

## 过硫酸盐氧化降解 2,4-二硝基甲苯的光谱特征变化解析

马志飞<sup>1</sup>, 孙海洋<sup>1</sup>, 杨天学<sup>2</sup>, 熊 卿<sup>1</sup>, 杨 昱<sup>2</sup>, 曹 侃<sup>3</sup>, 曹华莉<sup>1</sup>, 吴代赦<sup>1\*</sup>

1. 南昌大学资源环境与化工学院鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 江西 南昌 330031
2. 中国环境科学研究院环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室, 北京 100012
3. 江西环境监测中心站, 江西 南昌 330077

**摘 要** 随着人类活动不断增加, 难降解有机物已成为污染地下水主要物质之一。贫营养、厌氧的地下水环境将加剧难降解有机物的长期风险。2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)作为难降解的硝基苯类物质, 对其污染地下水修复治理一直是环境领域的难点和热点问题。目前, 零价铁活化过硫酸盐高级氧化技术被用于修复地下水中 2,4-DNT, 具有较高的效率。为了更好地识别降解过程, 一般采用质谱识别氧化降解的中间产物和降解产物以及生成的顺序, 但无法有效的识别氧化降解过程中有机物官能团的变化顺序。因此, 采用三维荧光技术、傅里叶红外光谱技术以及二维相关分析技术耦合识别过硫酸盐氧化体系中 2,4-DNT 的光谱变化及官能团转化顺序。结果表明, 未出现荧光峰的 2,4-DNT 降解生成的具有荧光基团的新产物, 反应初期荧光产物的生成主要是因苯环上硝基的变化, 而苯环未受到破坏。通过对 5 个区域体积分可知, 随着反应进行苯环破裂, 生成不饱和脂肪酸, 类富里酸结构的产物不断被降解, 而类腐殖质结构的产物后期逐渐被降解, 导致区域 II 和区域 IV 中积分的荧光强度占比不断增加, 后期产物中的 2,4-二氨基甲苯(2,4-DAT)含量不断增加, 导致体系中的荧光不断增强, 其来源于过量的  $\text{Fe}^0$  还原 2,4-DNT 反应; 红外吸收峰主要有 3 334, 2 844, 2 954, 2 357, 2 126, 1 643, 1 410, 1 110 和  $700\text{ cm}^{-1}$ , 表明产物中主要官能团有氨基、亚甲基、羧基、酚羟基及烯烃类等, 但不同反应阶段的红外吸收峰差异性较小, 表明氧化体系中苯环上甲基被氧化为羧基或酚羟基, 硝基被还原转化为氨基, 苯环破坏生成不饱和脂肪酸和烯烃类结构物质。通过对时间变化过程中水相的 FTIR 数据进行二维相关分析, 发现同步谱图中出现了 4 个自相关峰, 其位置为  $\lambda_1/\lambda_2 = 3\ 334/3\ 334, 1\ 643/1\ 643, 1\ 015/1\ 015$  和  $700/700$ , 同时在  $\lambda_1/\lambda_2 = 1\ 643/3\ 334, 1\ 015/3\ 334, 700/3\ 334, 1\ 015/1\ 643, 700/1\ 643$  和  $700/1\ 015$  处出现 6 个正相关交叉峰, 且峰值均为正值, 谱带强度变化方向一致, 表明以上 4 种官能团均随时间变化而生成, 转化/降解存在同步性; 异步谱出现同步谱中相同位置的 5 个负相关交叉峰和 1 个正相关峰。结合同步异步谱交叉相关峰正负关系, 可知光谱变化特征次序为:  $3\ 334 > 1\ 643 > 1\ 015 > 700$ , 故发现随着时间延长, 2,4-DNT 降解体系中基团出现的先后顺序: 氨基 > 羧基 > 烯烃类 > 酚羟基。综上所述表明降解过程中苯环上的硝基先转化为  $-\text{NH}_2$ , 其次苯环上的甲基被氧化为  $-\text{COOH}$ , 酚羟基和烯烃类应该是苯环结构破坏后的碳链转化。相关研究可为过硫酸盐高级氧化降解官能团变化及路径识别提供一定的依据。

**关键词** 过硫酸盐; 2,4-二硝基甲苯; 三维荧光; 傅里叶变换红外光谱; 二维相关分析; 光谱特征  
**中图分类号**: O656.4   **文献标识码**: A   **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0849-06

