

增溶剂对 Pd/ACF 电极电还原水相中的 2,4,5-PCB 脱氯的影响*

帅丹蒙 杨 波 余 刚**

(清华大学环境科学与工程系, 持久性有机污染物研究中心, 北京, 100084)

摘 要 研究了 Pd 修饰活性炭毡 (ACF) 电极在不同增溶剂中 (2,4,5-PCB) 电催化还原脱氯效果, 结果表明, 以四烷基铵盐作为增溶剂时, 2,4,5-PCB 脱氯效率大体随着增溶剂疏水基团的增大而提高. 在增溶能力强的阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂溶液中, 2,4,5-PCB 的脱氯效果均较好. 羟丙基-β-环糊精 (HPCD) 无毒无害易降解, 且其溶液中 2,4,5-PCB 反应条件低, 脱氯效果好, 是较优的增溶剂.
关键词 多氯联苯, 电还原脱氯, 羟丙基-β-环糊精.

多氯联苯具有高毒性、生物蓄积性、半挥发性和长距离迁移能力^[1], 在目前常用的处理方法中, 电化学还原法具有反应装置简单, 成本低, 可控性高, 不会产生类二噁英物质, 适宜处置进入环境介质中的 PCBs 污染物等优点, 相比于直接电还原^[2]和间接电还原^[3-6], Pd 修饰电极电还原反应条件更低, 脱氯效率更高, 是更有可能实用化的电化学处置 PCBs 的方法^[7, 8].
本研究将常用于土壤洗脱的非离子表面活性剂和环糊精类物质引入电还原体系进行比较. 采用贵金属 Pd 负载于活性炭毡 (ACF) 上制备阴极, 针对我国污染问题较严重的三氯联苯, 以 2,4,5-PCB 为目标污染物, 考察不同增溶剂对其电还原脱氯的影响, 为工程修复提供科学数据.

1 材料与方法

1.1 电极、阴极液和阳极液的制备

剪取符合阴极室大小的 ACF (4 ×14 ×48mm), 荡洗, 并在清水中煮沸半小时, 在氮气保护下烘干, 称重; 取出后放入浓度为 0.1mol · l⁻¹ PdCl₂ 的甲醇/乙酸 (体积比 10:1) 溶液中浸渍至溶液褪至无色 (约 1—2d); 最后以恒电流 0.05A 电沉积制备电极.
阳极液为 pH≈1 的 H₂SO₄ 水溶液. 阴极液 (25ml) 是含 2,4,5-PCB、增溶剂和甲醇的水溶液, 且 2,4,5-PCB 的浓度为 100mg · l⁻¹. 阴极液的配制比例见表 1.

表 1 阴极液各组分含量
Table 1 The contents of cathodal solution

增溶剂	甲醇/水 (体积比)	增溶剂浓度 /mol · l ⁻¹	增溶剂	甲醇/水 (体积比)	增溶剂浓度 /mol · l ⁻¹
四甲基溴化铵 (TMAB)	4/6	0.4	十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)	4/6	0.4
四乙基溴化铵 (TEAB)	4/6	0.4	双十二烷基二甲基溴化铵 (DDAB)	8/2	0.4
四丙基溴化铵 (TPAB)	4/6	0.4	辛基酚聚氧乙烯 (9) 醚 (Trion X-100)	4/6	0.4
四丁基溴化铵 (TBAB)	4/6	0.4	月桂基聚氧乙烯 (23) 醚 (Brij 35)	4/6	0.1
四戊基溴化铵 (TAAB)	7/3	0.4	失水山梨醇聚氧乙烯 (20) 醚 (Tween 80)	4/6	0.1
四己基溴化铵 (THAB)	7/3	0.4	羟丙基-β-环糊精 (HPCD)	4/6	0.1

1.2 电解脱氯实验

电解反应前, 阴极液和阳极液在各自电极室和储液瓶中循环一段时间, 使得 2,4,5-PCB 在 ACF 电极表面吸附平衡. 实验过程中, 阴极液和阳极液继续循环, 并连续鼓入氮气以保持还原环境. 电解

