

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20230060

热活化过硫酸钠降解水体中咪唑氯盐类离子液体

王鑫蕊¹, 贾青竹¹, 闫方友², 王强²

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 离子液体(ionic liquids, ILs)具有较高的化学稳定性和抗生物降解性,尤其是广泛使用的咪唑基离子液体,由于其存在潜在的生态毒性和环境风险,所以高效去除水体环境中的离子液体迫在眉睫。本实验采用热活化过硫酸钠高级氧化技术降解水体中的1-乙基-3-甲基咪唑氯盐(EMICl),考察不同反应体系、反应温度、氧化剂投加量、初始pH和共存无机阴离子对离子液体降解效果的影响。结果表明,与单独加热和单独过硫酸钠氧化相比,热活化过硫酸钠能有效降解EMICl。在反应温度为60℃、过硫酸钠投加量为1mmol/L、初始pH为7.0时,2h内EMICl(10mg/L)的去除率高达96.55%。此外,EMICl的降解符合准一级反应动力学,EMICl氧化时的活化能为94.45kJ/mol。硫酸根自由基(SO₄^{•-})和羟自由基(·OH)是降解EMICl的主要活性物质。密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算结果表明,EMICl首先被攻击的主要位点是咪唑环上的C原子,其次是烷基侧链。

关键词: 过硫酸钠; 离子液体; 热活化; 降解; 反应动力学

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2024)01-0042-08

Degradation of Imidazolium Chloride Ionic Liquids in Water by Thermally Activated Sodium Persulfate

WANG Xinrui¹, JIA Qingzhu¹, YAN Fangyou², WANG Qiang²

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology,

Tianjin 300457, China)

Abstract: Ionic liquids (ILs) have high chemical stability and resistance to biodegradation, especially the widely used imidazolium-based ILs, and their efficient removal from the water environment is imminent due to their potential ecotoxicity and environmental risks. In this experiment, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMICl) in water was degraded by thermally activated sodium persulfate advanced oxidation processes, and the effects of different reaction systems, reaction temperature, oxidant dosage, initial pH and coexisting inorganic anions on the degradation effect of ILs were investigated. The results showed that thermally activated sodium persulfate could effectively degrade ionic liquids compared to thermal alone and sodium persulfate alone. The removal rate of EMICl (10 mg/L) was up to 96.55% in 2 h when the reaction temperature was 60 °C, the sodium persulfate dosage was 1 mmol/L, and the initial pH was 7.0. Moreover, the degradation of EMICl was followed the pseudo-first-order reaction kinetics, with an activation energy of 94.45 kJ/mol for the EMICl oxidation. SO₄^{•-} and ·OH were the main active species for the degradation of EMICl. Density functional theory (DFT) calculations indicated that the first major site attacked by EMICl were the C atoms on imidazolium ring, followed by the alkyl side chain.

Key words: sodium persulfate; ionic liquids; thermal activation; degradation; reaction kinetics

引文格式:

王鑫蕊, 贾青竹, 闫方友, 等. 热活化过硫酸钠降解水体中咪唑氯盐类离子液体[J]. 天津科技大学学报, 2024, 39(1): 42-49.

收稿日期: 2023-03-16; 修回日期: 2023-05-13

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22278319)

作者简介: 王鑫蕊(1995—), 女, 河北唐山人, 硕士研究生; 通信作者: 贾青竹, 教授, jiaqingzhu@tust.edu.cn

WANG X R, JIA Q Z, YAN F Y, et al. Degradation of imidazolium chloride ionic liquids in water by thermally activated sodium persulfate[J]. Journal of Tianjin university of science & technology, 2024, 39(1): 42-49.

离子液体(ionic liquids, ILs)是一种有机盐,通常由体积相对较大、不对称的有机阳离子和体积相对较小的无机或有机阴离子组合而成,也被称为室温离子液体。由于离子液体具有极低的蒸气压、可调的结构性能、良好的热稳定性,所以被广泛应用于多个领域^[1-2]。然而,随着离子液体的广泛应用,大量离子液体因其较强的溶解性而不可避免地通过废水进入环境中。据报道,离子液体具有细胞毒性、环境毒性和微生物毒性,一些离子液体的生态毒性甚至高于传统的有机溶剂^[3]。因此,开发一种高效、清洁的方法去除水体中的离子液体具有重要意义。

有研究^[4-5]表明,大多数离子液体具有很强的化学稳定性,尤其是广泛使用的咪唑基离子液体,基于生物技术的降解效果不能尽如人意。高级氧化工艺(AOPs)已被认为是一种有前途的环境修复技术。然而,传统高级氧化工艺如紫外线/H₂O₂法^[6]成本较高且效率较低,芬顿法^[7]和类芬顿法^[8]可能会产生大量的含铁污泥^[9],这些不足之处限制了它们的应用。

