

电催化氧化降解对乙酰氨基酚的实验研究

汤海峰¹,王海玲^{1*},魏朋²,朱兆连¹,吴丽瑞¹

(1.南京工业大学环境科学与工程学院,江苏南京211816;

2.上海泓济环保科技股份有限公司,上海200433)

摘要:通过单因素实验探究电催化氧化降解对乙酰氨基酚过程中时间、pH、电流密度、极板间距对其去除效率的影响。实验结果表明,在反应时间为120 min、初始pH为9、电流密度为20 mA/cm²、极板间距为1 cm的条件下,对乙酰氨基酚的去除效率达到90%以上;电催化氧化降解对乙酰氨基酚的过程符合伪一级动力学模型($R^2 > 0.983$)。GC-MS分析结果表明,电催化氧化降解对乙酰氨基酚过程中生成多种有机物,通过标准图谱对照分析,推断出降解过程中可能产生了乙醇酸、乙二酸、苯醌、丁二酸等物质。

关键词:电催化;对乙酰氨基酚;降解产物

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)04-0166-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.037

Study on degradation of acetaminophen by electrocatalytic oxidation

TANG Hai-feng¹, WANG Hai-ling^{1*}, WEI Peng², ZHU Zhao-lian¹, WU Li-rui¹

(1.School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;

2.Shanghai Honess Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai 200433, China)

Abstract: The effects of time, pH, current density and plate spacing on the removal efficiency of acetaminophen are studied via single factor experiment in the process of electrocatalytic oxidation. The results show that the removal rate of acetaminophen can exceed 90% when the reaction time is set for 120 min, pH=9, the current density is 20 mA·m⁻² and the plate spacing is 1 cm. The degradation of acetaminophen via electrocatalytic oxidation method conforms to the pseudo-first-order kinetics model ($R^2 > 0.983$). The results by GC-MS show that many organic substances are generated during the degradation of acetaminophen, which may possibly include glycolic acid, oxalic acid, benzoquinone, succinic acid and other substances through contrast analysis with standard mass spectral data.

Key words: electrocatalysis; acetaminophen; degradation products

对乙酰氨基酚为白色结晶粉末,难溶于水,不溶于石油醚及苯,是一种广泛使用的解热镇痛药^[1]。对乙酰氨基酚具有一定毒性^[2],据报道在河流、水道、污水处理厂的污水中检测到对乙酰氨基酚^[3]。目前,对乙酰氨基酚的主要处理方法有物理法^[4]、生物法^[5]、化学法^[6]。其中物理法只是单一的分离污染物,没有对污染物产生作用。生物法的处理效率不高,处理时间较长,难以大规模的工业生产。化学法相对于前2种方法,具有处理周期短、效果好、效率高等优点。其中电催化氧化法是一种清洁型的处理技术,是在极板两端通入电流,在阳极产生高电位或利用阳极表面产生的活性自由基团来氧化降解废水中的污染物。该方法具有可控性好、环境友好、多功能性等优势^[7-8]。针对扑热息痛制药废水中的主要成分对乙酰氨基酚,笔者采用二维电极电催化氧化法,分别探讨电催化氧化降解对乙酰

氨基酚实验过程中催化时间、pH、极板间距、电流密度对于电催化氧化去除效率的影响。通过GC-MS分析探究对乙酰氨基酚氧化降解可能产生的中间产物,并推测其降解过程。

1 实验部分

1.1 实验药品和仪器

对乙酰氨基酚(APAP)、氢氧化钠、硫酸、双(三甲基硅烷基)乙酰胺、乙酸乙酯等,化学纯;甲醇,色谱纯。

RXN 305D 大功率直流稳压电源,深圳兆信电子仪器有限公司生产;Agilent 高效液相色谱仪,德国生产;BS110S 型精密电子天平,上海湘续实业有限公司生产;磁力加热搅拌器,上海君竺仪器制造有限公司生产;FD-1D-50 冷冻干燥机,上海乔跃电子有限公司生产;GC-MS,Agilent,美国生产;雷磁