### 引 言

近些年, 硝基苯类化合物广泛应用于医药、染料、农药等行业, 大量进入水体环境, 地下水环境中时常检出<sup>[1]</sup>。2,

4-二硝基甲苯(2,4-DNT)作为此类物质之一, 已被列为美国 EPA、欧盟以及我国所制定的优先控制有毒有机污染物, 其具有较高的毒性、稳定性和难生物降解性, 对生物体存在可疑致突变性和致癌性风险。特别是在地下水环境相对属于贫营养、厌氧环境, 不利于微生物生长, 2,4-DNT 难以被降

收稿日期: 2019-02-14, 修订日期: 2019-05-19

基金项目: 国家重大专项(2017ZX07301005-001-01), 国家自然科学基金项目(51608499)资助

作者简介: 马志飞, 1986 年生, 南昌大学资源环境与化工学院鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室助理研究员

e-mail: madinglin1986@126.com   \* 通讯联系人   e-mail: dsuw@ncu.edu.cn

解<sup>[2]</sup>。因此, 2,4-DNT 长期存在于地下水环境中, 对其修复治理一直是环境领域的难点和热点问题。高级氧化技术对地下水中难降解的有机污染物的去除具有一定前景, 很多研究工作都致力于氧化修复地下水污染技术创新和改进, 以控制污染物达到安全水平<sup>[3]</sup>。基于过硫酸盐高级氧化技术因其自身的稳定性, 被用于修复地下水中 2,4-DNT, 将其矿化成  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和无机物质, 或者是转化为无害的可降解的物质<sup>[4]</sup>。目前, 应用质谱等手段进行分析识别 2,4-DNT 氧化降解产物<sup>[5]</sup>, 但 2,4-DNT 苯环上官能团的变化先后顺序研究较少。

本研究采用三维荧光光谱和傅里叶变换红外光谱随时间变化特征, 识别降解体系中的产物及官能团变化特征, 借助二维相关谱分析时间变化对官能团产生的影响, 揭示降解过程中官能团生成先后顺序, 为过硫酸盐高级氧化降解技术提供一定的支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

还原性铁粉购置于阿拉丁公司, 粒径 100 目; 2,4-DAT 购置于 Labor Dr. Ehrenstoris, 纯度为 99.5%; 2,4-DNT (99%) 购于东京化成工业株式会社; 过硫酸钾购于阿法埃莎(中国)化学有限公司。以上所有的药品是分析纯。实验使用超纯水。

试验样品的三维荧光光谱测定设备 Hitachi F-7000 型荧光光谱分析仪, 激发光源: 150 W 氙弧灯; PMT 电压: 700 V; 信噪比 > 110; 带通(Bandpass): 激发波长  $E_x=5$  nm, 发射波长  $E_m=5$  nm; 响应时间设为自动; 扫描速度: 1 200 nm ·

min<sup>-1</sup>; 扫描波长范围为:  $E_x=200\sim 450$  nm,  $E_m=250\sim 550$  nm; 扫描温度为 22 °C, 采用超纯水作为空白。

傅里叶红外光谱采用德国的 Bruker 公司的 TENSOR 27 型的 FTIR 仪测定, 其配套数据处理软件 Opus 6.5 (IR Data Manager) 进行光谱分析, 红外光谱扫描。范围为 4 000~600  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 2  $\text{cm}^{-1}$ , 最终获得傅里叶红外图谱。

### 1.2 过硫酸盐活化降解实验

将 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 2,4-DNT 溶液 400 mL 加入 500 mL 厌氧瓶内,  $\text{N}_2$  吹气 15 min, 排出空气, 保持厌氧环境, 再加入 500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  和 1 g  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{N}_2$  吹气 2 min, 放置于 15 °C 恒温振荡器内, 振荡频率为 150  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 采用注射器定时采集样品, 过 0.22  $\mu\text{m}$  的滤膜, 分析测试傅里叶红外光谱、三维荧光光谱。以上所有试验都采用锡纸遮光。

