

# NO<sub>2</sub><sup>-</sup>存在条件下冰相中对氯苯酚的光转化

康春莉, 高红杰, 郭平, 唐晓剑, 张歌珊, 刘星娟, 董德明  
(吉林大学环境与资源学院, 长春 130012)

**摘要** 以 125 W 高压汞灯为光源, 在低温(-12 ~ -14 °C)条件下研究了冰相中有亚硝酸盐存在时对氯苯酚(4-CP)的光转化反应. 考察了各种因素对冰相中 4-CP 光转化的影响以及冰相中 4-CP 光转化的动力学和机理. 实验结果表明, 4-CP 初始浓度、亚硝酸盐初始浓度、pH 值和光强对冰相中 4-CP 光转化均有较大影响. 在 180 min 内, 4-CP 和总有机碳(TOC)的转化率分别达到 80% 和 32%, 在实验条件下, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的存在能够改变 4-CP 在冰相中光转化的产物和机理.

**关键词** 对氯苯酚; 亚硝酸盐; 冰; 光转化; 机理

**中图分类号** X132

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)04-0705-05

亚硝酸盐在自然水体中光分解能够引发许多有机污染物发生羟基化和硝化作用<sup>[1-3]</sup>, 并且可能生成高诱导突变/高致癌的硝基化合物<sup>[4]</sup>. 在南极冰核和雪表面已经发现无机硝酸盐的存在, 这表明亚硝酸盐在自然冰雪中沉积后会发生光化学转化<sup>[4]</sup>.

有机污染物在自然环境中的很多反应均有太阳光参与<sup>[5]</sup>. 冰相的光化学研究与大气和水环境光化学研究具有同等重要的意义. 由于冰的特殊性质, 相对于流动性的大气和水体, 污染物在冰内部的物理迁移过程、常规的化学反应以及微生物作用相对较弱, 而受温度影响较小的光化学作用则表现出特殊的重要性. 在冰雪环境中, 有机化合物能够通过光照发生化学转化已经得到了实验证明<sup>[6-9]</sup>. Klan 等<sup>[8,9]</sup>采用中压汞灯为光源, 对冰相中对氯苯酚(4-CP)的光转化机理进行了初步研究, 研究表明, 4-CP 在冰相中的转化机理不同于水相, 而且亚硝酸盐及硝酸盐的存在均对其光转化产物有影响.

目前, 有机污染物在固态冰相中光化学反应的研究还处于起步阶段, 关于影响因素的研究尚未见文献报道. 本文以高压汞灯为光源, 研究了 4-CP 在亚硝酸根存在条件下, 在固态冰相中的光化学反应的影响因素和反应机理.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

4-CP(化学纯), 亚硝酸钠(分析纯), 甲醇(色谱纯), 丙酮(分析纯), 二氯甲烷(分析纯), 自制蒸馏水.

GC-MS(美国 Finnigan 公司), 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司), 125 W 荧光高压汞灯(上海飞利浦亚明照明有限公司), 自制低温反应装置, 自制石英管(Φ 15 mm × 150 mm), ST-92 型照度计(北京师范大学光电仪器厂), HS6150D 超声波清洗器(天津市恒奥科技发展有限公司).

### 1.2 实验过程

配制 4-CP 浓度为 0.8 mmol/L, 亚硝酸钠浓度为 1.5 mmol/L 的溶液 500 mL. 将溶液分别装于若干个石英试管中(Φ 15 mm × 150 mm, 每管装 14 mL), 置于 -20 °C 冰柜中冷冻至完全结冰. 再用 125 W 高压汞灯(光强为 19500 lx)在室内低温(-12 ~ -14 °C)反应装置中照射 30 min. 其间每隔一定时间取

收稿日期: 2007-09-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20577014)资助.

联系人简介: 康春莉, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境化学和环境污染与控制化学研究.

