

喹啉水溶液真空紫外降解过程中的吸收光谱分析

朱大章¹, 孙冬梅², 汪世龙^{2*}, 孙晓宇², 倪亚明¹

1. 同济大学化学系, 上海 200092
2. 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092

摘要 在以低压石英汞灯为真空紫外光源降解喹啉水溶液的过程中, 通过监测体系吸收光谱的变化, 绘制不同时刻吸收光谱图, 探讨了用紫外-可见吸收光谱作为在线检测反应进程的可行性。结合体系中底物浓度、COD、TOC 和 pH 的变化, 分析了各吸收光谱的变化特征和机制。研究表明, 受吡啶环上 N 原子的影响, 喹啉在不同 pH 环境下以不同的形式存在, 吸收光谱也有较大的差异。在降解的过程中, 体系的吸收光谱受到底物降解、中间产物生成和体系 pH 的共同影响。由于中间产物质子酸的生成, 使喹啉以质子化的形式存在, 当质子化产生的吸收增加与降解导致的吸收减少相等时, 特征吸收峰 313 nm 处的吸收在 1~3 min 会出现平台, 然后持续衰减。254 nm 处的吸收先在 5 min 时增加到一个极大值, 然后持续衰减, 至 30 min 时衰减至 0, 而且此时溶液的吸收仅在 220 nm 以下区域, 说明底物已降低得比较彻底。文章的研究结果表明, 可以用吸收光谱来在线监测喹啉真空紫外降解的进程。

关键词 喹啉; 真空紫外; 降解; 紫外-可见吸收光谱

中图分类号: O626.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1933-04

引言

喹啉(quinoline, Q)作为一种典型的 N-杂环化合物, 具有毒性、致癌和致畸作用^[1-4], 因此, 其在地表水和地下水中的降解日益受到关注^[5, 6]。目前降解和去除喹啉的方法主要有生物法^[7-10]、UV/O₃^[11]、UV/H₂O₂^[12]、光催化氧化^[13]、电催化氧化^[14]、湿式氧化^[15]、热解^[16]、超临界水解^[17]等。在众多的高级氧化技术中, 波长小于 190 nm 的真空紫外线由于能量较高, 可以使水裂解成为羟基自由基, 可以在不用外加药剂的情况下将有机物完全氧化。我们曾用可辐射 185 nm 的低压石英汞灯作为光源辐照降解水中的喹啉, 取得了较好的效果^[18]。而对水中喹啉在真空紫外线作用下的降解过程的研究, 可以更进一步地指导降解工艺的改进。通过 HPLC 等手段来检测体系中底物浓度的变化可以直接了解底物降解的进程, 但是由于 HPLC 分析时间相对较长, 不能在线检测, 在反应速率较快时不能及时反映体系中降解反应进行的程度。紫外-可见吸收光谱作为常见的分析手段, 能够在线测定底物浓度、形态^[19]和官能团的变化, 从而反映出降解反应的进程。我们在研究喹啉降解过程中的瞬态粒子时就利

用了紫外-可见吸收光谱这一手段^[20]。本文我们将报道喹啉水溶液在波长为 185 nm 的真空紫外线作用下降解过程中光谱的变化。

1 实验

喹啉为分析纯试剂, 用作色谱分析的甲醇和冰醋酸为色谱纯试剂, 水为 Millipore 三次水, 其余试剂为分析纯。

光降解试验所用的装置为自制反应器, 其基本结构如图 1 所示。

光源为特制高功率密度低压石英汞灯(上海国达特种光源有限公司), 其主要辐射波长为 185 和 254 nm, 其中 185 nm 光的功率为 9 W。反应液用去离子水配制, 初始浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 反应体积为 1.5 L, 反应温度可通过反应器周边的恒温水套调节。在反应的过程中, 从反应器底部通入空气(高纯 N₂ 的 O₂ 混合气体, 体积比为 4:1), 气体流速为 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

反应过程中底物的浓度用 Model 1100 反相高效液相色谱系统(Agilent 分析仪器公司)检测, 色谱条件为: 250×4.6 mm, C18 柱, 淋洗液为甲醇-水混合液(70:30), 其中水中

收稿日期: 2008-03-22, 修订日期: 2008-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(50802063, 50673078)和教育部科学技术研究重点项目(09058)资助

作者简介: 朱大章, 1975 年生, 同济大学化学系讲师 e-mail: zhudz@mail.tongji.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: wsl@mail.tongji.edu.cn

添加 1% 的乙酸, 洗脱速率为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 用紫外检测器在 315 nm 处检测, 进样量 $20 \mu\text{L}$ 。COD 采用重铬酸钾氧化法, 用 HACH 紫外分光光度计测定。样品量为 2 mL, 选用量程为 $0 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的消解管, 消解温度为 150°C , 2 h。TOC 采用日本岛津公司的 TOC-V_{CPN} 总有机碳分析仪测定。反应过程中溶液的紫外-可见吸收光谱用 Cary 50 紫外-可见分光光度计在线测得, 扫描频率为 $1 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$ 。pH 用 pHB-4 型高精度酸度计测定。

