

# 氧化剂和阴离子对 4-硝基酚光化学降解的影响

## Effects of Oxidants and Cations on the Photochemical Degradation of 4-Nitrophenol

孙震<sup>1,2</sup> 郁志勇<sup>1</sup> 朱燕<sup>1</sup> 李洁<sup>1</sup>  
Sun Zhen<sup>1,2</sup> Yu Zhiyong<sup>1</sup> Zhu Yan<sup>1</sup> Li Jie<sup>1</sup>

(1. 中国人民大学环境学院 北京 100872; 2. 北京出入境检验检疫局技术中心 北京 100026)

(1. School of Environment, Renmin University of China, Beijing, 100872, China;

2. Beijing Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Beijing, 100026, China)

**摘要** 在紫外光作用下, 采用静态方法研究氧化剂 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KIO}_4$ ) 和阴离子 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ac}^-$ ) 对 4-硝基酚光化学降解的影响。结果表明, 紫外光不能降解 20 mg/L 4-硝基酚。  $\text{H}_2\text{O}_2$  能够明显加速 4-硝基酚光化学降解,  $\text{KIO}_4$  能够显著加速 4-硝基酚光化学降解,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ac}^-$  对 4-硝基酚光化学降解没有影响。  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ac}^-$  稍微抑制  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加速作用,  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加速作用没有影响。  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{KIO}_4$  的加速作用没有影响,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ac}^-$  能够稍微抑制  $\text{KIO}_4$  的加速作用。

**关键词** 4-硝基酚 氧化剂 阴离子 光化学降解

中图分类号 O625.613; X703

**Abstract** Under the UV-light, effects of oxidants and cations on the photochemical degradation of 4-nitrophenol 4-NP were studied by static method. The results showed that 20 mg/L 4-NP could not be degraded by UV-light,  $\text{H}_2\text{O}_2$  can evidently accelerate the photochemical degradation of 4-NP,  $\text{KIO}_4$  can strikingly accelerate the photochemical degradation of 4-NP,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ac}^-$  have no influence on the photochemical degradation of 4-NP.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ac}^-$  can slightly inhibit the acceleration effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  has no influence on the acceleration effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  have no influence on the acceleration effect of  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ac}^-$  can slightly inhibit the acceleration effect of  $\text{KIO}_4$ .

**Key words** 4-nitrophenol, oxidants, cation, photochemical degradation

酚类化合物具有致癌、致畸、致突变性的潜在毒性, 它们存在于炼油、炼焦、造纸、塑料、化工等工业废水中。文献 [1] 研究了紫外光作用下 Fenton 试剂 ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) 对氯酚矿化程度的影响; 文献 [2~3] 研究了紫外光作用下金属离子和氧化剂对氯酚光化学降解的影响。相对而言, 有关阴离子对包括酚类化合物在内的有机污染物光化学降解的影响的研究并不多见。美国环保局所列出的污染物黑名单上包括 4-硝基酚。本文研究氧化剂 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KIO}_4$ ) 和阴离子 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ac}^-$ ) 单独使用和共同使用时对 4-硝基酚光化学降解的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

KCl, KBr,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaAc, 4-硝基酚 (记作 4-NP),  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KIO}_4$  皆为分析纯。

紫外灯是石英紫外线杀菌灯, 30 W, 主谱线为 253.7 nm, 由北京海淀空军后勤高温复合材料厂生产。721 型分光光度计由上海精密科学仪器有限公司生产。

### 1.2 实验步骤

用上述 4 种盐配制  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ac}^-$  溶液

(1) 配制 20 mg/L 4-硝基酚 +  $m \times 10^{-4}$  mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  或阴离子 ( $m$  值见表 1), 放在紫外线下照射 (灯管与液面相距 3.5 cm, 光降解溶液体积为 1L), 同时打开搅拌机。在  $t = 0, 1$  h 时取样, 用分光光度计

在  $\lambda = 350 \text{ nm}$  (衰减档 3) 处测定吸光度。

(2) 配制  $20 \text{ mg/L}$  4-硝基酚 +  $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $n \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  阴离子 ( $n$  值见表 2, 下同), 其余操作同上。

(3) 配制  $20 \text{ mg/L}$  4-硝基酚 +  $0.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{KIO}_4$  +  $n \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  阴离子, 其余操作同上。

