

水环境中 OH 自由基的分子探针法测定¹⁾

杨 曦 孔令仁 王连生

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京, 210093)

摘 要 采用水杨酸分析水体中羟基 (OH) 的分子探针, 测定了紫外光照下 NO_3^- 和 NO_2^- 体系中 OH 的稳态浓度和量子产率, 并在此基础上估算了天然水体中 OH 自由基的生成速率和清除有机污染物的速率.

关键词 自由基, 光化学, 水杨酸.

近年来, 自由基的生成和反应机制引起了环境化学界的关注. 发展快速、简便的分析方法定性、定量测定自由基 (尤其是 OH 自由基), 不仅对于了解天然水体中自由基的环境行为以及有机污染物的归趋十分必要, 而且对于确定各种高级氧化过程中的活性中间体及其反应机制也有重要意义.

多年来, 国内外学者发展了多种测定自由基的方法, 包括电子自旋共振 (ESR)、高效液相色谱 (HPLC)、化学发光法和分光光度法等. 然而, 这些方法通常需要用到的比较昂贵的分析仪器或试剂 (如自旋捕获剂), 或者分析程序繁琐. 结合图谱方法, 利用各种分子探针 (Molecular probe) 技术可以快速、简便、准确地测定各种自由基^[1].

本研究拟结合常规的 HPLC 和紫外吸收光谱分析方法, 首先考察水杨酸 (SA) 作为分子探针的适用性, 然后以天然水体中两种重要的光化学活性离子 (NO_3^- 和 NO_2^-) 为研究对象, 通过动力学分析, 测定体系中 OH 自由基的稳态浓度和量子产率, 并在此基础上估算了天然水体中 OH 自由基的生成速率和清除有机污染物的速率.

1 水杨酸作为 OH 自由基分子探针的依据

水溶液中水杨酸在 $\text{pH}=5$ 时, 4h 内的光解率为 7.4%, 在 $\text{pH}=2$ 时, 4h 内的光解率为 4.6%, 说明水杨酸在此实验条件下直接光解很慢. 而在 $\text{pH}=12$ 时, 水杨酸 2h 的光解速率达到 19.0%^[2], 证实了 SA 与 OH 的反应; 没有任何证据表明 SA 和体系中其它活性物种反应. 其次, SA 与 OH 反应为扩散控制 ($k_B=2.2 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[3]), 从而无需高浓度的 SA 与 OH 的其它衰减途径竞争. 另外, 可以采用 HPLC 法或紫外吸收法方便地测定 SA 浓度的变化. 在本研究的条件下, SA 难以直接光解. 综上所述, 可以选择 SA 作为 NO_3^- ($\text{pH}=5$) 和 NO_2^- ($\text{pH}=5$) 体系中 OH 自由基的分子探针.

2 NO_3^- 和 NO_2^- 体系中 OH 自由基的稳态浓度

本实验采用两种动力学研究方法分析 NO_3^- 和 NO_2^- 体系中 OH 自由基的稳态浓度^[4].

1) 国家自然科学基金 (编号: 20207004) 和江苏省自然科学基金 (编号: DK2002413) 资助项目.

对于所有浓度的 NO_3^- 体系, SA 浓度的降低与光解时间之间存在良好的线性关系, 可以近似地用 SA 浓度的降低值除以光照时间来计算 SA 的消失速率 (R). 以 $1/R$ 对 $1/[\text{SA}]_0$ 作图, 可计算出在没有 SA 时, NO_3^- 体系中 OH 自由基的稳态浓度 $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ 为 $2.25 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 对于 NO_2^- 体系, $\ln[\text{SA}]$ 与光照时间作图可得一条直线, 斜率 k_p 为 0.663 h^{-1} , 该体系中 OH 自由基的稳态浓度为 $8.37 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 NO_3^- 和 NO_2^- 光化学体系中 OH 自由基的量子产率

草酸铁钾露光计测得光强 I_0 的实验平均值为 $1.7 \times 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$.

NO_3^- 和 NO_2^- 体系中 OH 的表观量子产率 (ϕ_{OH}) 定义为体系吸收每个光子后可产生的 OH 自由基数. ϕ_{OH} 可表示为: $\phi_{\text{OH}} = FV/I_0(1 - 10^{-A})$, 式中, V 和 A 分别为体系和吸光体积和吸光值, F 表示 OH 的生成速率, 括号内一项表示体系吸收入射光的系数. 对于 NO_3^- 体系, 313nm 处的 $\phi_{\text{OH}} = 0.010$. 对于 NO_2^- 体系, 313nm 处的 $\phi_{\text{OH}} = 0.078$.

