

络合剂强化 KMnO_4 氧化降解酚类化合物的研究

庞素艳^{1,2,3}, 江进^{2,3}, 马军^{1,2,3}, 欧阳峰¹

(1 哈尔滨工业大学 深圳研究生院, 广东 深圳 518055 2 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090 3 城市水资源开发利用 <北方> 国家工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 研究了磷酸盐、焦磷酸、EDTA 等络合剂对 KMnO_4 氧化降解酚类化合物 (苯酚、2-氯酚、4-氯酚和 2,4-二氯酚) 的强化作用。结果表明, 在磷酸根浓度为 0~50 mmol/L, pH 值为 4.0~9.0 的条件下, 强化作用随磷酸根浓度的增大或 pH 的降低而逐渐增强。络合剂通过络合配位作用使得 KMnO_4 氧化降解酚类化合物过程中原位生成的中间价态锰的存活时间延长、稳定性增强, 使其氧化能力得到有效利用, 从而提高了 KMnO_4 氧化降解酚类化合物的效果; 相反, 无络合剂存在时, 原位生成的中间价态锰会迅速自分解或歧化生成最终稳定态 MnO_2 , 其氧化能力难以得到发挥。天然大分子有机物腐殖酸和天然水体由于其络合配位作用, 也具有强化 KMnO_4 氧化降解酚类化合物的能力。

关键词: 络合剂; KMnO_4 ; 酚类化合物

中图分类号: TU991 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2010)17-0085-04

Ligand-enhanced Oxidation of Phenolic Compounds by Permanganate

PANG Su-yan^{1,2,3}, JIANG Jin^{2,3}, MA Jun^{1,2,3}, OUYANG Feng¹

(1 Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055 China;

2 State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, Harbin 150090 China;

3 National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin 150090 China)

Abstract The enhancement effects of ligands such as phosphate, pyrophosphate and EDTA on permanganate oxidation of phenolic compounds (phenol, 2-chlorophenol, 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol) were investigated. Under the conditions of phosphate 0 to 50 mmol/L and pH 4.0 to 9.0, the enhancement effect is enhanced with the increase of the phosphate concentration or the decrease of pH. In situ formed manganese intermediates during oxidation of phenolic compounds by permanganate can have longer survival time, be excellently stabilized and maximize the oxidation capacity in the presence of ligands, and thus the oxidation effect of phenolic compounds is improved, whereas in the absence of ligands, the in situ formed manganese intermediates can be self-decomposed or be disproportionated to yield stable MnO_2 , and the oxidation capacity is difficultly fulfilled. Macromolecular humic acid and natural waters, due to their ability to complex metal ions, are also capable of enhancing permanganate oxidation of phenolic compounds.

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2006BAJ08B05); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07424-005, 2009ZX07424-006)

Key words ligands potassium permanganate phenolic compounds

KMnO_4 作为一种氧化剂, 在水处理过程中被广泛用来去除溶解性铁锰、嗅味和消毒副产物的前质等^[1,2]。 KMnO_4 在氧化除污过程中其最终还原产物为胶体二氧化锰 (MnO_2), 可通过吸附、氧化和助凝等协同 KMnO_4 除污^[3,4]。正是由于上述优良的除污效能, 加之使用方便、稳定和价格便宜等特点, KMnO_4 受到研究人员的普遍关注。 KMnO_4 易氧化降解含有不饱和官能团的有机物, 如酚类和烯烃类化合物等^[5-7], 在氧化降解过程中会伴随中间价态锰 [Mn(III) 、 Mn(V) 和 Mn(VI)] 产生^[8,9], 且这些中间产物具有很强的氧化能力, 但其稳定性差、存活时间短, 极易分解生成稳定性的 MnO_2 。

笔者在试验中发现, 磷酸盐缓冲可促进 KMnO_4 氧化降解酚类化合物, 这可能是因为磷酸根通过络合配位作用使原位生成的中间价态锰的存活时间延长、稳定性增强, 从而使其氧化能力得以利用。为进一步验证上述络合作用机理, 笔者又考察了常见络合剂焦磷酸和乙二胺四乙酸 (EDTA) 及天然大分子有机物腐殖酸和天然水体对 KMnO_4 氧化降解酚类化合物的影响, 从而探讨了络合剂对 KMnO_4 氧化降解有机物的影响规律。

