

# 水溶液中 4-氯酚在光照下的矿化和聚合化\*

郁志勇 王文华 彭安 曹福苍

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

**摘要** 在光照条件下(包括模拟太阳光和紫外光), 4-氯酚溶液浓度随着光照时间的延长而降低, CO<sub>2</sub> 的释放表明在 4-氯酚光化学反应过程中存在矿化作用. 通过光子相关光谱表征, 确定反应体系存在聚合作用, 聚合物具有荧光性. 对反应体系进行 UV、IR 光谱表征, 表明这一过程中存在腐殖化作用, 有类腐殖质生成. 聚合化与矿化相比较, 前者是主要过程.

**关键词** 4-氯酚, 矿化, 聚合化, 腐殖化, 光化学反应.

## Mineralization and Polymerization of 4-Chlorophenol in Aquatic Solution under Irradiation of Light

Yu Zhiyong Wang Wenhua Peng An Cao Fuchang

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

**Abstract** Under irradiation of light (including simulated sunlight and UV light), 4-chlorophenol(4-CP) concentration in aquatic solution decreased with irradiating time length. The release of CO<sub>2</sub> indicated that there was a mineralization during the process of photochemical reaction of 4-CP. Through the characterization of photo correlation spectrum, it was determined that there was a polymerization in the reaction system, the polymer was fluorescent. Through the characterization of UV, IR spectra for reaction system, it was considered that there was a humification during this process, humic substance-like yielded. In comparison with mineralization, polymerization is a main process.

**Keywords** 4-chlorophenol, mineralization, polymerization, humification, photochemical reaction.

关于氯酚(包括 4-氯酚)的光化学反应, 已有较多的研究<sup>[1-4]</sup>. 本文使用 4 种光谱手段, 研究在模拟太阳光和紫外光作用下, 当 4-氯酚浓度检测不出来时, 整个反应体系所经历的过程, 以及反应停止时所得物质的性质. 腐殖质可以用一些简单的化合物来模拟, 这些化合物包括酚类化合物<sup>[5]</sup>. 本工作验证了用简单酚类化合物来模拟腐殖质的合理性, 同时指出氯酚在光照条件下的归宿.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂

4-氯酚(4-CP), 化学纯. NaOH、BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、HAc 皆为分析纯. CH<sub>3</sub>OH, 优级纯. 富里酸 FA, 提自白洋淀底泥<sup>[3]</sup>.

#### 1.2 仪器

模拟太阳光源: PHILIPS 高压汞灯

(125W), 波长 > 290nm, 硬质玻璃冷凝套; 紫外光源: 紫外灯管(15W), 波长 > 190nm, 石英内壁; 紫外分析仪: DU-65 Beckman; 荧光仪: Shimadzu RF-520; 旋转蒸发器: 北京玻璃厂; 红外光谱仪: PE-377, KBr 压片; HPLC 仪: Shimadzu LC-3A; TOC 仪: Shimadzu; 激光光散射仪: 美国 Brookhaven 公司 BI-200SM 型, 调校采用仪器所带 BI-IST 程序检测, 所得误差结果为 ± 2%.

#### 1.3 实验步骤

(1) 把 100mg/L 4-CP 溶液转移到模拟太阳光反应器, 开启冷凝水及搅拌子, 打开光源, 在  $t = 0, 2, 4, 7, 9, 11, 13, 15, 17$ h 取样, 进 HPLC 仪测定 4-CP 浓度, 流动相 CH<sub>3</sub>OH

\* 国家自然科学基金资助课题(Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 29477283  
郁志勇: 男, 31 岁, 博士  
收稿日期: 1998-03-02

H<sub>2</sub>O HAc = 80 20 2 (V/V/V), 波长 = 224nm. 在  $t = 0, 2, 4, 8, 17$ h 取样分别测 TOC 数值、UV 光谱、FL 光谱.

