

中文摘要

摘要：本文以纳米碳基铁材料（纳米铁）和合成含钯聚丙烯醛异烟酰胺树脂为研究对象，探讨其在环境领域中的应用。以聚丙烯醛异烟酰胺树脂为高分子载体，利用其活性基团对钯的选择性富集分离特性，将金属元素钯键合到高分子载体上，制备一种含钯树脂材料(树脂 1)，并进一步原位还原得到还原态的载钯树脂(树脂 2)。实验首先对所选用的纳米铁和所制备的树脂进行表征，包括氮吸附比表面积与孔容孔径，透射电子显微镜，X 射线光电子能谱，X 射线衍射以及 X 射线电子能谱分析等。通过表征，纳米铁颗粒中含有大量的由 Fe_3O_4 组成的钝化层，纳米铁为核-壳状结构球形颗粒，其中核由 Fe^0 组成，壳是由 Fe_3O_4 组成的钝化层。所制备的两种含钯树脂中，与树脂 1 相比树脂 2 具有较大的比表面积和较小的孔容与孔径。钯在树脂 1 上以氧化态存在，在树脂 2 中以还原态存在。两种树脂中，钯均以化学键合的状态负载在载体上。

为探讨所选用材料在环境中的应用，实验分别讨论了纳米铁对二氯苯酚的降解性能和树脂 1 与树脂 2 对偶氮染料（直接大红，天蓝）与多溴联苯醚（PBDEs）的降解的性能。结果表明，由于钝化层的存在，纳米铁的反应活性较低，其对 2, 4-二氯苯酚无降解反应发生，但由于吸附现象的存在，2, 4-二氯苯酚被部分去除。为提高纳米铁的活性，采用 1: 100 盐酸对其进行酸洗活化处理，实验发现活化后的纳米铁对 2, 4-二氯酚的去除符合拟一级动力学方程；在反应体系中，检测到苯酚，2-氯酚，4-氯酚等降解产物的出现。为了进一步提高纳米铁的活性，对活化后的纳米铁进行了负载钯的实验，制备含钯率不同的 Pd/Fe，并探讨其对 2, 4-二氯苯酚的降解情况，结果表明，Pd/Fe 具有较高的活性，能够有效得对 2, 4-二氯苯酚进行脱氯。2, 4-二氯苯酚的去除和纳米铁的投加量以及钯的负载率等有关。

由于钯的存在和高分子树脂的强吸附性，所制备树脂 1 与树脂 2 对 BDE₂₀₉ 和偶氮染料均有较好的去除效果；由于钯在树脂 1 中以氧化态存在，在树脂 2 中钯以还原态存在，其对 BDE₂₀₉ 脱溴降解性能也不同，树脂 1 的降解性能比树脂 2 的降解性能要高。两种树脂对所选用的偶氮染料（直接大红，天蓝）也均有良好的去除效果，在实验条件下，偶氮染料被全部去除，且有降解反应发生。经气相色谱-质谱联用仪检测发现，偶氮染料主要被降解为苯胺类，酯类物质。

关键词：纳米铁；2, 4-二氯酚；降解；脱氯

分类号：

ABSTRACT

ABSTRACT: Nanoscale-iron and chelated resin were chosen as the functional materials in this paper, discussion of their application feasibility in water treatment was made. With polyacrolein-isonicotinic acid hydrazone resin as functional polymer support, a chelating resin catalyst containing palladium (Resin1) had been prepared by selective chemical bonding of its functional groups with noble metals. The resin was then further transformed to its reductive form (Resin2) through the in-situ reduction reaction on the polymer. The chosen functional materials were characterized by N₂ absorption BET specific area, Transmission Electron Microscope (TEM), X-Ray Diffraction (XRD) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). According to the characterization results, nanoscale-iron particles contained abundant Fe₃O₄ as passivation layers. It was predominantly made up of Fe₃O₄ as the passivating layers, while the core mainly consists of Fe⁰. Compared with Resin1, Resin2 had larger specific area and smaller pore size and pore volume. Palladium was loaded on Resin1 as oxidation state, and reductive state on Resin2.

To make sure that nanoscale iron, Resin1 and Resin2 can be used in water treatment field, experiments that the degradation of 2, 4-dichlorophenol (2, 4-DCP) by nanoscale-iron and degradation of azo dyes and PBDEs by chelating resins were made. The experimental results showed that the activity of nanoscale-iron was very low, there was no degradation occurred, the removal of 2, 4-DCP was mainly caused by adsorption and the removal rate is very low. To improve its reactivity, nanoscale-iron was treated by 1:100 HCl. The dechlorination behaviors of 2, 4-DCP by HCl treated nanoscale-iron particles fit the pseudo-first-order reaction very well. 2-chlorophenol (2-CP), 4-chlorophenol (4-CP) and phenol were found to coexist in the solution as the daughter products during the reaction process. To further improve the activity of nanoscale-iron, modification of iron particles with palladium solution was carried out. It was found that Pd/Fe had great activity, 2, 4-DCP can be degraded by Pd/Fe easily and the degradation rate of 2, 4-DCP had relationship with the load rate of palladium and the dose of nanoscale-iron. The removal rate of 2, 4-DCP by palladized nanoscale-iron almost reached to 99%. Dechlorination was the main reaction pathway of 2, 4-DCP degradation by HCl treated nanoscale-iron and Pd/Fe, and phenol was the major product.

The degradation properties of Resin1 and Resin2 toward Polybrominated Diphenyl

Ethers (PBDEs) and azo dyes were then investigated. The experiment results show that both the two palladium-loaded resins had the ability to degradate PBDEs in the water solution, bromide ions (Br^-) are detected in the debromination experiment of the two resins with PBDE₂₀₉, and Resin1 had greater debromination ability. They can be able to degrade azo dyes with good effect. There were byproducts such as aniline and esters detected by GC-MS.

KEYWORDS: nanoscale-iron, 2, 4-Dichlorophnel, degradation, dechlorophnel

CLASSNO:

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京交通大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：侯春风 签字日期：2009年6月9日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解北京交通大学有关保留、使用学位论文的规定。特授权北京交通大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：侯春风

导师签名：周岩梅

签字日期：2009年6月9日

签字日期：2009年6月9日

致谢

本论文的工作是在我的导师周岩梅副教授与葛小鹏副研究员的悉心指导下完成的，周岩梅老师与葛小鹏研究员严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。在此衷心感谢三年来周岩梅与葛小鹏老师对我的关心和指导。

周岩梅与葛小鹏老师悉心指导我完成了实验室的科研工作，在学习上和生活中都给予了我很大的关心和帮助，在此向周岩梅老师与葛小鹏表示衷心的感谢。

感谢中国科学院生态环境研究中心王东升研究员，石宝友副研究员对于我的科研工作和论文都提出了许多的宝贵意见，在此表示衷心的感谢。

在实验室工作及撰写论文期间，晏晓敏、朱哲等同学对我论文中的实验研究工作给予了热情帮助，在此向他们表达我的感激之情。

另外也感谢我的父母与弟弟，他们的理解和支持使我能够在学校专心完成我的学业。

最后感谢中国科学院生态环境研究中心为我提供良好的实验条件，感谢国家自然科学基金(批准号: 20677073, 20537020)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB407304)的资助。

1 引言

1.1 环境材料的定义

1992年,日本东京大学的山本良一提出环境材料(Ecomaterials)的概念,该词由英文 Environment Conscious Materials 或 Ecological Materials 缩写而成。他指出环境材料是那些具有最小的环境负担和最大的再生利用能力的材料。他认为,环境材料有三个特点,即先进性(Frontier),环境协调性和舒适性(Amenity)。从可持续发展的角度考虑,如果说开发本身,具有最小的环境负担和最大的再生利用能力的材料可以减少对资源的过度消耗和浪费,通过循环利用或分解减轻或不向环境产生污染;那么,开发具有净化,改善环境及回收资源能力的功能材料则不仅可以回收有用物质,而且通过净化及改善环境,再生了报废了的资源,这在某种程度上可以说是创造了新的资源,并对有限资源作出了补偿。因此,通常认为,环境材料的含义为材料在具有先进的使用性能的同时,还具有资源消耗及生态环境影响等环境负担小,再生利用率高的特点;或具有净化、改善和调节环境及具有物质回收和再生的能力。前者着重对环境污染的防止和对资源和环境的保护,强调对环境的友善,后者则补充了对环境的治理和改善,强调对被破坏了的环境和资源的补偿。

水环境治理材料是水资源保护的重要环境材料,在水环境治理中发挥着重要作用,是环境工程材料的重要研究领域。水环境治理材料是直接或辅助治理水污染的材料和药剂的总称,在如今水资源受到前所未有的威胁时发挥着重要作用。其研究已经涉及到水处理的方方面面,国内外研究人员对它的各个领域进行了大量的研究,取得了很大的进展。随着人类社会和科学技术的不断进步,水资源污染趋于复杂化,且出现新型污染物,需要科研人员研究更新的治理材料来治理水环境。

根据水环境治理技术不同,具体用到的水资源治理材料主要有:混凝剂材料、过滤材料、吸附剂材料、离子交换材料、膜分离材料、光催化材料及萃取材料。目前国内常用的有机废水处理技术难以达到有效的治理,物理吸附法、混凝法等非破坏性的处理技术,只是将有机物从液相转移到固相,而解决二次污染,使吸附剂、混凝剂再生是一个难题;生化处理法虽可很好地除去污水中的有机物和营养物质,但若污水中含大量重金属,则生化法不再适用,因重金属可使生化系统中毒。生产和应用燃料的过程中会排放大量含芳烃、氨基、偶氮集团的致癌物

废水，常用的生物法降解效果不理想。

纳米材料由于其特殊的性能在能够处理常见的难生化降解的有机物。至今已知，该方法能处理 80 余种有毒化合物，可以将水中的卤代脂肪烃、卤代芳烃、有机酸类、染料、硝基芳烃、取代苯胺、多环芳烃、杂环化合物、烃类、酚类、表面活性剂、农药、木材防腐剂和燃料油等有效地进行光催化反应，除毒、脱色、矿化，分解为 CO_2 和 H_2O ，最终消除对环境的污染。功能高分子材料由于具有强吸附性，在水处理中也得到广泛的应用，例如处理重金属浓度较高的废水，以及受到难降解有机物污染的废水。

1.2 纳米铁材料及其处理卤化物的研究进展与现状

20 世纪 80 年代，美国科学家 Sweeny 首次报道了用金属铁还原氯代脂肪烃的稀溶液，他们早期的工作主要集中在地表水处理的反应器设计方面。而自从 Grillham 和 O'Hannesin 提出金属铁屑可以用于地下水的原位修复以来，用廉价、简单、高效的处理方法，零价金属铁以及双金属体系促进有机氯化物的还原脱氯就成为一个非常活跃的研究领域。

20 世纪 80 年代末以来，零价金属作为一种有效的脱卤还原剂逐渐受到人们的关注，大量利用零价金属降解有机卤化物的研究，包括降解性能、反应动力学、影响因素、应用实验等均已广泛开展。由于廉价无毒，零价铁以填充床反应器和渗透性活性障壁（permeable reactive barriers）的形式得到了广泛的应用。但是，零价铁还原有机卤化物如三氯乙烯（trichloroethylene, TCE）的产物—氯乙烯（vinyl chloride, VC），其毒性可能比原污染物更强，且难以被铁继续降解。在有些应用中甚至发现 VC 及相关化合物的存在会抑制铁屑的效能。

近年的研究发现，纳米金属颗粒能有效转化多种环境污染物，具有解决这些问题的潜力。它们尺寸小，一般是 1~100nm，可被地下水流有效传递，并且能够长期保留在悬浮液中，因而可灵活用于地下水和土壤污染的原位和异位修复。

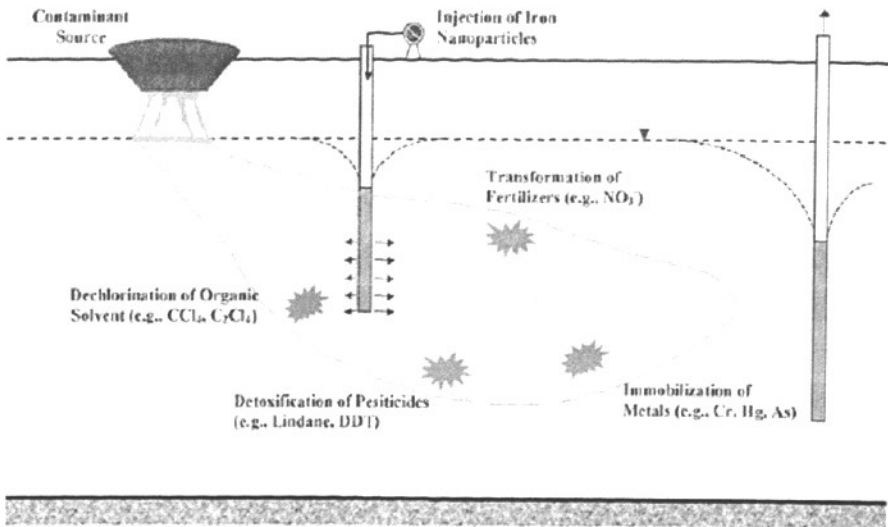


图 1-1 纳米铁原位修复地下水的示意图

Fig1-1 Nanoscale particles iron for in situ remediation

Wei-xian Zhang阐述了纳米铁粉在原位修复受污染地下水中的应用，如图1-1所示。研究表明，纳米铁能有效降解一系列常见污染物，如重金属、 NO_3^- 、溶解性有机氯化物、有机氯农药和硝基苯类化合物等。

利用 Fe^0 原位修复受污染的地下水在国外已有应用，但是普通 Fe^0 不能悬浮于水中，将其用于修复受污染的地下水时，需要先将受污染的地下水用泵抽出，置于沟渠或反应器中，然后用铁粉进行处理（这种修复方法称为抽出处理法），或者在受污染水流经途中设置铁反应格栅，当水流经格栅时，水中污染物被还原除去。这两种修复方法成本较高，而纳米铁颗粒粒径小于 100nm，属于亚胶体颗粒，可悬浮于溶液中并不断轻微摆动，不会沉降至反应器底部，所以将纳米铁用于受污染的水体、土壤和蓄水层的原位修复时，可将其直接注入受污染的环境介质中，而不需要修筑铁反应格栅，是一种廉价、高效的修复技术。零价铁的电负性较大，是一种化学还原性很强的还原剂。纳米铁颗粒以其特有的表面效应和小尺寸效应，从而具有优越的吸附性能和很高的还原活性，可以提高零价铁颗粒的反应活性和处理效率，因此在氯代有机污染物处理方面已成为当今研究的前沿热点领域。

目前利用纳米铁颗粒降解有机卤化物的研究已经较为广泛，降解对象涉及到氯烷烃、氯烯烃、氯化芳香烃和多氯化物等。其降解产物一般为环境友好的碳氢化合物。表 1-1 给出了能被纳米铁颗粒转化的常见环境污染物质。

表 1-1 能被纳米铁降解的常见污染物

Table1-1 Common environmental contaminants that can be transformed by nanosacle iron

Contaminants	
Chlorinated methanes	Carbon tetrachloride(CCl_4), Chloroform(CHCl_3),dichloromethane(CH_2Cl_2) Chloromethane(CH_3Cl)
Chlorinated phenols	o-chlorophenol($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$) m-chlorophenol($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$) p- chlorophenol($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$) 2,4-dichlorophenol($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$) Pentachlorophenol($\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}$)
Chlorinated ethenes	tetrachloroethene(C_2Cl_4) Trichloroethene(C_2HCl_3) cis-dichloroethene($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) cis-dichloroethene($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) 1,1- dichloroethene($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) Vinyl chloride($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$)
PCBs	

纳米铁在氯代烷烃、氯代烯烃、氯代芳香烃、氯代酚类、多氯联苯以及有机农药的去除方面已经有了大量的研究。

1.3 高分子螯合树脂

螯合树脂就是指在高聚物或载体高分子化合物的结构骨架上，接有各种特效官能团的树脂化合物。它具有从金属离子的水溶液中选择地吸附分离某些特定离子的机能，因而，是一种重要的分离手段；同时，螯合树脂络合金属离子后，往往具有特殊的催化以及光、电、磁等性能，因此，它又是重要的催化剂和功能高分子材料。

螯合树脂的配位体可根据其所含配位原子而加以分类。可作为配位原子的元素主要有：O、N、S、P、As等，其中，含O、N、S配位原子的螯合树脂最常见。一种理想的螯合树脂应具有以下几方面特性：1) 高选择性；2) 足够大的交换容量；3) 良好的机械强度；4) 优良的动力学性能-易吸附，易解析；5) 经再生后可循环使用，且使用周期长，次数多；6) 合成工艺简单，费用低；7) 产品的化学性质如对酸、碱及氧化剂等稳定性高。

螯合树脂对金属离子的吸附选择性主要取决于配位体的结构（包括组成和立

体结构),同时,还微妙地受高分子载体链结构的影响。另外,树脂的亲疏水性,反应条件如温度、酸度等对选择吸附性也有重要影响;螯合树脂的交换容量主要取决于树脂中螯合基团的结构、性质和数量以及他们的化学环境。因此,提高树脂中有效的功能基含量是提高树脂吸附容量的主要途径。例如:对含氮、硫配位基的螯合树脂来说,提高树脂中氮、硫配位基的数量既提高树脂的氮、硫含量,可以提高其对贵金属离子的交换容量。为此,可以采用 S、N 含量较高的单体或预聚物进行反应或者对已有的树脂进行化学修饰,从而提高他们的有效功能基含量;螯合树脂的动力学性能包括吸附与降解两个方面的性能。一般来说,螯合树脂对金属离子的吸附、解析速度比较慢。已经知道,螯合树脂对金属离子的吸附速度通常受树脂细孔内金属离子的扩散过程控制。因此,可通过改善树脂母体的结构来提高起动力学性能。如采用大孔型树脂母体制成大孔螯合树脂或将螯合树脂吸附在树脂结构的大孔制成萃淋树脂等。另外,螯合树脂的动力学性能还受树脂的亲疏水性影响。对某些亲水性差的螯合树脂可通过引入适当的亲水性基团,如: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$ 等增强其亲水性而提高其动力学性能;螯合树脂的机械强度也是树脂性能的一个重要指标。它主要受树脂母体的交联度影响。一般情况下,交联度增大,树脂机械强度也增大。但交联度大时,树脂的其它性能,比如溶胀性,动力学性能等就会下降,因此,螯合树脂的交联度不能过高。关于交联与树脂性能之间的关系,已有一些文献评述。另外,关于树脂母体对树脂性能(选择性等)的影响也有部分文献综述。

由于螯合树脂在解决大量基体中微量元素的分离、浓缩和富集中具有无法比拟的优越性,因而几年来螯合树脂发展很快。目前,有关螯合树脂研究的重点和发展方向是:设计和合成新型螯合树脂或改进聚合物的结构形态,或对已有树脂进行化学改性等以提高树脂的吸附选择性,吸附容量和吸附率,提高树脂的吸附速度和脱附速度,改善树脂的热稳定性和化学稳定性以及提高其机械强度等,开发和推广应用以及降低生产成本等。总之,螯合树脂的研究将从合成、应用及基础理论三方面得到发展。对于螯合树脂的合成、应用及发展前景,张孙玮、何炳林、王林富以及 Calmon 等都曾有评述。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料与仪器

2.1.1 实验材料

超细纳米铁粉（由钢铁研究院纳米技术中心提供）；乙酸钡（99.9%，国药集团化学试剂有限公司）；2, 4-二氯苯酚（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）；盐酸（北京化工厂）；苯酚标准物质溶液（中国计量科学研究院）；甲醇（一级色谱纯，高效液相色谱专用，Fisher，美国）；哇哈哈纯净水（哇哈哈集团有限公司）；GF/F 玻璃纤维滤膜（Whatman 公司，英国），微孔滤膜（Amicon，美国），Parafilm 封口膜，氮气，过滤器；超滤装置（8200，Millipore，美国）；多溴联苯醚；偶氮染料天蓝，直接大红。

2.1.2 实验仪器

比表面及孔径分布测定仪（ASAP-2000，Micromeritics，美国）；D/Max-RC 型X-射线衍射光谱仪（Rigaku公司，日本）；EDX能谱仪（EDX，美国）；高速冷冻离心机（Beckman公司，德国）；高效液相色谱仪（Waters Co.），C₁₈色谱柱（Waters Co.）；透射电子显微镜（S-570，Hitachi公司，日本）；PHI Quantera SXM 型X射线光电子能谱仪（ULVAC-PH INC）；原子力显微镜（Digital Instruments，Santa Barbara，CA）；ICP-OES ULTIMA电感耦合等离子体光学发射光谱仪（Jobin Yuon Emission，Horiba 集团，法国）；激光粒度分析（Mastersizeer-2000，Malvern Co.，英国）；Zeta 电位测定仪（Zetasizer-2000，Malvern Instruments Co.，英国）；自动电位滴定仪（665-Dosimat，Metrohm，瑞士）；恒温振荡器（HZQ-C空气浴振荡器）；热重和示差扫描仪（STA 409 PC/PG，NETZSCH，德国）；扫描电子显微镜（S-3000N，Hitachi，日本）；傅立叶变换红外光谱仪（Nexus670，Nicolet，USA）；磁力搅拌器（90-2 恒温磁力搅拌器）；离子色谱仪（861，Metrohm，瑞士）；UV-8500紫外/可见分光光度计（上海天美公司）；

2.2 纳米铁理化性质的分析

2.2.1 BET比表面积的测定

样品于 45℃干燥 3h 后，直接用 ASAP-2000 型比表面及孔径分布测定仪处进行测定。在测试之前样品管首先在 120℃下预处理 1 小时，然后加入样品，样品首先在 90℃预处理 1 小时，在 350℃下预处理 3 小时，然后进行分析测定。

2.2.2 粒度分布的测定

使用激光光散射与激光粒度仪测定三种纳米铁的粒径分布。称取少量的样品溶于水，超声并搅拌，使之均匀分散，于激光光散射与激光粒度分析仪分析测定。

2.2.3 纳米铁的X射线能谱分析（EDX）

X射线能谱仪(EDX)可分析材料微区的化学成分，每一种元素都有它自己的特征射线，根据特征X射线的波长和强度就能得出定性与定量分析的结果。

首先将样品于碳膜上制样，喷金，于SEM-EDX仪分析检测，检测纳米铁的表面元素含量。

2.2.4 透射电镜形貌观测（TEM）

向样品中加入乙醇，并置于超声仪上超声，使样品充分分散。于含有碳支架膜的铜网上制样，待样品自然风干即可。

2.2.5 电位滴定实验

酸碱滴定是研究颗粒物表面特性的一种重要方法。如表面电荷，表面电位以及表面酸碱特性等都可以通过酸碱滴定的方法进行研究，而这些又是颗粒物的其它特性（如吸附，溶解沉淀等）研究的重要基础。本文以纳米铁为研究对象，对其进行了正滴定与碱反滴定程序电位滴定。

在正滴定程序中，首先称取 0.8g 纳米铁于 150mL 的三角瓶中，定容至体积为 80mL，称取等量的纳米铁于三角瓶中，于恒温震荡摇床上震荡 60h，离心分离，取上清液作为空白。使用 0.1mol/L 的 HCl 进行滴定，设置终点 pH 值小于 2。在整个过程中，纳米铁悬浊液一直通氮气并进行搅拌，以赶 CO₂ 并使纳米铁保持悬浮状态。

