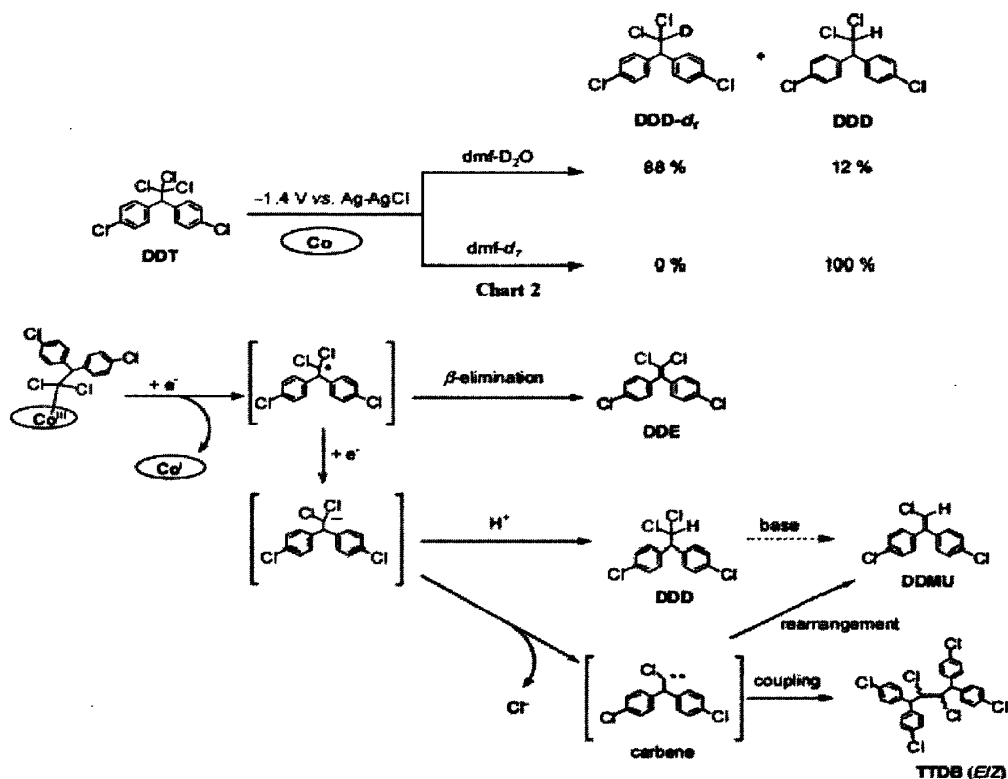
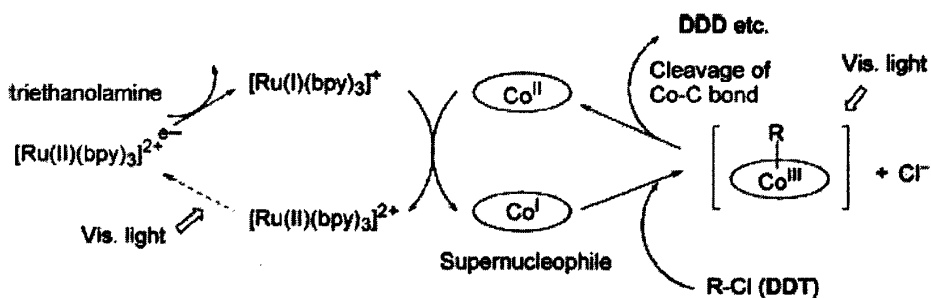


图1.2 可控电压电解DDT

Fig.1-2 Controlled-potential electrolysis of DDT

图 1.3 在可见光体系下维生素B₁₂衍生物催化降解DDTFig.1-2 Dechlorination of DDT in a visible light irradiation system catalyzed by hydrophobic vitamin B₁₂

1.4.9 铁-草酸配合物光降解

铁-草酸配合物溶液在受到紫外光及可见光照射时,会发生一系列复杂的光

解过程，光解过程的产物为 H_2O_2 和二价铁，继而 H_2O_2 与二价铁又反应生成具有强氧化能力的羟基自由基，从而产生降解效果^[23]。

1.4.10 负载型钨酞菁催化剂上有机氯的选择性加氢脱氯

负载型钨酞菁能有效对有机氯进行催化脱氯反应^[24]，负载型钨酞菁催化剂上有机氯选择性加氢脱氯的稳态催化活性要高于普通的负载型金属钨催化剂，在钨活性中心引入环状酞菁配体能有效提高催化剂在高腐蚀性反应条件下的稳定性。红外光谱、X射线衍射和紫外可见光谱表征，表明负载型钨酞菁催化剂具有良好催化活性和催化稳定性。

1.4.11 超声波技术

近十多年来，国内外纷纷致力于超声波应用于水污染控制研究，尤其在有毒有机物的处理方面，超声波技术有独特的效果。超声波诱导降解有机物的原理是在超声波的作用下液体产生空化作用^[25]，即在超声波负压相作用下，液体分子的吸引力被打破，形成空化泡，在随后声波的正压相的作用下空化泡迅速崩溃。整个过程发生在 $ns \sim \mu s$ 时间内，气泡快速崩溃伴随着气泡内蒸汽绝热加热，产生温度达 $5200K$ 、压力达 $100MPa$ 的瞬时高温高压，在空化泡和本体溶液交界面处温度也高达 $2000K$ ，同时产生速度约为 $110m/s$ 具有强烈冲击力的未射流。这些极端条件足以使有机物发生化学键断裂、水相燃烧、高温分解或自由基反应。

近年来，美国、日本、加拿大、法国和德国等大学、实验室、研究所进行了超声空化降解有机物的研究，作了大量工作，对很多有毒有机物，例如，卤代烃类、酚类、芳烃、酮类、醛类等进行了研究^[26]。对废水中有机有机污染物的处理方面取得了一定进展。

1.4.12 生物降解技术

水环境中有机氯化物的生物降解研究由来已久。由于氯代有机物特别是苯环中导入卤素后其生物降解性大大降低，且自然界中相应的微生物种也数量甚微，不少研究致力于生物协同效应的开发，或考虑结合其他技术先行脱卤，使之具备

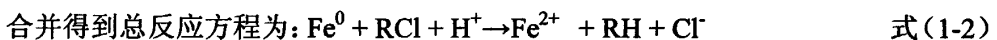
更好的生物降解性。Stowell 等^[27]采用臭氧氧化技术对2-氯酚先进行预处理，再进行微生物降解，大大提高了降解效果，但必须注意控制以避免在氧化过程产生难降解的次级中间产物。微生物厌氧降解处理法存在的不足是处理周期长，占地面积大。

经过对比各种脱氯方法，从简单实用的角度出发，结合各种方法的实施条件，采用零价铁降解有机氯化物的方法条件最温和，实验室可行性最强，有很好的发展前景，然而，如果采用零价铁/超声波协同降解有机氯化物，那么，不仅实验条件简单易行，而且可能会到达更加优异的降解效果，有潜在的工业应用前景。

1.5 零价铁还原脱氯降解有机氯化物机理

20 世纪 90 年代初，化学还原法尤其是金属铁还原法成为国内外研究的热点。1992 年，Gillham 和 O'Hannesin^[28]对金属铁屑就地修复地下水进行了研究，结果表明金属铁能够有效地还原氯代有机物。该类方法适用的氯代有机物种类和浓度范围广，反应条件温和，操作简单，金属铁还原剂价格便宜，且零价铁与污染物反应后降解的产物无毒无害。一般认为，在零价铁处理有机氯化物体系中存在三种还原剂：金属铁、亚铁离子和氢。金属铁对有机氯化物的还原脱氯目前认为有如下三种可能的反应路径^[29,30]：氢解、还原消除、加氢还原以及吸附作用等。

i 金属铁表面的电子直接转移至有机氯化物



ii 金属铁腐蚀产生的还原作用使部分有机氯化物脱氯



iii $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O}$ 体系互相反应产生的氢气使有机氯化物还原



iv 吸附

Arnold 等^[24]的研究发现，氯代烯烃的反应性随卤化度的增加而显著降低，说明 Fe^0 对有机氯化物的转化是与脱氯还原反应在金属铁表面的吸附过程同时进行的。因此，铁的效率不仅取决于铁的含量、溶液的 pH 值，并且还与零价铁颗粒的表面积有关。铁的表面积是控制还原反应速率的重要参数，增加铁的表面积

可以提高脱氯速度。

1.6 超声波还原脱氯降解有机氯化物机理

超声波降解有机氯化物的反应是指利用超声辐射所产生的空化效应,使水相中的有机氯化物分解或转化为环境可以接受的化合物,它是超声化学在废水处理领域的具体应用。

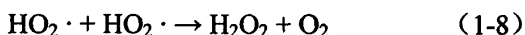
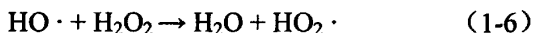
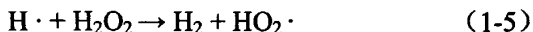
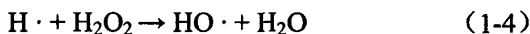
超声波对有机物的降解不是直接的声波作用,因为超声在液体中波长为 0.015~10cm(相当于15 kHz 至 10 MHz),远远大于分子的尺寸,而是和液体中产生的空化气泡的崩灭(collapse)有密切关系,其动力来源是声空化。超声波由一系列疏密相间的纵波构成,并通过液体介质向四周传播。当足够强度的超声波通过液体时,在声波负压半周期的声压幅值超过液体内部静压强时,存在于液体中的微小气泡(空化核)就会迅速增大,在相继而来的声波正压半周期气泡绝热压缩而崩灭,在崩灭瞬间产生强压力脉冲,气泡周围微小空间形成局部热点(hotspot),其温度高达 5000 K,压力达 500 atm,持续数微秒之后,该热点随之冷却,冷却率达 $109\text{K/s}^{[31-34]}$,并伴生强大的冲击波(对均相液体媒质)和时速高达400 km 的微射流(对非均相媒质),这种现象称为超声空化。超声空化为有机物的降解创造了一个高温、高压的物理环境。这个环境足以使有机物在空化气泡内发生化学键断裂、水相燃烧、高温分解或自由基反应。水溶液发生超声空化时,反应可发生在空化气泡内、空化气泡表面和液相主体三个区域^[34-37]。

(1) 空化气泡内反应

空化气泡内由空化气体、水蒸汽及易挥发溶质的蒸汽构成,其处于空化时的高温、高压条件。在空化气泡崩灭的极短时间内,气泡内的水蒸汽可发生如式(1-1~1-10)等热解反应,产生很强氧化能力的 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 等自由基及 H_2O_2 ,由于自由基含未配对电子,所以其性质活泼,很容易进一步反应成为稳定分子。国内外研究资料表明, $\text{HO}\cdot$ 是起决定性作用的自由基。这些自由基可进一步扩散到气泡外,从而在空化气泡内、空化气泡表面和液相主体不同程度地使氯代芳香烃污染物发生氧化降解。在一定的频率和声强的超声波连续作用下,超声空化稳定发生且氧化剂在溶液中的浓度保持稳定。