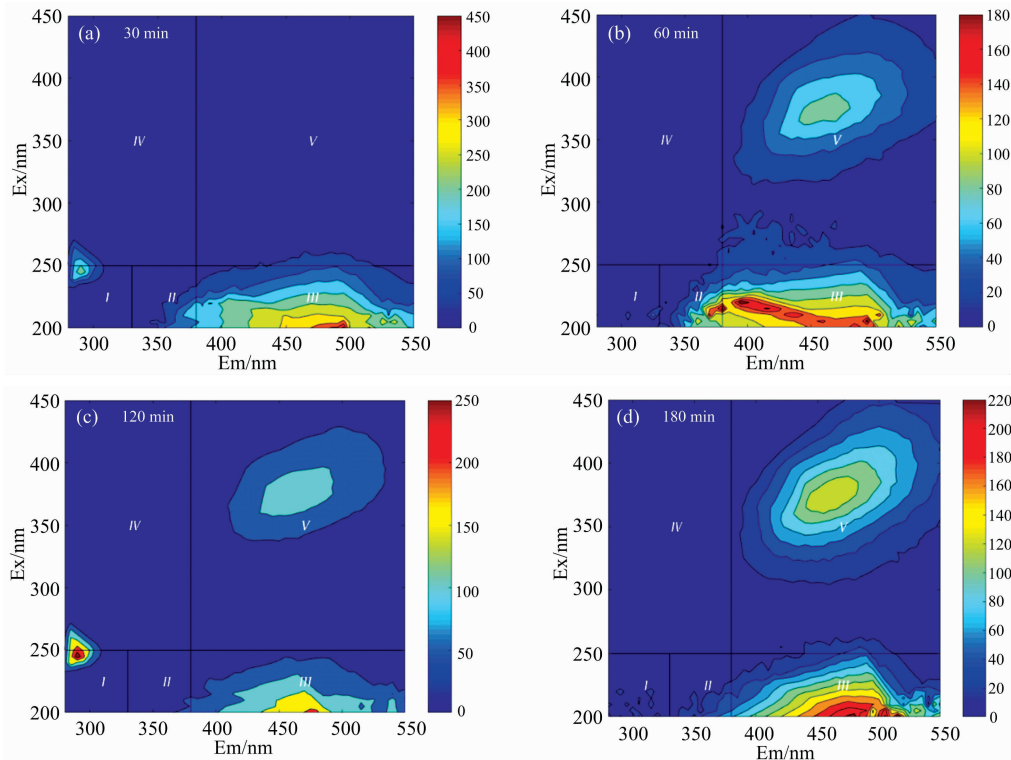
### 1.3 分析方法及数据处理

以时间变化为外部干扰, 获取一组随时间变化的 FTIR 光谱, 采用光谱数据在软件 2D Shige version 1.3 (Kwansei-Gakuin University, Japan) 进行 2D 相关光谱分析, 获得样本的二维红外相关谱图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 三维荧光随时间变化特征

三维荧光光谱可以提供有机物分子结构信息, 可通过其掌握  $\text{Fe}^0$  活化过硫酸盐降解 2,4-DNT 有机物的结构变化(见图 1)。由图可知, 硝基的存在, 2,4-DNT 的三维光谱未出现荧光峰, 但反应初期出现了荧光峰, 表明  $\text{Fe}/\text{PS}$  体系中生成了具有荧光基团的新产物。30 min 出现了 1 个典型的荧光峰, 峰位置  $E_x/E_m=248/277$ 。反应 60 min 时, 典型荧光峰



