

4-氯酚光化学反应过程中 C—Cl 键的断裂*

郁志勇 王文华 贾智萍 彭 安

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085 E-mail: wenhua@mail.rcees.ac.cn)

摘要 反应体系 20mg/L 4-氯酚在光照条件下, C—Cl 键断裂, 用离子色谱检测了 Cl^- 浓度. 在模拟太阳光照射下, Al^{3+} 加速 C—Cl 键断裂的作用较明显; 在紫外光照射下, 氯原子迅速从 4-氯酚分子中苯环上断裂, Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 对该过程的影响很小. 最后用 Cl^- 浓度变化研究了反应体系的动力学性质.

关键词 4-氯酚, Cl^- , 光化学反应, C—Cl 键, 断裂.

Breakage of C—Cl Bond during the Photoreaction of 4-Chlorophenol

Yu Zhiyong Wang Wenhua Jia Zhiping Peng An

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

E-mail: wenhua@mail.rcees.ac.cn)

Abstract Under shining of light, C—Cl bond is broken off in the reaction system of 20mg/L 4-chlorophenol, Cl^- ion can be determined quantitatively by IC. Under simulated sunlight, the effect of Al^{3+} that accelerated the breakage of C—Cl bond is more striking. Under UV, Cl atom is broken off from benzene ring in 4-chlorophenol molecule rapidly and Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} have very little effect on this process. At last, the kinetics of dechlorination was studied by Cl^- ion concentration.

Keywords 4-Chlorophenol, Cl^- , photoreaction, C—Cl bond, breakage.

在光照射条件下, 氯酚分子中氯原子能够从苯环上断裂^[1-6]. Jean-Christophe D'Ollveira 等研究了 3-CP 在 TiO_2 悬浮水溶液中光降解过程中 Cl^- 的形成^[1], 并以此提出了 3-CP 转化为 1, 2, 4-三羟基苯的反应途径. 文献研究^[2-4]都没有直接检测 Cl^- , 只是推理. C. P. Huang 等^[5]研究了深度化学氧化法, 对于氯酚(氯原子数 $n=1-5$)的去除, 提出了苯环上的一个氯原子断裂下来的途径. Nicola J. Peill 等^[6]研究了 4-CP 在 TiO_2 存在下的光催化降解, 直接用离子色谱测定了 Cl^- 浓度, 但没有研究 Cl^- 生成的动力学性质.

本文利用离子色谱检测手段, 通过测定 Cl^- 的浓度, 研究了光源(模拟太阳光和紫外光)对均相反应体系中 4-CP 分子苯环上 C—Cl 断裂的影响, 以及 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 对此过程的

影响; 同时用 Cl^- 的浓度变化来表述去氯过程的动力学性质.

1 实验部分

1.1 试剂

4-CP (4-chlorophenol, 4-CP) 为化学纯. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (含 Fe 22%) 为分析纯; KCl 为优级纯.

1.2 光反应装置

模拟太阳光: PHILIPS 高压汞灯, 125W, 硬质玻璃冷凝套; 紫外光: 紫外灯管, 15W, 石英内壁.

1.3 反应体系(pH= 5.5)

* 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: 1997-10-14

A: 20mg/L 4-CP;

B: 20mg/L 4-CP + 1mg/L Fe^{2+} ;

C: 20mg/L 4-CP + 1mg/L Fe^{3+} ;

D: 20mg/L 4-CP + 1mg/L Al^{3+} .

1.4 操作步骤

(1) 用 KCl 配 3mg/L Cl^- 、6mg/L Cl^- 的标准溶液 (pH = 5.5), 进离子色谱作为 Cl^- 的定量依据。

(2) 把反应体系 A 转入模拟太阳光装置 (用锡纸包裹), 开启冷凝水及搅拌器, 打开光源, 在 $t = 0, 1/12, 0.5, 1.5, 2.5, 4\text{h}$ 取样. 分别把反应体系 B、C、D 转和此装置, 操作相同, 以无光照组作为对照组。

(3) 把反应体系 A 转入紫外光装置 (用黑布包裹), 打开光源, 在 $t = 0, 1, 3, 7, 15, 30\text{min}$ 取样. 分别把反应体系 B、C、D 转入此装置, 操作相同. 以无光照组作为对照组。

1.5 反应过程中 Cl^- 的检测

美国 DIONEX DX-100 型离子色谱仪, 电导检测器. 色谱柱: AS4A-SC, AG4A-SC. 流动相: 1.8 mmol/L Na_2CO_3 /1.7 mmol/L NaHCO_3 . 流速: 1.0ml/min.

