DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.04.003

苯胺在含富里酸/Fe(Ⅲ) 高盐水体中的光氯化*

胡学锋** 吴 蕾 骆永明

(中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所),烟台,264003)

摘 要 本文以典型芳香胺类有机物苯胺为模型化合物,研究苯胺在模拟太阳光照射下的光转化情况。考察高盐水体中,不同浓度富里酸、Fe(III)及不同 pH条件下,苯胺氯代产物光化学生成的情况,并通过苯胺在实际海水中的光反应,证明苯胺在天然海水中经太阳光照,可以生成其氯代产物。富里酸与铁离子形成络合物,有利于苯胺氯代反应的发生,反应过程中 A-氯苯胺的生成量要高于 2-氯苯胺。在 FA/Fe(III) /CI-共存水环境中,富里酸浓度相对于铁离子浓度对苯胺氯代反应影响小,活性铁物种在该反应中占据相对更重要的地位。 关键词 苯胺,氯代苯胺,富里酸,光转化.

Photochlorination of aniline in Fe(|||) /fulvic acid-containing saline water under simulated solar light irradiation

HU Xuefeng ** WU Lei LUO Yongming

(Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation , Yantai Institute of Coastal Zone Research , Chinese Academy of Sciences , Yantai , 264003 , China)

Abstract: This paper studied the photochemical transformation of aromatic amine under simulated solar light irradiation, using aniline as the model compound. The photochemical formation of chloroanilines in aqueous solution at different pH and different initial concentrations of Fe(III) and fulvic acid were investigated. The photochlorination of aniline in seawater was verified by the reaction of aniline in natural seawater under solar light irradiation. The complexation of fulvic acid with Fe(III) facilitated the formation of chloroaniline, and the amount of 4CA was higher than that of 2CA during photoreaction. Fulvic acid played a minor role toward chlorination when compared with Fe(III) played a major role in the chlorination reaction of aniline.

Keywords: aniline, chloroaniline, fulvic acid, phototransformation.

海水中最主要的阴离子——氯离子平均浓度约 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [1] 氯离子对有机污染物的光转化有重要的影响.Minero 等人 [2] 发现在含 Cl^- 的溶液中,三氯甲烷在 TiO_2 光催化降解过程中形成了四氯化碳,并且推测可能的机理是 TiO_2 的光致空穴氧化 Cl^- 形成相应的自由基 Cl^+ , Cl^+ 进而和 $^+$ CCl_3 反应形成 CCl_4 . Vione 等人 [3] 研究发现,在含有 Fe(III) 的水相中,光照苯酚能产生氯代苯酚,并且推测氯自由基 $(\text{Cl}^+/\text{Cl}_2^{--})$ 是主要的活性氯物种.刘慧等 [4] 对含有三价铁离子和氯离子的水相中双酚 A 的光反应研究发现3-ClBPA的生成.由氯离子与羟基作用形成的氯自由基 ,是使双酚 A 发生氯代反应的活性物种.吴蕾等 [5] 研究了苯胺在含有三价铁离子和氯离子的水相中的氯代反应,发现 FeCl_2^+ 、 FeCl_2^+ 等形态的铁经太阳光激发形成氯自由基 ,使苯胺发生邻位和对位氯代反应.这说明多种有机物在含高浓度 Cl^- 的水体中,经光照会生成氯代产物.

²⁰¹³年9月2日收稿.

^{*} 国家自然科学基金 (41076040,41230858)资助.

^{**} 通讯联系人 ,Tel: 0535-2109080 ,E-mail: xfhu@yic.ac.cn

针对卤代有机物相关的环境行为的研究一直是环境科学及相关领域的研究热点.含氯原子的持久性有机污染物(POPs)具有致癌、致畸、致突变等作用.氯代苯胺类物质是一类典型的氯代芳香胺类污染物,被美国环境保护部认定为对海洋生物有指示毒性的化学物质.氯代苯胺类物质除工业排污进入自然界外,也是开采煤、石油和天然气过程的中间产物^[6-7].除人为来源和生物转化来源外,对氯代苯胺类物质能否也在真实环境中的光化学作用下形成的研究还少有报导^[5].