空化泡中的热解反应^[38]

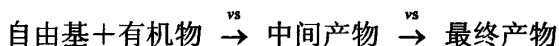




当溶液中存在易挥发性气体或有机污染物时,这些物质进入空化气泡内也会发生直接热裂解反应。

(2) 空化气泡表面反应

空化气泡表面是围绕气相的一层很薄的超热液相层,处于空化时的中间条件,此处存在着高浓度 $\text{HO}\cdot$ 自由基,据估计 $\text{HO}\cdot$ 浓度可达 410Mol ,极性的、难挥发溶质一般在该区域被 $\text{HO}\cdot$ 等自由基氧化降解,最终转化为无毒的环境可接受的化合物,过程为:



由于温度梯度的原因,空化气泡表面处的温度与压力超过水的临界温度 ($T_c=374^\circ\text{C}$) 与临界压力 ($P_c=22.1\text{MPa}$),从而使该区域的水呈超临界状态。超临界水具有低介电常数(常温常压下同极性有机物溶剂相似)、高扩散性及高传输能力等特性,是一种理想的反应介质,有利于大多数化学反应速率的增加。

1.7 零价铁还原脱氯降解有机氯化物反应动力学

大多数研究发现^[39-42],零价金属Fe对有机氯化物的降解为准一级反应,即

$$C = C_0 \times e^{-kt} \quad \text{式 (1-5)}$$

在Matheson^[43]研究的反应体系中,四氯化碳顺序还原降解为氯仿,二氯甲烷。每一步脱氯,反应速率都有所降低,即氯化度越高,反应速率越快。每步反应相对于基质浓度为准一级反应。同时,他们考察了搅拌强度与温度对反应速率的影响,结果说明,该反应体系是一个以扩散为控制步骤的表面反应。

Johnson^[44]等人根据间歇式和柱系统研究的动力学数据,经Fe表面积浓度标

准化后,得到有机氯化物的表观速率常数 K_{SA} (其变化范围不超过一个数量级):

$$-\frac{d[P]}{dt} = K_{SA} \rho_a [P] \quad \text{式 (1-6)}$$

其中: K_{SA} : 表观反应速率常数 ($L/h \cdot m^2$);

P : 氯代烃;

a_s : Fe^0 的比表面积 (m^2/g);

ρ_m : Fe^0 的质量浓度 (g/l);

ρ_a : Fe^0 的表面积浓度 (m^2/l), $\rho_a = a_s \times \rho_m$ 。

以 K_{SA} 进行关联分析,可知饱和碳中心通常比不饱和碳中心脱氯更迅速,高氯化度有利于快速还原,这种趋势与最低空分子轨道能(ELUMO)有关。

Burris^[45]等人首次提出用金属铁还原降解有机氯化物要考虑氯代烃在铁表面的吸附过程。他们基于PCE和TCE在铸铁表面的非线性吸附行为提出铸铁表面存在反应位和非反应位,在反应位上的吸附最终会导致还原降解。TCE和PCE的非线性吸附可以用广义Langmuir等温线表达。降解的反应级数相对于系统总浓度分别为2.7和1.3。实验证明,大部分的吸附式在金属铁的非反应位上。考虑了吸附因素之后,得到下式:

$$\frac{dC_T}{dt} = -\lambda_a C_a^{N_a} \quad \text{式 (1-7)}$$

式中: C_T : 系统总浓度;

t : 时间;

λ_a : 降解速度系数;

C_a : 氯代烃的液相浓度;

N_a : 相对于液相浓度的反应级数。

对于PCE和TCE而言, N_a 均近似为1,即反应为一级。而Deng^[42]等人研究VC在 Fe^0-H_2O 系统中还原的过程中,得到了线性吸附等温式:

$$[VC]_{ads} = 0.338[VC]_{aq} + 2.58VC \quad \text{式 (1-8)}$$

VC的还原速率正比于其被吸附的量,可能的原因是VC在反应位和非反应位上的吸附比例为常数。

Kim和Carraway^[46]也报导了液相中的无氯酚(PCP)在 Fe^0 作用下去除氯的反应,研究表明该过程是由脱氯反应和在金属表面的吸附两个过程进行的。其中吸

附所引起的脱除占PCP初始质量的50%。因此，在Fe⁰处理有机氯化物系统中的设计和研究过程要考虑吸附的影响。

当氯代烯烃浓度较高时，其降解将不再是准一级。Wüst^[47]等人在间歇和柱系统中考察TCE和cis-DCE降解动力学时考虑到表面缔合及位饱和效应认为应该用零，一级联合动力学模型更适合：

$$-\frac{d[TCE]}{dt} = \frac{[TCE]R_{Fe}K_{RS}\rho_a}{[TCE] + \frac{K_{DS} + K_{RS}}{K_s}} = -\frac{[TCE]K_0}{[TCE] + K_{1/2}} \quad \text{式 (1-9)}$$

上式中：

K_0 ：零级速率常数；

R_{Fe} ：铁表面反应位的浓度；

K_{RS} ：吸附的TCE一级反应速率常数；

$K_{1/2}$ ：1/2最大转换率时液相TCE浓度；

K_{DS} ：吸附的TCE离解速率常数；

K_s ：溶解的TCE与反应位缔合的速率常数。

模型中动力学参数的变化，说明除了电荷传递过程之外，向反应位的迁移和吸附是对氯代烯烃降解动力学起作用的因素。

由以上金属铁脱氯的反应机理可知，零价铁对有机氯化物的脱氯过程中，产生二价和三价铁离子和氯离子。它们被吸附或沉淀于金属表面，造成金属铁与有机氯化物的传质反应受到阻碍。为此论文提出用超声波和零价铁粉协同降解有机氯化物滴滴涕，由于超声波能够产生超声空化效应，所以能够减弱有机氯化物滴滴涕以及铁离子在铁粉表面上的吸附，从而进一步提高零价铁脱氯效率。

1.8 本课题的目的和意义

随着有机化学工业的发展，有机氯化物在医药、制革、电子和农药等方面得到广泛应用，导致大量含氯的化合物及合成过程中的中间产物或副产品被大量地排放到环境中，特别是有机氯杀虫剂。自 20 世纪初合成以来，它们曾大量用于农业生产，在环境中具有强滞留性，在脂肪中具有高度积累性。从近几年报道的全球各地的监测数据表明，无论是大气、水、土壤、底泥和生物等样品中还都

可检测到此类污染物, 这类污染物持久地暴露在环境中, 会给人类健康带来严重的潜在危害。

虽然在国内有机氯降解方法的研究已经取得很大的进展, 但还存在反应速率慢, 成本高, 产物复杂, 造成二次污染等问题。因此, 本论文的目的在于寻找高效简洁的有机氯降解方法, 从而探索出一种切实可行、实验条件温和、快速的脱氯方法。并且, 本论文以滴滴涕为研究对象, 系统研究滴滴涕的降解行为和影响因素, 并考察滴滴涕的降解机理。

1.9 研究内容

为此论文研究:

1. 首先利用量子化学计算手段, 采用Gaussian-98软件包中*ab initio*分子轨道法(HF/6-31G), 研究了有机氯农药滴滴涕及其可能的降解产物的分子结构, 对滴滴涕及其可能的中间降解产物的几何构型和电子结构进行了计算, 通过分析它们的结构特征, 为研究有机氯农药滴滴涕的降解行为提供重要的参考信息。
2. 以零价铁为还原剂, 滴滴涕为降解对象, 考察了零价铁对滴滴涕水体系还原降解的行为。
3. 研究零价铁与超声波协同降解有机氯化物滴滴涕的降解行为, 在分子结构计算的基础上, 考察了滴滴涕的降解机理。

第二章 理论计算

2.1 计算方法

本论文对滴滴涕及其可能的降解产物采用Utilities、Chem 3D软件进行编写和优化，并导出内坐标参数，再采用Gaussian-98软件包中*ab initio*分子轨道法(HF/6-31G)计算和优化分子的几何结构及电子结构。

2.2 滴滴涕及其可能降解产物的计算

2.2.1 *o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT 同分异构体的计算

o,p'-DDT 和 *p,p'*-DDT 的分子式为： $C_{14}H_9Cl_5$

分子计算过程中所采用的计算模型和原子编号如图2-1和图2-2所示，其中氢原子省略没有画出来。优化结果如表2-1和表2-2所示。

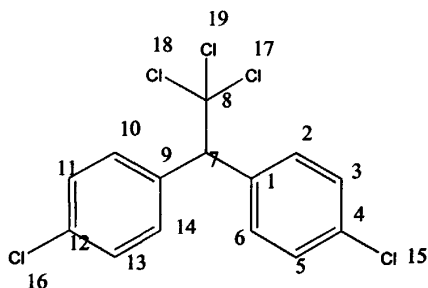


图2-1 *p,p'*-DDT($C_{14}H_9Cl_5$)

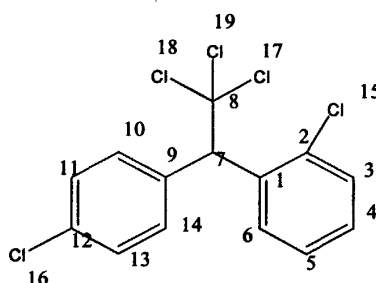


图2-2 *o,p'*-DDT ($C_{14}H_9Cl_5$)

表 2-1 *p,p'*-DDT 分子的各种键平均键长和分子能量的优化值

Table 2-1 Optimization values of various bonds' average bond lengths and molecule energy of

| <i>p,p'</i> -DDT | | | | |
|------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| <i>p,p'</i> -DDT | $\mu / \text{C}\cdot\text{m}$ | HF/eV | C_7-C_8 键长/nm | C_7-H 键长/nm |
| 优化值 | 1.4272 | -2832.473 | 1.5473 | 1.0828 |
| <i>p,p'</i> -DDT | C_8-Cl_{17} 键长/nm | C_8-Cl_{18} 键长/nm | C_8-Cl_{19} 键长/nm | $C_{\text{苯环}}-Cl$ 键长/nm |
| 优化值 | 1.8415 | 1.8469 | 1.8384 | 1.8065 |