1 材料与 方法

1.1 化学试剂

2-氯酚、4-氯酚、2,4-二氯酚均为分析纯; 甲醇和冰乙酸为色谱纯; KMnO_4 母液的浓度采用草酸钠基准试剂进行标定。

试验用腐殖酸为商品土壤腐殖酸, 在使用之前需对腐殖酸进行提纯和表征^[10], 腐殖酸母液的浓度用 TOC 测定仪测定。

1.2 试验方法

试验在室温 $[(20 \pm 2) ^\circ\text{C}]$ 、含 50 mL 反应液的 100 mL 锥形瓶中进行, 反应液中含有一定浓度的目标有机物和络合剂, 用 HClO_4 和 NaOH 调节溶液的 pH 值为 6 或 7, 或使用缓冲溶液调节 pH ($\text{pH} = 4$ 或 5 采用 10 mmol/L 的乙酸缓冲; $\text{pH} = 8$ 或 9 采用 10 mmol/L 的硼酸缓冲)。向反应液中加入一定浓度的 KMnO_4 , 反应不同时间后取样进行分析。反应终止剂采用 1 mol/L 的抗坏血酸。

1.3 分析方法

有机物的浓度采用 Waters 1525 高效液相色谱

(配以 2487 双通道紫外检测器和 717 Plus 自动进样器) 进行测定。色谱柱为 Symmetry 5 μm 反相 C18 柱 (4.6 mm $\times$ 150 mm), 流动相的流速为 1 mL/min, 进样量为 100 μL , 柱温为 35 $^\circ\text{C}$ 。

2 结果与 讨论

2.1 磷酸盐缓冲液的影响

在利用 KMnO_4 氧化降解酚类化合物的动力学研究中沿用文献 [11] 中的方法, 即试验在磷酸盐缓冲和假一级试验条件下 (KMnO_4 浓度为目标有机物浓度的 10 倍) 进行。但是在试验中却发现, 在 $\text{pH} = 6.0$ 时, 磷酸盐缓冲液的存在明显加快了 KMnO_4 对 4-氯酚 (初始浓度 C_0 为 6 $\mu\text{mol/L}$) 的氧化降解 (见图 1), 而且在所研究的浓度范围 (0~50 mmol/L) 内, 随着磷酸盐缓冲液浓度的增加, 4-氯酚的降解速度也逐渐加快。这一现象的发生并不是由离子强度的变化而引起的, 因为在试验中发现, 离子强度在 0~1.0 mol/L 变化时对降解效果没有明显影响。磷酸盐缓冲液对 KMnO_4 氧化降解 4-氯酚的强化作用, 很可能是由于具有络合配位作用的磷酸根使原位生成的中间价态锰的存活时间延长、稳定性增强, 继而发挥了中间价态锰的氧化能力, 从而强化了 KMnO_4 对目标有机物的氧化降解^[12]。

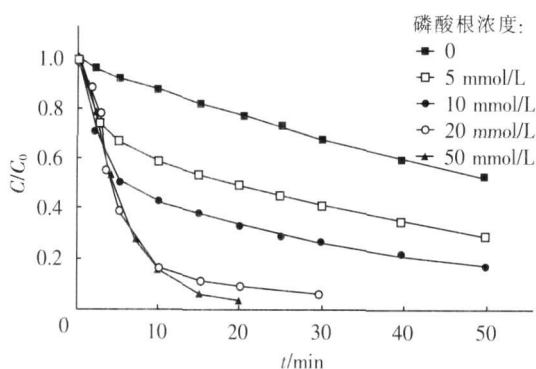


图 1 磷酸盐缓冲液对 KMnO_4 氧化降解 4-氯酚的影响

Fig 1 Influence of phosphate buffer on oxidative degradation of 4-chlorophenol by KMnO_4

磷酸根对 KMnO_4 氧化降解 4-氯酚的强化作用并不是 4-氯酚特有的性质, 而是含有酚羟基的酚类化合物所共有的。从试验可知, 在 $\text{pH} = 6.0$ 条件下, 加入 10 mmol/L 的磷酸根同样可强化 KMnO_4 氧化降解苯酚、2-氯酚和 2,4-二氯酚。由此可进一步推测, 中间价态锰易氧化酚类化合物。

试验还考察了不同 pH 下,磷酸根对 KMnO_4 氧化降解 4-氯酚的影响。结果表明,不同 pH (4.0~9.0) 条件下,10 mmol/L 的磷酸盐缓冲液都可以强化 KMnO_4 氧化降解 4-氯酚,但是随着 pH 的升高,磷酸根的强化作用逐渐减弱。这是因为, pH 的变化会影响中间价态锰的稳定性和氧化性,一般来说,中间价态锰的稳定性和氧化性均随 pH 的降低而升高。到目前为止,还没有文献资料报道中间价态锰与磷酸根形成的配位络合物的稳定性和氧化性与 pH 的关系,但此次试验结果表明,二者综合作用的结果会随 pH 的升高而减弱。