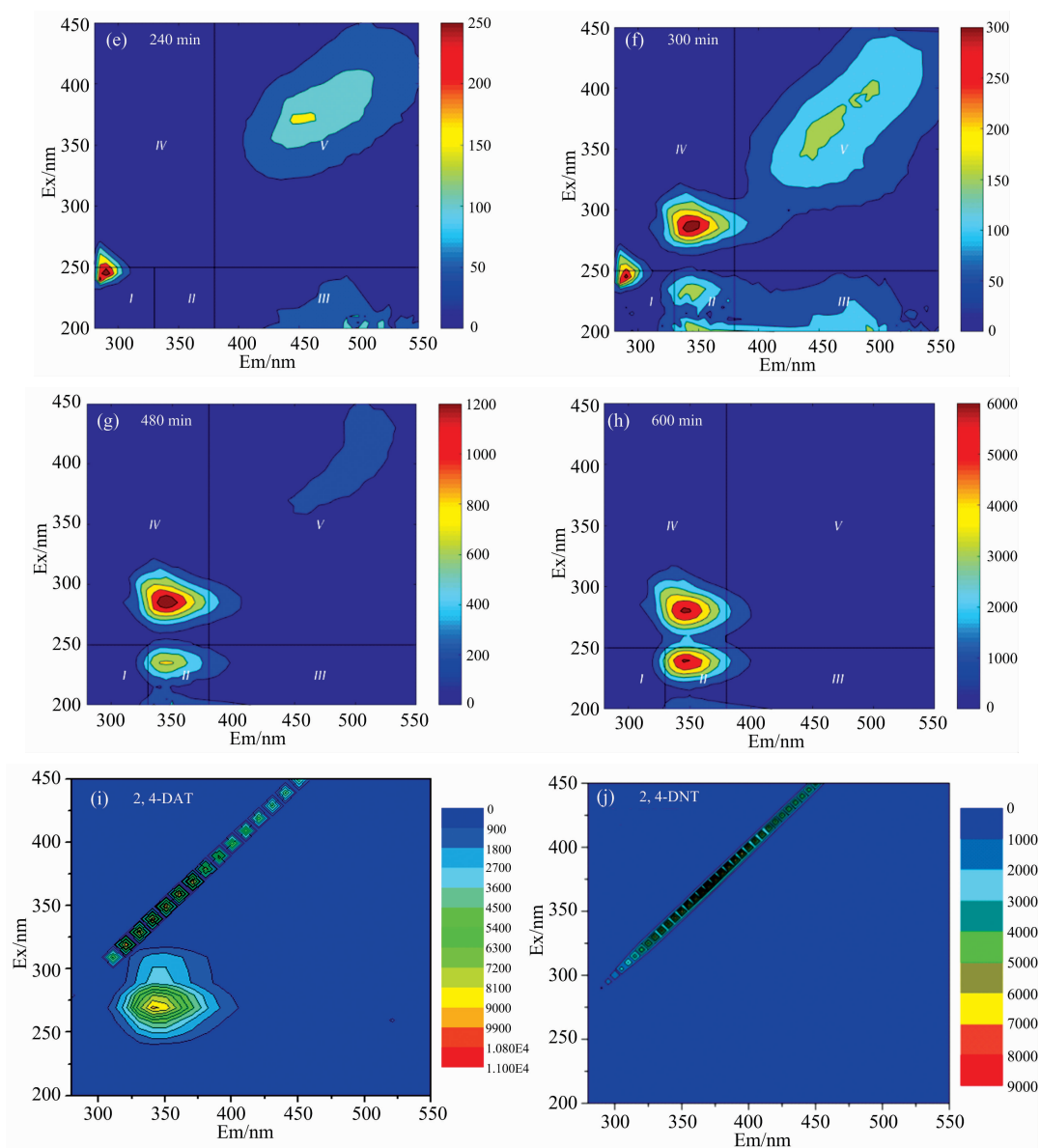


图 1 氧化体系中三维荧光随着时间变化

(a): 30 min; (b): 60 min; (c): 120 min; (d): 180 min; (e): 240 min; (f): 300 min;

(g): 480 min; (h): 600 min; (i): 2,4-二氨基甲苯; (j): 2,4-二硝基甲苯

Fig. 1 The three-dimensional fluorescence changed with time in the oxidation system

(a): 30 min; (b): 60 min; (c): 120 min; (d): 180 min; (e): 240 min; (f): 300 min;

(g): 480 min; (h): 600 min; (i): 2,4-diminitoluene; (j): Dinitrotoluene

的位置在  $Ex/Em=372/453$ , 表明随着反应时间延长, 不同阶段均出现了不同的荧光峰, 表明  $Fe_e/PS$  体系中, 2,4-DNT 的分子结构遭到破坏。单环芳香类化合物的荧光中心位于激发波长小于 250 nm 或发射波长小于 350 nm 处<sup>[6]</sup>, 可推测在反应初期脱硝作用是主要反应, 苯环尚未被破坏。60 min 后出现了非单环芳香类化合物, 可能是降解后的产物含有  $\pi^*-\pi$  共轭双键不饱和和脂肪酸, 或者是杂环与多环的化合物<sup>[7]</sup>。另外, 反应生成产物不断积累, 导致荧光增强。反应 300 min 后,  $Ex/Em=287/343$  和  $Ex/Em=244/343$  出现了荧光峰, 但在 480 和 600 min 两峰不断增强, 直至 600 min 仅

