

异丙草胺在水溶液中的光解动力学

王敏欣¹, 李发生^{2*}, 韩梅², 朱书全¹, 骆紧郁³ (1. 中国矿业大学(北京校区)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国环境科学研究院净化材料实验室, 北京 100012; 3. 北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100037)

摘要: 常温条件下, 用 400 W 高压汞灯和太阳光分别照射处理异丙草胺水溶液, 考察光照和初始浓度对异丙草胺在水溶液中光降解的影响。研究表明, 太阳光照射下, 异丙草胺的光解反应符合一级动力学规律, 降解速率相对很小, 在石英试管中 1 h 的光解率只有 5.5%; 汞灯照射条件下异丙草胺的光解过程可用双室降解模式来描述, 1 h 的光解率可达 80.9%; 异丙草胺的初始浓度越大, 其光解率越小, 降解产物的生成影响异丙草胺本身的光解进程。运用 GC-MS 技术鉴定出异丙草胺的主要光解产物有 6 种, 光解过程中苯环保持完好, 并推测了异丙草胺的光解反应机理。

关键词: 除草剂; 异丙草胺; 光解动力学; 反应机理

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-06-0125

Photolysis Kinetics of Propisochlor in Water

Wang Minxin¹, Li Fasheng², Han Mei², Zhu Shuquan¹, Luo Jinyu³ (1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology of Beijing, Beijing 100083, China; 2. Department of Green Materials, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing University of Industry and Business, Beijing 100037, China)

Abstract: Propisochlor in water was irradiated at room temperature by a 400 W high pressure mercury lamp and sunlight, respectively. Influence of light and initiative concentration of propisochlor on the photolysis were studied. The results showed that under the irradiation of sunlight the photolysis fitted first order kinetics with only 5.5% degradation after one hour's irradiation in the quartz tube, that was a slow rate; while under the irradiation of high pressure mercury lamp the photolysis can be described by a double-chamber model, in which the degradation rate can reach 80.9% after 1 h. The higher the initiative concentration of propisochlor was, the slower the photolysis rate became, and the photolysis of propisochlor was influenced by the increasing photo-products. The six main photodegradation products were identified using GC-MS method. The aromatic ring was proved to be intact during the process. And the photolysis mechanism was then assumed on the basis of the photo-products detected.

Key words: herbicide; propisochlor; photolysis; mechanism of reaction; Beynon Table

异丙草胺(Propisochlor, 2-氯-N-(2-乙基-6-甲基-苯基)-N[(1-甲基乙氧基)-甲基]乙酰胺)是一种氯代乙酰胺类化合物。作为一种新型的高效、广谱、选择性、芽前除草剂, 异丙草胺主要用于防治大豆、玉米、水稻田间的禾本科杂草和部分阔叶杂草, 是同系列除草剂乙草胺、丁草胺等的优质替代品, 目前在国内农药市场上所占份额正逐渐增加^[1,2]。

异丙草胺的大量使用必然会对环境产生一定的影响, 经研究它在进入土壤 140 d 后可以完全降解^[3,4]; 在较高温度的强酸和强碱溶液中会

发生水解, 最短的半衰期为 39.4 h; 具有良好的热稳定性; 在较高能量的光源照射下或有催化剂存在时会发生光解, 反应遵循一级动力学过程。本文旨在对此新型除草剂进入天然水体后发生的光化学降解动力学行为进行系统研究, 为全面评价异丙草胺在环境中的转化和归趋提供

基金项目: 国家重点基础研究计划前期研究项目 (2001 CCB00700)

作者简介: 王敏欣(1973~), 女, 河北藁城市人, 博士研究生, 主要从事环境化学、城市环境等方面的研究。

收稿日期: 2002-09-04; 修订日期: 2003-02-26

* 通信联系人

供科学依据.

1 实验部分

1.1 试验材料

异丙草胺标准品(纯度 93.2%,购自农业部农药检定所),甲醇(分析纯)、重蒸水(一次蒸馏水再蒸馏所得),乙腈(色谱纯).

1.2 主要仪器和设备

全玻璃蒸馏装置, YXQG01 型蒸汽消毒锅, ZDS-10 型自动换档数字式照度计, R201 B 型旋转蒸发器, 自制光化学反应器, HITACHI U-3210 型紫外-可见分光光度计, HITACHI D-2500 型高效液相色谱仪(L-4200 UV 型紫外检测器), Finnigan Trace GC 2000/ Trace MS 型气质联用仪.

