

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.02.002

臭氧氧化过程中羟基自由基产率测定与分析

刘永泽, 江 进, 马 军, 罗从伟, 皇甫小留, 郭忠凯

(城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 150090 哈尔滨)

摘 要: 为研究臭氧氧化过程中 $\text{OH}\cdot$ 的产生, 利用“叔丁醇方法”测定了芳香类、胺类、烯烃类等活性物质与 O_3 反应过程中 $\text{OH}\cdot$ 的产率, 并进一步测定了不同水体条件下 O_3 氧化过程中的 $\text{OH}\cdot$ 产率. 结果表明: 芳香类物质与 O_3 反应的 $\text{OH}\cdot$ 产率在 10%~30%; 胺类物质与 O_3 反应的 $\text{OH}\cdot$ 产率在 15%~35%; 烯烃类物质与 O_3 反应迅速, 但基本没有 $\text{OH}\cdot$ 产生; OH^- 诱导 O_3 分解产生 $\text{OH}\cdot$ 的产率为 41%. 在不同水体的 O_3 氧化过程中, 水中背景成分中 DOC 越高时 $\text{OH}\cdot$ 的产率越低, 这是由于 OH^- 与背景成分中有机活性物质相互竞争产生 $\text{OH}\cdot$. 一般情况下, $\text{OH}\cdot$ 的产率为地下水>地表水>污水厂二级出水.

关键词: 臭氧; $\text{OH}\cdot$ 产率; 芳香类物质; 胺类物质; 烯烃类物质

中图分类号: TU991.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2015)02-0009-04

Determination of hydroxyl radical yields in the ozone reactions

LIU Yongze, JIANG Jin, MA Jun, LUO Congwei, HUANGFU Xiaoliu, GUO Zhongkai

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment(Harbin Institute of Technology), 150090 Harbin, China)

Abstract: To investigate the hydroxyl radical ($\text{OH}\cdot$) formation during ozonation, $\text{OH}\cdot$ yields (Φ) in the reactions of O_3 with O_3 reactive compounds such as electron-activated aromatic compounds and amines were determined by the “tBuOH $\cdot$ assay”. In addition, the Φ values in the ozonation of waste water effluent, surface water and groundwater were investigated. The results showed that the Φ values in the reactions of aromatic compounds, amines and olefins with ozone were in the range of 10%–30%, 15%–35% and 0, respectively. The Φ value was about 41% in the reaction of hydroxyl ion (OH^-) with ozone. Competition of OH^- with water matrix for O_3 consumption resulted in lower Φ value in waters with higher content of DOC. Generally, the Φ values were in the trend of groundwater> surface water> waste water effluent.

Keywords: O_3 ; $\text{OH}\cdot$ yield; aromatic compounds; amines; olefins

O_3 氧化因工艺因能有效去除水中微量有机污染物成为保障饮用水水质安全的关键工艺^[1]. 在 O_3 氧化过程中, 除了 O_3 分子的直接氧化作用外, 间接产生的羟基自由基 ($\text{OH}\cdot$) 对高稳定性微量有机物的降解起到重要作用. 研究 O_3 氧化过程中 $\text{OH}\cdot$ 的产率 (Φ) 能够预测高稳定性微量有机污染物的降解规律^[2]. 在 O_3 与 O_3 活性物质(如酚、胺等)反应的过程中, 部分 O_3 氧化中间产物裂解产生 $\text{OH}\cdot$. 活性物质的特性影响着中间产物

的产生、裂解过程, 导致 $\text{OH}\cdot$ 的产率不同. 因此, 利用叔丁醇捕获-甲醛测定的方法(简称“叔丁醇方法”(“tBuOH assay”))^[3] 测定 O_3 与多种 O_3 活性物质反应过程中 $\text{OH}\cdot$ 的产率 (Φ), 进而分析测定 O_3 氧化不同水质水体过程中的表观 $\text{OH}\cdot$ 产率.

叔丁醇方法是利用过量的叔丁醇(tBuOH)完全捕获 O_3 氧化过程中产生的 $\text{OH}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ 与 tBuOH 经过一系列反应计量产生稳定的产物甲醛, 通过测定甲醛的产量来计算 $\text{OH}\cdot$ 的产量, 在 O_3 氧化体系中 1 mol $\text{OH}\cdot$ 产生 0.5 mol 甲醛^[3].