基于硫酸根自由基的高级氧化工艺(SO₄⁻-AOPs)是一种很有前途的原位化学氧化技术,被广泛应用于已污染地下水和土壤的修复^[10]。Zhang等^[11]使用Ag@Pd/K₂S₂O₈/vis工艺降解1-丁基-3-甲基咪唑溴盐,结果表明在12h内1-丁基-3-甲基咪唑溴盐的去除率高达74.21%。SO₄⁻具有较高的氧化还原电位(E_0 为2.5~3.1V),主要通过电子转移机制与有机化合物反应,许多无机和有机化合物与SO₄⁻反应的二级反应速率常数为 $10^6 \sim 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ^[12]。与羟自由基($\cdot\text{OH}$)相比,SO₄⁻的选择性更强,在水中的半衰期更长,对pH耐受范围更广(pH为2~10)^[13]。

SO₄⁻可以由过硫酸钠经热能、过渡金属催化、紫外线照射、微波、超声波和碳基催化剂活化而产生。热活化因其高效环保而受到广泛关注^[14];在实际应用中,与原位热修复技术相结合,使该技术成为一个有吸引力的选择。廖云燕^[15]研究热活化过硫酸盐技术对阿特拉津的降解,去除率高达98%。热活化过硫酸钠高级氧化方法经济成本低,是一种简单、高效、清洁的降解方法,具有较好的实际应用价值。

本工作利用过硫酸钠作为氧化剂,研究热活化过硫酸钠对1-乙基-3-甲基咪唑氯盐(EMICl)的降解效果,对比单独过硫酸钠氧化、单独加热和热活化过硫酸钠氧化3个体系对离子液体溶液的去除率。考察

反应温度、过硫酸钠投加量、pH和共存无机阴离子对离子液体降解效果的影响,并进行动力学分析。通过自由基淬灭实验,探究了该体系中起主导氧化作用的自由基;基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)分析了EMICl的降解机理。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

EMICl,分析纯,中国科学院兰州化学物理研究所;过硫酸钠、无水乙醇、叔丁醇、氢氧化钠,分析纯,天津市江天化工技术股份有限公司;碳酸氢钠、无水碳酸钠、无水硫酸钠、氯化钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;磷酸二氢钾、磷酸、三乙胺,色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。实验过程中使用的超纯水由Milli-Q超纯水系统制备。

pHS-3E型pH计,上海仪电科学仪器有限公司;LC-20AT型高效液相色谱仪,日本岛津公司,配以Symmetry C18色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm)和紫外-可见光可变波长检测器;AL204型电子天平,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器,上海仪昕科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

配制250 mL初始质量浓度为10 mg/L的离子液体溶液,置于玻璃反应器中,投加一定量的过硫酸钠(作为氧化剂),将玻璃反应器置于集热式恒温加热磁力搅拌器上。按规定的的时间间隔取2.0 mL反应液,取出后立即添加无水乙醇淬灭反应体系中的自由基,样品经0.22 μm微孔滤膜过滤。用高效液相色谱仪测定水样中离子液体的质量浓度,计算其去除率。

1.3 分析方法

采用高效液相色谱仪测定离子液体的质量浓度。柱温保持在30℃。流动相是甲醇和pH=3.0的25 mmol/L磷酸盐缓冲液(KH₂PO₄/H₃PO₄)混合溶液与0.5%三乙胺水溶液(体积比为1:9)。流量为0.5 mL/min,进样体积为20 μL。在212 nm处测定离子液体的质量浓度。采用准一级动力学模型描述离子液体的降解过程。

$$\ln(\rho_t / \rho_0) = -kt \quad (1)$$

式中: ρ_t 为 t 时刻离子液体的质量浓度,mg/L; ρ_0 为离子液体的初始质量浓度,mg/L; k 为准一级反应速

率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min 。

2 结果与讨论

2.1 不同体系中 EMICI 的降解效果

为了评价热活化过硫酸钠的氧化性能, 实验对比了单独过硫酸钠氧化、单独加热和热活化过硫酸钠氧化对离子液体的降解效果, 结果如图 1 所示。离子液体的初始质量浓度为 10 mg/L , 反应温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 氧化剂过硫酸钠的投加量为 1 mmol/L 。从图 1 可知, 不同体系 EMICI 的降解效果: 热活化过硫酸钠氧化 > 单独加热 > 单独过硫酸钠氧化。在单独过硫酸钠氧化和单独加热的条件下, 120 min 时 EMICI 的质量浓度基本保持不变, 去除率分别为 0.51% 和 2.68% , 表明它们对离子液体的降解没有效果。在热活化过硫酸钠氧化体系中, 120 min 时 EMICI 的去除率提高到 96.55% , 这主要是因为常温下过硫酸钠主要以 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的形式存在, 它很难转化为 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 而加热后热能可有效活化过硫酸钠, 导致 $\text{O}-\text{O}$ 键均匀裂解, 产生强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ [16], 如式 (2) 所示。因此, 热能活化过硫酸钠可高效促进离子液体的降解。