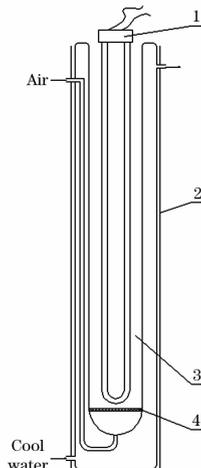


Fig. 1 Schematic graph of the reactor

2 结果与讨论

2.1 喹啉水溶液在不同 pH 环境下的紫外-可见吸收光谱

由于有机物在降解过程中会产生有机酸, 会导致体系中 pH 值的变化, 因此有必要研究 pH 值对喹啉紫外-可见吸收光谱的影响。实验测得喹啉在酸性、中性和碱性条件下的紫外-可见吸收光谱如图 2 所示。

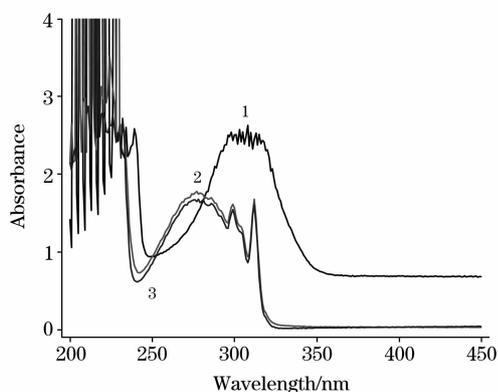


Fig. 2 The UV-Vis absorption spectra of quinoline at different pH conditions

1: pH 7; 2: pH 11; 3: pH 3

水溶液中喹啉的紫外-可见吸收光谱在中性和碱性条件下基本相同, 特征吸收波长位于 313 nm 处。酸性条件下与中性、碱性的区别较大, 313 nm 处的吸收明显增强, 吸收峰明显加宽。这是由于喹啉的吡啶环中含有一个 N 原子, 是

一种质子碱, 在水溶液中会与 H^+ 结合生成相应的共轭酸。以 Q 代表喹啉, QH^+ 代表其共轭酸, 则它们存在以下平衡过程



$$K_a = \frac{[\text{Q}][\text{H}^+]}{[\text{QH}^+]} \quad (2)$$

此平衡过程的 $pK_a = 4.95$ 。

2.2 喹啉在真空紫外光作用下的降解

在本文实验条件下喹啉降解过程中浓度、COD、TOC 随时间的变化如图 3 所示。从图中可以看出, 在该条件下, 喹啉能够迅速被降解, 至反应 5 min 时已有 90% 以上的喹啉被去除, 10 min 时体系中喹啉的浓度已降至 HPLC 的检测限以下。至 30 min 时 COD 和 TOC 接近于 0, 这说明喹啉此时也被彻底降解为 H_2O , CO_2 和无机离子。由于降解速率较快, 而底物浓度、COD 和 TOC 的检测速率相对较慢, 无法在降解过程中及时反映降解的进程, 因此考虑用可以在线获得的物理量来监测反应的进度。

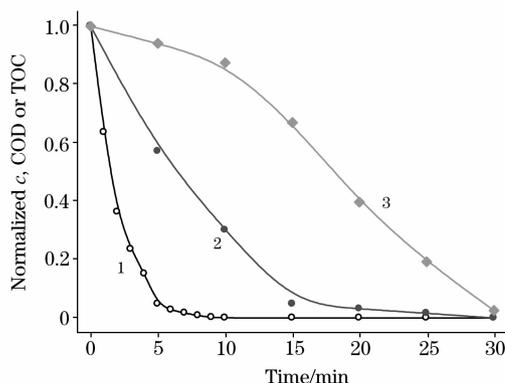


Fig. 3 Decay curves of normalized concentration, COD and TOC in the degradation process of quinoline in aqueous solution

1: C/C_0 ; 2: COD/COD_0 ; 3: TOC/TOC_0

2.3 喹啉降解过程中体系的紫外-可见吸收光谱

紫外-可见吸收光谱可以在线获得, 而且可以从一定程度上反映体系中存在物质的结构特征和数量。我们绘制了体系在真空紫外光辐照下降解过程中的紫外-可见吸收光谱与时间的关系三维图, 如图 4 所示。