在反滴定实验中,首先向 150mL 三角瓶中加入 0.8g 纳米铁粉,在定容至 80mL,使用 HNO₃ 调节 pH 值=2,摇床上振荡 60 h 使 pH 值稳定,然后于自动精密电位滴定仪处检测。酸化后的纳米铁悬浊液离心,上清液作为参考空白,以同样的条件滴定。用自动精密电位滴定仪,以 0.1 mL/min 的速度滴加 NaOH 标准溶液,使悬浊液 pH 值大于 10.50。整个滴定过程中,纳米铁悬浊液一直通氮气并搅拌,以赶出 CO₂,使电极稳定。

格氏图(Gran plot)法 (Stumm 等, 1970; Du 等, 1997) 可以确定等当点处(V_e) 滴定剂加入的体积,从而可以计算滴定点的质子反应总浓度,并能进一步推算颗粒物的表面位浓度 H_5 。在酸性和碱性区域 Gran 值(G)分别由公式(2-1)和(2-2)表示:

$$\text{酸性一侧: } G = (V_0 + V_{AT} + V_B) \cdot 10^{-pH} \quad (2-1)$$

$$\text{碱性一侧: } G = (V_0 + V_{AT} + V_B) \cdot 10^{-(13.8-pH)} \quad (2-2)$$

V_0 表示起始悬浮液的体积 (mL), V_{AT} 和 V_B 是每个滴定点所加入的酸碱的体积 (mL)。 V_{e1} 和 V_{e2} 是从格式图酸性一侧和碱性一侧,通过线性回归的方法得到的加入碱的体积 (mL)。由格式图中可以看出,反滴定过程中,加入的 OH⁻ 依次进行三个阶段的反应:与酸量滴定产生的过剩 H⁺ 反应(V_{e1} 以前),与表面位及溶液中酸性物质反应(V_{e1} 和 V_{e2} 之间),产生过剩的 OH⁻ 调节 pH 值(V_{e2} 之后)。因此 V_{e1} 和 V_{e2} 可认为是碱量反滴定反应的零点(ZPC)和等当点。每个滴定点上质子反应的总浓度(TOTH)可利用下式估算:

$$TOTH = \frac{-(V_B + V_{e1}) \cdot C_B}{(V + V_{AT} + V_B)} \quad (2-3)$$

式中 C_B 为加入碱的浓度。经 ZPC 校正,碱量反滴定数据用作非线性拟合程序 FITEQL 的输入数据。另外,在各滴定点上,所有表面位消耗的质子量(HR)为:

$$H_R = \left[TOTH - 10^{-pH} + 10^{-[pK_w - pH]} \right] \times (V_0 + V_{AT} + V_B) \quad (2-4)$$

式中, K_w 代表水的离子积。

将表面络合模型应用于天然颗粒物的界面化学中,表面位浓度 H_5 是一个重要参数。 H_5 可以通过多种实验方法测定,其缺点是结果差异较大,但可避免将 H_5 设为可调参数带来的模型的不确定性。本文选择格式图法确定 H_5 。如果空白的格式图显示酸性空白溶液有一定的缓冲能力,表明沉积物中存在一些易溶成分,在酸量滴定过程中会发生溶解,溶解出的一些成分如硅和铝的化合物在反滴定的过程中会消耗 OH⁻。因而本文选用酸性上清液为滴定空白来计算沉积物颗粒物 H_5 。这样可避免因选择中性上清液(即不经过酸量滴定过程而直接将初始沉积物悬浮液离心分离所得的上清液)而过高估计固体表面消耗的质子量。沉积物颗粒表面位浓度 H_5 如公式 (2-5) 所示:

$$H_s = \frac{(V_{e2} - V_{e1}) \cdot C_B - (V_{e2}' - V_{e1}') \cdot C_B}{V_0} \quad (2-5)$$

2.2.6 X-射线衍射 (XRD)

D/ Max-RC 型 X-射线衍射光谱仪检测纳米铁粉中的组分与结构, 扫描角度为 5-100 度, 扫描方式为连续扫描, 衍射条件为 Cu 靶, 40KV, 40mA, 步宽 0.0330 度。

2.2.7 X 射线光电子能谱 (XPS)

采用 PHI Quantera SXM 型 X 射线光电子能谱仪进行表征, 实验条件: 碳标 (284.8eV), 采用单色器, 选用 Al 阳极靶, 能量分辨率为 0.5eV, 零敏度 3M CPS, 角分辨为 45°, X 线束 9um-1.5mm², 分析室真空度 6.7×10⁻⁸Pa。

溅射条件: 扫描型 Ar⁺枪, 面积 1×1mm², 溅射速率约为 2.2nm/min, 能量为 500.0V, 发射电流为 20mA。

2.2.7 纳米铁的原子力显微镜观测 (AFM)

用原子力显微镜可以直观地看到纳米铁的团聚结构。将纳米铁于锥形瓶中使用去离子水超声分散, 待分散均匀, 将表面平整的云母片置入纳米铁悬浮液中, 在恒温震荡摇床上震荡, 然后小心取出云母, 用去离子水漂洗, 自然风干后用 AFM 观测。

2.2.8 纳米铁的分散稳定性

称取一定量的三种纳米铁于三角瓶中, 在超声仪处分散, 定时取样, 于紫外可见-分光光度计检测吸光度。分别在超声 2min, 5min, 10min, 15min, 20min, 30min, 40min 取样。根据吸光度的变化分析其分散性能。

将分散稳定的三种纳米铁静置, 在不同时间取样测吸光度。取样时间分别为 0min, 5min, 10min, 15min, 20min, 25min, 30min, 35min, 40min, 45min, 50min, 55min, 60min, 80min。根据吸光度的变化分析三种纳米铁的稳定性。

2.3 含钨聚丙烯醛异烟酰脲树脂的理化性质

2.3.1 红外光谱分析 (IR)

红外光谱是分析有机物官能团, 确定有机物成分的重要手段。实验采用红外光谱分析三种树脂的官能团的变化。采用 KBr 压片的方式测定所制备的催化剂的红外谱图。

2.3.2 热失重分析 (TG-DTG)

为了了解三种树脂的热稳定性, 实验对其进行了热重与差热分析。分别在氮气与氧气两种气氛下进行检测, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加热使用 Al_2O_3 坩埚;

2.3.3 BET 比面积的测定

参考纳米铁的测定方法。

2.3.4 扫描电子显微镜的分析 (SEM)

采用扫描电子显微镜观测三种树脂的形貌。首先在碳胶上进行制样, 对其进行喷金处理, 然后进行观测。

2.3.5 X 射线衍射分析(XRD)

为了了解三种树脂的结构特征, 对其进行了 X 射线衍射的表征, 其观测条件参考纳米铁的 XRD 表征条件。

2.4 实验方法

2.4.1 纳米铁的活化实验

根据文献中的结论, 盐酸酸洗纳米铁将会导致损失 15%左右, 因此在计算纳米铁的投加量时将此部分损失考虑在内。分别称取 1.15g、2.3g 与 3.45g 纳米铁于

三角瓶中，加入体积比为 1: 100 的盐酸溶液，然后于磁力搅拌器上反应 1 小时，反应完成后，使用纯水洗涤多次，以去除盐酸引入的氯离子，洗净后定容至 200mL。悬浮液浓度分别为 5g/L、10g/L、15g/L。

2.4.2 纳米铁负载钡的实验

向活化后的纳米铁缓慢的加入一定量的乙酸钡溶液，然后于电磁搅拌器上反应1小时，然后用纯水洗涤，将引入的离子全部去除。并检测洗涤液中的钡的含量，以分析钡是否全部负载在纳米铁上。

根据铁的质量，加入不同量的钡溶液。钡的负载率分别为0.01%与0.02%。在这两种钡的负载率条件下，探讨投加量为50mg, 100mg与150mg条件下的反应情况。

2.4.3 纳米铁降解2, 4-二氯苯酚的实验

称取 50mg、100mg、150mg 的纳米铁粉于样品瓶中，分别加入 20mL5ppm 的 2, 4-二氯苯酚溶液，密封。置于恒温震荡器上反应，转速为 150r/min，分别反应 0.5d、1d、2d、3d、4d、5d、6d 与 7d，在规定的时刻取样，然后进行固液分离取上清液于高效液相色谱仪检测 2, 4-二氯苯酚的去除降解情况与产物的生成情况。同时进行平行与空白实验。

移取 10mL 定容的活化后纳米铁悬浊液于样品瓶中，然后加入 10mL5ppm 的 2, 4-二氯苯酚溶液，密封。置于恒温震荡器上反应，转速为 150r/min，分别反应 0.5h、1h、2h、4h、6h、8h、10 与 12h，在规定时间取样，于高效液相色谱仪处检测 2, 4-二氯苯酚的去除降解情况与产物的生成情况。同时进行平行与空白实验。活化后的纳米铁投加量分别为 50mg、100mg 和 150mg。

移取 10mL 活化后并负载钡的纳米铁悬浊液于样品瓶中，然后加入 10mL5ppm 的 2, 4-二氯苯酚溶液，密封。置于恒温震荡器上反应，转速为 150r/min，分别反应 0.5h、1h、2h、4h、6h、8h、10 与 12h，在规定时间取样，于高效液相色谱仪处检测 2, 4-二氯苯酚的去除降解情况与产物的生成情况。同时进行平行与空白实验。活化后并负载钡的纳米铁投加量分别为 50mg、100mg 和 150mg。

Waters 高效液相色谱仪，采用 2487 型检测器，1525 梯度洗脱泵，C¹⁸ 色谱柱，流动相配比为甲醇：水=70：30，检测波长为 280nm，手动进样。

2.5 含钡-聚丙烯醛异烟酰胺树脂催化剂的制备

2.5.1 聚丙烯醛异烟酰脲的制备

A) 制备丙烯醛-苯乙烯-二乙烯苯三元共聚体树脂, 采用自由基引发悬浮共聚合方法, 以过氧化苯甲酰为引发剂, 甲苯作致孔剂, 主要步骤如下:

a) 按每 600mL 水计, 加入 5.0-6.0g 淀粉, 100.0-120.0g 氯化钠, 搅拌; 静置后, 取上层清液 500mL 作为水相; 在 70%(V%即体积百分数)丙烯醛、22%苯乙烯、8%(V%)二乙烯苯及 5%(W%即质量百分数)过氧化苯甲酰引发剂中加入 120%(V%)甲苯致孔剂, 搅拌, 配成有机相;

b) 于 30-40℃下, 将 166.7mL 有机相(有机相和水相比例为 1:3)加入水相搅拌(转速预先设定为 300 转/分), 升温至 50-60℃, 聚合 8-12 小时, 再在 70-80℃反应 4-6 小时, 升温至 80-90℃固化 1-2 小时, 得到混合物;

c) 将混合物抽滤, 得到球状粗产品, 经水洗、酒精浸泡后抽滤; 甲醇洗至没有白色混浊, 干燥后即得丙烯醛-苯乙烯-二乙烯苯三元共聚体树脂;

B) 将异烟酰脲螯合基团通过其树脂骨架中所带有的活泼醛基与异烟酰脲螯合剂之间的高分子接枝反应引入到丙烯醛-苯乙烯-二乙烯苯三元共聚体树脂中, 主要步骤如下:

d) 按每 20.0g 的丙烯醛-苯乙烯-二乙烯苯三元共聚体树脂计, 加入 50-60mL 乙醇溶胀, 加入 4-5mL 冰乙酸, 加热;

e) 搅拌下滴加 70-80℃的含有 30-34.0g 异烟酰脲的水溶液 100-140mL; 70-80℃回流反应 10-12 小时, 酸度为 pH3-4; 过滤, 经水、乙醇洗涤, 干燥后得到聚丙烯醛-异烟酰脲螯合树脂;

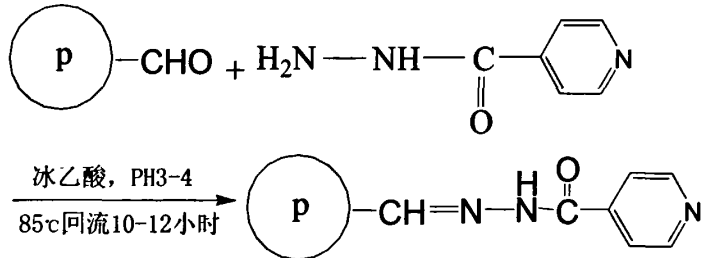


图 2-2 聚丙烯醛异烟酰脲的制备反应方程式

Fig 2-2 the reaction equation of the resin

其中 $\text{P}-\text{CHO}$ 代表大孔聚丙烯醛树脂载体。

2.5.2 含钡聚丙烯醛异烟酰脲的制备

实验采用两种已制备的聚丙烯醛异烟酰胺载钯树脂材料，将所制备的第一种树脂材料称作树脂 1，第二种材料为树脂 1 经硼氢化钾还原后的产物，称作树脂 2。其制备方法分别如下：

树脂 1：称取适量聚丙烯醛异烟酰胺树脂(自制)，用 0.1mol/L 的盐酸浸泡 0.5h，使其溶胀，然后加入适量的 1mg/ml 的钯标准溶液（钯装载量为 2.5mgPd/g 树脂），于电磁搅拌器上搅拌 2 小时左右。将反应后的树脂进行过滤，收集自然晾干。同时，收集过滤液以 ICP-OES 进行残余钯的测定。

树脂 2：取部分树脂 1，用 0.1mol/l 的盐酸浸泡 0.5h，使其溶胀，滴加 0.1mol/L 的 KBH_4 ，在 2h 内滴加完毕，然后在电磁搅拌器上搅拌 2 小时。将反应后的树脂进行过滤收集，得到树脂 1 的还原型树脂产物，同时收集过滤液以 ICP-OES 进行残余钯含量分析测定。

2.6 树脂 1 与树脂 2 的活性探讨

2.6.1 树脂 1 与树脂 2 对多溴联苯醚(BDE₂₀₉)的脱溴降解

实验利用树脂对多溴联苯醚的脱溴降解性能来评价其活性。分别称取 0.5g 的三种树脂(包括原树脂, 树脂 1, 树脂 2)于样品瓶中, 移入配制的多溴联苯醚(BDE₂₀₉)溶液(21.8mg/L)30mL, 置于恒温震荡摇床上震荡 3 天, 震荡速率为 150r/min, 温度为 24.5℃; 同时进行平行实验和空白对照。反应完成后, 于离心机上离心分离, 取上清液, 用离子色谱仪测定上清液中多溴联苯醚脱溴降解后形成的溴离子含量, 并用 ICP-OES 检测从树脂中溶出钯的含量。

2.6.2 树脂1与树脂2对偶氮染料（天蓝与直接大红）的降解

为了更进一步的探讨所制备的材料的活性。实验利用树脂催化剂对偶氮染料的降解实验来评价其活性。配制一定浓度的直接大红与天蓝染料的水溶液。其中, 直接大红的浓度为 0.1613g/L; 天蓝的浓度为 0.2264g/L。分别向盛有 0.5g 原树脂、催化剂 1 与催化剂 2 以及空白样的 40mL 样品瓶中, 加入 30ml 上述已配制的偶氮染料溶液。采用紫外可见吸收光谱仪测定吸光度。空样品瓶与原树脂作为对比, 以对所制备的树脂催化剂降解偶氮染料的性能有进一步的了解。于恒温摇床上震荡 3 天后, 离心分离。采用 721 型紫外可见分光光度计检测反应前后的偶氮染料在紫外与可见光区域的特征吸收峰。并计算脱色率: $D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$, 式

中 A_0 与 A 分别是反应前后特征吸收峰处的吸光度。

3 两种材料的理化性质

3.1 纳米铁的理化性质

3.1.1 透射电子显微镜与BET比表面积

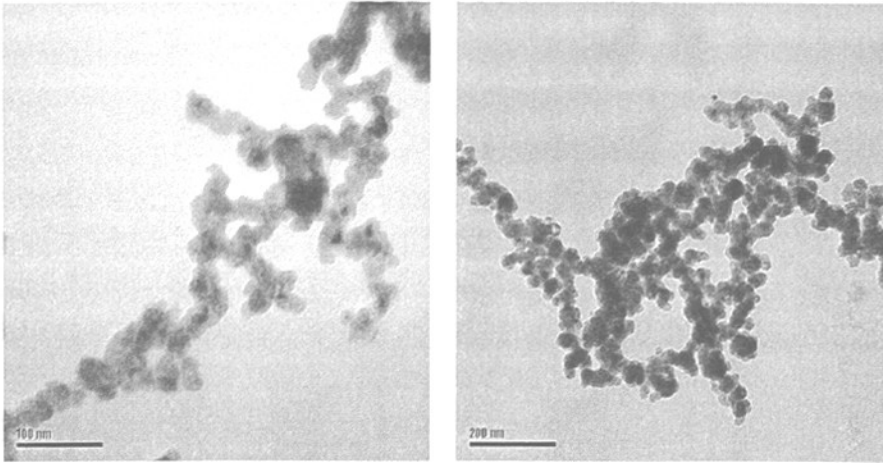


图3-1纳米铁的透射电镜图

Fig3-1 TEM image of nanoscale-iron

图1为纳米铁的TEM图片，由图可以看出纳米铁单个颗粒粒径范围为30-40nm；颗粒之间团聚为链状结构的聚集体。单个颗粒为核-壳状结构。使用氮吸附法测定纳米铁的比表面积，为 $7.0749\text{m}^2/\text{g}$ ，这一检测结果为纳米铁颗粒在自然团聚下的比表面积，而普通铁粉的比表面积仅为 $0.9\text{m}^2/\text{g}$ ，比普通铁粉的比表面积大约8倍左右。

表3-1 纳米铁的比表面积、孔容与孔径

Table3-1 specific area, pore volume and pore size of nano-iron		
BET比表面 m^2g^{-1}	孔容 cm^3g^{-1}	孔径 \AA
7.0749	0.038063	98.2405

3.1.2 纳米铁的粒度分析

为了探讨纳米铁颗粒自然状况下的粒径分布情况，实验使用激光粒度仪对其进行了粒度分布测定。

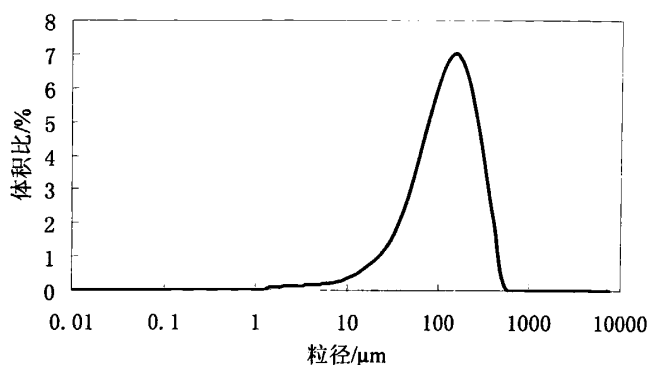


图3-2 纳米铁的粒度分布

Fig3-2 the size distribution of nanoscale-iron

由图3-2可以看出，纳米铁的粒度分布在1~1000 μm ，处于微米级范围内，而由透射电子显微镜观测结果（图3-1）表明，纳米铁单个颗粒粒径则为30~40 nm。其主要原因是，纳米铁单个颗粒处于纳米范围，由于纳米颗粒的固有特性，纳米铁极易团聚，并呈现链状结构。激光粒度仪所测的粒度，应为团聚后的纳米铁聚集体尺度而非单个颗粒的粒径。

3.1.3 纳米铁的X射线能谱分析

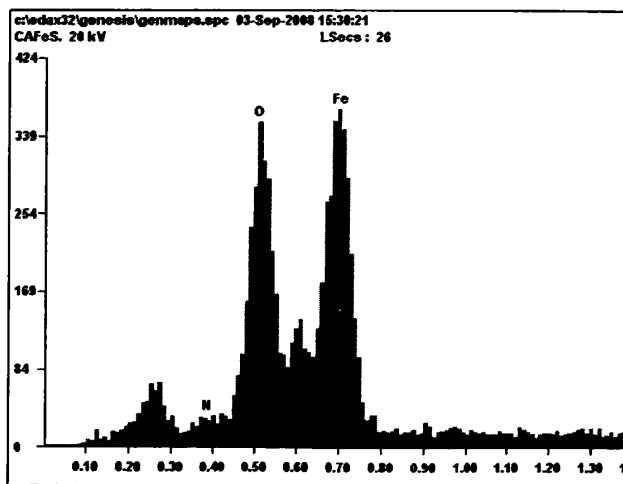


图3-3纳米铁的EDX谱图

Fig3-3 the EDX spectra of nanoscale-iron

由EDX的结果可以看出，羰基纳米铁中含有大量的氧，和少量的氮元素。氮的引入是由纳米铁制备过程中引入的，而氧元素应该是由于纳米铁的超高活性，钝化而引入的。结合透射电镜的图片，所观察到的纳米铁表面的壳应该是由铁的

氧化物所构成的氧化层。由于EDX的分析是将样品置于碳膜上，因此为了去除碳膜中碳元素影响分析结果的影响，在检测时扣除碳元素的存在，因此此检测结果不含有碳元素。

表3-2 EDX的分析结果

Table3-2 the results of EDX

元素	W%	A%
N	02.61	07.00
O	16.40	38.51
Fe	80.99	54.49

3.1.4 X射线光电子能谱

X射线光子的能量在1000~1500eV之间，不仅可使分子的价电子电离而且也可以把内层电子激发出来，内层电子的能级受分子环境的影响很小。同一原子的内层电子结合能在不同分子中相差很大，故它是特征的。光子入射到固体表面激发出光电子，利用能量分析器对光电子进行分析的实验技术称为光电子能谱。

光电子能谱可对固体样品的元素成分进行定性、定量或半定量及价态分析。如确定固体样品表面的组成、化学状态分析等，广泛应用于元素分析、多相研究、化合物结构鉴定、富集法微量元素分析、元素价态鉴定。此外，在对氧化、腐蚀、摩擦、润滑、燃烧、粘接、催化、包覆等微观机理研究；污染化学、尘埃粒子研究等的环保测定；分子生物化学以及三维剖析如界面及过渡层的研究等方面也有所应用。