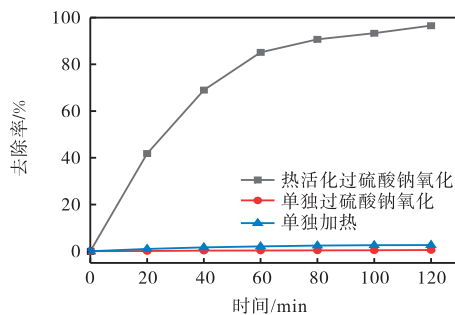


图 1 不同体系对 EMICI 的降解效果

Fig. 1 Removal efficiency of EMICI in different systems

2.2 反应温度对 EMICI 降解的影响

反应温度直接影响离子液体的降解效果。实验中离子液体的初始质量浓度为 10 mg/L , 氧化剂过硫酸钠的投加量为 1 mmol/L , 设置了 5 个不同的反应温度 (30 、 40 、 50 、 60 、 $70 \text{ }^\circ\text{C}$), 考察反应温度对 EMICI 降解的影响, 实验结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 在热活化过硫酸钠体系中, 随着反应温度的升高, 离子液体的去除率逐渐增大。当反应温度从 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应 120 min 后, 离子液体的去除率从 6.59% 提高到 96.59% 。结果表明, 反应温度对 EMICI 的降解有显著影响, 高温可以加速分子碰撞, 从而促

进过硫酸钠中 $\text{O}-\text{O}$ 键的均匀裂解, 提高 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的产量 [17], 更有利于 EMICI 的降解。当反应温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 离子液体的最终去除率无显著差异。因此, 根据 EMICI 的降解效果和经济成本, 确定了最佳反应温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

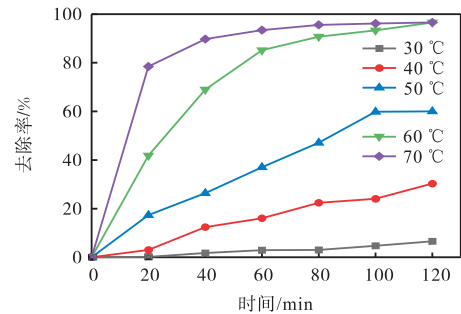


图 2 反应温度对 EMICI 降解效果的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on removal efficiency of EMICI

为了进一步探讨反应温度对离子液体降解效果的影响, 进行动力学拟合分析, 结果如图 3 和表 1 所示。结果显示, 不同温度下的 $\ln(\rho_t/\rho_0)$ 与时间具有良好的线性关系, R^2 均大于 0.9 , 说明离子液体的降解符合准一级动力学模型。当反应温度从 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应速率常数 k 从 0.0005 min^{-1} 增加到 0.0371 min^{-1} , 说明离子液体的降解速率和反应温度呈正相关。

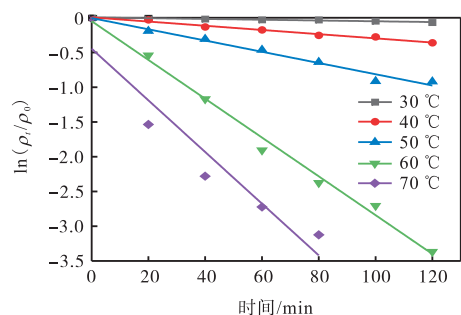


图 3 不同反应温度体系中的动力学拟合

Fig. 3 Kinetic fitting analysis in different reaction temperature systems

表 1 不同反应温度下 EMICI 的降解动力学

Tab. 1 Degradation kinetics of EMICI with different reaction temperatures

反应温度/ $^\circ\text{C}$	线性方程	k/min^{-1}	R^2
30	$y = -0.0005x + 0.0052$	0.0005	0.95
40	$y = -0.0030x + 0.0059$	0.0030	0.98
50	$y = -0.0081x - 0.0044$	0.0081	0.98
60	$y = -0.0279x - 0.0488$	0.0279	0.99
70	$y = -0.0371x - 0.4452$	0.0371	0.91

通过阿伦尼乌斯方程〔式(3)〕进一步分析温度与表观速率常数(k_{obs})的关系。由图4可以看出, $\ln k_{\text{obs}}$ 与 T^{-1} 具有良好的线性关系($R^2 = 0.964$)。结果表明,在30~70℃范围内,热活化过硫酸钠体系中EMICl的降解符合阿伦尼乌斯方程。由得到的线性方程,计算得到EMICl氧化时的活化能为94.45 kJ/mol。

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

式中: k_{obs} 为表观速率常数; A 为指前因子; E_a 为活化能, kJ/mol; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。

