

热活化过硫酸钾降解水中吡虫啉的研究

郑立庆¹, 李春立¹, 林宜动¹, 徐金鹏², 张灵¹

(1. 河南师范大学 环境学院;河南省环境污染控制重点实验室;
黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室, 河南 新乡 453007;
2. 南阳水文水资源勘测局, 河南 南阳 473000)

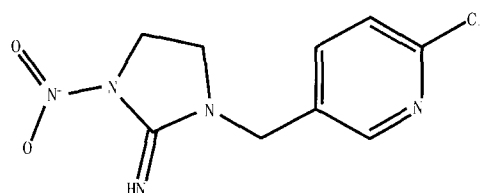
摘要:考察了温度、过硫酸钾浓度、pH值和常见无机离子等因素对热活化过硫酸钾降解吡虫啉效果的影响,并探讨了吡虫啉的降解动力学。结果表明,吡虫啉在热活化过硫酸钾氧化体系中的降解符合一级动力学方程;随着温度和过硫酸钾浓度的增加,吡虫啉的降解率不断增加,在加热反应180 min后降解率逐渐趋于稳定;pH对降解影响较小;常见无机离子Cl⁻和HCO₃⁻对吡虫啉的降解都有轻微的抑制作用,NO₃⁻离子对其降解基本无影响。通过GC-MS检测可知,吡虫啉的降解中间产物主要为6-氯烟酸和2-氯吡啶。

关键词:过硫酸钾;吡虫啉;降解动力学

中图分类号:X703

文献标志码:A

吡虫啉(Imidacloprid),化学名称是1-(6-氯-3-吡啶基甲基)-4,5-二氢-N-硝基亚咪唑烷-2-基胺,分子式C₉H₁₀ClN₅O₂,结构式为:



它是新一代氯代尼古丁杀虫剂,属于烟碱类农药,由于它具有低毒、高效、低残留的特点,被广泛使用于防止刺吸式口器害虫及其抗性品系^[1-2]。但这种难以被生物降解的烟碱类农药若因使用或处理不当大量进入环境,仍然会对水体生物、生活饮用水和工农业生产用水产生极大的危害^[3-7]。

近年来,高级氧化法在环境领域中的应用受到了研究者的关注,并且已被广泛地应用于含难降解有机污染物的废水处理中。传统的高级氧化技术大多是利用羟基自由基·OH($E_0 = 2.8\text{ V}$)来降解废水中的有机物,如芬顿氧化、光催化和电化学氧化技术等。羟基自由基虽然具有极强的氧化性,但同时也具有半衰期短、受pH影响大等缺点。硫酸根自由基·SO₄⁻和·OH有相似的结构,均有O-O键,且具备强氧化性、易溶于水、反应条件温和及易操作等优点,因此基于过硫酸盐自由基(·SO₄⁻)的新兴高级氧化技术也随之被提出——过硫酸盐高级氧化技术。过硫酸盐高级氧化技术是通过加热、紫外光或金属离子(Fe²⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Ag⁺等)的方式来激活过硫酸根离子(S₂O₈²⁻)分解生成活性物种·SO₄⁻来降解废水中有机物 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \xrightarrow{\text{heat/h}\nu/\text{Fe}^{2+}} 2\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。据已知文献可知,过硫酸盐高级氧化技术不仅用于处理氯酚类^[8]、染料类^[9-10]、油类^[11]、农药类^[12-13]、全氟羧酸类^[14]以及垃圾渗滤液^[15-16]等有机废水,还可用于SO₂^[17]、H₂S^[18]以及其他烷基硫^[19]无机废气的处理。

本实验采用热活化过硫酸盐氧化法来降解吡虫啉废水,主要研究了含吡虫啉废水在热反应过程中的降

收稿日期:2016-07-23;修回日期:2016-12-26.

基金项目:水体污染控制与治理国家科技重大专项课题(2015ZX07204-002)

作者简介(通信作者):郑立庆(1971-),男,河南唐河人,河南师范大学副教授,博士,主要从事污染物环境行为研究,

E-mail:13803738071@163.com.