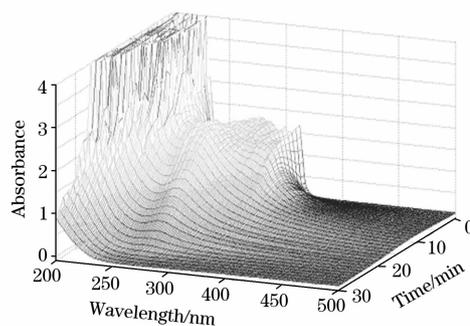


Fig. 4 Absorption spectra as a function of time during the degradation of quinoline in aqueous solution irradiated by 185/254 nm UV light at initial pH 7

313 nm 是喹啉的特征吸收波长,而大多数有机物在 254 nm 处有吸收,因此我们重点考察了这两个波长处吸光度随反应时间的变化,图 5 是这两个波长处吸收的变化曲线。

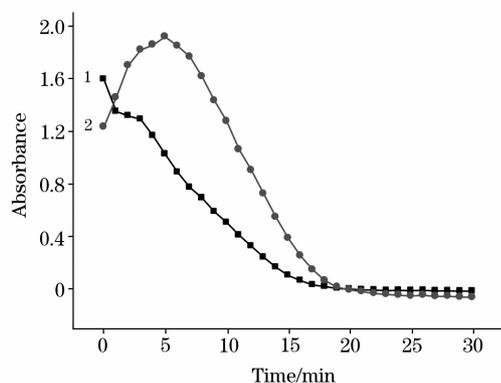
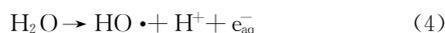


Fig. 5 Profiles of the absorption at 313 and 254 nm during the degradation of quinoline in aqueous solution
1: 313 nm; 2: 254 nm

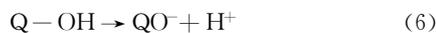
从图 4 和图 5 中可以看出,在喹啉降解过程中,在反应开始后的 2 min,仍然可以观察到喹啉在 313 nm 处的特征吸收尖峰,在反应进行到 1~3 min 时,313 nm 处的吸收出现一个平台,至 5 min 时,313 nm 出的吸收峰明显变宽。造成这一现象的原因是由于喹啉在降解的过程中反应体系中 pH 的变化。在真空紫外辐射的作用下,体系中水会裂解生成羟基自由基



HO· 与喹啉(Q) 发生反应,生成羟基喹啉



而羟基喹啉可以电离出 H⁺



羟基喹啉可进一步被羟基氧化,生成有机羧酸



有机羧酸可电离出更多的 H⁺,使溶液偏酸性。当体系中的主要反应为次最终产物(HCOOH)转变成 CO₂ 时,由于这一过程是有机酸消耗的过程,因此体系中的 H⁺ 会迅速减少,pH 迅速上升,当体系中所有的有机产物均转化为 CO₂

时,pH 基本维持不变。我们测定了降解过程中 pH 的变化,发现体系的 pH 值在反应开始后迅速降低,在 5 min 左右达到 3.7 并保持至 12.5 min 时再开始迅速回升到中性附近。当反应进行到 1.5 min 时,体系的 pH 已降到 5 以下,而喹啉的 pK_a=4.95,此时已有质子化的喹啉存在,它在 313 nm 处的摩尔吸光系数比中性喹啉大得多,而随着反应的进一步进行,体系中 pH 进一步降低,质子化的喹啉所占的比例越来越大,但同时喹啉又被降解,当质子化产生的吸收增加与降解导致的吸收减少这二者的速率基本相同,313 nm 处的吸收就会出现平台现象,随着反应进一步进行,pH 继续降低,喹啉几乎完全以质子化的形式存在,但喹啉及中间产物的进一步降解,313 nm 处的吸收就继续下降,直至为 0。

大多数有机物在 254 nm 处都有吸收,本文也对降解过程中 254 nm 处的吸收进行了考察,发现该波长处的吸收在 5 min 变大到一个最大值然后持续下降到 30 min 时基本为 0,这可能是由于喹啉降解的初级中间产物的在该波长处的摩尔吸光系数比喹啉大,在反应初期,随着喹啉被氧化,初级中间产物大量生成,同时初级中间产物会继续被降解为次级中间产物,直至被完全降解为 CO₂、H₂O 和无机离子。由于各步反应速率的差异,导致初级中间产物会出现一个浓度极大值。当反应到 30 min 时,254 nm 出的吸收基本消失,说明反应已基本完成,图 3 也表明此时 TOC 和 COD 也接近于 0,质谱检验在荷质比为 50~400 的范围内没有发现明显信号,也从另一方面印证了这一结果。而且从吸收光谱上看,此时溶液的吸收波长范围仅在 220 nm 以下区域,而且吸光度值已非常小,这说明反应已进行完全,降解已比较彻底。