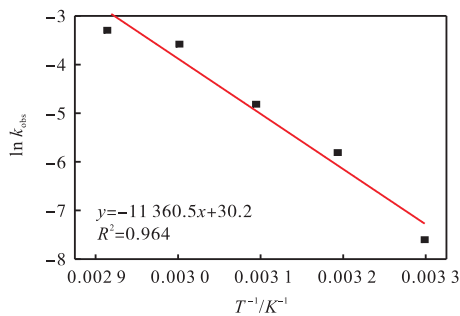


图4 $\ln k_{\text{obs}}$ 与 T^{-1} 的关系

Fig. 4 Relationship between $\ln k_{\text{obs}}$ and T^{-1}

2.3 氧化剂投加量对EMICl降解的影响

为了研究氧化剂过硫酸钠投加量对离子液体废水的降解效果,在离子液体的初始质量浓度为10 mg/L、反应温度为60℃的条件下,对5个不同氧化剂投加量(0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mmol/L)的体系进行实验,去除率结果如图5所示,动力学拟合分析结果如图6和表2所示。

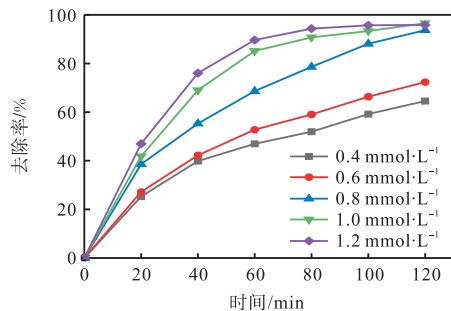


图5 氧化剂投加量对EMICl降解效果的影响

Fig. 5 Effect of oxidant dosage on removal efficiency of EMICl

由图5和图6可知,氧化剂过硫酸钠的投加量从0.4 mmol/L增加到1 mmol/L,EMICl的去除率从64.56%升高到96.55%,对应的 k 从 0.0081 min^{-1} 提高到 0.0279 min^{-1} 。不同氧化剂投加量下的 $\ln(\rho_t/\rho_0)$

与时间具有良好的线性关系, R^2 均大于0.9(表2),表明EMICl的降解符合准一级动力学模型。在一定的浓度范围内,随着过硫酸钠投加量的增加,产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,从而促进EMICl的降解。然而,氧化剂过硫酸钠投加量增加至1.2 mmol/L时,离子液体的去除率略微下降至95.84%。这是因为过量的过硫酸钠会引起 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的猝灭〔式(4)和(5)〕^[18],导致自由基的竞争与消耗,不利于目标污染物的降解。因此,降解EMICl废水的最佳氧化剂投加量为1 mmol/L。

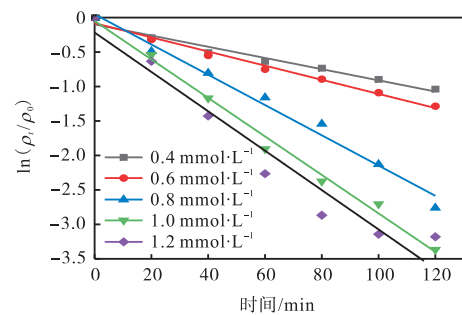


图6 不同氧化剂投加量体系中的动力学拟合

Fig. 6 Kinetic fitting analysis in different oxidant dosage systems

表2 不同氧化剂投加量下EMICl的降解动力学

Tab. 2 Degradation kinetics of EMICl with different oxidant dosages

投加量/(mmol·L ⁻¹)	线性方程	k/min^{-1}	R^2
0.4	$y = -0.0081x - 0.0985$	0.0081	0.97
0.6	$y = -0.0103x - 0.0822$	0.0103	0.99
0.8	$y = -0.0220x + 0.0488$	0.0220	0.98
1.0	$y = -0.0279x - 0.0488$	0.0279	0.99
1.2	$y = -0.0285x - 0.2170$	0.0285	0.94

2.4 初始pH对EMICl降解的影响

在活化过硫酸钠降解污染物体系中,pH是一个需要考虑的重要因素。为了研究初始pH在热活化过硫酸钠体系中对EMICl降解效果的影响,在EMICl初始质量浓度为10 mg/L、反应温度为60℃、氧化剂过硫酸钠的投加量为1 mmol/L的条件下,对4个不同初始pH(3、5、7和9)体系进行实验,结果如图7所示。从图7中可以看出,随着初始pH从3增加到7,在120 min时,EMICl的降解率从49.17%增加到96.55%,然而pH增加到9时,EMICl的降解率下降到67.13%。这说明中性条件有利于热活化过硫酸钠氧化过程中EMICl的降解。对不同初始pH的EMICl的降解过程进行动力学分析,结果见图8和表

