

用光助 Fenton 体系降解邻苯二甲酸二甲酯

景伟文, 包晓玮, 陈燕勤, 杨再磊, 刘 洋
(新疆农业大学 化学工程学院, 乌鲁木齐 830052)

摘要: 利用几种不同的氧化体系对水溶液中的邻苯二甲酸二甲酯(DMP)进行光化学降解. 结果表明: 降解效率依次为: UV/Fenton > UV/H₂O₂ > 无光 Fenton > UV/Fe²⁺ > UV > H₂O₂; 紫外光与 Fenton 体系之间存在协同效应; UV/Fenton 体系是高效的降解体系; pH 值、H₂O₂ 浓度、Fe²⁺ 浓度是光化学降解的重要影响因素, 各因素的重要性顺序为: pH 值 > H₂O₂ 浓度 > Fe²⁺ 浓度; 正交实验确定适宜的降解条件为: 初始 pH = 3 ~ 4, Fe²⁺ 浓度为 3.6 × 10⁻⁴ ~ 7.2 × 10⁻⁴ mol/L, H₂O₂ 浓度为 1.9 × 10⁻² mol/L.

关键词: UV-Fenton 法; 邻苯二甲酸二甲酯; 光降解

中图分类号: X132 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2011)02-0358-05

Photodegradation of Dimethyl Phthalate by UV-Fenton System

JING Wei-wen, BAO Xiao-wei, CHEN Yan-qin, YANG Zai-lei, LIU Yang
(College of Chemical Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: The photochemical degradation of dimethyl phthalate(DMP) in aqueous solution was investigated via a comparative assessment in various advanced oxidation systems (UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺, Fenton and UV/Fenton). The degradation trends followed the following order: UV/Fenton > UV/H₂O₂ > dark/Fenton > UV/Fe²⁺ > UV > H₂O₂. It could be inferred from the studies that UV radiation enhanced the removal rate of DMP in the Fenton process and UV/Fenton was the most effective for the decomposition of DMP. According to the experimental result, the concentrations of Fe²⁺ and H₂O₂ and pH value were the three main factors that could greatly influence the degradation rate of DMP, and the effect of the factors followed the order: pH value > H₂O₂ concentration > Fe²⁺ concentration. The optimum conditions were obtained by orthogonal experiment at initial pH = 3—4 for the UV-Fenton system, with original Fe²⁺ and H₂O₂ concentrations of 3.6 × 10⁻⁴—7.2 × 10⁻⁴ mol/L and 1.9 × 10⁻² mol/L, respectively.

Key words: UV-Fenton method; dimethyl phthalate(DMP); photodegradation

邻苯二甲酸酯(又名酞酸酯, phthalic acid esters, PAEs)广泛应用于塑料助剂、油漆溶剂、合成橡胶、涂料等的增塑剂以及农药载体、驱虫剂、化妆品、香味品、润滑剂和去泡剂的生产原料中, 其在塑料制品中占比重量达 20% ~ 50%^[1]. 随着 PAEs 在自然环境中的不断迁移, 导致其对空气、水和土壤产生污染, 目前已成为全球性最普遍的污染物之一^[2], PAEs 具有雌激素效应, 可干扰生物体的内分泌系统, 因而危害极大^[3]. 为此, 我国环境监测总站将 3 种 PAEs(邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DEP))定为环境优先监控污染物^[4].

收稿日期: 2010-05-25.

作者简介: 景伟文(1972—), 女, 汉族, 博士, 副教授, 从事环境化学的研究, E-mail: 479218061@qq.com.

基金项目: 新疆维吾尔自治区高校科研项目青年骨干教师科研启动基金(批准号: XJEDU2009S40)和新疆农业大学校内前期资助项目(批准号: 200712).

传统的 Fenton 法是一种控制和削减污染物的绿色方法,在此基础上,引入光照和催化剂,增强 Fenton 试剂的氧化能力,对有机物实现高效降解十分有益^[5-6]. 本文讨论光助 Fenton 法降解 DMP 的过程中各相关因素的影响,并探讨了反应动力学过程.

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

光化学反应仪(OCRS-1型,开封市宏兴科教仪器厂,300 W 紫外光源); LC-20AB 型高效液相色谱仪(日本岛津公司,SPD-M20A 检测器; C_{18} 柱); HS-2CW 型酸度计(上海宇隆仪器有限公司).

DMP 标准品(德国 Augsburg 公司, HPLC), H_2O_2 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (分析纯), 正己烷, 甲醇(色谱纯)等均为国产分析纯.