有 2 个荧光峰, 其他峰的“消失”, 可能是由于峰强度过大将弱峰掩盖所致。

## 2.2 区域体积积分法解析产物组分变化

荧光光谱可划分 5 个区域, 且每个区域代表着不同的信息(见图 1)。区域 I 出现的峰代表着单环的芳香族化合物, 如苯、甲苯、苯酚和苯胺等; 区域 II 峰和区域 IV 峰通常可能与乙苯、二甲苯和萘等物质有关。考虑到 2,4-DNT 属于单一物质, 同时结合 2,4-DAT 的光谱图谱可知, 区域 II 和区域 IV 属于 2,4-DAT。区域 III 和区域 V 出现的峰则代表类腐殖酸, 例如结构较复杂的菲、芘、吡喃等杂环与多环的化合物, 其

中区域Ⅲ可能含有类富里酸结构,区域Ⅴ可能含有类腐殖质结构产物<sup>[8]</sup>。进而采用各个区域荧光强度进行区域体积积分方法,对 3D-EEM 的 5 个区域进行体积积分,分析各区域所代表有机物在降解过程中变化情况,即将所占百分比分别记为  $P(i)$ ,如图 2 所示。2,4-DNT 因硝基的作用,无荧光产生,因此出现的荧光均是由体系中的降解产物产生。反应 30 min,  $P(Ⅲ)$  的值达到 59.22%,其次是  $P(Ⅴ)$  为 29.74%,表明反应初期生成了具有类腐殖酸结构的物质。随时间延长,  $P(Ⅲ)$  在逐渐降低,而  $P(Ⅴ)$  呈逐渐升高,当 240 min 时,荧光体积积分占比达到最大为 72.66%,随后降低,此种现象表明体系中类腐殖酸的物质仍不断生成。反应后期  $P(Ⅱ)$  和  $P(Ⅳ)$  的体积积分呈现逐渐增大的趋势,但  $P(Ⅱ)$  出现明显增加的时间是 300 min,而  $P(Ⅳ)$  出现明显增加是在 240 min。以上结果表明,体系中 2,4-DNT 发生降解,各种物质的生成量也呈现出一定的差异。反应过程中,类富里酸结构的物质随着时间不断被降解,类腐殖质结构的产物在前期增加,后期逐渐降解;区域Ⅱ和区域Ⅳ中积分的荧光强度占比在不断增加,主要是产物中的 2,4-DAT 含量不断增加。同时反应 600 min 时,  $P(Ⅳ)$  和  $P(Ⅴ)$  的占比相同,表明Ⅴ区出现了荧光峰,但未出现荧光峰(图 1),进一步说明Ⅳ区峰强度过大掩盖荧光峰所致。

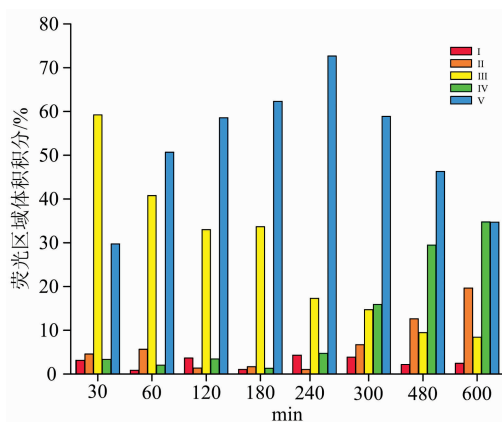


图 2 氧化体系中产物有机组分的荧光强度体积积分百分比

Fig. 2 Fluorescence intensity volume integral of organic components in oxidation system

### 2.3 傅里叶变换红外光谱变化

为了更好地分析 2,4-DNT 氧化降解过程中官能团的变化,采用傅里叶红外光谱(FTIR)对反应后溶液中的有机物官能团分析(见图 3)。结合前人研究可知<sup>[9]</sup>,在  $3\ 334\ \text{cm}^{-1}$  处存在一个很强的吸收峰表明,反应体系中有氨基(N—H)生成。在  $2\ 844$  和  $2\ 954\ \text{cm}^{-1}$  处各存在一个弱峰,其基本被  $3\ 334\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰所“吞噬”,分别是由  $\text{CH}_2$  对称伸缩振动和饱和脂肪族结构中的 C—H 不对称伸缩振动产生,两者出现反映了 2,4-DNT 中苯环结构受到破坏。 $2\ 357\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰可能是由于铵盐的  $\text{NH}_2^+$  变形振动产生,但当 480 min 后,在  $2\ 357\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰消失,表明此时体系中铵盐在反应初期生成后,被氧化降解。 $2\ 126\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰属于  $\text{RC}\equiv\text{CH}$  伸缩振动。 $1\ 643\ \text{cm}^{-1}$  处为芳香族的羧酸  $\text{C}=\text{O}$

