

模拟太阳光作用下间甲酚的水相和冰相光转化研究^{*}

薛洪海 李林璘 康春莉^{**} 李哲 郭晓静

(吉林大学环境与资源学院, 长春, 130012)

摘要 本文研究了在模拟太阳光作用下间甲酚的水相和冰相光转化规律. 考察了不同浓度的 H_2O_2 、 NO_2^- 和 NO_3^- 对间甲酚光转化的影响, 建立了不同条件下间甲酚光转化的动力学方程. 结果表明, 在模拟太阳光作用下间甲酚在水相和冰相中均可以发生光转化, 间甲酚的冰相光转化速率小于水相. 在本实验条件下, H_2O_2 和 NO_2^- 促进了间甲酚在水相和冰相中的光转化, NO_3^- 对间甲酚水相光转化的影响不明显, 但抑制了间甲酚的冰相光转化. 间甲酚的光转化过程均符合一级反应动力学方程.

关键词 间甲酚, 光转化, 冰相, 水相.

太阳光参与了大气、天然水体、土壤和生物有机体中发生的很多反应. 由于光化学反应受温度影响较小, 因此, 天然冰雪环境中有机污染物光转化的研究逐渐受到人们的重视^[1-2]. 对比水相和冰相中有机污染物的光化学反应, 有些研究表明水相和冰相中的光化学反应是相似的^[3-5], 而另外一些研究却认为冰雪中光化学反应机制和水相中的不同^[6-7].

本文对比研究了间甲酚的水相和冰相光转化动力学, 考察了3种产生羟基自由基的典型物质 H_2O_2 、 NO_2^- 和 NO_3^- 对间甲酚光转化的影响.

1 实验部分

实验所用间甲酚浓度均为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 配制间甲酚与不同浓度 H_2O_2 、 NO_2^- 或 NO_3^- 分别组成的混合溶液, 将该溶液分装于若干个石英试管中 ($\phi 15 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, 每管装 10 mL , 做两个平行样). 冰相实验需要在冰柜中将样品冷冻至完全结冰 ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$). 将装有间甲酚水溶液或冰冻样品的石英试管置于光转化反应装置中, 用 125 W 高压汞灯 (带有硬质玻璃罩, $\lambda > 290 \text{ nm}$, 光强: 13000 Lx) 对样品进行光照. 水相光转化反应温度保持在 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ — $12 \text{ }^\circ\text{C}$; 冰相光转化反应温度保持在 $-12 \text{ }^\circ\text{C}$ — $-14 \text{ }^\circ\text{C}$. 在光照过程中, 每隔一定时间取样, 冰相实验样品需在室温 ($16 \text{ }^\circ\text{C}$) 融化后进行分析.

采用高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司) 分析样品中间甲酚的浓度. 色谱柱为 Nova-Pak $4 \text{ } \mu\text{m}$ C18 柱 ($3.9 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$), 流动相为甲醇/水 = $70/30$ (体积比), 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长为 272 nm .

光转化反应的效率采用间甲酚的转化率 (η) 进行衡量: $\eta = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$, 式中, η 为间甲酚的转化率, C_0 和 C_t 分别为光照前及光照 t 时间样品中间甲酚的浓度.

将间甲酚的光转化过程进行动力学拟合, 以 $\ln C_t/C_0$ 对 t 作图, 由此可以得到光转化反应的表现速率常数 (k) 和半衰期 ($t_{1/2}$), $k = -[\ln(C_t/C_0)]/t$, $t_{1/2} = 0.693/k$.

2 结果和讨论

2.1 间甲酚的水相光转化规律

图1为模拟太阳光作用下不同浓度的 H_2O_2 、 NO_2^- 和 NO_3^- 分别存在时间甲酚的水相光转化曲线. $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 间甲酚的初始 pH 值为 5.77 , 当体系中加入不同浓度的 H_2O_2 、 NO_2^- 和 NO_3^- 时, 体系初始

2010年8月11日收稿.

^{*} 国家自然科学基金项目 (20577014 和 41073063).

^{**} 通讯联系人, Tel: 0431-85168429; E-mail: kangcl@jlu.edu.cn

pH 值基本不变.

由图 1 可知,在模拟太阳光作用下,水相中间甲酚可以发生较弱的光转化,而 H_2O_2 和 NO_2^- 的存在均促进了间甲酚的水相光转化,这是因为体系中存在的 H_2O_2 和 NO_2^- 光解产生了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{NO}_2$ 等活性基团^[4],这些活性基团可以迅速地和间甲酚发生反应,从而促进了间甲酚的光解.在本文所用的 NO_3^- 的浓度范围内, NO_3^- 对间甲酚光转化的影响不明显.当 NO_3^- 的浓度较低时,表现出轻微的抑制作用,当 NO_3^- 的浓度较高时,表现出轻微的促进作用.这是由于 NO_3^- 在光化学反应中有两种作用,一种是吸收光发生光解形成羟基自由基等活性基团,促进光化学反应的进行;另一种是 NO_3^- 本身吸收光,使间甲酚获得的相对光量子数减少,从而抑制光化学反应的进行.这两种作用哪种占主导地位取决于反应体系的性质.