E-mail: Kangchunli2002@163.com

出 2 个平行样在室温(16 °C)融化后,用 0.22  $\mu\text{m}$  的过滤器过滤,采用高效液相色谱法(流动相为甲醇/水,体积比为 70:30,流速为 1.0 mL/min,检测波长为 280 nm).测定样品中 4-CP 的浓度.光转化反应的效率采用 4-CP 溶液的转化率( $\eta$ )衡量:

$$\eta = [(c_0 - c_t)/c_0] \times 100\%$$

式中, $\eta$  为该反应的转化率, $c_0$  为光照前融化的样品溶液的浓度, $c_t$  为光照  $t$  时间后样品溶液的浓度.

样品于室温融化后有固体物质析出,离心分离,得到的沉淀经清洗、干燥后用丙酮溶解,用 GC-MS 分析测定.离心后的上清液用二氯甲烷萃取后进行 GC-MS 分析测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光暗反应对照实验

由图 1 可知,在暗反应中冰相中的 4-CP 的浓度基本不变化.这说明在没有光作用时,冰相中的 4-CP 没有发生转化.同时也可以认为,在实验条件下,结冰过程以及冰融化过程中 4-CP 没有损失.在有紫外光照,冰相中没有亚硝酸盐存在时,4-CP 被迅速转化,在 60 min 时转化率可达到 89%,这说明在紫外光作用下,冰相中的 4-CP 可以发生直接光解;而在有亚硝酸盐存在的条件下,冰相中的 4-CP 的转化率有所降低,在 60 min 时转化率降低到 61%.这可能一方面是由于  $\text{NO}_2^-$  具有较强的吸光性,从而抑制了 4-CP 的直接光解,另一方面是由于体系中由  $\text{NO}_2^-$  所引起的间接光解的速率较慢所致.

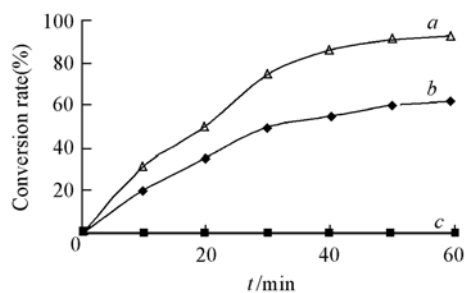


Fig. 1 Conversion of 4-CP under dark and light condition

$[\text{4-CP}]_0 = 0.8 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{NO}_2^-]_0 = 0.8 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH} = 6.60$ , the intensity of light is 19500 lx. a. 4-CP; b. 4-CP +  $\text{NO}_2^-$ ; c. Dark.

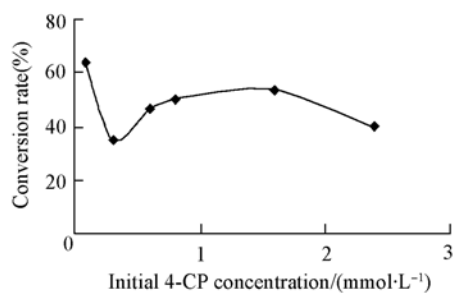


Fig. 2 Effect of the initial concentration of 4-CP

$[\text{NO}_2^-]_0 = 0.8 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH} = 6.60$ .  
The intensity of light is 19500 lx,  
the reaction time is 30 min.

### 2.2 不同因素对冰相中 4-CP 光转化的影响

2.2.1 冰相中 4-CP 初始浓度的影响 在光强一定的条件下,光化学反应体系中所产生的活性物种的数量是固定的,因而,随着反应物浓度的增大,光解转化率必然降低.从图 2 可以看出,当冰相中 4-CP 的初始浓度由 0.08 mmol/L 增加至 0.3 mmol/L 时,4-CP 的转化率迅速降低;但当冰相中 4-CP 的初始浓度在 0.3 ~ 1.6 mmol/L 范围内时,其转化率却随着冰相中 4-CP 初始浓度的增加而增大.这可能是因为在该浓度范围内,4-CP 初始浓度的增加促进了 4-CP 间接光解的反应.当 4-CP 初始浓度大于 1.6 mmol/L 时,过量的 4-CP 起到了活性物种猝灭剂的作用,故 4-CP 的转化率又开始下降.

