

喹啉降解过程瞬态粒子的光谱分析

汪世龙¹, 朱大章¹, 孙晓宇¹, 史 钧¹, 倪亚明¹, 王文峰², 姚思德²

1. 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092

2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800

摘 要 利用纳秒级脉冲辐解技术对喹啉在多种条件下降解过程中所生成的瞬态粒子行为进行了详细分析。探讨了喹啉在羟基、氢自由基、水合电子、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 、叠氮化钠等作用下生成的瞬态粒子的吸收光谱、瞬态粒子的生成和衰减行为, 可作为实际含喹啉废水溶液降解研究的理论参考。

主题词 喹啉; 脉冲辐解; 瞬态吸收光谱; 瞬态粒子

中图分类号: O644 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)08-1479-04

引 言

近年来, 人们越来越关心环境中的杂环化合物对公众健康的影响, 但对含氮杂环化合物氧化还原所生成的瞬态粒子的行为却了解甚少。喹啉是一种常见的含氮杂环化合物, 它作为溶剂和原料在化工、医药等行业用途很广, 每年都有大量喹啉进入环境。另外在一些石化行业及木材加工业产生的废水中也含有大量喹啉, 喹啉已成为土壤和水体中的常见污染物。它们进入环境后会对动植物生长发育产生不良影响, 对生物体有致癌、致畸、致突变性, 被公认为是一种有毒难降解有机化合物^[1]。国内外针对难降解有机物探讨有多种方法, 主要有活性污泥法, 细胞固定化技术, 厌氧酸化-好氧法, 臭氧化技术, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 太阳光照下降解、辐射降解等^[2-8]。但目前此类研究在反应机理研究方面都还存在一定的不足, 至今还没有搞清楚此类物质在氧化剂和还原剂作用下的反应行为, 因此为提高喹啉的降解效率, 非常有必要对喹啉在各反应体系中所出现的瞬态粒子及其行为进行详细研究, 以便更加深入地研究该化合物的降解过程。本文选取喹啉为研究体系, 利用脉冲辐解技术对羟基自由基、氢自由基、水合电子、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 、叠氮化钠作用下的瞬态粒子的吸收光谱、瞬态粒子的生成和衰减行为进行了研究, 为实际含喹啉废水溶液的降解研究提供了理论参考。

1 实验部分

喹啉, HClO_4 和 NaOH 为分析纯试剂。特丁醇, 分析

纯, 使用前重蒸馏。溶液用三次重蒸馏水在实验前新鲜配制, 并通 N_2 或 N_2O 饱和 20 min 后使用, N_2 和 N_2O 气体的纯度大于 99.99%。

脉冲辐解所用的加速器为 10 MeV 电子直线加速器, 电子脉冲宽度为 8 ns, 单脉冲剂量为 4~45 Gy 可调, 以空气饱和和 10 mmol·L⁻¹ KSCN 水溶液进行单脉冲剂量测定, 光路检测系统为 500 W 氙灯产生的分析光(其强度在测量期间加亮 100 倍), 经过光程为 20 mm 的石英样品池, 进入 44W 型单色仪并用 IP28 光电倍增管检测。电信号由 HP54510B 数字示波器记录, 由计算机作数据处理^[9, 10]。

2 结果与讨论

2.1 喹啉与水合电子的作用

取浓度为 1×10^{-4} mol·L⁻¹ 的喹啉水溶液, 加入重蒸馏的特丁醇至浓度为 2×10^{-2} mol·L⁻¹, pH 7, 通 N_2 气饱和 20 min, 进行脉冲辐解, 可得如图 1 所示的瞬态吸收光谱图。反应所生成的瞬态粒子的最大吸收在 320 和 680 nm 以后, 其中 320 nm 处瞬态粒子的生成与衰减曲线如图 2 所示。

分析 320 nm 处的吸收峰发现, 随着时间的增加吸收值迅速增加, 几 μs 之后, 吸收值又逐渐减小, 而 680 nm 以后的吸收峰在电子脉冲后迅速生成, 又迅速衰减, 其衰减曲线符合一级反应, 是水合电子的特征吸收峰, 并且水合电子的衰减和 320 nm 瞬态粒子的生成是同步的。

在本实验体系下, 氢自由基的量子产额可忽略不计^[7], 羟基自由基与特丁醇反应如(2)式所示, 喹啉水溶液经高能电子束激发后, 初级粒子只剩下水合电子, 因此 320 nm 处

