

4-氯酚的 γ 射线辐照降解研究

王敏 杨睿媛 朱志远 王文锋

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 利用 ^{60}Co γ 射线 (2.2—14.9kGy) 辐照 4-氯酚水溶液, 研究了其辐照降解特性。通过对辐照前后 4-氯酚的紫外可见光谱、有机氯脱除率、化学需氧量 (Chemical oxygen demand, COD) 去除率的研究, 探讨了吸收剂量、 H_2O_2 加入量、初始浓度、溶液 pH 值对降解效果的影响。结果表明, 这一辐射技术能有效降解 4-氯酚, 有机氯脱除率可达 100%, COD 去除率可达 65.8%。

关键词 γ 射线辐照, 4-氯酚, 降解, 化学需氧量, 脱氯

中图分类号 TL99, X703.1

卤代酚类化合物是有机化工的重要原料, 主要用于精细化工、农药、造纸和医药工业, 也被广泛地用作除草剂、木材的防腐剂、杀菌剂等, 但在这些生产过程中, 它们也释放到环境中^[1]。卤代酚类化合物有致癌、致畸、致突变的潜在毒性, 也危及水生生物的生长和繁殖, 污染饮用水水源, 它们在水中的溶解度较高, 增加了其在环境中的迁移转化的可能性。卤代酚类化合物是环境中的主要污染物之一, 1977 年美国环保局公布的 65 类 129 种优先控制污染物中, 酚类化合物就占 11 种。

由于其本身芳环结构及其氯代原子的存在, 氯酚抗降解性能和毒性都很强。氯原子的 p 电子和苯环上的 π 电子形成稳定的共轭体系, 同时, 氯原子还会抑制苯环裂解酶的活性, 从而增加了它们的抗生物降解能力, 并且这种抗降解能力随着氯原子取代位置的不同而变化。因此, 用常规的水处理方法和生物技术难以降解此类污染物^[2]。高级氧化技术

(Advanced oxidation process, AOP) 是 20 世纪 80 年代发展起来的有毒污染物处理技术, 其特点是通过反应产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 具有极强的氧化性, 通过自由基的反应能有效分解有机污染物, 将其转化为无害无机物, 如二氧化碳和水等。利用辐射技术治理有毒有机废水是一种物理方法和化学方法相结合的技术。研究表明, 电子束或 γ 射线辐照使水反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 e^-_{aq} 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 H 等自由基, 可有效降解废水中的有机污染物^[3,4]。 $\cdot\text{OH}$ 、 e^-_{aq} 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等自由基可与卤代酚反应, 将有机卤代物转化为无害的无机卤化物。

本工作选择 4-氯酚作为研究对象, 用 ^{60}Co 源 γ 射线为辐照手段, 测定不同辐照条件下 4-氯酚溶液的化学需氧量 (Chemical oxygen demand, COD)、氯离子浓度和吸收光谱, 研究其在射线作用下的自由基反应、氯离子脱除和苯环分子结构破坏, 并最终被降解为无机物的反应进行过程。研究了辐照剂量、过氧化氢浓度、不同 4-氯酚初始浓度和不同 pH 值对辐射降解反应的影响。

1 实验材料和方法

1.1 试剂和仪器

4-氯酚、硫酸铈、硫酸亚铈、98% 硫酸、30% H_2O_2 、氢氧化钠、二氯甲烷、盐酸、甲醇、无水硫酸钠和 2,5-二溴甲苯均为市售分析纯试剂, 直接使用。COD 反应器、测试试剂和 DR/890 比色计均为美国 HACH 公司产品。吸光度测量使用 TU-1800SPC 型紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司), 氯离子浓度测量使用 PHSJ-4A 型 pH 计、氯离子选择电极和参比电极 (上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂), 以及电磁搅拌器 (上海理达仪器厂)。剂量标定实验用水为三次蒸馏水, 4-氯酚辐照实验用水为去离子水。

