

次氯酸钠氧化消除水中 BPA 的影响因素和动力学

汪雪姣, 高乃云*, 孙晓峰, 徐斌

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用常用消毒剂次氯酸钠对内分泌干扰物双酚 A (BPA) 的氧化消除及动力学规律进行研究, 考察了加氯量、BPA 初始浓度、pH 值、 Br^- 浓度和温度各因素对降解效果的影响。结果表明, 次氯酸钠对 BPA 的氧化降解过程符合拟一级反应动力学; pH 值对该降解反应影响较大, 当 pH 为 8~9 时, BPA 与 HOCl 的反应速率达到最大为 $0.544\ 3\ \text{min}^{-1}$; 溶液中存在 Br^- 会加快 BPA 的降解, 并且其整体反应不符合拟一级动力学规律, 随着 Br^- 浓度的增加, BPA 降解得越快; 温度对该降解反应的影响较大并且符合 Van't Hoff 规则, 提高反应温度, 有利于氯对 BPA 的降解。

关键词: 内分泌干扰物; 双酚 A; 氯化; pH; 溴离子; 温度

中图分类号: X131.2; R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2544-06

Influencing Factors and Kinetics of Oxidation of Bisphenol A in Water with Sodium Hypochlorite

WANG Xue-jiao, GAO Nai-yun, SUN Xiao-feng, XU Bin

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The degradation and its kinetics of sodium hypochlorite oxidation of an endocrine disruptor-bisphenol A (BPA) were studied. The influencing factors were investigated, such as chlorine dosage, initial concentration of BPA, pH value, bromide ion concentration and temperature etc. The results showed that the degradation of BPA by sodium hypochlorite followed pseudo-first-order kinetics. The pH value influenced the degradation of BPA greatly. The pseudo-first-order rate constant of the reaction between BPA and HOCl reached the maximum value of $0.544\ 3\ \text{min}^{-1}$ during pH 8~9. Moreover, the bromine ion in water would accelerate the degradation of BPA, and the whole reaction did not follow the rule of pseudo-first-order kinetics. The temperature influenced the reaction greatly, and it followed Van't Hoff Rule. The removal efficiency of BPA would increase with increasing temperature.

Key words: endocrine disruptor; bisphenol A; chlorination; pH; bromide ion; temperature

双酚 A (4,4'-异亚丙基-二苯酚, BPA) 作为合成树脂的组成物质原料, 是重要的化工原料, 主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂、不饱和聚酯树脂等多种高分子材料, 也用于生产增塑剂、抗氧化剂、涂料和染料等精细化工产品。BPA 能够模仿雌激素的生物效应, 对微生物有微弱的毒性, 因此被列入内分泌干扰物候选名单^[1]。随着塑料制品的广泛应用, BPA 造成了严重的环境污染, 其在水环境中的潜在危险也越来越得到重视。目前, 在我国的杭州钱塘江流域^[2] 和上海黄浦江^[3] 等水体中均有不同程度的含量被检测到, 其中最高含量达 $0.34\ \mu\text{g/L}$ 。

次氯酸钠消毒是传统的饮用水消毒方法, 一直沿用至今, 对饮用水的健康做出了较大的贡献。作为一种较强的氧化剂, 次氯酸能氧化酚类化合物^[4], 而 BPA 是苯酚的重要衍生物 (其理化性质^[5] 见表 1), 因此在次氯酸钠氧化过程中, 它会发生质变和量变。为此, 本试验对 BPA 进行次氯化降解研究, 进行动力学初步分析, 并考察不同因素对氯化降解 BPA 的影响, 以期次氯酸钠消毒工艺降解去除 BPA 的应