2006 年 7 月 3 日收稿.
* 高校博士点专项研究基金 (20040003042) 资助课题. ** 通讯联系人: E-mail: yg-den@tsinghua.edu.cn

反应在恒电流 0.15A 的条件下进行, 在不同时间间隔取少量反应液分析 2, 4, 5-PCB 和脱氯最终产物联苯 (BP) 的浓度, 计算电解脱氯效率. 电解结束后, 用甲醇和正己烷/丙酮 (体积比 1/1) 混合液对 ACF 电极进行洗脱, 以 PSE 为萃取设备, 回收吸附的反应物和产物. 回收率约在 90% 左右.

1.3 产物分析

用 HPLC (HP, hp 1050 series) 测定 2, 4, 5-PCB 和 BP 的浓度, 色谱柱为 C18 柱 ($5\mu\text{m}$, $150 \times 4.6\text{mm}$), 以 UV 检测器 (HP, series 1040M) 在 247nm 下检测. 流动相为乙腈/水 (体积比 9/1) 混合液, 柱温为 40°C , 流速为 $1.0\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$. 该方法分析 2, 4, 5-PCB 和 BP 的检测限为 $0.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 2, 4, 5-PCB 在 ACF 表面的初始吸附

图 1 表明, 不同阳离子表面活性剂对 2, 4, 5-PCB 在 ACF 表面的吸附性能影响很大. 其中, TMAB-TBAB 溶液中 2, 4, 5-PCB 的高初始吸附率表明表面活性剂对 2, 4, 5-PCB 的结合能力很弱. 随着阳离子表面活性剂疏水基团碳链的增长而降低的 2, 4, 5-PCB 的初始吸附率, 反映了表面活性剂对 2, 4, 5-PCB 增溶能力的增强. 相关报道表明, 在类似条件下 CTAB 能形成胶束, 而 DDAB 甚至能形成微乳^[9], 它们对 2, 4, 5-PCB 有更好的增溶效果. 因此, 在 CTAB 和 DDAB 溶液中 2, 4, 5-PCB 的初始吸附率更低. 综上所述, 阳离子表面活性剂根据其增溶 2, 4, 5-PCB 的能力, 可以分为三类: (1) 对 2, 4, 5-PCB 几乎没有增溶效果, 如 TMAB-TBAB; (2) 对 2, 4, 5-PCB 有一定的增溶效果, 如 TAAB 和 THAB; (3) 对 2, 4, 5-PCB 有较强的增溶效果, 如 CTAB 和 DDAB.

在非离子表面活性剂和 HPCD 溶液中, 2, 4, 5-PCB 在 ACF 表面的初始吸附率差别较大. 尽管在本实验条件下, Brij 35, Triton X-100 和 Tween 80 均形成胶束, 但由于 Brij 35 具有过长的聚氧乙烯醚链而使得吸附于 ACF 的 Brij 35 对溶液中的 PCB-29 有强烈吸附作用. 因此 Brij 35 溶液中 2, 4, 5-PCB 的初始吸附率远高于 Triton X-100 和 Tween 80 溶液. 羟丙基- β 环糊精 (HPCD) 是一种内部疏水, 外部亲水的“杯”状分子, 单个分子即具有表面活性剂胶束的特性. 由图 1 可见, HPCD 对 PCB-29 的增溶效果不及非离子表面活性剂, 因而大量的 PCB-29 被 ACF 直接吸附.

