

水相中喹啉的辐解机理研究

汪世龙 张震 李敏 孙晓宇 李文哲 倪亚明

(同济大学生命科学与技术学院 上海 200092)

王文峰 姚思德

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 利用纳秒级脉冲辐解技术对多种条件下喹啉水溶液的氧化还原机理进行了研究,并对瞬态粒子的主要吸收峰作了归属。探讨了喹啉在羟基、氢自由基、水合电子作用下所产生的瞬态粒子的生成、衰减行为。研究表明, $\cdot\text{OH}$ 与喹啉在碱性条件下反应生成 OH^- 加合物,速率常数为 $5.5 \times 10^9 \text{ L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$;在酸性条件下喹啉先与氢离子反应生成喹啉阳离子,再与羟基发生加成反应,反应速率常数为 $7.9 \times 10^9 \text{ L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$;在中性条件下和在碱性条件下反应相似,反应速率常数为 $7.2 \times 10^9 \text{ L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$;喹啉与水合电子反应生成的喹啉阴离子自由基,其反应速率常数为 $7.05 \times 10^9 \text{ L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$;喹啉还可以与氢自由基的发生亲电加成反应。

关键词 喹啉, 脉冲辐解, 瞬态粒子, 自由基

中图分类号 O625.33

近年来,人们越来越关心环境中的杂环化合物对公众健康的影响。喹啉是一种常见的含氮杂环化合物,是化工、医药等行业广为应用的溶剂和原料,每年都有大量喹啉进入环境。同时,石化行业及木材加工业产生的废水中也含有大量喹啉,已成为土壤和水体中的常见污染物。它们进入环境后会对动植物生长发育产生不良影响,对生物体有致癌、致畸、致突变性,被公认为是一种有毒难降解有机化合物^[1]。因此,国内外针对其降解探讨了多种方法:主要有活性污泥法,细胞固定化技术,臭氧氧化技术, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 太阳光照下降解,以及辐射降解等^[2-5]。但是,目前对其反应机理研究方面还存在一定的不足,至今还没有搞清楚此类物质在氧化剂和还原剂作用下的反应行为。因此,为提高喹啉的降解效率,有必要对反应体系中出现的瞬态粒子及其行为进行详细研究,以便更加深入地研究该化合物的降解过程。利用脉冲辐解技术,本工作较系统地研究了不同条件下的喹啉稀水溶液中的氧化还原反应行为,以为含喹啉废水溶液的降解的实际应用提供了理论参考。

1 实验材料和方法

1.1 试剂

喹啉(分析纯), HClO_4 (分析纯), NaOH (分

析纯), 特丁醇(分析纯,使用前重蒸馏);溶液使用三次重蒸水,所有样品在实验前新鲜配制,并经 N_2 或 N_2O 通气饱和 20min 后使用, N_2 和 N_2O 气体的纯度大于 99.99%。

1.2 实验方法与装置

脉冲辐解的原理——高能电子束与水相互作用,产生水合电子、氢自由基和羟基自由基等初级粒子。这些初级粒子与溶质分子发生反应生成各种不同的瞬态中间态粒子。用瞬态记录仪记录这些瞬态粒子的行为,以了解反应中间产物,推断相关瞬态反应机理。

本实验使用中国科学院上海应用物理研究所研制的纳秒级脉冲辐解瞬态吸收光谱装置。电子直线加速器的脉冲电子束能量为 10MeV,电子束脉冲宽度为 8ns,脉冲吸收剂量在 5—50Gy 区间内连续可调。以氙灯作为分析检测光源,分析光路与电子束垂直,分析光经光电倍增管转化为电信号后由高速数字示波器记录,由计算机对数据进行分析处理。实验中使用 N_2O 饱和的 0.01 mol L^{-1} 硫氰酸钾(KSCN)水溶液作为脉冲电子剂量计,取 480nm 处摩尔消光系数 $\epsilon_{[(\text{SCN})_2]^-}$ 为 $7600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,本工作选用的脉冲剂量平均为 10Gy,检测和数据处理方法见文献[6]。所有实验在室温下进行。