(2) 把 100mg/L 4-CP 溶液转移到紫外光反应器, 打开光源. 在  $t = 0, 1/4, 1/2, 1, 1.5, 2, 3, 3.5, 4$ h 取样, 测定 4-CP 浓度, 其操作同(1); 在  $t = 0, 0.5, 1, 2, 4$ h 取样分别测 TOC 数值、UV 光谱、FL 光谱.

(3) 取(1)中在  $t = 17$ h 的反应液, 取(2)中在  $t = 4$ h 的反应液, 旋转蒸发至小体积, 转入表面皿暗处放置晾干, 各取少量测其 IR 光谱.

(4) 把 100mg/L 4-CP 溶液转移到紫外光反应器, 打开光源. 从取样口把一导管导入盛有 5ml NaOH (质量百分比浓度为 8%, 下同) 溶液的试管中, 在  $t = 0.5$ h 关闭光源, 向此 NaOH 溶液加入过量饱和 BaCl<sub>2</sub> 溶液, 得到 BaCO<sub>3</sub> 沉淀, 过滤, 待 BaCO<sub>3</sub> 沉淀干燥 ( $T < 100$ ) 后, 称其质量, 从而推算所产生的 CO<sub>2</sub> 含量 (扣除背景值, 即因大气中 CO<sub>2</sub> 溶于 NaOH 溶液, 所生成的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与所加入 BaCl<sub>2</sub> 溶液生成的 BaCO<sub>3</sub> 沉淀. 以下操作均需扣除背景值).

重复上述操作 3 次, 分别在  $t = 1$ h、2h、4h 关闭光源, 称量所生成的 BaCO<sub>3</sub> 沉淀的质量.

(5) 把 100mg/L 4-CP 溶液移到模拟太阳光反应器中, 开光源, 其余操作同(4). 在  $t = 2$ h 时关闭光源, 称量所生成的 BaCO<sub>3</sub> 沉淀的质量. 重复上述操作 3 次, 分别在  $t = 4$ h、8h、17h 关闭光源, 称量所生成的 BaCO<sub>3</sub> 沉淀的质量.

(6) 重复(1), 在  $t = 0, 11, 13, 15, 17$ h 取样; 重复(2), 在  $t = 2.5, 3, 3.5, 4$ h 取样. 对这些取样及 FA 溶液 (TOC = 65mg · L<sup>-1</sup>) 测光子相关光谱 (PCS).

## 2 结果与讨论

### 2.1 4-CP 和 TOC 浓度的变化

图 1 中曲线 a 为 100mg/L 4-CP 在模拟太阳光照射下, 4-CP 浓度与时间的关系. 可知: 在  $t = 7$ h 之前, 4-CP 浓度迅速降低, 随后 4-CP 浓度缓慢降低, 到  $t = 17$ h, 4-CP 已经检测不出; 图 1 中曲线 b 为该体系 TOC 浓度与时间的关系,

在  $t = 8$ h 之前, TOC 浓度缓慢降低, 随后几乎不变. 通过计算得到当反应在  $t = 17$ h 时, TOC 降低百分数为 21.4% (反应体积为 250ml).

图 2 中曲线 a 为 100mg/L 4-CP 在紫外光照射下, 4-CP 浓度与时间的关系. 可知: 在  $t = 2$ h 之前, 4-CP 浓度迅速降低, 随后 4-CP 浓度缓慢降低, 到  $t = 4$ h, 4-CP 已经检测不出. 图 2 中曲线 b 为该体系 TOC 浓度与时间的关系, 在  $t = 0.5$ h 之前, TOC 浓度缓慢降低, 随后几乎不变. 通过计算得到当反应在  $t = 4$ h 时, TOC 降低百分数亦为 21.4% (反应体积为 1000ml).