用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂

试验所用 BPA 为色谱纯 (购自 Aldrich, 纯度 99%), 其储备溶液用去离子水配制, 浓度为 $0.439\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); 次氯酸钠溶液为商品, 有效氯浓度采用碘量法滴定, 为 8%, 试验所配制的储备液有效氯浓度为 $18.9\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 磷酸盐缓冲溶液 pH 为中性, 称取 $68.1\ \text{g}\ \text{KH}_2\text{PO}_4$ 和 $11.7\ \text{g}\ \text{NaOH}$ 溶于 1 L 去离子水中; 其它试剂 (NaOH 、 H_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KBr 、磷酸等) 为分析纯, 其溶液用去离子水配置。

1.2 试验方法

收稿日期: 2006-12-05; 修订日期: 2007-01-18

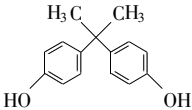
基金项目: 上海市科学技术委员会基础研究重点项目 (05JC14059); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目 (2003A808A17)

作者简介: 汪雪姣 (1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: wangxuejiao758@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@mail.tongji.edu.cn

表 1 BPA 的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of BPA

结构式	熔点/℃	沸点/℃	比重 /g·mL ⁻¹	蒸气压(25℃) /Pa	溶解度 /mg·L ⁻¹	辛醇/水分配 系数(<i>K</i> _{OW})	亨利常数 /Pa·m ³ ·mol ⁻¹
	155	398(101.3)	1.060 ~ 1.195	5.33 × 10 ⁻⁶	120 ~ 300	3.4	4.03 × 10 ⁻⁶

次氯酸钠氧化 BPA 试验在室温条件下(25℃ ± 1℃)的振荡器中进行(反应容器为 500 mL 细颈磨口摇瓶,振荡器型号为 IKA® KS 260),振荡速率为 100 r·min⁻¹.投加 10 mL 磷酸盐缓冲溶液调节反应溶液(500 mL)pH 为 6~9、pH < 6 和 pH > 9 时分别用数滴 H₂SO₄ 和 NaOH(1 mol·L⁻¹)调整.将过量的 NaClO 溶液迅速注入一定浓度的 BPA 溶液中,立刻迅速混合,开始计时,然后将溶液置于振荡器中振荡,于不同时刻取样,用 Na₂S₂O₃(0.1 mol·L⁻¹)中和余氯,测定 BPA 的浓度.

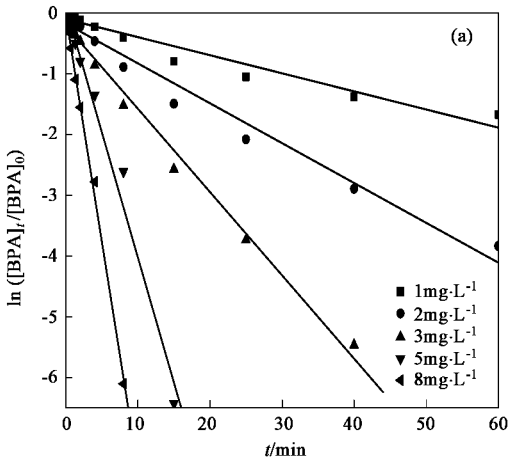
1.3 分析方法

BPA 浓度采用高效液相色谱仪[岛津 LC-2010AHT, shim-pack VP-ODS 色谱柱(150 mm × 4.6 mm i.d)]测定.其中色谱条件为:流量 0.8 mL·min⁻¹;流动相体积配比为乙腈/水 = 50/50;检测波长 224 nm;分析时间,5.2 min.

pH 值采用雷磁 pHs-3C 精密 pH 计测定.

2 结果与讨论

2.1 BPA 降解动力学



试验采用去离子水配制的 1 mg·L⁻¹ 的 BPA 溶液,在 pH = 7, 温度(25 ± 1)℃,投加不同浓度 HOCl ([HOCl]_T 为有效氯浓度)的情况下,研究了 BPA 的去除率随不同加氯量的变化,结果如图 1、2 所示.

