

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

硝基及硝胺基火炸藥在芬頓反應中之氧化動力與機構

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-041-006-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：盧明俊

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

中 華 民 國 93 年 10 月 14 日

硝基及硝胺基火炸藥在芬頓反應中之氧化動力與機構

計畫編號：NSC 92-2211-E-041-006

執行期限：92年8月1日至93年7月31日

主持人：盧明俊 嘉南藥理科技大學環境資源管理系

一、中文摘要

本研究選用能產生強氧化力的氫氧自由基之Fenton程序，從硝基及硝胺基火炸藥中，選擇硝基火炸藥-三硝基甲苯(TNT)進行氧化研究，結果顯示，TNT的降解反應可採用擬一階反應速率定律式加以描述。本研究亦發現增加UV光強度、亞鐵離子與過氧化氫之濃度可有效提高TNT之氧化速率，唯反應中仍存在照光抑制效應。而photo-Fenton氧化法中，TNT降解反應的五種可能中間產物，亦以固相微量萃取法(SPME)結合氣相層析質譜儀(GC/MS)獲得鑑定，進而推論出分解反應機構應包含甲基氧化反應、去羰基氧化反應與開環水解反應。

關鍵詞：火炸藥、芬頓程序、固相微量萃取法

Abstract

A series of photo-Fenton reactions have been performed for the degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in a 4.2-L reactor. The degradation reaction rate of TNT followed a pseudo first-order behavior. Increasing the intensity of UV light, and the concentrations of ferrous ions and hydrogen peroxide promoted the oxidation rate under the experimental conditions in this study. The weighting factor (f), the Fe(II)-promoted efficiency (r) and the promoted-UV light efficiency (p) were calculated to clarify their effects on the TNT oxidation. Moreover, the inhibition effect of hydroxyl radical was also observed in both Fenton and photo Fenton oxidation when the concentration of Fe(II) were higher than 2.88 mM.

Solid Phase Micro Extraction was first applied to the separation of the organic byproducts from TNT oxidation. GC/MS was employed to identify the byproducts during the Fenton and photo-Fenton oxidation of TNT. These compounds were clarified as 1,3,5-trinitrobenzene, 1-methyl-2,4-dinitrobenzene, 2,5-dinitrobenzoic acid and 1,3-dinitrobenzene. By these byproducts, the mechanisms of the methyl group oxidation, decarboxylation, aromatic ring breakage, and hydrolysis can be recognized and demonstrated. The pathway of TNT oxidation by photo-Fenton process was also proposed in this study.

Keyword : Explosives Fenton Process, Solid Phase Micro Extraction

二、計劃緣由與目的

三硝基甲苯(TNT)是自第一次世界大戰以來使用最為廣泛之二級炸藥，有「標準軍用火炸藥」之稱。但TNT本身為毒性物質，其生產過程與使用不僅會對人體形成危害，同時亦會對環境造成嚴重污染⁽¹⁾。

Fenton反應使用過氧化氫及亞鐵離子作為試劑，因二者可反應生成具強氧化力之氫氧自由基，與具混凝作用力之三價鐵離子，故同時具有混凝與氧化作用特性，因此其適合用以處理各種有機廢水，並可有效去除水中難分解與高色度有機物⁽²⁾。在Fenton反應中引入UV光照射，此一程序稱為photo-Fenton反應，因為UV能將三價鐵離子還原為二價鐵離子，使其再次與過氧化氫反應為氫氧自由基，增強其氧化分解能力，故photo-Fenton反應具有更佳之氧化能力⁽³⁾，在TNT等難氧化火炸藥之降解處理上極具應用潛力。

本研究目的是針對以photo-Fenton反應氧化TNT之程序進行深入探討。其他可用以降解TNT之氧化法，如UV、UV/H₂O₂以及Fenton反應亦一併探討之，以作為實驗對照。此外降解反應之副產物乃以固相微萃取法以及氣相層析質譜儀加以辨識之，最後並提出TNT的氧化反應機制。