3. 图 8 和表 3 的结果表明, $\ln(\rho_t/\rho_0)$ 与时间具有良好的线性关系, R^2 均大于 0.9, 离子液体的降解符合准一级动力学模型。不同初始 pH 下离子液体的 k 分别为 0.006 0、0.017 4、0.027 9、0.009 2 min^{-1} 。在酸性溶液中, 过硫酸钠主要以 HS_2O_8^- 的形式存在 [式 (6)], 此时 H^+ 浓度较高, HS_2O_8^- 很难转化为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式 (7)]^[19], 降低离子液体的降解效果。在碱性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 因与 OH^- 反应 [式 (8)] 而被消耗^[20], 从而抑制了离子液体的降解。因此, 在中性条件下, 热活化过硫酸钠体系对离子液体的降解效果较好。

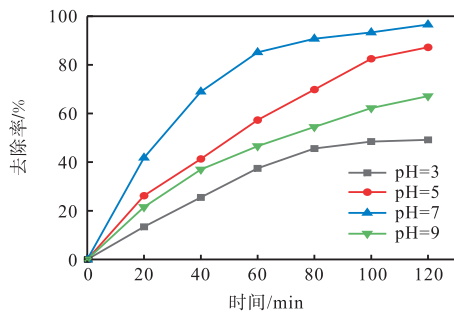
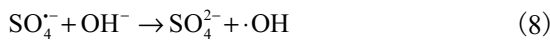
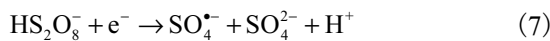


图 7 不同初始 pH 对 EMICI 降解效果的影响

Fig. 7 Effect of different initial pH on removal efficiency of EMICI

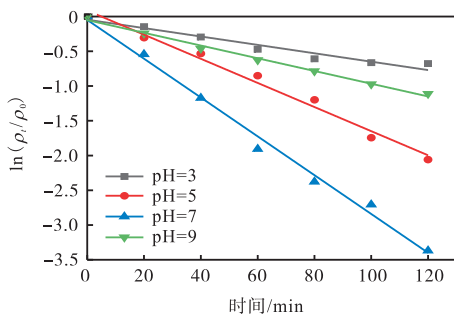


图 8 不同初始 pH 体系中的动力学拟合

Fig. 8 Kinetic fitting analysis in different initial pH systems

表 3 不同初始 pH 中 EMICI 的降解动力学

Tab. 3 Degradation kinetics of EMICI with different initial pH

初始 pH	线性方程	k/min^{-1}	R^2
3	$y = -0.0060x - 0.0458$	0.0060	0.95
5	$y = -0.0174x + 0.0859$	0.0174	0.99
7	$y = -0.0279x - 0.0488$	0.0279	0.99
9	$y = -0.0092x - 0.0515$	0.0092	0.99

2.5 共存无机阴离子对 EMICI 降解的影响

水中存在的无机阴离子对污染物的降解可能有显著影响。因此, 考察无机阴离子 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 对热活化过硫酸钠体系中降解 EMICI 的影响, 实验结果如图 9 所示。实验中离子液体初始质量浓度为 10 mg/L, 反应温度为 60 $^\circ\text{C}$, 氧化剂过硫酸钠投加量为 1 mmol/L, 初始 pH 为 7, 阴离子投加量均为 5 mmol/L。

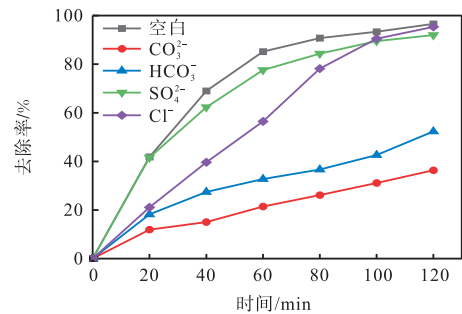


图 9 共存无机阴离子对 EMICI 降解效果的影响

Fig. 9 Effect of coexisting inorganic anions on removal efficiency of EMICI

从图 9 中可以看出, 热活化过硫酸钠体系不加入无机阴离子时, 120 min 时 EMICI 的去除率为 96.55%。在加入 Cl^- 和 SO_4^{2-} 后, 120 min 时 EMICI 的去除率分别略微下降至 95.33% 和 91.93%, 对应的降解动力学常数分别下降至 0.025 8 min^{-1} 和 0.021 2 min^{-1} (图 10 和表 4)。

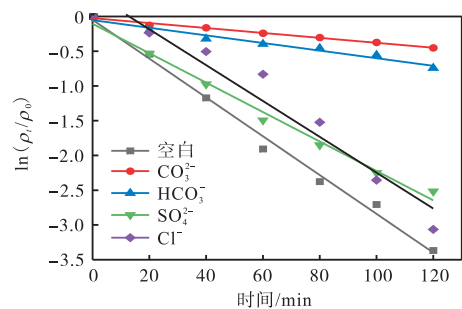


图 10 共存无机阴离子体系中 EMICI 的降解动力学拟合

Fig. 10 Kinetic fitting analysis of EMICI degradation in coexisting inorganic anions systems