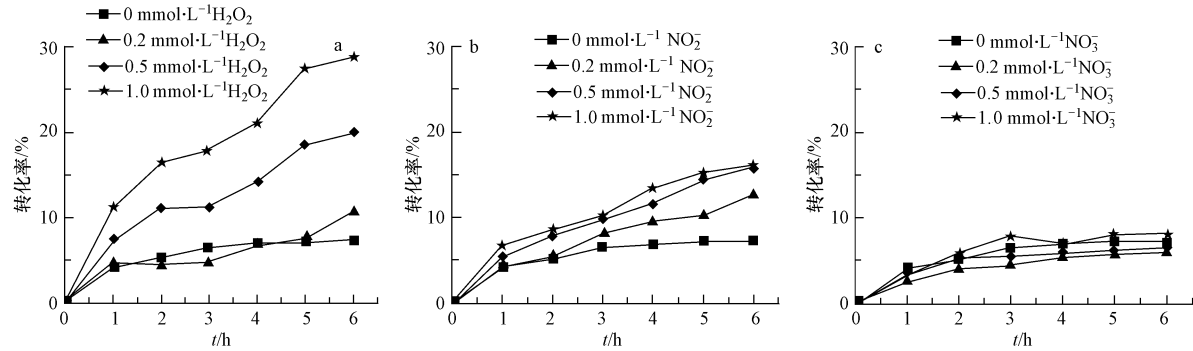


图 1 不同浓度 H_2O_2 、 NO_2^- 和 NO_3^- 对间甲酚($0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)水相光转化的影响

Fig. 1 The photoconversion of *m*-cresol in aqueous solution in the presence of H_2O_2 , NO_2^- or NO_3^-

2.2 间甲酚的冰相光转化规律

图 2 为模拟太阳光作用下 H_2O_2 、 NO_2^- 和 NO_3^- 分别存在时,间甲酚的冰相光转化曲线.由图 2 可知,在模拟太阳光作用下,冰相中间甲酚也可以发生较弱的光转化. H_2O_2 和 NO_2^- 促进了间甲酚的冰相光转化,但与水相不同, NO_2^- 对间甲酚光转化的促进作用强于 H_2O_2 ,这可能是因为 H_2O_2 和 NO_2^- 在水相和冰相中的活性不同所致,具体机制还有待于进一步研究. NO_3^- 的加入明显地抑制了间甲酚的冰相光转化,这可能是因为冰相中 NO_3^- 对间甲酚光转化的抑制作用占主导地位.

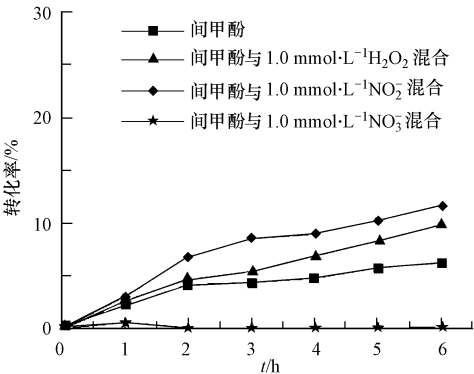


图 2 H_2O_2 、 NO_2^- 和 NO_3^- 对间甲酚($0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)冰相光转化的影响

Fig. 2 The photoconversion of *m*-cresol in ice in the presence of H_2O_2 , NO_2^- or NO_3^-

对比图 1 和图 2 可知,在相同光照时间内,冰相中间甲酚的直接光转化率小于水相,冰相中 H_2O_2 和 NO_2^- 对间甲酚光转化的促进作用也小于水相,而 NO_3^- 几乎不影响间甲酚的水相光转化,却抑制了间甲酚的冰相光转化.Klanova 等^[8]认为冰相中较低的光转化反应速率主要有 3 方面原因:(1)水相和冰相中存在着不同的化学转化途径;(2)在冰相中分子的自由移动受到了限制;(3)冰相中分子的微观排列方式不同,导致其吸光性质发生了改变.

2.3 水相和冰相中间甲酚的光转化动力学

将间甲酚光转化过程中的 $\ln(C_t/C_0)$ 对 t 进行线性回归,由一级反应动力学方程求得表观速率常数 (k) 和半衰期 ($t_{1/2}$). 结果列于表 1.

由表 1 可知,通过相关系数的显著性检验,发现除了冰相中有 NO_3^- 存在时间甲酚基本未发生光转化之外,其它各体系中间甲酚的光转化都在置信度为 0.05 水平上达到了显著性相关. 由此可见,在模拟太阳光作用下间甲酚的水相和冰相光转化均符合一级反应动力学方程.