2.2 焦磷酸和 EDTA 的影响

从 2.1 节的结论可以推测,其他金属离子络合剂也应该具有和磷酸根相似的性质,能够使得原位生成的中间价态锰的稳定性增强,因而也具有强化 KMnO_4 氧化降解有机物的能力。为进一步验证上述推测,在 pH = 6.0 的条件下,对比研究了 10 $\mu\text{mol/L}$ 的焦磷酸和 EDTA 对 KMnO_4 氧化降解酚类化合物 (仅以 4-氯酚为例进行说明,其初始浓度 C_0 为 6 $\mu\text{mol/L}$,下同) 的影响,结果见图 2。

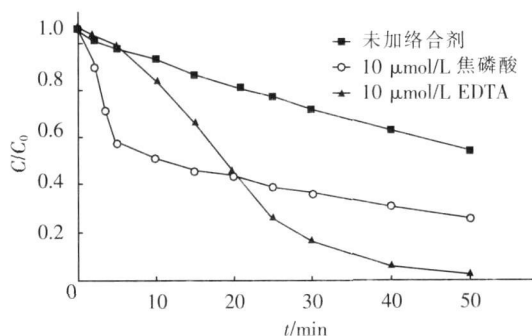


图 2 焦磷酸和 EDTA 对 KMnO_4 氧化降解酚类化合物的影响

Fig 2 Influence of pyrophosphate and EDTA on oxidative degradation of phenolic compounds by permanganate

由图 2 可知,焦磷酸的加入可以强化 KMnO_4 氧化降解酚类化合物,反应 10~20 min 时,对有机物的去除率提高了 40% 左右,随后其强化程度逐渐减弱。EDTA 作为一种常见的与金属离子络合形成稳定螯合物的氨羧络合剂,同样可以促进 KMnO_4 氧化降解酚类化合物,反应 40~50 min 时,有机物几乎完全降解。由此可见,焦磷酸和 EDTA 通过它们的络合配位作用延长了原位生成的中间价态锰的存活时间,使其稳定性增强,继而发挥了中间价态锰的氧化能力,强化了 KMnO_4 对目标有机物的氧化降解。

络合剂的存在除了会增强中间价态锰的稳定性外,还可能会影响它们的氧化能力。例如,在酸性条件下, Mn(III) 的标准氧化还原电位为 1.5 V ($\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$),而 $\text{Mn(III)} - \text{HP}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Mn(III)} - \text{EDTA}$ 络合物的氧化还原电位则分别为 1.15、0.824 V^[13]。虽然由于络合配位作用使得 Mn(III) 的氧化还原电位有所降低,但却增强了其稳定性,这是因为 Mn(III) 自身在水溶液中很容易歧化生成 MnO_2 。可见,络合剂对 KMnO_4 氧化降解有机物的强化作用是由原位生成的中间价态锰的稳定性和氧化性共同决定的。

从试验结果可知,焦磷酸和 EDTA 强化 KMnO_4 氧化降解酚类化合物所需浓度 (10 $\mu\text{mol/L}$) 比磷酸根 (10 mmol/L) 低很多,这是因为焦磷酸和 EDTA 与金属离子的络合能力比磷酸根强。例如, Mn(III) 分别与焦磷酸、EDTA 络合生成 $\text{Mn(III)} - \text{HP}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Mn(III)} - \text{EDTA}$,与磷酸根络合生成 $\text{Mn(III)} - \text{HPO}_4$,而 $\text{Mn(III)} - \text{HP}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Mn(III)} - \text{EDTA}$ 的络合常数比 $\text{Mn(III)} - \text{HPO}_4$ 分别高了 3 和 13 个数量级^[13]。