1.3 试验和分析方法

所用反应液均由重蒸水和异丙草胺标准品配制而成, 如无特殊说明初始浓度都约为 50 mg/L, 要避免微生物对实验产生影响.

高压汞灯照射下的光解实验(装置见图 1): 将装有等量反应液的具塞石英试管置于光化学反应器中, 打开冷凝水和电源进行照射试验, 同时设置黑暗对照, 间隔不同时间分别取出试管内溶液进行高效液相色谱分析. 每处理重复 3 次.

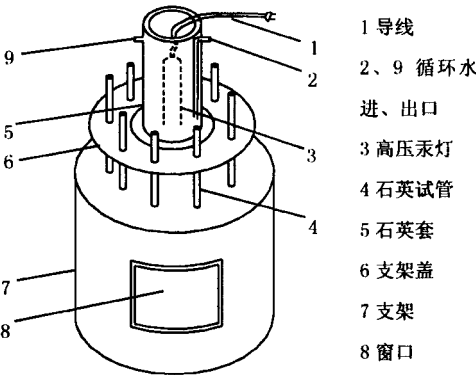


图 1 光降解反应器

Fig.1 The reactor of photolysis

太阳光照射下的光解实验(实验装置见图 2): 在距地面 15 m 的平台上, 将装有等量反应液的具塞石英试管和具塞玻璃试管与平台成 60°角放置, 使阳光垂直照射在试管上^[4], 同时

在平台上进行黑暗对照实验, 间隔一定时间取样用高效液相色谱法分析. 每处理重复 3 次. 测得试验过程中日光的照度为 32 700 ~ 88 600 lx.

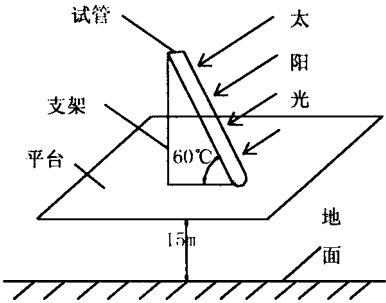


图 2 太阳光照射的光解实验示意图

Fig.2 The sketch map of photolysis experiment under the sun

用高效液相色谱仪检测不同处理时间的异丙草胺反应液, 测定反应液中异丙草胺的浓度变化以及光解产物的生成情况. 测试操作条件, 色谱柱: Hypersil BDS C₁₈ 4.0 mm × 200 mm; 流动相: 乙腈/水 (80/20, V/V), 流量 0.6 mL/min; 检测波长: 224 nm. 该条件下异丙草胺的保留时间为 5.4 min. 分析方法的线性范围为 0.17 ~ 100.00 mg/L, 相关系数 $r > 0.995$, 在该线性范围内 3 次平行测定的变异系数 CV < 4.33 %.

1.4 光解产物提取和分析方法

光解产物的提取: 将光照处理后的反应液倒入 250 mL 的分液漏斗中, 用 50 mL 二次水冲洗盛反应液的容器, 然后分别用 10 mL、8 mL、5 mL 乙酸乙酯连续 3 次对反应液进行振摇提取, 合并 3 次所得提取液, 用无水硫酸钠柱脱水, 之后在旋转蒸发器中浓缩, 将浓缩液转移至棕色小瓶. 用 GC-MS 方法对上述光解产物进行分析鉴定.

测试操作条件, 色谱柱: DB-5, 30 m × 0.25 μm; 进样口温度: 250 °C; 柱温: 100 °C 保持 1 min, 以 10 °C/min 的速率程序升温至 230 °C, 保持 1 min, 再以 30 °C/min 的速率程序升温至 290 °C, 保持 1 min; GC/MS 接口温度: 250 °C; 检测室温度: 200 °C; 电离方式: EI; 电子能量: 70 eV; 载气: 99.999 % 的 He.

1.5 数据处理

光解率 = $(c - c_t) / c \times 100\%$

其中 c 为黑暗对照残留浓度, c_t 为光照残留浓度.

水中的光解过程遵循不同的动力学规律(见表1).