收稿日期: 2004-11-28, 修订日期: 2005-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(20077019)资助项目

作者简介: 汪世龙, 1964 年生, 同济大学生命科学与技术学院教授

瞬态粒子可归结为溶质喹啉与水合电子反应生成的阴离子自由基的贡献。同样条件下,用 N_2O 气体代替 N_2 气,经电子束激发后则得不到任何吸收峰,这也进一步证实了以上吸收峰归属的正确性。

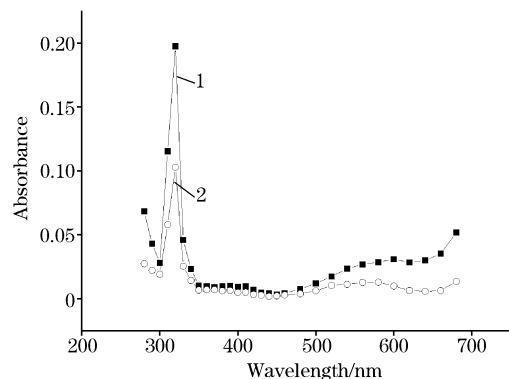


Fig. 1 The transient absorption spectra of $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ quinoline and $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *t*-BuOH with hydrated electron saturated with nitrogen at pH 7

1: $1 \mu\text{s}$; 2: $35 \mu\text{s}$

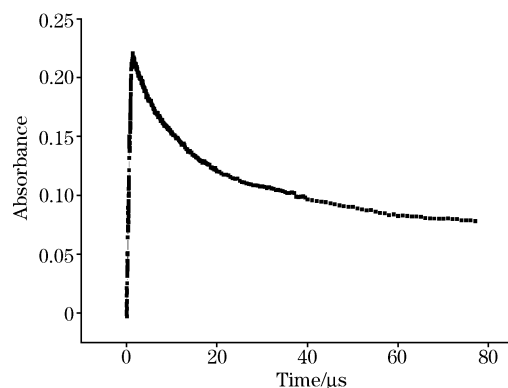
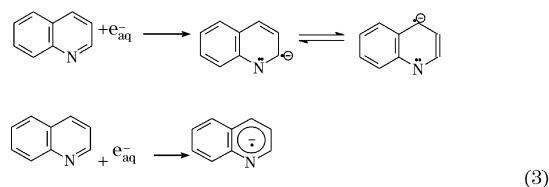
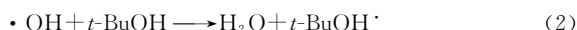
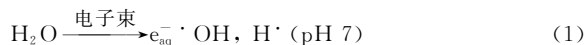


Fig. 2 The growth and decay traces of $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ quinoline and $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *t*-BuOH with hydrated electron saturated with nitrogen at 320 nm

—■—: 320 nm

其反应机理如下所示:



若改变喹啉溶液的浓度,可得到一系列水合电子的表现衰减速率常数,用表现速率常数对浓度作图,直线的斜率即为喹啉与水合电子的绝对反应速率常数,其值为 7.05×10^9

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。若由 320 nm 处的吸收峰的生成表现速率常数来求喹啉与水合电子反应的绝对速率常数,其数值与上面所得结果相同。

2.2 喹啉与氢自由基的作用

取浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的喹啉,加入特丁醇至浓度为 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,加入高氯酸调节溶液 pH 值为 3,通 N_2 气饱和 20 min,进行脉冲辐解,可得到图 3 所示的瞬态吸收光谱图。

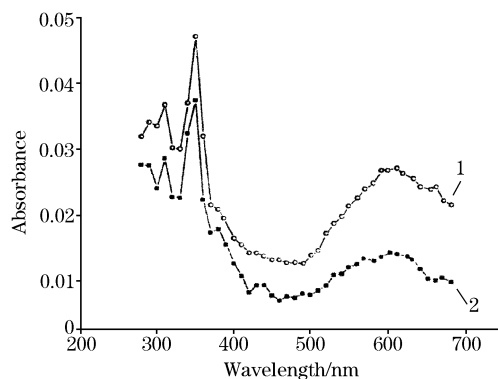


Fig. 3 The transient absorption spectra of $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ quinoline and $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *t*-BuOH with hydrogen saturated with nitrogen at pH 3