1.2 实验装置

光反应在容积为 1 L 的完全混合间歇式反应器中进行,反应装置如图 1 所示. 反应器内置一只 300 W 汞灯光源,外罩用石英冷阱通入冷凝水进行冷却,利用搅拌器将溶液搅拌均匀后开启光源计时测定.

1.3 实验方法

配制 5 mg/L 的 DMP 标准溶液,定量加入 H_2O_2 和 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,调整 pH 值后放入光化学反应仪进行降解,定时取样. 样品测定:经正己烷萃取,氮吹仪上吹至 0.5 ~ 1 mL 时加入几毫升甲醇,再吹至 0.5 mL 左右,定容. 过滤后以高效液相色谱仪进行测定. HPLC 流动相: $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 9$, 等度洗脱; 流速 1.0 mL/min; 检测波长 254 nm; 柱温 40 °C.

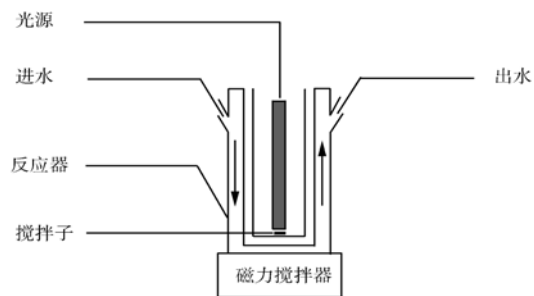


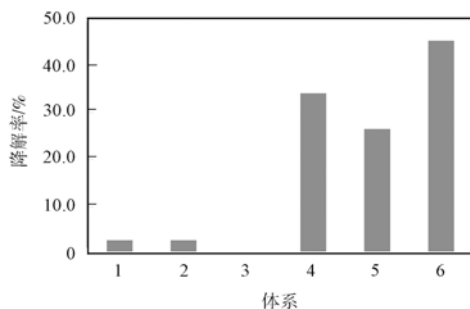
图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

2 结果与讨论

2.1 不同降解体系的对比

取 DMP 标准溶液,调整 $pH \approx 5$, 在不同体系下放入光化学反应仪降解 30 min, 结果如图 2 所示.



1: UV; 2: UV + 3.6×10^{-4} mol/L Fe^{2+} ; 3: 1.3×10^{-3} mol/L H_2O_2 ; 4: UV + 1.3×10^{-3} mol/L H_2O_2 ; 5: 黑暗 + 3.6×10^{-4} mol/L Fe^{2+} + 1.3×10^{-3} mol/L H_2O_2 ; 6: UV + 3.6×10^{-4} mol/L Fe^{2+} + 1.3×10^{-3} mol/L H_2O_2 .

图 2 不同降解体系的对比

Fig. 2 Comparison of degradation efficiencies of various systems

由图 2 可见, 仅用紫外光照或加入 H_2O_2 降解 DMP 溶液, 降解率都比较低, 分别为 2.7% 和 0; 但当二者联用时, 降解效率大幅度提高(34.1%), 这主要是由于在紫外光的照射下, H_2O_2 分解生成大量的氧化能力很强的 $\cdot OH$ 自由基. 在紫外光照下单独引入 Fe^{2+} , 虽然有紫外光的辐照, 但由于没有强氧化能力的 $\cdot OH$ 自由基生成, 不能与 DMP 有效反应, 因此降解率很低(3.0%). 对于无光照的 Fenton 体系, 虽然 Fe^{2+} 能催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot OH$ 自由基, 但由于体系中存在过量的过氧化物, Fe^{3+} 相对于 Fe^{2+} 的浓度较高, 生成中间产物——棕红色的沉淀 $Fe(OH)_3$, 阻碍了 $\cdot OH$ 自由基的生成(降解效率 26.6%); 引入紫外光辐照后, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 能保持良好的循环反应, 故降解效率进一步提高到 45.2%. 因此, UV-Fenton 体系对于 DMP 的降解率

最佳, 效果好于紫外光与无光 Fenton 体系的简单联合, 表明紫外光与 Fenton 体系存在协同作用.

2.2 单因素实验

为了解光助 Fenton 法降解 DMP 过程中各相关因素的影响, 首先进行单因素实验, 然后进行正交

实验,以确定影响实验结果的各因素及作用的程度.