收稿日期:2018-07-17;修回日期:2019-01-31

作者简介:汤海峰(1993-),男,硕士研究生,研究方向为废水处理,13770635232@163.com;王海玲(1976-),女,博士,副教授,主要从事污染治理与资源化等方面的研究,通讯联系人,wanghaiing@njtech.edu.cn。

pHS-3C pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产等。

实验装置:本实验中主要采用二维电催化氧化,电催化实验装置主要由3部分构成:大功率直流稳压电源、反应器、电极板,电极板主要为石墨电极(10 cm×0.1 cm×6 cm),具体实验装置如图1所示。

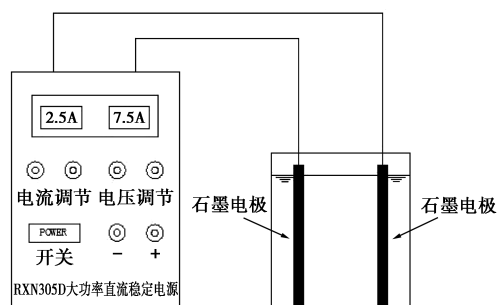


图1 电催化氧化装置

1.2 实验方法

以APAP为主要研究对象,采用单因素实验法分别探讨催化时间、初始pH、极板间距、电流密度对APAP去除效率的影响。对乙酰氨基酚的浓度采用高效液相色谱仪进行检测,计算出APAP的去除率。结合GC-MS分析探究电催化氧化过程中可能发生的反应和终产物及中间产物的相关信息,推测最可能的降解途径。

1.3 分析方法

高效液相分析参数:检测器为1260 Infinity二极管阵列检测器,HPLC泵为1260 Quaternary,色谱柱为TH1015(C18,4.6 mm×250 mm),淋洗液类型为V(甲醇)/V(水)=20:80,流动相流速为0.5 mL/min,进样量为10 μL。

GC-MS分析参数:质谱检测器为5975B inert XL MSD,色谱柱为HP-5MS(250 μm×0.25 μm,30 m),离子源温度为250℃,质量数范围为35~350,进样量为10 μL。分析方法如下^[9]:取初始质量浓度为1 000 mg/L的APAP溶液、含磷酸盐缓冲液(pH=7)进行电催化氧化反应,在不同的反应时间下,取出1 mL反应后溶液,冷冻干燥后,采用200 μL N,O-二(三甲基甲硅烷基)乙酰胺进行处理(BSA),混合物在60℃下搅拌和加热10 min后,用乙酸乙酯稀释至1.0 mL。GC-MS分析采用ZB5(Zorbax,带有离子检测器,30 m×250 μm×0.25 μm)色谱柱。载气(氦气)的流速为1 mL/min。喷射器的温度(分流模式)为250℃,分流比为1:5。升温程序为:80℃上升1 min;7℃/min升至150℃,保持

时间5 min;7℃/min升到200℃,保持时间5 min。

2 对乙酰氨基酚降解效率的影响因素

2.1 催化时间对APAP降解率的影响

在APAP初始质量浓度为1 000 mg/L、初始pH为9、极板间距为1 cm、电流密度为20 mA/cm²的条件下进行实验。探究催化时间对APAP去除率的影响,结果如图2所示。

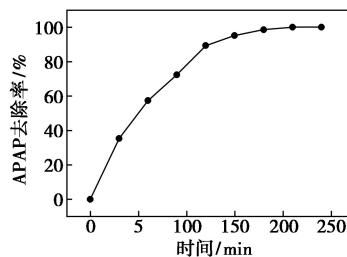
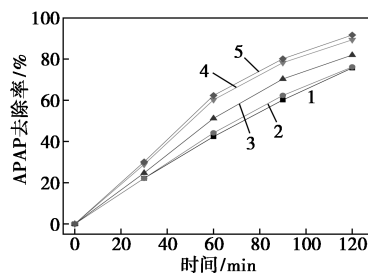