Cl^- 和 SO_4^{2-} 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成活性较低的 Cl^\cdot 、 Cl_2^\cdot 和 ClOH^\cdot 等自由基^[21], 对 EMICI 的降解有轻微的抑制作用。当加入 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 时, 热活化过硫酸钠体系对 EMICI 的去除率分别下降至 36.35%、52.33%, 降解动力学常数分别下降至 0.003 6 min^{-1} 和 0.005 5 min^{-1} (图 10 和表 4)。这主要是因为 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 会淬灭部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ^[22], 从而导致 EMICI 的降解效果下降。因此, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 对热活化过硫酸

钠体系降解 EMICl 有明显的抑制作用。

表 4 共存无机阴离子下 EMICl 的降解动力学

Tab. 4 Degradation kinetics of EMICl with coexisting inorganic anions

无机阴离子	线性方程	k/min^{-1}	R^2
空白	$y = -0.0279x - 0.0488$	0.0279	0.99
CO_3^{2-}	$y = -0.0036x - 0.0242$	0.0036	0.99
HCO_3^-	$y = -0.0055x - 0.0531$	0.0055	0.97
SO_4^{2-}	$y = -0.0212x - 0.1051$	0.0212	0.99
Cl^-	$y = -0.0258x + 0.3315$	0.0258	0.94

2.6 主要自由基种类的鉴定

在各种活化过硫酸钠的氧化体系中,硫酸根自由基和羟自由基是参与反应的两个主要自由基。乙醇(EtOH)与 $\cdot\text{OH}$ 反应的二阶反应速率常数大约是与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应的50倍。叔丁醇(TBA)与 $\cdot\text{OH}$ 反应的二阶反应速率常数约为与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应的1000倍^[23]。为了确定热活化过硫酸钠体系降解离子液体的主要自由基,进行自由基淬灭实验,结果如图11所示。离子液体的初始质量浓度为10 mg/L,反应温度为60℃,氧化剂过硫酸钠投加量为1 mmol/L,初始pH为7。

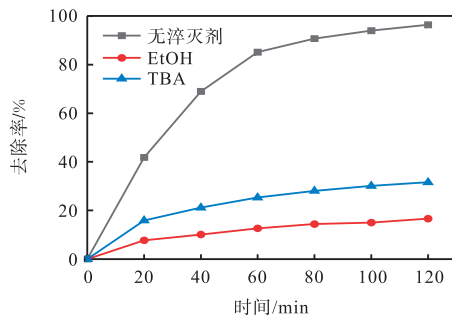


图 11 自由基淬灭剂对 EMICl 降解的影响

Fig. 11 Effect of radical scavengers on degradation of EMICl

由图 11 可知,在不添加自由基清除剂的情况下,120 min 时 EMICl 的去除率可以达到 96.55%。在分别添加乙醇和叔丁醇后,120 min 时离子液体的去除率分别下降到 16.63% 和 31.61%,对 EMICl 的降解有明显的抑制作用。这些结果表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是热活化过硫酸钠体系的主要活性物质,在 EMICl 的降解过程中发挥重要作用。

电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)可以进一步证明自由基的存在。以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为自由基捕获剂,对热活化过硫酸钠体系中生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 进行鉴定,结果如图 12 所示。由图 12 可以看出,在未加热的条件下(过硫酸钠和 DMPO),没有出现明显的

峰。在 5 min 和 20 min 时,DMPO-OH 加合物形成了 4 个信号,其峰强度为 1:2:2:1(超精细分裂常数 $a_{\text{H}} = a_{\text{N}} = 14.8 \text{ G}$)^[24],表明有 $\cdot\text{OH}$ 的产生。在 20 min 时, $\cdot\text{OH}$ 的信号峰逐渐减弱。在 5 min 和 20 min 时,DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 有 6 个信号,其峰强度为 1:1:1:1:1:1(超精细分裂常数 $a_{\text{N}} = 13.2 \text{ G}$, $a_{\text{H}} = 9.6 \text{ G}$, $a_{\text{H}} = 1.48 \text{ G}$, $a_{\text{H}} = 0.78 \text{ G}$)^[25],表明有 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成。在 20 min 时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的信号峰略微增强。结果表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 均参与了离子液体的降解。