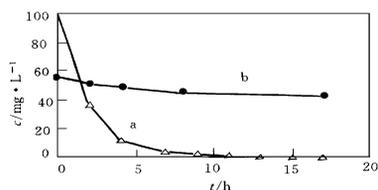


图 1 模拟太阳光作用下体系 4-CP、TOC 与时间的关系

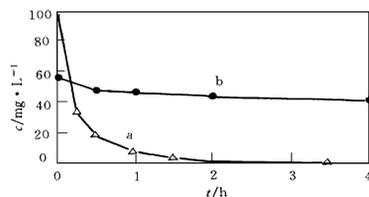


图 2 紫外光作用下体系 4-CP、TOC 与时间关系

### 2.2 光照过程的矿化

假设 1000ml 的 100mg/L 4-CP 溶液中 4-CP 分子上的碳原子全部转化为 CO<sub>2</sub> 分子, CO<sub>2</sub> 又全部被 NaOH 溶液 (质量百分比浓度为 8%) 吸收, 通过计算知道需要该浓度 NaOH 溶液理论值为 4.3ml (根据 TOC 降低数值计算需此 NaOH 溶液 0.92ml), 本实验用 5ml NaOH 溶液, 已保证了反应所产生的 CO<sub>2</sub> 全部被吸收.

Ba(OH)<sub>2</sub> 在 20 时的溶解度为 0.0384g/g 水. 如果用 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液来直接吸收上述假设产生的 CO<sub>2</sub> 量, 通过计算知道需要饱和 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液理论值为 21ml. 故本实验使用浓度较高的 NaOH 溶液先吸收 CO<sub>2</sub>, 然后再加入过量的 BaCl<sub>2</sub> (易溶于水) 饱和溶液, 通过称量生成的 BaCO<sub>3</sub> 质量 (扣除背景值), 根据反应方

程式可以从  $\text{BaCO}_3$  的质量计算释放出来的  $\text{CO}_2$  的质量. 该法参见文献[6], 笔者对之进行了改进.

对于上述密封的反应体系, 引出一个导管, 导入  $\text{NaOH}$  溶液, 然后向此溶液加入过量的饱和  $\text{BaCl}_2$  溶液, 实验发现有白色沉淀生成, 此白色沉淀为  $\text{BaCO}_3$ , 证明反应体系产生了  $\text{CO}_2$ .

图3中曲线a为在模拟太阳光作用下, 反应体系所产生的  $\text{CO}_2$  质量与时间的关系. 从图3a可以看到: 在模拟太阳光照射下, 随时间延长, 反应体系所产生的  $\text{CO}_2$  质量增加非常缓慢, 表明  $\text{CO}_2$  的生成量不再增加. 反应中有机碳转化为无机碳的百分比为: 反应结束时  $\text{CO}_2$  的生成量除以理论上  $\text{CO}_2$  的生成量.

在模拟太阳光作用下, 算出百分比为 2.92% (经过 17h, 反应体积为 250ml); 在紫外光作用下, 算出百分比为 1.63% (经过 4h, 反应体积为 1000ml). 这 2 个数值都非常低.

比较图 1a、图 1b 和图 3a 可知: 在模拟太阳光照射下, 4-CP 浓度的降低不是以 C—C 键断裂并生成大量  $\text{CO}_2$  的方式实现的. 也就是说, 在反应时间内, 4-CP 虽然发生了光化学反

应, 但所产生的  $\text{CO}_2$  的量很少, 表明矿化作用并不是主要过程.

图3中曲线b为在紫外光作用下, 反应体系所产生的  $\text{CO}_2$  质量与时间的关系. 比较图2a、图2b和图3b可以得到类似的结论.

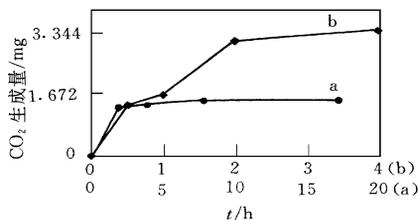


图3 模拟太阳光(a)和紫外光(b)作用下体系产生的  $\text{CO}_2$  量与时间的关系

### 2.3 光照下反应体系 UV、FL、IR 光谱表征

图4a为提自白洋淀底泥腐殖质中富里酸(FA)溶液的UV光谱图, 图4b和图4c分别为  $100\text{mg/L}$  4-CP 在模拟太阳光和紫外光照射下于不同时间取样所得溶液的UV光谱图. 在反应时间结束时(对应于图1b在  $t=17\text{h}$  的光谱图, 图4c在  $t=4\text{h}$  的光谱图), 与图4a的光谱图表现出相似性. UV光谱的相似性, 佐证腐殖化过程的存在.