图2 催化时间对APAP去除率的影响

由图2可以看出,在反应的初始阶段,APAP的去除率随着催化时间的增加而逐渐上升,在120 min左右其去除率达到90%,原因是反应体系中的·OH随着催化时间的增加逐渐增多,APAP逐渐被氧化分解,说明电催化氧化对APAP的降解效率较好;随着反应时间的继续延长,APAP的去除率增长缓慢,这是因为反应体系中大部分的APAP已被降解,剩余的APAP浓度很低,此时反应受体系中的浓差极化影响较为显著,导致单位时间内扩散到电极表面的APAP越来越少,氧化效率逐渐降低,曲线变得较为平缓。

2.2 初始pH对APAP降解率的影响

在APAP初始质量浓度为1 000 mg/L、催化时间为120 min、极板间距为1 cm、电流密度为20 mA/cm²的条件下,考察初始pH对APAP去除率的影响,结果如图3所示。



1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9;5—pH=11

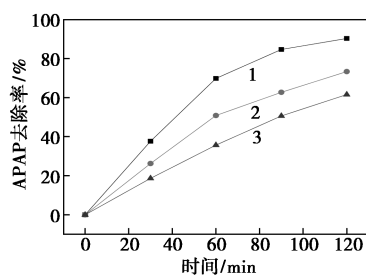
图3 初始pH对APAP去除率的影响

由图3可以看出,不同初始pH条件下,随着催化时间增加,APAP的降解率均呈线性增长,碱性条

件下 APAP 的去除率明显高于中性和酸性,说明碱性条件下更有利于对乙酰氨基酚的氧化降解,主要原因有 2 方面:一方面是随着 pH 的增加,水中 OH^- 的浓度逐渐增大,从而使体系中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度增加,体系中的反应速度加快^[10];另一方面,随着反应体系的 pH 的升高,APAP 渐渐以离子形态存在,而酚羟基中所含氧原子的负电荷的存在会不断增加所在苯环上的电子云密度,从而有利于具有亲电性的 $\cdot\text{OH}$ 的进攻,进而有利于催化反应的发生^[11]。

2.3 极板间距对 APAP 降解率的影响

在 APAP 初始质量浓度为 1 000 mg/L、催化时间为 120 min、初始 pH 为 9、电流密度为 20 mA/cm² 的条件下,考察极板距离对 APAP 去除率的影响,结果如图 4 所示。



1—1 cm; 2—2 cm; 3—3 cm

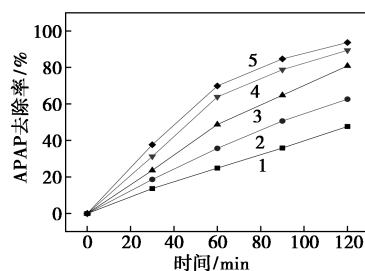
图 4 极板距离对 APAP 去除率的影响

由图 4 可以看出,随着极板间距的增大,APAP 的降解效果逐渐减弱,原因在于极板间距影响电解液中场强的大小以及溶液与阳极之间的电位差,溶液中的场强及电位差会随着极板间距离的增大而逐渐减弱,从而造成溶液中对流传质距离的增大,使得溶液中的传质效果明显减弱^[12],因此,APAP 的去除速率会随着极板间距的增加而减弱。除此之外,较小的极板间距的电阻也相对较小,能耗也较低,极板间距过小易造成短路的发生,从而损坏电源。

2.4 电流密度对 APAP 降解率的影响

在 APAP 初始质量浓度为 1 000 mg/L、催化时间为 120 min、初始 pH 为 9、极板间距为 1 cm 的条件下,考察电流密度对 APAP 去除率的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 中可以看出,随着电流密度的逐渐增大,APAP 的去除率逐渐增大,当电流密度进一步继续增大时,APAP 去除率的增幅减小,原因是受反应体系中浓差极化的影响。另外,随着电流密度的增大,一方面极板间的电压也会随之增加,从而会加剧其他副反应的发生;另一方面随着电流密度的增加会