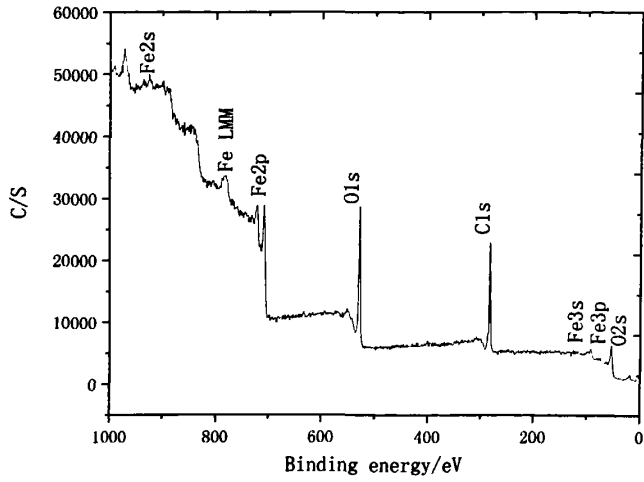


图3-4 纳米铁的XPS全谱谱图

Fig3-4 XPS photoemission spectra of the nanoscale-iron

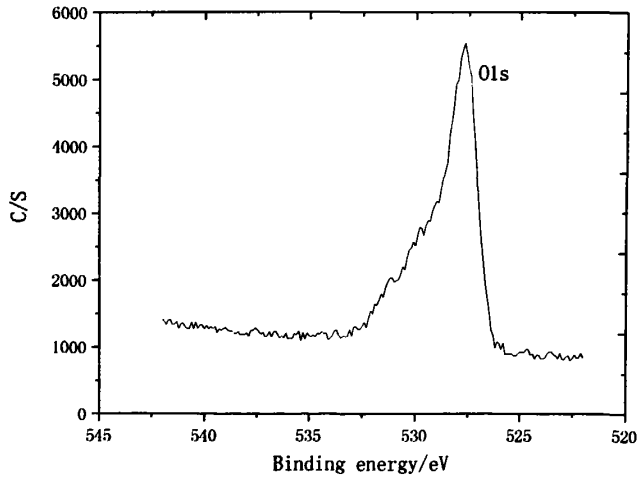


图3-5 纳米铁的碳谱与氧谱的XPS扫描

Fig3-5 XPS photoemission spectra of the C、O element in nanoscale-iron

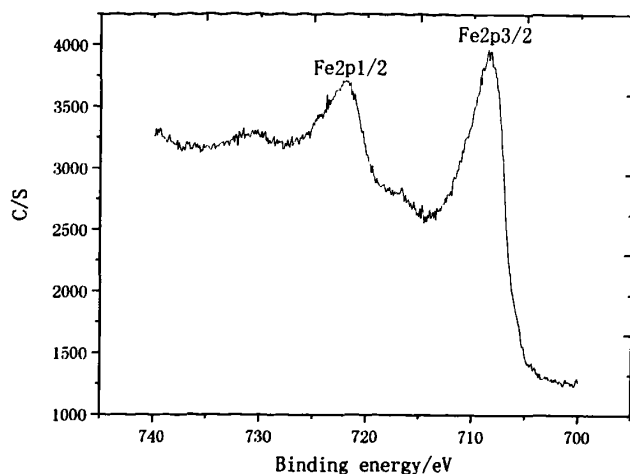


图3-6Fe2p的XPS谱图

Fig3-6 XPS photoemission spectra of the Fe 2p

在 Fe 的 XPS 扫描图中, Fe2p3/2 出现在 708.3eV, 并且由图 3Fe3p 出现在 53.9eV, 可知, 检测到的对应于 Fe_3O_4 的谱峰, 并未检测到 Fe^0 的峰, 这是因为 XPS 检测深度为 3-5nm, 由此可以说明, 颗粒表面的壳层厚度大于 5nm。铁的表面由 Fe_3O_4 组成外, 而且还含有大量的碳元素。由纳米铁的 XPS 检测结果可知, 纳米铁表面除铁外, 还含有大量的碳元素与氧元素, 3 种元素所占质量比约为 C: O: Fe=29.48%: 26.81%: 43.71%。碳元素的存在可能是由制备过程引入的。实验所用纳米铁的制备原料为羰基铁, 通过 CO 与铁在高温高压下反应, 生成五羰基铁油状物, 经低压分离后, 在高温下加热分解, 生成的零价铁采用气相沉积, 经退火防氧化处理而得到。当温度为 200℃, 200 bar (1 bar=10⁵ Pa) 的条件下羰基铁的合成反应式如下: $\text{Fe}+5\text{CO}\rightarrow\text{Fe}(\text{CO})_5$; 在 300℃, 1bar 的条件下, 羰基铁则又分解为 Fe 和 CO: $\text{Fe}(\text{CO})_5\rightarrow\text{Fe}(\text{s})+5\text{CO}(\text{g})$ 。因此, 除 Fe_3O_4 组分外, 纳米铁超细粉表面还含有大量的碳元素, 其较高的碳含量与纳米铁的生产制备工艺密切相关。

另外, 在Fe的XPS扫描图中, 对应于 Fe_3O_4 的708.3 eV (Fe2p3/2)和721.8 eV (Fe2p1/2)两个位置出现谱峰, 并且Fe3p出现在53.9eV, 也属于 Fe_3O_4 的谱峰。而在 Fe^0 的707 eV (Fe 2p3/2), 720.1 eV (Fe 2p1/2)和53.2eV (Fe 3p)位置并未检测到谱峰出现。这是因为XPS分析仅对颗粒表面微区进行检测, 其检测深度为3~5 nm。而纳米铁颗粒因其表面钝化氧化层较厚, 其 Fe^0 核未能被检测。由此也可以说明, 颗粒表面的氧化壳层厚度应大于5 nm。

3.1.5 X射线衍射分析

X射线衍射是重要的物相分析方法，利用X 射线衍射技术研究相结构，根据样品衍射线的位置、数目、相对强度可以确定样品中含有哪些结晶物质及它们的相对含量。X 射线衍射分析用于物相分析的原理是由各衍射峰的角度位置所确定的晶面间距以及它们的相对强度是物质的固有特性。每种物质都由特定的晶体结构和晶胞尺寸，而这些又与衍射角和衍射强度有着对应关系，可以根据衍射数据鉴别晶体结构。通过经未知物相的衍射图谱与已知物相的标准衍射图谱相比较，可以逐一鉴定出样品中的物相。

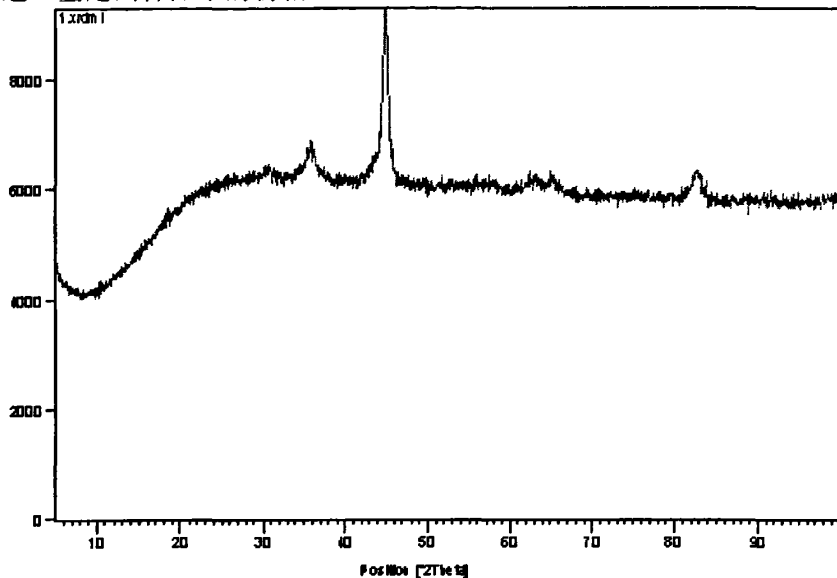


图3-7纳米铁的XRD谱图

Fig3-7 XRD pattern of nanoscale-iron

表3-2 XRD检测各种参数

Table3-2 parameters of XRD

衍射角[°2θ.]	半峰宽[°2θ.]	晶面距离[Å]	相对衍射强度[%]
30.5163	1.5587	2.92944	5.94
35.7186	1.0391	2.51381	19.30
44.5986	0.1624	2.03175	100.00
62.4379	1.5587	1.48741	6.95
64.9484	0.7793	1.43585	9.32
82.5928	1.1088	1.16720	15.16

由XRD的测试结果，在5~100°扫描衍射角范围内，样品衍射峰所对应的2θ角

分别为 30.5163° , 35.7186° , 44.5986° , 62.4379° , 64.9484° , 82.5928° 。对照铁的标准PDF卡片发现, 30.5163° 与 35.7186° 对应于 Fe_3O_4 111晶面与220晶面的衍射峰; 而 44.5986° , 64.9484° , 82.5928° 则分别对应零价铁(Fe^0)的110(44.6732°), 200 (65.0211°)和211 (82.3326°) 晶面衍射, 表明纳米铁颗粒中存在零价铁 Fe^0 与 Fe_3O_4 两种组分。结合TEM结果及纳米铁制备工艺可知, 纳米铁颗粒的表面壳层应为 Fe_3O_4 , 核为单质零价铁 (Fe^0)。

表3-3 零价铁的标准PDF卡片相关参数

Table 3-3 Standard PDF cards of zero-valent iron

晶面	晶面间距 (Å)	衍射角 ($^\circ$)	相对衍射强度
110	2.0268	44.6732	100
200	1.4332	65.0211	20
211	1.1702	82.3326	30
220	1.0134	98.6451	10
310	0.9064	116.3849	12
222	0.8275	137.1360	6

根据布拉格 (Bragg) 方程 $2d\sin\theta=n\lambda$, d 为相邻平行晶面的晶面间距, θ 为入射角, λ 为入射波的波长, n 为衍射级数, 在此取1, 可以得出相应的晶面间距 d 。

XRD的测试结果表明, 在扫描衍射角度为 $5\sim 100^\circ$ 时, 出现的衍射峰所对应的 2θ 角分别为 30.5163° , 35.7186° , 44.5986° , 62.4379° , 82.5928° , 对照铁的标准PDF卡片发现, 30.5163° 与 35.7186° 对应于 Fe_3O_4 111晶面与220晶面的衍射峰; 44.5986° , 62.4379° , 82.5928° 刚好对应相应的110晶面衍射(44.6732°), 200晶面衍射(65.0211°), 211晶面衍射(82.3326°)表明颗粒为单质铁。

根据谢乐公式 $d=K\lambda/\beta\cos\theta$, K 为Scherrer常数, 其值为0.89, d 为晶粒尺寸 (nm); β 为积分半高宽度, θ 为衍射角, 在计算 β 时, 换算为弧度, 为扣除仪器宽化误差, 将半峰宽减去0.08; λ 为X射线波长, 为 0.15406nm ; 计算出 Fe^0 与 Fe_3O_4 的粒径, 分别为: 38.37nm 与 7.9nm 。

3.1.6 原子力显微镜

采用接触模式, 以云母片为样品基底; 云母是层状绝缘体, 属于2: 1层状结构硅酸盐矿物, 而且已经获得分子分辨率。云母的层状结构由两层硅氧四面体 (SiO_4) 和一层铝氧八面体 (AlO_6) 组成, 每个硅氧四面体通过三个氧原子与铝氧八面体共用, 并在云母表面形成直径为 5.2Å 的六方环。采用云母等层状结构基

底的优点是容易获得非常平整的表面，且不用进行样品表面的清洁处理，只需对层状结构表面进行解理就可获得清洁的原子级光滑表面。

采用液滴干燥沉积方法制备样品。液滴干燥沉积是一种简便实用的制样方法，对液体、溶胶及悬浮液均可应用，只需将一滴样品溶液滴到基底表面上，干燥后即可进行成像观察。将样品稳定地固着在基底表面上，以便探针针尖在接近表面时能够进行扫描和成像。

由前一步的分析可知，纳米铁是由壳-核状的颗粒组成，单个颗粒为刚性小球。其表层有钝化层 Fe_3O_4 组成，其核由 Fe^0 组成。为进一步了解其形貌结构，用原子力显微镜可以直观地看到纳米铁的团聚结构。将纳米铁于锥形瓶中使用去离子水超声分散，待分散均匀，将表面平整的云母片置入纳米铁悬浮液中，在恒温震荡摇床上震荡，然后小心取出云母，用去离子水漂洗，自然风干后用AFM观测。

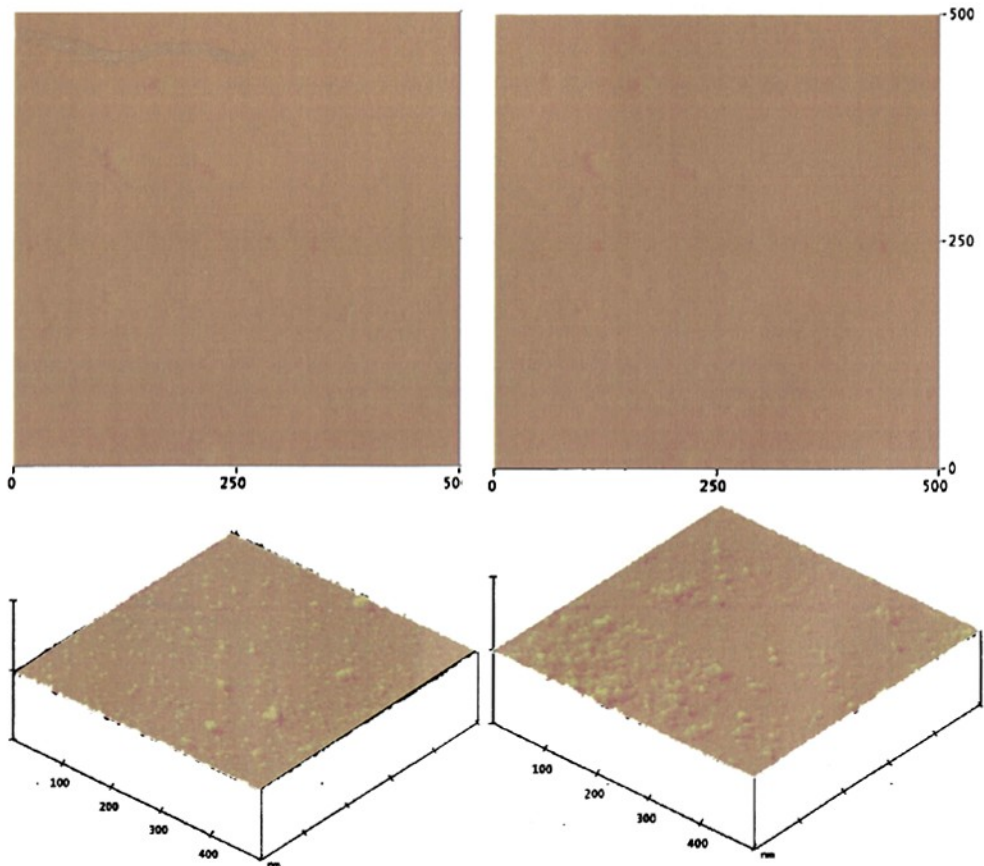


图3-8 纳米铁的原子力显微镜图片

Fig3-8 AFM of nanoscale-iron

图3-8为纳米铁的原子力显微镜图片。所观察到的纳米铁为自然团聚后的纳米铁，由图可以看出其表面有类似棉絮状壳层，内部为刚性颗粒。根据XRD与XPS

的分析结果，推测出棉絮状的部分为组成壳的钝化层也就是 Fe_3O_4 ，纳米 Fe^0 被钝化层包裹，从而不被氧化以还原性较强的零价铁存在。原子力显微镜的结果进一步证实了纳米铁的壳-核结构与钝化层的存在。

3.1.7 表面酸碱性质的确定

酸碱滴定是研究颗粒物表面特性的一种重要方法。表面结合位、表面电荷、表面电位以及表面酸碱特性等都可以通过酸碱滴定的方法进行研究，而这些又是颗粒物的吸附特性研究的重要基础。通过电位滴定实验，可以确定各个滴定体系的格氏函数（G）、表面位浓度及碱滴定数据组（TOTH-pH）。

分别做了纳米铁的正滴定与反滴定实验。在正滴定实验中，由于酸的作用，颗粒物表面的氧化物以及对于颗粒物悬浮液体系来说，在碱反滴定的过程中，羟基主要参与了三类反应：与颗粒物表面发生反应，调节溶液pH值，参与溶液中溶解物质的水解反应。而对于酸性空白对照来说，反滴定过程中羟基的消耗则只参与了后两种反应，即调节溶液pH值，参与溶液中溶解物质的水解反应。

纳米铁的正滴定实验数据如图3-9所示，其反滴定实验数据如图3-10所示。反滴定的格式函数图如图3-11所示。

3.1.8.1 纳米铁的酸碱正滴定

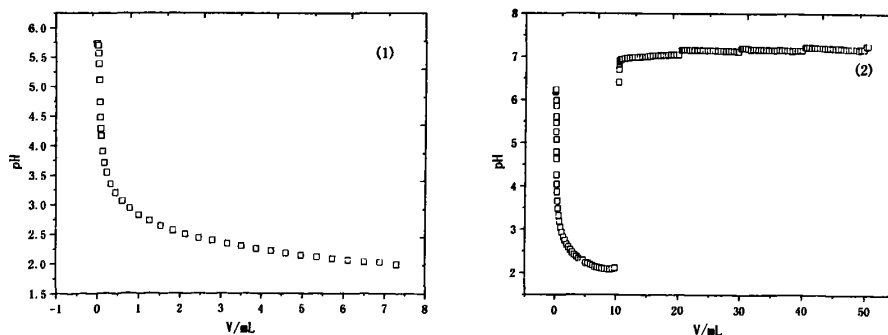


图3-9 纳米铁的电位滴定趋势图（1）空白；（2）样品

Fig3-9 Titration curves of nanoscale-iron (1) blank; (2) sample

由正滴定的趋势图可以看出，在滴加酸的过程中，纳米铁体系中的pH在急速的下降至2时，然后有一个突跃，至pH=7，然后随着酸的加入一直保持中性条件。在酸的滴加过程中，酸首先与溶液中的 OH^- 反应使体系的pH下降，然后与体系中颗

粒物的表面的羟基或者钝化层的氧化物发生反应。在空白体系中，酸只参与水体pH的调节，与空白相对比发现，纳米铁体系pH降至2所消耗的酸几乎是空白体系的2倍，pH的下降过程速度较为缓慢，且在pH接近2时有一个缓慢降低的平台，在pH降至2后突跃至pH=7左右。在纳米铁体系中，酸首先参加了pH值的调节以及与纳米铁表面的羟基发生反应，参与溶液中溶解物质的水解反应。在pH值降至2时，体系中酸到达一定强度， Fe_3O_4 开始与体系中的酸反应，酸被消耗，从而使pH值增加。

3.1.8.2 反滴定格氏图

各个滴定体系的格氏图是通过格氏函数(G)对加入的滴定剂体积(V)作图获得。利用线性回归，在滴定体积轴上的截距点即为滴定等当点 V_e 。纳米铁悬浮液及其空白的反滴定格氏图如图3-11所示。由格氏图中可以看出，反滴定过程中，加入的 OH^- 依次进行三个阶段的反应：与酸量滴定产生的过剩 H^+ 反应(V_{e1} 以前)，与表面位及溶液中酸性物质反应(V_{e1} 和 V_{e2} 之间)，产生过剩的 OH^- 调节pH值(V_{e2} 之后)。因此 V_{e1} 和 V_{e2} 可认为是碱量反滴定反应的零电点(zpt)和等当点。这两个点分别在酸性区域(pH 5.30-5.50)和碱性区域(pH 8.50-8.80) (见表3-4)。

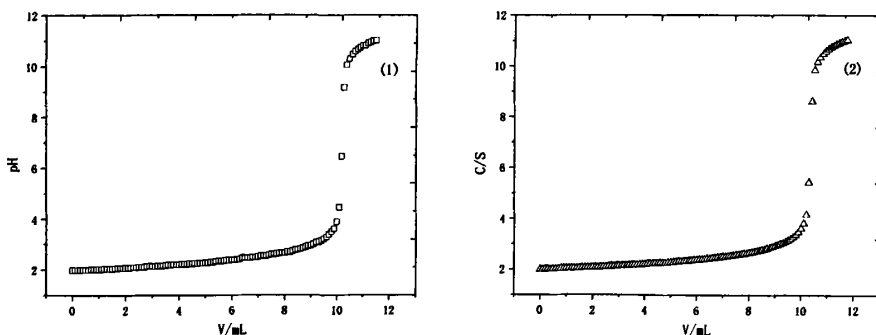


图3-10 纳米铁的反滴定趋势图 (1)空白；(2)样品

Fig3-10 Back titration curves of nanoscale-iron (1) blank; (2)sample

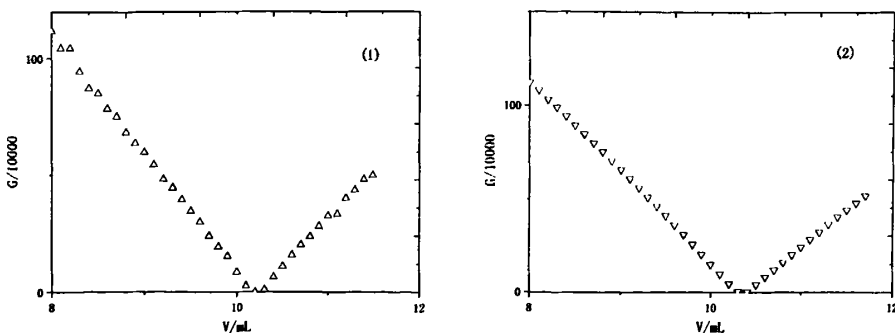


图3-11 纳米铁样品和空白体系的碱量反滴定格氏图 (1) 空白; (2) 样品

Fig.3-11 Gran plots of the sample and blank (1) blank; (2)sample

3-4 纳米铁的电位滴定结果表

Table 3-4 Titration results for nano-iron

样品	V_{e1}/mL	V_{e2}/mL	V_{e1}'/mL	V_{e2}'/mL	$H_s/10^{-4}$ / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
纳米铁	10.2965	10.3943	10.1806	10.2338	0.532

通常, H_s 值较高的吸附剂对离子型物质的吸附能力较强。表3-4显示, 纳米铁颗粒的 H_s 值较小, 说明纳米铁颗粒对各种离子的吸附容量较小。纳米铁的表面活性位浓度较低, 是由于纳米铁表面存在一层钝化层导致。因此, 要得到较好的脱氯效果, 须采取有效的活化措施对纳米铁进行活化。

3.1.8 纳米铁的分散稳定性

纳米微粒的团聚可由各种键合形式聚集, 一般而言, 如果是物理上的键合(如范德瓦尔斯力等)引起的团聚, 称为软团聚。若是由化学上的键合(如氢键等)引起的团聚, 称为硬团聚。软团聚可以用机械方法或化学处理使之打开, 而打开硬团聚就比较困难, 如采用大功率的超声波或球磨机等机械方式来打开。微小粒子的团聚可能发生在合成阶段、干燥过程及后处理中, 因此重要的是在粒子制备和处理的每一步都使粒子稳定而不团聚。表面活性剂常被用于合成过程中, 制备分散粒子或分散已团聚的超细粒子。

悬浮在溶液中的微粒普遍受到范德瓦尔斯力作用很容易发生团聚, 而由于吸附在小颗粒表面形成的具有一定电位梯度的双电层又有克服范德瓦尔斯力阻止颗粒团聚的作用, 因此, 悬浮液中微粒是否团聚主要由这两个因素来决定。可由DLVO理论来描述, 此理论在1940~1948年由德查金、朗道、维韦、奥弗比克(Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek)建立, 认为: 胶粒之间存在着互相吸引力, 即范德瓦尔斯力, 也存在着互相排斥力, 即双电层重叠时的静电排斥力, 这两种相反的作用力决定了溶胶的稳定性。当粒子之间吸引力占主导地位时, 溶胶聚沉, 当静电排斥力占优势, 并能阻止粒子因碰撞而聚沉时, 胶体就处于稳定状态。纳米粒子在液相介质中的分散状态, 主要受粒子之间的相互作用的影响。