我们前期研究发现在含有 Fe(III) 的高盐水体中苯胺会发生光致氯代反应 $^{[5]}$,本文进一步考察自然界中广泛存在的富里酸对该反应的影响.本文以苯胺为模型化合物 ,考察富里酸(FA) 和 Fe(III) 浓度以及 pH 等因素对其在含 Cl^- 水溶液体系中光致氯代反应的影响.通过液质联用对其产物氯代苯胺进行鉴定 .高效液相色谱对氯代苯胺进行定量 .紫外-可见吸收光谱对 Fe(III) 和 FA 的络合情况进行表征.该研究有助于对苯胺类化合物在水体中的光化学转化行为的理解 .提醒人们注意在高盐水体中毒性更高的氯代苯胺类中间体的生成.

1 实验部分

1.1 实验药品

富里酸(\geqslant 90%)、2-氯苯胺、4-氯苯胺购自阿拉丁试剂; 苯胺(>99.5%) 购自科密欧化学试剂有限公司; FeCl $_3$ •6H $_2$ O(>99.0%)、NaCl(\geqslant 99.5%) 和 HClO $_4$ (70%—72%) 购自国药集团化学试剂有限公司; 甲醇(>99.9%) 购自百灵威科技有限公司.溶液配制用水由 Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司) 制得.

1.2 光反应及分析测试

光化学实验在直径为 45 mm ,高为 75 mm 的石英反应瓶中进行.反应液与光源的距离为 17 cm.光源采用 300 W 的氙灯 ,并加滤波片(>290 nm) 模拟太阳光 ,用辐照计测量得光功率密度为 39 mW • cm $^{-2}$.反应液总体积 25 mL ,光照实验在室温下进行 ,依次取光照 0.30.60.120.180.240 min 的水样 ,采用 waters 2695e 高效液相色谱 ,配置二极管阵列检测器(2998 PDA) 进行检测 ,采用 C18 反相色谱柱(Sunfire , 4.6 mm×250 mm 5 μ m) ,流动相为甲醇/水(40/60 , V/V) ,恒定流速是 1.0 mL • min $^{-1}$,进样体积为 20 μ L. 溶液的紫外可见吸收光谱通过 Beckman DU -800 紫外可见吸收光谱仪进行测定.文中所有实验均重复操作 3 次 ,采取平均值.苯胺、4-氯苯胺(4CA)、2-氯苯胺(2CA) 的定量 ,均通过对各标准品进行测试确定的标准曲线进行对比而得.海水样品采用固相萃取柱(Waters , Oasis HLB) 萃取 100 mL 反应液后 ,用1 mL 甲醇洗脱 ,收集.4CA 及 2CA 产物通过液质联用 ESI 正离子模式进一步确认.

2 结果与讨论

2.1 FA、Fe(Ⅲ)及两者共存对苯胺光反应的影响

如图 1A 所示 在只含 $0.20~\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 的溶液中 经大于 290~nm 光照射 ,由于溶液中没有物质对光吸收 ,苯胺基本不发生反应. 虽然富里酸 (元素含量测定为: N 0.518%、C 43.695%、H 4.689%、S 0.954%) 对光有吸收 ,但它的加入也没有引起苯胺的明显降解 ,这可能是由于反应中富里酸含量较高 ,吸光后主要引起自身的光敏化降解.只添加 $\text{Fe}(\ \square)$ 以及同时添加富里酸和 $\text{Fe}(\ \square)$ 条件下苯胺光反应的实验显示 ,富里酸和铁共存时苯胺的降解率相对只添加铁离子时有所下降 ,但总体上影响并不大 ,两条件下苯胺降解总量分别为 87%与 93%.但是 ,富里酸和铁离子共存时却促进了氯代苯胺的生成 ,如图 1B 和 1C.富里酸与 $\text{Fe}(\ \square)$,共存体系相对只有 $\text{Fe}(\ \square)$ 的体系 ,氯代产物的产量提高了 ,这说明除我们之前报道的 150 由 150 中 150