解规律及其影响因素,并通过气相色谱-质谱(GC-MS)来检测降解过程中生成的中间产物。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂:吡虫啉(中华科技总院,纯度96%,经重结晶提纯后使用);吡虫啉水分散粒剂(深圳诺普信农化股份有限公司,纯度70%);过硫酸钾(天津市化学试剂三厂,分析纯);KOH(国药集团化学试剂有限公司,分析纯); H_2SO_4 (洛阳昊华化学试剂有限公司,质量分数95%~98%); $KHCO_3$ (天津大茂化学试剂厂,分析纯);KCl(汕头金砂化工厂,分析纯);硝酸钾(北京红星化工厂,分析纯);乙醇(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);叔丁醇(中国医药公司北京试剂站,分析纯);实验用水均为高纯水,经纯水机制得。

仪器:Waters 高效液相色谱仪(2998PDAD 检测器,1525 泵);色谱柱 C18(D 4.6 mm × 150 mm, 5 μm, USA);Milli-Q Reference 纯水系统(Millipore, USA);气质联用仪(GC-MS)(Agilent 6890N/5973MSD, USA);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);PHS-3C 型酸度计(杭州奥利龙仪器有限公司);CP214 型电子天平(奥豪斯仪器上海有限公司)。

1.2 实验方法及步骤

1.2.1 实验方法

通过正交预实验确定本实验最佳实验条件:过硫酸盐浓度为 20 mmol/L, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 180\text{ min}$, 并设定体系 $\text{pH} = 7$ 。分别考察了以下几种体系条件下吡虫啉的降解效果:(1)在体系 $\text{pH} = 7$, $K_2S_2O_8$ 浓度为 20 mmol/L, $t = 180\text{ min}$ 实验条件下,通过控制反应体系温度的变化,确定最适温度;(2)在体系 $\text{pH} = 7$, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 180\text{ min}$ 实验条件下,通过改变 $K_2S_2O_8$ 投加量,确定最佳氧化剂浓度;(3)在体系 $K_2S_2O_8$ 浓度为 20 mmol/L, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 180\text{ min}$ 实验条件下,通过调节体系的酸碱性,考察 pH 对其降解的影响;(4)在体系 $\text{pH} = 7$, $K_2S_2O_8 = 20\text{ mmol/L}$, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 180\text{ min}$ 实验条件下,投加不同浓度的 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 来考察阴离子对其降解的影响。

1.2.2 实验步骤

配置质量浓度为 300 mg/L 的吡虫啉模拟废水溶液,用 KOH 或 H_2SO_4 调节溶液 pH (3~11),置于已预热至设定温度的恒温水浴锅中(50~90 $^\circ\text{C}$),并加入一定量的过硫酸钾(0~25 mmol/L),开始计时,每隔 30 min 取 5 mL 样品立刻用冰水稀释至 25 mL,摇匀,再放入冰水浴中终止反应,用 HPLC 分析样品中吡虫啉的残留浓度,并取其定量样品用二氯甲烷进行萃取,采用 GC-MS 分析测定样品中的降解产物。

1.3 分析方法

1.3.1 定量分析

吡虫啉浓度采用高效液相色谱仪进行测定分析,流动相为 $V(CH_3OH):V(H_2O) = 45:55$,流速:1 mL · min⁻¹,进样量:20 μL,柱温:30 $^\circ\text{C}$,检测波长 268 nm,保留时间为 2.191 min。将 100 mg/L 吡虫啉原药母液稀释成不同质量浓度的吡虫啉水溶液,用 HPLC 进行测定,绘制标准曲线,得到标准曲线如图 1,标准回归方程为: $y = 121\ 345x + 46\ 339$, $R^2 = 0.999\ 7$ 。

其中,吡虫啉的降解率公式和一级反应动力学拟合方程式见(1)、(2)式。

$$T = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$C_t = C_0 e^{-kt}, \quad (2)$$

式中, T 为吡虫啉的降解率; C_0 为吡虫啉的初始质量浓度; C_t 为吡虫啉在 t 时刻的残留质量浓度; k 为一级反应动力学常数。

1.3.2 定性分析

GC-MS 的测定条件:HP-5-MS 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);质谱检测器:EI 电离源;离子源温度:230 $^\circ\text{C}$;载气(He)流量:1.0 mL · min⁻¹;进样量:1 μL;进样口温度:250 $^\circ\text{C}$;色谱柱采用升温程序,升温程序:60 $^\circ\text{C}$ 保持 1 min,然后以 25 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 180 $^\circ\text{C}$,再以 5 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温 270 $^\circ\text{C}$ 保持 5

min.