2.2.2 冰相中  $\text{NO}_2^-$  初始浓度的影响 冰相中  $\text{NO}_2^-$  的初始浓度对转化率的影响如图 3 所示.从图 3 可以看出,4-CP 转化率随着冰相中  $\text{NO}_2^-$  初始浓度的增加而减小.这是因为  $\text{NO}_2^-$  具有较强的吸光性,大量  $\text{NO}_2^-$  的存在削弱了 4-CP 的直接光解,同时也可以认为  $\text{NO}_2^-$  的存在所引起的间接光解的反应速率较慢.

2.2.3 pH 值的影响 实验采用 10 mmol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节 4-CP 溶液的 pH. pH 值在 2 ~ 12 范围内对冰相中 4-CP 光转化的影响如图 4 所示.由图 4 可知,反应液初始 pH 值对冰相中 4-CP 的光转化率有比较显著的影响.当  $\text{pH} = 6.60$  (反应液原始 pH 值) 时,转化率最小,随着反应液 pH 值的改变,冰相中 4-CP 的光转化率明显增加.这可能是由于 pH 值的改变可以改变 4-CP 的结构,促进其对光的吸收<sup>[10]</sup>,从而加速其光转化.同时, $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  的增加有可能会促进羟基自由基的生成,从而也会促进冰相中 4-CP 的光转化.其具体机理还有待于进一步研究.

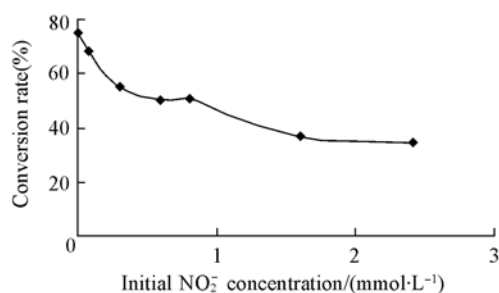


Fig. 3 Effect of the initial concentration of  $\text{NO}_2^-$

$[\text{4-CP}]_0 = 0.8 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH} = 6.60$ , the intensity of light is 19500 lx, the reaction time is 30 min.

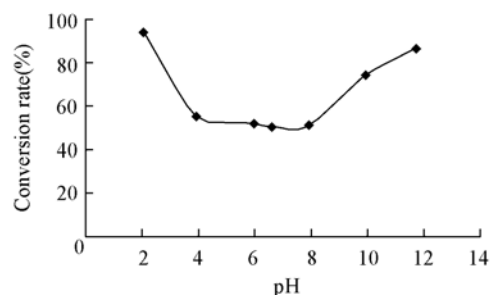


Fig. 4 Effect of pH on the conversion of 4-CP

$[\text{4-CP}]_0 = 0.8 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{NO}_2^-]_0 = 0.8 \text{ mmol/L}$ , the intensity of light is 19500 lx, the reaction time is 30 min.

2.2.4 光照强度的影响 光强对冰相中 4-CP 的光转化的影响如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 随着光强的增大, 冰相中 4-CP 的转化率增大. 这是由于体系所获得的能量随着光强的增加而增加, 从而促进了光反应的进行.

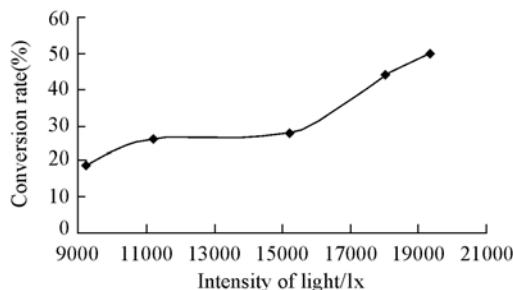


Fig. 5 Effect of the intensity of light on the conversion of 4-CP

$[\text{4-CP}]_0 = 0.8 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{NO}_2^-]_0 = 0.8 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH} = 6.60$ , the reaction time is 30 min.