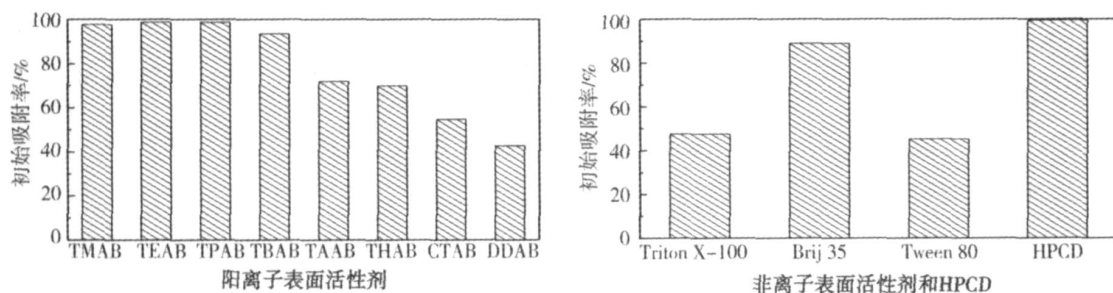


图 1 不同表面活性剂和 HPCD 溶液中 2, 4, 5-PCB 在 ACF 表面的初始吸附率

Fig. 1 2, 4, 5-PCB initial adsorption efficiency on ACF surface in the surfactants and HPCD solution

2.2 增溶剂对 2, 4, 5-PCB 脱氯效果的影响

图 2 表示电解 5h 后增溶剂中联苯 (BP) 的生成率. 图 2 表明, 对于 TMAB 至 THAB, 随着疏水基团碳链的增长, 电解 5h 后 BP 的生成率逐渐增加, TAAB 和 THAB 溶液中 2, 4, 5-PCB 的脱氯效果尤为显著. 而对于疏水基团为非等链烷基的 CTAB 和 DDAB, 电解 5h 后 BP 的生成率也在 80% 以上.

非离子表面活性剂和 HPCD 溶液中, 2, 4, 5-PCB 电还原脱氯效果均较好. 其中 Triton X-100, Brij 35 和 HPCD 溶液中 2, 4, 5-PCB 电解 5h 后 BP 的生成率均在 80% 以上. Tween 80 由于具有双键, 在还原中与 2, 4, 5-PCB 竞争电解水所产生的氢从而使 2, 4, 5-PCB 脱氯效果不佳.

由图 2 可知, $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HPCD 溶液与 $0.4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TAAB 和 THAB 溶液中, 2, 4, 5-PCB 的脱氯效果相当, 而且 HPCD 无毒无害易降解, 其溶液中电解反应条件低, 是电还原脱氯较优的增溶剂.

2.3 增溶剂影响脱氯效果的机理解析

增溶剂既可以单分子存在于水相，也可能以多分子聚集成胶束；同时，还能够吸附于 ACF表面。有机污染物则既可以溶解于水相，又可以与增溶剂结合，还可以吸附于 ACF的表面；甚至可以被 ACF的增溶剂所吸附^[10]。

阳离子表面活性剂根据它们在溶液中能否形成胶束可以分为以下两类。TMAB至 THAB在实验条件下虽然可能无法形成胶束，但可以产生“笼状效应”。所谓笼状效应^[7]指荷正电的阳离子表面活性剂中的疏水基团被甲醇和水形成的氢键所包围，而疏水的反应物为了减少 Gibbs自由能自发地和表面活性剂的疏水基团相结合，并在电场作用下定向迁移至阴极而发生反应。

由图 3(a)可见，反应物和产物在溶液、单体表面活性剂、ACF表面和吸附于 ACF表面的表面活性剂中进行分配。吸附于活性位点处（即 Pd颗粒和 ACF交界处）的反应物受到水电解产生的原子态的氢的不断攻击而发生脱氯还原反应，生成二氯联苯、一氯联苯和 BP等产物。

CTAB和 DDAB在本实验条件下形成胶束，能对反应物和产物有效增溶。反应物和产物在溶液、表面活性剂胶束内、ACF表面和吸附于 ACF表面的表面活性剂中分配。作用机理如图 3(b)所示。