国家自然科学基金(20077019)资助

第一作者:汪世龙,男,1964年7月出生,1996年在中国科学技术大学获博士学位,辐射化学专业,教授、博士生导师

收稿日期:初稿 2004-03-29,修回 2004-05-28

2 结果和讨论

2.1 N_2O 饱和条件下喹啉稀水溶液的脉冲辐解

2.1.1 碱性条件下 配制浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 的喹啉水溶液, 使用氢氧化钠调节溶液酸碱度, 使溶液 pH 值约为 11, 通过 N_2O 气体饱和 20min 以除去空气, 经脉冲电子束辐照, 得到图 1 所示的瞬态吸收光谱图。图 1 中的两条曲线分别为电子脉冲过后 $5 \mu\text{s}$ 和 $35 \mu\text{s}$ 时所测得的吸收光谱图。

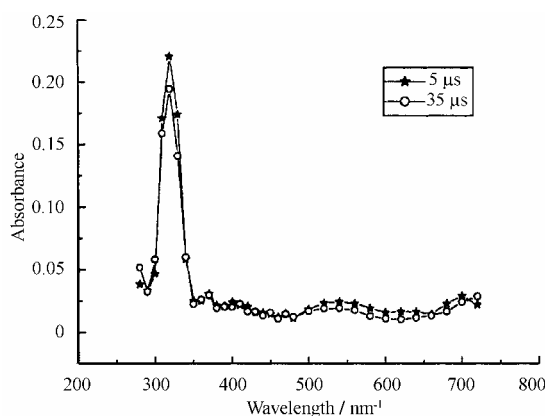
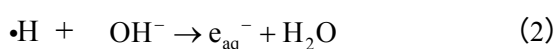
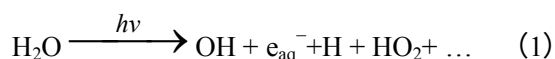


Fig.1 The transient absorption spectra after pulse radiolysis of $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ quinoline solution saturated with N_2O at pH=11 ☆ $5 \mu\text{s}$, ○ $30 \mu\text{s}$

分析此体系中的瞬态粒子, 这一吸收峰可归结为 $\cdot\text{OH}$ 与喹啉 ($\text{pK}_a \approx 4.95$) 作用后形成的喹啉羟基加合物的瞬态光谱^[7]。由于环氮原子的影响, 喹啉分子中苯环部分的 π 电子云密度较高, 而 $\cdot\text{OH}$ 自由基是一个强亲电试剂, 所以亲电加成反应主要发生在电子云密度较高的苯环上。其反应机理如下:



$$k_2 = 2.3 \times 10^7 \quad \text{L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_3 = 9.1 \times 10^9 \quad \text{L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

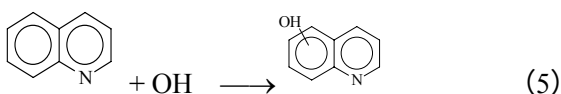
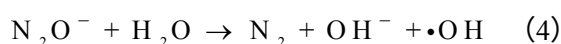


图 2 为 320nm 处喹啉的羟基加合物的瞬态生成

一衰减曲线, 其生成曲线符合准一级反应过程。相对于电子脉冲所产生的活性自由基而言, 溶质喹啉的浓度很高, 因而在极短的反应过程中可将喹啉的浓度视为恒定, 该反应表现生成为准一级反应, 其表观速率常数为 $1.30 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。改变溶液中喹啉的浓度, 可得到一系列 320nm 瞬态粒子的表观生成速率常数, 用表观速率常数对浓度作图, 获一直线, 直线的斜率即为喹啉与羟基自由基反应的速率常数, 求得的速率常数为 $5.5 \times 10^9 \text{ L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

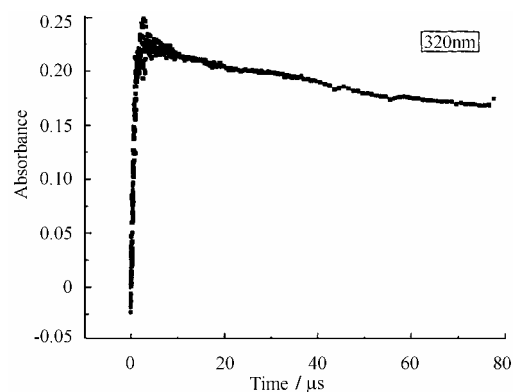


Fig.2 The transient formation and decay traces of $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ quinoline solution saturated with N_2O at pH=11, 320nm