2.3 腐殖酸和天然水体的影响

在 pH = 6.0 的条件下,在纯水、腐殖酸和江水中 KMnO_4 氧化降解酚类化合物的规律见图 3。

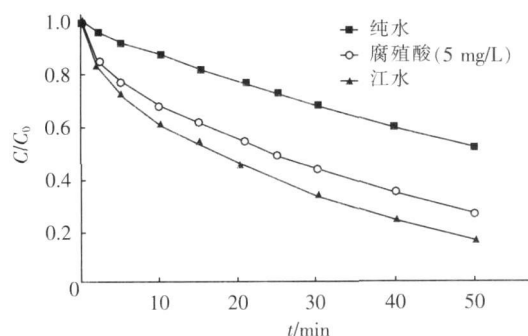


图 3 腐殖酸和天然水体对 KMnO_4 氧化降解酚类化合物的影响

Fig 3 Influence of humic acid and raw river water on oxidative degradation of phenolic compounds by permanganate

腐殖酸广泛存在于天然水体中,而且具有很强的螯合能力,被认为是金属离子最重要的天然螯合剂。天然水体的背景成分虽然复杂,但一般都含有许多无机和有机配体,如一些天然存在的氨基酸、腐殖酸、富里酸和人为排放的磷酸、焦磷酸、氨羧络合剂等。由前面的分析可知,腐殖酸和天然水体都可能强化 KMnO_4 的除污效能。从图 3 可知,在腐殖

酸和江水中, KMnO_4 氧化降解有机物的速度明显比在纯水中快。在以往天然水体对 KMnO_4 除污影响的研究中,也都观察到了水质背景成分对 KMnO_4 氧化降解污染物的促进作用。另外,这一发现与 Lee 等^[14]所发现的在实际水体中 K_2FeO_4 对酚类化合物的氧化速度远远高于纯水体系相一致,可见 KMnO_4 氧化与 K_2FeO_4 氧化具有相似性。

3 结论

① 络合剂通过络合配位作用使得 KMnO_4 氧化降解酚类化合物过程中原位生成的中间价态锰的存活时间延长、稳定性增强,使中间价态锰的氧化能力得到有效利用,从而强化了 KMnO_4 氧化降解酚类化合物的效果,且这一强化作用随磷酸根浓度的增大或 pH 的降低而增强。相反,无络合剂存在时,中间价态锰会迅速自分解或歧化生成最终稳定态 MnO_2 。

② 腐殖酸和天然水体由于具有络合配位作用也可强化 KMnO_4 氧化降解酚类化合物。

参考文献:

- [1] 刘可,马军,关小红,等. 新生态铁锰氧化物混凝除磷效果研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(21): 89– 90, 94
- [2] 李伟光,郜玉楠,黄晓东,等. 高锰酸钾与粉末活性炭联用去除饮用水中的嗅味[J]. 中国给水排水, 2007, 23(5): 18– 21
- [3] 李圭白. 锰化合物净水技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006
- [4] Walker H W, Bob M M. Stability of particle flocs upon addition of natural organic matter under quiescent conditions[J]. Water Res, 2001, 35(4): 875– 882
- [5] Walker R H, Tatnyek P G. Kinetics of contaminant degradation by permanganate[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(3): 1055– 1061
- [6] Kim K, Gurol M D. Reaction of nonaqueous phase TCE with permanganate[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(23): 9303– 9308
- [7] Lee E S, Seol Y, Fang Y C, et al. Destruction efficiencies and dynamics of reaction fronts associated with the permanganate oxidation of trichloroethylene[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(11): 2540– 2546
- [8] Chang H S, Korshin G V, Ferguson J F. Investigation of mechanisms of oxidation of EDTA and NTA by permanganate at high pH[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(16): 5089– 5094
- [9] Thabaj K A, Kulkarni S D, Chinatar S A, et al. Oxidative transformation of ciprofloxacin by alkaline permanganate—A kinetic and mechanistic study[J]. Polyhedron, 2007, 26(17): 4877– 4885
- [10] Ma J, Jiang J, Pang S Y, et al. Adsorptive fractionation of humic acid at air-water interfaces[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(14): 4959– 4964
- [11] Hu L H, Martin H M, Ane-Bulted O, et al. Oxidation of cefazolin by Mn(VII) and Fe(VI) : reaction kinetics and mechanism[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(2): 509– 515
- [12] Elowitz M S, Fish W. Redox interactions of Cr(VI) and substituted phenols: products and mechanism[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(8): 1933– 1943
- [13] Kenneth K J, Morgan J J. Kinetic behavior of Mn(III) complexes of pyrophosphate, EDTA and citrate[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(19): 2916– 2922
- [14] Lee Y, Yoon J, von Gunten U. Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe(VI)) [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(22): 8978– 8984

E-mail: psyhi@126.com

通讯作者: 马军

收稿日期: 2010-03-14

加强农村水利工作, 建设社会主义新农村