1.2 吸收剂量的标定

实验中样品的吸收剂量采用硫酸铈化学剂量计来标定^[5]。经估算, 在钴源辐照室中选定 5 个样品辐照点, 各取 75mL 的 $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶

国家自然科学基金 (10175086) 资助

第一作者: 王敏, 男, 1965 年 10 月出生, 1985 年毕业于复旦大学, 现从事核技术在环境保护中的应用研究, 副研究员

收稿日期: 初稿 2004-07-08, 修回 2004-10-20

液(含 $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$) 放入 250mL 试剂瓶中, 将试剂瓶置于钴源辐照室中的选定辐照点辐照 16h。利用紫外可见分光光度计测量 320nm 处的吸光度, 计算出各点的吸收剂量。各辐照点的吸收剂量值见表 1。

Table 1 Absorbed doses at different irradiation positions

Position	1	2	3	4	5
Absorbed dose / kGy	2.2	5.5	7.5	10.2	14.9

1.3 辐照实验

每次实验前, 用去离子水配制不同浓度并加入不同量的 30% H_2O_2 的 4-氯酚溶液, 用硫酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值, 取 75mL 溶液置于 250mL 试剂瓶中, 在已标定吸收剂量的辐照点上进行辐照实验。除另行说明外, 该辐照实验的条件均为: 4-氯酚初始浓度 1 mmol dm^{-3} 、 H_2O_2 浓度 $7.34 \text{ mmol dm}^{-3}$ 、pH4.85、样品作空气饱和处理。辐照 16h 后取出, 进行溶液 COD、氯离子浓度和吸收光谱的测试。

1.4 氯离子浓度测定实验

将氯电极与双盐桥电极(参比电极, 外桥用饱和亚硝酸钠溶液)分别插入标准溶液和待测溶液中, 充分搅拌, 电位平衡后, 记录各溶液的电位值。根据 E-lgCl 标准曲线, 求出各样品的相应氯离子浓

度。

1.5 实验结果计算

1.5.1 COD 去除率 采用重铬酸钾法分别测定辐照前后溶液的 COD_0 和 COD_i , 根据下式计算:

$$\text{COD 去除率} = (\text{COD}_0 - \text{COD}_i) / \text{COD}_0 \times 100\%$$

COD_0 、 COD_i 分别为辐照前后 4-氯酚溶液的 COD 值。

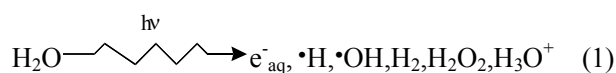
1.5.2 有机氯脱除率 采用氯离子选择电极法测定辐照后溶液中氯离子浓度 $C(\text{Cl}^-)_i$, 根据下式计算:

$$\text{有机氯脱除率} = C_0 - C(\text{Cl}^-)_i / C_0 \times 100\%$$

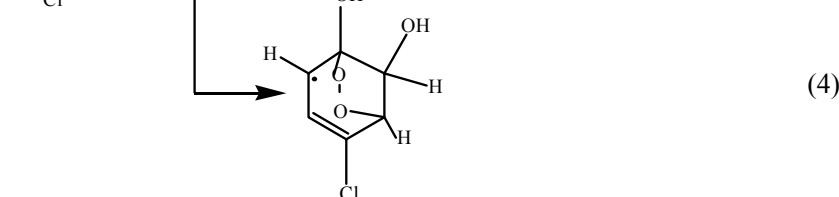
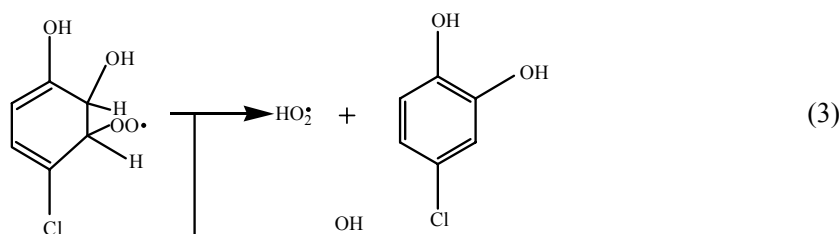
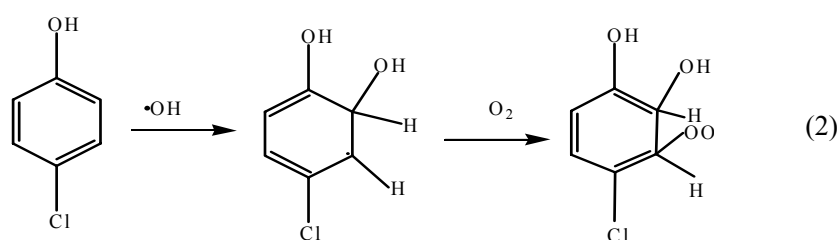
C_0 、 $C(\text{Cl}^-)_i$ 分别为辐照前 4-氯酚溶液浓度和辐照后溶液中氯离子浓度。

