

甲醇-水溶剂中菲和蒽的光化学特性研究

张昌鸣* 张晓航

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

摘 要 以高效液相色谱 (HPLC)、气相色谱-质谱 (GC/MS) 分析了甲醇-水溶剂中菲、蒽在漫反射光和固定紫外波长光照射下的浓度变化和产物; 引入芬顿 (Fenton) 反应研究了菲、蒽的光降解行为和引发机理。菲的光化学产物主要是 1,1-二苯基-2,2-二甲醛、菲酚、邻苯二甲酸二甲酯和 2,6-二叔丁基酚; 蒽的光解产物仅为蒽醌。结果表明, 光照激发菲、蒽的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁是引发光降解的关键步骤, 其光解速率与菲、蒽在紫外光区 ($\lambda < 300 \text{ nm}$) 的吸光度有关。

关键词 菲, 蒽, 光化学, 高效液相色谱, 气相色谱-质谱, 芬顿反应

1 引言

多环芳烃 (PAH) 主要来源于煤、石油的深加工, 大多集中于重质油中。分析这些产品可知, 产品中含有相当数量的 3 环、4 环 PAH, 如菲、蒽、芘、苊等^[1~5]。然而在水、动植物、污泥、大气等环境样品中, 菲、蒽、芘、苊等却几乎检测不出^[6~8], 这与光化学过程有关。

关于 PAH 的光化学、光降解的行为研究已有些报道。如 An 等^[9]应用紫外-过氧化氢 ($\text{UV-H}_2\text{O}_2$) 方法研究了氟化表面活性剂-溶剂中芘的光降解特性, 通过紫外波长、降解条件变化与转化率的关系, 提出光化学作用于 PAH 的见解。Mallakin 等^[10]以乙腈和二甲亚砜为溶剂, 研究了蒽的光化学特性, 提出了生成蒽醌、蒽酸的观点。An 和 Mallakin 均是在室温下, 以特定的紫外波长和照射时间进行 PAH 光化学反应的研究。而 Bemstein 等^[11]研究了冰水中 PAH 的光化学特性, 以日光照射冰水中的晕苯和苯并 [ghi] 芘, 红外光谱分析产物, 发现有醇基、酮基和醚基物生成, 但未报道具体组分。本研究选取异构体菲、蒽为对象, 分析和探讨了它们的光化学产物、光解行为及光引发机理。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

LC-3A 高效液相色谱仪 (日本岛津公司), 包括 UVD-2 紫外检测器 (254 nm)、Zorbax-ODS 色谱柱 (0.46 cm $\times$ 25 cm, 5 μm); Finnigan Trace GC-MS 仪 (美国 Finnigan 公司), D IS-5MS 色谱柱 (0.25 mm $\times$ 30 m); UV-310 紫外-可见光分光光度计 (日本岛津公司); UV/VIS-751 分光光度计 (上海分析仪器厂); SGY- 多功能光化学仪 (南京斯东柯电器设备有限公司)。试剂: 甲醇、菲、蒽、硫酸亚铁、 H_2O_2 均为分析纯试剂。

2.2 实验方法

2.2.1 样品制备及光照射处理 菲溶液配制: 分别称取 0.0035 g、0.0135 g 和 0.1084 g 菲溶解于 100 mL 的 85/15 (V/V) 的甲醇-水溶液。蒽溶液配制: 分别称取 0.0035 g、0.0278 g 蒽溶解于 100 mL 的 85/15 (V/V) 的甲醇-水溶液。以上两种溶液供 HPLC 检测。

将配制好的菲、蒽溶液盛于容量瓶中, 以室内漫反射光照射, 观察颜色变化并定期以 HPLC 检测。取 100 mL 光照后的菲、蒽溶液于表面皿中, 室温下逐渐将溶剂挥发, 干燥, 再以 5 mL 无水乙醇溶解剩余物, 供 GC/MS 检测所用。

2.2.2 HPLC 及 GC/MS 分析 HPLC 分析条件: 流动相为 85/15 (V/V) 的甲醇-水溶液, 流速为

2006-08-31 收稿; 2006-12-05 接受

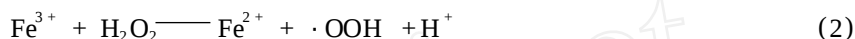
* E-mail: zhangcm@sxicc.ac.cn

0.8 mL/min, 柱温 19 , 紫外检测波长为 254 nm。

GC/MS分析条件:进样温度 230 , 离子源温度 230 , EI离子源, 70 eV 电能, 初温 70 (2 min) 10 /min 250 (1 min), 载气为氦, 流速为 1.0 mL/min。