表 1 间甲酚的水相和冰相光转化动力学方程及参数 ($C_{\text{间甲酚}} = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 1 The photoconversion kinetics equation and parameters of *m*-cresol in aqueous solution and in ice

反应体系		光转化方程	k/h^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$	R^2
水相	间甲酚	$\ln(C_t/C_0) = -0.0112t - 0.0226$	0.0112	61.89	0.7676
	间甲酚 + $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	$\ln(C_t/C_0) = -0.0153t - 0.0120$	0.0153	45.31	0.8899
	间甲酚 + $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	$\ln(C_t/C_0) = -0.0346t - 0.0249$	0.0346	20.03	0.9480
	间甲酚 + $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	$\ln(C_t/C_0) = -0.0528t - 0.0406$	0.0528	13.13	0.9472
	间甲酚 + $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_2^-$	$\ln(C_t/C_0) = -0.0207t - 0.0138$	0.0207	33.49	0.9598
	间甲酚 + $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_2^-$	$\ln(C_t/C_0) = -0.0275t - 0.0172$	0.0275	25.21	0.9725
	间甲酚 + $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_2^-$	$\ln(C_t/C_0) = -0.0276t - 0.0256$	0.0276	25.12	0.9388
	间甲酚 + $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_3^-$	$\ln(C_t/C_0) = -0.0096t - 0.0134$	0.0096	72.21	0.8648
	间甲酚 + $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_3^-$	$\ln(C_t/C_0) = -0.0097t - 0.0197$	0.0097	71.46	0.7367
	间甲酚 + $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_3^-$	$\ln(C_t/C_0) = -0.0127t - 0.0224$	0.0127	54.58	0.7752
冰相	间甲酚	$\ln(C_t/C_0) = -0.0095t - 0.0123$	0.0095	72.97	0.8807
	间甲酚 + $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$	$\ln(C_t/C_0) = -0.0163t - 0.0076$	0.0163	42.53	0.9819
	间甲酚 + $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NO}_2^-$	$\ln(C_t/C_0) = -0.0196t - 0.0150$	0.0196	35.37	0.9285

2.4 反应体系 pH 值的变化

测定了间甲酚的水相和冰相光转化过程中体系 pH 值的变化. 结果表明在模拟太阳光作用下,水相和冰相各体系的 pH 值基本不随反应时间发生变化,这可能是因为 在模拟太阳光作用下间甲酚光转化反应较慢,所以反应体系 pH 值的变化较小.

3 结论

在模拟太阳光作用下,间甲酚在水相和冰相中均可以发生光转化,间甲酚的冰相光转化速率小于水相. 在本实验条件下, H_2O_2 和 NO_2^- 促进了间甲酚的光转化, NO_3^- 对间甲酚水相光转化的影响不明显,但抑制了间甲酚的冰相光转化. 间甲酚的光转化过程均符合一级反应动力学方程.

参 考 文 献

[1] 叶招莲,何锦丛,侯惠奇,等. 污染物在冰晶中的光化学研究进展[J]. 环境化学,2008,27(4):409-415

[2] Kang C L, Gao H J, Guo P, et al. Kinetics and mechanism of para-chlorophenol photoconversion with the presence of nitrite in ice[J]. J Hazard Mater,2009, 170: 163-168

[3] Chu L, Anastasio C. Temperature and wavelength dependence of nitrite photolysis in frozen and aqueous solutions[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(10):3626-3632

[4] Jacobi H W, Annor T, Quansah E, et al. Investigation of the photochemical decomposition of nitrate, hydrogen peroxide, and formaldehyde in artificial snow[J]. J Photochem Photobiol A, 2006, 179: 330-338

[5] Anastasio C, Chu L. Photochemistry of nitrous acid (HONO) and nitrous acidium ion (H_2ONO^+) in aqueous solution and ice[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(4): 1108-1114

[6] Grannas A M, Bausch A R, Mahanna K M, et al. Enhanced aqueous photochemical reaction rates after freezing[J]. J Phys Chem A, 2007, 111: 11043-11049

[7] Kahan T F, Donaldson D J. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons on water and ice surfaces[J]. J Phys Chem A, 2007, 111: 1277-1285

[8] Klanova J, Klan P, Nosek J, et al. Environmental ice photochemistry: monochlorophenols[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(8): 1568-1574

INVESTIGATION ON THE PHOTOCONVERSION OF *m*-CRESOL IN
AQUEOUS SOLUTION AND IN ICE UNDER SIMULATED SUNLIGHT

XUE Honghai LI Linlin KANG Chunli LI Zhe GUO Xiaojing
(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun, 130021, China)

ABSTRACT

This work investigated the photoconversion of *m*-cresol in aqueous solution and in ice under simulated sunlight irradiation, studied the influence of H_2O_2 , NO_2^- and NO_3^- on the photoconversion of *m*-cresol, and established the kinetics equations of *m*-cresol photoconversion under different conditions. The results showed that *m*-cresol underwent photoconversion under simulated sunlight irradiation both in aqueous solution and in ice, and the photoconversion rate of *m*-cresol in ice was lower than that in aqueous solution. H_2O_2 and NO_2^- accelerated the photoconversion of *m*-cresol in aqueous solution and in ice, while NO_3^- had little effect on the photoconversion in aqueous solution, but prohibited the photoconversion in ice. The photoconversion of *m*-cresol all obeyed the first order kinetics equation.

Keywords: *m*-cresol, photoconversion, ice, aqueous solution.