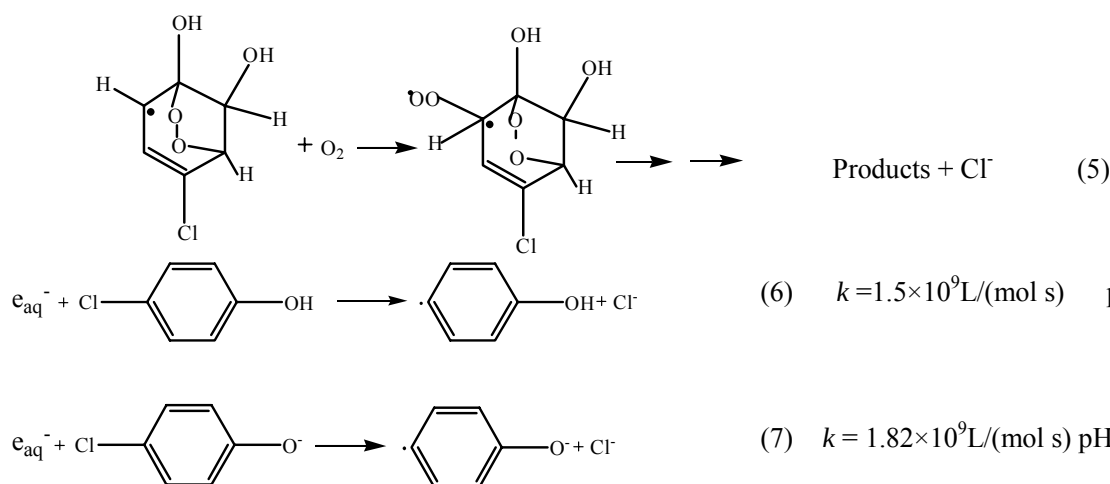
2 结果与讨论

水溶液辐照时, 产生氢原子(H)、水合电子(e^-_{aq})、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 H_2 等活性粒子和初级产物。



式中, $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 e^-_{aq} 均系高活性粒子, 能迅速与水中的有机物反应。各类氯酚类污染物的降解, 主要由 $\cdot\text{OH}$ 对氯酚的作用引起。另外, e^-_{aq} 也能迅速与氯酚发生脱氯反应(见反应式 6), $\cdot\text{OH}$ 、 e^-_{aq} 与 4-氯酚的反应如下^[6,7]:





2.1 吸收光谱的变化

图 1、2 为初始浓度 1 mmol dm^{-3} 的 4-氯酚水溶液辐照前后的吸收光谱图，其中，图 2 样品中 H_2O_2 含量为 $7.34 \text{ mmol dm}^{-3}$ ，图 1 样品中为 0。由图可见，辐照前 4-氯酚水溶液在 225nm 和 280nm 处有两个明显的特征吸收峰。225nm 处的吸收峰由共轭的