## 2 结果与分析

### 2.1 过氧化氢和阴离子对 4-硝基酚光化学降解的影响

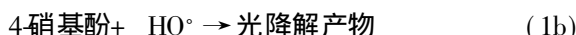
从表 1 可以看出: 在实验条件下, 紫外光不能降解  $20 \text{ mg/L}$  4-硝基酚。  $\text{H}_2\text{O}_2$  能够加速 4-硝基酚光化学降解, 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度增加, 4-硝基酚光化学降解程度增加。

**Table 1** Effects of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and cations on the photochemical degradation of 4-nitrophenol

体系 System	$m$	4-NP 剩余率 Residual ratio of 4-NP (%)	
		$t = 0$	$t = 1 \text{ h}$
a	0	100	100
	2	100	94.50
	3	100	91.89
	4	100	91.38
	5	100	89.38
b	0	100	100
	2	100	100
	3	100	100
	4	100	100
	5	100	100
A	0	100	91.89
	2	100	91.89
	3	100	93.18
	4	100	94.23
	5	100	94.23
B	0	100	91.89
	2	100	93.21
	3	100	94.50
	4	100	94.50
	5	100	94.50
C	0	100	91.89
	2	100	91.89
	3	100	91.89
	4	100	91.89
	5	100	91.89
D	0	100	91.89
	2	100	94.20
	3	100	94.50
	4	100	94.50
	5	100	94.50

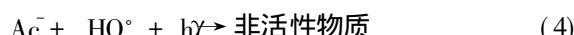
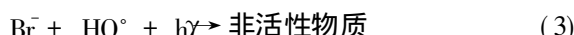
a:  $20 \text{ mg/L}$  4-NP +  $m \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , b:  $20 \text{ mg/L}$  4-NP +  $m \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  X (X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ac}^-$ ), A:  $20 \text{ mg/L}$  4-NP +  $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $m \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{Cl}^-$ , B:  $20 \text{ mg/L}$  4-NP +  $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $m \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{Br}^-$ , C:  $20 \text{ mg/L}$  4-NP +  $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $m \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{SO}_4^{2-}$ , D:  $20 \text{ mg/L}$  4-NP +  $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $m \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{Ac}^-$ 。

度增加。  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ac}^-$  对 4-硝基酚光化学降解没有影响。  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用机理已被广泛接受<sup>[4]</sup>, 如式 (1a)、(1b) 所示:



从表 1 可以看出: 在实验条件下,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Ac}^-$  稍微抑制  $\text{H}_2\text{O}_2$  对 4-硝基酚光化学降解的加速作用, 而且随着这 3 种阴离子浓度增加, 这种抑制作用也在稍微增强。  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加速作用没有影响。

$\text{H}_2\text{O}_2$  产生的活性物质  $\text{HO}^\bullet$  进攻 4-硝基酚使其浓度降低;  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Ac}^-$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生的  $\text{HO}^\bullet$  作用导致  $\text{HO}^\bullet$  量减少, 从而抑制 4-硝基酚光化学降解程度。 这 3 种阴离子的反应机理有待于进一步研究确定。



### 2.2 过碘酸钾和阴离子对 4-硝基酚光化学降解的影响

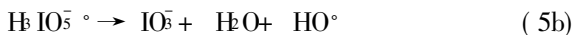
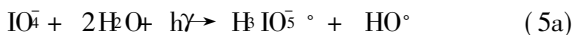
从表 2 可以看出: 在实验条件下,  $\text{KIO}_4$  能够加速 4-硝基酚光化学降解。

**Table 2** Effects of  $\text{KIO}_4$  and cations on the photochemical degradation of 4-nitrophenol

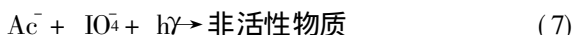
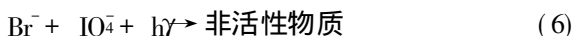
体系 System	$n$	4-NP 剩余率 Residual ratio of 4-NP (%)	
		$t = 0$	$t = 1 \text{ h}$
I	0	100	100
	0.2	100	95.84
	0.3	100	94.50
	0.4	100	93.18
	0.5	100	91.89
	0.5	100	91.89
II	0	100	91.89
	2	100	91.89
	3	100	91.89
	4	100	91.89
	5	100	91.89
III	0	100	91.89
	2	100	92.22
	3	100	94.50
	4	100	94.50
IV	0	100	91.89
	2	100	92.52
	3	100	93.97
	4	100	94.04
	5	100	94.50