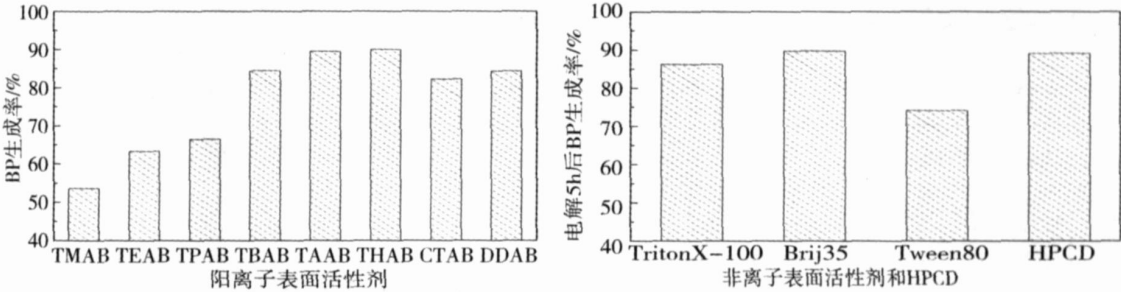


图 2 不同表面活性剂和 HPCD 溶液中电解 5h 后 BP 生成率
Fig. 2 BP productive efficiency after 5h electrolyzing in the surfactants and HPCD solution

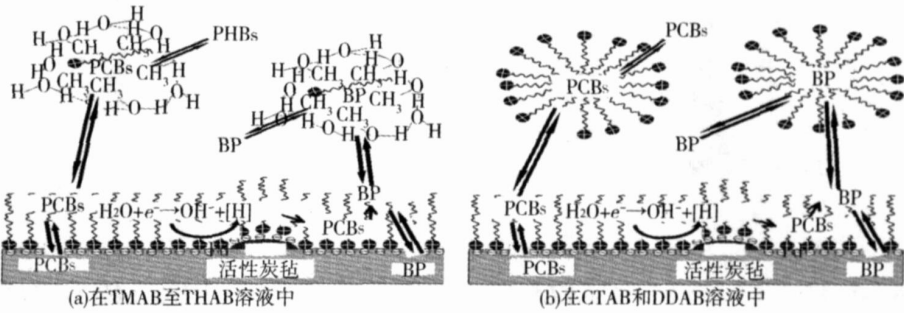


图 3 2,4,5-PCB 电还原脱氯效果图
Fig. 3 The sketch map of the mechanism of 2,4,5-PCB electroreductive dechlorination

结合图 1和图 2分析，TAAB和 THAB溶液中 2,4,5-PCB在 ACF表面的初始吸附率在 70%左右时，电解 5h后 BP生成率最高。而在初始吸附率过高或过低的溶液中，2,4,5-PCB的脱氯效率并非最高。由此推测，反应物和产物在 ACF表面、表面活性剂和溶液中的分配决定了 2,4,5-PCB脱氯效果。

与阳离子表面活性剂不同，电解时非离子表面活性剂和 HPCD在 ACF表面吸附仅有范德华力作用而没有静电吸引。因此，在电还原脱氯的过程中没有电迁移的作用。然而，实验数据表明，非离子表面活性剂和 HPCD溶液中 2,4,5-PCB的脱氯效率并不低于阳离子表面活性剂溶液中的脱氯效率。可以推断，电迁移过程对 2,4,5-PCB脱氯效果的影响很弱。

非离子表面活性剂的临界胶束浓度通常在 $1\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下，因此很容易形成胶束并对 2,4,5-PCB及其脱氯产物有效增溶，完成脱氯过程，其中 2,4,5-PCB的脱氯效果普遍较好。而 HPCD由于具有“内部疏水和外部亲水”的结构，因此和非极性的 ACF结合性能很弱，在 ACF表面吸附很少。同时，

一个 HPCD 分子即相当于一个表面活性剂胶束, 达到相同增溶程度时, 其使用量远少于表面活性剂。而且 HPCD 无毒无害易降解, 电解反应条件低, 是较优的增溶剂。

若增溶剂对反应物和产物的增溶能力过弱, 反应物和产物被大量吸附于 ACF 非活性位点处并难于移动, 导致活性位点处的反应物不能连续补充, 产物不能及时移除, 反应被遏制; 若增溶剂的增溶能力过强, 反应物大量存在于溶液中而造成活性位点处反应物的浓度偏低, 反应同样被限制。