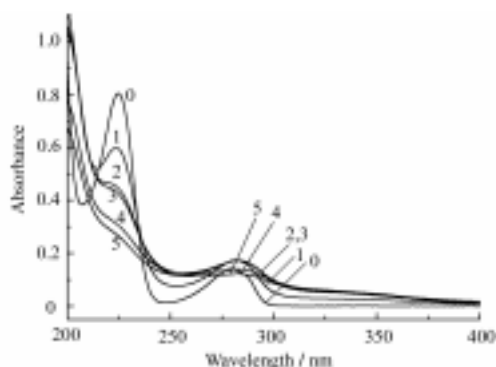


Fig.1 Absorption spectra of γ -ray irradiated 4-chlorophenol aqueous solutions without H_2O_2 , Spectrum 0, 1, 2, 3, 4 and 5 were from the samples irradiated respectively to 0, 2.2, 5.5, 7.5, 10.2 and 14.9kGy

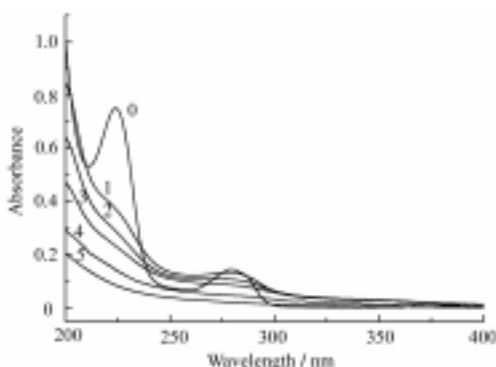


Fig.2 Absorption spectra of γ -ray irradiated 4-chlorophenol aqueous solutions with H_2O_2 , Spectrum 0, 1, 2, 3, 4 and 5 were from the samples irradiated respectively to 0, 2.2, 5.5, 7.5, 10.2 and 14.9kGy

$\pi-\pi^*$ 跃迁产生。无论 H_2O_2 存在与否，辐照后 4-氯酚溶液的 225nm 特征吸收峰均随吸收剂量的增加呈下降趋势，含 H_2O_2 的 4-氯酚溶液的下降趋势则更明显，2.2kGy 辐照后已无明显吸收峰，14.9kGy 辐照后，225nm 处吸光度已接近于零。280nm 处的吸收峰由电子能级的跃迁叠加振动能级跃迁产生，系芳香化合物的重要特征^[8]。在极性溶剂中，由于溶质和溶剂的相互作用，这种精细结构被减弱或消失，所以吸收峰较弱。 γ 射线辐照后，280nm 处的吸收峰下降缓慢，吸收剂量为 2.2—7.5kGy 范围内，无 H_2O_2 样品的该吸收峰强度反而有一定程度的增大，且溶液略显淡棕色。这可能是由于降解过程中的中间产物大多具有芳香化合物的结构特征^[6]，而 280nm 处的吸收峰对芳香化合物的结构变化又特别敏感，所以，在低剂量辐照的情况下，280nm 处的吸收峰略有增加。随着吸收剂量的加大，中间产物慢慢被降解，特征吸收峰又呈下降趋势。由图中可见，有 H_2O_2 溶液的 225nm 和 280nm 吸收峰下降，明显快于无 H_2O_2 样品。由此可见， H_2O_2 在 4-氯酚降解中起了很大的作用。

2.2 吸收剂量的影响

图 3、4 分别为 4-氯酚溶液的 COD 去除率、有机氯脱除率和吸收剂量的关系。由图可见，4-氯酚溶液的 COD 去除率与有机氯脱除率均随吸收剂量的增大而增加。 H_2O_2 浓度为 $9.79 \text{ mmol dm}^{-3}$ 时，在 2.2kGy 吸收剂量辐照下，有机氯脱除率已达 88%，随吸收剂量的增大，最高有机氯脱除率可达 100%。 H_2O_2 浓度为 $7.34 \text{ mmol dm}^{-3}$ 时，COD 去除率在 14.9kGy 吸收剂量下可达 65.8%，且未趋饱和，说明如进一步提高吸收剂量，则 COD 去除率还可提高。从 COD 去除率和有机氯脱除率比较可知，有