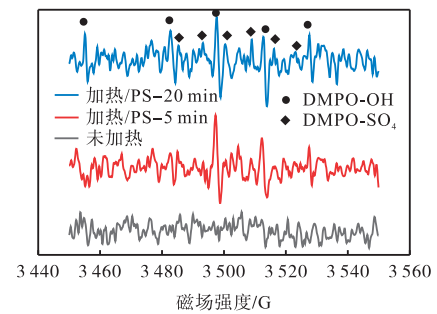


图 12 热活化过硫酸钠体系中的 EPR 光谱

Fig. 12 EPR spectra in thermally activated persulfate system

2.7 基于 DFT 的 EMICl 降解机理

DFT 计算已被证明是研究反应机理和预测反应点的可靠方法^[26]。根据自然布居分析(NPA)电荷,使用 Gaussian 16 计算了 EMICl 原子的福井指数(f^- 、 f^+ 、 f^0),结果见表 5 和图 13。

表 5 EMICl 的福井指数

Tab. 5 Fukui index of EMICl

编号	原子	f^-	f^+	f^0
1	N	0.00276	0.07880	0.04078
2	C	0.20949	0.40875	0.30912
3	N	-0.00089	0.08081	0.03996
4	C	0.28292	0.07828	0.18060
5	C	0.27399	0.06540	0.16970
6	H	0.04029	0.05183	0.04606
7	H	0.03925	0.03049	0.03487
8	H	0.03949	0.03033	0.03491
9	C	-0.00513	-0.00274	-0.00394
10	C	0.00094	0.00093	0.00094
11	H	0.01910	0.02671	0.02291
12	H	0.01804	0.02820	0.02312
13	H	0.01194	0.01811	0.01503
14	H	0.00743	0.00928	0.00836
15	H	0.00705	0.01079	0.00892
16	C	-0.00591	-0.00205	-0.00398
17	H	0.02128	0.03285	0.02707
18	H	0.02168	0.03536	0.02852
19	H	0.01631	0.01787	0.01709

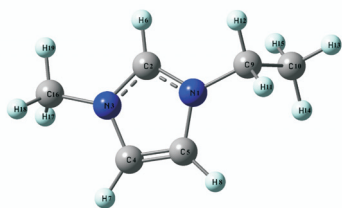


图 13 EMICI 的结构图

Fig. 13 Structure diagram of EMICI

从表 5 可以看出, C4 和 C5 的 f^- 值较高, 这很容易导致亲电攻击反应。C2 和 C4 具有较高的 f^+ 值, 表示这些位点易于发生亲核反应。C2 和 C4 的 f^0 值也较高, 表明它们更容易受到自由基的攻击。因此, EMICI 首先被攻击的主要位点是咪唑环上的 C 原子, 其次是烷基侧链。最后, SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$ 通过氢原子提取和电子转移反应等将 EMICI 降解为有机中间产物, 进一步矿化并分解为二氧化碳和水等小分子物质。

3 结 论

热活化过硫酸钠技术能够高效促进离子液体 EMICI 的降解, 与单独加热和单独过硫酸钠相比, 热活化过硫酸钠对 EMICI 的降解效果显著增加。当初始 pH 为 7.0、反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、过硫酸钠投加量为 1 mmol/L 时, 在 2 h 内 EMICI (10 mg/L) 的去除率高达 96.55%。此外, EMICI 的降解过程符合准一级动力学模型, R^2 均大于 0.9。EMICI 氧化时的活化能为 94.45 kJ/mol 。共存的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 略微抑制了离子液体的降解, 而 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 呈现出明显的抑制作用。基于自由基淬灭实验和电子顺磁共振测试, 结果表明 SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$ 是热活化过硫酸钠体系中降解 EMICI 的主要活性物质。DFT 计算表明 EMICI 首先被攻击的主要位点是咪唑环上的 C 原子, 其次是烷基侧链。

参考文献:

- [1] OLIVIER-BOURBIGOU H, MAGNA L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions[J]. Journal of molecular catalysis A: chemical, 2002, 182: 419-437.
- [2] PLECHKOVA N V, SEDDON K R. Applications of ionic liquids in the chemical industry[J]. Chemical society reviews, 2008, 37(1): 123-150.
- [3] PHAM T P T, CHO C W, YUN Y S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review[J]. Water research, 2010, 44(2): 352-372.
- [4] STOLTE S, ABDULKARIM S, ARNING J, et al. Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds[J]. Green chemistry, 2008, 10(2): 214-224.
- [5] JORDAN A, GATHERGOOD N. Biodegradation of ionic liquids: a critical review[J]. Chemical society reviews, 2015, 44(22): 8200-8237.
- [6] STEPNOWSKI P, ZALESKA A. Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids[J]. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 2005, 170(1): 45-50.
- [7] GOMEZ-HERRERO E, TOBAJAS M, POLO A, et al. Removal of imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids by Fenton oxidation[J]. Environmental science and pollution research, 2018, 25: 34930-34937.
- [8] ZHOU H M, SHEN Y Y, LV P, et al. Degradation pathway and kinetics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromides oxidation in an ultrasonic nanoscale zero-valent iron/hydrogen peroxide system[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 284: 241-252.
- [9] DAUD N K, HAMEED B H. Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 176(1/2/3): 938-944.
- [10] BEKRIS L, FRONTISTIS Z, TRAKAKIS G, et al. Graphene: a new activator of sodium persulfate for the advanced oxidation of parabens in water[J]. Water research, 2017, 126: 111-121.
- [11] ZHANG L, LU W W, XU P, et al. Plasmon-mediated activation of persulfate for efficient photodegradation of ionic liquids over Ag@Pd core-shell nanocubes[J]. Applied catalysis B: environmental, 2022, 301: 120751.
- [12] NETA P, GRODKOWSKI J. Rate constants for reactions of phenoxy radicals in solution[J]. Journal of physical and chemical reference data, 2005, 34(1): 109-199.
- [13] LIN K Y A, ZHANG Z Y. Degradation of Bisphenol A using peroxy monosulfate activated by one-step prepared sulfur-doped carbon nitride as a metal-free heterogeneous catalyst[J]. Chemical engineering journal, 2017, 313: 1320-1327.
- [14] LALAS K, ARVANITI O S, ZKERI E, et al. Thermally