I:  $20 \text{ mg/L}$  4-NP +  $m \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{KIO}_4$ , II:  $20 \text{ mg/L}$  4-NP +  $0.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{KIO}_4$  +  $m \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  Y (Y =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), III:  $20 \text{ mg/L}$  4-NP +  $0.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{KIO}_4$  +  $m \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{Br}^-$ , IV:  $20 \text{ mg/L}$  4-NP +  $0.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{KIO}_4$  +  $m \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   $\text{Ac}^-$ 。

4硝基酚光化学降解,随着  $\text{KIO}_4$  浓度增加,4硝基酚降解程度增加。比较表 1 表和表 2 可以发现:  $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$  与  $0.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L KIO}_4$  的加速作用相同,说明  $\text{KIO}_4$  具有显著的加速作用。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{KIO}_4$  的加速作用没有影响, $\text{Br}^-$ 、 $\text{Ac}^-$  能够稍微抑制  $\text{KIO}_4$  的加速作用,随着  $\text{Br}^-$ 、 $\text{Ac}^-$  浓度增加,这种抑制作用也稍微增强。 $\text{KIO}_4$  作用机理如式 (5a)、(5b) 所示<sup>[5]</sup>:



$\text{KIO}_4$  产生的活性物质  $\text{HO}^\circ$  进攻 4硝基酚使其浓度降低; $\text{Br}^-$ 、 $\text{Ac}^-$  与  $\text{KIO}_4$  作用导致  $\text{HO}^\circ$  量减少,从而抑制 4硝基酚光化学降解程度,如式 (6)、(7) 所示:



这两种阴离子的反应机理有待于进一步研究确定。

### 3 结论

(1) 在实验条件下,紫外光不能降解  $20 \text{ mg/L}$  4硝基酚。 $\text{H}_2\text{O}_2$  能够明显加速 4硝基酚光学降解, $\text{KIO}_4$  能够显著加速 4硝基酚光化学降解, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ac}^-$  对 4硝基酚光化学降解没有影响。

(2) 在实验条件下, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Ac}^-$  稍微抑制  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加速作用, $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加速作用没有影响。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{KIO}_4$  的加速作用没有影响, $\text{Br}^-$ 、 $\text{Ac}^-$  能够稍微抑制  $\text{KIO}_4$  的加速作用。

### 参考文献

- 1 郁志勇,宋林,朱燕,等.金属离子和氧化剂对间苯二酚光化学降解的影响.天津师范大学学报(自然科学版),2002,22(4): 7~10,15.
- 2 朱燕,郁志勇,李洁,等.金属离子和氧化剂对 3,5-二氯酚光化学降解的影响.中国环境监测,2002,18(5): 21~24.
- 3 郁志勇,宋林,朱燕,等.金属离子和氧化剂对 4氯酚光化学降解的影响.应用科学学报,2003,21(4): 419~422.
- 4 Chih-Hsiang Liao, Mirat D Gurol. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide. Environ Sci Technol, 1995, 29(12): 3007~3014.
- 5 Pelizzetti E, Carlin V, Minero C, et al. Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on  $\text{TiO}_2$  of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species. New J Chem, 1991, 15: 351~359.

(责任编辑: 邓大玉)

## 我国推出首个白血病病毒血液筛查方法

人类 T 淋巴细胞白血病病毒 (HTLV) 已被证实与成人 T 淋巴细胞白血病和多种神经系统疾病密切相关。目前世界上几乎所有主要国家和地区均已有 HTLV 感染及相关疾病的报道,在日本南部、加勒比海地区、我国福建省部分地区等均存在地方性流行区,人群中感染率最高可达 15%。约有 2%~10% 的 HTLV 感染者经一段潜伏期后会发生致死性白血病或者瘫痪。输血是 HTLV 的主要传播途径之一,日本、美国、法国及许多发达国家早在 20 世纪 80 年代就开始对献血员进行 HTLV 感染筛查。

我国是 1999 年在教育部重点科技计划资助下,由厦门大学生命科学学院、细胞生物学与肿瘤细胞工程教育部重点实验室张军副研究员主持进行人类 T 淋巴细胞白血病病毒重组抗原及抗体诊断试剂盒的研制。目前,张军等科研人员已经利用基因工程技术研制出我国第一个 HTLV 商业试剂盒,并成为在国际上最早采用先进的第 3 代技术的商业试剂盒;它对现有能获得的全部 HTLV 血清的灵敏度达 100%,其特异度达 99.94%,明显优于现有国外同类试剂。

这是我国第一个白血病病毒血液筛查方法,填补了我国一直没有成型的 HTLV 诊断试剂盒的空白,使我国能够在献血者中进行 HTLV 感染筛查,为我国血液安全又增加了一道保险网。

(据《科学时报》)