

研究论文

五氯苯酚水溶液的 γ 辐解

何永克 吴季兰

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

Ronald Cooper

(Department of Physical Chemistry, University of Melbourne, Australia)

摘要 研究了中性(pH 6.9)和碱性(pH 11)五氯苯酚水溶液的 γ 辐解。分别测定了当五氯苯酚水溶液用空气、氮气和笑气饱和时,氯离子的产额 $G(\text{Cl}^-)$ 。用气质联用的方法初步检定了五氯苯酚水溶液的辐解产物,它们有四氯苯酚、三氯苯酚和四氯二苯酚等。初步探讨了五氯苯酚水溶液的辐解机理。

关键词 五氯苯酚, 氯离子, 辐解

自三十年代以来,五氯苯酚在农业上被广泛地用做杀虫剂、灭菌剂和除草剂,在工业上用做木材防腐剂,在医药卫生上用做消毒剂和灭螺剂。但由于五氯苯酚性质稳定,不易降解而残留在环境中并可通过食物链而富集于生物体内,它的污染不仅直接对人体有严重危害,而且在遗传学上它也是一种潜在危险的化合物。五氯苯酚废水通常用生化法处理,但因它的毒性,对生化处理的要求相当高。本文研究了 γ 射线对五氯苯酚的降解作用,测定了氯离子的生成 G 值并分析检定了辐解产物。探讨了用辐解方法处理五氯苯酚废水的可能性。

1 实验部分

1.1 试剂

N_2 和 N_2O 均为高纯气体,其他试剂均为分析纯。

1.2 辐照源

实验使用的辐照源为 ^{60}Co γ 射线源,吸收剂量用 FeSO_4 剂量计测定, $G(\text{Fe}^{3+})$ 取15.5,剂量率为107 Gy/h。

1.3 辐解产物分析

用分光光度法测定 Cl^- 离子^[1], HITACH 1150-20分光光度计。JEOL JMS-AX-505 HP 5890 GS 色质联用仪器。色谱柱 BP 5 25 m \times 0.25 mm,柱温80 $^\circ\text{C}$,2 min后以3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度程序升温至300 $^\circ\text{C}$ 。

2 结 果

2.1 辐照前后五氯苯酚水溶液 pH 值的变化

五氯苯酚酸性或碱性的水溶液辐照后,溶液的pH值降低,见表1和表2。

2.2 辐照前后五氯苯酚水溶液紫外吸收光谱的变化

五氯苯酚水溶液的紫外吸收光谱与溶液的pH值有关,但pH 6.9和pH 11的五氯苯酚水溶液

收稿日期:初稿 1992-08-28,修改稿 1993-09-27

Tab 1. The change of pH value in γ -irradiation solution of pentachlorophenol (pH 6.9)

Dose/Gy	0	51.4	105.9	210.3	362.9	514
pH	6.9	6.2	5.5	5.0	4.3	3.8

Tab 2. The change of pH Value in γ -irradiation solution of pentachlorophenol (pH 11)

Dose/Gy	0	51.4	99.7	208.7	311.5	415.9	520
pH	11	10.9	10.8	10.7	10.5	10.2	9.9

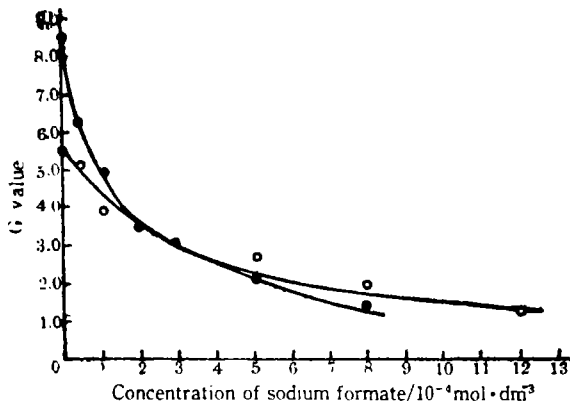
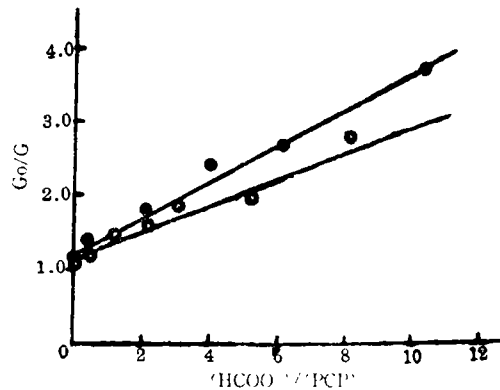
的吸收峰的位置均在 247 nm 和 319nm。辐照后紫外吸收光谱有所变化。随着吸收剂量的增加, 292 nm 吸光度随吸收剂量增加而增大, 247 nm 和 319 nm 吸光度反而降低。