2 结果与分析

2.1 温度对吡虫啉降解效果的影响

不同温度条件下,初始质量浓度为 300 mg/L 的吡虫啉废水溶液降解情况如图 2 所示,结果显示:随着温度的升高,吡虫啉的降解率增大;且各温度下 $\ln(C_t/C_0)$ 和时间 t 呈良好的线性关系(相关系数 $R_2 > 0.97$),符合准一级动力学,动力学方程如表 1. 当温度为 50 °C 时,加热反应 3 h,吡虫啉的降解率仅达到 53.1%;随着温度继续加热至 90 °C,反应 90 min 后,降解率高达 96.32%,其反应速率常数由 0.004 min^{-1} 升到 0.0341 min^{-1} . 实验表明,随着温度的不断升高,吡虫啉的降解速率不断增大.这是由于过硫酸盐在受热情况下会发生(1)式反应,随着温度的升高,大量的过硫酸盐被热活化生成了较多的 $\cdot\text{SO}_4^-$,随之,这些硫酸根自由基与反应溶液中的目标污染物相接触并发生化学反应,从而吡虫啉的降解率不断增加^[20-21].

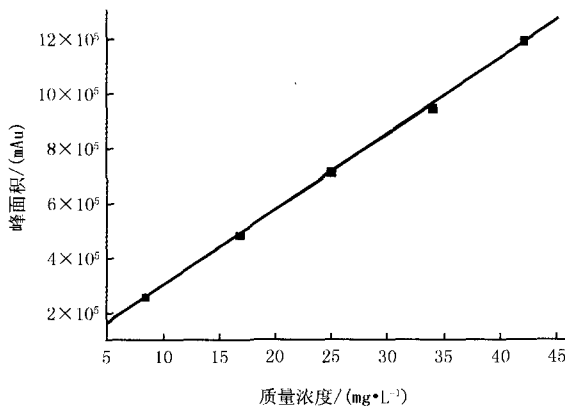


图1 吡虫啉的标准曲线(高效液相色谱法)

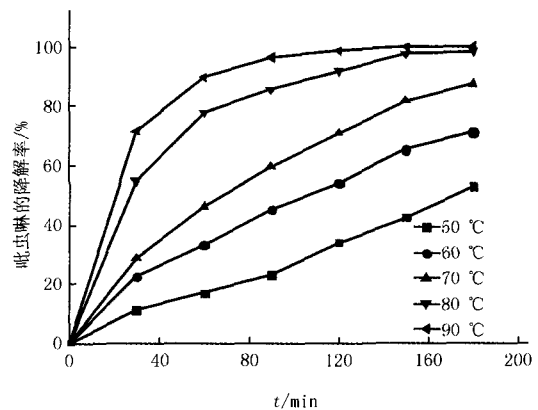


图2 温度对过硫酸钾降解吡虫啉的影响

表1 不同温度下吡虫啉的降解动力学

$T/^\circ\text{C}$	C_0	速率常数 k/min^{-1}	半衰期 $t_{1/2}/\text{min}$	相关系数 R^2
50	299.778	0.004 0	173.286 7	0.970 6
60	300.002	0.006 8	101.933 4	0.995 1
70	299.780	0.011 4	60.802 38	0.993 5
80	300.012	0.022 1	31.364 12	0.989 2
90	299.804	0.034 1	20.326 89	0.989 9

根据一级动力学方程对不同温度下吡虫啉的降解数据进行线性拟合,得出图 3. 根据图 3 和阿伦尼乌斯方程($E_a = \frac{1}{RT^2} \cdot \frac{d(\ln k)}{dT}$),可计算出热活化过硫酸钾降解吡虫啉的活化能 E_a 为 53.291 kJ/mol,低于一般化学反应的活化能(60 ~ 250 kJ/mol),该反应较易进行^[22]. 结果表明,热活化过硫酸钾氧化吡虫啉农药废水的反应能快速有效地发生.

2.2 过硫酸钾浓度对吡虫啉降解效果的影响

吡虫啉在不同浓度的过硫酸钾氧化作用下均得以降解. 如图 4、表 2 所示,随着过硫酸钾初始浓度的增加,吡虫啉的降解速率不断增大. 当 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 初始浓度由 5 mmol/L 增加到 25 mmol/L 时,反应 180 min 后,吡虫啉的降解速率常数由 $0.004 6 \text{ min}^{-1}$ 增加到 $0.033 5 \text{ min}^{-1}$,半衰期由 150.68 min 降低到 20.69 min. 这是因为随着 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 初始浓度的增加,热活化产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 含量也不断升高,单位时间内有更多的自由基参与催化反应,从而促进了吡虫啉的降解. 当 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 初始浓度为 20 mmol/L 时,降解率已经达到 98.17%,因此,对于此反应体系,300 mg/L 的吡虫啉需接近完全降解,过硫酸盐的最佳浓度为 20 mmol/L.