1 实 验

1.1 化学试剂与溶液

芳香类化合物(对甲酚、2,6-二甲基苯酚、苯

收稿日期: 2014-04-23.

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划课题(2012BAC05B02); 城市水资源与水环境重点实验室(哈尔滨工业大学)开放基金(2013DX05).

作者简介: 刘永泽(1986—), 男, 博士研究生;

马 军(1962—), 男, 博士生导师, 长江学者特聘教授.

通信作者: 刘永泽, liuyzhit2008@163.com.

酚、苯醌、对二苯酚、邻二苯酚、间二苯酚,1,3,5-三甲氧基苯、1,4-二甲氧基苯和1,3,5-三甲基苯),胺类化合物(二甲基胺、二乙基胺、天门冬氨酸、色氨酸、赖氨酸和丝氨酸)和双键类化合物(肉桂酸和山梨酸)均为分析纯,用超纯水(MilliQ water)配置为0.5或10 mmol/L溶液。所用叔丁醇为色谱纯。饱和 O_3 水采用在低温纯水中(4℃)连续曝 O_2/O_3 混合气(法国得利满臭氧发生器制备,型号为TOGC2B)的方法制备,饱和 O_3 水的浓度为0.3~0.5 mmol/L,用260 nm波长处紫外吸光度测定($\varepsilon = 3\,000\text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

1.2 实验方法

实验在25 mL具塞试剂瓶中进行,瓶内23 mL反应液中含有1或0.5 mmol/L的模型化合物和50 mmol/L叔丁醇,用10 mmol/L的磷酸缓冲控制 $\text{pH} = 8.0$ 。向反应液中加入0.5, 1.0, 1.5 mL的饱和 O_3 水使 O_3 的投量分别为10, 20, 30 $\mu\text{mol/L}$,快速混匀后封盖以避免 O_3 挥发。溶液用20℃水浴恒温,待 O_3 消耗至尽时,测定体系内产生的甲醛的量。

1.3 分析方法

甲醛测定采用Hantzsch显色法^[4]:取出5 mL水样与2 mL显色剂(2 mol/L乙酸铵、0.05 mol/L乙酸和0.02 mol/L乙酰丙酮混合液)混匀,定容至10 mL,在50℃水浴中加热30 min后冷却,在412 nm处测定($\varepsilon = 7\,530\text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。该方法检测限为0.25 $\mu\text{mol/L}$,重现性良好,误差在2%以内。

2 结果与讨论

2.1 芳香类化合物与 O_3 反应过程中的 $OH\cdot$ 产率

芳香类化合物与 O_3 的反应速率与芳香环上取代基的电子特性有关,反应速率一般为 $10^3 \sim 10^6\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,如表1所示。供电子基团如酚羟基、甲氧基能活化芳香环,加快其与 O_3 的反应速率。在芳香类化合物与 O_3 反应的过程中,第一步产生臭氧加成物,如图1中反应(1)所示^[5]。生成的臭氧加成物的裂解有以下几个路径(见图1):①形成臭氧化物,最终裂解为已二烯类化合物,如反应(2)所示;②裂解产生臭氧负离子($O_3^{\cdot-}$), $O_3^{\cdot-}$ 结合一个氢离子最终产生 $OH\cdot$,如反应(3)所示;③裂解产生单线态氧(1O_2)和羟基化产物,如反应(4)所示;④裂解产生过氧自由基($O_2^{\cdot-}$)和酚氧自由基(反应(5)) $O_2^{\cdot-}$ 与 O_3 经过一电子转移产生 $O_3^{\cdot-}$,进而产生 $OH\cdot$ 。

在这些反应中,反应(3)和(5)裂解最终产生

$OH\cdot$ 。芳香类化合物上的不同取代基导致上述这些反应进行的比例不同,从而导致不同的 $OH\cdot$ 产率。如表1所示,除间二苯酚外,大部分的芳香类物质与 O_3 反应的 $OH\cdot$ 产率都在15%~25%。尽管间二苯酚与邻二苯酚、对二苯酚一样均含有两个酚羟基,在与 O_3 的反应过程中却差异很大,其与 O_3 反应的 $OH\cdot$ 产率仅为6.8%。在二羟基酚与氯反应的研究中,间二苯酚导致的三氯乙烯的生成量远远高于对二苯酚和邻二苯酚^[6]。这种差异在 O_3 的反应中同样能观察到,可能是由于间位的酚羟基使得臭氧加成物更加稳定,从而不容易裂解产生活性较强的 $OH\cdot$ 。