2.2.3 菲、蒽溶液在固定紫外波长照射下的变化 新配制 0.035 g/L 的菲、蒽溶液。加入密闭的 1 cm 石英比色皿中, 置于分光光度计中, 以 290 nm 紫外光连续照射 32 h 后; 进行光谱扫描和产物测定。

2.2.4 Fenton反应和 GC/MS分析 借助芬顿 (Fenton) 反应探讨菲、蒽的光化学起始途径。Fenton 反应是在 Fe^{2+} 作用下, H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}$ 和 $\cdot\text{OOH}$ 等强氧化自由基, 其过程如下:



称取 0.1400 g 硫酸亚铁置于 250 mL 锥形瓶中, 加 10 mL 蒸馏水, 15 mL 浓 H_2O_2 , 搅拌下滴加 0.1% HCl , 调节溶液 pH 为 4。迅速加入 100 mL 1.001 g/L 菲或蒽的甲醇溶液, 反应 15 min, 待测。

3 结果与讨论

3.1 室内光照菲、蒽溶液的变化

在室内漫反射光照下, 菲、蒽溶液的色泽均有颜色变黄并逐步加深的现象, 前者更为明显。随着光照时间的延长, 菲、蒽浓度下降。以 HPLC 测定此变化示于图 1 和图 2。图 1a、b、c 和图 2a、b 的色谱灵敏度和进样量等条件相同。

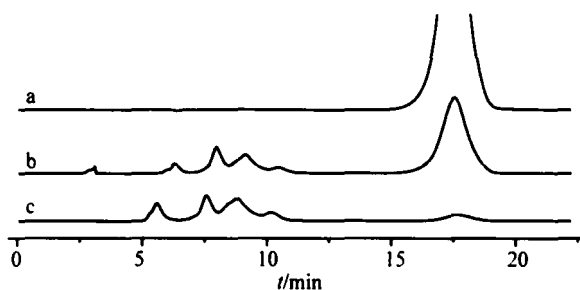


图 1 被照射后菲溶液浓度的变化

Fig 1 Change in concentration of irradiated phenanthrene solution

a 1.084 g/L 原菲溶液 (1.084 g/L of original phenanthrene solution); b 照射 44 天后 (after 44 days of irradiation); c 照射 64 天后 (after 64 days of irradiation);。

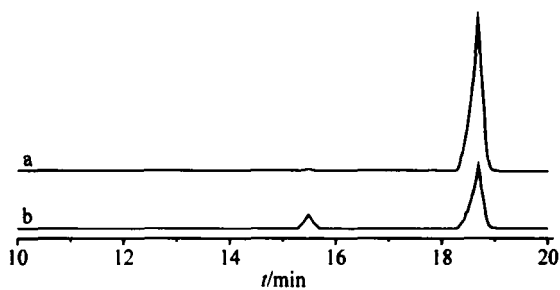


图 2 被照射后蒽溶液浓度的变化

Fig 2 Change in content of irradiated anthracene solution

a 0.278 g/L 的原蒽溶液 (0.278 g/L of original anthracene solution); b 5 年后降解蒽溶液 (degraded anthracene solution after 5 years of irradiation)。

以日为单位计算, 1.084 g/L 的菲溶液放置 64 d, 日均光解率为 1.36%。而 0.278 g/L 蒽溶液经过五年光照还保留了 0.117 g/L 的浓度, 假定室内照度基本相近, 蒽的日均光降解率为 0.032%, 远小于菲。

将所配制的溶液置于避光的黑盒中, 溶液在 60 d 内颜色和浓度不发生变化, 实验证明光照是菲、蒽发生降解反应的前提。

3.2 菲、蒽的光化学产物

以 GC/MS 分析光照后菲、蒽的产物, 所获分离谱图分别示于图 3a 和 b, 组分分离清晰。以分离峰和纯试剂的荷质比 (m/z) 作比较, 确定菲的 4 个主要光降解产物为 1,1'-二苯基-2,2'-甲醛 (1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde)、菲酚 (phenanthrenol)、邻苯二甲酸二甲酯 (dimethylphthalate)、2,6-二叔丁酚 (2,6-ditertbutylphenol)。它们的定性匹配度依次为 91.4%、86.5%、77.9% 和 87.6%。确定组分与对应纯试剂的 MS 谱图相比较, 确定组分与对应纯试剂的质谱相吻合。

蒽不同于菲, 光化学作用十分缓慢, 但光化学产物单一, 仅检测出蒽醌 (9,10-anthracenedione), 其质谱图见图 4, 定性匹配度为 93.1%