2.3 Cl^- 离子的生成 G 值

^{60}Co γ 射线可引起五氯苯酚的降解, 生成 Cl^- 离子。pH 6.9 的五氯苯酚水溶液, 空气饱和时, Cl^- 离子的生成 G 值 $G_{(\text{空气})} = 3.4$, N_2 气饱和时, $G_{(\text{N}_2)} = 4.4$, N_2O 气体饱和时, $G_{(\text{N}_2\text{O})} = 5.5$ 。pH 11 的五氯苯酚水溶液, $G_{(\text{空气})} = 7.6$, $G_{(\text{N}_2)} = 6.9$, $G_{(\text{N}_2\text{O})} = 8.6$ 。此结果表明, 碱度的增大有利于五氯苯酚的降解。

2.4 甲酸钠对 Cl^- 离子生成产额的影响

图 1 给出了 N_2O 饱和体系中, Cl^- 离子的生成产额随清除剂甲酸钠浓度的变化。由图可见 Cl^- 离子生成产额随甲酸钠浓度增加而减少, 甲酸钠是 OH 自由基的清除剂, 表明 Cl^- 离子的形成与 OH 自由基有关。根据竞争反应动力学曲线, 则有

Fig 1. Effect of concentration of sodium formate on $G(\text{Cl}^-)$ value (\circ)pH 6.9, (\bullet)pH 11Fig 2. Plot G_0/G vs $[\text{HCOO}^-]/[\text{PCP}]$ (\bullet)pH 6.9 (\circ) pH 11

$$G_0/G = 1 + \frac{K_1(\text{OH 与 HCOO}^-)}{K_2(\text{OH 与 PCP})} \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{PCP}]}$$

式中 G_0 为未加入甲酸钠时, Cl^- 离子生成的 G 值。G 为加入甲酸钠后, Cl^- 离子生成 G 值, $[\text{HCOO}^-]$ 为甲酸钠的浓度, $[\text{PCP}]$ 为五氯苯酚的浓度。以 G_0/G 为纵坐标, $[\text{HCOO}^-]/[\text{PCP}]$ 为横坐标作图, 得到斜率为 0.22 (pH 6.9) 和 0.29 (pH 11) 的两条直线 (见图 2)。根据 $K_1(\text{OH 与 HCOO}^-) = 2.6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (pH 7)^[2] 和 $K_1(\text{OH 与 HCOO}^-) = 4.1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (pH 11)^[3], 求得 $K_2(\text{OH 与 PCP}) = 1.2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (pH 6.9) 和 $K_2(\text{OH 与 PCP}) = 1.4 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (pH 11)。

2.5 辐解产物的分离和检定

辐照后的五氯苯酚水溶液用乙醚萃取，将乙醚挥发后，用苯稀释到一定体积后，用气质联用进行分离和检定。辐照溶液的气相色谱图如图 3 所示。图 3(a)中保留时间(RT)32'09''(scan 1925)和图 3(b)中保留时间(RT)32'10''(scan 1928)的吸收峰是五氯苯酚(质谱图略)。图 3(a)中保留时间(RT)15'41''(scan 943)吸收峰的质谱图如图 4 所示。图 5 和图 6 是图 3(a)中保留时间(RT)24'12''(scan 1455)和图 3(b)中保留时间(RT)24'16''(scan 1458)的质谱图。图 3(b)中保留时间(RT)34'30''(scan 2078)的质谱图如图 7 所示。根据谱图分析，pH 6.9 五氯苯酚的主要辐解产物为三氯苯酚和四氯苯酚(几个不同的异构体)。pH 11 五氯苯酚的主要辐解产物为四氯苯酚的几个异构体和四氯二苯酚。

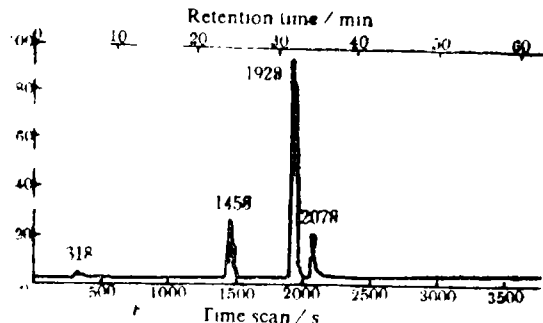
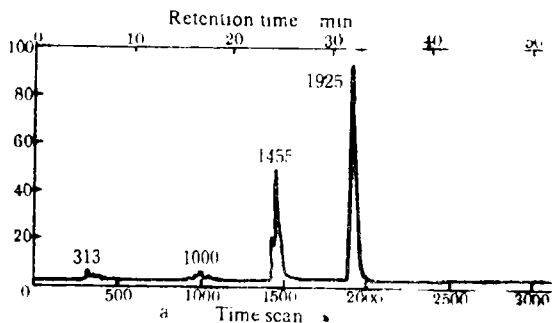