伸缩振动产生,比如氧化体系中苯环上甲基被氧化为羧基。 $1\ 410$  和  $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$  处所出现的峰可表征芳香族化合物的离域  $\pi^*-\pi$  或是共轭键。 $1\ 110$  和  $1\ 015\ \text{cm}^{-1}$  处为 C—OH 的伸缩振动;在指纹区  $700\ \text{cm}^{-1}$  是烯烃类 C—H 变形振动。

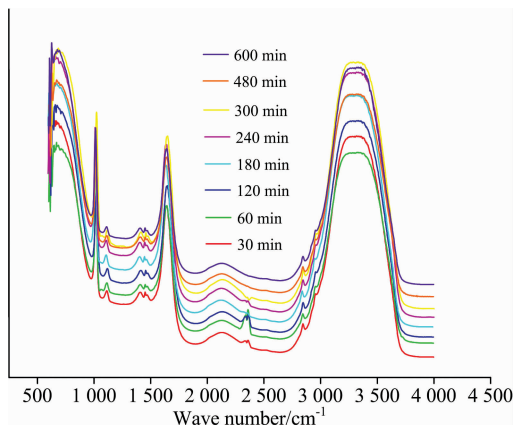


图 3 2,4-DNT 过硫酸盐降解过程红外原始光谱

Fig. 3 The infrared spectrum of persulfate degradation process with time ( $4\ 000\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ )

### 2.4 二维红外分析降解过程中官能团变化趋势

利用二维相关分析软件,分析了不同时段  $4\ 000\sim 600\ \text{cm}^{-1}$  范围内过硫酸盐降解 2,4-DNT 溶液的红外光谱的二维相关性[见图 4(a,b)]。同步谱图 4(a)中  $\lambda_1/\lambda_2 = 3\ 334/3\ 334$ ,  $1\ 643/1\ 643$ ,  $1\ 015/1\ 015$  和  $700/700$  处存在 4 个自相关峰,其强度大小排序  $3\ 334/3\ 334$ ,  $700/700$ ,  $1\ 643/1\ 643$ ,  $1\ 015/1\ 015$ 。在同步谱中  $\lambda_1/\lambda_2 = 1\ 643/3\ 334$ ,  $1\ 015/3\ 334$ ,  $700/3\ 334$ ,  $1\ 015/1\ 634$ ,  $700/1\ 634$  和  $700/1\ 015$  处存在 6 个正相关交叉峰,且均为正值,谱带强度变化方向一致,表明以上 4 种官能团均是体系中随着时间变化所生成,转化/降解存在同步性。考虑到体系中有有机物均为 2,4-DNT 降解转化而来,氨基是由于苯环上硝基的还原转化而来,羧基和酚羟基的存在可能是由苯环上或者降解后的甲基被氧化,烯烃的可能是苯环破坏后的产物。

表 1 同步异步谱交叉相关峰正负符号

Table 1 The cross-correlation peak positive and negative sign of synchronous and asynchronous spectrum

| Position / $\text{cm}^{-1}$ | Possible assignment | 3 334 | 1 643 | 1 015 | 700  |
|-----------------------------|---------------------|-------|-------|-------|------|
| 3 334                       | —NH <sub>2</sub>    | +     | +(-)  | +(-)  | +(-) |
| 1 643                       | C=O                 |       | +     | +(-)  | +(-) |
| 1 015                       | C—OH                |       |       | +     | +(+) |
| 700                         | C—H                 |       |       |       | +    |

2-D 异步谱可用于判断外部扰动产生的特定事件的变化次序。图 4(b)和表 1 可知,分别在  $\lambda_1/\lambda_2 = 1\ 643/3\ 334$ ,  $1\ 015/3\ 334$ ,  $1\ 015/1\ 643$ ,  $700/3334$  和  $700/1\ 643$  处存在 5 个负相关交叉峰, $\lambda_1/\lambda_2 = 700/1\ 015$  处为正相关峰。根据 Noda 定律<sup>[10]</sup>,光谱变化特征次序为:  $3\ 334 > 1\ 634 > 700 >$