三、結論與討論

(一)影響 TNT 氧化之因素探討

本研究以自製之高級氧化處理器，搭配 4.2 公升容量的石英玻璃反應槽(pilot)，處理 10⁻⁵ M 的 4 公升 TNT 水溶液，同時比較 UV、UV/H₂O₂ 及 Fenton、photo-Fenton(2.4mW cm⁻² 及 4.7mW cm⁻²)等四種高級氧化程序之處理成效，如圖 1 所示。由圖 1 可知，在 2.4mW cm⁻² UV 照射下的對照組分解效率最差，UV/H₂O₂ 略佳，Fenton 及 photo-Fenton 效果最好。使用擬一階反應動力式上述五組數據，可得其反應速率常數(k)及其半生期(t_{1/2})，如表 1 所示。結果顯示單以 UV 照射，並無法有效氧化 TNT；反之，若在 Fenton 反應施加 UV 照射，則在二小時之內，幾乎可使 TNT 達百分之百的降解。此外，無論 UV 照射、過氧化氫及亞鐵離子，均可加速 TNT 之降解，而且在固定的濃度條件之下 ([H₂O₂]=0.29M、[Fe²⁺]=7.2×10⁻⁴ M)，各種高級氧化方式之半生期及反應速率常數均存有「權重量化」關係，而引入各類因子所造成的權重效應(weighting effect)可由下式表示之：

$$t_{1/2\text{without } H_2O_2} = f_{H_2O_2} \times t_{1/2\text{with } H_2O_2}$$

$$\text{或 } t_{1/2\text{without UV}} = f_{uv} \times t_{1/2\text{with uv}}$$

$t_{1/2\text{without } H_2O_2}$ 、 $t_{1/2\text{with } H_2O_2}$ 分別是未加入過氧化氫及加入過氧化氫後之半生期，而 $f_{H_2O_2}$ 為加入過氧化氫所得到的時間縮減，亦稱為過氧化氫的權重因子(weighting factor)。同理，引入亞鐵離子亦可得到相類似之關係式。比較 2.4 mW cm⁻² UV/H₂O₂ 及 2.4 mW cm⁻² photo-Fenton 的半生期可發現，後者因加入了 7.2×10⁻⁴ M 的亞鐵離子，可催化氫氧自由基的生成，使得降解反應約加速 3.58 倍，故可將

其定義為亞鐵離子之權重因子($f_{Fe^{2+}}=3.58$)。

綜合以上，photo-Fenton 氧化反應中三種控制因子(UV, H₂O₂ 及 Fe²⁺)之誘導效應，依其權重大小排列如下：

$$f_{Fe^{2+}} (3.58; [Fe^{2+}] = 7.2 \times 10^{-4} M) > f_{4.7 \text{ mW cm}^{-2}} (2.60; 4.7 \text{ mW cm}^{-2}) > f_{2.4 \text{ mW cm}^{-2}} (1.72; 2.4 \text{ mW cm}^{-2})$$

(二)亞鐵離子濃度及UV光對TNT氧化之影響

以擬一階速率定律式分析 TNT 氧化降解反應，可發現亞鐵離子決定了反應速率(k)及最終平衡濃度(C)。圖 2 所示為三種亞鐵離子初始濃度(1.44×10⁻³M、2.88×10⁻³M、4.32×10⁻³M)在 photo-Fenton 反應中對 TNT 降解反應之影響，由圖 2 可知，亞鐵離子之初始濃度愈高，TNT 降解效率亦愈高。而引入 UV 光後，TNT 降解之效率又可進一步地提升。這個結果顯示亞鐵離子濃度不僅會影響 Fenton 及 photon-Fenton 反應時的平衡，同時也改變了反應速率。上述因 UV 照射而產生之降解效率增益可使用 UV 誘導效應(UV-promoted efficiency), p ，加以量化表示，其定義為在相同 TNT 初始濃度與反應條件下，photon-Fenton 的反應速率(k_p)及 Fenton 的反應速率(k_f)的比值。表 2 所示為在上述三種亞鐵離子起始濃度下之 Fenton 與 photo-Fenton 反應速率以及 p 值，其中 UV 誘導效應 p 以亞鐵離子初始濃度為 2.88×10⁻³ M 時為最高。

UV 誘導效應乃是源自 UV 對於反應系統中之鐵離子的還原作用，以及過氧化氫在 UV 下之直接分解。由於 photo-Fenton 反應中，由三價鐵離子還原所得之亞鐵離子可繼續與過氧化氫反應生成氫氧自由基(.OH)，因此可參與降解反應之氫氧自由基會較相同條件下的 Fenton 反應來得多，因此降解速率亦大幅提昇。然而持續提高亞鐵離子的濃度，降解的效果並非完全會成正比趨勢，推測是因為在高濃度之下，氫氧自由基極可能會因為碰撞次數增加而再結合成過氧化氫，甚至抑制過氧化氫之分解，這種抑制現象源自於勒沙特列原理⁽⁴⁾。此外溶液中各式因三價鐵離子所形成之化合物與錯合物隨反應進行而對系統所接受之 UV 光量的遮蔽及耗損，亦是造成高亞鐵離子初始