2.1.2 酸性条件下 配制浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 的喹啉水溶液, 加入高氯酸, 调节溶液 pH 值为 3, 过 N_2 气体饱和 20min。脉冲辐解实验的瞬态吸收光谱图如图 3 所示, 两条曲线分别为电子脉冲后于 $5 \mu\text{s}$ 和 $35 \mu\text{s}$ 时所得到的瞬态光谱。由图 3 可知, 在 pH=3 的酸性条件下, 喹啉水溶液脉冲辐解所生成的瞬态产物最大吸收峰在 330nm 处, 略异于碱性条件下的实验结果。对于 330nm 处的强吸收峰分析表明, 由于喹啉在 pH=3 已经解离 ($\text{pK}_a \approx 4.95$)^[5], 因此反应为喹啉阳离子与羟基自由基反应生成的羟基加合物 (如式 6 所示)。

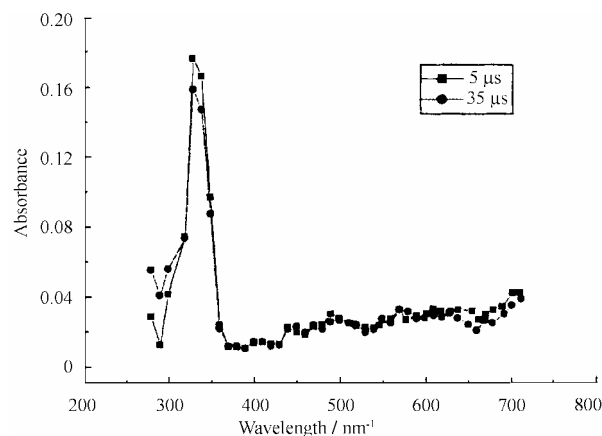
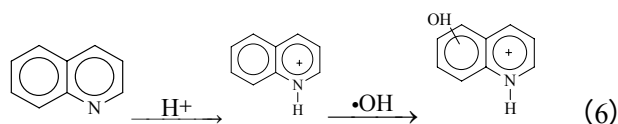


Fig.3 The transient absorption spectra after pulse radiolysis of $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ quinoline solution saturated with N_2 at pH=3



在酸性条件 ($\text{pH}=3$) 下, 330nm 处的瞬态产物的生成—衰变吸收光谱如图 4 所示。其生成动力学符合准一级反应过程, 按一级动力学拟合, 得其表观速率常数为 $1.40 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。改变溶液中喹啉的浓度, 可得到一系列 330nm 瞬态粒子的表观生成速率常数, 用表观速率常数对浓度作图, 可得在酸性条件下的喹啉与羟基自由基反应的绝对速率常数为 $7.90 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

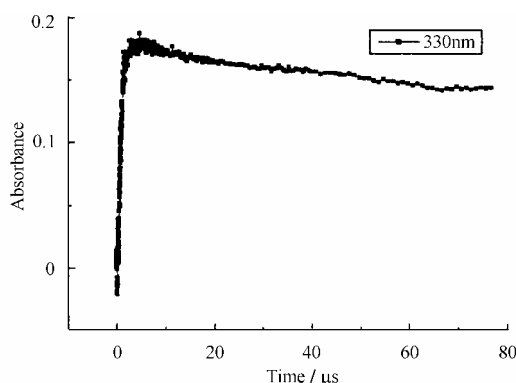


Fig.4 The transient formation and decay traces of $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ quinoline solution saturated with N_2 at $\text{pH}=3$, 330nm

由于喹啉分子的 pK_a 为 4.95, 在自然环境中喹啉的水溶液多呈弱碱性。实验结果证明, 在近中性条件下的自由基反应行为与在碱性条件下的相似。在 pH 值为 7 的中性条件下, 对喹啉稀水溶液进行脉冲辐解, 同样得到吸收峰在 320nm 处的瞬态吸收, 且变化趋势与碱性条件下相似。如图 5 所示, 320nm 处的瞬态粒子的生成动力学过程符合准一级反应, 按一级动力学拟合得其表观生成速率常数为 $1.47 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。同时改变溶液中喹啉的浓度, 用表观

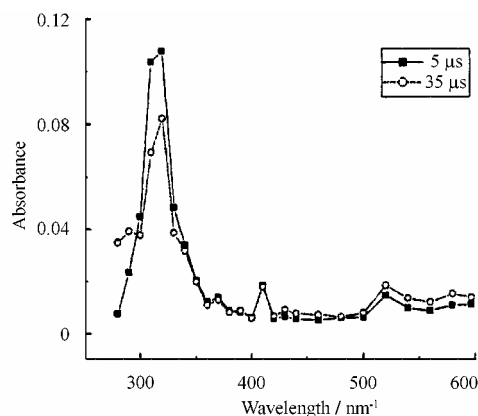


Fig.5 The transient absorption spectra after pulse radiolysis of $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ quinoline solution saturated with N_2O at $\text{pH}=7$