3 结 论

在真空紫外光的作用下,水中的喹啉可以被有效地降解。在降解的过程中,由于中间产物质子酸的生成,使喹啉以质子化的形式存在,当质子化产生的吸收增加与降解导致的吸收减少相等时,特征吸收峰 313 nm 处的吸收在 1~3 min 会出现平台,然后持续衰减。254 nm 出的吸收先在 5 min 时增加到一个极大值,然后持续衰减,至 30 min 时已衰减至 0,而且此时溶液的吸收仅在 220 nm 以下区域,说明底物已降低得比较彻底。研究表明,可以用紫外吸收光谱来在线监测喹啉真空紫外降解的进程。

参 考 文 献

- [1] Nagao M, Yahagi T, Seino Y, et al. *Mutat. Res.* 1977, 42: 335.
- [2] Warshawsky D. *Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.*, 1992, 10: 1.
- [3] Hecht S S. *Environ. Mol. Mutagen.*, 2002, 39: 119.
- [4] Asakura S, Sawada S, Sugihara T. *Environ. Mol. Mutagen.*, 1997, 30: 459.
- [5] Capel P D, Larson S J. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 648.
- [6] Kolpin D W, Thurman E M, Linhart S M. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 1217.
- [7] Miethling R, Hecht V, Deckwer W D. *Biotechnol. & Bioengineering*, 1993, 42: 589.
- [8] Li Y M, Gu G W, Zhao J F, et al. *Process Biochemistry*, 2001, 37: 81.
- [9] Wang Jianlong, Quan Xiangchun, Han Liping, et al. *Water Res.*, 2002, 36: 2288.
- [10] Bohlmann U, Bohnet M. *Chem. Eng. & Techn.*, 2001, 24(8): 91A.

- [11] Wang M, Huang X, Zuo C Y, et al. *Chemosphere*, 2004, 55(5): 733.
- [12] Zhang W B, Fu X M, Mo J, et al. *J. Environm. Sci. & Health A*, 2003, 38(11): 2599.
- [13] Enriquez Rosario, Pichat Pierre. *Langmuir*, 2001, 17(20): 6132.
- [14] Niu J, Conway B E. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 529(2): 84.
- [15] Thomsen A B, Laturnus F. *J. Hazard. Mat.*, 2001, 81(2): 193.
- [16] Stalick Wayne M, Mushrush George W, Murray Joseph H, et al. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Hydrogen Transfer in Hydrocarbon Processing, 1994, 39(3): 317.
- [17] Ogunsola O M. *J. Hazard. Mat.*, 2000, 74(3): 187.
- [18] Zhu Da-zhang, Sun Dong-mei, Wang Shi-long, et al. The 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE 2008), the Special Track, Environmental Pollution and Public Health (EPPH2008), May 2008.
- [19] ZHENG Huai-li, PENG De-jun, HUANG Xiao-hong, et al(郑怀礼, 彭德军, 黄小红, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(12): 2480.
- [20] WANG Shi-long, ZHU Da-zhang, SUN Xiao-yu, et al(汪世龙, 朱大章, 孙晓宇, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(8): 1479.

Absorption Spectra Analysis in the Degradation Process of Quinoline in Aqueous Solution by VUV Lights

ZHU Da-zhang¹, SUN Dong-mei², WANG Shi-long^{2*}, SUN Xiao-yu², NI Ya-ming¹

1. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. School of Life Science & Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract The feasibility of monitoring the degradation progress on line by UV-Vis absorption spectra in the degradation process of quinoline in aqueous solution using the low-pressure quartz mercury lamp as vacuum ultraviolet source was evaluated by the monitoring and protracting of the UV-Vis absorption spectra at different time. The characteristic and mechanism of the change in the UV absorption spectra were analyzed by monitoring the concentration of the substrate, COD (chemical oxygen demand), TOC (total organic carbon) and pH value of the solution. It was showed that quinoline occurs in different forms under different pH conditions and consequently causes different UV-Vis absorption spectra due to the N atom in the pyridine ring. In the degradation progress, the UV-Vis absorption spectra were impacted by the degradation rate of the substrates, the production rate of the intermediates and the pH value of the solution. Proton acids were produced as intermediates and make quinoline occur in the form of its conjugated acid. When the increase in the absorption produced by the protonation was equal to the decrease induced by the degradation, the curve of the absorption at 313 nm, the characteristic absorption peak of quinoline, showed a flat in the duration of 1-3 min and then decayed continuously. In addition, the absorption at 254 nm reached a maximum at 5 min and then decayed continuously to nearly 0 at 30 min, when the absorption of the system only occurred in the region of wavelength shorter than 220 nm, indicating that the substrate was degraded completely. The research revealed that UV absorption spectra could be used to monitor the degradation process of quinoline in aqueous solution by VUV lights.

Keywords Quinoline; Vacuum ultraviolet; Degradation; UV-Vis absorption spectra

(Received Mar. 22, 2008; accepted Jun. 26, 2008)

* Corresponding author