机氯脱除率远大于 COD 去除率, 即 4-氯酚上的有机氯在 γ 射线辐照下较易从苯环上脱下转化为无机氯, 而将氯酚类有机物的苯环破坏并使之无机化则需更大的吸收剂量。

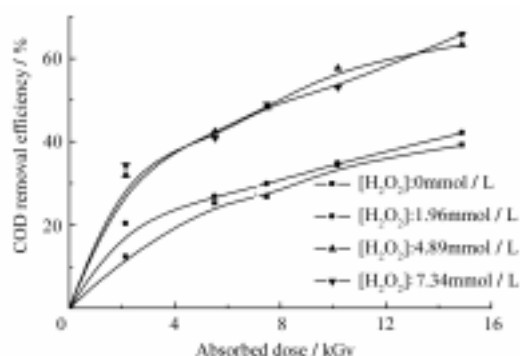


Fig.3 COD removal efficiency at different doses and H_2O_2 concentrations

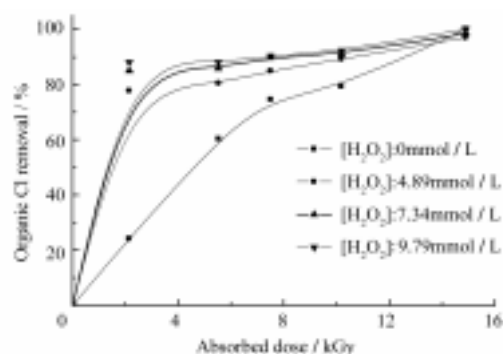


Fig.4 Organic Cl removal efficiency at different doses and H_2O_2 concentrations

2.3 H_2O_2 浓度的影响

图 5 中 1—4 号谱线为不同 H_2O_2 浓度下的 4-氯酚水溶液受辐照后的紫外可见吸收光谱 (吸收剂量 5.5 kGy), 0 号谱线是无 H_2O_2 4-氯酚水溶液辐照前的吸收光谱。从图 5 可看出, 在 γ 射线辐照下, 225 nm 和 280 nm 处的吸收峰强度均随 H_2O_2 浓度的增大而下降。谱图表明, H_2O_2 浓度从 0 增加到 4.89 mmol dm^{-3} 时, 两吸收峰下降显著, H_2O_2 浓度从 4.89 mmol dm^{-3} 增加到 9.79 mmol dm^{-3} , 两个吸收峰的下降幅度越来越小, 趋于饱和。从图 1 和图 2 中分析, 如果单在 4-氯酚溶液中加入 H_2O_2 而未予辐照, 则其吸收光谱几乎一样, 无明显变化。这说明 γ 射线是 4-氯酚降解的主因, 而在 γ 射线辐照下, H_2O_2 可以起到很好的促进降解作用。这是因为 $\cdot\text{OH}$ 是 4-氯酚降解的主要活性粒子 (见反应式 (2) — (5)), $\cdot\text{OH}$

自由基主要由水受 γ 射线辐照产生。当有 H_2O_2 存在时, 一方面由于反应式 (8)、(9) 而使得 $\cdot\text{OH}$ 的浓度增加; 另一方面, 由于 H_2O_2 的加入, $\cdot\text{OH}$ 开始按反应式 (10) 进行, 生成氢过氧自由基 ($\text{HO}_2\cdot$)^[9]。