速率常数对浓度作图, 求得的绝对速率常数为 $7.15 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

喹啉在酸性条件和中性条件下, 经脉冲辐解所得到的瞬态吸收光谱有所不同 (见图 6)。其最大瞬态吸收峰的位置发生了移动, 从 320nm 移到 330nm 处。原因是喹啉具有弱碱性, 在不同 pH 值的溶液中喹啉与羟基反应有不同的结构, 在中性条件下所

得产物为 自由基, 在酸性条件下产物为 自由基。

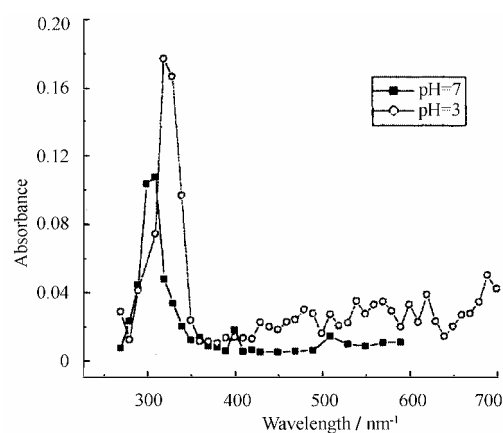


Fig.6 The transient absorption spectra after pulse radiolysis of $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ quinoline solution saturated with N_2O at different pH at $5\mu\text{s}$

2.2 N_2 饱和条件下喹啉-特丁醇水溶液的脉冲辐解研究

水溶液的喹啉和特丁醇浓度分别为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 和 $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH}=7$, 通氮气饱和 20min。脉冲辐解得到图 7 所示的瞬态吸收光谱图。特丁醇是很好的 H 给予体, 在反应中常常可以通过反应式

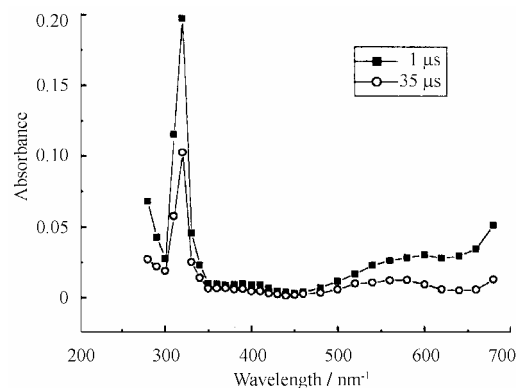
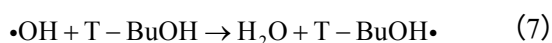


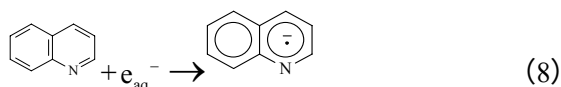
Fig.7 The transient absorption spectra after pulse radiolysis of $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ quinoline $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ t-BuOH solution, saturated with N_2 at $\text{pH}=3$

(7) 将 $\cdot\text{OH}$ 自由基转化为相对稳定的特丁醇自由基, 氢原子的量子产额在 $\text{pH}=7$ 时约为水合电子的 20%, 体系在脉冲电子束辐照后的主要活性产物为水合电子^[8]。



$$k_7 = 1.9 \times 10^9 \text{ L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [9]$$

羟基可能发生式 (5) 和 (7) 反应, 反应式 (5) 的速率常数比反应式 (7) 约大三倍。为使反应式 (7) 在竞争中占主导地位, 选特丁醇的浓度比喹啉浓度高两个数量级。于是, 该溶液中反应 (7) 成为主要反应。经氮气饱和的特丁醇/喹啉水溶液经电子束激发后, 初级活性粒子主要为水合电子。图 7 中 300—340nm 的瞬态吸收带为溶质分子喹啉与水合电子反应生成的阴离子自由基。同样条件下, 用氧化亚氮气体代替氮气以清除体系中的水合电子, 则脉冲电子束辐照后测不到瞬态吸收谱, 这也进一步证实了上吸收峰归属的正确性。由于环上氮原子的影响, 喹啉分子中苯环部分的 π 电子云密度高, 水合电子是一个活泼的亲核试剂, 所以在通常情况下水合电子进攻电子云密度低的吡啶环的 2-位和 4-位 (见反应式 8)。图 7 中 550nm 以上的宽吸收是典型的水合电子 e_{aq}^- 瞬态吸收。取 680nm 处 e_{aq}^- 的瞬态吸收随时间的衰变曲线, 对其衰变动力学过程进行拟合, 其结果符合准一级反应。改变溶液中喹啉的浓度, 用表观速率常数对浓度作图, 可得反应的水合电子与喹啉反应的绝对速率常数为 $7.05 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。