表2-2 o,p'-DDT分子的各种键平均键长和分子能量的优化值

Table 2-2 Optimization values of various bonds' average bond lengths and molecule energy of

| o,p'-DDT | | | | |
|----------|--|--|--|---------------------------|
| o,p'-DDT | $\mu / \text{C}\cdot\text{m}$ | HF/eV | C ₇ -C ₈ 键长/nm | C ₇ -H 键长/nm |
| 优化值 | 3.7827 | -2832.470 | 1.5287 | 1.0795 |
| o,p'-DDT | C ₈ -Cl ₁₇ 键长/nm | C ₈ -Cl ₁₈ 键长/nm | C ₈ -Cl ₁₉ 键长/nm | C _{苯环} -Cl 键长/nm |
| 优化值 | 1.8473 | 1.8418 | 1.8405 | 1.8073 _{对位} |
| | | | | 1.8181 _{邻位} |

2.2.2 o,p'-DDD 和 p,p'-DDD 同分异构体的计算

o,p'-DDD 和 p,p'-DDD 的分子式为: C₁₄H₁₀Cl₄

分子计算过程中所采用的计算模型和原子编号如图 2-3 和图 2-4 所示, 优化结果如表 2-3 和表 2-4 所示。

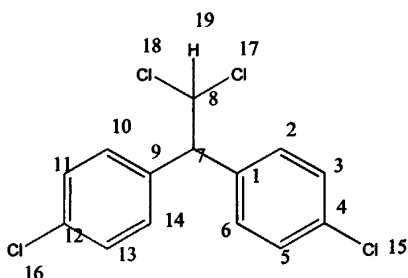
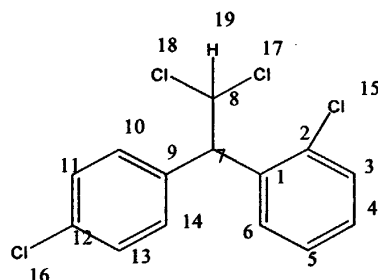
图 2-3 p,p'-DDD(C₁₄H₉Cl₅)图 2-4 o,p'-DDD (C₁₄H₉Cl₅)

表 2-3 p,p'-DDD 分子的各种键平均键长和分子能量的优化值

Table 2-3 Optimization values of various bonds' average bond lengths and molecule energy of

| p,p'-DDD | | | | |
|----------|--|--|---------------------------------------|---------------------------|
| p,p'-DDD | $\mu / \text{C}\cdot\text{m}$ | HF/eV | C ₇ -C ₈ 键长/nm | C ₇ -H 键长/nm |
| 优化值 | 2.7105 | -2373.620 | 1.5339 | 1.085 |
| p,p'-DDD | C ₈ -Cl ₁₇ 键长/nm | C ₈ -Cl ₁₈ 键长/nm | C ₈ -H ₁₉ 键长/nm | C _{苯环} -Cl 键长/nm |
| 优化值 | 1.8518 | 1.846 | 1.0709 | 1.8081 |

表2-4 o,p'-DDD分子的各种键平均键长和分子能量的优化值

Table 2-4 Optimization values of various bonds' average bond lengths and molecule energy of

| o,p'-DDD | | | | |
|----------|--|--|---------------------------------------|---------------------------|
| o,p'-DDD | $\mu / \text{C}\cdot\text{m}$ | HF/eV | C ₇ -C ₈ 键长/nm | C ₇ -H 键长/nm |
| 优化值 | 4.2518 | -2373.620 | 1.5309 | 1.0832 |
| o,p'-DDD | C ₈ -Cl ₁₇ 键长/nm | C ₈ -Cl ₁₈ 键长/nm | C ₈ -H ₁₉ 键长/nm | C _{苯环} -Cl 键长/nm |
| 优化值 | 1.8475 | 1.8536 | 1.0698 | 1.8082 _{对位} |
| | | | | 1.8217 _{邻位} |

2.2.3 o,p'-DDE 和 p,p'-DDE 同分异构体的计算

o,p'-DDE 和 p,p'-DDE 的分子式为: C₁₄H₈Cl₄

分子计算过程中所采用的计算模型和原子编号如图 2-5 和图 2-6 所示, 优化结果如表 2-5 和表 2-6 所示。

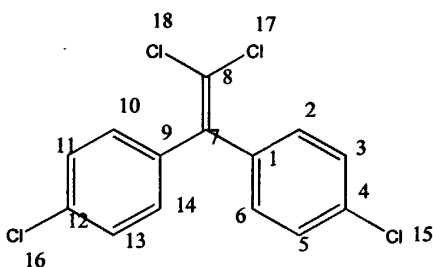
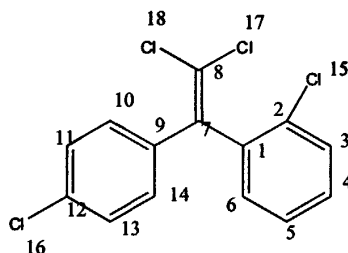
图 2-5 p,p'-DDE (C₁₄H₉Cl₅)图 2-6 o,p'-DDE (C₁₄H₉Cl₅)

表 2-5 p,p'-DDE 分子的各种键平均键长和分子能量的优化值

Table 2-5 Optimization values of various bonds' average bond lengths and molecule

| energy of p,p'-DDE | | | |
|--------------------|--|--|--------------------------------------|
| p,p'-DDE | $\mu / \text{C}\cdot\text{m}$ | HF/eV | C ₇ -C ₈ 键长/nm |
| 优化值 | 0.3529 | -2372.434 | 1.3227 |
| p,p'-DDE | C ₈ -Cl ₁₇ 键长/nm | C ₈ -Cl ₁₈ 键长/nm | C _{苯环} -Cl 键长/nm |
| 优化值 | 1.7903 | 1.7903 | 1.8065 |

表 2-6 o,p'-DDE 分子的各种键平均键长和分子能量的优化值

Table 2-6 Optimization values of various bonds' average bond lengths and molecule energy of o,p'-DDE

| o,p'-DDE | | | |
|----------|--|--|---|
| o,p'-DDE | $\mu / \text{C}\cdot\text{m}$ | HF/eV | C ₇ -C ₈ 键长/nm |
| 优化值 | 4.3337 | -2372.430 | 1.3199 |
| o,p'-DDE | C ₈ -Cl ₁₇ 键长/nm | C ₈ -Cl ₁₈ 键长/nm | C _{苯环} -Cl 键长/nm |
| 优化值 | 1.7875 | 1.7864 | 1.8075 _{对位} / 1.8109 _{邻位} |

2.3 理论计算结果与讨论

2.3.1 极性分析

对于有机氯农药除氯原子的空间位阻对共平面分子结构有影响之外,还有一种因素就是极化作用。因为对于形成高毒性的共平面结构的一个必备条件表明与氯原子相关,而取代位置的不同由电荷性质反映出来,所以,分子的极性对其与受体间的作用有重要影响,较大的极化程度对于与 Ah 受体相结合的电正性具有贡献^[18]。表 2-7 汇总了 DDT 及其降解产物偶极矩的计算值。

表 2-7 p,p'-DDT 及其降解产物的偶极距

Table 2-7 Dipole-distances of p,p'-DDT and its degradation products

| | p,p'-DDT | p,p'-DDD | p,p'-DDE |
|-------------------------------|----------|----------|----------|
| $\mu / \text{C}\cdot\text{m}$ | 1.4272 | 2.7105 | 0.3529 |

由表 2-7 数据可知,比较 p,p'-DDE、p,p'-DDD 和 p,p'-DDT 偶极矩大小,p,p'-DDT 和 p,p'-DDD 的偶极矩比较大,说明两者极化程度较高,由于极化程度越高毒性越大,所以它们两者表现出较强的毒性,而 p,p'-DDE 偶极矩近似为零,它们的毒性较 p,p'-DDT 和 p,p'-DDD 低,这与文献报道的结果是一致的^[48]。

2.3.2 总能量和取代基的关系

表 2-8 汇总了 6 种 DDT 及其降解产物的总能量的计算值。

表 2-8 DDT 及其降解产物的总能量

Table 2-8 Total energies of DDT and its degradation products

| | p,p'-DDT | o,p'-DDT | p,p'-DDD | o,p'-DDD | p,p'-DDE | o,p'-DDE |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| HF/eV | -2832.473 | -2832.470 | -2373.620 | -2373.620 | -2372.434 | -2372.430 |

由表 2-8 所列的数据可知, 互为异构体的 p,p'-DDT 和 o,p'-DDT 的总能量几乎相等, 互为异构体的 p,p'-DDD 和 o,p'-DDD 的总能量均为 -2373.620 eV, 互为异构体的 p,p'-DDE 和 o,p'-DDE 的总能量几乎相等, 由此可总结出, 有机氯农药异构体的总能量只与取代基氯原子的个数有关, 与取代基位置无关^[49-50]。

2.3.3 键长参数的对比

(1) 由表 2-1 和表 2-2 计算结果可知, DDT 碳链上的 C₈-Cl₁₇、C₈-Cl₁₈ 和 C₈-Cl₁₉ 键长相当 (1.8469nm), 且均比 C_{苯环}-Cl 键长长 (1.8065nm), 说明在降解时 C_{苯环}-Cl 键较稳定, 键能较大, 不易降解, 相比 C_{苯环}-Cl 键, C₈-Cl₁₇、C₈-Cl₁₈ 或 C₈-Cl₁₉ 键将首先降解。这与相关文献所述是相符合的^[51];

(2) 比较表 2-1 和表 2-2 计算结果, DDT 碳链上的 C-H 键的键长 1.0828nm 和苯环上的 C-H 键的键长 1.0723nm 略大, 说明 DDT 降解为 DDE 时是脱掉碳链上的 C-H 键;

(3) 比较表 2-5 和表 2-5 计算结果, 降解产物 DDE 碳链上的 C-Cl 键的键长为 1.7903nm, 比苯环上的 C-Cl 键的键长 1.8065nm 要短, 说明降解到 DDE 后很难再脱氯;

(4) 比较表 2-3 和表 2-4 计算结果, 发现另一个降解产物 DDD 碳链上的 C-Cl 键的键长 1.8518nm 比苯环上的 C-Cl 键的键长 1.8081nm 要长, 说明 DDD 还可能继续脱掉碳链上的 Cl 原子。

综合上面的结论得出, DDT 降解后的可能产物分别为 DDD 和 DDE 两种, 对比两种产物结构, 发现 DDD 比 DDE 更容易继续脱去碳链上的 C-Cl 键。因此在进行降解 DDT 实验时, 应选择和控制实验反应条件, 让反应朝着可继续降解的 DDD 方向进行。

2.4 本章小结

- (1) DDE 的毒性低于 DDT 和 DDD。
- (2) 有机氯农药异构体的总能量只与取代基氯原子的个数有关，与取代基位置无关。
- (3) DDT 碳链上的 C₈-Cl₁₇、C₈-Cl₁₈ 和 C₈-Cl₁₉ 键长相当 (1.8469nm)，且均比 C_{芳环}-Cl 键长长 (1.8065nm)，说明在降解时 C_{芳环}-Cl 键较稳定，键能较大，不易降解，相比 C_{芳环}-Cl 键，C₈-Cl₁₇、C₈-Cl₁₈ 或 C₈-Cl₁₉ 键将首先降解。
- (4) DDT 降解为 DDE 时是脱掉碳链上的 C-H 键。
- (5) 降解产物 DDD 比降解产物 DDE 易于继续降解。