2 结果和讨论

2.1 光照对异丙草胺降解的影响

将配制的反应液分别在光化学反应器中、太阳光照射下的石英试管中、太阳光照射下的玻璃试管中和暗室里进行降解处理,所得降解曲线见图3.由图3可知,异丙草胺在光化学反应器中的降解进行得最快,1h后的降解率可达80.9%,而阳光照射下,石英试管中的异丙草胺1h只降解5.5%,在玻璃试管和暗室中的异丙草胺浓度则始终无明显变化.分析其原因可能是,光化学反应器中高压汞灯的发射谱线主要集中在250nm~450nm之间,与到达地球表面的太阳光相比波长短且强度大得多(见图4).盛装反应液的试管用石英材料可以将照射光全部透过,而玻璃材料却通常会把300nm以下的紫外光全部吸收,同时还会对其它波长的光也有一定的吸收^[5,6],所以,异丙草胺在不同光照下的降解顺序为:高压汞灯+石英容器>阳光+石英容器>阳光+玻璃容器>暗室.

对汞灯和阳光照射下石英试管中异丙草胺的降解数据进一步处理的结果表明,在所考察的时间范围内,不同光照条件下,异丙草胺在纯

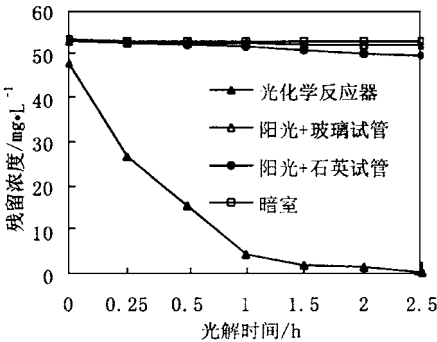


图3 不同光照条件下异丙草胺的降解曲线
Fig.3 The photolysis curve of propisochlor with different irradiation

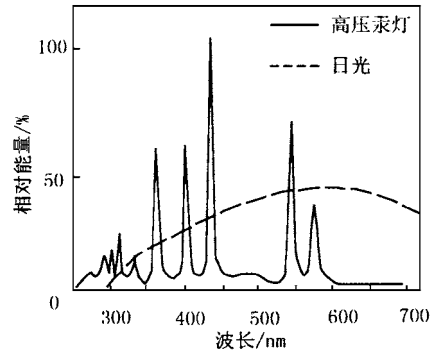


图4 高压汞灯和太阳光的发射光谱
Fig.4 Emission spectrums of mercury lamp and the sun

表1 不同光照条件下异丙草胺的光解动力学方程¹⁾

Table 1 The photolysis kinetic formula of propisochlor with different irradiation

照射光源	$c-t$ 拟合方程	相关系数 R^2	c_0 实测值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	c_0 计算值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	相对误差 / %	反应模式
阳光	$c = 53.053e^{-0.0269t}$	0.9947	52.81	52.856	0.09	一级降解 ^[7]
高压汞灯	$c = 37.332e^{-1.6918t}$	0.9684	48.23	37.332	22.60	双室降解 ^[8]
	$c = 54.744e^{-2.7991t} - 1.68t^2 + 5.28t - 2.09$	0.9993 ²⁾ , 1 ³⁾	48.23	52.65	9.16	

1) 以 $t = 1.5\text{h}$ 为界将光解过程分为前期和后期2部分 2) 光解前期 3) 光解后期

2.2 异丙草胺在不同浓度时的光解率

将初始浓度分别为100.4mg/L和48.23mg/L的反应液在光化学反应器中进行光照处理.实验结果(见图5)表明,异丙草胺的光解率与其初始浓度呈负相关关系,即初始浓度越大,异丙草胺的光降解率越低;同一初始浓度

的情况下,随着时间的延长,异丙草胺的浓度逐渐减小,光解率先增大而后趋于平缓^[9].

导致上述2种现象产生的原因可能是:反应初期,水溶液中大量存在的是异丙草胺分子,它们之间对光子竞争吸收,在光能一定的条件下,增大异丙草胺的初始浓度,会使竞争增强,

即溶液中异丙草胺的分子数增多后单位分子平均接受的光能减少,发生降解的机会相应减少,所以光降解率变小.随着光解的进行,反应体系中异丙草胺的分子数减少,但逐渐增多的光解产物成为影响异丙草胺继续光解的越来越重要的因素,所以同一条件下,异丙草胺分子数占优势的过程中,光解率是逐渐增加的,反应进行到一定程度时光解产物在体系中占优势,异丙草胺光解率的增加会趋于平缓^[9].