3 结论

对于疏水基团为等链烷基的阳离子表面活性剂, 疏水基团碳链愈长, 其溶液中 2, 4, 5-PCB 脱氯效果愈好。在阳离子表面活性剂 (如 CTAB 和 DDAB) 和非离子表面活性剂 (如 Triton X-100、Brij 35 和 Tween 80) 溶液中, 2, 4, 5-PCB 脱氯效果较好。HPCD 溶液中电解反应条件低, 2, 4, 5-PCB 脱氯效果好; 而其本身无毒无害易降解, 因此是电还原脱氯时较优的增溶剂。

参 考 文 献

- [1] 毕新慧, 徐晓白, 多氯联苯的环境行为. 化学进展, 2000, 12 (2) 152—160
- [2] Kulikov SM, Plekhanov V P, Tsyganok A I et al., Electrochemical Reductive Dechlorination of Chlororganic Compounds on Carbon Cloth and Metal Modified Carbon Cloth Cathodes. *Electrochim. Acta*, 1996, 41 (4) 527—531
- [3] Rusling J, Controlling Electrochemical Catalysis with Surfactant Microstructures. *Accounts Chem. Res.*, 1991, 24 75—81
- [4] Zhang S, Rusling J F, Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls by Electrochemical Catalysis in a Bicontinuous Microemulsion. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27 1375—1380
- [5] Iwunze M O, Rusling J F, Aqueous Lamellar Surfactant System for Mediated Electrolytic Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 266 197—201
- [6] Iwunze M O, Sucheta A, Rusling J F, Bicontinuous Microemulsions as Media for Electrochemical Studies. *Anal. Chem.*, 1990, 62 644—649
- [7] Tsyganok A I, Dechlorination of Chloroaromatics by Electrocatalytic Reduction over Palladium-Loaded Carbon Felt at Room Temperature. *Chemosphere*, 1999, 39 (11) 1819—1831
- [8] Tsyganok A I, Otsuka K, Selective Dechlorination of Chlorinated Phenoxy Herbicides in Aqueous Medium by Electrocatalytic Reduction over Palladium-Loaded Carbon Felt. *Appl. Catal. B-Environ.*, 1999, 22 15—26
- [9] Friberg S E, Hasinovic H, Yin Q et al., The System Water-Ethanol-Didodecyl dimethylammonium Bromide Phase Equilibria and Vapor Pressures. *Colloid Surface A*, 1999, 156 145—156
- [10] Edwards D A, Adeel Z, Luthy R G, Distribution of Nonionic Surfactant and Phenanthrene in a Sediment/Aqueous System. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28 1550—1560

THE EFFECTS OF SOLUBILIZERS ON 2, 4, 5-PCB ELECTROREDUCTIVE DECHLORINATION BY Pd MODIFIED ACF ELECTRODE IN AQUEOUS PHASE

SHUAIDan-meng YANG Bo YU Gang

(Department of Environmental Science and Engineering, POPs Research Center, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

ABSTRACT

The research studied the effects of different solubilizers on 2, 4, 5-PCB electroreductive dechlorination by Pd modified active carbon felt (ACF), and investigated the mechanism of influence on dechlorination effect by cationic surfactants. The results demonstrate that dechlorination efficiency of 2, 4, 5-PCB rises with the bulk of hydrophobic radicals when using cationic surfactants as solubilizers, which have isometric carbon chains. The dechlorination efficiency is fairly high in the solution with high-solubilization-capacity cationic and nonionic surfactants. Hydropropyl- β -cyclodextrin (HPCD) is nontoxic, innocuous and readily degradable while dechlorination of 2, 4, 5-PCB is easy and efficacious in its solution; thus HPCD is a preferable solubilizer.

Keywords: polychlorinated biphenyls, electroreductive dechlorination, hydropropyl- β -cyclodextrin.