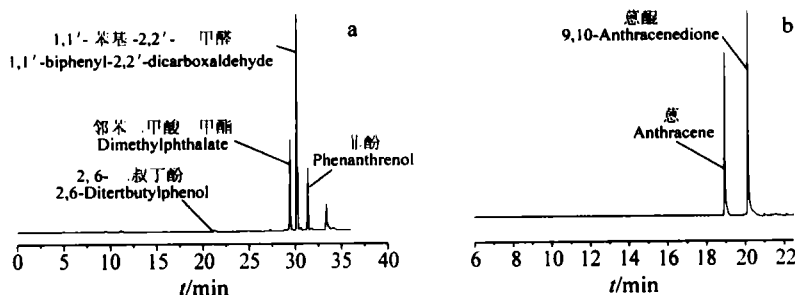


图 3 菲溶液 (a) 和蒽溶液 (b) 光解产品的总离子流图

Fig 3 Total ion chromatograms of photolysis products of phenanthrene solution (a) and anthracene solution (b)

3.3 紫外固定波长照射菲、蒽溶液的变化及产物

初始菲、蒽溶液与照射后溶液的扫描谱图分别示于图 5a 和 b。290 nm 波长下连续照射 32 h 后, 菲的浓度由 0.035 g/L 降低到 0.021 g/L; 相同条件下, 蒽的浓度几乎没有变化。为得到足够用于 GC/MS 分析的光照产物, 以 SGY- 多功能光化学仪, 290 nm 紫外光照射 0.135 mg/L 的菲溶液 (250 mL) 4 h, 发现其产物与长期漫反射光照产物基本一致。

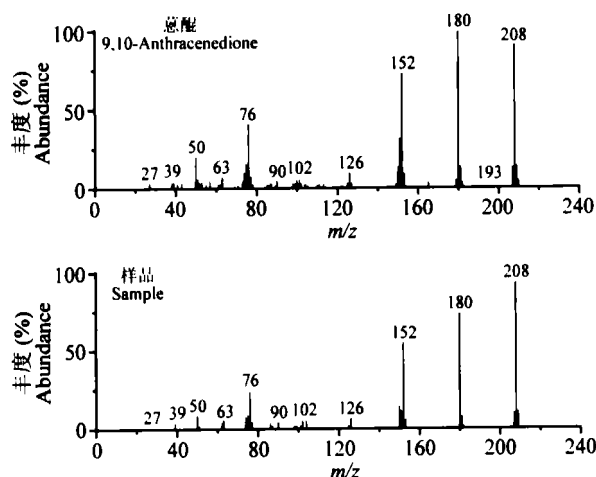


图 4 光解蒽溶液中生成物和对标准蒽醌的 MS 谱图比较

Fig 4 Comparison for MS spectra between standard 9,10-anthracenedione and photolysis product of anthracene solution

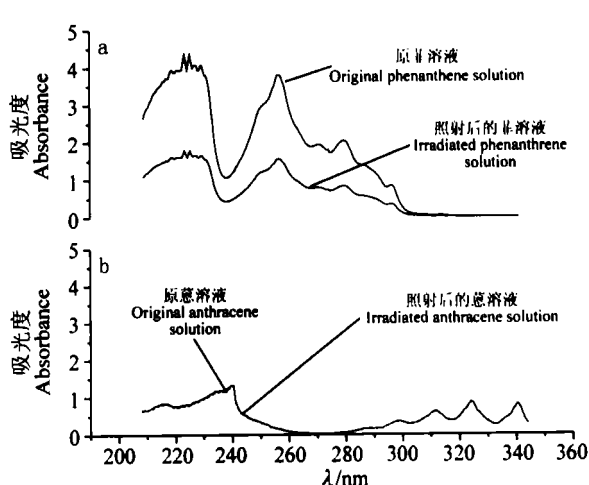


图 5 菲 (a) 和蒽 (b) 原液和照射后溶液的扫描光谱图

Fig 5 Scanning spectra for both raw and irradiated resulting of phenanthrene (a) and anthracene (b)

a 原菲溶液 (raw phenanthrene solution) 0.035 g/L; b 原蒽溶液 (raw anthracene solution) 0.035 g/L。

3.4 菲、蒽光降解的机理探讨

在非光照下, 菲、蒽溶液在 Fenton 反应后的测定表明, 菲没有发生反应变化而蒽部分转化为蒽醌 (匹配度为 92.41%)。这可能是在氧化条件下蒽分子比菲分子活泼, 空间阻位小, 容易与氧发生加成反应。