1—5 mA/cm²; 2—10 mA/cm²; 3—15 mA/cm²;
4—20 mA/cm²; 5—25 mA/cm²

图 5 电流密度对 APAP 去除率的影响

增加能耗,同时也会加快电极的腐蚀。

3 对乙酰氨基酚的电化学降解行为研究

3.1 电催化氧化降解 APAP 的宏观动力学研究

采用伪一级动力学方程进行拟合^[13]:

$$[\text{APAP}]_0 = [\text{APAP}] e^{K_{\text{APAP}} t} \quad (1)$$

式中: $[\text{APAP}]_0$ 、 $[\text{APAP}]$ 分别为 APAP 的初始质量浓度和随时间变化的质量浓度, mg/L; t 为反应时间, min; K_{APAP} 为 APAP 的动力学常数, min⁻¹。

拟合结果如表 1 所示。

表 1 电催化降解 APAP 的伪一级动力学参数

实验因素	因素范围	K_{APAP}	$t_{1/2}/\text{min}$	R^2
pH	3	0.0102	68.0	0.985
	5	0.0105	66.0	0.986
	7	0.0126	60.3	0.984
	9	0.0153	45.3	0.983
	11	0.0158	43.9	0.985
电流密度	5 mA/cm ²	0.0051	135.9	0.995
	10 mA/cm ²	0.0077	90.0	0.997
	15 mA/cm ²	0.0112	61.9	0.992
	20 mA/cm ²	0.0163	42.5	0.985
	25 mA/cm ²	0.0189	36.7	0.992
极板间距	1 cm	0.0189	36.7	0.992
	2 cm	0.0111	62.4	0.997
	3 cm	0.0077	90.0	0.997

由表 1 中可以看出,所选的伪一级动力学模型能较好地模拟电催化氧化降解 APAP 的实验过程 ($R^2 > 0.983$)。降低反应体系的 pH, K_{APAP} 会随之减小;减小极板距离, K_{APAP} 会随之增大;增大反应体系的电流密度, K_{APAP} 会随之增大,与单因素实验结果相同。

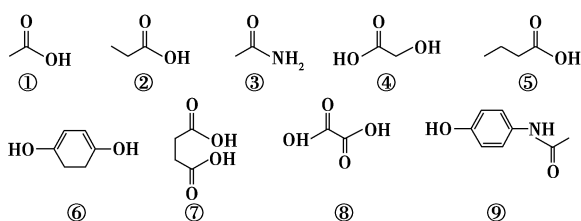
3.2 电化学降解 APAP 的中间产物研究

根据 GC-MS 分析的结果,与标准图谱对照汇

总分析,结果如表2所示。

表2 电化学降解 APAP 的中间产物

编号	t_R / min	m/z (峰度)	硅烷化 后的相 对分子 质量	推测的 结构	标准 图谱 对照
1	9.322	117(80), 102(2), 75(100), 57(12), 45(18), 39(2)	132	①	是
2	10.904	207(2), 146(2), 131(80), 117(4), 75(100), 59(12)	146	②	是
3	12.235	207(20), 177(4), 147(100), 130(40), 116(45), 75(80)	203	③	是
4	14.215	207(25), 177(12), 161(8), 147(100), 73(70), 66(12)	220	④	是
5	14.695	207(10), 157(4), 142(100), 99(40), 75(90), 68(6)	160	⑤	是
6	16.766	261(20), 254(80), 239(100), 207(40), 147(20), 73(50)	254	⑥	是
7	17.463	281(2), 207(25), 190(8), 147(90), 73(100), 45(15)	262	⑦	是
8	17.491	219(6), 190(10), 147(100), 133(4), 73(82), 45(8)	234	⑧	是
9	19.024	223(80), 208(30), 181(100), 166(82), 73(32), 43(16)	223	⑨	是