富里酸吸光被激发 转移电子给氧气 生成超氧自由基 (O_2^-) O_2^- 通过自身歧化反应转化为 H_2O_2 . 由于富里酸特有的分子结构 其含有多种官能团 如羧基、醇羟基、酚羟基、醌型羰基和酮型羰基 使其对多种金属离子都具有非常强的络合能力. Fe(III) 和富里酸络合后(Fe(III) -FA) ,通过配体金属间的电荷转移在配体内形成 Fe(III) 及富里酸阳离子自由基(FA $^+$) . Fe(III) 也可提供电子给氧气生成 O_2^{--} 然后进

一步转化为 H_2O_2 .Fe(II) 又可被 H_2O_2 氧化生成 Fe(III) 。同时产生 OH.因此富里酸的存在可以促进铁离子及活性氧的循环(方程 1—5) $^{[8]}$.反应过程中生成的 OH 可以和溶液中的 CI^- 反应形成 CI^- / Cl_2 (方程 6) 将苯胺底物进行氯代.也有研究发现 络合物在溶液中有的以胶体或小絮体存在 。氯离子可能在多铁离子的颗粒表面直接氧化成 CI^{\bullet} 。从而使底物氯代产物增多.Fe(III) ,FA 光照下铁循环、活性氧及氯自由基的生成示意图见图 2.

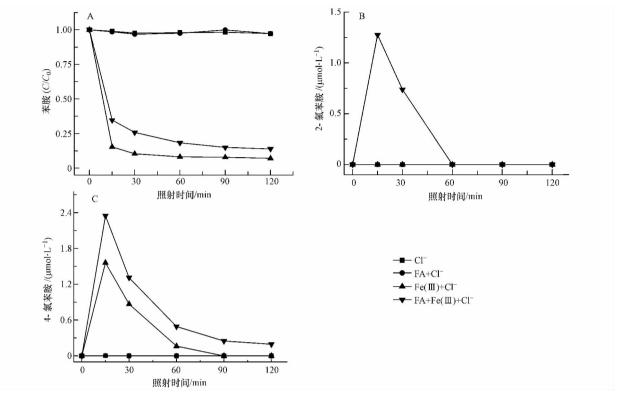


图 1 不同条件下苯胺的降解率(A) 2CA 的生成量(B) 以及 4CA 的生成量(C)

Cl⁻ 0.2 mol•L⁻¹ ,Fe(Ⅲ) 0.5 mmol•L⁻¹ ,FA 5.0 mg•L⁻¹ ,苯胺 0.05 mmol•L⁻¹ ,pH 3.0

Fig.1 Photodegradation rate of aniline (A), photoformation of 2CA (B), and photoformation of 4CA (C) in different reaction conditions

$$FA + h\nu \to FA^* \tag{1}$$

$$FA^* + O_2 \rightarrow Products + O_2^{-\bullet}$$
 (2)

$$2O_2^{-} + 2H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2$$
 (4)

$$H_2O_2 + Fe(\parallel) \rightarrow \bullet OH + Fe(\parallel) + OH^-$$
 (5)