2.2.1 H_2O_2 添加量的影响 向 DMP 标准溶液中加入不同量的 H_2O_2 , 其他条件调节一致 ($\text{pH}=4$, $c(\text{Fe}^{2+})=3.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), 放入光化学反应仪进行降解, 定时取样测定, 所得结果如图 3 所示. 由图 3 可见, 随着 H_2O_2 浓度的增大, 降解率逐渐增大, 但增大的幅度逐渐减小. 在反应体系中, 通过紫外光的辐照, 直接促使 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$, DMP 的降解是由于受到 $\cdot\text{OH}$ 的氧化所致. 当 H_2O_2 浓度增大时, $\cdot\text{OH}$ 的浓度随之增加, 从而提高了 Fenton 试剂的氧化能力. 但 Fenton 体系中存在诸多次级反应, 与主反应存在竞争. 当 H_2O_2 浓度持续增大时, 由反应



可知, 由于副反应的存在消耗了 H_2O_2 , 使之无效分解并且抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生. 此外, 当 H_2O_2 浓度持续增大时, H_2O_2 也会自动分解为 H_2O 和 O_2 , 以及 $\cdot\text{OH}$ 的自身结合反应:



这些都导致 $\cdot\text{OH}$ 有效浓度下降, 因此 DMP 的降解率不能继续大幅度提升^[7].

2.2.2 pH 值的影响 向 DMP 标准溶液中加入 H_2O_2 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($c(\text{H}_2\text{O}_2)=6.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $c(\text{Fe}^{2+})=3.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), 调节不同的 pH 值, 放入光化学反应仪进行降解, 定时取样测定, 所得结果如图 4 所示. 由图 4 可见, 在酸性条件下, DMP 的降解率较大, 当 pH 值逐渐趋于弱酸性和中性时, 降解率有所降低. pH 值对降解率的影响主要有两方面因素: 1) 直接影响 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的效率; 2) 通过影响 Fe^{2+} 的存在形式进而影响 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的效率. 当 H^+ 浓度过低时, Fe^{2+} 在水中会形成氢氧化物沉淀, 使金属离子的有效浓度降低, 因而不能有效催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ ^[8], 而且胶体的产生也会妨碍紫外光的有效辐照; 当 H^+ 浓度过高时, H_2O_2 俘获体系中的 H^+ , 形成 H_3O_2^+ , 变得比较稳定^[9], 或者是 $\cdot\text{OH}$ 被 H^+ 清除而浓度降低, 反应式如下:



因此在 $\text{pH} \approx 3 \sim 5$ 的条件下, 降解率较高^[10].

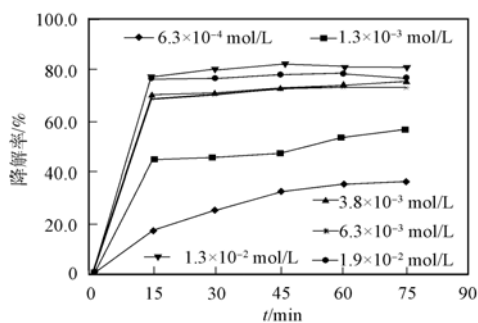


图3 H_2O_2 浓度对 DMP 降解率的影响

Fig. 3 Effects of original H_2O_2 concentrations on the degradation of DMP

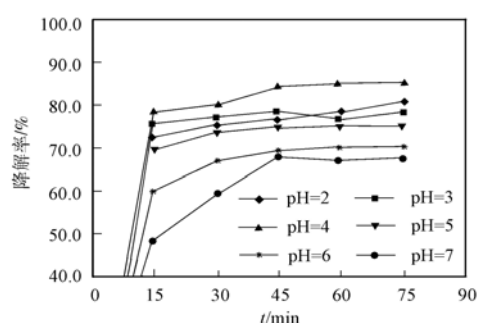


图4 pH 值对 DMP 降解率的影响

Fig. 4 Effects of original pH values on the degradation of DMP

2.2.3 Fe^{2+} 浓度的影响 向 DMP 标准溶液中加入不同量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 其他条件调节一致 ($\text{pH}=4$, $c(\text{H}_2\text{O}_2)=6.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), 放入光化学反应仪进行降解, 定时取样测定, 所得结果如图 5 所示. 由图 5 可见, Fe^{2+} 浓度升高时, 降解率增大, Fe^{2+} 浓度由 $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 继续升高时, 降解速率反而变慢, 表明 Fe^{2+} 浓度在促使 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应中具有重要作用. Fe^{2+} 浓度低时, Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 的浓度低, 使反应速度受到限制. 当 Fe^{2+} 浓度过高时, 由反应式



可知, 由 Fe^{2+} 反应得到的 Fe^{3+} 消耗 H_2O_2 的量有所增加, 导致降解速率变慢.