4 天然水体中 OH 自由基的生成速率和清除有机污染物的速率

天然水体中 NO_3^- 光化学反应生成 OH 的速率为 $k_d[\text{NO}_3^-] = k_a \phi_{\text{OH}}[\text{NO}_3^-]$, 其中 k_d 为 NO_3^- 的光解速率常数, k_a 为 NO_3^- 的阳光光子吸收速率. 本研究测得 $\phi_{\text{OH}} = 0.010$, 对于北纬 40° 处的仲夏中午, $k_a = 1.78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 淡水中 NO_3^- 的合理浓度为 10^{-5} 到 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5, 6]. 将这些数据代入上式, 可估算该条件下 NO_3^- 光解生成 OH 的速率大约为 1.8×10^{-12} 至 $1.8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

地表水中 NO_2^- 的合理浓度为 10^{-8} 到 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其光解生成 OH 的速率大约为 1.4×10^{-14} 至 $1.4 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 比 NO_3^- 光解生成 OH 的速率低 2 个数量级.

淡水中 OH 自由基的主要捕获剂可能是 HCO_3^- 和溶解有机物 (DOM), 因而表层水体中 OH 的浓度可通过下式计算:

$$\text{OH 的生成速率} = \text{OH 的消失速率} = \{k_{\text{BC}}[\text{HCO}_3^-] + k_{\text{OC}}[\text{DOM}]\}[\text{OH}]$$

式中, k_{BC} 为 OH 和 HCO_3^- (约 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的反应速率常数 ($10^7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); k_{OC} 为 OH 与 DOM 的平均反应速率常数.

DOM 大多活性不高, Brezonik 等发现多种天然水体中 DOM 与 OH 的反应速率常数在一个很窄的范围内 ($2.3 \pm 0.77 \times 10^4 (\text{mg} \cdot \text{C} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot \text{s}^{-1}$)^[8]. 本文取 $k_{\text{OC}} \approx 10^8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 取 $[\text{DOM}] = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (大约相当于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的有机结构单元). 所以, 对于 NO_3^- 生成 OH 的生成速率 (取均值 $9.0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 有: $9.0 \times 10^{-12} = \{10^7 \times 10^{-3} + 10^8 \times 10^{-5}\}[\text{OH}]$, 即 $[\text{OH}] = 8.2 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

水体中 OH 清除有机污染物 C 的速率 (取 $k_{\text{C}} \approx 5 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 为:

$$-d[\text{C}]/dt = k_{\text{C}}[\text{OH}][\text{C}] = k'[\text{C}]$$

式中, k' ($= 0.35 \text{ d}^{-1}$) 是基于上面的 $[\text{OH}]$ 值得到的有机污染物 C 在水面的假一级消失速率常数.

显然, 水体透光层中的混合速率应该比光解速率快. 因而, 可以计算透光层中 OH 的平均生成速率 $v(z)$ 和面积生成通量 (F_A). 假设某一湖泊的漫射光消减系数 (k_{R}) 是

1.4m^{-1} , 而透光层约为 $4.6k_R$ (6.4m), 则有:

$$N(z) = 9.0 \times 10^{-12} \times [1 - \exp(-k_R z)] / z k_R = 1.0 \times 10^{-12} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

相应地, $F_A \approx N_0 / k_R^{[5]} = 6.7 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 透光层中 $[\text{OH}^-]$ 的平均值为 $9.1 \times 10^{-17} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 而污染物 C 的 k' 值为 $4.6 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$, 即半衰期约 18d. 可见, 由于 NO_3^- 光解产生 OH 自由基, 透光层中有机物的光解速率相当快.

参 考 文 献

- [1] Kieber R J, Li A, Seaton P J, Production of Nitrite from the Photodegradation of Dissolved Organic Matter in Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33** 993—998
- [2] 丁立, 陈双全, 杨曦, 几种光化学体系中羟基自由基的产生和测定. 上海环境科学, 1999, **18** (10): 475—477
- [3] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P et al., Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (OH/O^-) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**: 513—886
- [4] 杨曦, 典型有机污染物的光降解研究. 南京大学博士学位论文, 2000
- [5] Brezonik P L, Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems. Lewis Publishers, Boca Raton, 1994
- [6] Wersin P, Hohener P, Giovanoli R et al., Early Diagenetic Influences on Iron Transformations in a Freshwater Lake Sediment. *Chem. Geol.*, 1991, **90** 233,252
- [7] 傅献彩主编, 实用化学便览, 南京: 南京大学出版社, 1999
- [8] Brezonik P L, Fulkerson Brekken J, Nitrate Induced Photolysis in Natural Waters: Controls on Concentrations of Hydroxyl Radical Photo Intermediates by Natural Scavenging Agents. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32** 3004—3010

DETERMINATION OF HYDROXYL RADICALS IN AQUATIC ENVIRONMENT WITH A NEW MOLECULAR PROBE

YANG Xi KONG Ling-ren WANG Lian-sheng

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210093)

ABSTRACT

In this paper, salicylic acid was used as a molecular probe to determine hydroxyl radicals in aquatic system. The steady state concentrations and quantum yields of hydroxyl radicals formed by ultraviolet irradiation of nitrate and nitrite solutions were explored. Formation rate of hydroxyl radicals and removal rate of organic pollutants through oxidation with hydroxyl radical in natural water were estimated on the basis of above results.

Keywords: reactive oxygen species, photochemistry, salicylic acid.