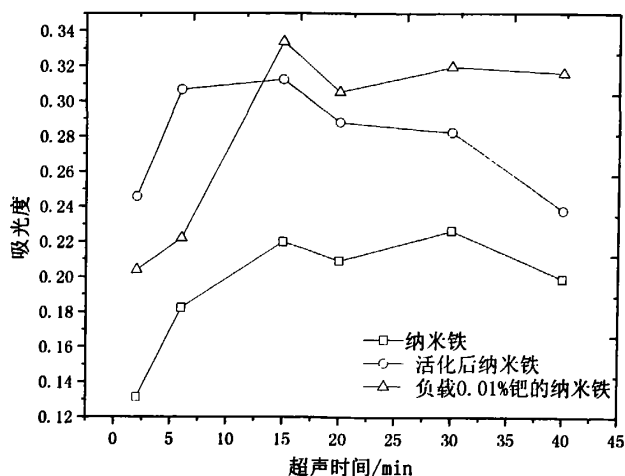


图3-12纳米铁的分散稳定性

Fig3-12 dispersion stability of nanosacle iron particles

纳米粉体由于颗粒细小而具有很大的表面能，极易自发团聚形成二次粒子以减小体系的总表面能。纳米铁的分散效果采用721型分光光度计来判定，分散效果好的纳米铁其有效浓度就高，所测得的吸光度就大，分散效果就越好。

由图3-12可以看出，在超声的条件下，酸化后的纳米铁与酸化并负载钬的纳米铁在15分钟内吸光度达到最大，原始纳米铁的吸光度在超声30min时达到最大，酸化的纳米铁与负载钬的纳米铁的最佳超声时间为15min，说明这两种物质在15min已经达到分散最好条件，而原始纳米铁则在30min才达到最佳分散条件，因此，可以说明原始纳米铁与处理后的纳米铁相比，原始纳米铁较不宜分散。这也是原始纳米铁活性较低的一个原因之一。

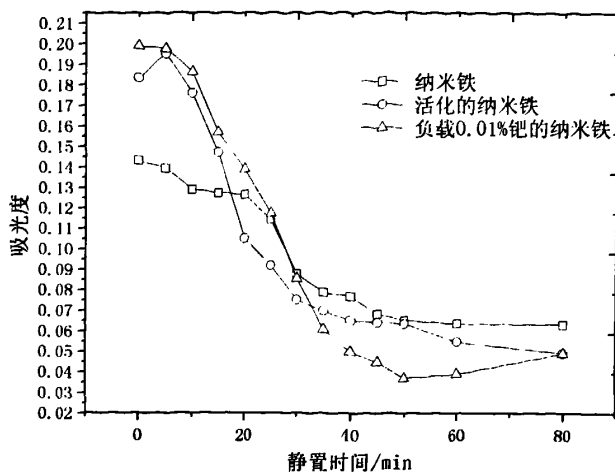


图3-13 80min内三种纳米铁的稳定性

Fig3-13 the stability of nanoscale in 80 minutes

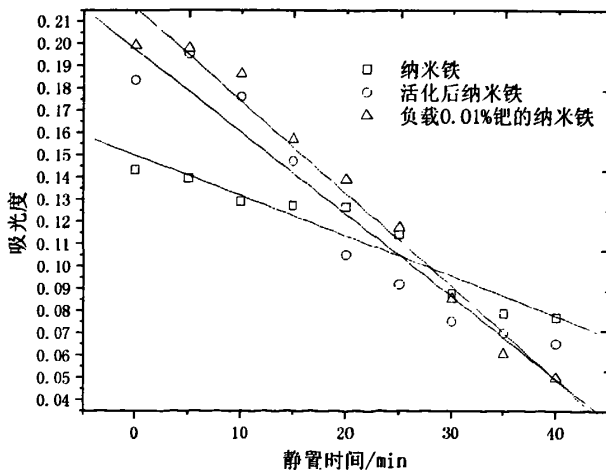


图3-14 纳米铁的分散稳定性曲线拟合

Fig3-14 the fitting of the stability in 45 minutes

由图3-13可以看出，在静置时间80min内，三种纳米铁的吸光度有一个线性下降趋势，然后在静置50min后逐渐趋于平缓。为了对前45分钟的下降趋势有一个详细的了解，对前45分钟的数据进行了线性拟合。

由图可以看出，在45分钟内，纳米铁的吸光度呈线性下降趋势，其拟合方程分别为纳米铁的线性方程为 $y=-0.0016x+0.1473$ ， $R^2=0.8338$ ；活化后纳米铁的方程为 $y=-0.0043x+0.2038$ ， $R^2=0.9248$ ；负载0.01%Pd的纳米铁的线性方程为 $y=-0.0039x+0.2134$ ， $R^2=0.9556$ ；因此，可以看出，三种纳米铁当中，活化前的纳

米铁在充分分散后相比较为稳定，团聚的最慢，而负载钯的纳米铁的在三者当中最易于团聚。纳米铁的分散稳定性影响到纳米铁的反应活性，越易团聚其活性越易受到影响而降低。由以上分析可知，三种纳米铁中，不经任何处理的纳米铁最易团聚稳定性最差，酸化后的纳米铁稳定性最好，而负载0.01%钯的纳米铁稳定性较好与酸化后的纳米铁接近。

3.2.含钯聚丙烯醛异烟酰胺的理化性质分析

3.2.1 比表面积、孔容与孔径的测定

实验测定了原树脂及两种催化剂的比表面积、孔容与孔径。其测定结果如表 3-5 所示。

表 3-5 三种树脂的比表面积、孔容、孔径

Table3-5 the specific area, pore volume, aperture results of the chelating resins

树脂	比表面积 (m ² /g)	孔容 (cm ³ /g)	孔径 (nm)
原树脂	8.89	0.025	9.36
树脂 1	8.98	0.014	8.89
树脂 2	14.91	0.010	4.90

由表 3-5 可以看出，两种制备的催化剂与原树脂相比，比表面积逐步增大，孔径和孔容则逐步减小。与原树脂相比，树脂 1 的比表面积略有增加、孔径有所减小，而孔容减少比较明显，说明静态负载钯没有使原树脂的结构发生太大变化，仅是在大孔孔道和孔的表面发生了钯与树脂上的螯合官能团之间的化学键合作用。而还原态树脂 2 的结构则发生了较大变化，比表面积显著增加，孔容、孔径均减小，表明 KBH₄ 的还原作用进一步破坏了树脂的大孔结构，并使树脂的孔径进一步收缩。由 3.2.2 中三种树脂的扫描电子显微镜形貌图像也可进一步证实上述结论。

3.2.2 树脂 1 与树脂 2 的红外光谱分析

为考察原树脂及所制备的两种催化剂上所存在的主要官能团，及其变化情况，本文采用红外光谱对三种物质的分子结构进行了分析，如图 3-15 所示。

原树脂经钯的装载，制备成树脂 1 后，C=O 的特征吸收峰由 1668cm⁻¹ 移至

1675 cm^{-1} ， $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动由 3028 cm^{-1} 移至 3059 cm^{-1} ， $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动由 3419 cm^{-1} 移至 3411 cm^{-1} ， $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动由 1411 cm^{-1} 移至 1409 cm^{-1} ， $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动 1602 cm^{-1} 消失。以上结果表明，钇与异烟酰胺官能团之间，通过羰基氧、氮等配位原子，借助烯醇式共轭转化和配位键合作用，使相应吸收峰的位置向高、低波数偏移，从而导致钇以化学键合形式，连接到树脂高分子载体上。

使用 KBH_4 将树脂 1 上的钇进一步还原后，得到的树脂 2 其 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰由 1674 cm^{-1} 移至 1667 cm^{-1} ， $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动由 3059 cm^{-1} 移至 3027 cm^{-1} ， $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动特征吸收峰出现， $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动由 1409 cm^{-1} 移至 1411 cm^{-1} ，还原后所制备的树脂的红外谱图的主要吸收峰的位置与原树脂接近。这表明，与 N 、 O 配位原子结合的钇在 KBH_4 的还原作用下，其配位键遭到部分破坏。但由电感耦合等 ICP-OES 分析的结果得知，钇并没有从树脂上脱附下来，说明在树脂 2 中，钇以还原态的形式继续负载在树脂上。

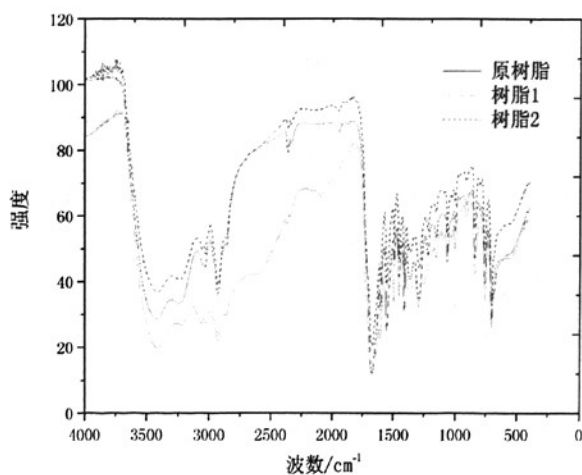


图 3-15 三种树脂的红外谱图

Fig 3-15 IR spectra of the three chelating resins

3.2.3 扫描电子显微镜观测及 EDX 电子能谱分析

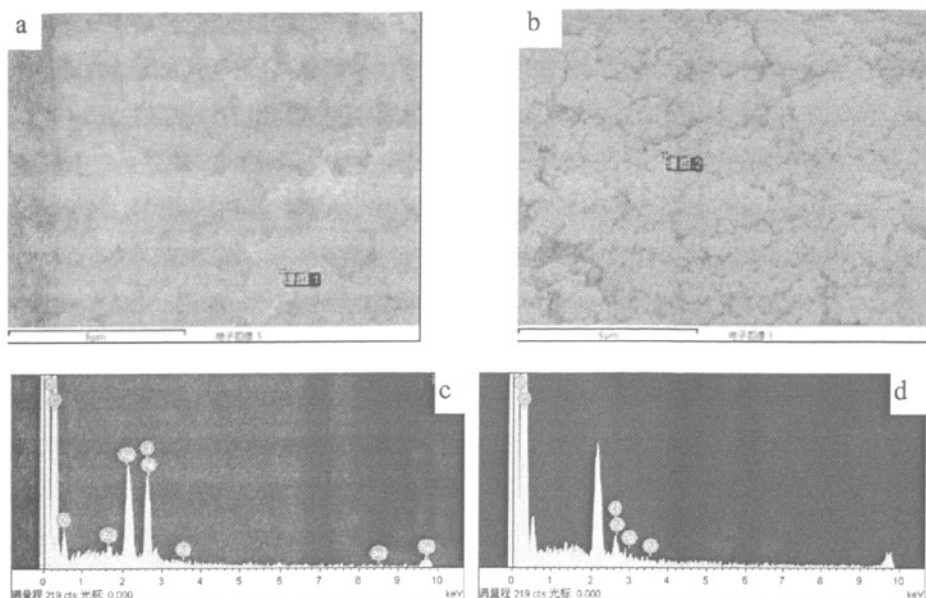


图 3-16 两种树脂的 SEM 及 EDX 分析结果。(a)和(c) 树脂 1 的形貌及电子能谱图；(b) 和(d)树脂 2 的形貌及电子能谱图

Fig3-16 SEM images of the two Pd-loaded resins and their EDS results (a) and (c) Resin1; (b) and (d) Resin 2

图 3-16 是两种树脂催化剂的扫描电镜图像及 EDX 电子能谱分析结果。可以看出，两种树脂的微观形貌有明显差别。树脂 1 仍保持其大孔型树脂的结构特征，而经 KBH_4 还原后所得树脂 2 的孔结构则发生显著变化大孔型结构明显减少或消失，树脂表面变得更为密实。这与上面 BET 法所测的比表面积，孔容与孔径的结果也完全一致。

为了进一步验证两种树脂上钯的装载状况，对所制备的两种含钯树脂进行了 EDS 电子能谱分析。结果表明，两种树脂都含有钯。能谱中树脂 1 的 Pd/Cl 谱峰较高，可能来自其较高的氯含量，由于树脂 2 是由树脂 1 经 KBH_4 还原处理后而得，还原后其氯含量已显著降低。而且，电感耦合等离子体的测定结果证实没有钯从树脂上溶出，所以两催化剂中钯的含量应大体相当。

3.2.4 X 射线衍射分析

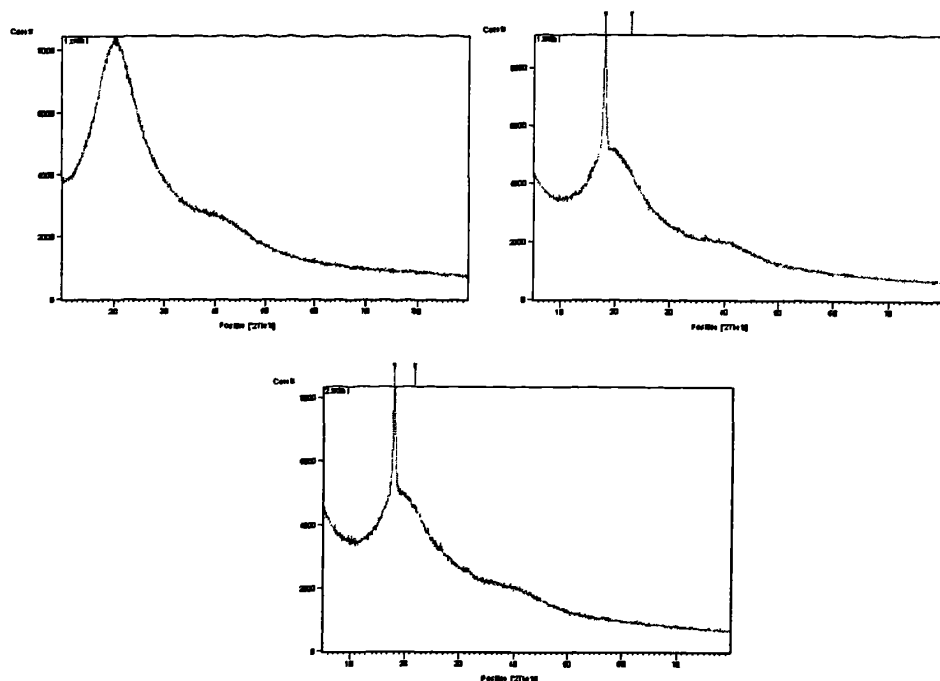


图 3-17 三种树脂的 X 射线衍射谱图。(a) 原树脂；(b) 树脂 1；(c) 树脂 2

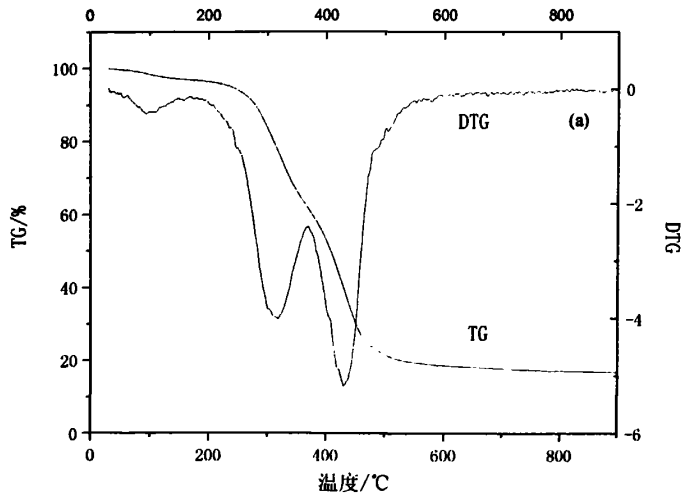
Fig 3-17. X-ray diffraction results of the three chelating resins. (a) Original Resin; (b) Resin 1; (c) Resin 2

图 3-17 给出了原树脂及两种含钯催化剂的 X 射线衍射谱图。X 射线衍射是利用 X 射线的波长与晶体内部质点间距相近或具有相同数量级，从而在晶面上产生衍射效应，借此可获知测试样品的物相（晶体）结构信息（包括特定原子的种类、排列方式及点阵参数如晶面间距 d 等），确定复杂样品的矿物成份组成，以及高聚物的长程有序结构规整性程度高低即结晶度的大小。由图 3 可以看出，未加载钯的树脂没有出现衍射峰，其谱图呈现漫散的无定形非晶态物质谱峰；经过钯的装载以后，在低加载量（2.5mgPd/g 树脂）条件下，两种树脂 1 和 2 的衍射谱图（图中未给出）与原树脂相同，均呈现漫散的无定形非晶态。但当加载量提高到 15mgPd/g 树脂时，树脂 1 和树脂 2 均在同一位置（ $2\theta=18.0^\circ$ ）附近出现衍射峰，其强度或结晶度基本相同。尽管该衍射峰与金属 Pd 的标准谱图在 $2\theta=40.1^\circ(111)$ 和 $2\theta=46.7^\circ(200)$ 处的两个特征衍射峰相去甚远，但这一结果至少说明，随着钯以化学键合形式引入到树脂孔道表面及孔结构中，由于大孔树脂表面 Pd 螯合物的形成诱导树脂聚合物表面有序排列，出现微小晶体，从而使树脂高聚物的结晶度增加。虽然目前还不能肯定上述衍射峰一定是钯的衍射峰，但可以肯定的是该衍射峰的形成一定有钯元素的参与，可以看作是钯与螯合树脂表面上异烟酰胺特效官能团之间形成的呈高分散性的微晶体所致。

3.2.5 热失重与差热分析

对制备的三种树脂进行了热重分析,结果如图 3-18 中所示。可以看出,对空白树脂,主要有两个失重阶段,分别为:215~380℃,380~530℃,其中第一阶段质量变化为-38.45%,第二阶段质量变化为-42.58%。之前的细微的失重对应于树脂中水分和吸附在上面的一些小分子物质的挥发损失。第一阶段的失重对应于交联结构上脘的热解。第二阶段对应于树脂中交联结构聚丙烯醛树脂载体的部分热解。

树脂 1 与树脂 2 的热重分析图谱与原树脂类似,也可主要分为两个失重阶段,所不同的只是温度范围及质量变化百分率有较大差别。分别为:阶段 1,260~350℃和 220~360℃,质量变化为-21.16%和-25.42%;阶段 2,350~480℃和 360~475℃,质量变化为-41.63%和-32.25%。其中两个失重过程均为放热过程。之前的细微的失重对应于树脂中水分和吸附在上面的一些小分子物质的挥发损失。第一阶段的失重对应于树脂结构中脘类基团及其与钇的螯合物的热解。第二阶段对应于交联结构聚丙烯醛的部分热解。残余部分的质量主要是由负载在树脂上钇的质量以及树脂中难热解的部分组成的。



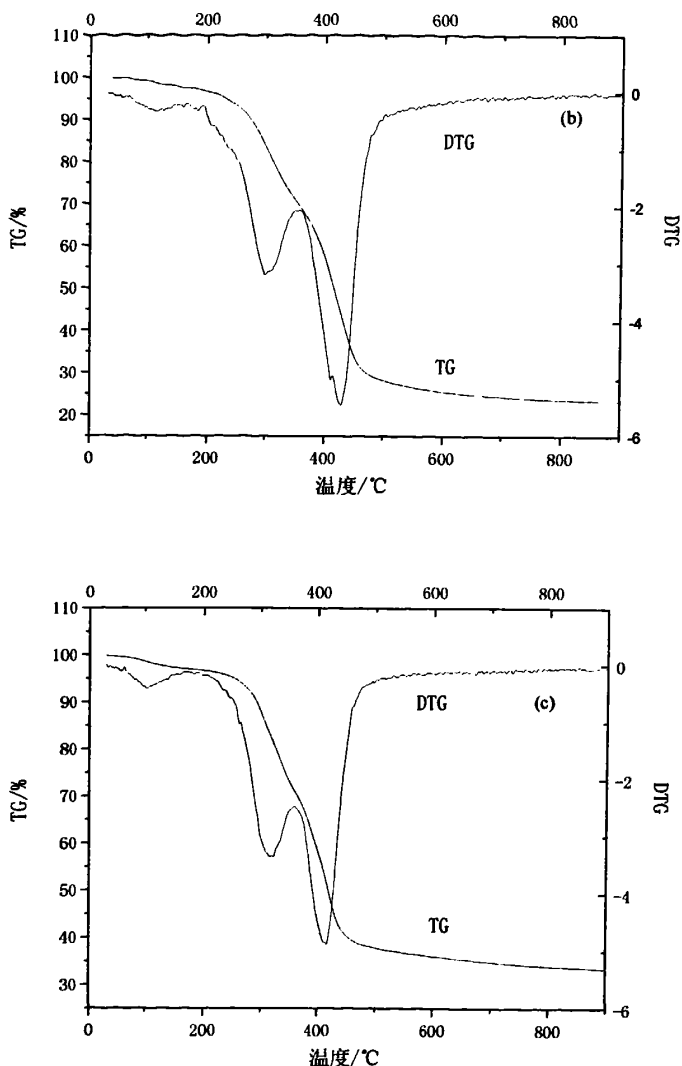


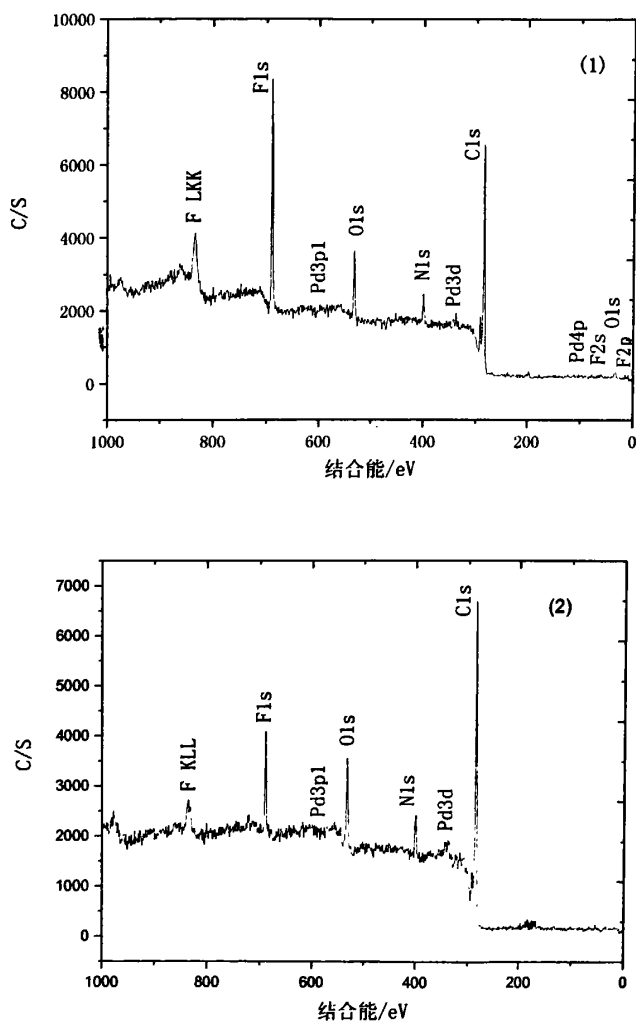
图 3-18 三种树脂的 TG、DTG 分析曲线比较; (a) 原树脂; (b) 树脂 1; (c) 树脂 2
 Fig3-18 The TG、DTG curves of the three chelating resins. (a) Original Resin; (b) Resin1;
 (c) Resin 2.

