

异喹啉的脉冲辐解和激光光解研究

朱大章¹ 汪世龙² 孙晓宇² 严钱钱² 倪亚明¹ 姚思德³ 王文峰³

¹ (同济大学化学系 上海 200092)

² (同济大学生命科学与技术学院 上海 200092)

³ (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

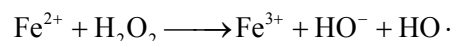
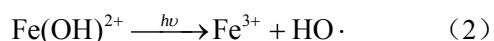
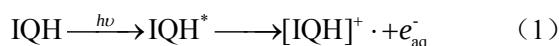
摘要 用脉冲辐解和激光光解相结合,研究了异喹啉这种难降解杂环化合物在紫外光作用下的变化和与 $\text{HO}\cdot$ 的反应。结果表明,在波长为 266nm 的激光作用下,异喹啉不仅发生光激发,而且发生单光子电离,其量子产额为 1.58×10^{-4} 。异喹啉光电离产生的阳离子自由基可以脱去质子,其 pK_a 为 5.50。异喹啉可以与 $\text{HO}\cdot$ 发生反应,其反应速率常数为 $3.4\times 10^9 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 。本工作的研究将为 photo-Fenton 法降解异喹啉提供理论上的依据。

关键词 异喹啉, 激光光解, 脉冲辐解, 羟基自由基, 光电离

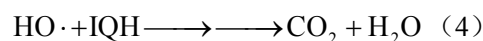
中图分类号 O644.18, O626.3, X131.2, X506

异喹啉是一种典型的 *N*-杂环化合物,不易在代谢过程受到破坏,难以被生物降解。研究表明,*N*-杂环芳香族化合物具有毒性、致癌和致畸作用^[1-6]。作为一种重要的化工原料,异喹啉应用于药物、染料、彩色影片增感剂、橡胶促进剂和杀虫剂的生产,它们的工业废水含有一定量的异喹啉。此外,异喹啉也是焦化废水的重要污染物。由于它对人体健康和环境的危害性,其在地表水和地下水中的含量也日益受到关注^[7-9]。目前,异喹啉的降解可用活性污泥法^[10],厌氧生物法^[11,12]、厌氧酸化-缺氧-好氧(A1-A2-O)生物膜法^[13]、超临界水分解法^[14]。这些方法都仅单一针对异喹啉污染物,由于实际体系的复杂性,这些方法都还未在实际废水处理中应用。因此,寻找一种合理的降解方法,是异喹啉无害化的关键。

众所周知,羟基自由基由于其氧化电位高($E^0=2.80\text{V}$)^[15],可将大多数有机物氧化成为对环境无害的二氧化碳和水。若选择 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系可以产生中间物羟基自由基^[16],进一步氧化异喹啉以达到降解的目的,其可能发生的反应方程式如下所示(异喹啉以 IQH 表示):



$$k_3 = 58 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1} \quad (3)$$



异喹啉 Photo-Fenton 降解的实质是异喹啉在光照情况下的分解,羟基自由基氧化异喹啉的反应。本工作用脉冲辐解时间分辨技术研究异喹啉与羟基自由基的反应机理,用激光光解时间分辨技术探索了异喹啉光降解历程,从理论上证明异喹啉 Photo-Fenton 降解的可行性。

1 实验材料和方法

1.1 试剂

异喹啉购自 Sigma-Aldrich,分析纯,未经进一步纯化直接使用。叔丁醇为国产分析纯级试剂,使用前经蒸馏纯化;高氯酸、氢氧化钠均为分析纯,用于调节溶液的 pH 值; N_2 和 N_2O 均为 99.99% 的高纯气体,分别用于溶液脱氧和将水合电子转换成羟基自由基,所有的溶液均用 Millipore 三次水配制。