Fig 3. GC chromatography (a) pH 6.9, (b) pH 11

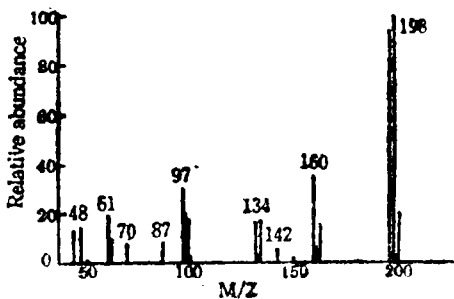


Fig 4. Mass spectrum (pH 7, RT 15'41'', scan 943)

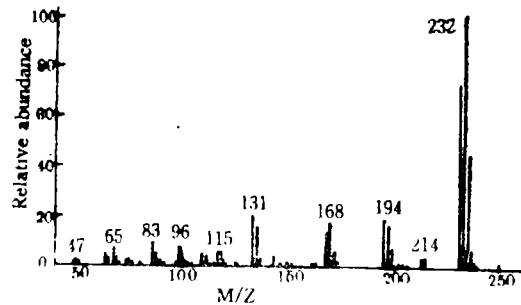


Fig 5. Mass spectrum (pH 7, RT 24'12'', scan 1455)

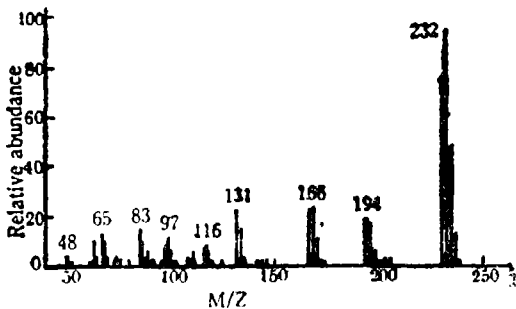


Fig 6. Mass spectrum (pH 11, RT 24'16'', scan 1458)

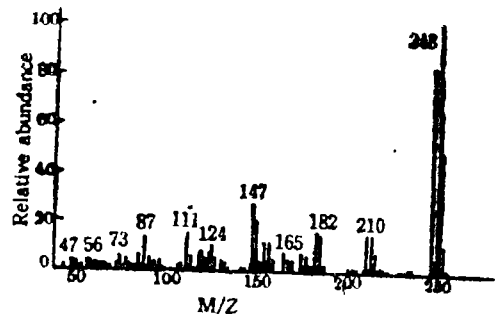


Fig 7. Mass spectrum (pH 11, RT 34'30'', scan 2078)

2.6 机理

Getoff^[4,5]曾研究过2-氯苯酚和4-氯苯酚水溶液的脉冲辐解和 γ 辐解,并对辐解反应机理进行过讨论。由本文中五氯苯酚水溶液 γ 辐解的结果,认为H原子和水化电子(e^-_{aq})攻击,导致 Cl^- 离子产生,OH自由基攻击苯环也会导致碳氯键的断裂,使五氯苯酚失氯。碱性条件下,水解反应有利于 Cl^- 离子的离解。

参 考 文 献

- 1 Florence T M, Anal. Chim. Acta. 1971, 54: 373
- 2 Thomas J K. Trans. Faraday Soc, 1965, 61: 792
- 3 Buxton G V. Trans. Faraday Soc., 1969, 65: 2150
- 4 Getoff N, Solar S. Radiat. Phys. Chem., 1986, 28: 443
- 5 Getoff N, Solar S. Radiat. Phys. Chem., 1988, 31: 121

RADIOLYSIS OF AQUEOUS SOLUTION OF PENTACHLOROPHENOL BY ^{60}Co γ -RAYS

He Yongke Wu Jilan

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

Ronald Cooper

(Department of Physical Chemistry, University of Melbourne, Australia)

ABSTRACT A study was made on radiolysis of neutral (pH 6.9) and alkaline (pH 11) aqueous solutions of pentachlorophenol (PCP). The values of $G_{(Cl^-)}$ were determined in aqueous solutions of PCP saturated with nitrogen, air or nitrous oxide. Some of radiolytic products (trichlorophenol, tetrachlorophenol, dihydroxy tetrachlorophenol) were identified by GC-MS. The mechanism of radiolysis was suggested.

KEYWORDS Pentachlorophenol, Chlorion, Radiolysis