1: $5 \mu\text{s}$; 2: $40 \mu\text{s}$

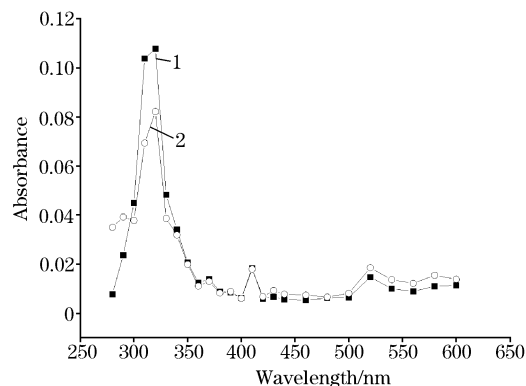


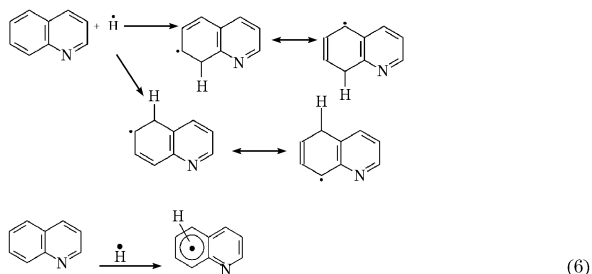
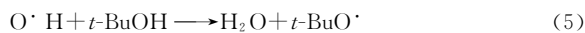
Fig. 4 The transient absorption spectra of $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ quinoline with hydroxyl radical saturated with N_2O at pH 7

1: $5 \mu\text{s}$; 2: $35 \mu\text{s}$

图 3 中的瞬态粒子的最大吸收在 350 和 600 nm 处。分析这两个吸收峰的生成和衰减可以发现,吸收峰具有相同的表观生成和衰减速率常数,即为同一瞬态粒子。350 nm 处的吸收峰的生成曲线符合准一级反应,其表观生成速率常数为 $6.19 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。改变喹啉溶液的浓度,可得到一系列 350 nm 处瞬态粒子的系列表观生成速率常数,用表观速率常数对浓度作图,直线斜率即为喹啉与氢自由基反应的绝对速率常数,其值为 $5.7 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

分析此反应体系,该体系在 pH 等于 3 的实验条件下,水合电子的量子产额可忽略不计,喹啉水溶液经电子束辐解

后, 初级粒子只剩下氢自由基, 因此 350 和 600 nm 的吸收峰可归结为溶质喹啉与氢自由基反应的瞬态产物, 其产物为喹啉与氢自由基的加合物^[11]。反应机理如下所示:

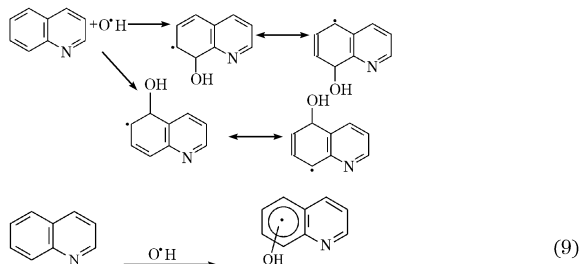
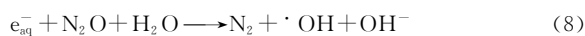


2.3 喹啉与羟基自由基的作用

取浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的喹啉水溶液, 调节溶液的 pH 值为 7, 通 N_2O 气体饱和 20 min, 进行脉冲辐解, 可得到如图 4 所示的瞬态吸收光谱图。由图 4 可以看出, 其瞬态吸收光谱图的最大吸收在 320 nm, 其生成曲线符合准一级反应。按一级动力学拟合得其表观速率常数为 $8.52 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 改变溶液的浓度, 可得到一系列 320 nm 吸收峰的表现速率常数, 再用表现速率常数对浓度作图, 直线斜率即为喹啉与羟基自由基反应的绝对速率常数, 其值为 $7.2 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

在中性实验条件下, 氢自由基的量子产额可忽略不计, 水合电子可由 N_2O 气体清除, 这样喹啉水溶液经电子束辐解后, 初级粒子只剩下羟基自由基了, 因此 320 nm 处的吸收峰可归结为溶质喹啉与羟基自由基反应生成的瞬态产物, 其产物为羟基自由基与喹啉的加合物。由于环氮原子的影响, 喹啉分子中苯环部分的 π 电子云密度高, 因为 $\cdot\text{OH}$ 自由基是一个强亲电试剂, 所以亲电加成反应主要发生在电子云密度较高的苯环上的 5 位、8 位。