与树脂 1 相比, 树脂 2 第一阶段的失重比例较大, 第二阶段的失重比例较低, 原因可以解释为: 在树脂 2 的制备过程中, 由于还原作用, 大分子的树脂 1 被肢解为相对较小的分子, 其交联结构所占比例变小。残余的不能被热解的质量部分为难降解交联结构和负载的钡的质量。

三种树脂在残余的无法热解的质量百分比, 分别为: 18.97%, 37.21%, 42.33%, 原因主要在于树脂 1 和树脂 2 与原树脂相比, 含有难热解的钡, 因此残余量较大;

树脂 2 与树脂 1 相比，难热解的质量百分比也变大，主要原因在于，由于还原作用，树脂 1 上的易热解不稳定的物质被还原，所占比例变小。三种树脂第二阶段的失重温度分别为：308℃，350℃，360℃，这是交联结构也即树脂支架失重的起始温度，由此可以看出，三种树脂的热稳定性大小为：树脂 2>树脂 1>原树脂。

3.2.6 树脂1与树脂2的XPS分析



3-19 树脂1与树脂2的XPS谱图 (1) 树脂1的全谱 (2) 树脂2的全谱

3-19 XPS photoemission spectra of the resins (1) XPS of Resin1 (2) XPS of Resin2

由两种树脂的XPS全谱扫描图可知，两种树脂均含有C、O、P、F以及少量的

钯元素。从钯的XPS谱图看出，钯在两种树脂上的结合能发生了变化，树脂1中钯与树脂2中钯相比位于氧化态，树脂2中钯还原性较强，这是由于 KBH_4 的还原作用带来的。钯在两种树脂上的不同状态将影响其性能。

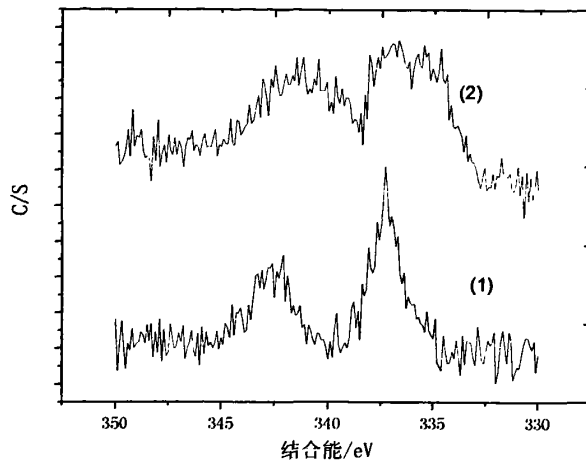


图3-20 两种树脂中Pd的XPS谱图 (1) 树脂1, (2) 树脂2

3-20 XPS photoemission spectra of Pd in resins (1) XPS of Resin1 (2) XPS of Resin2

3.3本章小结

通过BET比表面积, XRD, XPS和扫描电镜以及透射电镜等对纳米铁及三种树脂的表征, 可以得出以下结论:

1. 纳米铁颗粒为壳-核结构, 粒径30~40nm的球状颗粒, 在不经任何分散处理的情况下, 纳米铁颗粒团聚为粒径为1~1000 μm 的颗粒。

2. 通过EDX, XRD以及XPS分析等, 纳米铁颗粒中除铁外含有大量的氧元素, 氮元素以及碳元素, 纳米铁颗粒表面含有一层厚度大于5nm的 Fe_3O_4 钝化层, 该钝化层组成了纳米铁颗粒的壳部分, 保护组成核部分 Fe^0 不被氧化。纳米铁颗粒中氮与碳元素来源于纳米铁的制备过程。

3. 通过对纳米铁进行正滴定, 进一步证实了纳米铁表面含有大量的铁的氧化物钝化层; 通过碱的反滴定和格式函数的分析, 纳米铁由于钝化层的存在表面活性较小。

4. 所合成的两种含钯高分子树脂(树脂1, 树脂2), 其中树脂1的比表面积、孔容及孔径与原树脂相差不大, 而树脂2与原树脂和树脂1相比, 具有更高的比表面积, 较小的孔容和孔径。

5. 通过红外光谱的分析可知，树脂1与树脂2相比，官能团中特征吸收峰位置发生了移动，官能团周围的电子环境发生了改变。由此，在树脂1经过还原反应制备树脂2的过程中，改变了钇与载体的结合状态。通过XPS的分析也可证实，树脂2中的钇与树脂1中的钇相比处于还原态。

4 纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的降解

4.1 纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的降解

实验研究了纳米铁在投加量分别为 50mg、100mg、150mg 条件下对 2, 4-DCP 的去除降解性能。

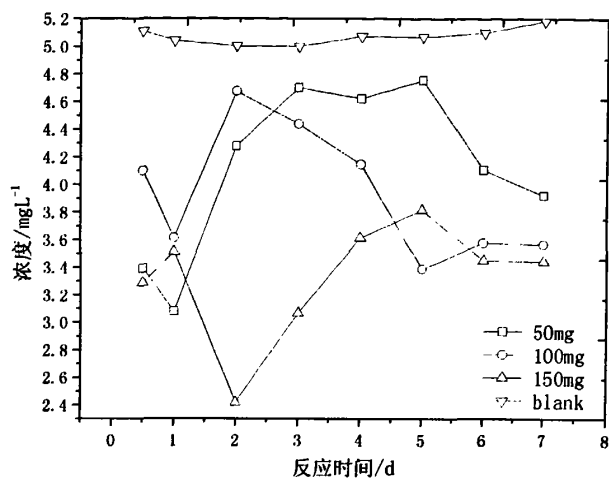


图 4-1 纳米铁与 2, 4-DCP 的反应情况

Fig4-1 the reaction of 2,4-DCP with nanoscale-iron

在三种投加量下与整个实验时间范围内，高效液相色谱仪没有检测到降解产物的产生，只检测到了母体 2, 4-DCP 的浓度降低，说明纳米铁对 2, 4-DCP 有吸附作用。2, 4-DCP 的浓度在整个反应阶段有一个先降低再增大再降低的趋势，说明反应系统中存在着吸附与脱附共存的过程，反应刚开始时，2, 4-DCP 首先被大大过量的纳米 Fe 吸附，因而 2, 4-DCP 的浓度出现了明显的降低，随着反应时间的继续，一部分又发生脱附过程，脱附的量大于吸附的量，所以这时溶液中可检测到的氯酚浓度反而升高。在这种反应体系下，2, 4-DCP 的去除率较低，只有约 30% 的 2, 4-DCP 被去除。

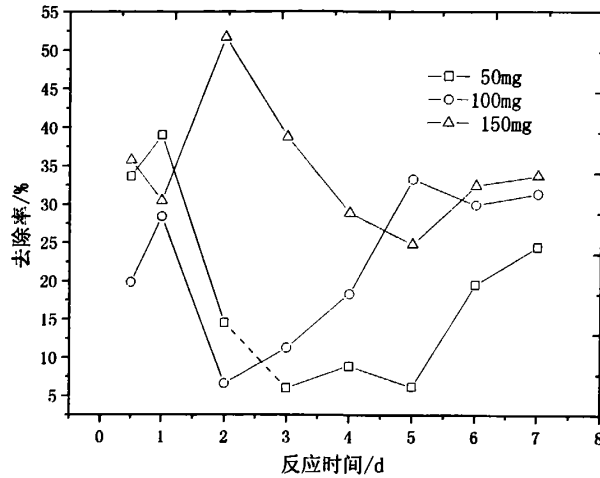


图 4-2 三种投加量下 2, 4-DCP 的去除率

Fig4-2the decrease of 2, 4-DCP by nanoscale-iron

根据已有研究工作, 纳米铁能够对氯代有机物有降解作用, 主要有以下三个途径: (1) Fe^0 直接电子转移; (2) Fe^0 腐蚀后所产生的 Fe^{2+} 的电子转移带来的还原作用; (3) Fe^0 - H_2O 体系中的 H_2 的还原作用; 很多研究表明途径 (1) 在降解脱氯的过程中起主要作用; 途径 (2) 的作用极其微弱, 途径 (3) 只用在催化剂的存在情况下才起作用。由上一章的表征部分数据可知, 纳米铁由组成核的 Fe^0 与组成钝化层的 Fe_3O_4 的构成, 壳-核结构纳米铁的活性是由组成核的 Fe^0 的氧化过程起作用, 那么透过表面的氧化层进行电子与质量的转移传递过程将是影响氯代有机物降解速率的重要因素。大量的数据表明, 钝化层的存在对纳米铁的活性具有阻滞作用; 除核-壳结构外, 纳米铁颗粒在溶液中极易团聚也是影响其活性的重要因素。实验使用激光粒度仪检测了不经特殊分散过程纳米铁在水中的颗粒分布, 其分布范围为 $1\text{-}1000\mu\text{m}$ 。因此, 在这种情况下, 纳米铁作为微米颗粒起作用而不是真正的纳米铁起作用; 由以上分析可知, 在本反应体系中只存在吸附而没有降解过程的原因在于钝化层与团聚作用的双重影响。

实验结果显示, 纳米铁有着较强的吸附能力, 根据吸附理论我们知道, 有机物吸附剂的吸附能力主要来源于所含有的碳及碳的形态。XPS 的分析显示, 纳米铁的碳元素所占的质量比约为 29.48%, 由此推测, 纳米铁的吸附能力主要来自于其表面较高的含碳量, 碳的存在为纳米铁提供了非活性吸附位点。

4.2 活化后纳米铁对 2, 4-DCP 的降解

大多数的研究表明，零价铁对氯代有机物的降解为准一级反应，即 $C=C_0e^{-kt}$ ，其中 C 为反应体系中氯代有机物的浓度， C_0 为氯代有机物初始浓度， t 为反应时间， k 为反应速率常数。

图 4-3 为在投加量为 50mg、100mg 与 150mg 条件下 2, 4-DCP 的去动力学曲线。

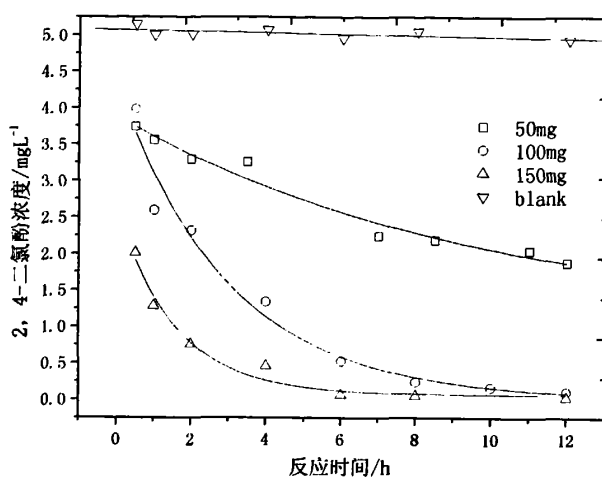


图 4-3 活化后三种投加量下的反应动力学

Fig4-3 the kinetics of nanoscale-iron after HCl treatment

表 4-1 反应速率常数与相关系数

Table4-1 the rate constant and relationship

投加量	50mg	100mg	150mg
反应速率常数 k/h^{-1}	0.0599	0.3222	0.5066
相关系数 R^2	0.9654	0.9856	0.9798

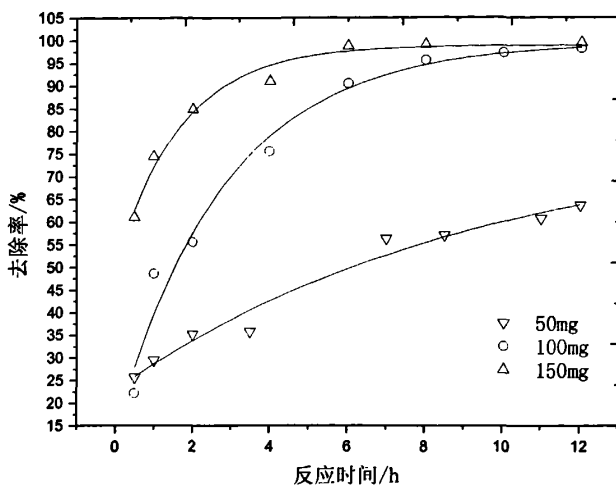


图 4-4 活化后纳米铁去除 2, 4-DCP 的情况

Fig4-4 Removal of 2, 4- DCP by treated nanoscale-iron

对三种投加量下的曲线进行准一级反应动力学拟合，由 R^2 的数值可以看出，动力学曲线符合准一级反应动力学曲线： $C=C_0e^{-kt}$ 。其降解速率常数 k 分别为 $0.0599h^{-1}$ 、 $0.3222h^{-1}$ 、 $0.5066h^{-1}$ ，由此可以看出随着投加量的增加反应速率逐渐增大。由去除率曲线可知，在相同的反应时间内，随着投加量的增大，去除率增大。其中，投加量为 100mg 与 150mg 时，在反应 12h 时，2, 4-DCP 的去除率均达到 99% 以上。

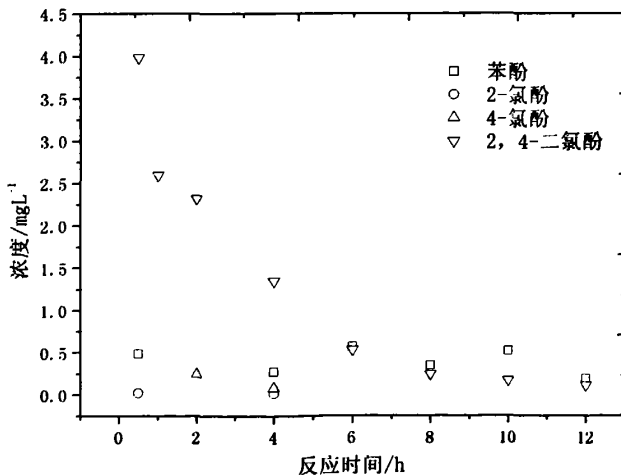


图 4-5 在投加量为 150mg 时降解产物的情况

Fig4-5 the degradation of 2, 4-DCP at 150mg dosage

在投加量为 150mg 时，反应体系中检测到 2-CP、4-CP 与苯酚的出现。其中，2-CP 与 4-CP 一直浓度较低，且没有在整个反应阶段检测出来。2, 4-DCP 脱氯降解途径有三种，(1) 脱去 2 个氯原子直接生成苯酚；(2) 脱去一个氯原子生成 2-CP 或者 4-CP；(3) 2-CP 与 4-CP 继续脱氯生成苯酚；2-CP、4-CP、苯酚与 2, 4-DCP 在反应体系中共同存在，在吸附与降解的过程中相互影响。2-CP 与 4-CP 没有在整个阶段检出，说明这两种物质在反应过程中继续被降解。检测到的苯酚的浓度最大，但苯酚的浓度也有着不同程度的波动，这有可能是苯酚被纳米铁继续降解或者吸附引起的。图 4-6 为 2, 4-DCP 脱氯过程中的反应物与产物的 HPLC 谱图，其中 4.70min 处为苯酚的峰，5.85min 处为 2-CP 峰，6.80min 处为 4-CP 的峰，10.62min 处为 2, 4-DCP 的峰。

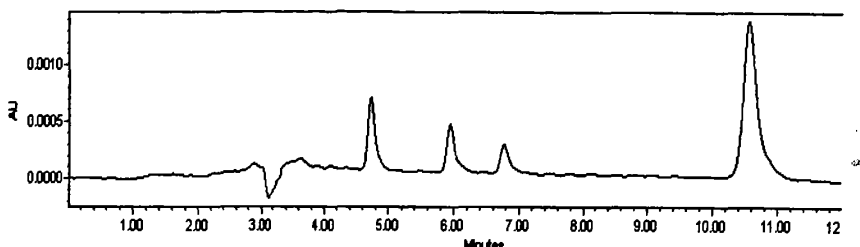


图 4-6 2,4-DCP 脱氯过程中的反应物与产物的 HPLC 谱图

Fig4-6 HPLC chromatograms of the reactant and products of 2, 4-DCP dechlorination

与不进行活化的纳米铁相比，2, 4-DCP 的去除率明显增大，且有降解产物出现，说明纳米铁的活性得到了提高。纳米铁对有机氯化物的去除降解过程主要为界面过程，主要包括 (1) 有机物向纳米铁的转移传递；(2) 有机物吸附在纳米铁表面 (其中包括活性位与非活性位)；(3) 有机物与纳米铁表面的活性位发生反应；(4) 反应后的产物从纳米铁的表面脱附并转移至溶液当中。壳-核结构的纳米铁的活性是由组成核的 Fe^0 的氧化过程带来的，那么透过表面的氧化层进行电荷与质量的传递过程将是影响被降解物质降解速率的重要因素。纳米 Fe^0 加到含有氯代有机物溶液中后， Fe^0 原子和有机物分子都会发生迁移。由于氯代有机物溶液是均匀溶液，其内部分子的迁移处于一种动态平衡； Fe^0 原子则存在向溶液扩散的过程。在 Fe 原子扩散的过程中，有机物分子首先被吸附在 Fe 原子表面，而后才能进一步发生作用。当 2, 4-DCP 吸附到 Fe^0 表面后，与 Fe^0 随后发生化学反应，即 2, 4-DCP 的降解过程。酸化活化后的纳米铁的活性较高，主要在于将纳米铁酸化主要可以起到以下几个方面的作用：(1) 对纳米铁表面的清洗作用；(2) 破坏纳米铁表面的钝化层；(3) 通过腐蚀作用增加纳米铁的比表面积；(4) 增加活性位的密度。通过这几方面的作用，纳米铁的核-壳结构被破坏，比表面积增大，使得 Fe^0 的电

子与质量转移过程更易于发生，以及 2, 4-DCP 与纳米铁的界面反应过程更易于发生。

4.3 负载钯的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的去除研究

虽然纳米 Fe^0 颗粒的脱氯效率与普通 Fe^0 相比有很大提高，但纳米铁的比表面积较大，暴露于空气中极易氧化，在表面形成钝化层，从而使反应活性降低。而纳米双金属颗粒可以克服这一缺点。

在金属颗粒表面附上另一种金属作催化剂后的体系也被称为双金属。目前研究中常用的双金属有 Pd/Fe、Pd/Zn、Ni/Fe、Pt/Fe 和 Pt/Ni 等。双金属的合成主要利用还原沉积作用来完成。以 Pd/Fe 为例，将合成的纳米铁以 $[Pd(C_2H_3O_2)_2]_3$ 的乙醇溶液饱和，从而引发还原反应，使钯沉积在铁表面（如反应式 (4-1)）



使铁颗粒被一层薄薄的钯所覆盖。但钯只是将铁表面部分覆盖，这就需要控制 Pd 和 Fe 的用量。两种金属的用料比会影响降解污染物的速率。合成的湿颗粒经丙酮清洗，在 110°C 下干燥 6h 后即可保存备用。

用于降解有机卤化物的纳米金属颗粒，目前的研究涉及到纳米铁、纳米镍、纳米锌等，但主要集中在纳米铁上。本文选用过度金属钯来负载纳米铁研究其对 2, 4-DCP 的降解。

4.3.1 Pd 的负载率为 0.01% 的实验

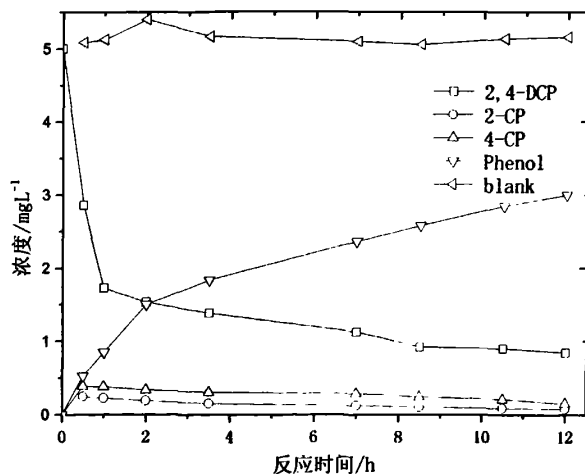


图 4-6 投加量为 50mg 时的反应

Fig 4-6 the reaction when the dose was 50 mg

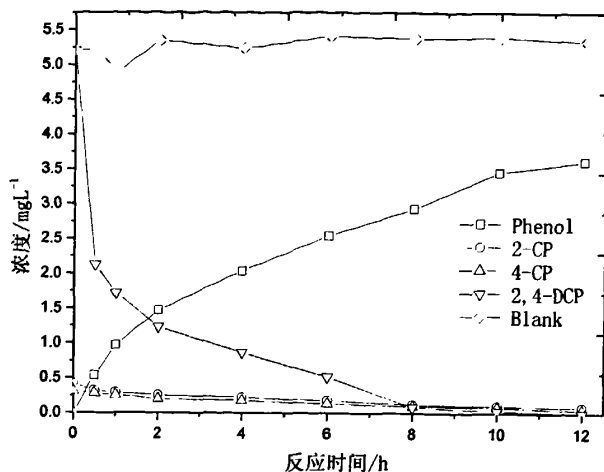


图 4-7 投加量为 100mg 时体系中的产物

Fig4-7 the byproducts of 2, 4-DCP when the does was 100mg

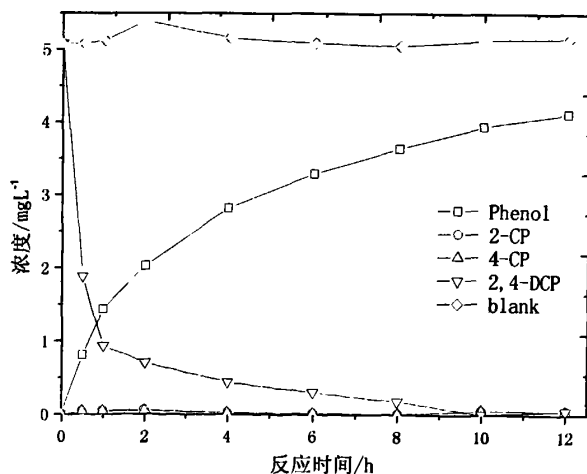


图 4-8 投加量为 150mg 时体系中的产物

Fig4-8 the byproducts of 2, 4-DCP when the does was 150mg

在三种投加量下，2, 4-DCP 的浓度均随着反应时间而下降，体系中均检测到苯酚、2-CP 与 4-CP。苯酚的浓度随着反应的进行，逐渐增大；而 2-CP, 4-CP 浓度则一直保持在一个较低水平，其中 2-CP 的浓度略高于 4-CP 浓度，在投加量为 50mg 与 100mg 时，2-CP 与 4-CP 的浓度在起始阶段较高约为 0.4mg/L，之后略有降低。而投加量为 150mg 时，2-CP 与 4-CP 的浓度一直较低，在 0.05mg/L 上下浮

动。

由去除率曲线图可以看出, 2, 4-DCP 在反应的前两个小时即得到有效地去除, 在反应两小时时, 三种投加量下 2, 4-DCP 的去除率均超过 50%; 三种投加量下, 同一反应时刻, 苯酚的浓度与 2, 4-DCP 的去除率随着投加量的增大而增大。投加量为 50mg, 在反应时间为 12 小时时, 2, 4-DCP 的去除率达到 87%, 在投加量为 100mg, 反应时间为 12 小时时, 2, 4-DCP 的去除率为 98%; 投加量为 150mg, 反应时间为 12 小时时, 2, 4-DCP 的去除率为 98%; 由此可知, 负载 0.01%Pd 的纳米铁的活性被大大提高, 其对 2, 4-DCP 有较强的脱氯性能, 有大量的脱氯产物苯酚出现。