$$\bullet OH + Cl^{-} \rightarrow OH^{-} + Cl \cdot \tag{6}$$

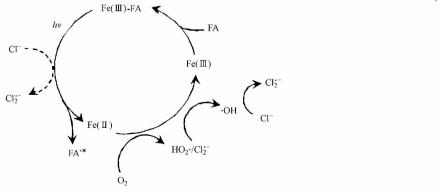


图 2 光照 Fe(Ⅲ) -FA 系统中的铁循环和主要的光化学反应

Fig.2 The iron cycling and main reactions in Fe(Ⅲ) -FA systems

2.2 FA 浓度的影响

如图 3 所示 ,考察了不同富里酸浓度对 FA/Fe(III) ($0.1 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$) $/Cl^-(0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1})$ 体系中苯胺的 氯代反应的影响.富里酸浓度为 $3.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时 ,氯代产物的生成量较高 ,尤其是 2CA 只在此富里酸浓度 才能检测到 ,而在 $1.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 与 $10.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 时 ,并未检测到(见图 3A) .4CA 的最大生成量受富里酸浓度 影响并不明显 ,但反应半小时后 ,富里酸浓度为 $3.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 溶液中 4CA 的量要明显高于其他浓度.这说 明富里酸和铁离子共存条件下 ,中间浓度 $3.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 的富里酸更有利于促进氯代反应.富里酸对有机污染物光化学转化的影响分为两个方面: (1) 富里酸可作为光敏剂 ,促进水中典型有机污染物的光反应; (2) 富里酸也可作为淬灭剂 ,抑制溶液中有机物的光转化.因此 , $10 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 的富里酸浓度可能过高 ,此时更利于猝灭反应中形成的活性自由基.

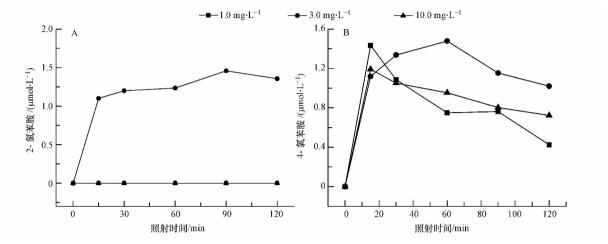


图 3 不同富里酸浓度条件下 2CA 的生成量(A) 以及 4CA 的生成量(B) Cl⁻ 0.2 mol·L⁻¹ ,Fe(Ⅲ) 0.1 mmol·L⁻¹ ,苯胺 0.05 mmol·L⁻¹ ,pH 3.0

Fig.3 Formation of 2CA (A) and 4CA (B) as a function of FA concentration

2.3 Fe(Ⅲ) 浓度的影响

通过对 $FA \ Fe(\ \square) \ / Cl^-$ 和 $FA / Fe(\ \square) \ / Cl^-$ 的水溶液分别进行紫外可见光谱测定 ,发现 3 种物质 $FA / Fe(\ \square) \ / Cl^-$ 共存溶液的吸收光谱曲线和溶液 $FA \ Sextsupering Fa \ Fe(\ \square) \ / Cl^-$ 的吸收光谱加和曲线的峰形不同 吸光范围有所增加(图 4) ,由此确认有 $Fe(\ \square) \ FA$ 络合物形成.

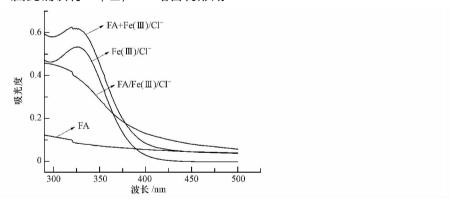


图 4 FA、Fe(Ⅲ) /Cl 和 FA / Fe(Ⅲ) /Cl¯溶液的 UV¬vis 光谱图及 FA 溶液和 Fe(Ⅲ) /Cl¯溶液吸收光谱加和曲线 10 mg•L⁻¹ FA 0.5 mmol•L⁻¹ Fe(Ⅲ) 0.2 mol•L⁻¹ Cl¯

Fig.4 UV-vis absorbance spectra of FA , Fe(\blacksquare) /Cl⁻ , FA/ Fe(\blacksquare) /Cl⁻ , and the summation of FA and Fe(\blacksquare) /Cl⁻ absorbance

 Fe(III) 与富里酸的络合会达到饱和 $^{[8]}$,但过量的 Fe(III) 仍可与 Cl^- 络合,生成易于光解产生氯自由基的 $FeCl_2^+$ 、 $FeCl_2^{2+}$,氯代苯胺的生成量也会继续增加.