2.3 N_2 饱和 $\text{pH}=3$ 条件下研究喹啉-特丁醇水溶液的脉冲辐解

水溶液的喹啉与特丁醇浓度分别为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 和 $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, 加入高氯酸, 调节 pH 为 3, 通氮气饱和 20min。其脉冲辐解瞬态吸收光谱图如图 8 所示。在 $\text{pH}=3$ 的实验条件下, 水合电子可与

氢离子反应转化为氢自由基, 使溶液中的初级粒子只剩下氢自由基。8 图的 300nm 和 350nm 处有强吸收峰, 550—650nm 处有一吸收带。它们可归结为氢自由基与喹啉反应生成的氢加合物的特征吸收峰。其反应机理如 (9) 式所示:

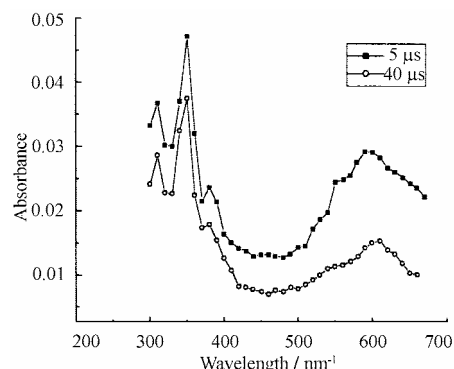
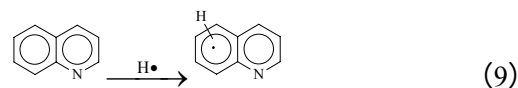


Fig.8 The transient absorption spectra after pulse radiolysis of $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ quinoline $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ t-BuOH solution, saturated with N_2 at $\text{pH}=7$

参考文献

- Schwarz G. System Appl Microbiol, 1988, **10**(2): 185-190
- WANG Jianlong, HAN Liping, SHI Hanchang, *et al.* Chemosphere, 2001, **44**(5): 1041-1046
- Anne Belinda Thonsen Wat. Res, 1998, **32**(1): 136-146
- Alexi Nedoloujko. J Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 1997, **110**(2): 149-157
- WANG Jianlong, QUAN Xiangchun, HAN Liping, *et al.* Wat Res, 2002, **36**(9): 2288-2296
- YAO Side, SHENG Shugang, CAI Jianghua, *et al.* Radiat Phys Chem, 1995, **46**(1): 105-252
- Alexi Nedoloujko. J Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 1997, **110**(2): 141-148
- Yalamati D, William L J. Current Medicinal Chemistry, 1998, **5**(3): 205-252
- Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P. J Phys Chem Ref Data, 1988, **17**(2): 513-886

Pulse radiolysis mechanism study of quinoline in dilute solutions

WANG Shilong ZHANG Zhen LI Min SUN Xiaoyu LI Wenzhe NI Yaming

(School of Life Science and Technology of Tong Ji University, Shanghai 200092)

WANG Wenfeng YAO Side

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Pulse radiolysis of aqueous quinoline in dilute solutions under different conditions was studied. The main characteristic peaks in the transient absorption spectra were attributed and the build-up/decay trends of several transient species were investigated. Under alkaline conditions, interactions between OH radicals and quinoline molecules yield OH-adducts with a rate constant of $5.5 \times 10^9 \text{ L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Under acidic conditions, quinoline molecules react with H^+ radicals to form quinoline cations, which react with OH radicals to yield quinoline cation OH-adducts with a rate constant of $7.90 \times 10^9 \text{ L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The reaction mechanism of OH in alkaline conditions and in neutral conditions are the same, the rate constant in neutral condition is $7.15 \times 10^9 \text{ L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The reaction of H with quinoline produces H-adduct. In neutral solutions, e_{aq}^- react with quinoline and produce quinoline anion with a rate constant of $7.05 \times 10^9 \text{ L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

KEYWORDS Quinoline, Pulse radiolysis, Transient species, OH radical

CLC O625.33