1.2 仪器和方法

脉冲辐解所用电子加速器产生能量为 10MeV、

国家自然科学基金(50572074)资助

第一作者:朱大章,男,1975年7月出生,1997年毕业于同济大学化学系,讲师,在读博士研究生

收稿日期:初稿 2006-12-22,修回 2007-01-29

脉冲宽度为 8ns 的电子束脉冲。单脉冲剂量为 10—50Gy, 连续可调。时间分辨吸收光谱系统采用 500W 氙灯为分析光源, 分析光与电子束成垂直方向透过石英样品池, 经 44W 的单色仪分光, 为 R955 光电倍增管检测, 经反馈补偿后由 HP54510B 数字示波器转换成数字信号, 并记录储存于计算机中, 以自编软件进行动力学数据处理。用 N_2O 饱和的 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫氰酸钾 (Potassium thiocyanate, KSCN) 水溶液作为脉冲电子剂量剂, 在 480nm 处取摩尔消光系数 $\varepsilon_{(\text{SCN})_2^{\cdot-}}$ 为 $7600\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 选用的单脉冲电子剂量为 $10\text{Gy}^{[17]}$ 。

激光光解采用铝钼石榴石固体激光器为激励光源, 波长为 266nm, 脉宽为 5ns, 单脉冲最大能量为 60mJ。根据需要, 样品在实验前用 99.99% 的 N_2 除氧, 或以 N_2O 或 O_2 鼓泡 20min 清除水合电子, 所有的实验均在室温下 (约 20℃) 进行。

2 结果和讨论

2.1 激光闪光光解

2.1.1 异喹啉的光电离 $2\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的异喹啉水溶液, 通 N_2 饱和 20min 后, 进行激光闪光光解, 记录到不同时刻的吸收光谱如图 1 所示。

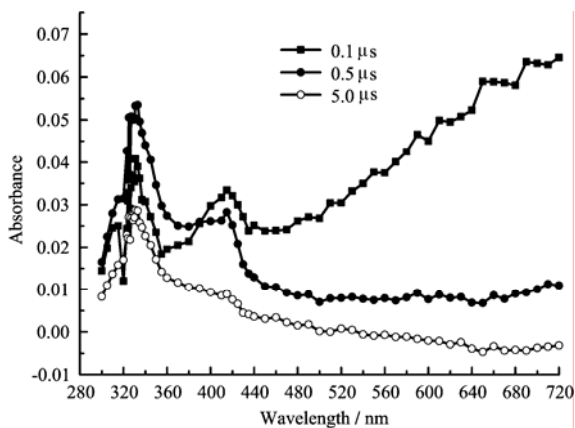
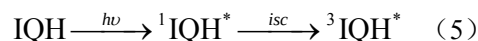
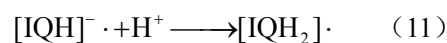
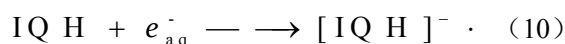
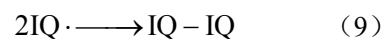
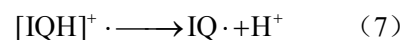


Fig.1 Transient absorption spectra recorded at different time after laser flash photolysis of isoquinoline aqueous solution deoxygenated by pure N_2 ($C=2\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

由图 1 可见, 异喹啉水溶液在 266nm 的激光脉冲作用后, 在 0.1μs 时分别在 330nm、420nm 左右和 600nm 后的区域出现吸收峰。其中 600nm 后的吸收峰衰减速率很快, 通入 N_2O 或 O_2 等电子清除剂后, 该区域的瞬态吸收明显减少, 因此可判定为水合电子的吸收峰。根据水合电子的存在可以判定异喹啉 (Isoquinoline, IQH) 在 266nm 激光的作用下同时发生了光激发 (5) 和光电离 (6)。



以上初级粒子还可能发生以下的反应:



因此, 体系中可能存在的瞬态粒子有异喹啉的激发态、阳离子自由基及其衍变形成的脱氢中性自由基、阴离子自由基、水合电子等。体系中加入电子清除剂后, 330nm 和 420nm 处的吸收均有所减少, 说明这两个波长处的吸收有阴离子自由基及水合电子的贡献。体系中加入激发态猝灭剂 Mn^{2+} 后, 330nm 和 420nm 处的吸收也均有所减少, 说明这两个波长处的吸收也有激发态的贡献。同时加入电子清除剂 N_2O 和激发态猝灭剂 Mn^{2+} 后所得瞬态吸收光谱如图 2 所示。从图 2 中可看出, 瞬态吸收峰位于 330nm 和 420nm 处。在该体系中, 激光作用后的瞬态离子只剩下喹啉阳离子自由基及其衍变的脱氢中性自由基。因此, 可以判定这两个吸收峰是异喹啉的阳离子自由基及其衍变产生的脱氢中性自由基的特征吸收峰。

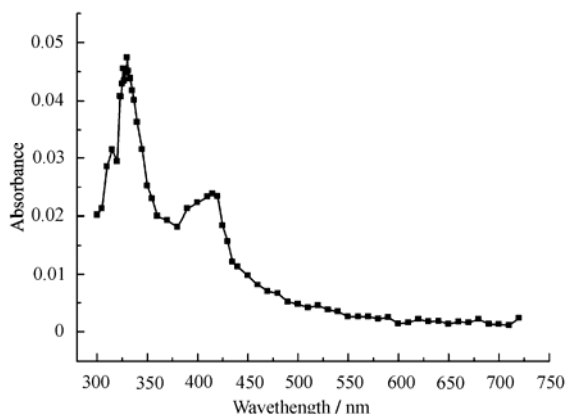


Fig.2 Transient absorption spectra recorded at $t=0.5\mu\text{s}$ after laser flash photolysis of N_2O -saturated aqueous solution containing isoquinoline ($2\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), $t\text{-BuOH}$ ($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) and Mn^{2+} ($2.5\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

2.1.2 异喹啉阳离子自由基脱质子过程 pKa 的测定

如式(7)所示,异喹啉阳离子自由基会发生脱质子过程。该过程为一可逆反应,反应的平衡常数即为异喹啉阳离子自由基的离解常数 K_a 。

$$K_a = \frac{[IQ \cdot][H^+]}{[[IQH]^+]} \quad (12)$$

由式(12)可知,异喹啉阳离子自由基的浓度与质子的浓度紧密相关。因此,只要改变体系的 pH 值,即可得到不同浓度的异喹啉阳离子自由基在近似零时刻的瞬态吸收值。在 N_2O 饱和的 t-BuOH 的体系中,由于水合电子被清除,瞬态粒子只剩下阳离子自由基和激发态,而激发态的浓度与 pH 无关,因此,可通过 N_2O 饱和添加 t-BuOH 体系来研究异喹啉的阳离子自由基的吸收和 pH 的关系。由图 2 已知异喹啉阳离子自由基的最大吸收峰位于 330nm 处,配制浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的异喹啉水溶液,添加 t-BuOH 使其浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,用 $HClO_4$ 和 NaOH 溶液调节其 pH,通 N_2O 20min 后进行激光闪光光解,记录其在 330nm 处近似零时刻的瞬态吸收值,对 pH 作图,如图 3 所示,突跃点即为异喹啉阳离子自由基的 pKa,测得其 pKa 值为 5.50。