第三章 零价铁对滴滴涕的降解研究

3.1 引言

以 p,p'-DDT 为降解对象,在常温常压的实验条件下,采用零价铁粉对 DDT 进行降解,考察反应时间、零价铁粉用量、滴滴涕溶液浓度对降解过程的影响规律。采用气相色谱分析法对降解产物进行检测,因为气相色谱法(GC)具有分离效率高,选择性、灵敏度高,分析速度快,直接进样量少,一次进样可以同时分析多种组分等优点,特别适用于痕量物质的分析。

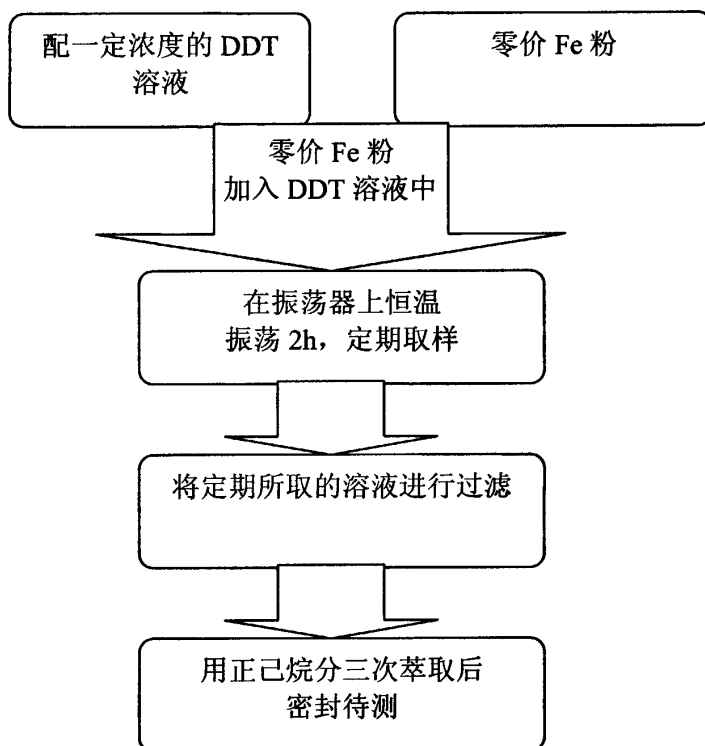
3.2 实验部分

3.2.1 实验药品和仪器

| | | |
|---|-----|-----------------|
| 正己烷 | 分析纯 | 北京北化精细化学品有限责任公司 |
| Fe 粉 | 分析纯 | 天津市科密欧化学试剂开发中心 |
| HNO ₃ | 分析纯 | 北京化工厂 |
| p,p'-DDT | 分析纯 | 中国计量科学研究院计量中心提供 |
| SHZ-III型循环水真空泵 | | 巩义市英峪予仪器厂 |
| SHA-C 型水浴振荡器 | | 巩义市英峪予仪器厂 |
| HP6890 气相色谱,配 ECD 检测器和化学工作站,氮气(N ₂)作为载气,美国 Hewlett-Packard 公司,中国计量科学研究院计量中心提供;HP-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)。 | | |

3.2.2 实验内容

3.2.2.1 滴滴涕降解实验流程示意图



流程图 3.1 降解有机氯化物过程

Scheme 3-1 Process of degradation of chlorinated organic compounds

3.2.2.2 空白实验

在250 mL的锥形瓶中配置浓度 $c=100\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 p,p' -DDT溶液，溶液体积 $v=100\text{ mL}$ 。先取出体积 $v_1=10\text{ mL}$ 溶液，然后用聚四氟乙烯膜将剩余溶液封盖后放入水浴振荡器中，保持在 $30\pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温条件，以 $400\text{ r}/\text{min}$ 进行振荡。振荡进行两个小时后，再取出体积 $v_2=10\text{ mL}$ 溶液。然后将两次取出的溶液分别用体积为 10 mL 的正己烷分三次进行萃取，每次萃取完立刻用聚四氟膜密封。然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

3.2.2.3 恒定有机氯浓度、恒定铁粉量，考察不同时间的降解率

在250 mL的锥形瓶中配置浓度 $c=300\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 p,p' -DDT溶液，溶液体积

$v=100$ mL。在加入铁粉之前，先取出体积 $v_1=10$ mL 溶液，然后称量质量 0.008 g 铁粉加入其中，用聚四氟乙烯膜封盖后放入水浴振荡器中，保持在 $30\pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温条件，以 $400\text{r}/\text{min}$ 进行振荡，每隔半个小时取体积 $v_1=10$ mL 反应液，总共取样 4 次，反应两个小时。将所取出的溶液分别过滤，然后分别用体积为 10 mL 的正己烷分三次进行萃取，每次萃取完立刻用聚四氟膜密封。然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

3.2.2.4 恒定有机氯浓度、恒定时间，改变铁粉量

在 250 mL 的锥形瓶中配置浓度 $c=300\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 p,p' -DDT 溶液，溶液体积 $v=100$ mL。配制四份这样的浓度，在加入铁粉之前分别取出体积 $v_1=10$ mL 溶液，然后分别向其中加入质量分别为 0.004g 、 0.008g 、 0.016g 、 0.024g 铁粉，用聚四氟乙烯膜封盖后放入水浴振荡器中，保持在 $30\pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温条件，以 $400\text{r}/\text{min}$ 进行振荡反应一个小时。分别取出体积 $v_1=10$ mL 反应溶液，将所取出的溶液过滤，然后分别用体积为 10 mL 的正己烷分三次进行萃取，每次萃取完立刻用聚四氟膜密封。然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

3.2.2.5 恒定铁粉量、恒定时间，改变滴滴涕浓度

在 250 mL 的锥形瓶中分别配置浓度分别为 $200\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $400\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $600\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $800\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1000\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 p,p' -DDT，溶液体积均 $v=100$ mL。在加入铁粉之前分别取出 $v_1=10$ mL 溶液，分别向其中加入质量为 0.004g 的铁粉，用聚四氟乙烯膜封盖后放入水浴振荡器中，保持在 $30\pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温条件，以 $400\text{r}/\text{min}$ 进行振荡反应一个小时。取出体积 $v_1=10$ mL 反应溶液，将所取出的溶液过滤，然后分别用体积为 10 mL 的正己烷分三次进行萃取，每次萃取完立刻用聚四氟膜密封。然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

3.2.3 分析条件

实验采用 HP-6890 气相色谱仪对样品进行检测，色谱条件如下：

进样口：不分流进样口；进样口温度： 250°C ；色谱柱：HP-5MS 石英毛细管

柱 (30m × 0.25mm, 0.25 μ m); 柱温: 70 $^{\circ}$ C保持1 min, 再以20 $^{\circ}$ C/min升至180 $^{\circ}$ C, 保持5min, 再以5 $^{\circ}$ C/min升至260 $^{\circ}$ C; 检测器温度: 250 $^{\circ}$ C; 汽化温度为100 $^{\circ}$ C; 载气 (流量) 为高纯氮气 (20 mL/min); 进样量: 1.0 μ L; 检测器ECD。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 空白实验结果与分析

采用气相色谱仪自动顶空进样方法进行定量测定, 空白实验结果如表3-1所示。

表3-1 实验内容

| 时间/h | 0.0 | 2 |
|--------------------|-----|------|
| DDT 浓度/ μ g/kg | 100 | 96.8 |

由表3-1可以看出, 有机氯化物滴滴涕在水溶液中非常稳定, 溶液在经过两个小时的振荡之后, 浓度变化很小, 这说明, 在没有还原剂铁粉存在的情况下, 滴滴涕几乎不会自行降解。

3.3.2 恒定有机氯浓度、恒定铁粉量, 考察不同时间的降解率

当p,p'-DDT溶液浓度c=300 μ g/kg、铁粉量为0.008g时, 不同时间的降解率分析结果如表3-2所示。

表3-2 滴滴涕在不同时间的降解率DDT (浓度为300 μ g/kg)

| 实验 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------|-----|------|------|------|------|
| DDT 浓度/ μ g/kg | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| 时间/h | 0.0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
| 降解率/% | 0.0 | 73.1 | 72.5 | 71.6 | 72.7 |

根据表3-2数据作图，如图3-2所示。

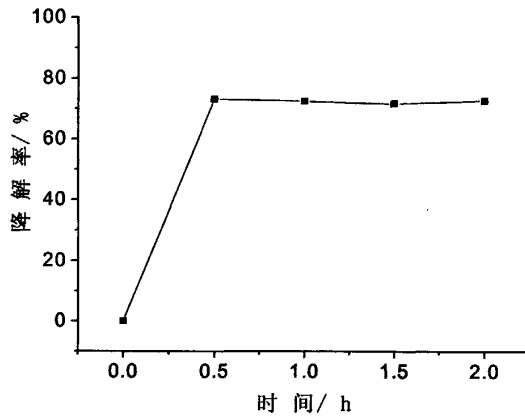


图3-2 滴滴涕在不同时间的降解率 (DDT浓度为 $300\mu\text{g}/\text{kg}$)

Fig.3-2 Degradation efficiency of DDT at the different time ($c = 300\mu\text{g}/\text{kg}$ for DDT)

由图3-2可以看出，在 $c=300\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度下加入零价铁粉之后，振荡半个小时，滴滴涕溶液很快降解，降解率达73.1%，且随着时间延长降解率基本保持不变，说明在此条件下降解已达平衡。

3.3.3 恒定有机氯浓度、恒定时间，改变铁粉量

当 p,p'-DDT 溶液浓度 $c=300\mu\text{g}/\text{kg}$ 、反应时间为半个小时时，滴滴涕的降解率分析结果如表 3-3 所示。

表 3-3 滴滴涕在不同量 Fe 粉时的降解率 ($t = 0.5\text{h}$)

Table 3-3 Degradation efficiency of DDT in the different amounts of zero-valent iron ($t = 0.5\text{h}$)

| 实验 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------|-------|-------|--------|-------|
| DDT 浓度/ $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 300 | 300 | 300 | 300 |
| Fe 粉/g | 0.004 | 0.008 | 0.0016 | 0.024 |
| 降解率/% | 72.4 | 83.7 | 82.8 | 78.9 |