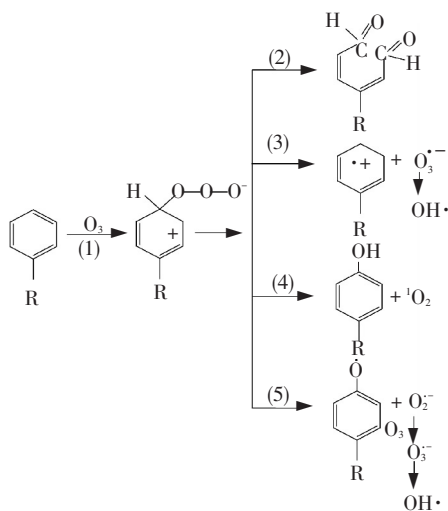


图1 芳香类化合物与 O_3 反应路径

2.2 胺类化合物与 O_3 反应过程中的 $OH\cdot$ 产率

一般来讲,对于伯、仲、叔等脂肪胺类化合物, O_3 更倾向于进攻氮元素从而形成臭氧加合物。臭氧加合物通过杂环裂解产生 $OH\cdot$,同时也会裂解产生 1O_2 和相应的N-氧化合物或者羟胺类化合物^[5]。如表1所示,除了两个叔胺(三乙胺和三甲胺,产率分别为8.0%和10.0%),这些胺类化合物与 O_3 反应的 $OH\cdot$ 产率在24%~36%。

对于 O_3 和叔胺的臭氧加合物,裂解产生N-氧化合物和 1O_2 的路径更易发生,而电子转移或杂环裂解导致的 $OH\cdot$ 产生的路径相对较困难^[3]。在大量的氨基酸中,有些与 O_3 反应的 $OH\cdot$ 产率很低,如色氨酸(仅为5.9%),如表1所示。这是由于这些物质与 O_3 反应时,其活性点位主要是组分中的吡啉环或者双键官能团,而这些官能团与 O_3 反应不产生 $OH\cdot$ (如以下讨论),这从其与 O_3 反应较高的反应速率也能看出($10^5 \sim 10^6\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[10]。

表 1 O₃ 与活性物质反应的二级反应速率常数及 OH· 产率

分类	物质名称	pKa	$k_{\text{O}_3}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})^{[5]}$	$k_{\text{O}_3}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ pH=8.0 ^a	OH·产率/%
芳香类物质	对甲酚	9.90	3×10 ⁴	3×10 ⁴	23.8±1.5
	2,6-二甲酚		9.88×10 ⁴	9.88×10 ⁴	25.7±2.8
	苯酚		1 300	1.74×10 ⁷	24.0±4
	苯酚阴离子		1.4×10 ⁹		25.3±0.1
	对二苯酚		1.5×10 ⁶ [9]	>1.74×10 ⁷ ^b	43.0±7 ^[8]
					18.2±2.6
	对苯醌		2.5×10 ³ [5]	2.5×10 ³	23.3±7.8
	邻二苯酚		2.86×10 ⁵ [9]	>1.74×10 ⁷ ^b	25.5±1.3
					24.0±4 ^[8]
	间二苯酚		9.1×10 ⁴ [9]	>1.74×10 ⁷ ^b	6.8±2.2
胺类物质	1,3,5-三甲氧苯		9.4×10 ⁵	9.4×10 ⁵	16±2.5 ^[8]
					10.2±0.3
	1,4-二甲氧基苯		1.3×10 ⁵	1.3×10 ⁵	18.0±3 ^[8]
					26.5±2.9
	1,3,5-三甲苯		700	700	12.6±2.8
	天门冬氨酸	9.82	4.1×10 ⁴	6.11×10 ²	29.8±1.4
	二乙胺	10.49	6.2×10 ⁵	2.00×10 ³	24.9±0.2
	甘氨酸	9.78	1.3×10 ⁵	2.12×10 ³	36.5±2.4
	三乙胺	11.01	2.1×10 ⁶	2.05×10 ³	8.0±3.4
	三甲胺	9.76	4.1×10 ⁶	7.00×10 ⁴	15 ^[3]
烯烃类					10.1±0.3
	色氨酸	9.38	7×10 ⁶	2.80×10 ⁵	5.9±0.5
	赖氨酸	9.18	3.1×10 ⁴	1.92×10 ³	24.2±3.1
	丝氨酸	9.21	1.29×10 ⁵	7.49×10 ³	31.3±1.4
	肉桂酸		3.8×10 ⁵	3.8×10 ⁵	1.1±0.6
其他	山梨酸	4.76	3.2×10 ⁵	9.6×10 ⁵	1.0±0.3
	OH ⁻		70~160	960	44.8
	H ₂ O ₂	11.60	5.6×10 ⁶	1.4×10 ³	50 ^[7]
					50.1±0.4