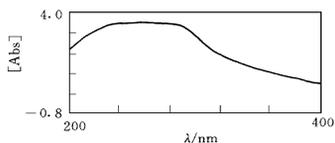


图4a FA溶液( $\text{TOC} = 65\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的紫外光谱

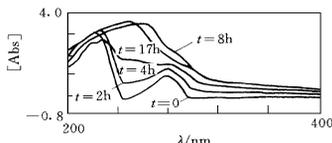


图4b 模拟太阳光作用下体系在不同时间的紫外光谱

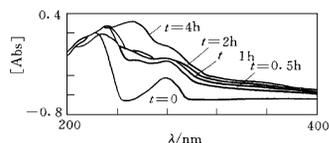


图4c 紫外光作用下体系在不同时间的紫外光谱

图5a为提自白洋淀底泥腐殖质中富里酸(FA)溶液的FL光谱图, 图5b和图5c分别为  $100\text{mg/L}$  4-CP 在模拟太阳光和紫外光照射下于不同时间取样所得溶液的FL光谱图. 从图5b可以看到: 模拟太阳光照射下, 4-CP 逐渐变成有荧光性的物质, 从图5c可以看到: 在紫外光照射下, 4-CP 亦逐渐变成有荧光性的物质. 随着光照时间的延长, 在模拟太阳光和紫外光照射下,  $100\text{mg/L}$  4-CP 溶液的荧光光谱很接近, 而且与图5a的荧光光谱很相似, 只因浓度不同表现出荧光强度(峰的高度)不同. 腐殖质

的荧光性是其一个相当重要的特性, 荧光光谱的相似性, 佐证腐殖化过程的存在.

图6中曲线a、曲线b分别是  $100\text{mg/L}$  4-CP 在模拟太阳光照射下于  $t=17\text{h}$  取样、紫外光照射下于  $t=4\text{h}$  取样旋转蒸发所得样品的IR光谱, 图6中曲线c为从白洋淀底泥所提取的FA的IR光谱, 图6曲线d为4-CP的IR光谱. 图6d与图6a、6b比较, 相差甚远, 表明4-CP发生了化学反应, 改变了结构. 图6a、6b很相似, 而且与图6c亦有相似性. 这种相似性, 亦佐证腐殖化过程的存在.

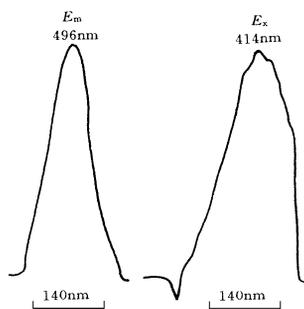


图 5a FA 溶液( $\text{TOC} = 65 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的荧光光谱