- activated persulfate oxidation of ampicillin: kinetics, transformation products and ecotoxicity[J]. *Science of the total environment*, 2022, 846: 157378.
- [15] 廖云燕. 利用活化过硫酸盐技术去除水中阿特拉津的研究[D]. 南京:南京农业大学, 2014.
- [16] REN T L, MA X W, WU X Q, et al. Degradation of imidazolium ionic liquids in a thermally activated persulfate system[J]. *Chemical engineering journal*, 2021, 412: 128624.
- [17] JI Y F, SHI Y Y, DONG W, et al. Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution[J]. *Chemical engineering journal*, 2016, 298: 225–233.
- [18] MONTEAGUDO J M, DURÁN A, GONZÁLEZ R, et al. In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe^{2+} ions, and H_2O_2 [J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2015, 176: 120–129.
- [19] TAN C Q, ZHAO H, WANG X, et al. Feasibility of micropollutants removal by solar-activated persulfate: reactive oxygen species formation and influence on DBPs[J]. *Water research*, 2022, 210: 117981.
- [20] MA Q L, ZHANG H X, ZHANG X Y, et al. Synthesis of magnetic $\text{CuO}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite and its high activity for degradation of levofloxacin by activation of persulfate[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 360: 848–860.
- [21] LIU L, LIN S, ZHANG W, et al. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfachloropyridazine in heat-activated persulfate oxidation process[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 346: 515–524.
- [22] ASGHAR A, RAMAN A A A, DAUD W M A W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review[J]. *Journal of cleaner production*, 2015, 87: 826–838.
- [23] HUANG H X, GUO T, WANG K, et al. Efficient activation of persulfate by a magnetic recyclable rape straw biochar catalyst for the degradation of tetracycline hydrochloride in water[J]. *Science of the total environment*, 2021, 758: 143957.
- [24] HUANG D L, ZHANG Q, ZHANG C, et al. Mn doped magnetic biochar as persulfate activator for the degradation of tetracycline[J]. *Chemical engineering journal*, 2020, 391: 123532.
- [25] OUYANG D, YAN J C, QIAN L B, et al. Degradation of 1,4-dioxane by biochar supported nano magnetite particles activating persulfate[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 609–617.
- [26] LUO S, GAO L W, WEI Z S, et al. Kinetic and mechanistic aspects of hydroxyl radical-mediated degradation of naproxen and reaction intermediates[J]. *Water research*, 2018, 137: 233–241.

责任编辑:周建军

(上接第14页)

- and immobilization methods[J]. *Chemical society reviews*, 2013, 42(15): 6262–6276.
- [20] DU Y, GAO J, ZHOU L, et al. MOF-based nanotubes to hollow nanospheres through protein-induced soft-templating pathways[J]. *Advanced science*, 2019, 6(6): 1801684.
- [21] GAO J, KONG W, ZHOU L, et al. Monodisperse core-shell magnetic organosilica nanoflowers with radial wrinkle for lipase immobilization[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 309: 70–79.
- [22] 孙宁. 磁性颗粒聚集体表面复合修饰及固定化酶研究[D]. 广州:华南理工大学, 2017.
- [23] HU Y, LIU W, SUN Y. Multiwavelength phototactic micro-motor with controllable swarming motion for “chemistry-on-the-fly”[J]. *ACS Applied materials & interfaces*, 2020, 12(37): 41495–41505.
- [24] LIU T T, SU W C, CHEN Q X, et al. The inhibitory kinetics and mechanism of glycolic acid on lipase[J]. *Journal of biomolecular structure and dynamics*, 2020, 38(7): 2021–2028.

责任编辑:郎婧