

文章编号 1000-5013(2001)03-0309-03

2, 6-二硝基甲苯和间硝基氯苯水中光分解

于瑞莲 胡恭任

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 在北纬 40° 和春季阳光下, 研究纯水与江水中 2, 6-二硝基甲苯和间硝基氯苯的光化学反应, 分别得到它们的光解速率常数和半衰期。结果表明, 无论在纯水或江水中, 2, 6-二硝基甲苯的光解速度均比间硝基氯苯快。2, 6-二硝基甲苯在江水中的光解速度比纯水中有所加快, 而间硝基氯苯的光解速度则相对减慢。

关键词 2, 6-二硝基甲苯, 间硝基氯苯, 光解速率常数, 半衰期

中图分类号 X 520.2; O 625.11; O 644.19

文献标识码 A

硝基芳烃化合物是一类分布广泛的有机污染物, 容易在食物链中富集。光化学反应是这类污染物在自然界中降解的重要途径之一。文献[1]研究表明, 硝基芳烃对紫外光(200~400 nm)和蓝光有较强的吸收, 光化学反应控制着这类物质在江河湖海中的迁移行为。本文对 2, 6-二硝基甲苯和间硝基氯苯进行了阳光下水中光解动力学研究, 得到在北纬 40° (吉林省长春市东北师范大学校园内) 和春季(5月中旬)阳光下, 纯水与二松江水中两化合物的光解速率常数和半衰期。这对于了解它们在水环境中的毒性及降解规律, 具有理论与现实意义。

1 原理与公式

(1) 根据文献[2, 3], 当硝基芳烃化合物溶液的 $\epsilon l C$ 小于 0.02 时, 水中化合物的光分解符合一级动力学过程。即 $-dC/dt = 2.3\Phi I_0 \epsilon l C = K_p C$ 。式中, C 为化合物溶液在任意时刻的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); t 为光解时间(h); ϵ 为波长 $\lambda(\text{nm})$ 处化合物溶液的摩尔吸光系数 ($\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$); l 为反应溶液的有效光程(cm); I_0 为波长 λ 处的入射光强(cd); r 为与反应体系有关的常数; K_p 为光解速率常数 (h^{-1}), Φ 为反应化合物光量子产率。化合物的光量子产率是指, 使化合物进行光化学反应的光子数占化合物吸收的总光子数之比^[4]。将一级动力学方程积分, 得 $\ln(C_0/C) = K_p \cdot t$ 。式中, C_0 为化合物溶液的初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), C 为化合物溶液在任意时刻的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。由此可求其光解半衰期 $t_{1/2} = \ln(2/K_p) = 0.693/K_p$ 。(2) 在研究天然水体中化合物的光解时^[1, 5], 为除去天然水体中其它物质对阳光的屏蔽作用, 引入了光屏蔽因子 S^* 。 $S^* = [1 - 10^{(-A_\lambda)}]/(2.303A_\lambda)$ 。其中 A_λ 为天然水体在化合物最大吸收波长 λ_{max} 处的吸光度。经校正, 天然水体中化合物的光解速率常数 $K_{\text{surf}} = K_p/S^*$ 。因硝基芳烃在 300 nm 附近有较

收稿日期 2001-01-08 作者简介 于瑞莲(1970-), 女, 助理研究员

基金项目 华侨大学博士科研启动资金资助项目

强吸收^[5],故选择在波长 300 nm 处测定二松江水的 A_{λ} 值

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

岛津 GC-7A G 气相色谱仪(配⁶³Ni 放射源 ECD 检测器);岛津 UV-190 紫外-可见分光光度仪;THZ-82 型恒温振荡器;ST-80C 型数字照度计;光解玻璃架(自制);10 mL 具塞石英试管 2,6-二硝基甲苯(2,6-DNT);间硝基氯苯(m-NCB);乙腈;石油醚(沸点 30~60);氯化钠 以上试剂均为分析纯 实验用纯水为二次蒸馏水;江水采自吉林二松江哨口断面,经过滤、灭菌后使用

2.2 实验内容

2.2.1 标准溶液的配制 分别称取两份 2,6-DNT 和 m-NCB 数毫克于 50 mL 棕色容量瓶中 用乙腈和石油醚溶解后,定容至刻度,置 4℃ 冰箱中避光保存 前者作为反应储备液,后者作为色谱标样

2.2.2 二松江水吸光度的测定 采用 1 cm 石英比色皿,以二次蒸馏水为参比,在紫外-可见分光光度仪上($\lambda_{\max}=300$ nm)测定,二松江水的 A_{λ} 值约为 0.11.