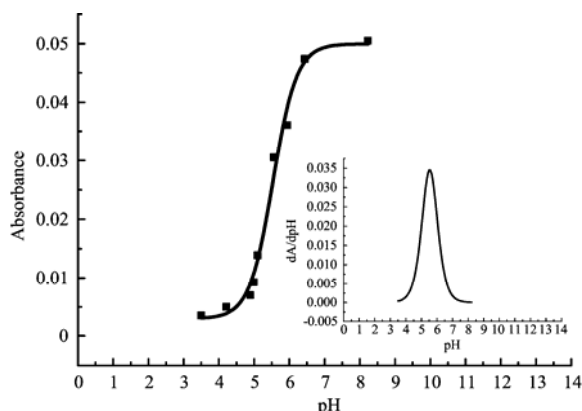


Fig.3 Dependence of the absorption at 320nm of N_2O -saturated aqueous solution containing isoquinoline ($c=2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) and t-BuOH ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) recorded at $t=0.1 \mu\text{s}$ on pH (inset: Dependence of dA/dpH on pH)

异喹啉阳离子自由基的脱质子过程在其降解过程中具有重要的意义,因为脱质子后形成的中性自由基很容易和水中的 O_2 发生反应形成过氧自由基,进而开环降解。

2.1.3 异喹啉光电离的类型和量子产额 为确定异喹啉光电离的类型(单光子电离,双光子电离),改变激光剂量以得到不同剂量时异喹啉光电离产生的水合电子在 650nm 处的最大吸收值即 OD 值。以不同 OD 值对相应的激光剂量作图,两者呈很好线性关系。因此,可确定异喹啉光电离为单光子电离,且阳离子自由基的数目和水合电子的数目相同。已

知水合电子在 650nm 处的摩尔吸光系数为 $1.49 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [18], 据此可算出,水溶液中异喹啉阳离子自由基在 330nm 和 420nm 摩尔吸光系数分别为 $1.12 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $6.26 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

为进一步求得异喹啉光电离的量子产额,以已知量子产额的 KI 为参比 [19], 选择合适的浓度,使异喹啉和 KI 的在 266nm 波长处的光吸收值相同。分别测定异喹啉和 KI 光电离产生的水合电子 650nm 处近似零时刻的吸收值和对相应的激光剂量作图,可得到两条直线。根据式(13)可以求得异喹啉光电离的量子产额为 1.58×10^{-4} , 因此用 Photo-Fenton 体系可有效光降解异喹啉。

$$\Phi_{\text{测}} = \text{Slope}_{\text{测}} (\epsilon_{\text{参}} \Phi_{\text{参}}) / (\text{Slope}_{\text{参}} \epsilon_{\text{测}}) \quad (13)$$

2.2 脉冲辐解研究

取浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的异喹啉水溶液,调节溶液 pH 值为 7,通 N_2O 气体饱和 20min,进行脉冲辐解实验,可得到如图 4 所示的瞬态吸收光谱图。

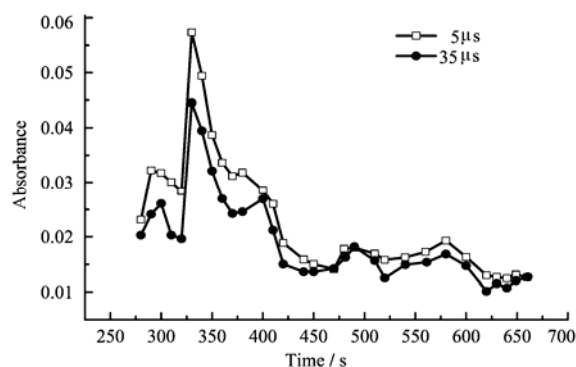
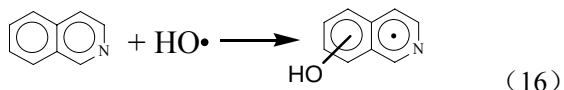
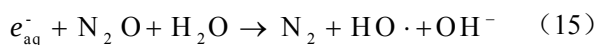
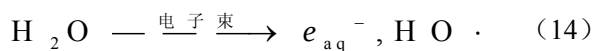


Fig.4 Transient absorption spectra recorded at different time after pulse radiolysis of N_2O -saturated isoquinoline aqueous solution ($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) at pH=7