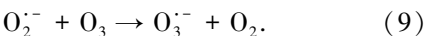
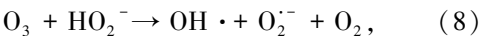
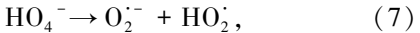
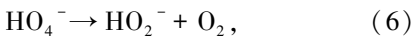
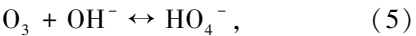
a. 在 pH=8 时的速率常数通过 $k = (k_2 + k_1 \times 10^{\text{pH}-\text{pKa}})/(1 + 10^{\text{pH}-\text{pKa}})$ 得到, k_1 和 k_2 分别为非解离态和解离态物种的二级反应速率常数, 其中对于氮类化合物 k_1 假设为 0; b. 对于含有两个酚羟基的物种, 由于缺少解离态的速率常数 k_2 , 在 pH=8 时的速率常数无法计算得到, 但根据酚羟基的供电子作用可以估计: 含有两个酚羟基的物质与 O₃ 的反应速率常数比苯酚的大。

2.3 双键类化合物与 O₃ 反应过程中的 OH· 产率

双键类化合物与 O₃ 反应相当快速, 二级反应速率常数一般为 10⁵~10⁶ L·mol⁻¹·s⁻¹, 如表 1 所示. 该类反应主要是通过环加成反应进行, 没有臭氧自由基(O₃^{·-})和过氧化自由基(O₂^{·-})产生. 肉桂酸和山梨酸与 O₃ 反应后的自由基产率几乎为 0, 如表 1 所示. 尽管一电子转移反应也存在, 但是该类反应的贡献很小^[5].

2.4 OH⁻与 O₃ 反应过程中的 OH· 产率

除上述有机活性物质外, 水体背景成分中的氢氧根(OH⁻)也能诱导 O₃ 分解产生 OH·^[11]. 实验结果表明, OH⁻与 O₃ 的一系列反应中, OH· 的产率为 41%左右. 结合近来的研究推测, OH⁻与 O₃ 的反应可以用下式表示^[12]:



反应(7)与(6)竞争分别产生 HO₂⁻和O₂^{·-}, 进而与 O₃ 反应产生 OH·. 这可以解释该反应的 OH· 产率与 H₂O₂ 和 O₃ 的反应(50%)相差不大的结果.

2.5 不同水质背景下 O₃ 反应过程中的 OH· 产率

在实际水体中, O₃ 可以选择性地与背景中的有机官能团(如上所述酚类、胺类等)快速反应产生 OH·. 而这些有机成分结构复杂, 活性官能团的含量不易精确描述, 其浓度一般在 μmol/L 级别, 与有机物综合指标(如 DOC)呈正相关关系. 此外, 水体缓冲体系下的 OH⁻也会诱导分解产生 OH·. 利用“叔丁醇方法”考察了 3 种不同水质水体(水质参数见表 2)在 O₃ 氧化过程中的 OH· 产

率,结果如图 2 所示.