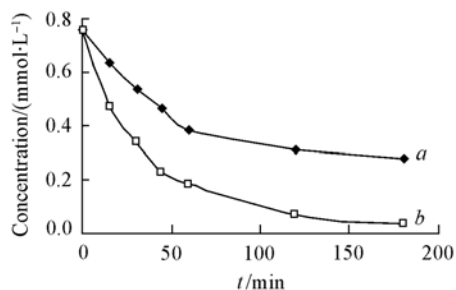


Fig. 6 Concentration curves of 4-CP in ice

$[\text{4-CP}]_0 = 0.8 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{NO}_2^-]_0 = 1.5 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH} = 6.60$ , the intensity of light is 19500 lx.  
a. 4-CP +  $\text{NO}_2^-$ ; b. 4-CP.

## 2.3 冰相中 4-CP 光转化动力学

冰相中 4-CP 的光转化动力学曲线如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 在  $\text{NO}_2^-$  存在的条件下, 转化的前 60 min 内, 转化速率高于后一阶段, 而当光照 180 min 时, 4-CP 的转化率达到 80%. 这表明, 在本实验条件下, 在反应过程中, UV 辐射能量是足够的, 在反应的开始阶段, 4-CP 浓度较高, 所以转化速率较快. 而随着时间的延长, 4-CP 浓度减小, 导致其反应速率降低. 将 4-CP 的光转化过程进行动力学拟合, 发现其均符合一级动力学模式. 在  $\text{NO}_2^-$  存在条件下, 一级动力学方程为  $Y = -0.0089X - 0.179$ , 相关系数  $r = 0.9646$ , 反应速率常数为  $0.0089 \text{ min}^{-1}$ , 半衰期为 77.87 min. 而没有  $\text{NO}_2^-$  存在的条件下, 一级动力学方程为  $Y = -0.0172X - 0.2534$ , 相关系数  $r = 0.9897$ , 反应速率常数为  $0.0172 \text{ min}^{-1}$ , 半衰期为 40.29 min.

## 2.4 体系中 TOC 的转化

在冰相中的 4-CP 光解的过程中, 体系中 4-CP 及 TOC 的转化率随时间的变化曲线如图 7 所示, 4-CP 及 TOC 的转化率均随时间的增加而增加, 但 TOC 的转化率落后于 4-CP 的转化率. 反应进行到 180 min 时, 4-CP 的转化率为 80%, 而 TOC 的转化率只达到 32%. 这是由于在转化过程中形成了中间产物, 该中间产物比 4-CP 难降解.

## 2.5 转化中间产物的测定

在冰相中 4-CP 的初始浓度为  $0.8 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{NO}_2^-$  的浓度为  $1.5 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH} = 6.60$ , 光强为

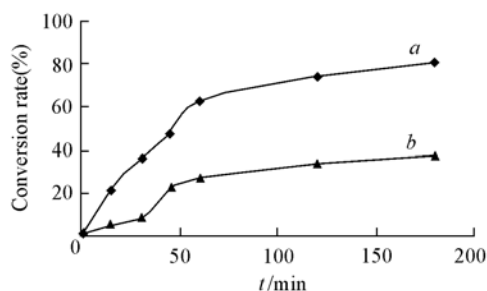


Fig. 7 Conversion curves of 4-CP in ice

$[\text{4-CP}]_0 = 0.8 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{NO}_2^-]_0 = 1.5 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH} = 6.60$ , the intensity of light is 19500 lx. a. 4-CP; b. TOC.