表2 不同过硫酸盐浓度下吡虫啉的降解动力学

过硫酸钾浓度/(mmol·L ⁻¹)	C ₀	速率常数 k/min ⁻¹	半衰期 t _{1/2} /min	相关系数 R ²
5	299.855	0.004 6	150.684 1	0.985 2
10	300.050	0.006 8	101.933 4	0.993
15	299.950	0.011 9	58.247 6	0.987
20	300.020	0.022 1	31.364 1	0.989 2
25	301.120	0.033 5	20.690 9	0.989 1

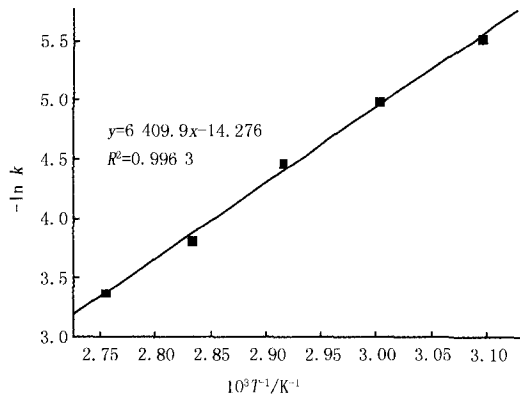


图3 温度与吡虫啉降解速率常数之间的关系

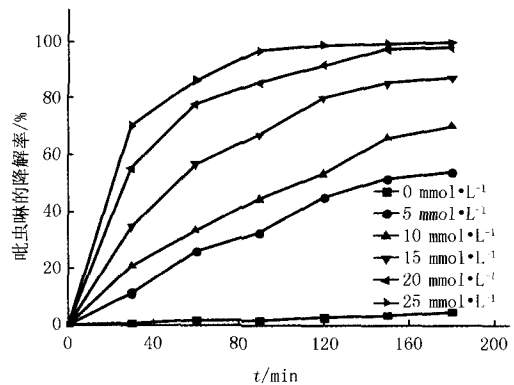


图4 过硫酸钾的浓度对吡虫啉降解的影响

2.3 pH 对吡虫啉降解效果的影响

考察不同 pH 条件下吡虫啉的降解情况,见图 5、表 3。结果显示:在体系 pH 为 3、5、7、9、11 的情况下,反应 180 min 后,吡虫啉的降解率分别为 99.46%、98.72%、98.17%、98.81%、99.74%,酸性和碱性条件下吡虫啉的降解率稍高于中性条件下的降解率。这是由于在酸性条件下,随着 pH 增加,酸催化方式致使反应体系中 $\cdot\text{SO}_4^-$ 减少(见(3)式)^[23-24],从而降解率降低;随着 pH 从 7 继续增加到 11,降解率又逐渐升高,这是由于 pH 增加使反应溶液中碱热活化效应增强^[25-26],溶液中同时存在两种强氧化性自由基 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ (见(4)、(5)式),从而降解率升高。总的来说,pH 对吡虫啉降解效果影响较小。

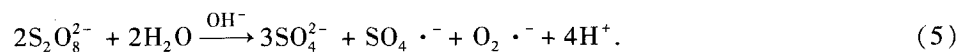


表3 不同 pH 下的吡虫啉降解动力学

pH	反应动力学方程 C ₀	速率常数 k/min ⁻¹	半衰期 t _{1/2} /min	相关系数 R ²
3	301.025	0.027 3	25.390 0	0.980 8
5	301.100	0.023 4	29.621 6	0.988 4
7	299.895	0.022 1	31.364 1	0.989 2
9	299.950	0.024 1	28.761 2	0.983 4
11	301.020	0.033 5	20.690 9	0.989 1

2.4 常见无极阴离子对吡虫啉降解效果的影响

已有研究表明,水体中某些无机阴离子会对过硫酸盐氧化效果产生一定的影响。文献[27]在研究热活化过硫酸盐降解三氯乙烯中提到,Cl⁻的存在会抑制反应体系中的羟基自由基,从而降低污染物降解率;文献[28]在超声活化过硫酸盐降解三氯乙烷和 1,4-二氧六环实验中也得出相似的实验结果,HCO₃⁻、NO₃⁻ 和 Cl⁻ 对其反应体系存在一定的抑制作用。

本实验选取 HCO₃⁻、NO₃⁻ 和 Cl⁻ 作为研究目标,实验结果如图 6 所示。由图 6 可知,NO₃⁻ 的加入对过硫酸

钾降解吡虫啉基本无影响;Cl⁻和HCO₃⁻的加入均对吡虫啉的降解都有一定的抑制作用,但HCO₃⁻抑制作用没有Cl⁻明显.