其反应机理如下所示:



2.4 喹啉与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的作用

取浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的喹啉水溶液, 加入 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 和 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

特丁醇, pH 为 7, 通 N_2 气饱和 20 min, 进行脉冲辐解实验, 可得其瞬态吸收光谱图, 见图 5。

根据过硫酸钾浓度选择的竞争原理: 当溶液中存在两种以上的溶质分子时, 为了使初级粒子绝大部分与其中一种溶质分子 (S_1) 反应生成特定的瞬态粒子, 需满足 (10) 式。

$$k_1[\text{S}_1]/(k_1[\text{S}_1] + k_2[\text{S}_2] + k_3[\text{S}_3]) > 90\% \quad (10)$$

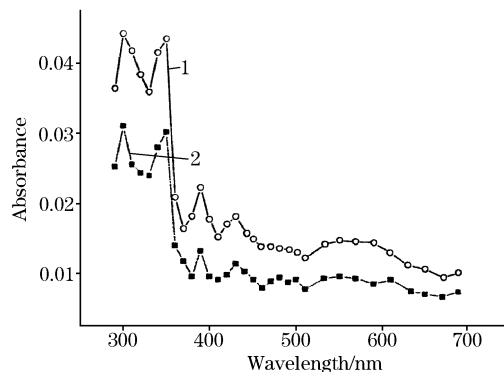


Fig. 5 The transient absorption spectra of $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ quinoline, $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} t\text{-BuOH}$ saturated with nitrogen at pH 7

1: 5 μs ; 2: 35 μs

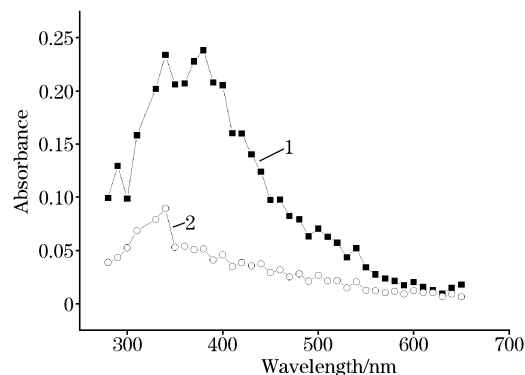


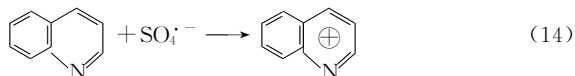
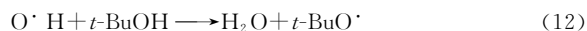
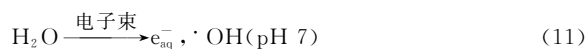
Fig. 6 The transient absorption spectra of $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ quinoline and $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KBr}$ saturated with N_2O at pH 7

1: 35 μs ; 2: 5 μs

初级粒子水合电子既可与溶质分子喹啉反应又可与溶质分子过硫酸钾反应。本实验的设计思路是让水合电子首先与过硫酸钾反应生成氧化性自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 再使其氧化喹啉生成喹啉阳离子自由基, 可根据式 (10) 选择过硫酸钾的浓度, 其中过硫酸钾与水合电子反应的 k_1 为 $1.2 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[12]。喹啉与水合电子反应的 k_2 为 $7.05 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 喹啉的浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由图 5 可以看出, 其瞬态吸收光谱图的最大吸收在 350 nm 处, 430 nm 处也有一小吸收峰。在本实验条件下, 氢自由基的量子产额可忽略不计, 羟基自由基可由特丁醇反应 (8) 清除, 喹啉水溶液经电子束激发后, 初级粒子只剩下水合电子, 过硫酸钾的浓度符合 (10) 式, 水合电子与过硫酸钾反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 氧化性自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 再氧化喹啉生成喹啉的阳

离子自由基。430 nm 处的吸收峰为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的特征吸收峰^[10], 因此 350 nm 处的吸收峰为喹啉阳离子自由基的吸收峰。其反应机理如下所示。



分析这两个瞬态粒子的吸收峰发现, 随着 430 nm 处吸收峰的衰减, 350 nm 处的吸收峰生成。350 nm 处的吸收峰的生成符合一级反应, 按一级动力学拟合可得其喹啉阳离子自由基的表现生成速率常数为 $1.08 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。