19500 lx 的条件下, 4-CP 在冰相中光照 180 min 时, 冰相变为粉红色, 将样品于室温融化后有固体物质析出. 通过 GC-MS 分析可知, 固体产物的主要化学组分为 5-氯联苯-2,4'-二醇, 其含量在 95% 左右, 同时还有少量的 4-(4-氯-2-硝基苯氧)酚(1%~2%) 和 4-氯-2-硝基酚(1%~2%) 产生, 此外, 还检测到一个分子量为 402 的物质, 其分子结构有待于进一步分析. 溶液相的液相色谱定性分析结果表明, 在反应过程中有苯酚生成. 已鉴定出来的 4-CP 在冰相中光解产物如图 8 所示. 由于  $\text{NO}_2^-$  的存在, 4-CP 在冰相中光转化的产物与文献[7]中报道的没有  $\text{NO}_2^-$  存在的条件下其在冰相和水相中的产物都有所不同, 这表明在有  $\text{NO}_2^-$  存在条件下, 4-CP 在冰相的光转化途径不同于水相,  $\text{NO}_2^-$  能够改变 4-CP 在冰相中的光转化途径.

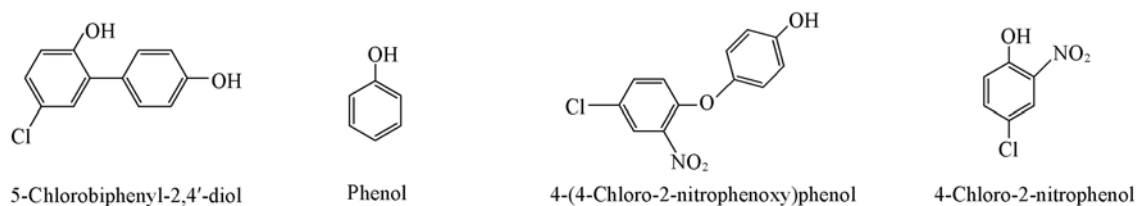


Fig. 8 Structures of the reaction products

## 2.6 $\text{NO}_2^-$ 存在的条件下冰相中 4-CP 的光转化机理

通过产物分析, 根据 4-CP 和亚硝酸盐的结构和性质, 推测 4-CP 在光转化过程中, 由光激发产生酚自由基, 酚的芳核上易发生亲电取代反应, 酚基可能通过电子转移形成离子对或芳基阳离子, 亚硝酸盐经过光解生成  $\text{NO}_2^-$ , 然后进一步发生反应. 结合文献[7]分析其具体光转化机理见图 9.

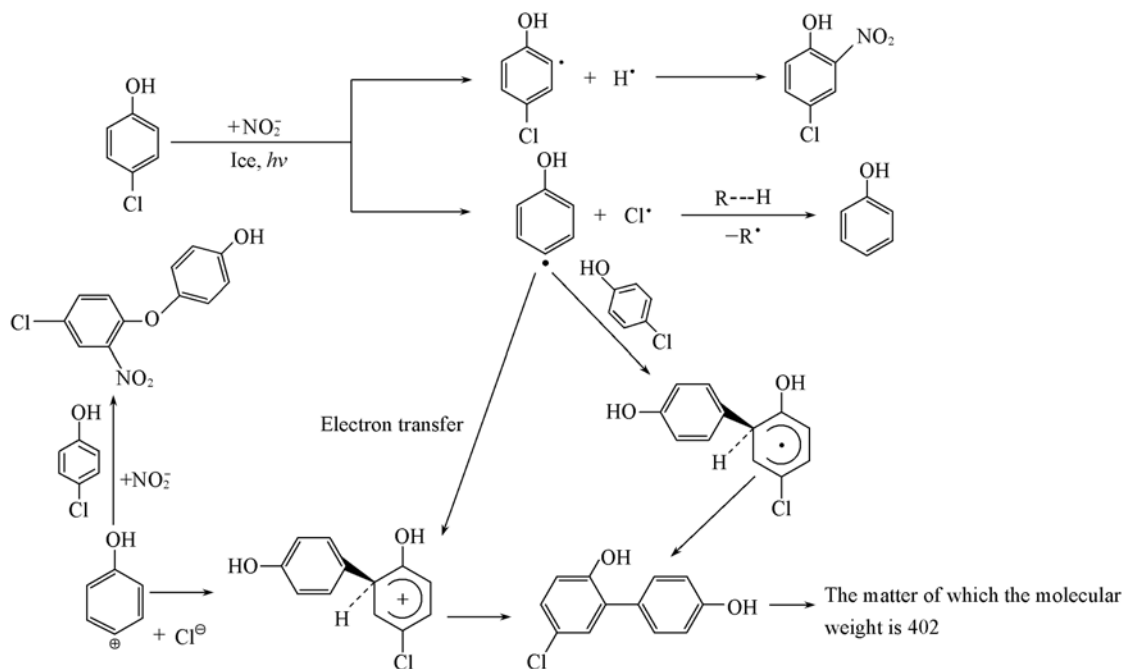


Fig. 9 Photoconversion mechanism of 4-CP in ice with the presence of  $\text{NO}_2^-$