由图 1 可知,在一定加氯量和 BPA 初始浓度条

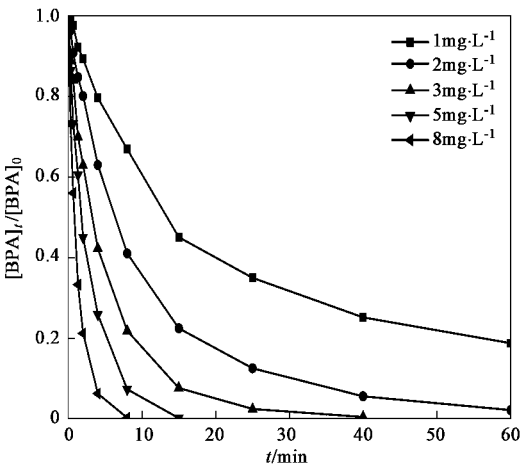


图 1 不同加氯量对氯化反应的影响

Fig.1 Effect of various chlorine dosages on the chlorination

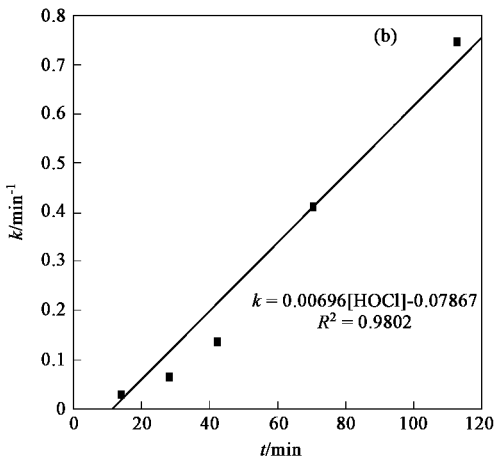


图 2 不同加氯量对反应速率常数 *k* 的影响

Fig.2 Effect of various chlorine dosages on reaction rate constant *k*

件下,水中 BPA 的浓度随时间递减,且 BPA 的总体降解趋势呈现一级反应的特征.

动力学一级反应速率方程的积分形式为:

$$t = \int_{c_0}^c - \frac{dc}{kc} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c} \tag{1}$$

$$c = c_0 e^{-kt} \tag{2}$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt \tag{3}$$

式中, c_0 为 BPA 初始浓度($[BPA]_0$), c 是溶液中 BPA 浓度, t 为反应时间, k 为反应速率常数. 按照一级反应特点, BPA 浓度的自然对数-时间($\ln c-t$) 曲线如图 2(a)所示,并且从图 2(b)可以看出, $\ln c$ 与 t 呈直线关系,两者具有较好的相关性,当 $[HOCl]_T = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $R^2 = 0.946\ 2$; $[HOCl]_T = 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $R^2 = 0.977\ 3$; $[HOCl]_T = 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $R^2 = 0.990\ 4$; $[HOCl]_T = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $R^2 = 0.983\ 1$; $[HOCl]_T = 8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $R^2 = 0.997\ 1$. 根据式(3), BPA 的氯化降解过程符合拟一级反应动力学.

2.2 BPA 的氯化降解影响因素

2.2.1 不同加氯量对反应的影响

首先考察不同加氯量对氧化降解 BPA 的影响. 由图 1 可知, $[HOCl]_T$ 为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (即 $42.3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 10 min 后 BPA 的去除率达到 80% 左右, 40 min 后浓度低于检测限; 当 HOCl 初始浓度增加到 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (即 $112.8 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 8 min 后已几乎检测不到 BPA.

由图 2 可以看到, 不同加氯量条件下的反应速率常数 k 随着 $[HOCl]_T$ 的增大而呈增加趋势, 这与壬基酚(NP)、雌三醇(E3)、雌二醇(E2)和炔雌醇(EE2)与不同浓度 HOCl 的反应规律相似^[6]. 通过拟合 k 与 $[HOCl]_T$, 发现它们呈线性关系, 其关系式为:

$$k = 0.006\ 96[HOCl]_T - 0.078\ 67 \tag{4}$$
$$R^2 = 0.980\ 2$$

由式(4)可知, 加氯量对于 BPA 的去除效果影响较显著.