2 结果与讨论

2.1 苯环 C—Cl 键的断裂

在无光照条件下, 反应体系 A—D 在 $t = 0, 2, 2.5, 3, 3.5, 4\text{h}$ 时取样, 然后用离子色谱检测 Cl^- , 此时没有检测出 Cl^- . 表明在无光照条件下, 仅靠搅拌作用, 在取样时间内, 4-CP 结构上的 Cl 原子不能够从苯环 C—Cl 键上断裂下来. 体系 A 的样品放置 2 周, 再用离子色谱检测 Cl^- , 可以检测到 Cl^- . 表明 4-CP 经过 4h 的搅拌后, 在放置 2 周的过程中发生化学变化, 有 Cl^- 生成. 故对于待测样品, 应当迅速测定, 所得的结果才真实可靠。

图 1、2 为光照射下, 反应体系 A—D 中 Cl^- 的浓度与时间的关系。

在模拟太阳光照射下, 随光照时间的延长, Cl^- 浓度越来越大, 表明进入溶液中的 Cl^- 逐渐增多, Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 能够加速这一过程, 尤以

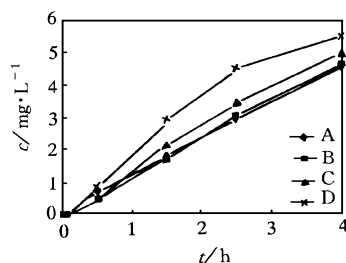


图 1 在模拟太阳光照射下, 体系中 Cl^- 的浓度与时间的关系

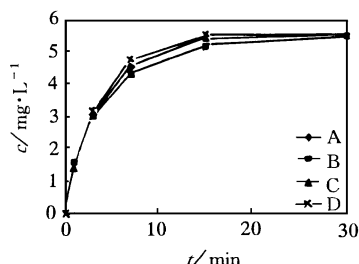


图 2 在紫外光照射下, 体系中 Cl^- 的浓度与时间的关系

Al^{3+} 的加速作用比较明显一些. 这表明使 Cl 原子从苯环上断裂的因素除了模拟太阳光照射之外, 还有金属离子的作用; 从图 2 可以看到: 在紫外光照射下, 随光照时间增加, 进入溶液的 Cl^- 越来越多, Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 对之并无明显的加速作用, 这表明使 Cl 原子从苯环上断裂的因素主要是紫外光. 另外, 比较图 1、2 可知, 紫外光使 Cl 原子从苯环上断裂的作用比模拟太阳光强烈得多. 例如, 当 $t = 30\text{min}$ 时, 在模拟太阳光作用下, 反应体系 A—D 中生成的 Cl^- 浓度不超过 1mg/L; 而在紫外光作用下, 此时反应体系 A—D 中 Cl^- 浓度都超过 5mg/L (20mg/L 4-CP 溶液中含 Cl^- 理论值为 5.53mg/L).

对于氯酚反应体系而言, 进行 Cl^- 浓度的定量检测是必要的: 如果能够检测出 Cl^- , 可以计算断裂下来的 Cl^- 占整个含氯量的百分比, 若全部断裂下来, 那么其最终产物不应含有 Cl 原子, 从而为推测反应机理 (途径) 提供有力依据; 如果未检测出 Cl^- (排除测量方法的灵敏度因素), 那么其最终产物应含有 Cl 原子, 从而推测反应机理 (途径) 为另一种方式。

2.2 去氯过程的动力学性质

对于 4-CP 在光照条件下的化学反应动力学,既可以从反应物浓度降低的角度来表述^[7],亦可以从生成物 Cl⁻ 浓度增加的角度来表述.表 1 的动力学方程式及其反应速率常数 *K*,是从溶液中 Cl⁻ 浓度增大的角度计算出来的.