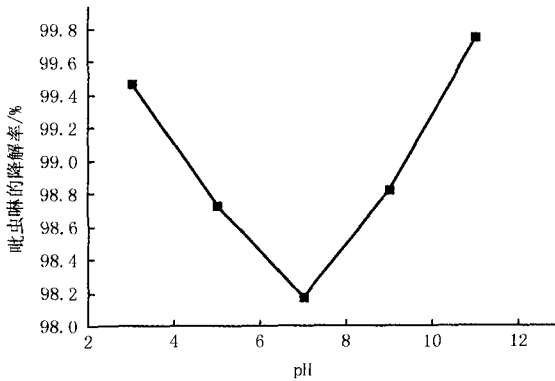


图5 pH对过硫酸钾降解吡虫啉的影响

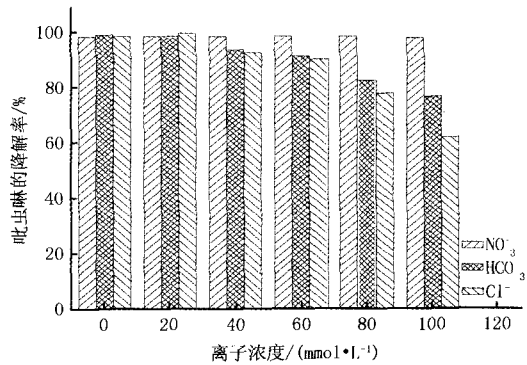
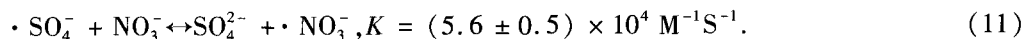
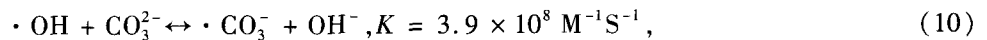
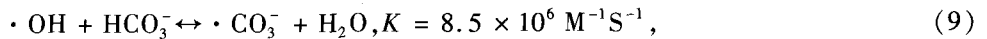
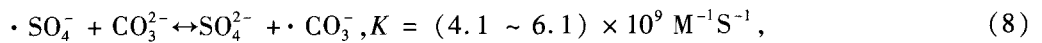
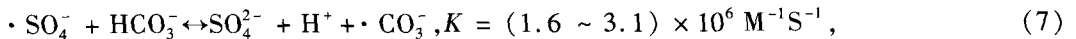
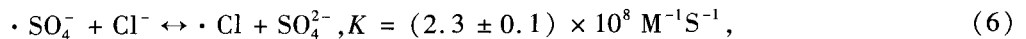


图6 不同浓度的Cl⁻、NO₃⁻和HCO₃⁻对过硫酸钾氧化降解吡虫啉的影响

当向反应体系中引入Cl⁻时,Cl⁻会与反应体系中的·SO₄⁻发生反应生成一种氧化性较弱的Cl·(见(6)式),从而降低吡虫啉的降解率^[29-30];随着HCO₃⁻也不断被加入到反应体系中时,此时,体系中会同时存在HCO₃⁻和CO₃²⁻两种无机阴离子,而这两种无机阴离子同样也会消耗体系中氧化性较强的·SO₄⁻和HO·^[31]((7)~(9)式),因此会产生一定的抑制现象,这与前人在研究过硫酸盐氧化阿特拉津^[32]、敌草隆^[33]和甲草胺^[34]的研究结果一致;同样,在相同的实验条件下,当向反应体系中加入NO₃⁻时,对降解效果基本无影响,这是由于NO₃⁻与·SO₄⁻的速率较低,基本不影响·SO₄⁻与吡虫啉之间的反应.