2.2.2 不同 BPA 初始浓度对反应的影响

在 $[HOCl]_T$ 为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, 温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的条件下, 试验配制 BPA 初始浓度($[BPA]_0$) 分别为 0.322 、 0.569 、 1.109 、 $2.249 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 考察不同 BPA 初始浓度对降解效果的影响, 结果见图 3、4.

由图 4 可知, BPA 的降解速率受 $[BPA]_0$ 的影响较大, 在试验设定的初始浓度范围内, $[BPA]_0$ 越低,

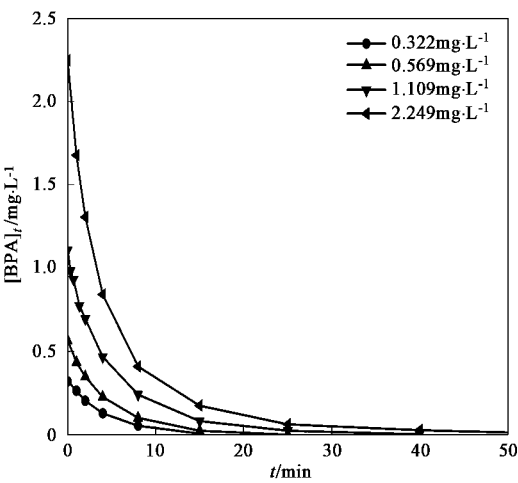


图 3 BPA 初始浓度对氯化反应的影响
Fig.3 Effect of initial concentration of BPA on the chlorination

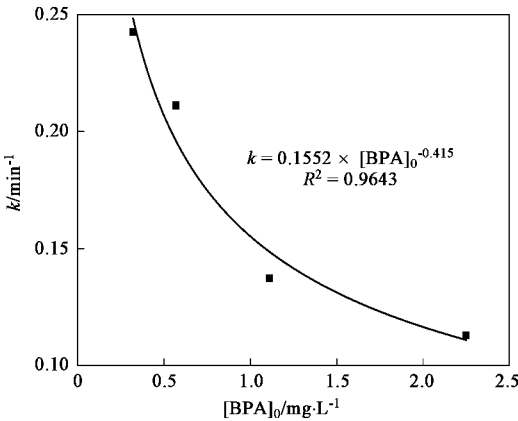


图 4 BPA 初始浓度对反应速率常数 k 的影响
Fig.4 Effect of initial concentration of BPA on reaction rate constank k

反应的一级反应速率就越大, $[BPA]_0$ 由 $0.322 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $2.249 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应速率常数 k 由 $0.242\ 5 \text{ min}^{-1}$ 减少到 $0.112\ 9 \text{ min}^{-1}$, 对 k 与 $[BPA]_0$ 进行拟合得:

$$k = 0.155\ 2 \times [BPA]_0^{-0.415} \quad (R^2 = 0.964\ 3) \tag{5}$$

2.2.3 不同 pH 值对反应的影响

在 $[BPA]_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[HOCl]_T = 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下, 试验研究了 pH 为 $3 \sim 11$ 的范围内 BPA 的氯化反应, 见图 5、6. 当 $\text{pH} = 5$ 和 11 , 反应时间达到 160 min 时 BPA 仍还残留 20% 左右; $\text{pH} = 9$ 时, 反应到 15 min 左右时, 溶液中已检测不出 BPA. 由图 6 可知, $\text{pH} = 5$ 和 11 时的反应速率常数 k 分别为 $0.010\ 2 \text{ min}^{-1}$ 和 $0.092\ 3 \text{ min}^{-1}$; 而 pH 为 8 、 9 时的反应速率常数 k 分别为 $0.521\ 1 \text{ min}^{-1}$ 和 $0.484\ 2 \text{ min}^{-1}$, 可见在弱酸性水中 BPA 的氯化反应相对比较

慢,而在弱碱性条件下要迅速得多.