根据表 3-3 数据作图，如图 3-3 所示。

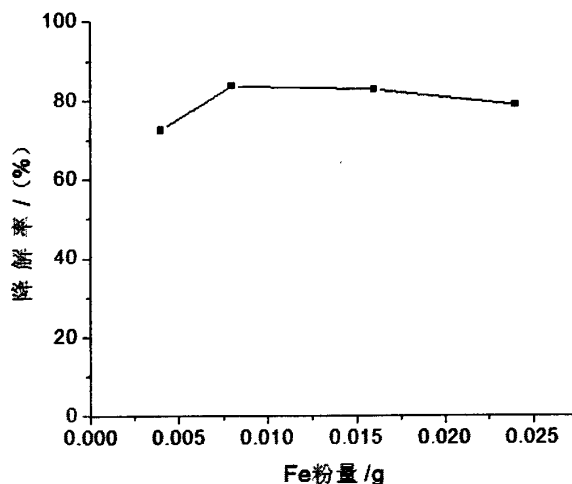


图3-3 滴滴涕在不同量Fe粉时的降解率 (t = 0.5h)

Fig.3-3 Degradation efficiency of DDT in the different amounts of zero-valent iron (t = 0.5h)

由图3-3可以看出, 当滴滴涕浓度 $c=300\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 在Fe粉量为0.004g到0.024g范围内, 随着Fe粉量的增加, 在降解0.5h后, 降解率均达到80%左右, 说明对滴滴涕浓度 $c=300\mu\text{g}/\text{kg}$, 0.004g的Fe粉量已足够降解处理。

3.3.4 恒定铁粉量、恒定时间, 改变滴滴涕浓度

当铁粉量为 0.004g、反应时间为半个小时时, 不同浓度的滴滴涕的降解率分析结果如表 3-4 所示。

表 3-4 不同浓度的 DDT 的降解率 (t = 0.5h)

Table 3-4 Degradation efficiency of different concentrations of DDT (t = 0.5h)

| 实验 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| DDT 浓度/ $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 |
| Fe 粉/g | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 |
| 降解率/% | 90.8 | 75.6 | 40.3 | 35.6 | 30.2 |

根据表 3-4 数据作图, 如图 3-4 所示。

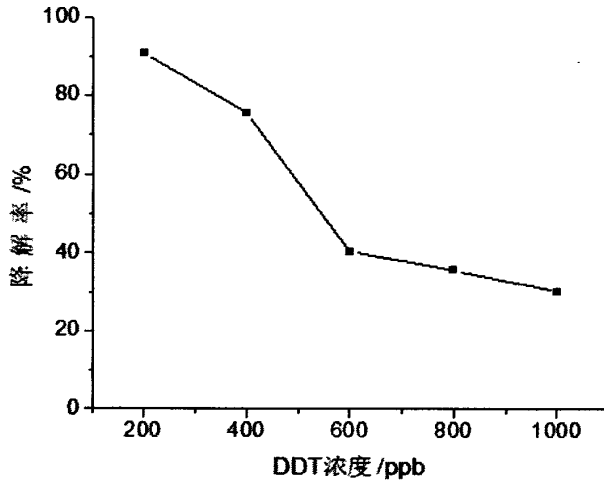


图3-4 不同浓度的DDT的降解率 ($t = 0.5\text{h}$)

Fig.3-4 Degradation efficiency of different concentrations of DDT ($t = 0.5\text{h}$)

由图3-4 可以看出当加入0.004g的铁粉后, 在滴滴涕浓度 $c=200\mu\text{g}/\text{kg}$ 至 $1000\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 随着滴滴涕浓度的增加, 在降解0.5h后, 降解率逐渐下降。当滴滴涕浓度为 $600\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 0.5h后的降解率锐减。当滴滴涕溶液浓度达到 $1000\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 0.5h后的降解率则降至30.2%。因此, 从此图可以看出, 0.004g的铁粉最大可以处理 $36\mu\text{g}$ 的滴滴涕(溶液初始体积为90 mL), 即, 1g铁粉可对应处理9毫克的滴滴涕。

3.4 本章小结

- (1) 在没有外加还原剂的情况下, 滴滴涕难以自行降解。
- (2) 对浓度几百个 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级的DDT溶液, 加入零价Fe后振荡半个小时就可使其快速降解, 降解率可以达到70%左右, 且随着时间的增加, 降解率基本不再变化, 说明在此条件下降解达到平衡态。
- (3) 0.004g的铁粉最大可以处理 $36\mu\text{g}$ 的滴滴涕, 即, 1g铁粉可对应处理9毫克的滴滴涕。

第四章 超声波协同零价铁对滴滴涕的降解研究

4.1 概述

二十世纪八十年代,声化学(Sonochemistry)或称超声波化学作为一门边缘学科兴起,利用超声波来加速化学反应,目前已经引起世界各国研究者的重视,并且在难降解有害有机污染物治理方面取得了令人满意的效果。

超声波对水体有机物的降解基本途径是空化和自由基反应。在超声波的作用下,液体中的微小泡核被激化,表现为泡核的震荡、生长、收缩乃至崩溃等一系列动力学过程,这一过程是集中声场能量,并迅速释放的绝热过程。超声空化时伴随发生的高温、高压使进入微泡中的水分子发生断裂,产生 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 都是高反应性的自由基,性质活泼,具有很强的氧化能力,可使常规条件下难降解的有机物降解。超声波降解有机物与其他方法相比较,具有成本低,操作简单,无污染的优点,在处理难降解有机物方面具有显著的优越性,具有良好的应用前景。

所以,本论文采用超声波和零价铁协同降解 p,p' -DDT,对 p,p' -DDT的降解进行了相关研究。此外,为了进一步研究 p,p' -DDT的降解产物,探讨其降解机理,实验加大了 p,p' -DDT溶液的初始浓度,以便能够容易地检测出降解产物。

本实验采用气相色谱以及气质联用分析法对降解产物进行检测。

4.2 实验部分

4.2.1 实验药品和仪器

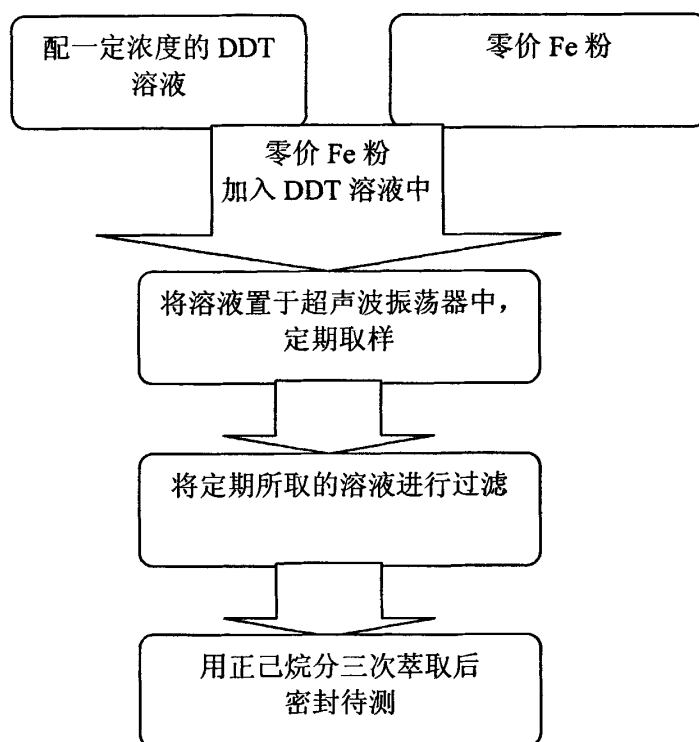
| | | |
|----------------|-----|-----------------|
| 正己烷 | 分析纯 | 北京北化精细化学品有限责任公司 |
| Fe粉 | 分析纯 | 天津市科密欧化学试剂开发中心 |
| HNO_3 | 分析纯 | 北京化工厂 |
| p,p' -DDT | 分析纯 | 中国计量科学研究院计量中心提供 |
| SHZ-III型循环水真空泵 | | 巩义市英峪予仪器厂 |
| SHA-C型水浴振荡器 | | 巩义市英峪予仪器厂 |
| KQ-100A型超声波清洗器 | | 昆山超声仪器有限公司 |

HP6890 气相色谱，配 ECD 检测器和化学工作站，氮气 (N_2) 作为载气，美国 Hewlett-Packard 公司，中国计量科学研究院计量中心提供；HP-5MS 石英毛细管柱 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$)。

Agilent 液相色谱-质谱联用仪，配有 ESI 源，自动进样器，二元泵，柱温箱，美国 Agilent 公司。

4.2.2 实验内容

4.2.2.1 滴滴涕降解实验流程示意图



流程图 4-1 降解有机氯化物过程

Scheme 4-1 Process of degradation of chlorinated organic compounds

4.2.2.2 单独超声波降解作用

在250 mL的锥形瓶中配置浓度为 $c=1000\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 p,p' -DDT溶液，溶液体积 $v=100\text{ mL}$ 。先取出体积 $v_1=10\text{ mL}$ 溶液，然后用聚四氟乙烯膜将剩余溶液封盖后

放入超声波振荡器中，打开超声波振荡器使其运作，每隔半个小时取样一次，每次取出10 mL溶液。反应进行两个小时，总共取样五次。然后将所取出的溶液分别用体积为10 mL的正己烷分三次进行萃取，每次萃取完立刻用聚四氟膜密封。然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

4.2.2.3 单独零价铁粉降解作用

在250 mL的锥形瓶中配置浓度为 $c=1000\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 p,p' -DDT溶液，溶液体积 $v=100\text{ mL}$ 。在加入铁粉之前，先取出体积 $v_1=10\text{ mL}$ 溶液，然后称量质量为0.024g的铁粉加入其中，用聚四氟乙烯膜封盖后放入水浴振荡器中，保持在 $30\pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温条件，以 $400\text{ r}/\text{min}$ 进行振荡，每隔半个小时取体积 $v_1=10\text{ mL}$ 反应液，总共取样四次，反应两个小时。将所取出的溶液分别过滤，然后分别用体积为10 mL的正己烷分三次进行萃取，每次萃取完立刻用聚四氟膜密封。然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

4.2.2.4 恒定量的零价铁粉协同超声波降解作用

在250 mL的锥形瓶中配置浓度为 $c=1000\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 p,p' -DDT溶液，溶液体积 $v=100\text{ mL}$ 。先取出体积 $v_1=10\text{ mL}$ 溶液，然后称量质量为0.024g的铁粉加入其中，然后用聚四氟乙烯膜将剩余溶液封盖后放入超声波振荡器中，打开超声波振荡器使其运作，每隔半个小时取样一次，每次取出10 mL溶液。反应进行两个小时，总共取样五次。然后将所取出的溶液分别用体积为10 mL的正己烷分三次进行萃取，每次萃取完立刻用聚四氟膜密封。然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