2.5 反应机理和产物的鉴定

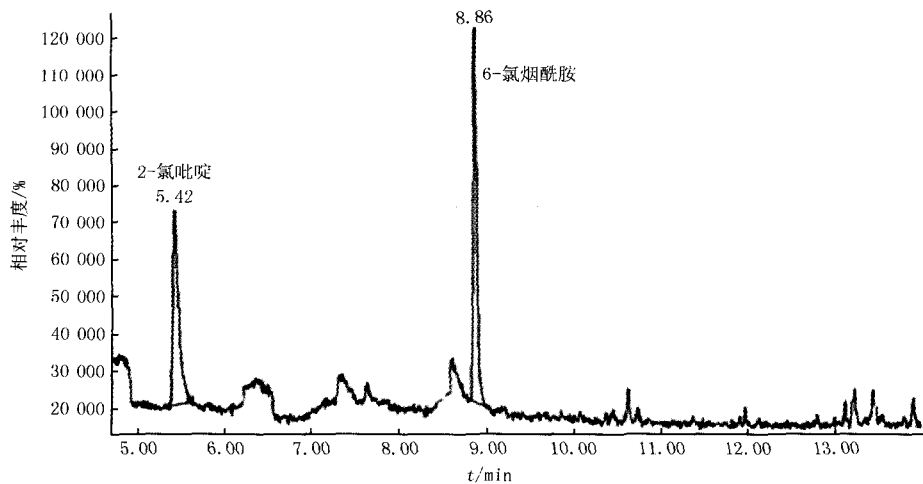


图7 吡虫啉降解中间产物气相色谱图

用GC-MS检测过硫酸钾氧化吡虫啉的中间产物,气相色谱图如图7所示,对色谱图进行定性分析得出

吡虫啉中间产物如图8所示.结果显示:过硫酸盐降解吡虫啉中间产物主要有2-氯吡啶(pyridine-2-chloro)和6-氯烟酰胺(6-chloronicotinamide).并进一步推测 $S_2O_8^{2-}$ 催化降解吡虫啉的降解途径如图9所示,可以看出,首先 $\cdot SO_4^-$ 自由基和吡虫啉反应发生电子转移反应,直接攻击吡虫啉分子结构中的咪唑烷和链接吡啶与咪唑烷的C-C键,随着反应的进行,小分子有机物2-氯吡啶和6-氯烟酰胺进一步氧化,最终降解为 CO_2 和 H_2O .