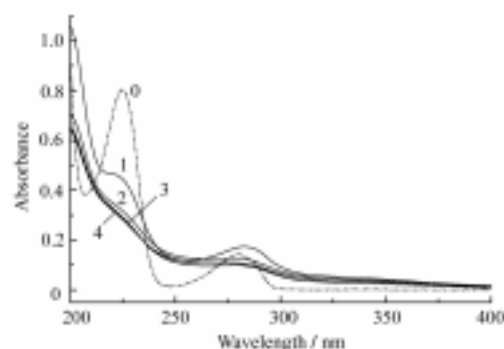


Fig.5 Absorption spectra of 4-chlorophenol aqueous solutions with different H_2O_2 concentrations, Spectrum 1, 2, 3 and 4 were from the samples added respectively with 0, 4.89, 7.34 and 9.79 mmol/L, and H_2O_2 ; Spectrum 0, the control, i.e. without H_2O_2 and before the irradiation

Stafford 等已证实^[10], $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对 4-氯酚的降解也起了重要作用。

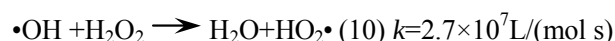
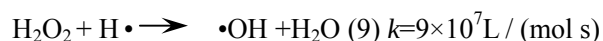


图 6、7 分别为 4-氯酚溶液的 COD 去除率与有机氯脱除率和 H_2O_2 浓度的关系, 从该两图可见, 在不同吸收剂量下, 有机氯脱除率均表现为随着 H_2O_2 浓度的增加而增加, 但 H_2O_2 浓度为 4.89 mmol dm^{-3} 时已趋于饱和, 这与光谱的分析相符。在 H_2O_2 浓度为 0—7.34 mmol dm^{-3} 的范围内, COD 去除率随 H_2O_2 浓度的增加而增加, 在 H_2O_2 浓度大于 7.34 mmol dm^{-3} 时, COD 去除率出现下降。即 H_2O_2 浓度为 7.34 mmol dm^{-3} 时, COD 去除率趋于饱和。这是因为: 一方面 H_2O_2 可与 e_{aq}^- 和 $\text{H}\cdot$ 发生反应 (见反应式 (8)、(9)), 由此增加 $\cdot\text{OH}$ 自由基的浓度; 另一方面, 在一定的吸收剂量下, e_{aq}^- 和 $\text{H}\cdot$ 的产额是一定的, 再加入多余的 H_2O_2 也不会增加羟基自由基的浓度。另外, 辐解产物的初始浓度很低时, 这些产物一般不参与竞争自由基的反应; 但随着剂量增加, 产物浓度逐渐变大, 参与竞争自由基的反应^[5], 从而消耗了部分降解反应所需的活性自由基。所以少量 H_2O_2 的存在可以促进有机物的降解, 当 H_2O_2 浓度增加时, 其与辐射的协同作用趋于饱和。

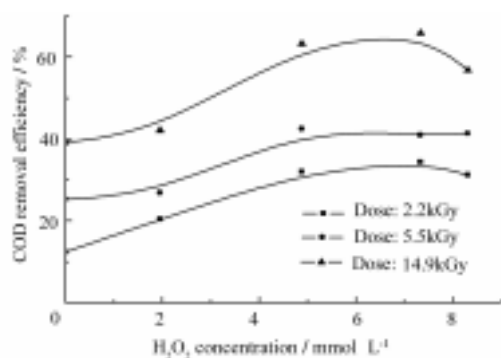


Fig.6 COD removal efficiency at different H_2O_2 concentrations under different absorbed doses

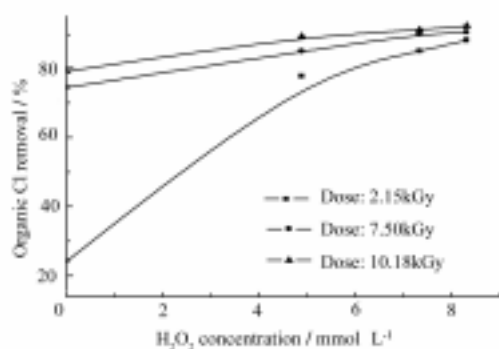


Fig.7 Organic Cl removal efficiency at different H_2O_2 concentrations under different absorbed doses