菲溶液的光解产物 (如菲酚), 应来源于菲和甲醇-水产生的少量 $\cdot\text{OH}$ 间的反应。但在 Fenton 反应引入 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}$ 等自由基时, 菲也未发生反应, 而在紫外光或漫反射光照下, 菲生成菲酚等氧化产物。由此推断, 在光照下菲的共轭 π 键上电子可被激发至 π^* 反键轨道, 发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁, 菲由基态激发至激发态, 才引发菲的光化学反应。自然光的紫外光范围为 290 ~ 400 nm^[10], 其低于 290 nm 的紫外光很少, 且紫外波长愈高, 其丰度愈高。由图 5 可见, 菲在 290 nm 的吸光度与蒽在 350 nm 的吸光度大致相同, 即使在自然光中 350 nm 的强度大于 290 nm, 但蒽的光降解速率仍远小于菲。因此, 菲、蒽的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁所需能量对应于紫外波长 $\lambda < 300$ nm (300 nm 以上, 菲的吸光度几乎为 0)。图 5 中蒽的吸光度较菲低很多, 这正是导致蒽的光解速率远低于菲的主要原因。

3.5 小结

(1)在自然光照射下,菲溶液的光化学产物主要有 1,1'-二苯基-2,2'-二甲醚、菲酚、苯甲酸二甲酯和 2,6-二叔丁酚。而蒽的产物仅检测出蒽醌。菲的甲醇水溶液不发生 Fenton 反应;而蒽发生此反应,仅生成蒽醌。(2)菲、蒽溶液的光降解的关键是吸收紫外光、激发芳环上共轭电子发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁。它们的光降解速率与在 $\lambda < 300\text{ nm}$ 的紫外区的吸光度相关。

致谢 感谢中国科学院山西煤炭化学研究所刘振宇、徐耀和刘亚琴的帮助。

References

- 1 Packham A J, Fielden P R. *J. Chromatogr. A*, **1991**, 552: 575 ~ 582
- 2 Zhang C M, Li A Y. *Preprints, Division of Petroleum Chemistry*, American Chemical Society, **1992**, 37: 946 ~ 950
- 3 Coleman W M, Wootton D L, Dom H C, Taylor L T. *J. Chromatogr.*, **1976**, 23: 419 ~ 428
- 4 Kratubvic A M, Rosie D M. *Analytical Chemistry*, **1976**, 48: 1383 ~ 1386
- 5 Ohura T, Amagai T, Sugiyama T, Fusaya M, Matsushita H. *Atmospheric Environment*, **2004**, 38: 2045 ~ 2054
- 6 Gimeno R A, Comas E, Marce R M, Ferré J, Rius F X, Borrull F I. *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 498: 47 ~ 53
- 7 Floton V, Houessou J, Bosio A, Deltei C L, Bemond A, Camel V. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 999: 175 ~ 184
- 8 Ferris J, Tran B, Joseph J, Vuitton V, Briggs R, Force M. *Advances in Space Research*, **2005**, 36: 251 ~ 257
- 9 An Y J, Carraway E R. *Water Research*, **2002**, 36: 309 ~ 312
- 10 Mallakin A, Dixon D G, Greenberg B M. *Chemosphere*, **2000**, 40: 1435 ~ 1441
- 11 Bernstein M P, Sandford S A, Allamandola L J, Gillette J S, Clemett S J, Zare R N. *Science*, **1999**, 283: 1135 ~ 1138

Photochemical Behavior of Phenanthrene and Anthracene in Mixed Methanol and Water Solvent

Zhang Chang-Ming^{*}, Zhang Xiao-Hang

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract Photochemical behaviors of phenanthrene and anthracene which belong to polynuclear aromatic hydrocarbons were studied by high performance liquid chromatography/gas chromatography-mass spectrometry coupled with Fenton's reaction experiments. The used solvent was methanol/water with ratio of 85/15 (V%) in study. Irradiation for photodegradation of phenanthrene and anthracene was natural light at room temperature. The variations in concentrations of phenanthrene and anthracene were determined with HPLC and their photochemical products were defined with GC/MS. The resulting analyses indicated that main products for phenanthrene photodegradation were 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde, phenanthrenol, dimethyl phthalate and 2,6-di-tert-butylphenol, and sole detectable product was 9,10-anthracenedione for anthracene photodegradation. That occurrence of the photolysis had been considered to excite electron initially by irradiation from π to π^* transition in phenanthrene and anthracene that was essential step to generate photolysis products. The photodegradation rate for phenanthrene and anthracene was directly proportional to their absorbance at less than 300 nm of UV light.

Keywords Phenanthrene, anthracene, photolysis, high performance liquid chromatography, gas chromatography/mass spectrometry, Fenton's reaction

(Received 31 August 2006; accepted 5 December 2006)