2.5 喹啉与 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 的作用

取浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的喹啉水溶液, 加入 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溴化钾, pH 为 7, 通 N_2O 气体饱和 20 min, 进行脉冲辐解实验, 可得到如图 6 所示的瞬态吸收光谱图。根据竞争原理, 选择合适的溴化钾浓度, 首先让羟基自由基与溴化钾反应生成氧化性自由基 $\text{Br}_2^{\cdot-}$, 再让其氧化喹啉^[13, 14]。

图 6 显示最大吸收峰的位置在 350 nm 处, 可能为喹啉阳离子与 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 两种瞬态离子的迭加峰, 也可能为 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 的特征吸收峰。为了证明 350 nm 峰的性质, 取 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溴化钾, pH 为 7, 通 N_2O 气体饱和 20 min, 进行脉冲辐解实验, 得 350 nm 处的吸收峰与图 6 的吸收曲线完全相同。说明图 6 中 350 nm 的吸收峰为 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 的特征吸收峰, 因此在本体系中 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 不能氧化喹啉。

2.6 喹啉与叠氮化钠的作用

取浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的喹啉水溶液, 加入 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的叠氮化钠, pH 为 7, 通 N_2 气体饱和 20 min, 进行脉冲辐解实验, 未发现有明显的瞬态粒子生成, 说明叠氮化钠也不能氧化喹啉或发生其他化学反应。

3 结 论

通过对喹啉水溶液的脉冲辐解研究, 发现喹啉水溶液分别与羟基自由基、氢自由基、水合电子、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生化学反应, 得到了各瞬态粒子的瞬态吸收光谱, 测得了各瞬态粒子的表现生成速率常数或绝对生成速率常数。同时发现 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 、叠氮化钠不能与喹啉水溶液发生反应。这些研究结果将为实际含喹啉废水溶液的降解研究提供了理论参考。

参 考 文 献

- [1] Schwarz G. System. Appl. Microbiol., 1988, 10(2): 185.
- [2] Wang Jian-long. Chemosphere, 2001, 44: 1041.
- [3] Anne Belinda Thonsen. Wat. Res., 1998, 132: 1.
- [4] DONG Xiao-li, ZHOU Ji-ti, WANG Jing(董晓丽, 周集体, 王 竞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 340.
- [5] ZHENG Huai-li, XIANG Xin-yi(郑怀礼, 相欣奕). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 726.
- [6] Alexi Nedoloujko. J. Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 1997, 110: 149.
- [7] LIU Shi-heng, WANG Shi-long, et al(刘士恒, 汪世龙, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 776.
- [8] Wang Jianlong. Wat. Res., 2002, 36: 2288.
- [9] WANG Shi-long, WANG Mei, SUN Xiao-yu, et al(汪世龙, 王 玫, 孙晓宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 481.
- [10] Yao Si-de, Zhang jia-shan, Lin Nian-yun. Radiat. Phys. Chem., 1995, 46: 105.
- [11] Yalamati D, Rabani J. J. Phys. Chem., 1972, 76: 312.
- [12] Miller C, Valentine R. Chem., Oxid., 1990, 3: 80.
- [13] Alexei Nedoloujko. Photochemistry and Photobiology, A Chemistry, 1997, 110: 149.
- [14] Redpath J L, Willson R L. Int. J. Radiat. Biol., 1975, 27(4): 389.

Spectral Analysis of Transient Species of Quinoline Degradation

WANG Shi-long¹, ZHU Da-zhang¹, SUN Xiao-yu¹, SHI Jun¹, NI Ya-ming¹, WANG Wen-feng², YAO Si-de²

1. School of Life Science and Technology of Tong Ji University, Shanghai 200092, China

2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract Quinoline's degradation was studied by pulse radiolysis. It was found that hydrated electron, hydrogen radical, hydroxyl radical and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ can react with quinoline. The absorption spectra of the transient species of quinoline were obtained, and related constants were determined, but it was found that the species of $\text{Br}_2^{\cdot-}$ and $\text{N}_3^{\cdot-}$ can't react with quinoline. The results give us some advices for studying the degradation of quinoline.

Keywords Quinoline; Pulse radiolysis; Transient absorption spectra; Transient species

(Received Nov. 28, 2004; accepted Mar. 28, 2005)