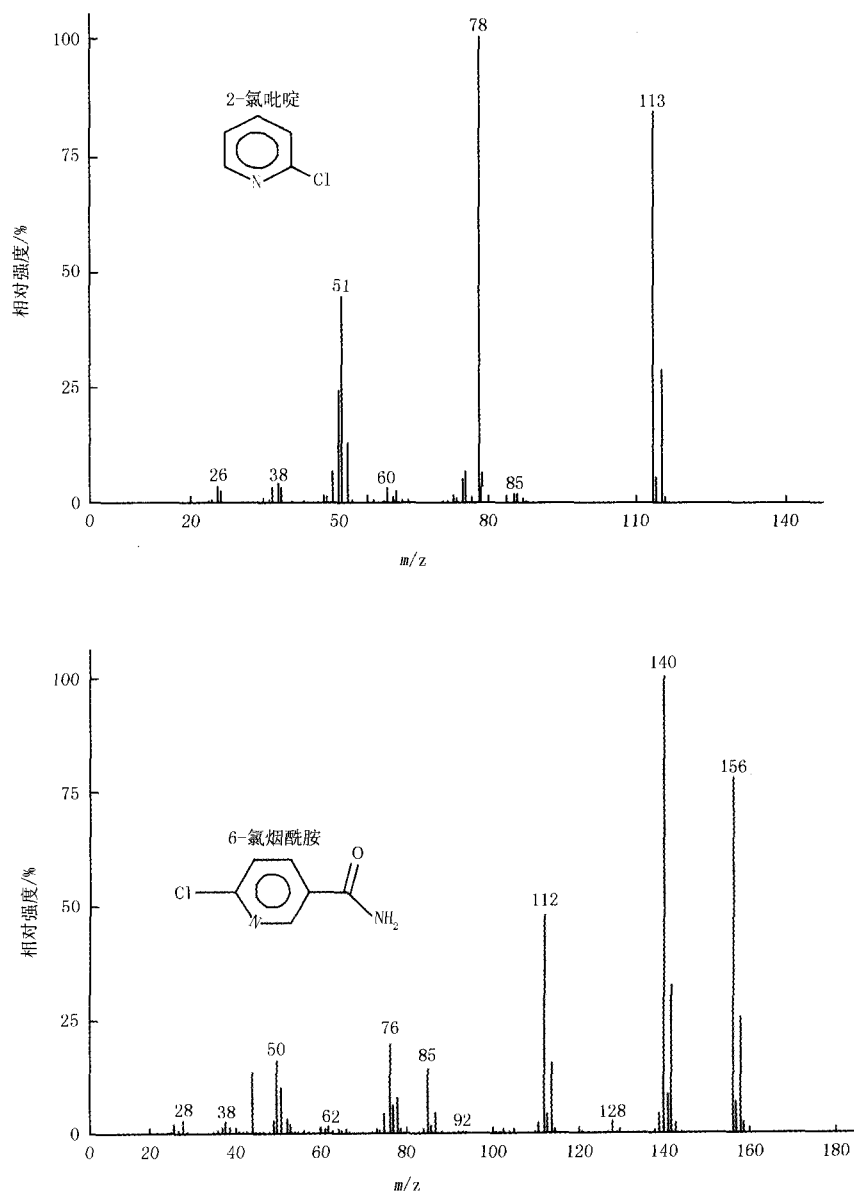


图8 采用GC-MS鉴定的主要中间产物的EI质谱图

3 结论

本文意在研究热活化过硫酸盐对新烟碱类农药吡虫啉废水的降解效果,分别考察温度、pH、过硫酸钾浓度及常见阴离子等对降解效果的影响,并采用GC-MS来检测降解产物.主要结论如下.

1)随着温度的升高和过硫酸钾浓度的增加,吡虫啉的降解速率增加,吡虫啉的降解符合准一级动力学方程,反应活化能为 $53.291 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

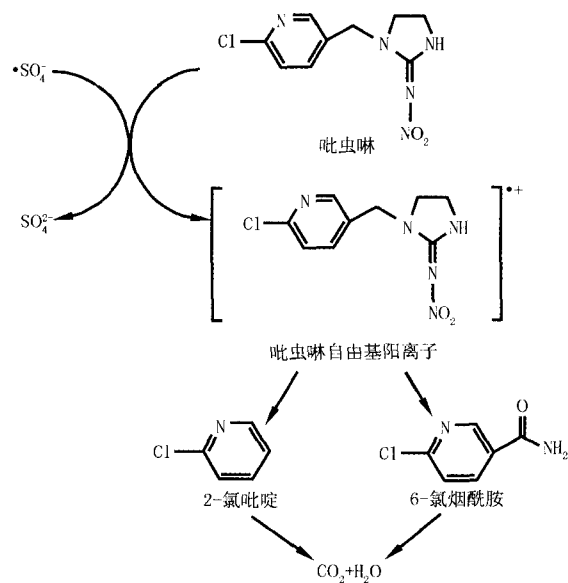


图9 过硫酸盐降解吡虫啉的可能反应途径

2) 在温度为 80 ℃、过硫酸钾浓度为 20 mmol/L 的条件下, pH 对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 催化降解吡虫啉基本无影响。

3) 水中 NO_3^- 对吡虫啉的降解基本无影响, Cl^- 和 HCO_3^- 对吡虫啉的降解均有相应的抑制作用, 其中 Cl^- 的抑制作用较明显。

4) GC-MS 检测过硫酸钾氧化吡虫啉的中间产物主要有 6-氯烟酸和 2-氯吡啶。

参 考 文 献

- [1] Patil P N, Bote S D, Gogate P R. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(5): 1770-1777.
- [2] Marie-Pierre H, Rortais A, Arnold C, et al. New risk assessment approach for systemic insecticides: the case of honey bees and imidacloprid (Gaucho) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(7): 2448-2454.
- [3] Segura C, Zaror C, Mansilla H D, et al. Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 679-686.
- [4] Tatjana T, Jemec A, Branka M, et al. Hazard identification of imidacloprid to aquatic environment [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(7): 907-914.
- [5] Patil A L, Patil P N, Gogate P R. Degradation of imidacloprid containing wastewaters using ultrasound based treatment strategies. [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(5): 1778-1786.
- [6] 郑立庆, 赵源, 张磊磊, 等. 呋虫胺在水中的光化学降解 [J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 43(1): 93-99.
- [7] 郑立庆, 林宜动, 李春立, 等. 微波活化过硫酸钾降解噻虫胺 [J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 44(4): 94-100.
- [8] Zhao J, Zhang Y, Xie Q, et al. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature [J]. *Separation & Purification Technology*, 2010, 71(3): 302-307.
- [9] Ghauch A, Tuqan A M, Kibbi N, et al. Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213(12): 259-271.
- [10] Rismayani S, Fukushima M, Ichikawa H, et al. Decolorization of orange II by catalytic oxidation using iron (III) phthalocyanine-tetrasulfonic acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 114(s1/s2/s3): 175-181.
- [11] Liu H, Bruton T A, Wei L, et al. Oxidation of Benzene by Persulfate in the Presence of Fe(III)- and Mn(IV)-Containing Oxides: Stoichiometric Efficiency and Transformation Products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 50: 890-898.
- [12] 杨海燕, 许晓毅, 毕晓伊, 等. 微波辅助均相催化氧化处理吡虫啉农药废水 [J]. *环境科学导刊*, 2012, 31(2): 62-65.
- [13] 廖云燕, 刘国强, 赵力, 等. 利用热活化过硫酸盐技术去除阿特拉津. *环境科学学报*, 2014, 34(4): 931-937.
- [14] Hao F, Guo W, Wang A, et al. Intensification of sonochemical degradation of ammonium perfluorooctanoate by persulfate oxidant [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(2): 554-558.
- [15] Kim Y B, Ahn J H. Microwave-Assisted Decomposition of Landfill Leachate with Persulfate [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 142(3): 04015084.