4.2.2.5 不同量的零价铁粉协同超声波降解作用

在四个250 mL的锥形瓶中分别配置浓度为 $c=1000\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 p,p' -DDT溶液，溶液体积 $v=100\text{ mL}$ 。针对每份溶液，先取出体积 $v_1=10\text{ mL}$ 溶液，然后称量质量为0.008g、0.016g、0.024g和0.032g的铁粉分别加入到所配制的溶液中，然后用聚四氟乙烯膜将剩余溶液封盖后放入超声波振荡器中，打开超声波振荡器使其运作，

反应进行半个小时后停止,然后在每份溶液中取出10 mL溶液,将所取出的溶液过滤。然后将所取出的溶液分别用体积为10 mL的正己烷分三次进行萃取,每次萃取完立刻用聚四氟膜密封。然后用气相色谱法对萃取出的溶液进行检测。

4.2.3 分析条件

实验采用 HP-6890 气相色谱仪对样品进行检测,色谱条件如下:
进样口:不分流进样口;进样口温度:250℃;色谱柱:HP-5MS石英毛细管柱(30m × 0.25mm, 0.25μm);柱温:70℃保持1 min,再以20℃/min升至180℃,保持5min,再以5℃/min升至260℃;检测器温度:250℃;汽化温度为100℃;载气(流量)为高纯氮气(20 mL/min);进样量:1.0 μL;检测器ECD。

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 单独超声波降解作用

在p,p'-DDT溶液的浓度为 $c=1000\mu\text{g}/\text{kg}$ 的情况下,滴滴涕的降解率分析结果如表4-1所示。

表4-1 滴滴涕在不同时间的降解率(DDT浓度为 $1000\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 4-1 Degradation efficiency of DDT at the different time ($c = 1000\mu\text{g}/\text{kg}$ for DDT)

| 实验 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| DDT 初始浓度/ $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| 时间/h | 0.0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
| 降解率/% | 0.0 | 1.5 | 1.4 | 2.2 | 3.5 |

根据表4-1数据作图,如图4-2所示。

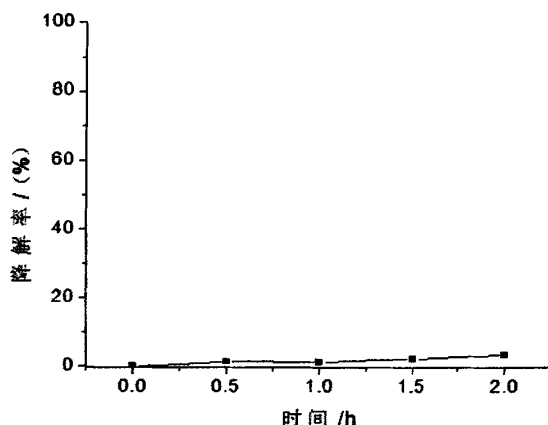


图4-2 滴滴涕在不同时间的降解率 (DDT浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Fig.4-2 Degradation efficiency of DDT at the different time ($c = 1000\mu\text{g}/\text{kg}$ for DDT)

从图4-2可以看出, 在单独超声波对滴滴涕溶液进行降解的情况下, 降解率很小, 滴滴涕几乎不会降解。这说明, 单独的物理法对于降解滴滴涕而言效果不好, 一方面是由于滴滴涕本身难于降解, 另一方面是由于超声波的空化作用不足以使滴滴涕明显降解。这主要是因为空化作用产生的强氧化剂 H_2O_2 和具有高度化学活性的自由基 $\cdot\text{OH}$ 比较少, 因此, 在空化泡崩溃瞬间不足以使气液界面上和溶液中的有机物被氧化。

4.3.2 单独零价铁粉降解作用

当p,p'-DDT溶液的浓度为 $c=1000\mu\text{g}/\text{kg}$, 并且加入的铁粉量为0.024g时, 滴滴涕的降解率的分析结果如表4-2所示。

表4-2 滴滴涕在不同时间的降解率 (DDT浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 4-2 Degradation efficiency of DDT at the different time ($c = 1000\mu\text{g}/\text{kg}$ for DDT)

| 实验 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|
| DDT 浓度/ $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| 时间/h | 0.0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
| 降解率/% | 0.0 | 60.5 | 63.7 | 62.8 | 66.9 |

根据表4-2数据作图, 如图4-3所示。

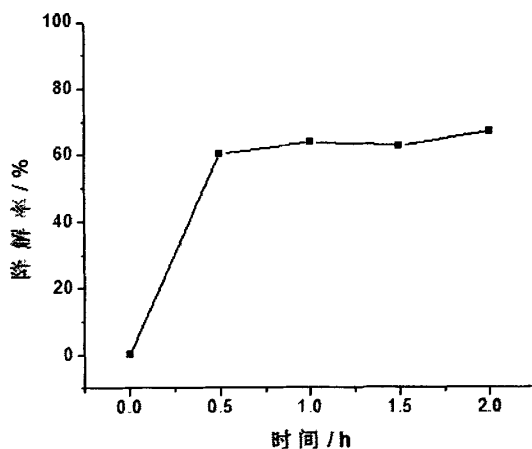


图4-3 滴滴涕在不同时间的降解率 (DDT浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Fig.4-3 Degradation efficiency of DDT at the different time ($c = 1000\mu\text{g}/\text{kg}$ for DDT)

从图4-3可以看出,当滴滴涕溶液的浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,当向溶液中加入的铁粉量为0.024g时,半个小时后降解率即达到60.5%,随着时间的推移,降解率变化不大,当降解时间为2个小时后,降解率达到66.9%。说明,在以上所述的实验条件下,在反应时间为半个小时时,滴滴涕溶液的降解反应即达到平衡,这与前述结果一致,因而随着反应时间的增加,降解率变化很小。

4.3.3 恒定量的零价铁粉协同超声波降解作用

当p,p'-DDT溶液的浓度为 $c=1000\mu\text{g}/\text{kg}$,加入的铁粉量为0.024g并且同时进行超声波振荡时,滴滴涕的降解率的分析结果如表4-3所示。

表4-3 滴滴涕在恒定铁粉量下于不同时间的降解率 (DDT浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 4-3 Degradation efficiency of DDT in the same amounts of zero-valent iron at the different time ($c = 1000\mu\text{g}/\text{kg}$ for DDT)

| 实验 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| DDT 初始浓度/ $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| 时间/h | 0.0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
| 降解率/% | 0.0 | 85.6 | 82.7 | 88.4 | 89.3 |

根据表4-3数据作图，如图4-4所示。

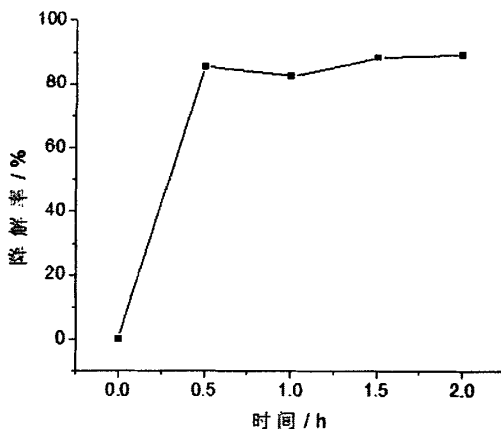


图4-4 滴滴涕在恒定铁粉量下于不同时间的降解率 (DDT浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Fig.4-4 Degradation efficiency of DDT in the same amounts of zero-valent iron at the different time ($c = 1000\mu\text{g}/\text{kg}$ for DDT)

从图4-4可以看出，当恒定量 (0.024g) 的铁粉和超声波协同降解浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的有机氯化物滴滴涕时，经过半个小时之后，滴滴涕的降解率达到85%左右，而单独用铁粉降解时，半个小时之后，滴滴涕的降解率只有60%左右。因而，可以明显看出，超声波和铁粉协同来降解滴滴涕时，降解率得到明显提高，提高了25%左右。原因分析如下：一方面，超声空化作用活化了铁微粒的表面、增加了反应的表面积，强化了铁的反应活性；超声空化的高速射流造成体系内的紊动和反应物传递速率的增加；超声降解滴滴涕产生 H^+ 可促进金属铁表面的直接反应，同时可加速铁粉的腐蚀，从而加快还原脱氯反应的进行。另一方面，铁粉与 H^+ 发生反应，产生的 Fe^{2+} 与超声波空化产生的 H_2O_2 在液相中组合成强氧化性Fenton试剂，可以强化滴滴涕在液相中的处理效果。

4.3.4 不同量的零价铁粉协同超声波降解作用

当对浓度为 $c=1000\mu\text{g}/\text{kg}$ 的p,p'-DDT溶液进行超声波振荡时，滴滴涕溶液在不同铁粉量的情况下降解率分析结果如表4-4所示。

表4-4 滴滴涕在不同铁粉量下于恒定时间的降解率 (DDT浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 4-4 Degradation efficiency of DDT in the different amounts of zero-valent iron at the same time ($c = 1000\mu\text{g}/\text{kg}$ for DDT)

| 实验 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| DDT 初始浓度/ $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| Fe 粉/g | 0.008 | 0.016 | 0.024 | 0.032 |
| 时间/h | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 降解率/% | 61.4 | 86.5 | 87.2 | 65.2 |

根据表4-4数据作图，如图4-5所示。

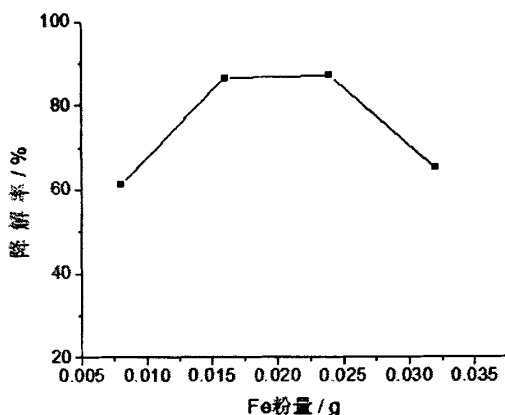


图4-5 滴滴涕在不同铁粉量下于恒定时间的降解率 (DDT浓度为 $1000\mu\text{g}/\text{kg}$)

Fig.4-5 Degradation efficiency of DDT in the different amounts of zero-valent iron at the same time ($c = 1000\mu\text{g}/\text{kg}$ for DDT)

从图4-5可以看出，在铁粉量分别为0.016g和0.024g的情况下，滴滴涕的降解率相差不大。当铁粉量为0.008g时，滴滴涕的降解率相对较小。这说明当铁粉量从0.008g的量逐渐增加时，滴滴涕的降解率逐渐提高。而随着铁粉量的增加，当铁粉量增至某一个值时，降解率开始降低。当铁粉量达到0.032g时，降解率降低至65.2%。分析原因如下：过量的铁粉反而削弱了超声波的搅拌分散作用，铁微粒之间由于强吸附而容易产生团聚，从而使得铁粉的有效比表面积减小，进而导致反应活性降低。