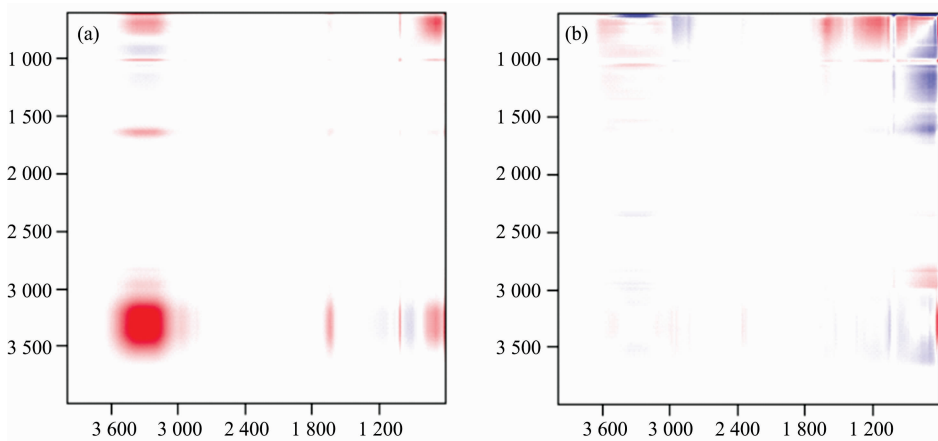


图 4 FTIR 二维相关分析

(a): 同步谱; (b): 异步谱

Fig. 4 Two-dimensional infrared correlation spectroscopy of products in oxidation system

(a): Synchronous spectrum; (b): Asynchronous spectrum

1 015。因此,随着时间的延长,2,4-DNT 降解体系中基团出现的顺序:  $-\text{NH}_2$  (氨基)  $>$   $\text{C}=\text{O}$  (羧基)  $>$   $\text{C}-\text{H}$  (烯烃类)  $>$   $\text{C}-\text{OH}$  (酚羟基)。以上结果表明,在降解过程中苯环上的硝基先转化为  $-\text{NH}_2$ , 其次苯环上的甲基被氧化为  $-\text{COOH}$ , 酚羟基和烯烃类应该是苯环结构破坏后的碳链转化。可见,活化过硫酸盐降解 2,4-DNT 体系中,反应初期主要是  $\text{Fe}^0$  还原 2,4-DNT 反应为主。

### 3 结 论

三维荧光光谱、傅里叶红外光谱以及二维相关分析能较好的运用于研究  $\text{Fe}^0$  活化过硫酸盐氧化体系中 2,4-DNT 降

解产物的组成结构及其官能团先后变化特征。未出现荧光峰 2,4 - 二硝基甲苯被降解生成了具有荧光基团的新产物,产物具有的官能团主要有氨基、亚甲基、羧基、酚羟基及烯烃类甲基,对时间变化过程 FTIR 数据进行二维相关分析,同步谱中正相关交叉峰,且均为正值,谱带强度变化方向一致,表明以上 4 种官能团均随时间延长而生成,转化/降解存在同步性。异步谱特征变化表明随着时间延长 2,4-DNT 降解体系中基团出现的顺序: 氨基  $>$  羧基  $>$  烯烃类  $>$  酚羟基,表明降解过程中苯环上的硝基先转化为  $-\text{NH}_2$ , 其次苯环上的甲基被氧化为  $-\text{COOH}$ , 酚羟基和烯烃类应该是苯环结构破坏后的碳链转化。

### References

- [ 1 ] Cai Z, Fu J, Du P, et al. Chemical Engineering Journal, 2017, 332: 227.
- [ 2 ] DONG Jun, WANG Min, LIU Deng-feng, et al(董 军, 王 敏, 刘登峰, 等). China Environmental Science(中国环境科学), 2014, 34(7): 1769.
- [ 3 ] Yu J F, Tang L, Ya Pang, et al. Chemical Engineering Journal, 2019, 364: 146.
- [ 4 ] Ma Z F, Yang Y, Jiang Y H, et al. Chemical Engineering Journal, 2017, 311: 183.
- [ 5 ] Chen W S, Huang C P. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 51: 129.
- [ 6 ] He R S, Xu R H, Wei C H. Environmental Chemistry, 2015, 34(1): 129.
- [ 7 ] Lai B, Zhou Y, Wang J, et al. Chemosphere, 2013, 93(11): 2805.
- [ 8 ] Yu M D, He X S, Xi B D, et al. Environmental Science & Pollution Research International, 2018, 25: 9132.
- [ 9 ] WENG Shi-fu(翁诗甫). Fourier Transform Infrared Spectroscopy(傅里叶变换红外光谱分析). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2010.
- [ 10 ] YOU Zhao-hong, HONG Han-mei, CHENG Fang, et al(由昭红, 洪寒梅, 成 芳, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(5): 1626.