2.4 溶液 pH 值的影响

图 8 和图 9 分别为不同 pH 值下 4-氯酚溶液的 COD 去除率与有机氯脱除率和吸收剂量的关系。溶液中 H_2O_2 含量为 $7.34 \text{ mmol dm}^{-3}$ 。由图可见，在一定的 pH 值范围内，溶液的起始 pH 值对 4-氯酚溶液 COD 去除率和有机氯脱除率的影响不大。4-氯酚溶液的 COD 去除率和有机氯脱除率在未调节 pH 值下略高，而酸性和碱性条件下略低，但差别不大。说明辐照降解 4-氯酚的 pH 值适用范围较宽。

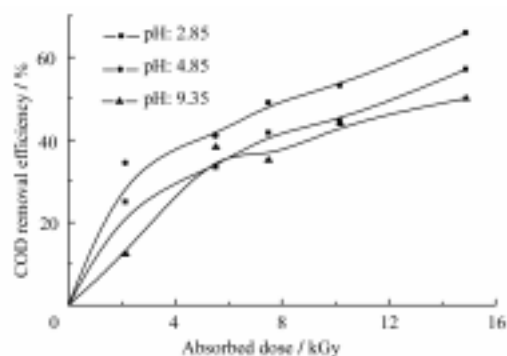


Fig.8 The relationship between COD removal and absorbed dose with different initial pH values

同时，从 COD 去除率来看，不同 pH 值下的降解效果为 $\text{pH}4.85 > 2.85 > 9.35$ ，究其原因，一方面因

为水辐解所产生的活性粒子产额随 pH 的不同而不同^[5]，体系 pH 的变化会影响初级自由基的性质和反应能力；另一方面，4-氯酚在水溶液中的离解常数为 $\text{pK}_a=9.20$ (25°C)。在 $\text{pH} \leq 9.2$ 的溶液中，4-氯酚分子占主导；在 $\text{pH} > 9.2$ 的溶液中，4-氯酚离子占主导。另外，呈弱酸性的 $\text{HO}_2^\bullet$ 对 4-氯酚的降解也起到了相当重要的作用，不同 pH 值下 $\text{HO}_2^\bullet$ 的作用有所不同。

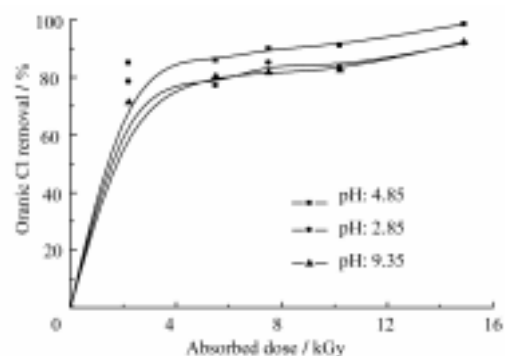


Fig.9 The relationship between organic Cl removal efficiency and absorbed dose with different initial pH values

2.5 溶液初始浓度的影响

图 10 为不同初始浓度 4-氯酚溶液的 COD 去除率与吸收剂量的关系。由图可见，4-氯酚的初始浓度对 COD 去除率的影响较大，随着 4-氯酚初始浓度的增大，其 COD 去除率有较明显的下降。这是因为，相同吸收剂量下，活性自由基的产额基本相同，而随着 4-氯酚初始浓度的增大，溶液中 4-氯酚分子数增加。于是溶液中部分溶质分子没能与自由基反应，导致 COD 去除率下降。

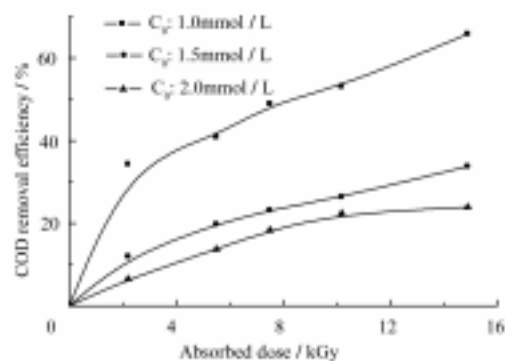


Fig.10 The relationship between COD removal and absorbed dose in different initial 4-chlorophenol concentrations