2.2.3 阳光下纯水及江水中化合物光解速率常数的测定 (1)各取 1 mL 待测化合物的乙腈储备液于 100 mL 棕色容量瓶中,分别用纯水和江水定容至刻度 经实验测定,该两反应液在大于 290 nm 的波长范围内, ϵ/C 小于 0.02 (2)取 7 mL 上述反应液于 10 mL 具塞石英试管中,置于室外平台自制光解玻璃架上光解,周围无任何遮挡物和反光物 光解时间选择太阳辐射较强的上午 10 点至中午 2 点 为计算方便,假设此段时间内光强不变^[5] 经测定,平均光照度约为 1.0×10^5 lx. 每隔 30 min 取两平行样,立即萃取 自制光解玻璃架由无色玻璃加热弯曲拉制而成,上下两横梁均呈一一对应的锯齿状,且两锯齿状横梁所组成的平面与水平面成 60° 光解测定时,石英试管斜置于两横梁的锯齿凹陷处,防止试管左右滚动 可根据太阳光入射方向的变化,随时转动光解支架及石英试管,使试管斜面正对太阳光入射方向,以最大限度地吸收太阳光 萃取体系为 7 mL 水样+5 mL 石油醚+2 g NaCl,置于 50 mL 具塞锥形瓶中,恒温振荡 30 min (20~240 r·min⁻¹). 然后,转入 60 mL 分液漏斗中,静置 5 min 醚层转入具塞试管中避光保存,待色谱测定 色谱条件:色谱柱(sp-2250, 3% 玻璃填充柱),检测器(⁶³Ni 放射源, ECD 检测器),汽化温度 250℃,柱温 200℃,载气及流量(99.99% N₂, 50 mL·min⁻¹). (3)色谱测定后,以峰面积比的对数值代替浓度比的对数值,对光解时间作图,回归分析得到直线,其斜率即为光解速率常数 K_p .

2.2.4 方法回收率的测定 不进行光解,其它按照步骤测定方法回收率 结果表明,2,6-二硝基甲苯和间硝基氯苯的回收率分别为 92.6% 和 93.8%,标准偏差分别为 2.71% 和 2.40%.

3 结果与讨论

在阳光下,纯水和江水中各化合物光解结果,如表 1 所示 表中光解量子产率 Φ 值来自文献[6] 结果可见,由于 2,6-DNT 的光量子产率远远大于 m-NCB 的光量子产率 所以,无论在纯水或江水中,2,6-DNT 的光解速度均比 m-NCB 快 在相同条件下,江水中 2,6-DNT 的光解

表 1 阳光下纯水和江水中化合物光解结果

化合物	Φ	纯 水		江 水			
		K_p/h^{-1}	$t_{1/2}/h$	K_p/h^{-1}	S^*	K_{surf}/h^{-1}	$t_{1/2}/h$
2, 6-DNT	1.9×10^{-3}	0.934	0.74	0.924	0.88	1.047	0.66
m-NCB	8.1×10^{-4}	0.057	12.16	0.043	0.88	1.049	14.14

速度比纯水中加快, 而 m-NCB 则相对减慢 这可能是江水中存在的各种物质(如腐殖质、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、其他盐类及 pH 等因素), 它们对两种化合物的光解机制产生了不同的影响^[7, 8], 有待于进一步研究和探索

参 考 文 献

1 Mabey W R, Mill T. EPA final report[P]. New York: Academic Press, 1982 62~ 64
2 Zepp R G, Cline D M. Rate of direct photolysis in aquatic environment[J]. Envir. Sci. Technol., 1977, (11): 359~ 366
3 Zepp R G. Quantum yields for reaction of pollutants in dilute aqueous solution[J]. Envir. Sci. Technol., 1978, (12): 327~ 329
4 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000 172~ 177
5 Dulin D, Mill T. Development and evaluation of sunlight action meters[J]. Envir. Sci. Tehnol., 1982, (16): 815~ 820
6 徐晓白, 戴树桂, 黄玉瑶等. 典型化学污染物在环境中的变化及生态效应[M]. 北京: 科学出版社, 1998 233~ 236
7 王连生. 有机污染物化学: 上册[M]. 北京: 科学出版社, 1991 208~ 240
8 Simmons M S, Zepp R G. Influence of humic substance on photolysis of nitromatic compounds in aqueous system[s]. J. Wat. Res., 1986, 20(7): 899~ 904

Photolysis of 2, 6-D in itro toluene and
Meta-n itrochlorobenzene in Water

Yu Ruilian Hu Gongren

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A study is made on the photochemical reaction of 2, 6-dinitro toluene and meta-nitrochlorobenzene in pure water and river water in the Spring sunshine at 40 ° northern latitude. The photolysis speed constant and the half-life period of them are obtained. As indicated by the results, the photolysis speed of 2, 6-dinitro toluene is faster than that of meta-nitrochlorobenzene no matter they are in pure water or river water; the photolysis of 2, 6-dinitro toluene is faster in river water than in pure water, while that of meta-nitrochlorobenzene is relatively decelerated in river water.

Keywords 2, 6-dinitro toluene, meta-nitrochlorobenzene, speed constant of photolysis, half-life period