通过 GC-MS 图谱进一步确认反应体系中的中间产物及终产物的存在,由此推断出电催化氧化降解 APAP 的可能过程如图6所示,由图6可以看出,对乙酰氨基酚(a)苯环上的乙酰氨基首先受到 $\cdot\text{OH}$ 的攻击,被氧化成对苯二酚(b)和乙酰胺(c),乙酰胺(c)脱胺变成乙醇酸(e),乙醇酸进一步被氧化成乙二酸(g),乙二酸(g)最终被氧化为 CO_2 和 H_2O ,而胺被还原成 NH_4^+ ,最终被氧化成 NO_3^- ;接着,对苯二酚上的酚羟基被氧化生成苯醌(f)或者直接发生断环生成丁二酸(d),苯醌(f)发生断环进而直接被氧化成乙二酸(g),丁二酸(d)进一步被氧化成乙二酸(g),乙二酸(g)最终被氧化成 CO_2 和 H_2O ;或者苯醌(f)的苯环发生断裂被氧化成丙酸(h)或者乙酸(i)和丁酸(j)、丙酸(h)、乙酸(i)、丁酸(j)进一

步氧化变成 CO_2 和 H_2O 。

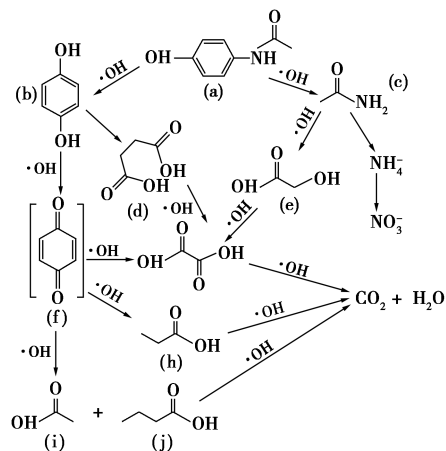


图6 APAP 可能的降解过程

4 结论

(1)随着催化时间的增加,APAP 的去除率逐渐提高;当碱性条件下电催化反应体系中会生成更多的 $\cdot\text{OH}$,同时体系中的 APAP 更多的以离子形态存在,从而容易发生氧化;降解速率会随着极板间距的增加而减弱,适宜的极板间距有利于 APAP 降解。增加电流密度,APAP 的去除率不断增大。

(2)电催化氧化降解 APAP 的实验过程符合所选的伪一级动力学模型。提高反应体系的 pH,减小极板距离,增大反应体系的电流密度, K_{APAP} 会随之增大。

(3)电催化氧化 APAP 过程中产生多种中间产物,通过 GC-MS 分析,推断出降解过程中生成多个中间产物,推断其降解过程,但需通过进一步分析来确定中间产物对环境产生的危害程度。

参考文献

- [1] 李云云,张琰图,章竹君,等.基于纳米 CeO_2 增敏鲁米诺化学发光法测定对乙酰氨基酚的研究[J].分析测试学报,2017,36(11):1375-1379.
- [2] Beasley R W, Clayton T O, Crane J, et al. Acetaminophen use and risk of asthma rhinoconjunctivitis, and eczema in adolescents international study of asthma and allergies in childhood phase three[J]. Am J Resp Crit Care, 2011, 183(2): 171-178.
- [3] Xie Guohong, Chang Xin, Bal Ram Adhikari, et al. Photoelectrochemical degradation of acetaminophen and valacyclovir using nanoporous titanium dioxide[J]. Science Direct, 2016, 37(7): 1062-1069.
- [4] Lorphensri O, Intravijit J, Sabatini D A, et al. Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium[J]. Water Res, 2006, 40(7): 1481-1491.

(下转第171页)

2 实验方法

2.1 APG 合成工艺

向带有温度计、冷凝分水器、电动搅拌器和真空系统装置的 500 mL 四口烧瓶内加入一定量的 2-乙基己醇和催化剂,分批加入葡萄糖,在一定温度和真空条件下进行反应至混合液体变澄清时,取少量反应液加入斐林试剂测试反应的终点^[17];反应完毕,降温至 60℃ 时,加入 NaOH 溶液将 pH 调至 7~9;减压蒸馏出过量的醇,得到粗产物;将粗产物加适量水配制为水溶液,60℃ 加入 H₂O₂ 漂白,即得产品。

2.2 糖苷产率^[18]

糖苷产率 Y 的计算式为:

$$Y = m_1/m_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 、 m_2 分别为葡萄糖和脱醇后粗糖苷的质量。