3 结论

与传统污染物处理技术相比，辐射法污染物处理一般在常温常压下进行，具有工艺简单、处理效

果较好、无二次污染等特点,尤其在处理难降解有毒有机污染物方面有其独到之处。本工作对 4-氯酚水溶液在 γ 射线辐照下的脱氯和降解行为进行了较为全面的研究,表明辐射技术可有效处理氯酚类有机废水。实验证明, γ 射线辐照能有效降解 4-氯酚,对卤代酚类化合物的有机氯有非常好的脱除效果。在吸收剂量为 14.9kGy、 H_2O_2 的浓度为 7.34mmol/L 时,初始浓度为 1mmol dm^{-3} 的 4-氯酚溶液的 COD 去除率可达 65.8%,有机氯脱除率可达 100%。研究表明,在利用辐射技术处理有机污染物过程中,高能射线辐照所产生的自由基是有机分子降解的主要诱因, H_2O_2 的加入可以起到很好的促进降解的协同作用。

参考文献

- 1 金相灿. 有机化合物污染化学. 北京: 清华大学出版社, 1990. 1-306
JIN Xiangchan. Pollutant chemistry of organic compounds. Beijing: Qinghua University Press, 1990. 1-306
- 2 施汉昌, 赵胤慧, 冀静平. 化学通报, 1994, **61**(4): 1-5
SHI Hanchang, ZHAO Yinghui, JI Jingping. Chem Bull, 1994, **61**(4): 1-5
- 3 Pikaev A K. Radiat Phys Chem, 2002, **65**(4-5): 515-526
- 4 Getoff N. Radiat Phys Chem, 1999, **54**(4): 377-384
- 5 吴季兰, 戚生初. 辐射化学. 北京: 原子能出版社, 1993. 1-277
WU Jilan, QI Shengchu. Radiation chemistry. Beijing: Atomic Energy Press, 1993. 1-277
- 6 ZONA R, SCHIMD S, SOLAR S. Water Research, 1999, **33**(5): 1314-1319
- 7 王淑惠, 于勇, 侯健, 等. 化学学报, 2001, **59**(2): 151-157
WANG Shuhui, YU Yong, HOU Jian, et al. Acta Chem Sin, 2001, **59**(2): 151-157
- 8 苏克曼, 潘铁英, 张玉兰. 波谱解析法. 上海: 华东理工大学出版社, 2002. 1-262
SU Keman, PAN Tieying, ZHANG Yulan. Analytic methods of spectra. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2002. 1-262
- 9 A.J.斯沃罗著, 陈文琇, 贾海顺, 包华影译. 辐射化学导论. 北京: 原子能出版社, 1985. 1-299
Swallow A J, Translated by CHEN Wenxiu, JIA Haishun, BAO Huaying. Radiation chemistry an introduction. Beijing: Atomic Energy Press, 1985. 1-299
- 10 Stafford U, Gray K A, Kamat P V. J Phys Chem, 1994, **98**(25): 6343-6351

γ -ray induced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution

WANG Min YANG Ruiyuan ZHU Zhiyuan WANG Wenfeng

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

ABSTRACT Degradation of 4-chlorophenol in aqueous solutions has been studied by γ -ray irradiation of 2.2–14.9kGy. Absorption spectra, chemical oxygen demand (COD) and Cl removal efficiency of the sample solutions were investigated under different irradiation conditions. COD removal efficiency and the Cl removal efficiency could be 65.8% and 100%, respectively. In addition, the results show that H_2O_2 plays an important role in the radiolysis degradation of 4-chlorophenol. It is concluded that the irradiation technology is an effective method for treatment of waste effluents with chlorophenol.

KEYWORDS γ -ray irradiation, 4-chlorophenol, Degradation, Chemical oxygen demand, Cl removal

CLC TL99, X703.1