由图 4 可见,瞬态吸收谱图的最大吸收在 330nm。330nm 处的生成与衰减曲线如图 5 所示,其生成曲线符合准一级反应,按一级动力学拟合得其表观速率常数为 $1.22 \times 10^6 \cdot \text{s}^{-1}$, $R=0.9830$ 。

在中性实验条件下,在脉冲辐解中溶剂水吸收了电子束的能量,产生了水合电子,羟基自由基和氢自由基的产额分别为 e_{aq}^- (2.7), $HO \cdot$ (2.7) [20], $H \cdot$ (0.6)。由于 N_2O 清除 e_{aq}^- , 并将 e_{aq}^- 转换为 $HO \cdot$ 和 OH^- , 所以该体系中 $HO \cdot$ 的实际产额为 5.4。由于 $H \cdot$ 产额较低,因此 330nm 处的吸收峰可归结为溶质异喹啉与 $HO \cdot$ 反应的瞬态产物。 $HO \cdot$ 与有机物的反应有三种可能,一是抽氢反应;二是抽电子反应;三是与不饱和双键或芳香族化合物的亲电加成反应。异喹啉是一种典型的芳香族化合物,因此 $HO \cdot$ 和它的反应主要是环加成。由于环氮原子的影响,

异喹啉分子中苯环部分的 π 电子云密度高, 而 $\text{HO}\cdot$ 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。推测其反应机理如下所示:



改变溶液的浓度, 可得到一系列 330nm 吸收峰的表现生成速率常数。用表现生成速率常数对浓度作图, 如图 5 中插图所示, 直线斜率即为异喹啉与 $\text{HO}\cdot$ 反应的速率常数, 其值为 $3.4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。根据反应速率可以判断, $\text{HO}\cdot$ 能够很快地与异喹啉发生反应。而在有机物 photo-Fenton 降解过程中, $\text{HO}\cdot$ 是最主要的氧化剂, 因此可以认为, photo-Fenton 法可以有效地降解水中的异喹啉。

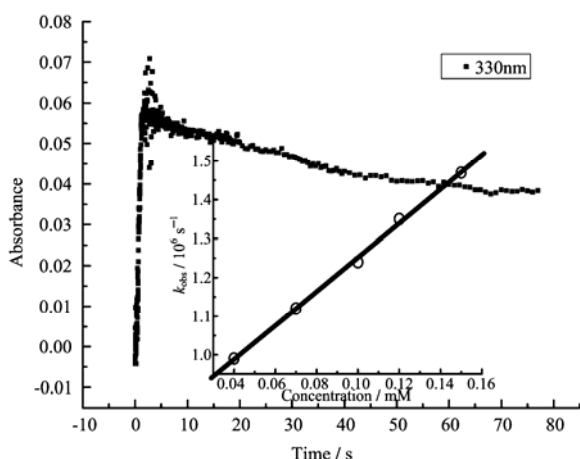


Fig.5 Growth & decay curve of the absorption at 330nm of N_2O -saturated isoquinoline aqueous solution ($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) at $\text{pH}=7$ after pulse radiolysis (inset: Dependence of observational rate constant of the reaction between isoquinoline and hydroxyl radical on the concentration of isoquinoline)

3 结论

激光光解表明, 异喹啉在 266nm 激光作用下, 会发生单光子光电离, 生成异喹啉阳离子自由基, 其量子产额为 1.58×10^{-4} 。阳离子自由基可脱去质子形成脱氢中性自由基, 其 $\text{pK}_a=5.50$ 。阳离子自由基的特征吸收峰位于 320nm 和 420nm 处, 其摩尔吸光系数分别为 $1.12 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $6.26 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。脉冲辐解结果表明, 异喹啉与 $\text{HO}\cdot$ 可很快地发生反应, 反应速率常数为 $3.4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。以上的结果