从表 1 可以看到:在模拟太阳光照射下,反应体系 A—D 中 Cl⁻ 的生成属于零级反应;其中体系 A—C 有较好的相关系数(*R*²> 0. 99),体系 D 的相关系数稍差一点;从表 1 可以清楚地看到,在紫外光照射下,Cl⁻ 的生成不属于简

表 1 反应体系中 Cl⁻ 浓度(mg/L)与反应时间的关系

光源	反应体系	<i>c</i> 与 <i>t</i> (模拟太阳光为 h, 紫外光为 min) 的关系	备 注
模拟太阳光	A	$c = 1.1575t, (n = 6, R^2 = 0.998)$	零级动力学方程式, $k = 1.1575h^{-1}$
	B	$c = 1.1698t, (n = 6, R^2 = 0.998)$	零级动力学方程式, $k = 1.1698h^{-1}$
	C	$c = 1.2926t, (n = 6, R^2 = 0.994)$	零级动力学方程式, $k = 1.2926h^{-1}$
	D	$c = 1.5394t, (n = 6, R^2 = 0.956)$	零级动力学方程式, $k = 1.5394h^{-1}$
紫外光	A	$c = -0.0436t^2 + 1.0153t, (n = 5, R^2 = 0.965)$	不属于简单级数的动力学反应
	B	$c = -0.0424t^2 + 0.9768t, (n = 5, R^2 = 0.954)$	
	C	$c = -0.0441t^2 + 1.0196t, (n = 5, R^2 = 0.970)$	
	D	$c = -0.0452t^2 + 1.0416t, (n = 5, R^2 = 0.975)$	

单级数反应(零级、一级、二级).

3 小结

(1)对于所研究的反应体系,紫外光使 Cl 原子从苯环上断裂的作用要比模拟太阳光强烈得多.在模拟太阳光照射下,Cl 原子从苯环上断裂为 Cl⁻ 进入溶液中,Al³⁺、Fe²⁺、Fe³⁺ 能够加速这一过程,尤以 Al³⁺ 的加速作用比较明显;在紫外光照射下,Cl 原子从苯环上迅速断裂为 Cl⁻ 进入溶液中,Al³⁺、Fe²⁺、Fe³⁺ 对之影响很小.

(2)在模拟太阳光照射下,Cl⁻ 生成的反应属于零级动力学反应;在紫外光照射下,Cl⁻ 生成的反应较复杂,不属于简单级数反应.

参 考 文 献

1 Jean-Christophe D'Ollveria, Ghassan Al-sayyed, Pierre Pichat. Photodegration of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions. ES&T, 1990, **24**(7): 990—996

2 Ewa Lipczynska-Kochany, James R Bolton. Flash photoly-

sis/ HPLC applications. 2. Direct photolysis vs hydrogen peroxide mediated photodegration of 4-chlorophenol as studied by a flash photolysis/HPLC technique. ES&T, 1992, **26**(2): 259—262

3 Anne-Pascale Y Durand, Robert G Brown. Mechanism of the primary photoreaction in the aqueous photochemistry of 4-chlorophenol. Chemosphere, 1992, **25**(6): 783—792

4 Dong C D, Huang C P. A comparative study on the direct photolysis and TiO₂-mediated photodegradation of 2-chlorophenol in aqueous solutions. in: Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air (c). Elsevier Science Publishers B V. 1993: 701—706

5 Huang C P, Chengdi Dong, Zhonghuang Tang. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management, 1993, **13**: 361—377

6 Nicola J Peill, Michael R Hoffmann. Development and optimization of a TiO₂-coated fiber-optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. ES&T, 1995, **29**(12): 2974—2981

7 郁志勇,王文华,彭安. 4-CP 在水溶液中的光化学反应. 环境科学学报, 1997, **17**(3): 317—320