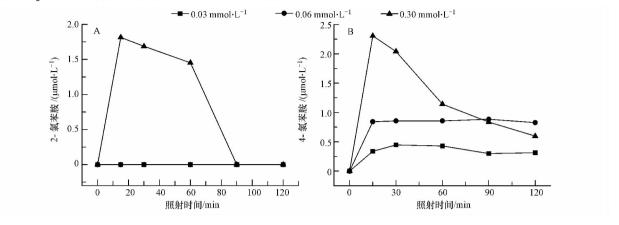


图 5 不同 Fe(Ⅲ) 浓度条件下 2CA 的生成量 (A) 以及 4CA 的生成量 (B)

 Cl^- 0.2 $mol \cdot L^{-1}$,FA 5.0 $mg \cdot L^{-1}$,aniline 0.05 $mmol \cdot L^{-1}$,pH 3.0

Fig.5 Formation of 2CA (A) and 4CA (B) as a function of Fe(III) concentration

2.4 pH 的影响

不同 pH 对 FA/Fe(III) /Cl⁻体系中苯胺的氯代反应影响见图 6.随着 pH 增大 2CA 与 4CA 的生成量均逐渐下降.当 pH 值增大至 3.5 时,只能检测到对位的取代产物 4CA ,邻位取代产物 2CA 未被检测到.

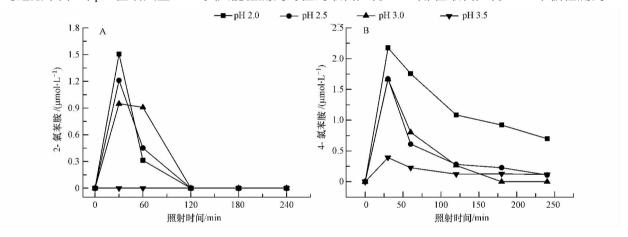


Fig.6 Formation of 2CA (A) and 4CA (B) at different pH value

通过 Visual MINTEQ 进行模拟计算 ,将不同 pH 条件下 ,反应体系(Cl⁻ 0.2 mol • L⁻¹ ,Fe(Ⅲ) 0.5 mmol • L⁻¹ ,FA 5.0 mg • L⁻¹) 中主要铁物种所占百分比列于表 1.

表 1 不同 pH 条件下主要铁物种所占百分比

Table 1	Percentage	composition	of main	Fe	species	in	different	рΗ	values
---------	------------	-------------	---------	----	---------	----	-----------	----	--------

pН	FeCl^{2+} /%	FeOH ²⁺ /%	Fe(OH) $_2^+/\%$	$\mathrm{FA_{2}FeOH}/\%$	$\mathrm{FA_2Fe}^+/\%$	Fe^{3+} /%
2.0	50.0	10.2	0.1	0.1	1.6	37.8
2.5	40.0	25.7	0.7	0.7	2.5	29.6
3.0	23.0	46.7	4.1	3.0	3.5	17.0
3.5	8.7	55.5	15.5	7.0	2.8	6.4

由表 1 可以看出 随着 pH 升高 $Fe(\coprod)$ 与 OH^- 络合物所占的比例很快升高.虽然 $Fe(\coprod)$ 与 OH^- 络合物经模拟太阳光照射可以产生 $\bullet OH^{[3]}$ 然后进一步和 Cl^- 反应生成 Cl^- / Cl_2^{--} ,可以使苯胺发生氯代反

应 然而当前实验结果表明该路径在氯代苯胺的生成中贡献很小.铁离子和 FA 的络合物含量低 ,并且随 pH 升高呈增加的趋势 因此也不是氯代苯胺生成的主要贡献者.氯代苯胺的生成量与 $FeCl^{2+}$ 和 Fe^{3+} 含量 呈正相关 ,有可能是引发苯胺氯代反应的主要因素.然而我们前期研究表明^[5] ,随氯离子浓度增加 , Fe^{3+} 浓度降低 , $FeCl^{2+}$ 浓度增加 ,氯代苯胺生成量增加.因此 , $FeCl^{2+}$ 光解产生 Cl^{\bullet} / Cl_2 一是使苯胺发生氯代反应的主要原因.