濃度下 UV 誘導效應趨緩的可能原因⁵⁾。

(三)Photo-Fenton 反應中 TNT 氧化降解之副產物分析及反應機制探討

本研究採用之樣品前處理法，為具有「減少樣本處理時間」、「簡化操作步驟」、「減少有機溶劑使用」及「減少分析物漏失」等優點之「固相微量萃取法」(solid-phase micro extraction, SPME)，並搭配GS/MS進行以photo-Fenton反應降解TNT之中間產物分析。photo-Fenton反應後10分鐘後，TNT裂解產物開始出現，包括了三硝基苯(1,3,5-trinitrobenzen; TNB)、二硝基甲苯(2,4-dinitrotoluene; DNT)、二硝基苯(1,3-dinitrobenzen; DNB)、二硝基苯甲酸(2,5-dinitrobenzoic acid; 2,5-DNB)及分子量較小的2-硝基丙烷(2-nitropropane; 2-NP)，其圖譜及滯留時間如圖3所示。由上述被偵測鑑定出之一系列中間產物，可明確地推測TNT在photo-Fenton反應中，是先進行甲基氧化與去羧基反應為TNB，再進行去硝基與開苯環反應降解成2-硝基丙烷，再氧化成最終產物⁶⁾，其過程及推論機制如圖4所示

四、計畫成果自評

本研究以photo-Fenton反應作為TNT火炸藥之氧化降解處理法，探討影響TNT降解之控制因子(亞鐵離子濃度、UV照射光量、過氧化氫濃度等)，並利用固相微量萃取法搭配氣相層析質譜儀分析TNT於photo-Fenton反應中氧化降解之中間產物，進而推測其反應機制。由實驗結果可確知亞鐵離子濃度的提升，確能有效提升Fenton反應效能，若再加以UV照射亦能再提升其分解反應效率。而當photo-Fenton反應系統中的亞鐵離子升高時，氫氧自由基所產生的抑制效應，亦在此獲得探討證實。此外本研究亦成功地辨識出以photo-Fenton反應降解TNT時之中間產物，並進一步地推論出其反應機制。總括說來，實驗結果與預期目標相符合，顯見

photo-Fenton反應確為TNT降解處理之理想選擇。

五、參考文獻

1. 孫榮康, 瞿美林, 陸才正, 火炸藥工業的污染及其防治, pp.94-97, 兵器工業出版社, 1990.
2. Walling C., "Fenton's Reagent Revisited", *Acc. Chem. Res.*, 8, pp.125-153, 1975.
3. Bier E.L., Singh J., Li Z.M., Comfort S.D., Shea P. J., "Remediating Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,2,5-triazine-contaminated Water and Soil by Fenton Oxidation", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(6), pp.1078-1084, 1999.
4. Price C.B., Brannon J.M., Yost S., Technical Report IRRP-98-2, US Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS, 1998.
5. Kavitha V., Palanivelu K., The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55, pp.1235-1243, 2004.
6. Li Z.M., Comfort S.D., Shea P., "Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries", *Environ. Eng. Sci.*, 14, pp.55-66, 1997.

六、圖表

表1 四種高級氧化程序處理反應之分解率、速率常數(k)及其半生期($t_{1/2}$)比較(實驗條件:[TNT]= 1.0×10^{-5} M, Fe^{2+} 納= 7.2×10^{-4} M, 級 H_2O_2 納= 0.29 M, pH = 3.0, 溫度= 28 ± 2)

高級氧化程序處理	2.4 mW cm^{-2} UV	2.4 mW cm^{-2} UV/ H_2O_2	Fenton (2.4 mW cm^{-2} UV)	photo-Fenton (4.7 mW cm^{-2} UV)	photo-Fenton (4.7 mW cm^{-2} UV)
2小時之分解率 (%)	16.6	56.2	83.6	95.0	98.9
速率常數 (k, min^{-1})	0.0018	0.0069	0.0143	0.0247	0.0372
半生期 ($t_{1/2}$, min)	376.71	100.75	48.37	28.12	18.623

表2 比較TNT於Fenton及photo-Fenton反應中誘導效應

Fe (II) (mM)	Fenton k_F (min^{-1})	photo-Fenton (2.4 mW cm^{-2} UV) k_P (min^{-1})	UV-promoted efficiency ($p = k_P / k_F$)
1.44	0.0055	0.0067	1.22
2.88	0.0087	0.0220	2.52
4.32	0.0136	0.0240	1.76

