

4-氯酚的辐射降解机理研究

汪世龙 朱大章 孙晓宇 李文哲 曾凯玲 倪亚明

(同济大学生命科学与技术学院 上海 200092)

王文锋 姚思德

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

用纳秒级电子脉冲辐解技术研究了 4-氯酚等四种单取代酚在不同 pH 条件下与水合电子 (e_{aq}^-)、氢自由基 ($\cdot H$)、叠氮自由基 ($\cdot N_3$)、羟基自由基 ($\cdot OH$) 等活性粒子的反应^[1], 并对其瞬态吸收图谱进行归属, 求得微观反应速率常数。研究表明: (1) 4-氯酚/4-氯酚阴离子与 e_{aq}^- 发生还原脱氯, 形成 *p*-羟苯基自由基/*p*-羟苯基自由基阴离子。4-氯酚与 $\cdot H$ 主要发生加成反应, 形成环己二烯类的氢加成物。4-氯酚与 $\cdot N_3$ 发生单电子转移, 生成 4-氯酚氧基。4-氯酚与 $\cdot OH$ 的反应途径与 pH 值有关: 碱性条件下主要通过单电子转移形成 4-氯酚氧基; 中性条件下则通过苯环上的加成反应形成羟基加成物; 酸性条件下, 羟基加成物很容易消除水/氯化氢形成酚氧类自由基。氧气饱和体系中, 分子氧进一步加成到 4-氯酚与羟基自由基反应的瞬态产物的苯环上, 形成过氧自由基。其它三种取代酚与上述活性粒子的反应机理和 4-氯酚类似。(2) 上述各反应速率常数表明四种取代酚更易被 $\cdot OH$ 氧化, 而非被 e_{aq}^- 还原; pH 值及分子结构对各反应速率常数有影响。

用 γ 辐解结合多种产物分析技术^[2], 跟踪了 4-氯酚水溶液在 e_{aq}^- 还原和 $\cdot OH$ 氧化体系中的 pH 值、氯离子浓度、总有机碳 (Total Organic Carbon, TOC) 及紫外-可见 (Ultraviolet Visible, UV-VIS) 变化; 并通过高性能液体色谱 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 和气相色谱-质谱联用 (Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 对降解产物进行了定性和定量分析。得到如下结论: (1) e_{aq}^- 还原体系中, *p*-羟苯基自由基/*p*-羟苯基自由基阴离子与特丁醇发生夺氢反应生成苯酚/苯酚阴离子。(2) 无氧状态下的 $\cdot OH$ 氧化体系中, 中性条件下羟基加成物主要通过歧化反应形成 4-氯邻苯二酚和对苯二酚, 并进一步氧化成开环有机酸; 碱性条件下, 酚氧自由基则直接开环。(3) 有氧状态下的 $\cdot OH$ 氧化体系中, 过氧自由基在氧气的催化作用下既可开环形成有机酸, 也可形成 4-氯邻苯二酚和对苯二酚, 进而氧化开环成有机酸, 并最终矿化; 碱性条件下的过氧自由基则直接开环降解。(4) 各 $\cdot OH$ 氧化体系中 4-氯酚的去除率优于 e_{aq}^- 还原体系; 氧气对 4-氯酚的 $\cdot OH$ 氧化降解有明显促进作用。(5) 中性条件下的 e_{aq}^- 还原体系和有氧状态下的 $\cdot OH$ 氧化体系均能有效脱氯; 对于后者, pH 条件对脱氯效果的影响比较复杂, 有待进一步研究。(6) $\cdot OH$ 氧化体系中 TOC 的去除滞后于 4-氯酚的去除, 说明单独使用辐射方法, 氯酚的矿化率不高; 氧气及碱性条件有利于体系中 4-氯酚的矿化。

关键词 4-氯酚, 降解机理, 脉冲辐解, γ 辐解

中图分类号 O625.33, O644.8

参考文献

- 1 Buikema L, McGinniss M J, Cairns J. Mar Environ Res, 1979, 2(2): 87-181
- 2 Schmid S, Krajnik P, Quint R M, et al. Radiat Phys Chem, 1997, 50(5): 493-502

国家自然科学基金 (39700029) 资助

第一作者: 汪世龙, 男, 1964 年 7 月出生, 1996 年于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

Degradation mechanisms of 4-chlorophenol by pulse radiolysis and γ -ray radiolysis

WANG Shilong ZHU Dazhang SUN Xiaoyu LI Wenzhe ZENG Kailing NI Yaming

(School of Life Science, Tongji University, Shanghai, 200092)

WANG Wenfeng YAO Side

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

Reactions of 4-chlorophenol, and other phenols, with e_{aq}^- , $\cdot H$, $\cdot N_3$ and $\cdot OH$ in aqueous solutions were studied by nano-second pulse radiolysis. The transient absorption spectra were attributed to determine the micro-reaction rate constants. It was found that the phenols were more easily oxidized by $\cdot OH$ than reduced by e_{aq}^- ; and pH value and molecular structure of the phenols affected the rate constants of the reactions.

In addition, γ -ray radiolysis of 4-chlorophenol aqueous solution was performed and the degradation products were analyzed with HPLC, GC-MS and other methods. It is concluded that the radiolysis technology alone is not efficient in terms of mineralization of the phenol and the presence of O_2 and alkaline conditions can facilitate the mineralization process.

KEYWORDS Chlorophenols, Degradation mechanisms, Pulse-radiolysis, γ -ray radiolysis

CLC O625.33, O644.8