表 2 不同水体水质参数

水体	DOC/(mg · L ⁻¹)	碱度/(mmol · L ⁻¹)	pH
污水厂二级出水	7.70	2.10	7.8
地表水	4.41	1.08	7.6
地下水	1.74	4.49	7.9

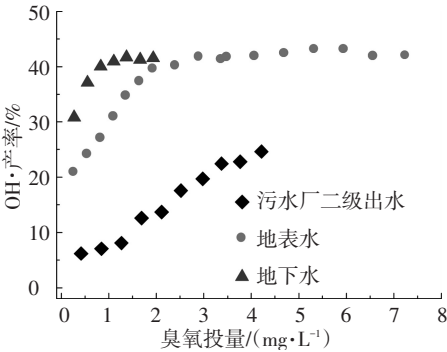


图 2 不同水质水体在不同 O₃ 投量下的 OH· 产率

如图 2 所示,在 3 种水体中,随着 O₃ 投量的增加,OH· 的产率逐渐增加.因为:1) 烯烃类化合物消耗 O₃ 迅速且不产生 OH·,低 O₃ 投量时对 OH· 产率影响较大,随着 O₃ 投量的增加,这种影响减弱;2) O₃ 活性物质随着 O₃ 投量的增加而逐渐消耗,由 OH⁻ 诱导的 O₃ 分解产生 OH· 的过程逐渐重要,而后者的 OH· 产率(41%) 高于由活性物质诱导的 OH· 产率(10%~30%).如图 2 中地表水和地下水所示,随着 O₃ 投量的增加,OH· 产率增加至 41%,然后保持不变.这就表明当水中活性物质耗尽时,诱导 O₃ 分解的将是 OH⁻.水中含有的活性物质越多(即 DOC 越高)时,OH· 的产率越低.如图 2 所示,在所研究的 3 种水体中,OH· 产率的规律为:污水厂二级出水<地表水<地下水,与水体中 DOC 的含量呈相反规律.

3 结 论

- 1) 芳香类和胺类物质与 O₃ 反应的 OH· 产率在 10%~35%;烯烃类物质与 O₃ 反应迅速,但基本没有 OH· 产生;OH⁻ 诱导 O₃ 分解产生 OH· 的产率为 41%.
- 2) 水体背景成分中有机活性物质与 OH⁻ 相互竞争和 O₃ 反应产生 OH·. 随着 O₃ 投量的增加,有机活性物质逐渐消耗至尽,OH⁻ 与 O₃ 反应的贡献逐渐增大,OH· 的产率逐渐升高.
- 3) 一般情况下,O₃ 氧化过程中 OH· 产率的规律为:污水厂二级出水<地表水<地下水,与水体中 DOC 的含量呈相反规律.

参考文献

[1] 马军,刘正乾,虞启义,等. 臭氧多相催化氧化除污染技术研究动态[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2009, 26(1): 1-15.

[2] NOÖTHE T, FAHLENKAMP H, VON SONNTAG C. Ozonation of wastewater: rate of ozone consumption and hydroxyl radical yield [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(15): 5990-5995.

[3] FLYUNT R, LEITZKE A, MARK G, et al. Determination of OH·, O₂⁻, and hydroperoxide yields in ozone reactions in aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(30): 7242-7253.

[4] NASH T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction [J]. Biochemical Journal, 1953, 55(3): 416-421.

[5] VON SONNTAG C, VON GUNTEN U. Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: from basic principles to applications[M]. London: Iwa Publishing, 2012.

[6] BOYCE S D, HORNIG J F. Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid[J]. Environmental Science & Technology, 1983, 17(4): 202-211.

[7] FISCHBACHER A, VON SONNTAG J, VON SONNTAG C, et al. The OH· radical yield in the H₂O₂ + O₃ (peroxone) reaction [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(17): 9959-9964.

[8] MVULA E, VON SONNTAG C. Ozonolysis of phenols in aqueous solution [J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2003, 1(10): 1749-1756.

[9] GUROL M D, NEKOUINAINI S. Kinetic behavior of ozone in aqueous solutions of substituted phenols[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1984, 23(1): 54-60.

[10] PRYOR W A, GIAMALVA D H, CHURCH D F. Kinetics of ozonation. 2. Amino acids and model compounds in water and comparisons to rates in nonpolar solvents[J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106(23): 7094-7100.

[11] VON GUNTEN U. Ozonation of drinking water: Part I. oxidation kinetics and product formation [J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443-1467.

[12] MERÉNYI G, LIND J, NAUMOV S, et al. Reaction of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process): a revision of current mechanistic concepts based on thermokinetic and quantum-chemical considerations[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(9): 3505-3507.

(编辑 刘 形)