4.4 滴滴涕降解产物研究

4.4.1 实验内容

在250 mL的锥形瓶中配置浓度为 $c=1000\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 p,p' -DDT溶液，溶液体积 $v=100\text{ mL}$ 。先取出体积 $v_1=10\text{ mL}$ 溶液，然后称量质量为 0.016 g 的铁粉加入其中，然后用聚四氟乙烯膜将剩余溶液封盖后放入超声波振荡器中，打开超声波振荡器使其运作，反应半个小时，然后从溶液中取出 10 mL 的反应液，将所取出的反应溶液过滤。然后用体积为 10 mL 的正己烷分三次进行萃取，每次萃取完立刻用聚四氟膜密封待测。

4.4.2 分析条件

1、采用 HP-6890 气相色谱仪对样品进行检测，色谱条件如下：
进样口：不分流进样口；进样口温度： 250°C ；色谱柱：HP-5MS石英毛细管柱（ $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, $0.25\mu\text{m}$ ）；柱温： 70°C 保持 1 min ，再以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 180°C ，保持 5 min ，再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 260°C ；检测器温度： 250°C ；汽化温度为 100°C ；载气（流量）为高纯氮气（ $20\text{ mL}/\text{min}$ ）；进样量： $1.0\ \mu\text{L}$ ；检测器ECD。

2、气质联用设备：Agilent 5975b-6890N；毛细管柱：HP-5MS。气相色谱条件如下，进样口：不分流进样口；进样口温度： 250°C ；柱温： 70°C 保持 1 min ，再以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 180°C ，保持 5 min ，再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 260°C ；载气（流量）为高纯氮气（ $20\text{ mL}/\text{min}$ ）；进样量： $1.0\ \mu\text{L}$ 。质谱条件如下：采用EI电离源，连接管温度 280°C ；采用全扫描方式，扫描质量数（ m/z ）范围为 $50\sim 350$ 。

4.4.3 实验结果与分析

由气相色谱仪可以检测出降解产物中含有 p,p' -DDE和 p,p' -DDD（如图4-6所示）。由气质联用设备可以分析出降解产物中还含有DDMS（如图4-7所示）和DDMU（如图4-8所示）。

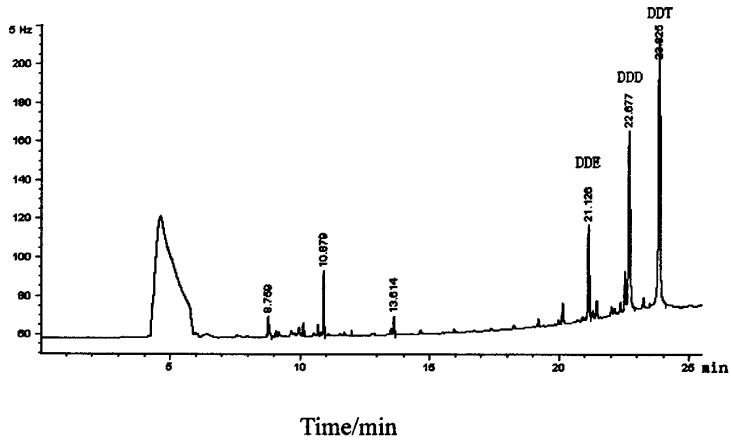


图4-6 滴滴涕及其降解产物的气相色谱图

Fig.4-6 The gas chromatogram chart of DDT and its degradation products

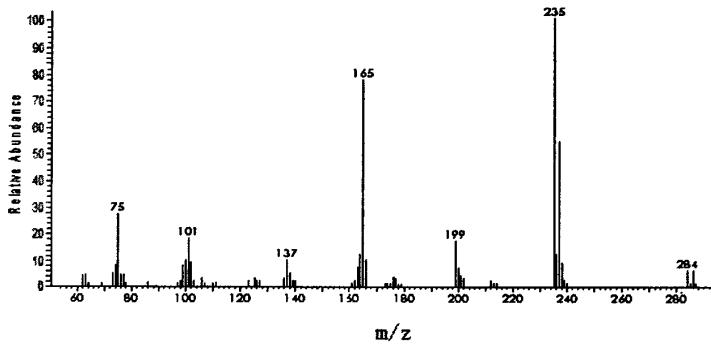


图4-7 滴滴涕的降解产物DDMS的质谱图

Fig.4-7 The MS spectrum of DDT's degradation product DDMS

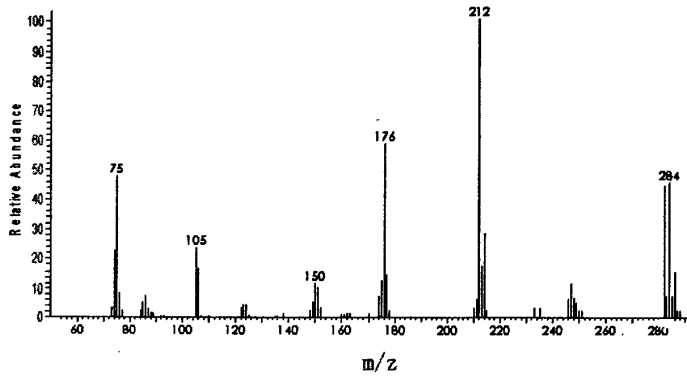
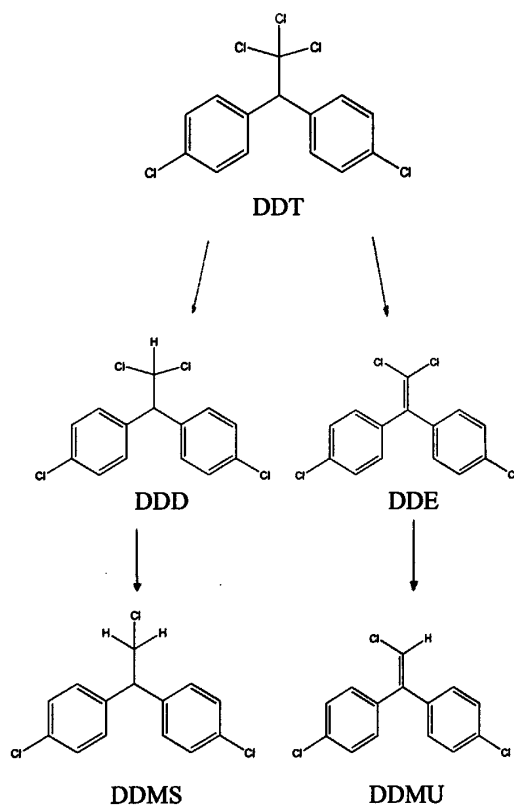


图4-8 滴滴涕的降解产物DDMU的质谱图

Fig.4-8 The MS spectrum of DDT's degradation product DDMU

根据第二章理论计算的结果，推测滴滴涕的降解路径如下：



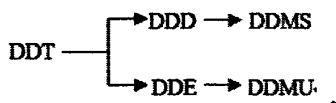
4.5 本章小结

(1) 在单独超声波对滴滴涕溶液进行降解的情况下，滴滴涕的降解率很小，几乎不发生降解。

(2) 当铁粉和超声波协同降解有机氯化物滴滴涕时，可使滴滴涕的降解率明显提高；当滴滴涕初始浓度为 $1000\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，恒定量（ 0.024g ）的铁粉与超声波协同作用的降解率比恒定量（ 0.024g ）的单独铁粉作用的降解率高25%左右。

(3) 当铁粉和超声波协同降解有机氯化物滴滴涕时，铁粉的量要适量，过量的铁粉不仅不能提高滴滴涕的降解率，反而使滴滴涕的降解率降低。

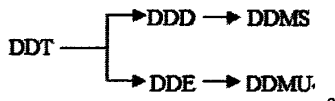
(4) 有机氯化物滴滴涕的降解产物有DDD、DDE、DDMS和DDMU，滴滴涕的降解路径推测如下：



第五章 结论

综合前面的研究结果，可得出以下结论：

- (1) DDE 的毒性低于 DDT 和 DDD。
- (2) 有机氯农药异构体的总能量只与取代基氯原子的个数有关，与取代基位置无关。
- (3) DDT 碳链上的 C₈-Cl₁₇、C₈-Cl₁₈ 和 C₈-Cl₁₉ 键长相当 (1.8469nm)，且均比 C_{苯环}-Cl 键长长 (1.8065nm)，说明在降解时 C_{苯环}-Cl 键较稳定，键能较大，不易降解，相比 C_{苯环}-Cl 键，C₈-Cl₁₇、C₈-Cl₁₈ 或 C₈-Cl₁₉ 键将首先降解。
- (4) DDT 降解为 DDE 时是脱掉碳链上的 C-H 键。
- (5) 降解产物 DDD 比降解产物 DDE 易于继续降解。
- (6) 在没有外加还原剂的情况下，滴滴涕难以自行降解。
- (7) 对浓度几百个 μg/kg 级的 DDT 溶液，加入零价 Fe 后振荡半个小时就可使其快速降解，降解率可以达到 70% 左右，且随着时间的增加，降解率基本不再变化，说明降解反应在半个小时后基本达到平衡态。
- (8) 单独超声波作用难以使滴滴涕发生降解。
- (9) 当铁粉和超声波协同降解有机氯化物滴滴涕时，可使滴滴涕的降解率明显提高。
- (10) 当铁粉和超声波协同降解有机氯化物滴滴涕时，铁粉的量要适量，过量的铁粉不仅不能提高滴滴涕的降解率，反而使滴滴涕的降解率降低。
- (11) 有机氯化物滴滴涕的降解产物有 DDD、DDE、DDMS 和 DDMU，滴滴涕的降解路径推测如下：