2.3 正交实验

由以上结果可见,对反应降解率影响较大的主要因素是 H_2O_2 浓度和 Fe^{2+} 浓度及体系的 pH 值. 设计以这 3 个变量为主的正交实验 $L_9(3^3)$, 测定结果列于表 1. 由表 1 可见,在选择水平范围内,各因素对降解率的影响大小依次为: pH 值 $> c(\text{H}_2\text{O}_2) > c(\text{Fe}^{2+})$. 此外,根据正交结果,得出的较好降解条件为: $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 3.6 \times 10^{-4} \sim 7.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 3 \sim 4$. 该结果与单因素条件实验所得结果相符.

2.4 DMP 降解的动力学特征

综合以上结果可见,从反应开始到 45 min, 反应比较剧烈且明显, 45 min 后反应较缓和, DMP 的浓度随时间递减, 其降解过程具有一定的规律性. 采用拟一级动力学方程^[11] $\ln(c_0/c) = kt$ 对 DMP 的降解进行计算.

以该实验中较好的某降解条件 ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.89 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 7.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 4$) 为例, 对实验数据进行回归分析, 得速率方程: $y = 0.0167x + 1.8289$, 线性相关系数 $R = 0.9371$, 半衰期 $t_{1/2} = 0.693/k = 41.5 \text{ min}$.

表 1 正交实验结果

Table 1 Orthogonal experiment results

编号	pH 值	$c(\text{Fe}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	降解率/%
1	3	1.8×10^{-4}	6.3×10^{-3}	73.3
2	3	3.6×10^{-4}	1.3×10^{-2}	77.0
3	3	7.2×10^{-4}	1.9×10^{-2}	84.7
4	4	7.2×10^{-4}	6.3×10^{-3}	76.4
5	4	1.8×10^{-4}	1.3×10^{-2}	76.3
6	4	3.6×10^{-4}	1.9×10^{-2}	82.9
7	6	3.6×10^{-4}	6.3×10^{-3}	72.0
8	6	7.2×10^{-4}	1.3×10^{-2}	72.1
9	6	1.8×10^{-4}	1.9×10^{-2}	70.9
$k_1/\%$	78.3	73.5	73.9	
$k_2/\%$	78.5	77.3	75.1	
$k_3/\%$	71.7	77.7	79.5	
R	6.8	4.2	5.6	

2.5 降解过程和机理

一般认为, DMP 的降解是从侧链开始, 光照产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基首先攻击位于脂肪链上羰基中的 C 原子, 导致羰基上 C—O 键断裂, 主要的中间产物有苯甲酸单酯、邻羟基苯甲酸酯、苯并呋喃、邻苯二甲酸酐和苯甲酸等, 然后继续分解转化成小分子羧酸和醇, 最后矿化为 CO_2 和 H_2O ^[12-13]. 文献[14-15]认为, $\cdot\text{OH}$ 通过攻击苯环或脂肪链上的氢原子引发降解反应, 生成自由基中间体, DMP 在苯环上的羟基衍生物和邻苯二甲酸(单)甲酯醇(醛)等中间体, 之后由于 $\cdot\text{OH}$ 的继续攻击导致芳环断裂, 生成有机酸、醛等小分子物质. 文献[16]通过计算认为, 连接— COOCH_3 基团和苯环的两个 C 原子具有最大的前沿电子云密度, 因此是最易受到 $\cdot\text{OH}$ 自由基攻击的点位, C—C 键断裂后生成长链式多烯酯醇(醛), 然后继续降解成为小分子产物^[16]. 由于 $\cdot\text{OH}$ 具有高度非选择性, 因此以上几种降解途径都可能存在.

3 结论

(1) 由于紫外光与 Fenton 体系之间协同效应的存在, 因此 UV-Fenton 是较高效的降解体系. 对

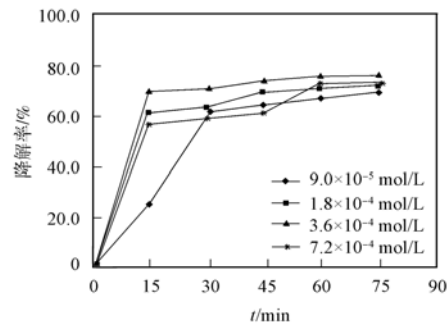


图 5 Fe^{2+} 浓度对降解率的影响

Fig.5 Effects of original Fe^{2+} concentrations on the degradation of DMP

DMP 在紫外光助 Fenton 体系中氧化降解影响较大的主要因素有 pH 值、 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度和降解时间等.

(2) 正交实验结果表明, 在选择的因素水平下, pH 值是较重要的影响因素, Fe^{2+} 浓度次之. 在本实验条件下, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 3.6 \times 10^{-4} \sim 7.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH = 4 时, 体系的降解率较高.