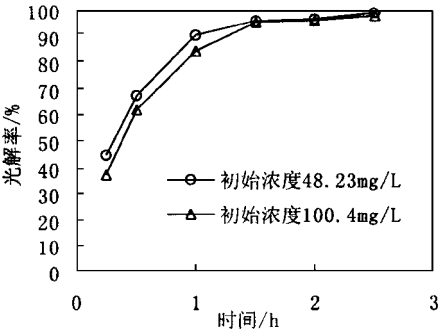


图5 异丙草胺在不同浓度时的光解率
Fig.5 The photodegradation rate of propisochlor with different concentration

可见,纯水中异丙草胺的光解率实质上取决于其单位分子在单位时间内平均接受到的光

能,它们之间成正相关关系.

2.3 光解产物的鉴定和光解机理推测

2.3.1 阳光照射下异丙草胺的光解产物

用高效液相色谱仪分别检测降解前、后的异丙草胺溶液(图6),发现在本实验考察的时间范围内,只生成一种光解产物(2),(1)是异丙草胺.

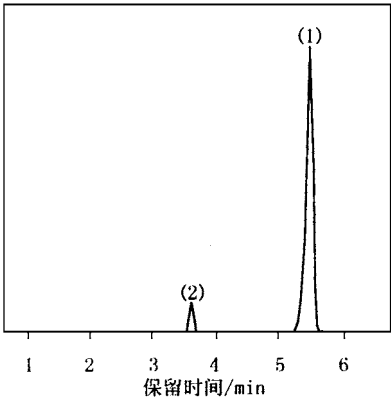


图6 阳光照射下的 HPLC 结果
Fig.6 Result of HPLC under sunshine

用 GC-MS 对反应后的样品中提取物的检测结果与液相色谱的结果是完全一致的,即只生成了一种光解产物.图7是光解产物(2)的质谱图,图谱解析结果如下:

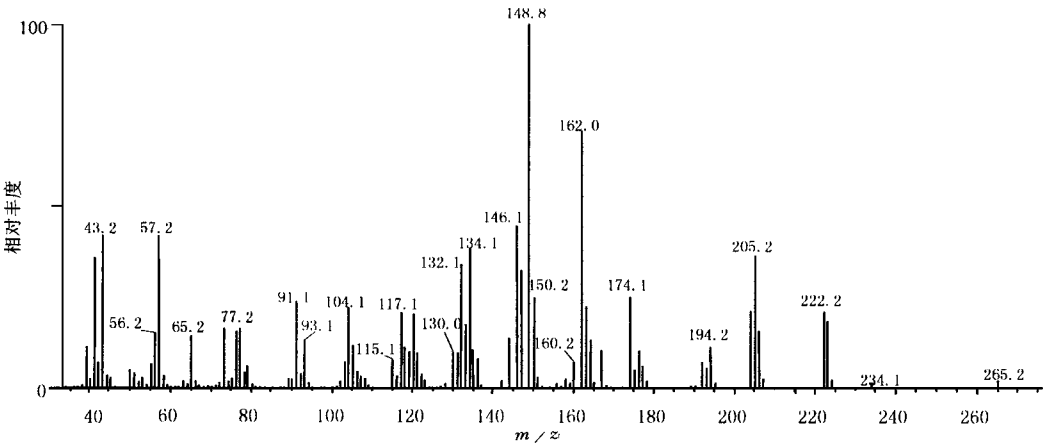


图7 阳光照射下的光解物质质谱图
Fig.7 The MS result of photodegradation products under the sunshine

分子离子峰 M^+ m/z 265,无同位素峰出现,所以不含 Cl 原子,含一个 N 原子(母体中只

含一个 N 原子);根据贝农表(Beynon Table)^[10]推测其分子式为 $C_{15}H_{23}NO_3$;特征离子峰(M

31)说明—OH存在; m/z 77、 m/z 91、 m/z 65 和 m/z 39 共同出现说明存在烷基取代苯.基于以上分析推测此光解产物为 2-羟基-N-(2-乙基-6-甲基)-N[(1-甲乙氧基)-甲基]乙酰胺.