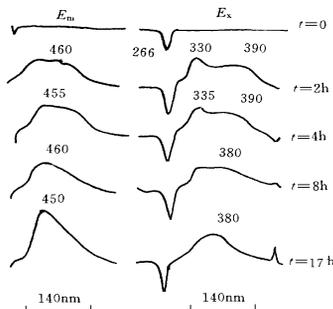


图 5b 模拟太阳光作用下体系在不同时间的荧光光谱

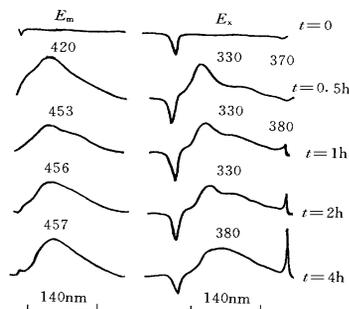


图 5c 紫外光作用下体系在不同时间的荧光光谱

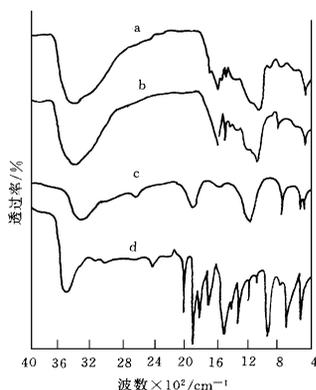


图 6 4-CP 在模拟太阳光和紫外光照射下的 IR 谱

## 2.4 光子相关光谱

从 2.1 内容可知,光照前,  $100 \text{mg/L}$  4-CP 溶液的  $\text{TOC} = 56.03 \text{mg/L}$ , 当反应结束时, 4-CP 已检测不出, 而此时体系的  $\text{TOC} = 44 \text{mg/L}$ , 少量的 C 发生了矿化, 大部分的 C 仍在体系中, 故表明 4-CP 体系中发生了聚合化作用。

反应体系在模拟太阳光和紫外光照射下, 在不同时间取样测定其光子相关光谱, 以平均有效直径对时间作柱状图(见图 7)。从图 7 可以看到: 在模拟太阳光照射下, 随着光照时间延长, 反应体系的微粒逐渐增大, 但在  $t = 17 \text{h}$  时, 微粒又变小, 表明在反应过程中, 先是发生聚合反应, 变成较大的颗粒。到了最后, 较大的颗粒在光照条件下, 又开始分解(或降解), 导致平均有效直径变小。

分析在紫外光作用下的情况, 可以得到类似的结论。

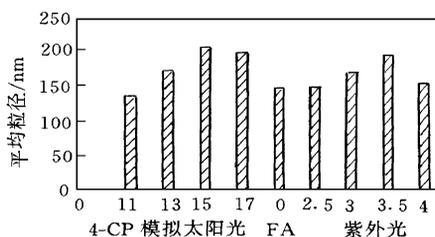


图 7 模拟太阳光、紫外光下体系在不同时间内微粒的平均粒径  
PCS 光谱最直接的信息是 4-CP 溶液经过模拟太阳光或紫外光照射后发生了聚合反应。

## 2.5 反应体系的颜色变化

4-CP 水溶液是无色的, 但在模拟太阳光或紫外光照射下, 逐渐转化为黄色溶液; 而从白洋淀底泥提取的富里酸, 其水溶液就是黄色的。所以颜色变化可以作为水溶液中 4-CP 在光照条件下发生腐殖化的辅助性佐证。

## 3 结论

(1) 在模拟太阳光或紫外光的照射下, 4-CP 溶液中有  $\text{CO}_2$  生成, 表明光化学反应中存在矿化过程。但  $\text{CO}_2$  的生成量很小, 这表明矿化过程并不是一个主要过程。

(2) 在模拟太阳光或紫外光的照射下, 通过 PCS 光谱表征, 确定溶液中发生了聚合反应, 生成的聚合物具有荧光性。通过 UV、FL、IRF 各种光谱表征, 表明在光化学反应中同时还存在聚合化过程, 有类腐殖质生成。聚合化与矿化相比较, 聚合化是主要过程。

(下转第 51 页)

数,包括简单指数 $^1\chi$ 、价指数 $^1\chi$ 和非色散力因子 $\Delta^1\chi^{[4]}$ ,连同 Leo 碎片法 $^{[5]}$ 计算得到的  $\log K_{ow}$  与  $\log K_{oc}$  进行多元正向逐步回归,得到方程如下:

$$\begin{aligned} \log K_{oc} = & 0.308 \log K_{ow} + 2.54^3\chi \\ & - 0.583^0\chi_p + 3.69 \quad (3) \\ R = & 0.905 \quad S = 0.171 \quad n = 14 \end{aligned}$$

式中,  $\log K_{ow}$  由 Leo 碎片法计算得到,  $^3\chi$  为简单分子连接性指数的三阶簇指数,  $^0\chi_p$  为简单分子连接性指数的零阶路径指数,  $R$  为复相关系数,  $S$  为标准误差,  $n$  为样品数。