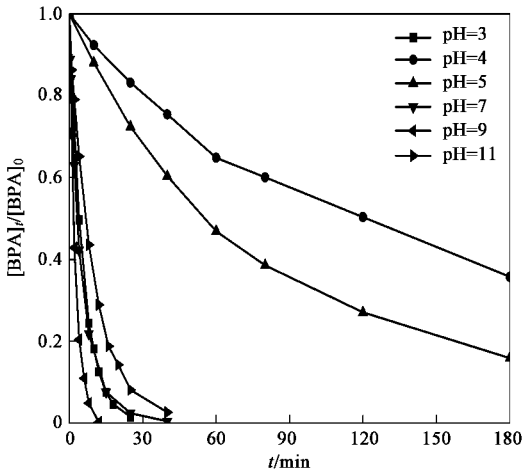


图 5 pH 对氯化反应的影响
Fig.5 Effect of various pH on the chlorination

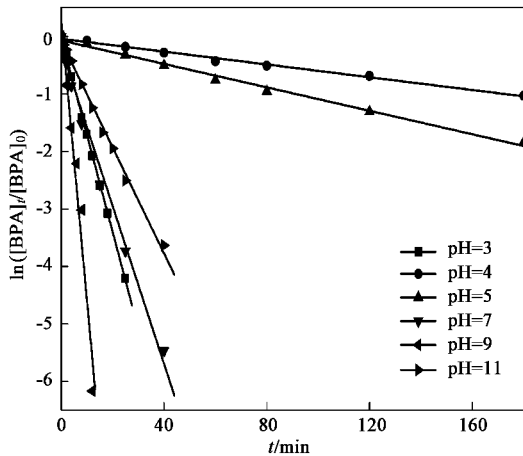
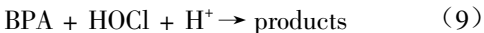
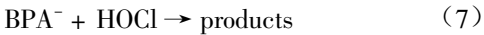


图 6 pH 对氯化反应速率的影响
Fig.6 Effect of various pH on reaction rate constant *k*

另外,当 $\text{pH} < 5$ 时,即酸性增强后,反应速率常数 k 又逐渐增大,当 $\text{pH} = 3$ 时,反应速率常数又增大到 0.1692 min^{-1} . 这与 Gallard 等^[7]的研究结果趋势相同,并也相似于 Ge 等^[8]关于 pH 值对苯酚的氯化反应影响的研究结论.

在酚类亲电子取代反应中,反应速率与亲电子试剂的阳电性以及芳香烃的形式有关,离子态的酚类物质与次氯酸的反应速率是分子态的 $10^4 \sim 10^5$ 倍^[9,10],即当 O^- 变成 OH 时,氯化反应速率将大大降低.当 pH 为 $4 \sim 6$,氧化反应速率主要由 HOCl 和分子态酚类物质决定,此时反应速率常数较小,反应较慢;当 pH 增高时,酚类部分电离成为离子态(如 BPA^- 、 BPA^{2-}),从而与氯(主要为 HOCl)反应迅速

[见式(6)~(8)];但是当 pH 值高于 9 时, HOCl 的量大大减少,而电负性的 ClO^- 进攻酚类的能力弱于 HOCl ^[8],因此反应速率大大降低;而 pH 值低于 4 时,反应速率的增大解释为质子(H^+)对分子态的 BPA 与 HOCl 的反应起到酸催化作用,见式(9).



从上述试验研究结果可以得到, BPA 的半衰期受到 pH 值的明显影响, pH 为 $5 \sim 10$ 的半衰期($t_{1/2}$)计算结果见图 7. 当 $[\text{BPA}]_0 = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HOCl}]_T = 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时, $t_{1/2}$ 从 $\text{pH} = 5$ 时的约 60 min 降低到 $\text{pH} = 8.5$ 的约 1 min, 通过计算其拟一级反应速率相应由 0.0102 min^{-1} 升高到 0.5443 min^{-1} , 增大了约 50 倍. 所以在实际水处理的常规氯消毒过程中, pH 值对于 BPA 的降解反应是一个非常重要的指标, 对降解程度影响很大.