- [16] Hilles A H, Abu Amr S S, Hussein R A, et al. Performance of combined sodium persulfate/ H_2O_2 based advanced oxidation process in stabilized landfill leachate treatment. [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 166:493-498.
- [17] Betterton E A, Hoffmann M R. Oxidation of aqueous sulfur dioxide by peroxymonosulfate[J]. Journal of Physical Chemistry, 2002, 92(21):6371-6381.
- [18] Betterton E A, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous hydrogen sulfide by peroxymonosulfate[J]. Environmental Science & Technology, 1990, 24(12):1819-1824.
- [19] Betterton E A. Oxidation of alkyl sulfides by aqueous peroxymonosulfate[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 26(3):527-532.
- [20] Chaudh A, Tuqan A M, Kibbi N, et al. Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 213(12):259-271.
- [21] Chaudh A, Tuqan A M. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/ H_2O systems: Kinetics and products[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 183(8):162-171.
- [22] 李小燕, 刘义保, 张明, 等. 纳米零价铁去除溶液中 U(VI) 的还原动力学研究[J]. 原子能科学技术, 2014, (1):7-13.
- [23] Kolthoff I M, Miller I K. The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium[J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73(7):1-30.
- [24] 赵进英. 零价铁/过硫酸钠体系产生硫酸根自由基氧化降解氯酚的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [25] 朱杰, 罗启仕, 郭琳, 等. 碱热活化过硫酸盐氧化水中氯苯的试验[J]. 环境化学, 2013(12):2256-2262.
- [26] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate. [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16):6423-6428.
- [27] Liang C, Wang Z S, Mohanty N. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 degrees C. [J]. Science of the Total Environment, 2006, 370(23):271-277.
- [28] Li B, Zhu J. Simultaneous degradation of 1,1,1-trichloroethane and solvent stabilizer 1,4-dioxane by a sono-activated persulfate process. [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284:750-763.
- [29] Anipsitakis G P, Dionysiou D D, Gonzalez M A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. implications of chloride ions. [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(3):1000-1007.
- [30] Nie M, Yang Y, Zhang Z, et al. Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 246(246):373-382.
- [31] 杜肖哲. 基于热活化过硫酸盐新型高级氧化技术深度处理水中对氯苯胺的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [32] Yan F, Ji Y, Kong D, et al. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300:39-47.
- [33] Tan C, Gao N, Yang D, et al. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 203(5):294-300.
- [34] Bagal M V, Gogate P R. Sonochemical degradation of alachlor in the presence of process intensifying additives[J]. Separation & Purification Technology, 2012, 90(18):92-100.

Degradation of Imidacloprid by Heat Activated Persulfate Oxidation Process

Zheng Liqing¹, Li Chunli¹, Lin Yidong¹, Xu Jinpeng², Zhang Ling¹

(1. Key Laboratory for Yellow River and Huaihe River Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education; Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control; School of Environment, Henan Normal University, Xixiang 453007, China;

2. Nanyang Bureau of Hydrology and Water Resources Survey, Nanyang 473000, China)

Abstract: The effect of temperature, initial pH, persulfate concentration and some kind of inorganic ions on the potassium persulfate oxidation degradation of imidacloprid were investigated, and the kinetics of the degradation of imidacloprid were also discussed. Results indicates that the degradation of imidacloprid followed pseudo-first-order kinetics equation. Increasing temperature and oxidant dosage could enhance the removal efficiency of imidacloprid, and the degradation rate of imidacloprid gradually stabilized after 180 minutes heating reaction. In the whole reaction process, initial pH of the solution had little effect on the degradation rate of the imidacloprid. Cl^- and HCO_3^- in the solution showed a slight inhibitory effect on the degradation of imidacloprid, but NO_3^- nearly no efficacy on the degradation of imidacloprid. Additionally, the intermediate products from degradation of imidacloprid were mainly 6-chloronicotinic acid and 2-chloropyridine.

Keywords: potassium persulfate; imidacloprid; degradation kinetics