(3) 对 DMP 降解的动力学研究结果表明, 其降解过程基本符合一级动力学方程, 方程的表达形式与反应条件相关.

参 考 文 献

- [1] YE Chang-ming. Phthalate Esters in Environment [J]. *Advances in Environmental Science*, 1993, 1(2): 36-47. (叶常明. 环境中的邻苯二甲酸酯 [J]. *环境科学进展*, 1993, 1(2): 36-47.)
- [2] 金相灿. 有机化合物污染化学: 有毒有机物污染化学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 1-105.
- [3] ZHAO Ya-ping, HU Jiang-yong, CHEN Hong-bin. Elimination of Estrogen and Its Estrogenicity by Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst $\beta\text{-FeOOH/Resin}$ [J]. *Journal of Photochem and Photobio A: Chem*, 2010, 212(2/3): 94-100.
- [4] 吴邦灿, 费龙. 现代环境监测技术 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999: 1-15.
- [5] Mazille F, Schoettl T, Lopez A, et al. Physico-Chemical Properties and Photo-Reactivity Relationship for *Para*-Substituted Phenols in Photo-Assisted Fenton System [J]. *Journal of Photochem and Photobio A: Chem*, 2010, 210(2/3): 193-199.
- [6] LIAO Qiu, SUN Jing, GAO Lian. Degradation of Phenol by Heterogeneous Fenton Reaction Using Multi-walled Carbon Nanotube Supported Fe_2O_3 Catalysts [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Engin Aspects*, 2009, 345(1/2/3): 95-100.
- [7] Saritha P, Aparna C, Himabindu V, et al. Comparison of Various Advanced Oxidation Processes for the Degradation of 4-Chloro-2 Nitrophenol [J]. *J Hazard Mater*, 2007, 149(3): 609-614.
- [8] ZHAO Xue-kun, YANG Gui-peng, WANG Yu-jue, et al. Photochemical Degradation of Dimethyl Phthalate by Fenton Reagent [J]. *Journal of Photochem and Photobio A: Chem*, 2004, 161(2/3): 215-220.
- [9] ZHAO Xue-kun. Studies on Organic Pollutants' Oxidative Degradations by Photo-Assisted Fenton Method and Their Sorption Behaviors on Marine Sediments [D]: [Ph D Thesis]. Qingdao: College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, 2004. (赵学坤. 有机污染物的光助 Fenton 法氧化降解及其在海洋沉积物上的吸附行为研究 [D]: [博士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学化学与化学工程学院, 2004.)
- [10] Tamimi M, Qourzal S, Barka N, et al. Methomyl Degradation in Aqueous Solutions by Fenton's Reagent and the Photo-Fenton System [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 61(1): 103-108.
- [11] KANG Chun-li, TANG Xiao-jian, WANG Yang, et al. Degradation of Methyl Orange by UV-Fenton Reagent [J]. *Journal of Jilin University: Science Edition*, 2004, 42(3): 479-481. (康春莉, 唐晓剑, 王洋, 等. UV-Fenton 试剂作用下甲基橙的降解规律 [J]. *吉林大学学报: 理学版*, 2004, 42(3): 479-481.)
- [12] FEI Xue-ning, JIANG Yuan-guang, LÜ Yan, et al. Photocatalytic Degradation of Dibutyl Phthalate in Aqueous TiO_2 Suspension [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2006, 23(1): 59-62. (费学宁, 姜远光, 吕岩, 等. 环境激素邻苯二甲酸二丁酯的光催化降解机理探讨 [J]. *应用化学*, 2006, 23(1): 59-62.)
- [13] LIU Peng-yan, FENG Guan-tao, LIU Jin-wei, et al. Photochemical Degradation of Phthalates: Effects of UV and Hydrogen Peroxide [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(5): 1049-1055. (刘芃岩, 冯关涛, 刘金巍, 等. 邻苯二甲酸酯的光降解研究 [J]. *环境科学学报*, 2009, 29(5): 1049-1055.)
- [14] Latt J, De, Gallard H, Ancelin S, et al. Comparative Study of the Oxidation of Atrazine and Acetone by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and Fe(III) or $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Chemosphere*, 1999, 39(15): 3693-3706.
- [15] Lipezkynska-Kochany E. Degradation of Aromatic Pollutants by Means of the AOPs in a Homogeneous Phase: Photolysis in the Presence of Hydrogen Peroxide versus the Fenton Reaction [J]. *Chem Oxid*, 1993, 3: 12-27.
- [16] Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, et al. Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Dibutyl Phthalate in Aqueous Solution: Kinetics, Mineralization and Reaction Mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 125(1): 59-66.