2.3.2 高压汞灯照射下异丙草胺的光解产物

首先用高效液相色谱仪分别检测降解前、后的异丙草胺溶液,得到的结果如图 8 所示.从图 8 可知,汞灯照射下异丙草胺的光解产物不止一种,其中除(1)是异丙草胺母体外,其他 6 种是光解产物.将光解产物从反应液中提取出来,用 GC-MS 进行检测,检测结果和液相色谱的结果是一致的.表 2 给出(2)~(7)号物质的 MS 信息及解析后推测的结果.

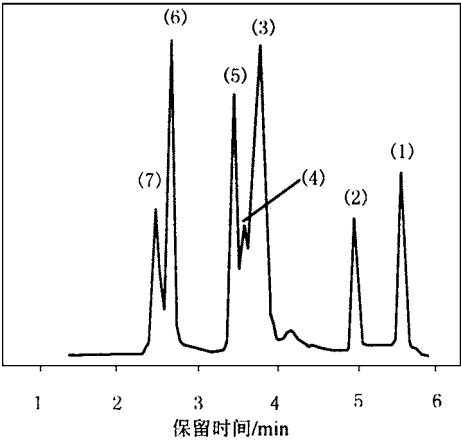


图 8 汞灯照射下的 HPLC 结果
Fig.8 Result of PHLC under the mercury lamp

表 2 高压汞灯照射下异丙草胺光解产物的 MS 信息及解析后推测结果

Table 2 The MS and assumed result of photolysis products with irradiation of high-pressure mercury lamp

产物	MS 信息	解析及推测结果		
		分子量	分子式	化学名称
(2)	$M^+ = 265, 234, 222, 205, 194, 174, 162, 148, 134, 117, 104, 91, 77, 65, 57, 43, 39$	265	$C_{15}H_{23}NO_3$	2-羟基-N-(2-乙基-6-甲基)-N[(1-甲乙氧基)-甲基]乙酰胺
(3)	$M^+ = 247, 204, 187, 175, 160, 146, 130, 120, 91, 77, 43, 39$ $M^+ : (M+1)^+ = 6:1$	247	$C_{15}H_{21}NO_2$	8-乙基-N[(1-甲基乙氧基)-甲基]2-氧代-苯并[<i>b</i>]二氢吡啶
(4)	$M^+ = 233, 203, 173, 161, 146, 130, 118, 103, 91, 77, 65, 51, 43, 39$ $M^+ : (M+1)^+ = 17:3$	233	$C_{14}H_{19}NO_2$	7-乙基-N[(1-甲基乙氧基)-甲基]2-氧代吡咯
(5)	$M^+ = 219, 175, 160, 147, 132, 119, 105, 91, 77, 73, 65, 5, 43, 39$ $M^+ : (M+1)^+ = 13:2$	219	$C_{14}H_{21}NO$	7-乙基-N[(1-甲基乙氧基)-甲基]苯并[<i>b</i>]二氢吡咯
(6)	$M^+ = 205, 191, 175, 162, 146, 132, 117, 91, 77, 65, 43, 39$ $M^+ : (M+1)^+ = 8:1$	205	$C_{13}H_{19}NO$	7-甲基-N[(1-甲基乙氧基)-甲基]苯并[<i>b</i>]二氢吡咯
(7)	$M^+ = 211, 162, 147, 134, 120, 106, 91, 77, 73, 65, 51, 39$ $M^+ : (M+2)^+ = 3:1$	211	$C_{11}H_{14}ClNO$	2-Cl-N-2-乙基-6-甲基-乙酰替苯胺

可见,汞灯照射条件下,异丙草胺的光解产物较多,除了包括阳光照射下的光解产物(2)之外还有其他几种,而且不同光照射下的光解过程中苯环都保持完好.

2.3.3 异丙草胺光解机理的推测

根据以上光解产物的测定和分析结果,推测异丙草胺在纯水中的光解是自由基反应,反应类型主要有光水解反应、光成环反应和光重

排反应,反应中化学键的断裂主要集中在较弱的 C—N、C—Cl、C—O、C—H 和 C—C 键上(如图 9 所示).