# Spectroscopic Characterization of 2,4-Dinitrotoluene Degradation by Persulfate Activation with Zero-Valent Iron

MA Zhi-fei<sup>1</sup>, SUN Hai-yang<sup>1</sup>, YANG Tian-xue<sup>2</sup>, XIONG Qing<sup>1</sup>, YANG Yu<sup>2</sup>, CAO Kan<sup>3</sup>, CAO Hua-li<sup>1</sup>, WU Dai-she<sup>1\*</sup>

1. Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education, School of Resources Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China
2. State Environmental Protection Key Laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
3. Environmental Monitoring Department of Jiangxi Province, Nanchang 330077, China

**Abstract** With the intensification of human activities, refractory organic compounds have become one of the groundwater pollutants. groundwater is a nutrient-poor and anaerobic environment, which will aggravate the long-term risk of refractory organic matter. Therefore, the remediation of groundwater contaminated by 2,4-dinitrotoluene has been a difficult and hot issue in the field of environment. Currently, Fe<sup>0</sup> activated persulfate technology is widely used to repair 2,4-DNT in groundwater. In order to identify the degradation process, mass spectrometry is generally used to identify the intermediate products and degradation products of oxidative degradation and the order of formation. However, it is unable to effectively identify the change order of organic functional groups in the process of oxidative degradation. Therefore, three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and two-dimensional correlation analysis were applied to investigate the composition of products and the variation of functional groups over time in the persulfate oxidation system. The results showed that 2,4-dinitrotoluene showed no fluorescence peak, but its products with fluorescence groups were generated. As the benzene ring broken down in the reaction, the unsaturated fatty acids might generated. With the increase of reaction time, the products with the structure of fulvic acid degraded continuously, while the products with the structure of humic-like degraded gradually in the later stage. The proportion of zone II and IV increased, which was mainly due to the increasing content of 2,4-diaminotoluene in the products. Infrared absorption peaks were mainly 3 334, 2 844, 2 954, 2 357, 2 126, 1 643, 1 410, 1 110 and 700 cm<sup>-1</sup>. The functional groups of the products were mainly amino, methylene, carboxyl, phenol hydroxyl and olefin methyl. But the difference of infrared absorption peak was not significantly with time. Two-dimensional correlation analysis was performed on FTIR during the time change process. Four auto-peaks were observed at the  $\lambda_1/\lambda_2$  wavelength pairs of 3 334/3 334, 1 643/1 643, 1 015/1 015 and 700/700 in the synchronous map, and there were six positively correlated cross peaks at 1 643/3 334, 1 015/3 334, 700/3 334, 1 015/1 634, 700/1 634 and 700/1 015, all of which were positive, and the change direction of spectral band strength was consistent. The above four functional groups generated over time in the system, and the transformation/degradation was synchronous. Only cross-peaks were detected in the asynchronous maps. The asynchronous spectrum had 5 negative correlation cross peaks and 1 positive correlation peak at the same position in the synchronous spectrum. The spectral features could lead to an interpretation of the changes in the following sequence: 3 334 > 1 634 > 1 015 > 700. Therefore, with the increase of time, the order of groups in the 2,4-DNT degradation system was amino > carboxyl > olefin > phenolic hydroxyl. The above indicated that in the degradation process, the nitro group on the benzene ring was firstly converted to —NH<sub>2</sub>, and then the methyl group on the benzene ring was oxidized to —COOH. The phenolic hydroxyl group and olefin should be the carbon chain transformation after the destruction of the benzene ring structure. The results were important to understand persulfate oxidized organic matter.

**Keywords** Persulfate; 2,4-dinitrotoluene; Therefore three-dimensional excitation emission matrix; Fourier transform infrared spectroscopy; Two-dimensional correlation analysis; Spectral signature

(Received Feb. 14, 2019; accepted May 19, 2019)

\* Corresponding author