2.3 产品指标评价方法^[19]

合成的粗产品经过脱醇脱色处理制成最终产品后,以国家标准 GB/T 19464—2014 为依据,评价其各项物理化学指标。

3 结果与分析

3.1 催化剂用量对反应结果的影响

控制醇糖摩尔比 $n(\text{醇}):n(\text{糖})=5:1$,反应温度为 95℃,真空度 0.07~0.08 MPa,考察催化剂用量对反应的影响,结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着催化剂用量的增加,反应时间逐渐缩短,但催化剂用量过大,反应前期速度较快,糖类自聚速度也随之加快,反应生成的水没有及时抽出,导致后期反应困难,糖类极易结块或碳化,影响目标产物收率和品质。因此选择催化剂质量分数 3% 较为适宜,即三元酸催化剂与葡萄糖的质量比为 0.054:1。

表 1 催化剂用量对反应结果的影响

$m(\text{催化剂}):m(\text{糖})$	颜色	是否透明	反应时间/h	聚合度
0.02:1	浅黄	是	13	1.2
0.03:1	浅黄	是	10	1.3
0.04:1	黄	否	8.5	1.1
0.05:1	黄白	否	9.5	1.1

注:催化剂是以十二烷基苯磺酸为主要成分的混合物,因此没有确定的相对分子质量,在计算其质量时,相对分子质量按 DBSA 计算,即相应百分数的三元酸添加质量与 DBSA 相同,以便于进行对比。

3.2 温度对反应结果的影响

控制醇糖摩尔比 $n(\text{醇}):n(\text{糖})=5:1$,催化剂质量分数为 3%,真空度为 0.07~0.08 MPa,考察反应温度对反应的影响,结果如表 2 所示。

表 2 反应温度对反应结果的影响

反应温度/℃	颜色	是否透明	反应时间/h	聚合度
93	浅黄	是	13.5	1.2
95	浅黄	是	10.0	1.3
97	黄	否	9.0	1.3
100	黄	否	7.0	1.4

从表 2 可以看出,随着反应温度的升高,反应速度加快,反应时间缩短。葡萄糖为热敏性物质,温度过高会导致葡萄糖自聚反应增强,反应混合液渐变浑浊,副产物聚糖的质量分数增大,进而影响糖苷的产量以及品质。因此选择温度为 95℃ 较为适宜。

3.3 醇糖摩尔比对反应结果的影响

控制反应温度为 95℃,催化剂质量分数为 3%,真空度为 0.07~0.08 MPa,考察醇糖摩尔比对反应的影响,结果如表 3 所示。

(上接第 169 页)

- [5] 戴梦莎. 纳米四氧化三铁与零价铁类芬顿法处理对乙酰氨基酚的研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2015.
- [6] Wang Kaidong, Huang Ke, Jiang Guoqiang. Enhanced removal of aqueous acetaminophen by a laccase-catalyzed oxidative coupling reaction under a dual-pH optimization strategy[J]. Science of the Total Environment, 2018, 16(7): 1270-1278.
- [7] Kai H, Ishibashi Y, Mori T, et al. Decolorization and estrogenic activity of colored livestock wastewater after electrolysis treatment[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2010, 12(2): 128-135.
- [8] Kishimoto N, Morita Y, Tsuno H, et al. Characteristics of electrolysis, ozonation, and their combination process on treatment of municipal wastewater[J]. Water Environment Research, 2007, 79

(9): 1033-1042.

- [9] Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, et al. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system[J]. Water Research, 2003, 37(5): 993-1000.
- [10] 岳婵媛, 繆恒锋, 任洪艳, 等. 饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化研究[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1227-1233.
- [11] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M, 著, 王连生, 等译. 环境有机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 411-460.
- [12] Yutaka, Sakakibara. Measurement of mass transfer coefficients with an electrochemical method using dilute electrolyte solutions[J]. Water Research, 1994, 28(1): 9-16.
- [13] 曹飞, 袁守军等. 臭氧氧化水溶液中对乙酰氨基酚的机制研究[J]. 环境科学, 2014, 35(11): 4185-4191. ■