回归方程的复相关系数较高,显示方程可应用于预测类似化合物的  $K_{oc}$  值。从机理上来看,  $\log K_{ow}$  代表了土壤吸附过程中的疏水作用,而分子连接性指数 $^3\chi_c$ 与 $^0\chi_p$ 代表的物理意义比较模糊,只能说有关分子大小、分枝等的信息包含在它们之中,因此方程(3)无法从机理上有更深的解释。

## 2.2 $K_{ow}$ 与量子化学参数预测 $K_{oc}$

从量子化学计算而来的结构描述符具有明确的物理意义,有助于 QSPR 分析中对机理说明,因此考虑将  $\log K_{ow}$  与量子化学参数结合对  $\log K_{oc}$  进行多元回归分析。由 Mopac6.0 软件所包含的 AM1 算法求得量子化学参数,经正向逐步回归,得到方程如下:

$$\begin{aligned} \log K_{oc} = & 5.62 + 0.311 \log K_{ow} + \\ & 0.00598 \text{HOF} + 0.451 \text{DIFF} \quad (4) \\ R = & 0.781 \quad S = 0.251 \quad n = 14 \end{aligned}$$

其中, HOF 为化合物的生成热(4186.8J), DIFF 为最高占据分子轨道能 HOMO 与最低

未占据分子轨道能 LUMO 之差。HOF 与 DIFF 均反映了化合物的稳定性。DIFF 与极化率关系密切, HOMO 与 LUMO 之间能量差越小,分子往往越易极化 $^{[6]}$ 。而回归方程表明 HOMO 与 LUMO 之间能量差越小,  $K_{oc}$  越大,也就是说,分子越易极化,  $K_{oc}$  越大,证明了疏水作用以外极性作用对土壤吸附过程的影响。

## 3 结论

(1) 正辛醇/水分配系数  $K_{ow}$  在预测  $K_{oc}$  中有重要意义,  $\log K_{ow}$  与分子连接性指数结合可较好地预测含氟取代苯化合物的  $\log K_{oc}$  值。

(2) 除疏水作用以外,极性作用对土壤吸附过程也有重要影响。

## 参 考 文 献

- Gawlik B M et al. Alternatives for the determination of the soil adsorption coefficient,  $K_{oc}$ , of non-ionic organic compounds—a review. *Chemosphere*, 1997, **34** (12): 2525—2551
- 刘长金, 张少铭. 含氟农药及中间体. 农药译丛, 1995, **17** (1): 22—32
- 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 180—182
- Dahnick D A and Doucette W J. Use of Molecular Connectivity Indices to Estimate Soil Sorption Coefficients for Organic Chemicals. *Chemosphere*, 1988, **17** (9): 1703—1715
- 莱曼·W J, 雷尔·W F, 罗森布拉特·D H. 化学性质估算方法手册(有机化合物的环境性质). 北京: 化学工业出版社, 1991: 16—35
- Pearson R G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Organic Chemistry. *J. Org. Chem.*, 1989, **54**: 1423

(上接第 48 页)

## 参 考 文 献

- 郁志勇. 水体中氯酚的环境化学行为. 中国科学院生态环境研究中心博士论文. 1997
- Pia Lassen, Amanda Randall, Ole Jorgensen et al. On the possible of humic materials in the environmental organohalogen budget: The enzymatically mediated incorporation of 4-chlorophenol into humic acids. Naturally-Produced Organohalogenes. Kluwer academic publishers,

DORDRECHT/BOSTON/LONDON, 1995. 183—191

- 郁志勇等. 4-氯酚在光照条件下的化学反应. *环境科学学报*, 1997, **17** (3): 312—320
- 郁志勇等. 4-氯酚光化学反应过程中 C—Cl 键的断裂. *环境科学*, 1998, **19** (5): 45—47
- 王晓蓉编著. 环境化学. 南京: 南京大学出版社, 1993. 53
- Joseph J Pignatello, Yunfu Sun. Complete Oxidation of metolachlor and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton Reaction. *Wat. Res.*, 1995, **29** (8): 1837—1844