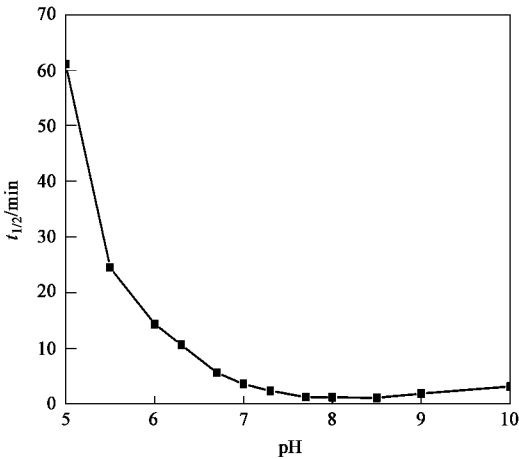
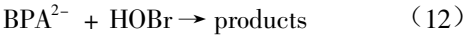
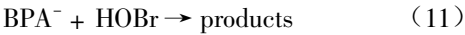
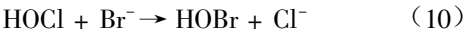


图 7 pH 对 BPA 半衰期的影响
Fig.7 Effect of various pH on the half-live of BPA

2.2.4 溴离子对反应的影响

当对含 Br^- 的水进行氯消毒时,通过式(10)的反应会有 HOBr 生成,而一旦生成后, HOBr 就会参加消毒中对 BPA 的取代过程,因此本试验在 $[\text{BPA}]_0 = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HOCl}]_T = 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, 温度 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下,研究了 Br^- 的存在对氯化降解 BPA 的影响,试验结果见图 8. 在 Br^- 存在的条件下能够迅速生成 HOBr ^[11], 这样溶液中的 BPA 会同时受到 HOCl 和 HOBr 2 种亲电子试剂的攻击,即溶液中除了氯与 BPA 的反应外,还存在以下几个反应:



有关研究表明,HOBr 能快速与有机物反应,对于苯酚,HOBr 的降解速率比 HOCl 高几个数量

级^[12,13].由图 8(a)可知,有 Br⁻ 存在时,BPA 的氯化降解速度明显变快,反应 5 min 后,无 Br⁻ 存在的 BPA 溶液还有约 30% 未降解;含有 0.2 mg·L⁻¹ Br⁻ 的溶液中 BPA 的去除率已经达到了 80% 以上;而含有 1.0 mg·L⁻¹ Br⁻ 的溶液中 BPA 几乎检测不到.

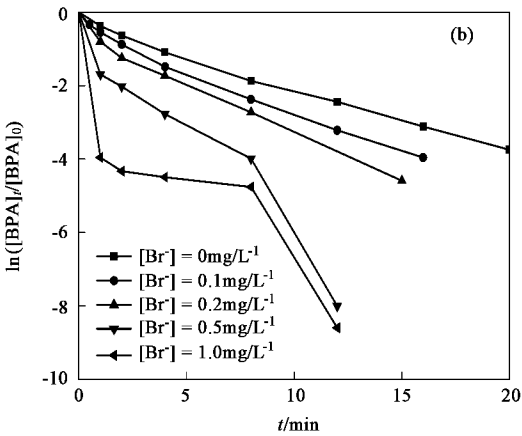
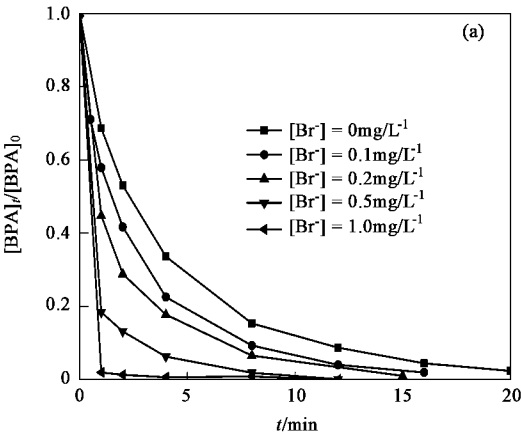