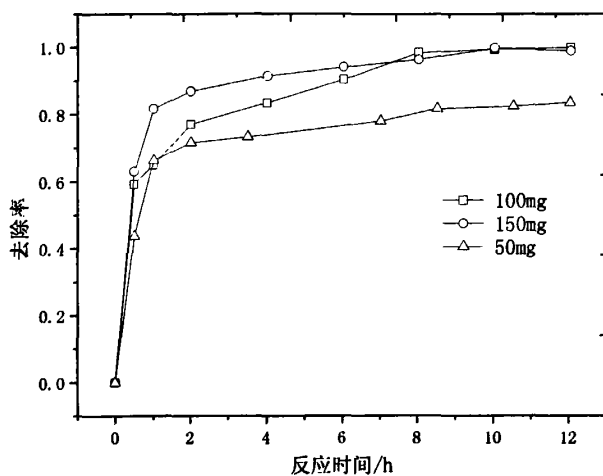


图 4-9 2,4-DCP 的去除率

Fig4-9 the removal rate of 2, 4-DCP

4.3.2 钯的负载率为 0.02% 的实验

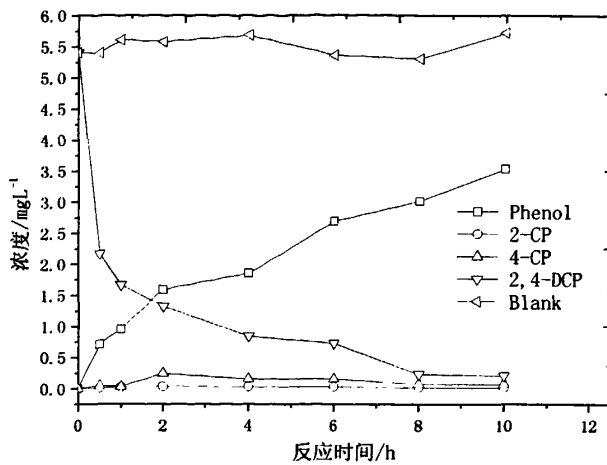


图 4-10 投加量为 50mg 的反应

Fig4-10 the reaction when the dose was 50 mg

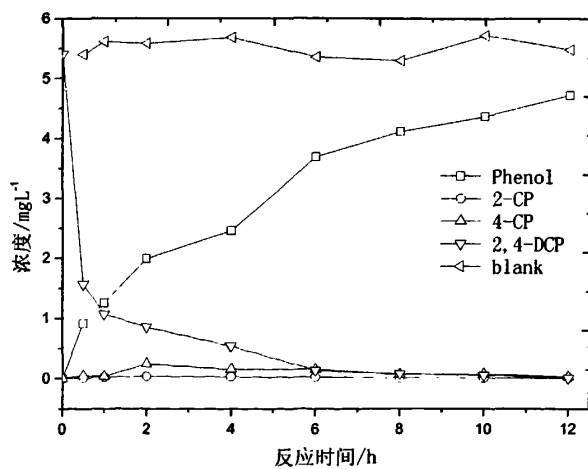


图 4-11 投加量为 100 时的反应情况

Fig 4-11 the reaction when the dose was 100 mg

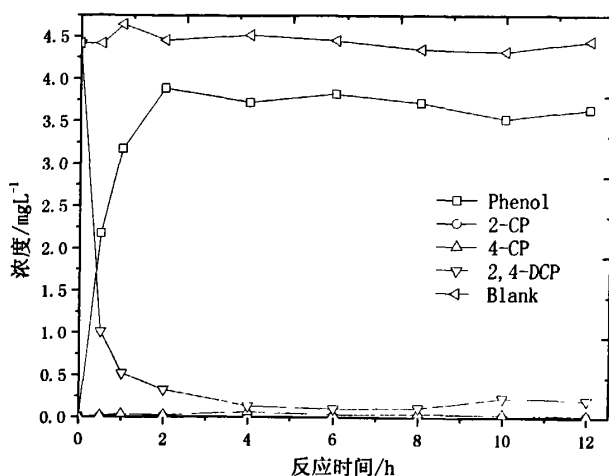


图 4-12 投加量为 150mg 的实验

Fig4-12 the reaction when the dose was 150 mg

由图可知，在三种投加量下，反应进行 2 小时 2, 4-DCP 浓度已大幅度降低。在投加量为 50mg 与 100mg 时，随着反应的进行，降解产物苯酚随着反应的进行逐渐增大；而在投加量为 150mg 时，苯酚的浓度首先随着反应时间增大，在反应进行 2 小时后，苯酚的浓度则保持在一个稳定水平，且具有略有下降的趋势。而 2-CP, 4-CP 浓度则一直保持在一个较低水平，其中 2-CP 的浓度略高于 4-CP 浓度，在投加量为 50mg 与 100mg 时，2-CP 与 4-CP 的浓度在起始阶段有一个迅速增大至 0.3mg/L 左右的趋势，之后略有降低。而投加量为 150mg 时，2-CP 与 4-CP 的浓度一直较低，在 0.03mg/L 上下浮动。

三种投加量下，2, 4-DCP 的去除率随着纳米铁投加量的增大而增大，并在 2 小时时分别达到 70%，80%，85%；之后去除率增长速度缓慢，并在反应 8 小时时达到最大点 98%。

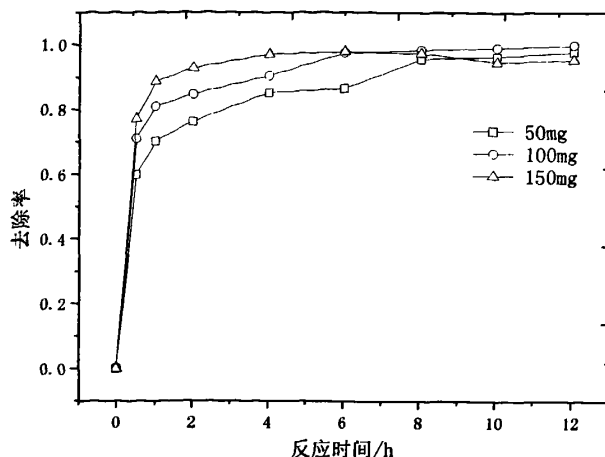


图 4-13 2,4-DCP 的去除率

Fig4-13 the removal rate of 2, 4-DCP

4.3.3 载钨纳米铁的降解 2, 4-DCP 机理

由钨负载率为 0.01% 和 0.02% 的实验我们知道，在反应开始的阶段，即检测到反应产物苯酚以较高浓度出现和 2, 4-DCP 的浓度被大大降低；可知，负载钨后纳米铁的活性被大大提高。同时，相同投加量下，钨负载率为 0.02% 时，检测到的产物浓度和 2, 4-DCP 去除率高于钨负载率为 0.01% 的反应。因此有，在其他条件相同的情况下，在钨的存在下脱氯降解反应与不存在钨的情况相比更易于发生。钨的负载率较大时，2, 4-DCP 的去除率更高，反应产物的浓度也更达。主要原因在于，钨在反应过程中作为催化剂而起作用，提高了纳米的活性，增加了纳米铁的活性位，钨含量越高，催化活性位越多，从而加速了脱氯反应的进行。

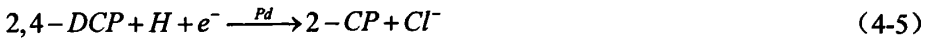
溶液中存在 4 种酚类物质可被纳米 Fe 降解：苯酚、2-DCP、4-CP、2,4-DCP、苯酚、2-CP、4-CP 的存在将影响 2, 4-DCP 的降解速率，相互之间也存在竞争反应。同时，由实验结果我们也发现，降解产物 2-CP 与 4-CP 的浓度一直在一个较低的浓度水平，且 2-CP 的浓度较大。这主要是由于苯环上相对于官能团邻、间、对不同位置的取代原子的活性不同，稳定性不同，在苯环上的原子去除难易程度有如下关系：对 > 间 > 邻；因此，2, 4-DCP 中处于对位的氯原子最易被去除而生成 2-氯酚；处于邻位的氯原子相比较难以去除，因此邻位原子去除生成 4-氯酚的浓度就较低。同时也可以使用前线轨道理论对这一现象进行解释，前线轨道理论认

为，在发生反应时分子轨道最活跃的是前线轨道，其中最高占据轨道能量 E_{HOMO} 表征某个分子与受体相互作用时给出电子的能力，最低空轨道能量 E_{LUMO} 表征某个分子与受体相互作用时获取电子的能力。 E_{LUMO} 越小，分子接受电子的能力越强，即越容易被还原。我们知道，处于对位上的原子与处于邻位上的原子相比具有更低的最低轨道能量，因此，对位上的原子更易于被去除。

在三种投加量下与两种不同钯负载率的条件下，三种反应产物 2-CP，4-CP 与苯酚中，苯酚的浓度一直较高并随着反应时间而增大，而 2-CP，4-CP 的浓度则一直较低。其原因可以从纳米铁降解 2,4-DCP 的途径解释，我们知道纳米铁降解氯代有机物主要是脱氯的过程，而 2-CP 与 4-CP 作为 2,4-DCP 脱去一个氯原子的反应产物，由于仍为氯代有机物，能够迅速被体系中纳米铁继续进行脱氯降解，从而使 2-CP 与 4-CP 的浓度一直较低，而苯酚的浓度却随反应时间而增大。

2,4-DCP 可以被还原脱去一个氯原子生成 2-CP 或 4-CP，也可以脱去 2 个氯原子生成苯酚。2-CP 和 4-CP 也可以继续被还原脱氯生成苯酚。如果反应到此为止，则苯酚的累积量应不断增高。而在投加量 150mg，钯负载率为 0.02% 时，反应进行 2 小时后，苯酚的浓度却没有进一步增大，而是具有轻微的下降趋势。这是由于在钯的含量较高且纳米铁的投加量较高的条件下，由于钯的催化作用，苯酚发生了新的反应，被继续降解生成了新的物质即开环产物。

根据脱氯实验结果和以上分析，纳米级 Pd/Fe 对 2,4-DCP 的催化还原脱氯过程以下反应式表示：



根据以上分析，有以下 2,4-DCP 被纳米铁降解的示意图：

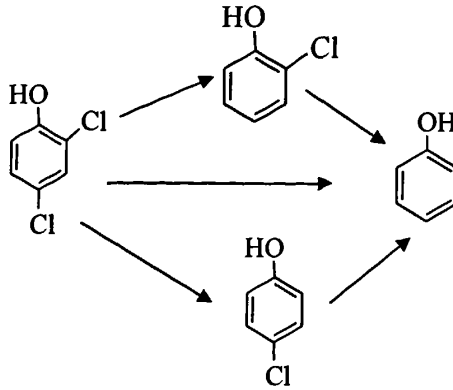


图 4-14 纳米铁降解 2, 4-DCP 的示意图

Fig 4-14 schematic diagram of the degradation of 2, 4-DCP by nanoscale-iron

覆盖在纳米 Fe^0 表面的金属钯催化层可阻止铁的氧化, 同时又可作为优良的加氢催化剂, 对氢有强吸收作用。从而使氯代有机物的脱氯能够更有效的进行。纳米铁表面的过渡金属具有空轨道, 能与氯代有机物中氯的 P 电子对或带双键有机物的 π 电子形成过渡络合物, 降低脱氯反应的活化能, 从而大大提高了反应速率。因此, 用纳米双金属对氯代有机物脱氯时, 起还原作用的主要是催化剂所吸附的氢原子。

4.4 本章小结

实验对自然状态下和活化后的纳米铁对 2, 4-DCP 的降解性能进行了探讨, 得出以下几个方面结论:

1. 由于纳米铁颗粒表面 Fe_3O_4 钝化层的存在, 纳米铁的活性被降低。不经过任何活化的纳米铁对 2, 4-DCP 没有降解脱氯的发生, 2, 4-DCP 的去除由纳米铁的吸附作用而产生, 在整个反应体系与反应时间内没有检测到降解产物的出现。在三种投加量下, 随着投加量的增大, 2, 4-DCP 的去除率增大, 但三种投加量下, 2, 4-DCP 的去除率均较低, 平均只有 30%左右, 去除率最高只有 50%。

2. 实验采用 1: 100 的盐酸对其进行酸化以去除其表面的 Fe_3O_4 钝化层提高纳米铁的活性; 结果表明活化后的纳米铁的活性被提高, 在反应体系中检测到 2-CP, 4-CP, 苯酚等脱氯降解产物的出现; 且其对 2, 4-DCP 的降解符合拟一级反应动力学方程;

3. 在钯的负载率分别为 0.01% 与 0.02% 和投加量分别为 50mg、100mg 与 150mg 的条件下, 纳米铁能有效地降解 2, 4-DCP, 且随着反应时间的进行, 去除率增大, 在反应时间为 12 小时时, 去除率达到 98%。此时, 2, 4-DCP 的降解主要为脱氯

过程，通过脱氯反应的发生，产生了 2-CP，4-CP，苯酚等降解产物；2-CP，4-CP 由于进一步被脱氯生成苯酚而在整个反应过程中浓度较低；苯酚作为脱氯反应的终端产物浓度随着反应的进行而逐步增大；当体系钼的含量较高，纳米铁的投加量更高时，苯酚能够被进一步降解，生成开环产物。

5 树脂 1 和 2 对多溴联苯醚与偶氮染料

5.1 树脂 1 和 2 对多溴联苯醚(BDE₂₀₉)的降解

5.1.1 树脂 1 和 2 对多溴联苯醚(BDE₂₀₉)的降解实验

表 5-1 三种树脂对 BDE₂₀₉ 的脱溴降解情况比较

Table 2 Comparison of the reductive debromination capability for BDE₂₀₉ between the three chelating resins

树脂	实测溴离子浓度/mgL ⁻¹	脱溴率(%)
原树脂	0	0
树脂 1	2.11	11.3
树脂 2	0.79	4.2

两种含钡树脂对持久性有机污染物多溴联苯醚 BDE₂₀₉ 的初步降解实验结果如表 5-1 所示。可以看出, 经两种催化剂振荡吸附处理后的 BDE₂₀₉ 溶液中均有溴离子形成, 说明树脂对 BDE₂₀₉ 的降解过程中有脱溴反应发生。离子色谱检测结果表明, 原树脂和空白对照反应瓶中, 没有检测到溴离子的出现, 树脂 1 对 BDE₂₀₉ 降解后的上清液中溴离子的浓度为 2.11ppm, 树脂 2 上清液中的溴离子浓度则为 0.79ppm。按其分子中所含有的十个溴完全脱除的理论溴离子浓度计算, 两树脂对 BDE₂₀₉ 的脱溴率分别为 11.3% 和 4.2%。由此可以看出, 树脂 1 对多溴联苯醚的脱溴降解性能比树脂 2 要好些。以上结果表明, 树脂中钡的氧化形态可能对 BDE₂₀₉ 的催化降解起主要作用。

同时, 为了进一步验证钡与树脂的结合状态, 以及在降解过程中其可能的价态变化, 实验采用 ICP-OES 测定了降解后溶液中钡离子的浓度。测定结果表明, 两种树脂在降解过程中均没有钡的溶出, 说明钡在两种树脂上的键合比较稳定。

5.1.2 与多溴联苯醚反应后的三种树脂的热重分析

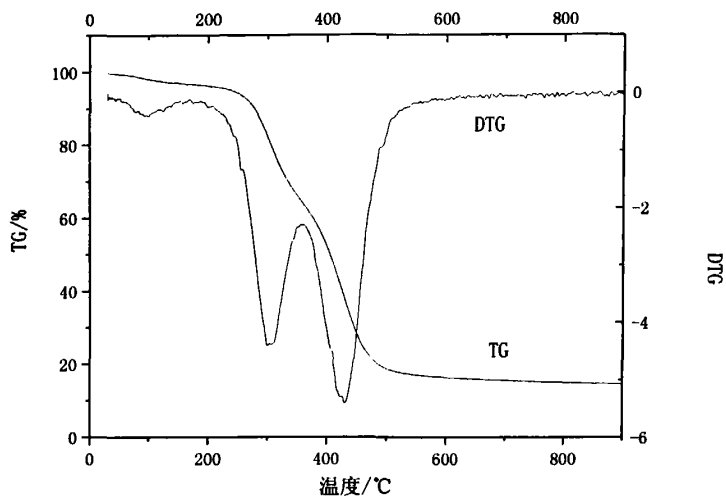


图 5-1 与 PBDEs 反应后的原树脂氮气气氛下热重分析

Fig 5-1 TG analysis of original resin in N_2 atmosphere after reaction with PBDEs

与十溴联苯醚反应后的原树脂主要有两个失重阶段。第一个阶段为 $30^{\circ}C-368^{\circ}C$ 阶段，质量变化为 -38.26% ，对应于交联结构上脘的热解。第二阶段为 $368-637^{\circ}C$ ，质量变化为 -45.77% ，对应于树脂中交联结构聚丙烯醛树脂载体的部分热解。

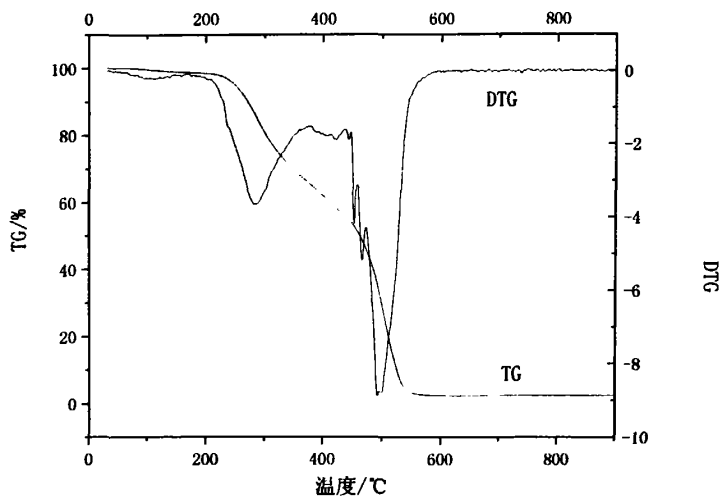


图 5-2 与 PBDEs 反应后原树脂在氧气气氛下热重分析

Fig 5-2 TG analysis of original resin in O_2 atmosphere after reaction with PBDEs

由图可以看出，与十溴联苯醚反应后的空白树脂在氧气气氛下主要有两个失重阶段，其中第一阶段为 0-380℃，质量变化-35.08%，第二阶段为 380-594℃，失重-53.06%。

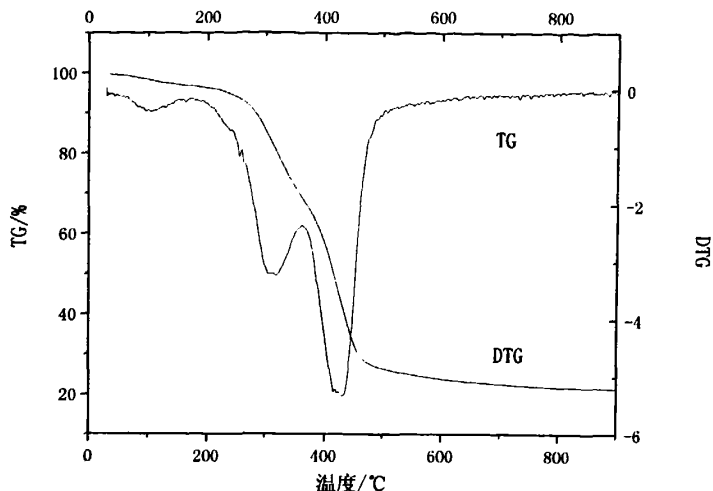


图 5-3 与 PBDEs 反应后树脂 1 在氮气气氛下的热重分析

Fig 5-3 the TG analysis of Resin1 in N_2 atmosphere after reaction with PBDEs

与十溴联苯醚反应后的树脂 1 在氮气气氛下主要有两个失重阶段。第一个阶段 30-366℃阶段，为树脂上两个失重阶段，质量变化为-32.30%，对应于交联结构上脘的热解。第二阶段为 368-576℃，质量变化为-43.46%，对应于树脂中交联结构聚丙烯醛树脂载体的部分热解。

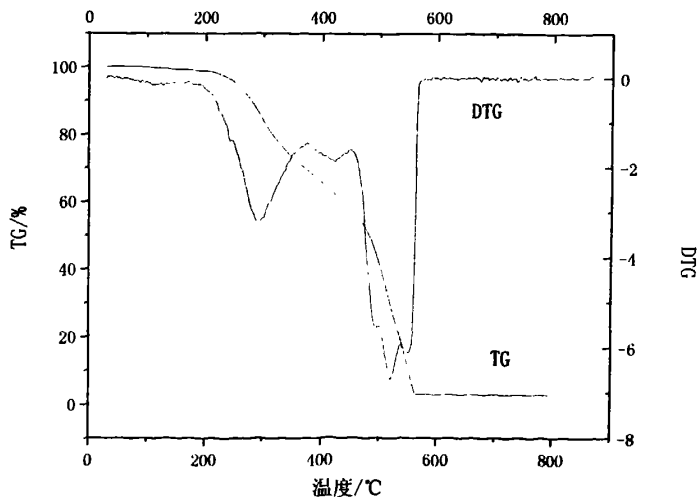


图 5-4 与 PBDEs 反应后树脂 1 在氧气气氛下的热重分析

Fig 5-4 the TG analysis of Resin1 in O₂ atmosphere after reaction with PBDEs

由图可以看出，与十溴联苯醚反应后树脂 1 在氧气气氛下，失重阶段有两个阶段，第一阶段为 30--459℃，失重-44.06%。第二阶段为 459-587℃，失重为-52.61%。

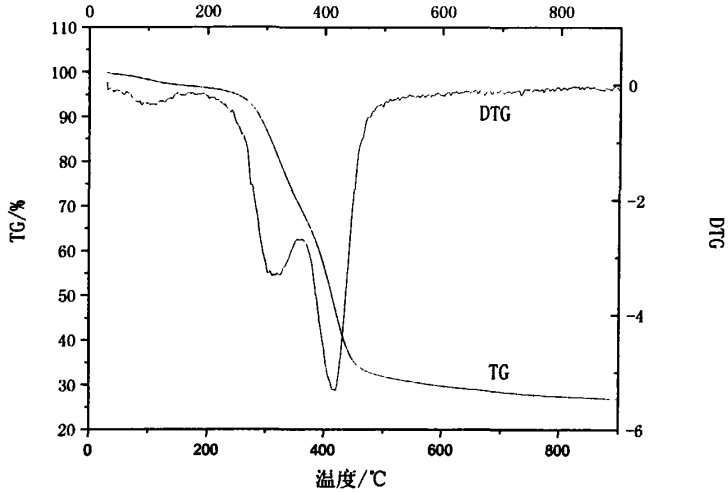


图 5-5 与 PBDEs 反应后树脂 2 在氮气气氛下的热重分析

Fig 5-5 the TG analysis of Resin2 in N₂ atmosphere after reaction with PBDEs

反应有三个失重阶段，其中有两个主要失重阶段。第一个阶段是指 30-368℃ 阶段，质量变化为-32.12%，对应于交联结构上脞的热解。第二阶段为 368-567℃，质量变化为-37.56%，对应于树脂中交联结构聚丙烯醛树脂载体的部分热解。

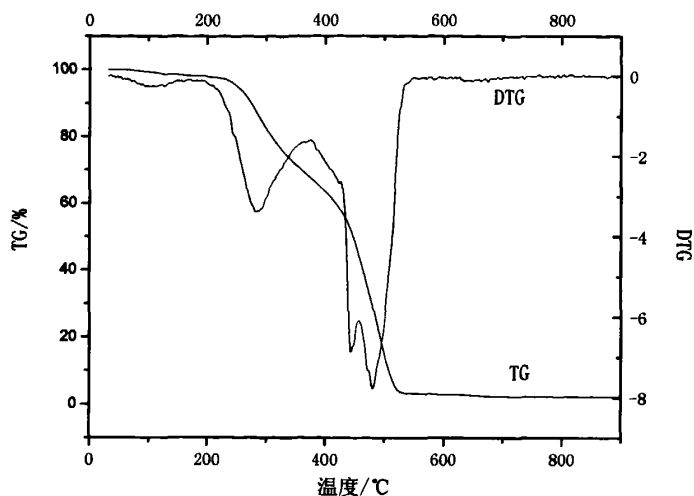


图 5-6 与 PBDEs 反应后树脂 2 在氧气气氛下的热重分析

Fig 5-6 the TG analysis of Resin2 in O₂ atmosphere after reaction with PBDEs.