说明, 用 Photo-Fenton 法降解喹啉是比较有前景的方法。

参考文献

- Hirao K, Shinohara Y, Tsuda, H, *et al.* Cancer Res, 1976, **36**(2): 329-335
- Nagao M, Yahagi T, Seino Y, *et al.* Mutat Res, 1977, **42**(3): 335-342
- Willems M I, Dubois G, Boyd D R, *et al.* Mutat Res, 1992, **278**(4): 227-236
- Warshawsky D. Environ Carcinog Ecotoxicol Rev, 1992, **10**(1): 1-71
- Hecht S S. Environ Mol Mutagen, 2002, **39**(2-3): 119-126
- Asakura S, Sawada S, Sugihara T. Environ Mol Mutagen, 1997, **30**(4): 459-467
- Capel P D, Larson S J. Environ Sci Technol, 2001, **35** (4): 648-657
- Kolpin D W, Thurman E M, Linhart S M. Environ Sci Technol, 2001, **35**(4): 1217-1222
- Johansen S S, Hansen A B, Mosbaek H, *et al.* Groundwater Monit Rem, 1997, **17**(2): 106-115
- Li Yongmei, Gu Guowei, Zhao Jianfu, *et al.* Process Biochem, 2001, **37**(1): 81-86
- 李咏梅, 赵建夫, 顾国维. 上海环境科学, 2003, **22**(2): 86-88
LI Yongmei, ZHAO Jianfu, GU Guowei. Shanghai Env Sci, 2003, **22**(2): 86-88
- 李咏梅, 孙丽娟, 黄明祝, 等. 环境污染与防治, 2005, **27**(6): 420-422
LI Yongmei, SUN Lijuan, HUAN Mingzhu, *et al.* Env Pollu Control, 2005, **27**(6): 420-422
- 李咏梅, 顾国维, 赵建夫. 环境科学学报, 2002, **22**(1): 34-39
LI Yongmei, GU Guowei, ZHAO Jianfu. J Env Sci, 2002, **22**(1): 34-39
- Ogunsola O M. J Hazard Mater 2000, **74**(3): 187-195
- Wu K Q. J Mol Catalys A: Chem, 1999, **144**(1): 77-84
- Barbeni M, Minero C, Pelizzetti E, *et al.* Chemosphere, 1987, **6**(10-12): 2225-2237
- Yao S D, Lin N Y. Radiat Phys Chem, 1995, **46**(1): 105
- Hart E J, Anbar M. The Hydrated Electron, New York, Wiley, 1970, 147
- Jortner J, Ottolenghi M, Stein G. J Phys Chem, 1964, **68**(2): 247-254
- Getoff N. Radiat Phys Chem, 1999, **54**(4): 377-384

Pulse radiolysis and laser flash photolysis of isoquinoline

ZHU Dazhang¹ WANG Shilong² SUN Xiaoyu² YAN Qianqian²
NI Yaming¹ YAO Side³ WANG Wenfeng³

¹(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

²(School of Life Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092)

³(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800)

ABSTRACT The performance of isoquinoline, a kind of nondegradable *N*-heterocyclic compound, under the irradiation of UV light and its reaction with HO· were investigated by pulse radiolysis and laser flash photolysis. It was shown that both photo-excitation and monophoto-ionization with the quantum yield of 1.58×10^{-4} happened in isoquinoline under the irradiation of the laser pulse of 266nm. The cation radical of isoquinoline produced by photo-ionization could deprotonate to form its conjugate base mediate radical with the pKa of 5.50. Pulse radiolysis showed that isoquinoline could react with HO· very rapidly with the rate constant of $3.4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. With a better understanding on pulse radiolysis and laser flash photolysis of isoquinoline, this study is helpful for its degradation and for environment protection.

KEYWORDS Isoquinoline, Laser flash photolysis, Pulse radiolysis, Hydroxyl radical, Photo-ionization

CLC O644.18, O626.3, X131.2, X506