图 8 Br⁻ 浓度对氯化反应的影响

Fig.8 Effect of various concentrations of Br⁻ on the chlorination

对 $\ln([BPA]_t/[BPA]_0)$ 与反应时间 t 进行拟合后发现[见图 8(b)],当 Br⁻ 浓度低于 0.2 mg·L⁻¹ 时,即[HOCl]在([HOCl]+[HOBr])中的比例较大时,生成的 HOBr 较少,其与 BPA 的反应迅速完成,而大部分的时间仍为 BPA 的氯化反应,所以两者还呈较好的线性关系;当[Br⁻]=0.2 mg·L⁻¹ 时,反应速率常数 k 由无 Br⁻ 时的 0.181 3 min⁻¹ 增大到 0.284 2 min⁻¹;而当 Br⁻ 浓度高于 0.5 mg·L⁻¹ 后,即[HOCl]在([HOCl]+[HOBr])中的比例相对较小时,溶液中的整体反应已不符合拟一级反应的要求,将过程分段分析发现,在起初反应的 1 min 内,该段直线斜率明显变大,而后的直线斜率又变小到与含较低[Br⁻]的差不多,也就是说,溶液中的 HOBr 与 BPA 的反应明显快于 HOCl 氧化 BPA,符合 Gallard 等关于 HOBr 氧化苯酚的研究^[13].

2.2.5 温度对反应的影响

采用去离子水配制浓度相近的 1 mg·L⁻¹ 的 BPA 溶液,在[HOCl]_T=3 mg·L⁻¹,pH=7 的条件下,研究反应温度对氯化降解 BPA 的影响,结果如图 9、10 所示.

一般来说,温度对反应速率的影响比浓度大得多, Van't Hoff 规则指出,对于一般反应,温度每升高 10℃,反应速率约增加 2~4 倍.由图 9 可知,随着反应温度的增高,BPA 的降解速率越来越大,并且其规

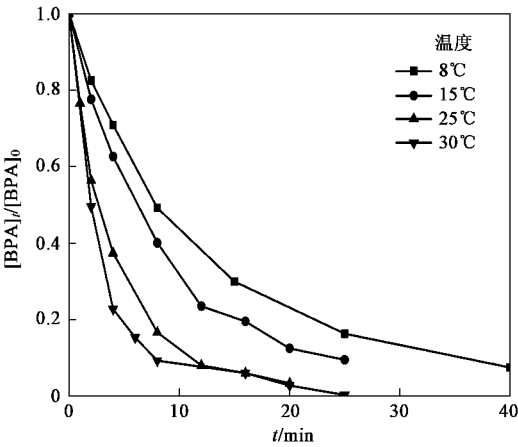


图 9 温度对氯化反应的影响

Fig.9 Effect of various temperature on the chlorination

律也较符合 Van't Hoff 规则.阿累尼乌斯(Arrhenius)指出,对于一般反应,反应速率常数和温度有下面的定量关系:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (13)$$

式中, k 为反应速率常数; E_a 为反应的表现活化能; R 为气体常数; A 为常数,又称指前因子.将本试验的数据结果按式(13)拟合(见图 10),其关系式为:

$$\ln k = -5882.3 \frac{1}{T} + 17.97 \quad (14)$$

因此在本试验条件下,氯降解 BPA 反应的表现

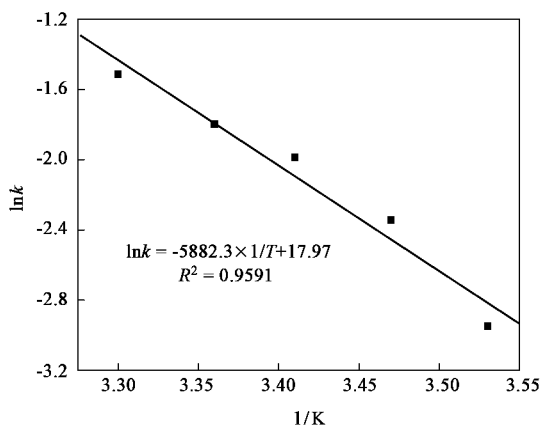


图 10 温度对氯化反应速度常数的影响

Fig.10 Effect of various temperature on the kinetic plots of chlorination

活化能 $E_a = 707.52 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由于 $\ln A$ 的值相对 E_a/R 较小, 从而较小的温度变化也会引起反应速率较明显的变化, 因此提高反应温度, 有利于 BPA 的氯化降解.