由图可以看出，反应后的树脂 2 主要有两个失重阶段，第一阶段为 30-386℃，质量变化为-33.99%。第二阶段为 386-575℃，质量变化为-62.89%。残余质量为 3.128%。

表 5-2 三种树脂与 PBDEs 反应后的热重分析结果

Table5-2 the TG, DTG results of the chelating resins after reaction with PBDEs

气氛		原树脂		树脂 1		树脂 2	
氮气 气氛	失重阶段	30-368℃	368-637℃	30-366℃	-590℃	30-368℃	368-567℃
	质量变化	-38.26%	-45.77%	-32.30%	-43.46%	-32.12%	-37.56%
氧气 气氛	失重阶段	30-380℃	380-605℃	30-459℃	459-587℃	30-385℃	385-575℃
	质量变化	-35.08%	-53.06%	-44.06%	-52.61%	-33.99%	-62.89%

5.2 树脂 1 和 2 对偶氮染料的降解

5.2.1 三种树脂对偶氮染料的去除与降解



图5-7 偶氮染料与三种树脂反应后的图片

Fig 5-7 photos after the reaction with azo dyes

其中上图为直接大红与三种树脂反应后的图片；下图为天蓝与三种树脂反应后的图片；从左至右的顺序依次为：空白对照，反应后的原树脂，反应后的树脂1，反应后的树脂1，反应后的树脂2，反应后的树脂2。

由图可以看出，反应后的偶氮染料，其色度不仅降低，且有其它不同颜色的物质出现，可以推测出有新物质的产生。为检测偶氮染料浓度的降低以及是否有新的物质出现，对其进行了紫外可见全谱扫描。

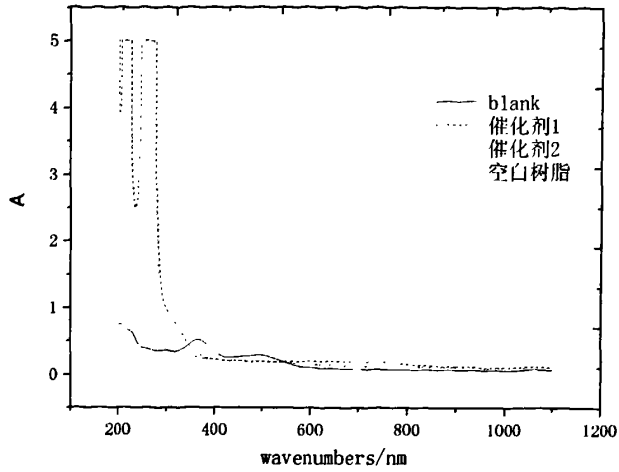


图5-8 与三种树脂反应后直接大红的紫外可见光谱扫描

Fig5-8 the UV-Vis scans after the reaction with resins

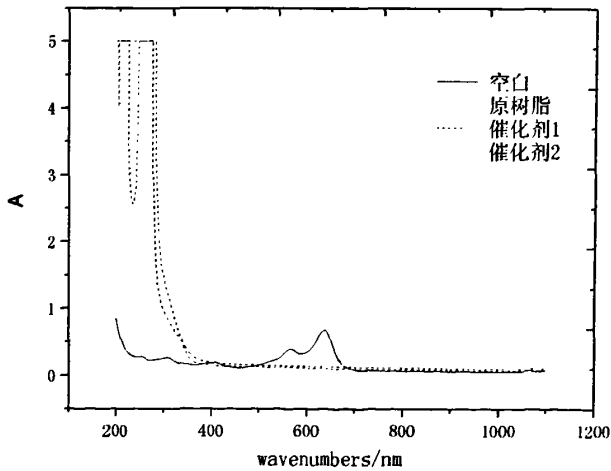


图5-9 天蓝染料与三种树脂反应后的紫外可见光谱扫描

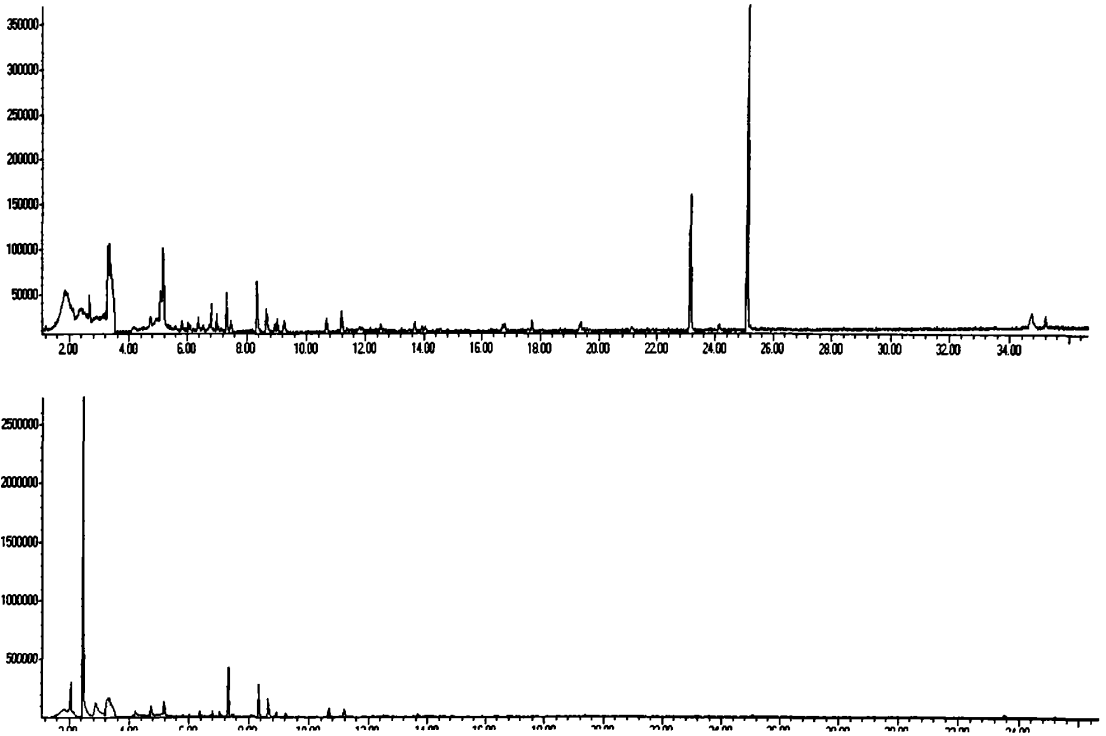
Fig5-9 the ultraviolet scan after the reaction with resins

由图5-8与5-9可以看出，与三种树脂反应后直接大红和天蓝染料在可见光区域和紫外光区域的特征处均无吸收峰出现，直接大红与天蓝染料均被全部去除。这表明偶氮染料中的偶氮键和芳香环结构发生明显的降解反应对于两种偶氮染料，空白对照均无明显变化，而具有原树脂参与反应的体系，两种偶氮染料在最大吸

收波长处均无吸收峰的出现，这主要是由于高分子树脂的强吸附性能。对于参与反应的树脂1与树脂2，两种偶氮染料也均无吸收峰的出现，从图5-7可知，在直接大红与天蓝色度降低的同时，出现了其他颜色，这是由于两种负载钯的树脂与偶氮染料发生了化学反应，钯参与了偶氮染料的反应，产生了新的物质。由于钯在树脂1与树脂2上的状态不同，因此，所产生的新的物质也不同，造成了反应后两种体系不同的颜色。

5.2.2 反应后的偶氮染料气相色谱-质谱分析

由以上分析，由于不同状态钯的存在，树脂1与树脂2与直接大红和天蓝反应后有新的物质出现。为充分了解树脂1与树脂2与两种偶氮染料的反应机理，对反应后的直接大红和天蓝进行了GC-MS分析。



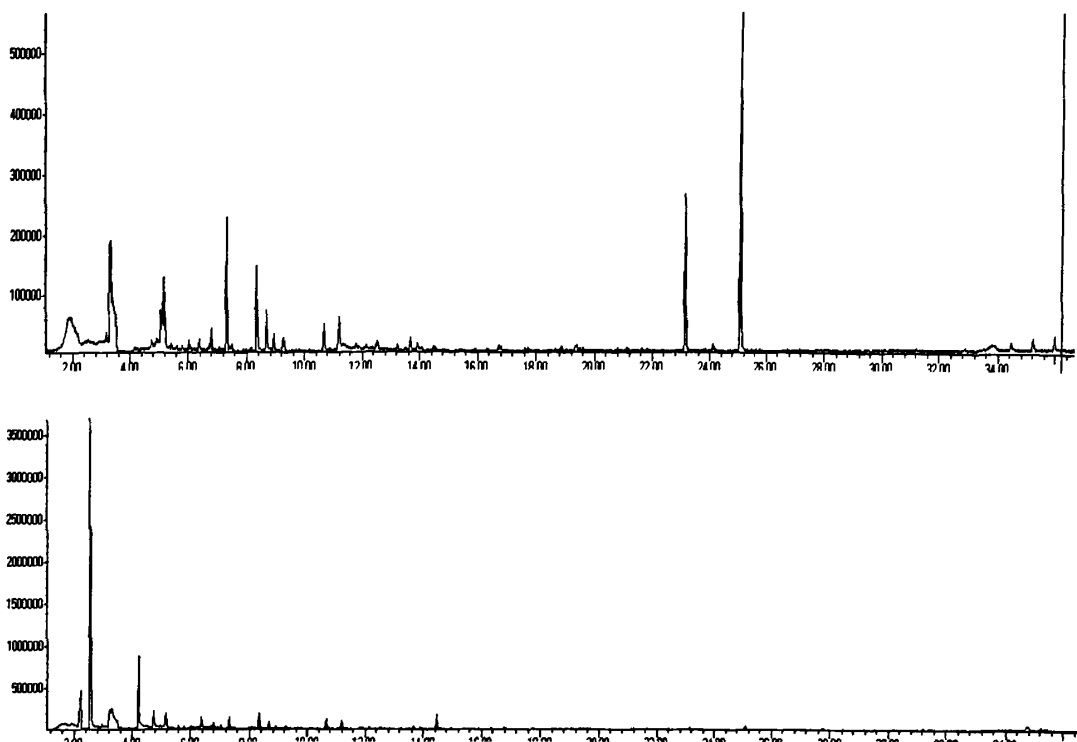


图5-11 反应后偶氮染料的总离子流图

- (1) 直接大红与树脂1反应后的谱图；(2) 直接大红与树脂2反应后的谱图；(3) 天蓝与树脂1反应后的谱图；(4) 天蓝与树脂2反应后的谱图；

Fig 5-11 Total ion chromatograms of GC-MS after reaction with resins

采用NIST标准质谱库分别对各色谱峰进行检索并比较，选择匹配度高的检索结果，并结合有关文献，产物主要为萘，苯胺类，酯类以及醚类化合物，产物种类繁多且复杂。

5.2.3 与偶氮染料反应后的 TG 初步分析

5.2.3.1 与天蓝反应后的树脂 TG 初步分析

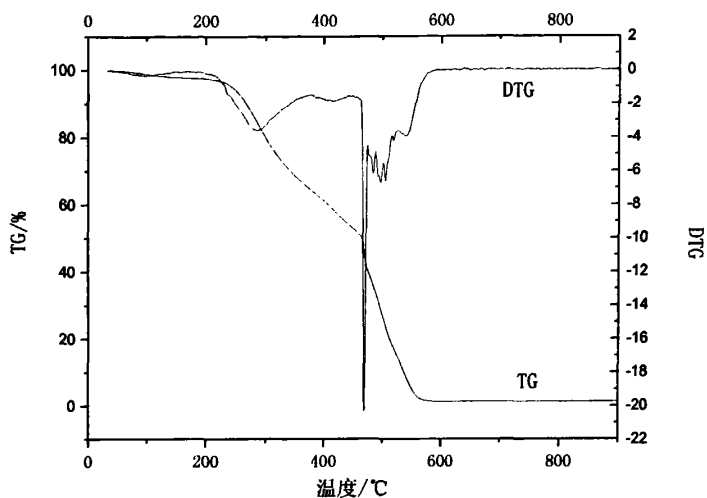


图 5-12 与天蓝染料反应后原树脂在氧气气氛下的热重分析

Fig 5-12 the TG analysis of original resin in O_2 atmosphere after reaction with sky blue

主要有两个失重阶段，其中第一个阶段为 30-370°C，质量变化-49.62%；第二阶段为 370-605°C，质量变化-49.23%。

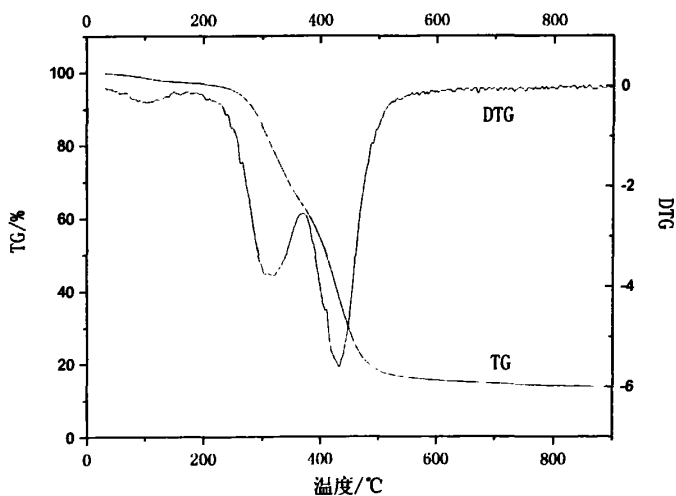


图 5-13 与天蓝染料反应后原树脂在氮气气氛下的热重分析

Fig 5-13 the TG analysis of original resin in N_2 atmosphere after reaction with sky blue

原树脂与天蓝染料反应后在氮气气氛下主要有两个失重阶段，其中第一阶段为 30-375°C，质量变化为-38.02%；第二阶段为 375-650°C，质量变化-47.03%。

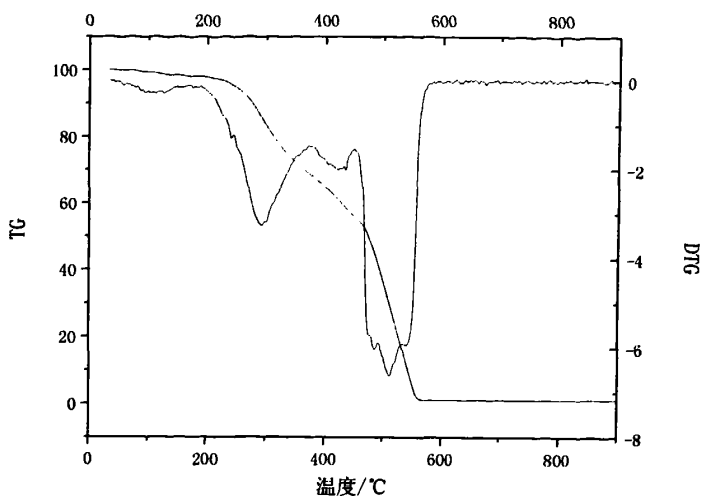


图 5-14 树脂 1 与天蓝染料反应后在氧气气氛下的热重分析

Fig 5-14 the TG analysis of Resin1 in O₂ atmosphere after reaction with sky blue

树脂 1 与天蓝染料反应后，在氧气气氛下，主要有两个失重阶段，其中第一阶段为 30-385°C，质量变化为-30.94%；第二阶段为 385-655°C，质量变化为-67.94%。

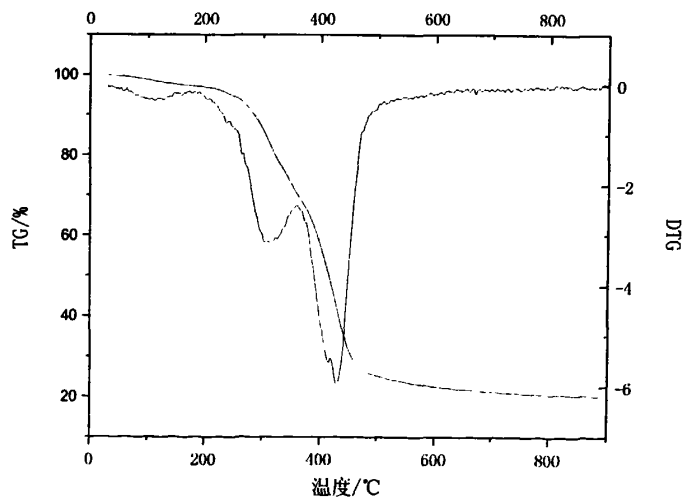


图 5-15 与天蓝染料反应后树脂 1 在氮气气氛下的热重分析

Fig 5-15 the TG analysis of Resin1 in N₂ atmosphere after reaction with sky blue

树脂 1 与天蓝染料反应后，在氮气气氛下有两个失重阶段，其中第一阶段为

30-360℃, 质量变化为-29.93%; 第二阶段为 360-605℃, 质量变化为-47.73%。

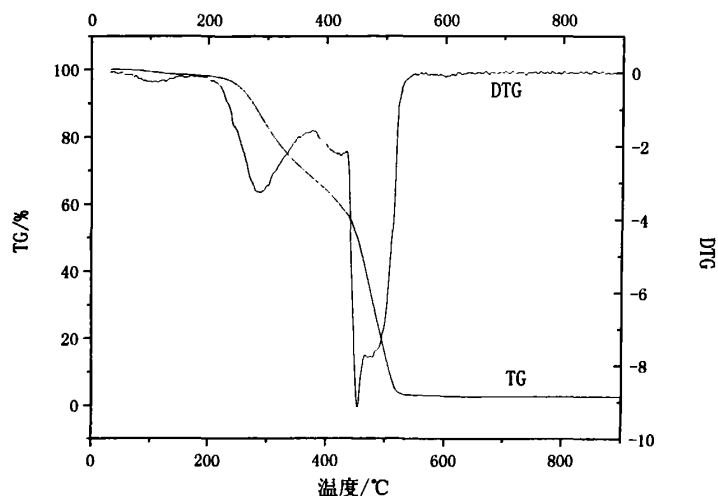


图 5-16 树脂 2-与天蓝染料反应后在氧气气氛下的热重分析

Fig 5-16 the TG analysis of Resin2 in O₂ atmosphere after reaction with sky blue

树脂 2 与天蓝染料反应后, 在氧气气氛下有两个失重阶段, 其中第一阶段为 30-385℃, 质量变化为-32.21%; 第二阶段为 385-590℃, 质量变化为-65.03%。

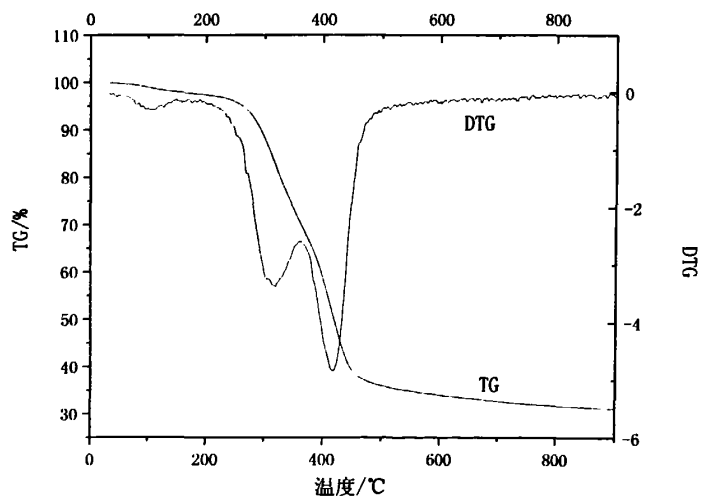


图 5-17 树脂 2 与天蓝染料反应后在氮气气氛下的热重分析

Fig 5-17 the TG analysis of Resin2 in N₂ atmosphere after reaction with sky blue

树脂 2 与天蓝染料反应后, 在氮气气氛下有两个失重阶段, 其中第一阶段为

30-370℃, 质量变化为-29.79%; 第二阶段为 370-590℃, 质量变化为-36.04%。

表 5-3 三种树脂与天蓝反应后的 TG、DTG 参数

Table 5-3 TG, DTG indices of the three resins

气氛		原树脂		树脂 1		树脂 2	
氮气气氛	失重阶段	30-375℃	375-650℃	30-360℃	385-590℃	30-370℃	370-590℃
	质量变化	-38.02%	-47.03%	-32.21%	-47.73%	-29.79%	-36.04%
氧气气氛	失重阶段	30-370℃	370-605℃	30-385℃	385-655℃	30-385℃	385-590℃
	质量变化	-49.62%	-49.23%	-30.94%	-67.94%	-32.21%	-65.03%

5.2.3.2 与直接大红反应后树脂 TG 初步分析

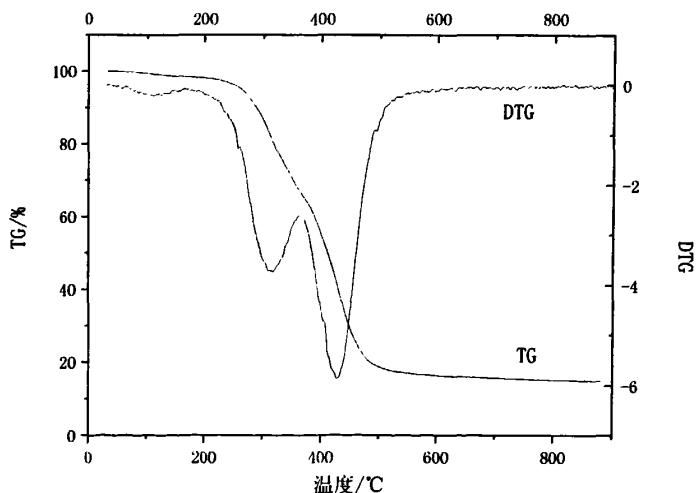


图 5-18 原树脂与直接大红反应后在氮气气氛下的热重分析

Fig 5-18 the TG analyses of original resin in N_2 atmosphere after reaction with direct red

由原树脂与大红反应后所测的 TG 的图可以看出, 有两个失重阶段, 第一阶段为: 0-370℃, 质量变化为-65.13%; 第二阶段为 370-620℃, 质量变化为-48.95%。