## 参 考 文 献

- [1] Vione D., Maurino V., Minero C., *et al.*. Chem. Soc. Rev. [J], 2006, **35**: 441—453
- [2] Alif A., Boule P., J. Photochem. Photobiol. A-Chem. [J], 1991, **59**(3): 357—367
- [3] Torrents A., Anderson B. G., Bilboulia S., *et al.*. Environ. Sci. Technol. [J], 1997, **31**(5): 1476—1482
- [4] Nina Matykiewiczova, Romana Kurkova, Jana Kl Anova, *et al.*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry [J], 2007, **187**: 24—32
- [5] YANG Gui-Peng(杨桂朋), QI Jia-Lin(戚佳琳). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(6): 1180—1182

- [ 6 ] Jana Klanova, Petr Klan, Jan Nosek, *et al.*. Environ. Sci. Technol. [J], 2003, **37**(8): 1568—1574
- [ 7 ] Klán Petr, Holoubek Ivan. Chemosphere[J], 2002, **46**(8): 1201—1210
- [ 8 ] Klan P., Del Favero D., Ansorgova A., *et al.*. Environ. Sci. Pollut. Res. [J], 2001, **8**: 195—200
- [ 9 ] Klan P., Ansorgova A., Del Favero D., *et al.*. Tetrahedron Lett. [J], 2000, **41**: 7785—7789
- [10] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., *et al.*. Water Res. [J], 2000, **34**(2): 620—628

## Photoconversion of *p*-Chlorophenol in Ice and the Presence of Nitrite

KANG Chun-Li\*, GAO Hong-Jie, GUO Ping, TANG Xiao-Jian, ZHANG Ge-Shan,  
LIU Xing-Juan, DONG De-Ming

(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130023, China)

**Abstract** Environmental photochemistry of organic pollutants is an important research field, but the ice photochemistry of organic pollutants is still a unknown field and it is attracting more and more attention recently. The ice photochemistry of *p*-chlorophenol(4-CP), as an important pollutant, is studied a little. In this paper, the UV lamp(125 W high-pressure mercury lamp) was lamp-house and the photoreaction of 4-CP in ice was the object of this research. Some influencing factors and the kinetics and mechanism of the photoconversion was investigated in the range of the temperature of  $-12$ — $-14$  °C in the presence of nitrite. According to the results, the initial concentration of the 4-CP, the initial concentration of the nitrite, a common photoreaction reagent in environment, the initial pH and the intensity of the light had serious effects on the conversion of the 4-CP. The disposal rates of 4-CP and TOC in ice respectively reached 80% and 32% within 180 min. Four reaction products are characterized by MS-GC analysis, it is not completely the same as that reported by other researchers. On this basis the photoconversion mechanism of 4-CP is deduced. It is concluded that the mechanism and photoproducts of 4-CP photoconversion in ice would be changed because of the presence of  $\text{NO}_2^-$ .

**Keywords** *p*-Chlorophenol(4-CP); Nitrite; Ice; Photoconversion; Mechanism

(Ed.: S, I)

---

### 高等学校化学学报编辑部通知

请未提供身份证号的本刊审稿专家, 尽快将证件号码提供给我刊(E-mail: cjcu@jlu.edu.cn), 以利于本刊尽快付酬。由此给您带来的不便请鉴谅!

非常感谢本刊的审稿专家一直以来的大力支持!

高等学校化学学报编辑部

2008年4月10日