3 结论

(1) 次氯酸钠消毒剂对 BPA 有较好的氧化去除效果, 其降解过程符合拟一级反应动力学.

(2) BPA 作为一种可离子化的有机化合物, pH 值对于其与 HOCl 的反应是非常重要的影响因素, 在 pH 为 8~9 时, BPA 与 HOCl 反应较快, 其拟一级反应速率常数达到最大为 0.5443 min^{-1} , pH 继续升高或降低都会减小其反应速率.

(3) 当溶液中存在 Br^- 时, 会加快 BPA 的降解, 其速度随着 Br^- 浓度的增加呈加快的趋势, 并且其溶液的整体反应不符合拟一级动力学规律.

(4) 温度对该反应的影响较大并且符合 Van't Hoff 规则, 用 Arrhenius 公式拟合得到氯降解 BPA 反应的表观活化能 $E_a = 707.52 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 即较小的温度变化就会引起反应速率较明显地变化, 因此提高反应温度将有利于氯对 BPA 的降解.

参考文献:

[1] Kloas W, Luta I, Einspanier R. Amphibians as a model to study endocrine disruptors. II. Estrogenic activity of environmental chemicals in vitro and in vivo [J]. Sci Total Environ, 1999, **225**(1-2): 59~68.

[2] 张海峰, 胡建英, 常红, 等. SPE-LC-MS 法检测杭州地区饮用水水源及自来水中的双酚 A [J]. 环境化学, 2004, **23**(5): 584~586.

[3] 马晓雁, 高乃云, 李青松, 等. 固相萃取-高效液相色谱检测原水中微量内分泌干扰物 [J]. 给水排水, 2006, **32**(1): 6~10.

[4] Gallard H, Von Gunten U. Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(5): 884~890.

[5] Watabe Y, Kondo T, Imai H. Reducing Bisphenol A Contamination from Analytical Procedures to Determine Ultralow Levels in Environmental Samples Using Automated HPLC Microanalysis [J]. Anal Chem, 2004, **76**(1): 105~109.

[6] Deborde M, RaBouan S, Gallard H, et al. Aqueous Chlorination kinetics of some endocrine disruptors [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(21): 5577~5583.

[7] Gallard H, Leclercq A, Crou J P. Chlorination of bisphenol A: kinetics and by-products formation [J]. Chemosphere, 2004, **56**(5): 465~473.

[8] Ge F, Zhu L Z, Chen H R. Effects of pH on the chlorination process of phenols in drinking water [J]. J Hazard Mater, 2006, **133**(1-3): 99~105.

[9] Gallard H, Von Gunten U. Chlorination of Phenols: Kinetics and Formation of Chloroform [J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**(5): 884~890.

[10] Rebenne L M, Gonzalez A C, Olson T M. Aqueous Chlorination Kinetics and Mechanism of Substituted Dihydroxybenzenes [J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**(7): 2235~2242.

[11] Kumar K, Margerum D W. Kinetics and mechanism of general-acid-assisted oxidation of bromide by hypochlorite and hypochlorous acid [J]. Inorg Chem, 1987, **26**(16): 2706~2711.

[12] Cowman G A, Singer P C. Effect of bromide ion on halo acetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances [J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**(1): 16~24.

[13] Gallard H, Pellizzari F, Croue J P, et al. Rate constants of reactions of bromine with phenols in aqueous solution [J]. Water Res, 2003, **37**(12): 2883~2892.