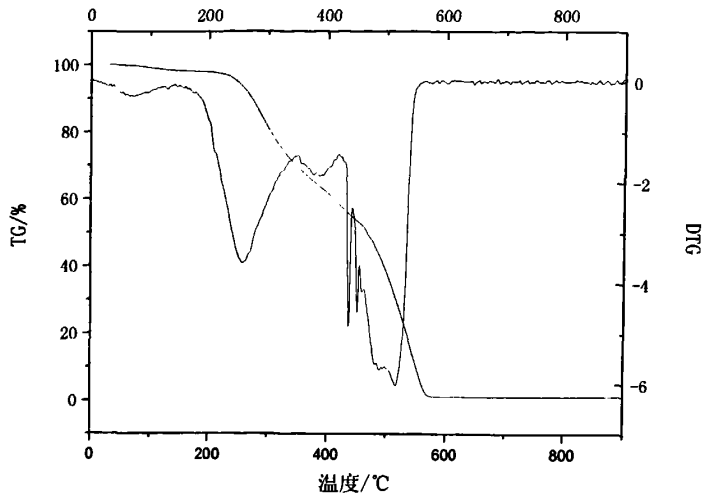


图 5-19 原树脂与直接大红反应后在氧气气氛下的热重分析

Fig 5-19 the TG analyses of original resin in O₂ atmosphere after reaction with direct red

与大红染料反应后的原树脂在氧气气氛下，主要有两个失重阶段，其中第一阶段为 30-455℃，质量变化为-52.53%；第二阶段为 455-615℃，质量变化为-42.77%。

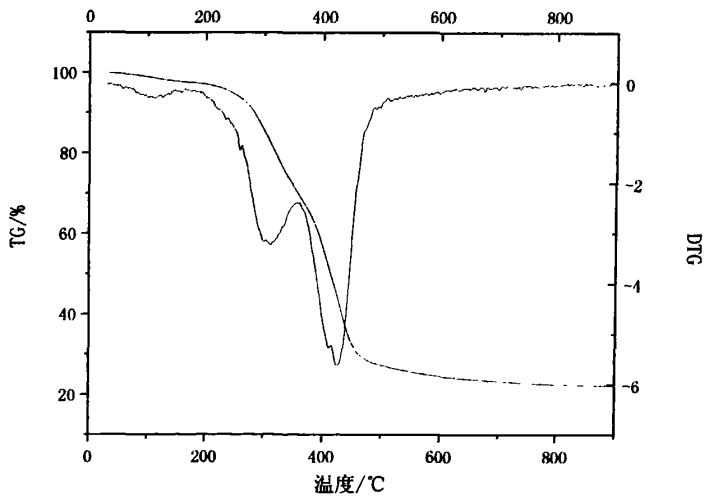


图 5-20 树脂 1 与直接大红反应后在氮气气氛下的热重分析

Fig 5-20 the TG analysis of Resin1 in N₂ atmosphere after reaction with direct red

由图可以看出，树脂 1 与大红染料反应后在氮气气氛下的热重分析主要有两

个失重阶段，第一个阶段为：30-362℃，质量变化为-35.24%；第二个阶段为 360-600℃，质量变化为-23.51%。

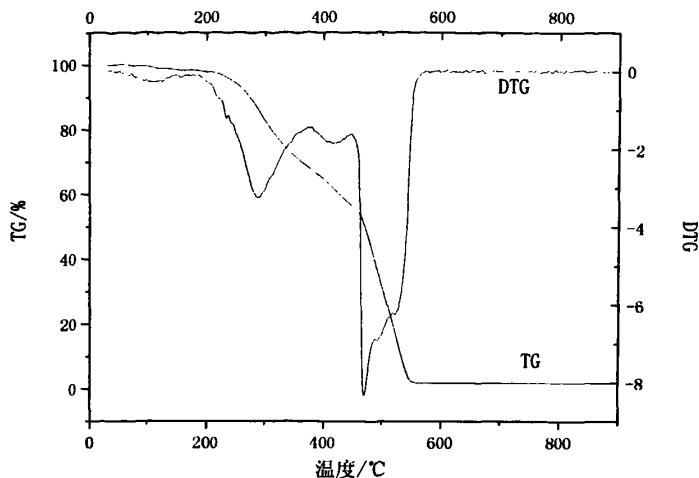


图 5-21 树脂 1 与直接大红反应后在氧气气氛下的热重分析

Fig 5-21 the TG analysis of Resin1 in O₂ atmosphere after reaction with direct red

由图可以看出，树脂 1 与大红染料后在氧气气氛下的热重分析主要有两个失重阶段，第一个阶段为：30-453℃，质量变化为-55.67%；第二个阶段为 453-600℃，质量变化为-53.88%。

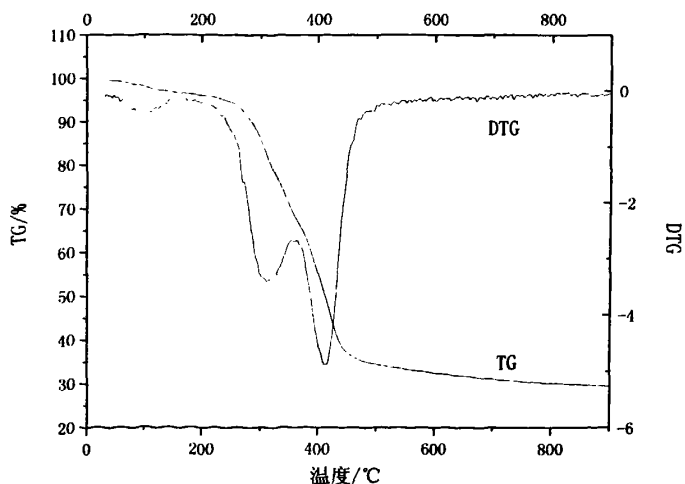


图 5-22 树脂 2 与直接大红反应后在氮气气氛下的热重分析

Fig 5-22 the TG analysis of Resin2 in N₂ atmosphere after reaction with direct red

树脂 2 与大红染料反应后在氮气气氛下，主要有两个失重阶段，其中第一阶段为 30-365℃，质量变化为-66.99%；第二阶段为 365-600℃，质量变化为-34.50%。

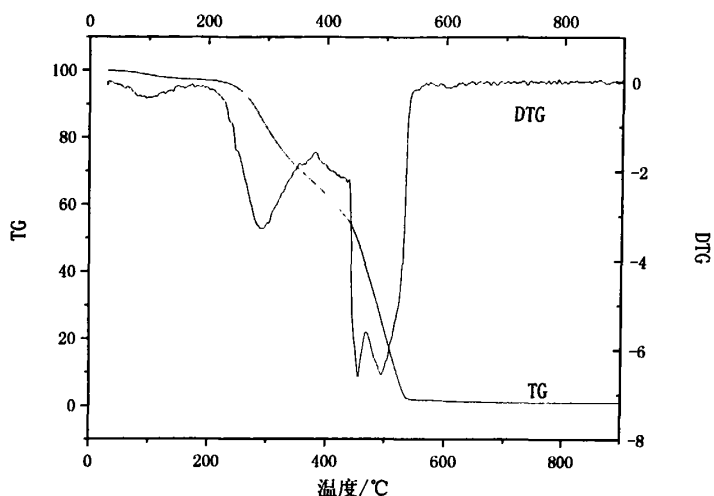


图 5-23 树脂 2 与直接大红反应后在氧气气氛下的热重分析

Fig 5-23 the TG of Resin2 in O₂ atmosphere after reaction with direct red

树脂 2 与大红染料反应后在氧气气氛下，主要有两个失重阶段，其中第一个阶段为 30-385℃，质量变化为-65.42%；第二阶段为 385-580℃，质量变化-63.85%。

表 5-4 三种树脂与直接大红反应后的 TG、DTG

Table 5-3 the TG, DTG results of the resins

气氛		原树脂		树脂 1		树脂 2	
氮气	失重阶段	30-375℃	375-650℃	30-360℃	385-590℃	30-370℃	370-590℃
	质量变化	-38.02%	-47.03%	-32.21%	-47.73%	-29.79%	-36.04%
氧气	失重阶段	30-370℃	370-605℃	30-385℃	385-655℃	30-385℃	385-590℃
	质量变化	-49.62%	-49.23%	-30.94%	-67.94%	-32.21%	-65.03%

5.3本章小结

实验研究了原树脂、树脂1与树脂2三种树脂对多溴联苯醚（BDE₁₀）的降解可

行性, 以及对偶氮染料 (直接大红、天蓝) 的去除与降解; 并对与多溴联苯醚和偶氮染料反应后的三种树脂进行了热重与差热分析。所得结果如下:

1. 树脂1与树脂2对多溴联苯醚均有脱溴功能, 由于钡在两种树脂上的化学状态不同, 两种树脂所具有的脱溴能力也不同。树脂1能够较大范围内脱去多溴联苯醚分子上的溴, 其脱溴率可达11.3%, 而树脂2的脱溴率仅为4.2%。

2. 三种树脂对偶氮染料均有很好的去除效果, 除去高分子树脂的强吸附作用外, 树脂1与树脂2在与偶氮染料反应的过程中还有化学反应的发生, 有反应产物的出现, 其产物类型繁多, 主要为萘, 苯胺以及酯类物质。

3. 对与多溴联苯醚和偶氮染料反应后的三种树脂在氧气和氮气气氛下, 进行了热重与差热分析, 实验发现, 这些反应后的树脂仍具有较好的热稳定性。

4. 对与三种树脂反应后多溴联苯醚和偶氮染料溶液进行ICP-OES检测, 以探讨反应过程是否有钡的溶出。结果表明, ICP-OES没有检测到溶液中钡的溶出, 钡与树脂的结合非常稳定。

6 结论

通过对纳米铁和树脂1与树脂2的表征和活性探讨,可以得出以下结论:经过表征,纳米铁含有大量的钝化层 Fe_3O_4 ,从而降低了纳米铁的活性,不能对2,4-DCP进行有效的脱氯降解,只能依靠微弱的吸附作用部分去除2,4-DCP,使其在环境中的应用受到限制。为提高其活性,采用1:100盐酸对其进行酸化活化,去除其表面钝化层。实验发现,盐酸酸化能够有效地去除纳米铁的钝化层较大幅度提高纳米铁的活性,活化后的纳米铁能够有效地对2,4-DCP进行脱氯反应,并有较高浓度的脱氯降解产物苯酚的产生,其降解产物有2-CP,4-CP,苯酚等。活化后的纳米铁降解2,4-二氯苯酚的动力学符合拟一级反应动力学方程;不同纳米铁投加量下,反应的动力学速度常数不同,2,4-DCP的去除率不同,其去除率随着投加量的增大而增大。

为进一步提高纳米铁的活性,实验对其进行了钨的负载实验,探讨了钨负载率不同的条件下,纳米铁降解2,4-DCP的性能。实验发现,在钨的负载率为0.01%与0.02%的情况下,2,4-DCP在反应开始的阶段均能够迅速被降解,且伴随着产物2-CP,4-CP,苯酚的产生;由于反应产物持续脱氯的作用,其中2-CP,4-CP的浓度较低,而苯酚的浓度随着反应的进行而增大;由于钨的催化作用提高了纳米铁的活性位,2,4-DCP的去除率与钨的负载率以及纳米铁的投加量有关;在此反应体系下,在反应开始阶段即能够达到较高对的2,4-DCP去除率,在反应进行12小时时候,2,4-DCP的去除率达到98%,基本被全部去除。

以聚丙烯醛异烟酰胺为高分子载体合成的含钨树脂1与树脂2,对偶氮染料均有很好的去除效果,除去高分子树脂的强吸附作用外,树脂1与树脂2在与偶氮染料反应的过程中还有化学反应的发生,有反应产物的出现,其产物类型繁多,主要为萘,苯胺以及酯类物质。其对多溴联苯醚 BDE_{209} 也具有脱溴降解作用,由于钨在两种树脂上的状态不同,其脱溴能力也不同,树脂1相对于树脂2具有更强的脱溴能力。树脂1能够较大范围内脱去多溴联苯醚分子上的溴,其脱溴率可达11.3%,而树脂2的脱溴率仅为4.2%。对与多溴联苯醚和偶氮染料反应后的三种树脂在氧气和氮气气氛下,进行了热重与差热分析,实验发现,这些反应后的树脂仍具有较好的热稳定性。对反应后多溴联苯醚和偶氮染料溶液进行ICP-OES检测,以探讨反应过程是否有钨的溶出。ICP-OES没有检测到溶液中钨的溶出,表明钨与树脂的结合非常稳定。

参考文献

- [1] Gillham R W, O' Hanesin S F. In: International Association of Hydrologists. Ed. IA.H. Conference on Modern Trends in Hydrogeology. Hamilton, 1992. 10-13.
- [2] Gillham R W, O' Hanesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water*, 1994, 32(6): 958-963.
- [3] Orth W S, Gillham RW. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(1): 66-71.
- [4] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an Overview. *J Nanopart Res*, 2003, 5(3-4): 323-332
- [5] Lien H L, Zhang W X. Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles. *J Environ Eng*, 1999, 125(11): 1042-1047.
- [6] Xu Y, Zhang W X. Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(7): 2238-2244.
- [7] Lien H L, Zhang W X. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloid Surf A*, 2001, 191(1-2): 97-105.
- [8] Lowry G V, Johnson K M. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zero valent iron in a water/methanol solution. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(19): 5208-5216.
- [9] Li F, Vipulanandan C, Mohanty K K. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. *Colloid Surf A*, 2003, 223(1-3): 103-112.
- [8] 程荣, 王建龙, Zhang Wei-xian. 纳米Fe⁰降解2,4-二氯酚的影响因素及其机理. *中国科学 B辑*, 2007, 37(1): 82-87.
- [9] Johnson T L, Scherer M M, Tratnyck P G. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(8): 2634-2640.
- [10] Su C, Puls R W. Kinetics of trichloroethene reduction by zero-valent iron and tin: Pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(1): 163-168.
- [11] Burris D R, Campbell T J, Manoranjan V S. Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(11): 2850-2855.
- [12] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ Toxicol Chem*, 1994, 28(18): 2045-2053.
- [13] Deng B, Burris D R, Campbell T J. Reduction of vinyl Chloride in metallic iron-water systems. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(15): 2651-2656.
- [14] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(1): 153-160.
- [15] Arnokl WA, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe⁰ particles. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(9): 1794-1805.

- [16] Nurimi J T, Tratnyek P G, Sarathy V, et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(5): 1221-1230.
- [17] Wei J J, Xu X H, Liu Y, Wang D W. Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over nanoscale Pd/Fe: Reaction pathway and some experimental parameters. *Water research*, 2006, 40(2): 348-354.
- [18] 慈云祥, 周天泽. 分析化学中的配位化合物, 北京: 北京大学出版社, 1986, 152.
- [19] 刘志滨, 熊振俨, 王长丰. 含氨基酸功能团螯合树脂的合成. *化工时刊*, 1989, (11): 10-14.
- [20] 向万宏, 刘峥. 螯合树脂的合成及应用研究新进展. *化工技术与开发*, 2003, 32(2): 16-22.
- [21] Rivas B L, Maturana H A, Hauser P. Adsorption behavior and separation of vanadium (V), molybdenum(VI), and rhenium(VI) ions on cross linked polymers containing acrylic acid derivative moieties. *Appl Polym Sci*, 1999, 73 (3): 369-376.
- [22] 葛小鹏, 张宝文. 大孔聚丙烯醛-咪喃-2-硫代酰胺螯合树脂的合成及其性能的初步研究. *离子交换与吸附*, 2003, 19(2): 111-120.
- [23] 葛小鹏, 张宝文. 大孔聚丙烯醛-邻羧基苯胺螯合树脂的合成及其性能的初步研究. *光谱学与光谱分析*, 2003, 23(6): 1122-1124.
- [24] 何炳林, 王俐. 螯合树脂负载钨催化剂的合成及研究. *中国科学: B辑*, 1989, (7): 687-691.
- [25] Rahman H, Langford K H, Scrimshaw M D, Polybrominated Diphenyl Ethers Flame Retardants. *Science of the Total Environment*, 2001, 275: 1-17.
- [26] Zegers B N, Lewis W E, Booij K et al. Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers Flame Retardants in Sediment Cores from Western Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 3803-3807.
- [27] Gerd U. Balcke, Lea P. Turunen, Roland Geyer, Dirk. F. Wenderoth, Dietmar Schlosser. Chlorobenzene biodegradation under consecutive aerobic-anaerobic conditions. *FEMS Microbiology Ecology* 49 (2004) 109-120.
- [28] Jandries, Leenbastiaens, Dirkspringael, Spirosn. agathos, Ludodiels. Competition for Sorption and Degradation of Chlorinated Ethenes in Batch Zero-Valent Iron Systems. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 2879-2884.
- [29] R. D. Vidic, F. G. Pohland, in: *Technology Evaluation Report TE-96-01: Treatment Wells, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA, 1996.*
- [30] L. Liang, N. Korte, J. D. Goodlaxson, J. Clausen, Q. Fernando, R. M. Uftikian, *Ground Water Monitor in Land Remediation*, 1996, 122-130.
- [31] Wang Chuanbao, Zhang Weixian. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(7): 2154-2156.
- [32] Yue Xu, Weixian Zhang. Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39: 2238-2244.
- [33] Daniel W Elliott, Wei-xian Zhang. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for ground water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 4922-4926.
- [34] Shu-Fen Cheng, Shian-Chee Wu. The enhancement methods for the degradation of TCE

- by zero-valent metals. *Chemosphere*, 2000, 41: 12 63-1270.
- [35] Zhou Hongyi, Xu Xinhua, Wang Hui. Catalytic dechlorination and kinetics of o-dichlorobenzene by Pd/Fe. *Chinese Chem. Eng.*, 2004, 12(4): 505-509.
- [36] Cheng, S. F., Wu, S. C. Enhancing chlorinated methane degradation by modifying the Fe⁰ reduction system. *Physical, Chemical, and Technological*, Battelle Press, USA, 1998, CI-5: 299-304.
- [37] Heidrum Rosenthal, Lorenz Adrian, Martin Stei of Dechlorination of PCE presence of enhanced by a mixed culture containing two dechlorococoids strains. *Chemosphere*, 2004, 55: 661-669.
- [38] Chin Jung Lin, Shang Lien Lo, Ya Hsuan Liou. Dechlorination of trichloromethylene aqueous solution by noble metal-modified iron. *Journal of Hazardous Materials B*, 2004, 116: 219-228.
- [39] Junko Ham Hirayudlto, Koic Suto, et al. Kinetics of trichloroethene dechlorination with iron powder. *Water Research*, 2005, 39: 1165-1173.
- [40] 李淑长, 田松江. 超声波协助提取技术. *化工进展*, 2002, 21(9): 649-651.
- [41] 孙始财, 樊拴狮. 超声波作用于天然气水合物形成分解研究进展. *化工进展*, 2004, 23: 4-475.
- [42] 张选军, 截友艺, 曹建平. 纳米铁协同超声降解氯苯的研究. *环境污染治理技术与设备*, 2004, 5(8): 32-34.
- [43] 苗延氛, 刘文杰, 王明娣. 高浓有机废水的纳米催化超声裂解处理. *中国给水排水*, 20, 19(2): 64-66.
- [44] Cao CM, Chen YL, Chen Scetal. Enhanced PCE dechlorination by biobarrier systems under different redox conditions. *Water Research*, 2003, 37: 4885-4894.
- [45] Wei-xian Zhang, Chuan-Bao Wang, Hsing-Lung Lien. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today*, 1998, 40: 387-395.
- [46] 何苗. 有毒难降解有机污染物的污染及防制对策. *世界环境*, 1997, (1): 34-36.
- [47] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定. *环境科学研究*, 1991, 4(6): 9-12.
- [48] 周红艺, 汪大暉, 周明华. 金属铁还原脱氯处理有机氯化物的研究进展. *环境污染治理技术与设备*, 2001, 2(3): 14-20.
- [49] 徐科峰, 李忠, 何苑. 持久性有机污染物(POPs)对人类健康的危害及其治理技术进展. *四川环境*, 2003, 22(4): 29-34.
- [50] C. Deane Litle. Trichloroethylene biodegradation by a methane-oxidizing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 54: 951-956.
- [51] 王永华, 袁伟, 舒宏新. 饮用水中的挥发性卤代烃研究. *环境科学学报*, 1994, 14(2): 244-245.
- [52] 杨风林, 全燮, 薛大明. 水中氯代有机化合物处理方法及研究进展. *环境科学进展*, 1996, 4(6): 36-44.
- [53] 赵慧敏. 氯代有机物在辽河沉积物中缺氧脱氯特性及QSPR研究, 大连理工大学博士学位论文, 2002, 9-11.
- [54] 陈文渊. 竹炭吸附水中有机污染物的研究, 福建农林大学硕士学位论文, 2004, 1-2.
- [55] Bruce L. Dvorak, Desmond F. Lawler. Selecting among physical chemical processes for removing synthetic organics from water. *Water Environment Research*, 1993, 65: 827-838.
- [56] Donna L. Bedard. Extensive degradation of aryl chlorides and environmentally transformed

polychlorinated biphenyls by alcaligenesutrophus. *Applied and Environmental Microbiology*, 1987, 53:1094-1102.

[57] Kim Brohohn. Diferent abilities of eight mixed cultures of methane-oxidizing bacteria to degrade TCE. *Water Research*, 1993, 27:215-244.

[58] Danlel A. Abramowlcz. Factors influencing the rate of polychlorinated biphenyl dechlorinationin Hudson River Sediments. *Environ.Sci.Technol.* 1993, 27:1125-1131.

[59] Avramowicz D A. Aerobic and anaerobic biodegradation of CBs-A Review. *Crit.Rev. Biotechnol.*1990, 10:241-251.

[60] 温东辉, 祝万鹏.高浓度降解有机废水的催化氧化技术进展. *环境科学*, 1994,15 (5):88-1

[61] 赵毅, 孙伟.化学法处理多级联苯. *环境科学进展*, 1997,5(1):43-49.

[62] 孔令仁.附着态半导体光催化剂光解可溶性染料的研究田. *环境科学学报*, 1996, 16(4): 406-411.

[63]Johnson TL Scherer MM, Tratnyck PG. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ.Sci.Technol.* 1996,30:26 34-2640.

[64] Roberts A L, TottenL A, Arnold W A.Reductivee limination of chlorinated ethylenes by zero valent metals. *Environ.Sci.Technol*, 1996,30(8):26 54-2659.

[65] OrthW S, Gillham R W, Dechlorination of trichloroethene in aqueous solutionus ing Fe^0 . *Environ Sci.Technol.*, 1996, 30:6 6-71.

[66] Seunghée Choe, Sang-Hyun Lee. Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe^0 . *Chemosphere*, 2001,42:367-372.

作者简历

侯春风 (1984-), 女, 籍贯河南驻马店, 2006 年 7 月毕业于北京交通大学土木建筑工程学院环境工程专业, 2006 年 9 月就读于北京交通大学土木建筑工程学院市政工程系, 主要从事环境纳米材料的研究。

硕士期间发表文章:

1. 侯春风, 周岩梅, 葛小鹏, 晏晓敏, 王东升. 载钯螯合树脂的制备、表征及其降解多溴联苯醚的初步研究, 于《环境工程学报》上发表。

2. 侯春风, 葛小鹏, 周岩梅, 李一, 王东升, 汤鸿霄. 纳米铁颗粒物表征及其对 2, 4-二氯苯酚的脱氯降解性能. 科学通报. 已接收

3. Hou Chunfeng, Ge Xiaopeng, Zhou Yanmei, Li Yi, Wang Dongsheng¹, Tang Hongxiao. Characterization of nanoscale iron and its degradation of 2, 4-Dichlorophenol. Chinese Science Bulletin. In press.