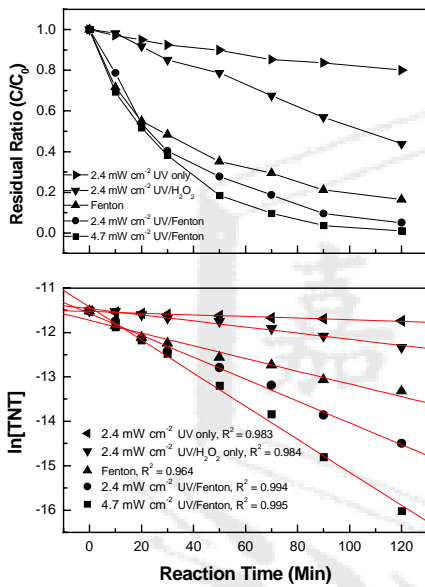


圖 1 四種高級氧化程序處理之成效比較

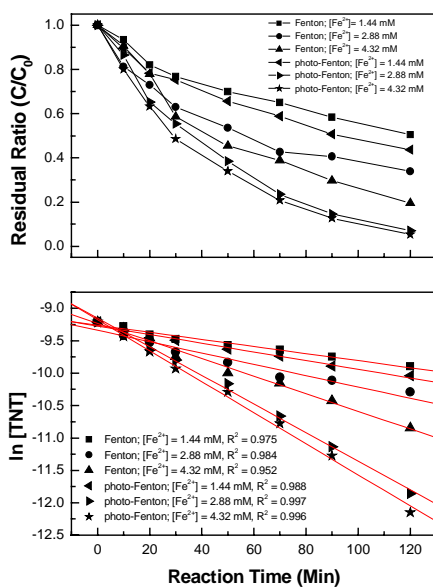


圖 2 photo-Fenton 反應中亞鐵離子初始濃

度對於 TNT 降解之影響

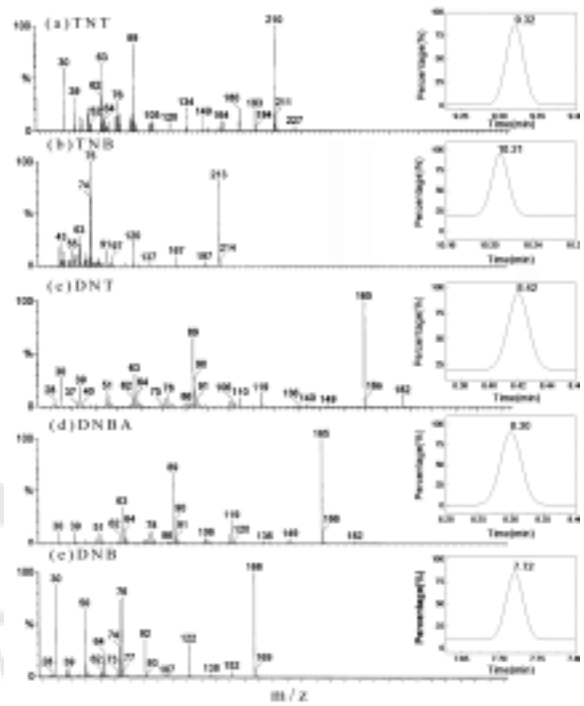


圖 3 photo-Fenton 反應中 TNT 降解副產物之 GC/MS 圖譜

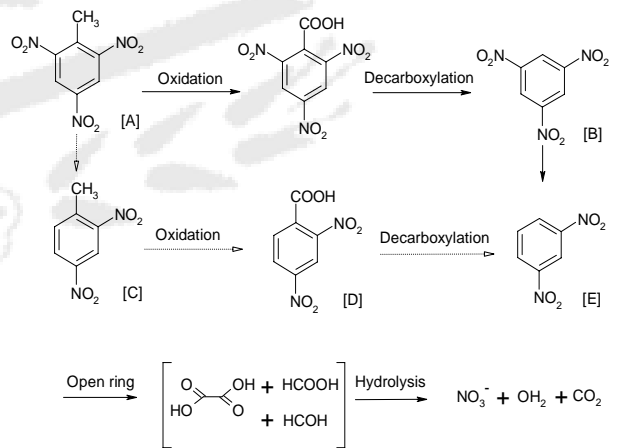


圖 4 以 photo-Fenton 反應降解 TNT 之降解過程及機制