参 考 文 献

- [1] 安琼, 董元华, 等. 气相色谱法测定禽蛋中微量有机氯农药及多氯联苯的残留[J]. 色谱, 2002, 20(2): 167-171
- [2] Sala M, Sunyer J, OteroR, et al. Breastfeeding and concentrations of HCB and p,p-DDE at the age of 1 year[J]. Environmental Research, 2005, 98(1): 8-13
- [3] Hargrave B T, Phillips G A, Vass W P, et al. Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the marine pelagic food web, based on a seasonal study in the southern Gulf of St. Lawrence[J]. Marine Chemistry, 1997,56(4): 145-179
- [4] Kim J H, Smith A. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea[J]. Chemosphere, 2001, 43(2):137-140
- [5] 闵恩泽, 吴巍, 等. 绿色化学与化工, 化学工业出版社, 2000
- [6] Persistent Organic Pollutants. United Nations Environment Programs.
- [7] Stumm W, Morgan J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, Wiley-Interscience, New York, 1996, 726
- [8] Trine E, Andrzej M. Effects of zero-valent iron (Fe^0) and temperature on the transformation of DDT and its metabolites in lake sediment[J]. Chemosphere 2006,62(7): 1116-1125
- [9] Jiann-Long Chen, Souhail R. Al-Abed, James A. Ryan, Zhenbin Li, Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 83(3): 243-254
- [10] Dombek T, Dolan E, Schultz J, Klarup D. Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions[J]. Environmental Pollution, 2001, 111(1): 21-27
- [11] 何小娟, 汤鸣皋, 李旭东. 镍/铁和铜/铁双金属降解四氯乙烯的研究[J]. 环境化学, 2003, 22(4): 334-339
- [12] Krlégman M R, Reinhard M. Transformation of carbon tetrachloride by pyrite in aqueous solution Environ Sci. & Technol.,1994, 28(4): 692
- [13] Ma Xiaodong, Zheng Minghui, Liu Wenbin, Qian Yong, Zhao Xingru, Zhang Bing. Synergic effect of calcium oxide and iron (III) oxide on the dechlorination of hexachlorobenzene[J]. Chemosphere,2005,60(6): 796-801
- [14] 夏星辉. 光化学在环境保护中的应用[EB/OL]
- [15] 范恩荣. 有机氯废料的回收利用和净化处理方法[J]. 化工环保, 1999, 19(1): 25-28
- [16] Yoshio H, Akihiro O, Teruhisa O. Hydrophobic vitamin B₁₂.Part15. Carbon-skeleton rearrangement reactions mediated by hydrophobic vitamin B₁₂ covalently bound to an anionic lipid species in aqueous media[J]. Inorganica Chimica Acta., 1998, 273: 299-399
- [17] Yoshio H, Junji T, Yukito M. hydrophobic vitamin B₁₂.part 14. ring-expansion reactions catalyzed by hydrophobic vitamin B₁₂ under electrochemical conditions in nonaqueous medium[J]. Electrochimica Acta., 1997(42): 2165-2172
- [18] Hisashi S, Aki N, Mami T. Hydrophobic vitamin B₁₂ part18 preparation of a sol-gel modified electrode trapped with a vitamin B₁₂ derivative and its photoelectrochemical reactivity[J]. Dalton Trans., 2003:2308-2312
- [19] Hisashi S, Mami T, Yoshio H. hydrophobic vitamin B₁₂ part 19 electroorganic reaction of DDT mediated by hydrophobic vitamin B₁₂[J]. Dalton Trans., 2004: 878-882
- [20] Helder M. Marques, Leanne K. Factors affecting the rate of ligand substitution reactions of

- aquacobalamin(vitamin B₁₂)[J]. Dalton Trans., 1997: 3827-3833
- [21] Martin J, Evelyn R, Heidi L, Jorge C. The biosynthesis of adenosylcobalamin (vitamin B₁₂)[J]. Nat. Prod. Rep., 2002(19): 390-412
- [22] Koji I, Masahito K, Finian J. Leeper. Biosynthesis of porphyrins and related macrocycles proof that a reductive step occurs during the biosynthesis of vitamin B₁₂ by the microaerophilic organism propionibacterium shermanii[J]. Perkin Trans, 1999: 879-887
- [23] 高甲友. 铁-草酸配合物光解降解对氯苯酚的研究[J]. 水处理技术, 2004, 30(4): 227-230
- [24] 曹育才, 李建龙, 姜玄珍. 负载型钨酞菁催化剂上CCl₂F₂的选择性加氢脱氯反应[J]. 化工学报, 2004, 55(3): 373-378
- [25] Elias S, Tatyana, et al. Study of efficiency of visible-light photocatalytic Degradation of Basic Blue Adsorbed on pure and doped mesoporous Titania film. Langmuir, 2001(17): 5025-5030
- [26] Jean-Marie H. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today, 1999(53): 115-129
- [27] Stowell J P, Jensen J N, Weber AS. Sequential chemical/biological oxidation of 2-chlorophenol[J]. Water Sci. Technol. 1992(2): 2085-2087
- [28] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. Ground Water, 1994, 32: 958-967
- [29] Yak H K, Wenclaw B W, Cheng IF, et al. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by zero-valent iron in subcritical water[J]. Environ. Sci. Technol. 1999, 33(8): 1307-1310
- [30] Arnold A W, Roberts L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe⁰ particles[J]. Environ. Sci. Technol, 2000, 34(9): 1794-1801
- [31] Suslick K S. The Chemical Effects of Ultrasound. Sci. Am. 1989, 260: 80-87
- [32] Shutilov V A. Fundamental Physics of Ultrasound. Gordon & Breach Science Publishers, New York, 1988
- [33] Trabelsi F, Ait-Lyazidi H, Ratsimba B, et al. Oxidation of Phenol in Wastewater by Sono-electrochemistry. Chemical Engineering Science, 1996, 51: 1857-1865
- [34] Suslick K S, Doktycz S J, Flint E B. On the Origin of Sonoluminescence and Sonochemistry. Ultrasonics, 1990, 28: 280-290
- [35] Nagata Y, Hirai K, Okitsu K, et al. Decomposition of Chlorofluorocarbon CFC-113 in Water by Ultrasonic Irradiation. Chemistry Letter, 1995, 203-204
- [36] Serpone N, Terzian R, Hidaka H, et al. Ultrasonic Induced Dehalogenation and Oxidation of 2-, 3-, and 4-Chlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media. Similarities with Irradiated Semiconductor Particulates. J. Phys. Chem., 1994, 98: 2634-2640
- [37] Bhatnagar A, Cheung H M. Sonochemical Destruction of Chlorinated C₁ and C₂ Volatile Organic Compounds in Dilute Aqueous Solution. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 1480-1486
- [38] Wu J M, Huang H S, Livengood C D. Ultrasonic Destruction of Chlorinated Compounds in Aqueous Solution. Environmental Progress, 1992, 11: 195-201
- [39] Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethene in a aqueous solution using Fe⁰ [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 66-71
- [40] Gillham R W, O'Hannesin S D. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by

- zero-valent iron [J]. *Ground Water*, 1994, 32: 958-963
- [41] Arnlkl W A, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe^0 particles[J]. *Environ. Sci. & Technol.*, 2000, 34(91): 1794-1805
- [42] Deng B, Burris D R, Campbell T J. Reduction of vinyl chloride in metallic iron-water systems [J]. *Environ. Sci. & Technol.*, 1999,33(15): 2651-2659
- [43] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. *Environ. Sci. & Technol.*, 1994,28(12): 2045-2053
- [44] 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
- [45] Burris D R, Campbell T J, Manoranjan V S. Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system[J]. *Environ. Sci. & Technol.*, 1995,29(11): 2850-2855
- [46] 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
- [47] Wüst W F, Köber R, Schlicher O, et al. Combined zero and first-order kintic model of the degradation of TCE and cis-DCE with commercial iron[J]. *Environ. Sci. & Technol.*, 1999, 33(23): 4304-4309
- [48] 黄俊, 余刚, 钱易. 我国的持久性有机物污染物问题与研究对策[J].*环境保护*, 2001,11: 3-6
- [49] Miao xiusheng, Chu shaogang, Xu xiaobai. Photodegradation of 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenylin hexane. *Bull Environ Contam Toxicol*,1996,72(4): 571-574
- [50] McKinney J D, Gottschalk K E, Pedefsen L. *J.Mol.Struct.*1983, (104): 445-450
- [51] Gregoryd. SaylesA, et al. DDT, DDD and DDE Dechlorination by Zero-Valent Iron [J].*Environ. Sci. Technol.* 1997, 31: 3448-3454

附录

外标法计算滴滴涕浓度公式

$$x_i = \frac{A_i}{A_E} \times E_i$$

x_i —待测样品中滴滴涕的含量（浓度）；

A_i —滴滴涕的峰面积；

A_E —标准样品中滴滴涕的峰面积；

E_i —标准样品中滴滴涕的含量（浓度）

致 谢

本论文是在李蕾教授的细致、耐心指导下完成的。李蕾老师严谨的治学态度、雷厉风行的工作作风、孜孜不倦的敬业精神以及敏捷的科学思维方式使我受益匪浅，终身难忘。在此谨向李老师表示崇高的敬意和衷心的感谢！

在论文的完成工作中，陈大舟老师的帮助和有益指导使我论文的色谱分析工作得以顺利进行，在此向陈老师表示衷心的感谢。

感谢汤桦老师、纪洁老师、黄健鹏和王蔚华的帮助和指导。

感谢张翼飞、文征、符元汉等同学对论文工作的支持和帮助。

最后，向论文期间给予我关心、帮助和支持的所有老师、同学和朋友表示衷心的感谢！

王占杰

2008.04

研究成果及发表的学术论文

成果及专利:

李蕾, 王占杰. 用于降解有机氯化物滴滴涕的方法. 专利申请号, 200810103217.X

作者和导师简介

作者简介:

王占杰, 1982 年出生, 男, 河北省邯郸人, 硕士, 2005000844@grad.buct.edu.cn

导师简介:

李蕾, 1962 年出生, 女, 福建泉州人, 汉族, 博士, lilei@mail.buct.edu.cn

职称: 教授 专业: 物理化学

党派: 民进, 北京化工大学民进支部组织委员, 北京朝阳区第十届政协委员, 北京朝阳区人民政府第八届特约监督员

现工作单位和职务: 北京化工大学理学院化学系, 化学教学实验中心主任

1980-1984: 厦门大学化学系物理化学专业获学士学位

1994-1997: 北京化工大学化学系工业催化专业获硕士学位

1999-2002: 北京化工大学化学系应用化学专业获博士学位

2002. 7-2002. 12: 受教育部委派赴澳大利亚悉尼大学作访问学者

1984-至今: 北京化工大学理学院化学系物理化学教研室从事教学和科研。先后获北京化工大学优秀青年主讲教师、北京市优秀教育工作者、北京化工大学最受学生欢迎的教师之一。1998 年任副教授。2003 年任教授, 北京化工大学“物理化学”国家精品课骨干教师, “物理化学”双语教学主讲教师, 北京市精品课“大学化学实验”骨干教师。先后作为主要参加者编写并出版了教材“物理化学”(上、下)(台湾大扬出版社), “物理化学例题与习题”(化工出版社)。还担任研究生课程“结构化学”主讲教师。2003 年起担任《无机化学学报》和《中国化学》评稿人, 中国化学会会员。本人基础研究主要是应用量子化学, 量化计算方法的研究及其在分子结构、反应性和过渡金属配合物均相催化反应机理研究中的应用, 酯化和水解反应动力学及其反应机理; 应用基础研究主要是催化动力学及催化反应机理、新型无机功能材料的设计及结构与性能、环境友好分离技术及环境痕量分析方法及标准物质。先后在学术刊物上共发表论文 40 多篇, 其中 12 篇 SCI 收录, 8 篇 EI 收录, 申报国家发明专利 7 项, 授权 3 项, 通过省部级科技成果鉴定 2 项, 国家科技进步二等奖一项, 北京市科技进步一等奖一项, 二等奖一项, 高校科技发明二等奖一项。