3 结论

(1)高压汞灯照射下,石英试管中的异丙草胺可以直接吸收光子发生降解反应;阳光照射下,石英试管中的异丙草胺也可以吸收一些光子发生分解,只是速率比前者减小很多;而阳光

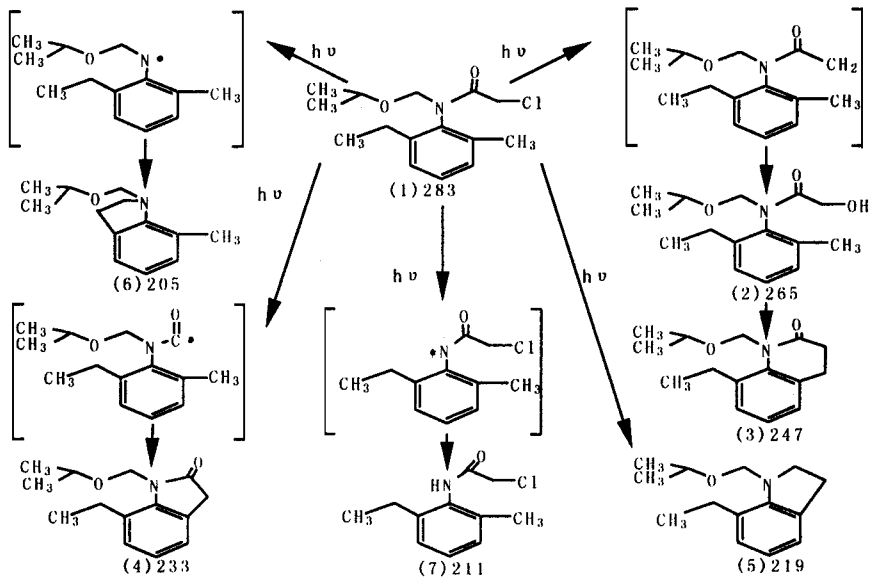


图 9 异丙草胺在纯水中的光解机理

Fig. 9 Photolysis mechanism of propisochlor in pure water

照射下,玻璃试管中的异丙草胺则较难发生光化学反应.照射光的波长和强度会显著影响异丙草胺的光解速率,强度越大,波长越短,越有利于异丙草胺的光降解.太阳光照射下,异丙草胺的光解反应符合一级动力学规律,汞灯照射条件下异丙草胺的光解过程可用双室降解来表述.

(2) 异丙草胺的光解率与其初始浓度呈负相关关系,初始浓度越大,异丙草胺的光降解率越低;同一初始浓度下,随着时间的延长,异丙草胺的浓度逐渐减小,光解率先增大而后趋于平缓.

(3) 通过鉴定异丙草胺在纯水中的主要光解产物,推断异丙草胺在水溶液中的光降解主要是光水解反应、光成环反应和光重排反应,反应中键的断裂主要集中在较弱的 C—N、C—Cl、C—O、C—H 和 C—C 键上,生成的主要光解产物有 6 种.

参考文献:

1 张玉聚,孙化田,王春生.除草剂及其混用与农田杂草化学

防治.北京:中国农业出版社,2000.80~81.

2 王险峰,关成宏.异丙草胺使用技术.农药,2000,39(6): 39.

3 Konda L N, Pásztor Z. Environmental distribution of acetochlor, atrazine, chlorpyrifos, and propisochlor under field conditions. J. Agric. Food Chem., 2001, 49(8): 3859~3863.

4 Welther Sándor M, Dallos A, Sebök D. Studies of stability of a new herbicide the propisochlor. Hungarian journal of industrial chemistry veszprém, 2000, 28: 143~149.

5 雷乐成,汪大蓉著.水处理高级氧化技术.北京:化学工业出版社,2001.215.

6 Sean DW Comber. Abiotic persistence of atrazine and simazine in water. Pesticide Science, 1999, 55: 696~702.

7 天津大学物理化学教研室编.物理化学(第三版)下册.北京:高等教育出版社,1993.240~242.

8 张大弟,张晓红编著.农药污染与防治.北京:化学工业出版社,2001.37~69.

9 郑巍.吡虫啉农药的环境物理化学与生物化学行为研究[D].杭州:浙江大学,2000.33~34.

10 刘文钦主编.仪器分析.北京:石油大学出版社,1994.270~272.