2.5 海水样品中氯代苯胺的生成

通过以上实验可知 、苯胺在含 $FA/Fe(III)/Cl^-$ 的酸性水环境中可以发生氯代反应 ,为了了解真实环境中的苯胺氯代是否也进行 因此 ,对光反应 3 h 的真实的海水样品中苯胺($0.05 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$)的转化进行

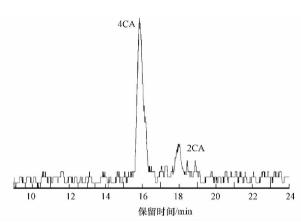


图 7 选择性离子检测苯胺的氯代产物 Fig.7 SIM of chlorinated aniline

了测定.海水样品收集于山东莱州湾(pH 8.16,东经119°13′31″,北纬37°14′49″).由于氯代苯胺生成量很低,因此通过固相萃取进行辅助分析.用液质联用选择 m/z=127.5—128.5 进行监测,发现在保留时间为16.8 min 出现明显的信号,保留时间19.0 min 也有微弱的信号(图7).通过与购买的氯代苯胺保留时间进行对比,保留时间为16.8 min 对应的是4CA,保留时间为19.0 min 对应的是2CA.最终测得海水样品中形成的氯代苯胺的产量大约为0.0003 mmol·L⁻¹,这就在一定程度上证明了苯胺氯代在自然环境中生成的可能性.虽然产量比较低,但是由于氯代产物的高毒性以及氯代反应的普遍存在,使得对这个反应的研究尤为重要.我们在后期的研究中将以不同地点实际取样海水为对象,考察各种影响因素对有机物氯代的影响.

3 结论

实验证明富里酸和铁离子共存的高盐水体中,

苯胺可以发生光氯代反应.富里酸与铁离子形成络合物 ,有利于苯胺氯代反应的发生 ,反应过程中 ACA 的生成量要高于 2CA.另外 在 FA/Fe(III) /CI 共存水环境中 ,富里酸浓度相对于铁离子浓度对苯胺氯代反应影响小 ,活性铁物种在该反应中仍占据相对更重要的地位.本文最后考察了富含 3 种天然成分 $FA \times Fe(III)$ 和 CI 的天然海水中苯胺的光反应 ,发现确实有微量的氯代产物形成.

参考文献

- [1] 冯士筰 李凤岐 李少菁. 海洋科学导论[M]. 北京: 高等教育出版社 ,1999: 58
- [2] Minero C , Maurino V , Calza P , et al. Photocatalytic formation of tetrachloromethane from chloroform and chloride ions [J]. New J Chem , 1997 , 21: 841–842
- [3] Vione D, Maurino V, Minero C, et al. Phenol chlorination and photochlorination in the presence of chloride ions in homogeneous aqueous solution [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 5066–5075
- [4] Liu H, Zhao HM, Quan X, et al. Formation of chlorinated intermediate from bisphenol A in surface saline water under simulated solar light irradiation [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 7712–7717
- [5] Wu L, Hu X F. Photochlorination of aniline in Fe(III) -containing saline water under simulated solar light irradiation [J]. Environ Chem, 2012, 9: 558-563
- [6] An T C, Sun L, Li G Y, et al. Photocatalytic degradation and detoxification of o-chloroaniline in the gas phase: Mechanistic consideration and mutagenicity assessment of its decomposed gaseous intermediate mixture [J]. Appl Catal B, 2011, 102: 140–146
- [7] Hongsawat P, Vangnai A S. Biodegradation pathways of chloroanilines by Acinetobacter baylyi strain GFJ2 [J]. J Hazard Mater, 2011, 186, 1300-1307
- [8] Ou X X, Quan X, Chen S. et al. Atrazine photodegradation in aqueous solution induced by interaction of humic acids and iron: photoformation of iron(II) and hydrogen peroxide [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55: 8650–8656
- [9] Fujii M, Ito H, Rose A L, et al. Transformation dynamics and reactivity of dissolved and colloidal iron in coastal waters [J]. Mar Chem, 2008, 110: 165-175
- [10] Calza P, Maurino V, Minero C, et al. Photoinduced halophenol formation in the presence of iron species or cadmium sulfide [J]. J Photochem Photobiol A, 2005, 170: 61-67