

Research on Influencing Factors for UV Photolysis of Benzotriazole

Liting Wang¹, Ya Chen¹, Linze Du¹, Yang Zhou¹, Yurong Xie¹, Shunan Shan^{1*}, Yongming Zhang²

¹Department of Chemistry, College of Life and Environmental Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai

²Department of Environmental Engineering, College of Life and Environmental Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai

Email: shanshunan@163.com

Received: Oct. 22nd, 2015; accepted: Nov. 5th, 2015; published: Nov. 11th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Benzotriazole is widely used as additives in industrial rust inhibitors, anti-freezing agents and households. It is concerned for their low biodegradation, which is resistant to traditional wastewater treatment. In our research, for solely UV treatment of Benzotriazole, UV intensity, pH value, hydroxyl radical, hydroxyl radical inhibitor, ordinary anions, alkalinity, and humic acid were taken to be the main influencing factors in this study.

Keywords

Ultraviolet Photolysis, Benzotriazole, Influencing Factor

苯并三唑紫外光解影响因素的研究

王李婷¹, 陈 娅¹, 杜林泽¹, 周 洋¹, 谢钰蓉¹, 单树楠^{1*}, 张永明²

¹上海师范大学生命与环境科学学院化学系, 上海

²上海师范大学生命与环境科学学院环境工程系, 上海

Email: shanshunan@163.com

收稿日期: 2015年10月22日; 录用日期: 2015年11月5日; 发布日期: 2015年11月11日

*通讯作者。

摘要

苯并三唑是一种广泛适用的工业防锈剂、防冻剂和家庭添加剂，它难以被传统的污水处理工艺去除，可生物降解性低，本文对苯并三唑溶液进行紫外光降解，主要考查了紫外辐射强度、pH值、羟基自由基、自由基抑制剂、水中常见阴离子、碱度及腐殖酸等因素对苯并三唑降解的影响。

关键词

紫外光解，苯并三唑，影响因素

1. 引言

随着社会和经济的迅猛发展，含有新型污染物的废水大量出现，它们包括药物、个人护理品、洗涤用品等，这些物质对生物降解具有抑制性，用传统的方法不能完全去除，而且其对人类和动物的危害研究也少有报道，所以最近引起了人们的重视，本文的研究对象——苯并三唑即属此列[1]。

苯并三唑(以下简称 BTA)作为近年来出现的一种新兴污染物(Emerging Contaminants)是一种弱有机酸，其对钢铁具有一定的防锈作用[2]，因此广泛地应用于飞机防冻水，冷却液、液压液以及工业循环冷却水系统中。但在水循环过程中，BTA 被不断消耗，从而影响水循环系统的稳定，因此快速、准确测定 BTA 产品及循环水中 BTA 的浓度，对确保系统的长期稳定运行具有重要意义[3]。BTA 难以被传统的污水处理工艺去除，可生物降解性低，具有潜在的致癌致突变性，所以，逐渐引起国外的注意，特别是欧美发达国家的关注。

BTA 对自然环境的影响体现在对自然降解有很强的抵抗性，即 BTA 不易进行生物降解[2]，而一些化学方法降解效果也不佳[4]。但是高级氧化技术可以很高效的处理一些难降解的物质，它一般包括强氧化剂氧化(臭氧，过氧化氢)，紫外光解、紫外光催化等过程，促使反应进行以使污染物较快的降解。芬顿反应现象表明，在紫外线照射影响下 BTA 发生了光化学的迅速分解，并且 65%的氧化是由波长小于 350 nm 的光引起的[2]。高级氧化技术有望同时应用于实验室和工厂中，用来处理如 BTA 等特殊新型污染物。本文将采用紫外光技术降解 BTA，并探讨 BTA 溶液的 pH 值以及丁二酸对 BTA 降解效率的影响。

紫外光解技术(UV)作为一种简单的高级氧化技术是去除水中污染有机物切实有效的方法，对于解决越来越严重的水源污染问题具有非常现实的意义。由于 BTA 的低生物降解活性、水溶性大等特点，传统的污水处理工艺对 BTA 等物质几乎无法进行有效的去除。目前，对于 BTA 的报道，在国内绝大部分都是以对该物质的合成为主，而对 UV 光解的相关研究不够完整[5] [6]。本研究对低浓度苯并三唑进行 UV 光解时的一些影响因素进行初步探讨，主要考查了紫外辐射强度、pH 值、自由基抑制剂、羟基自由基、腐殖酸、碱度及水中常见阴离子对 UV 去除 BTA 效能的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验药品

苯并三唑、丁二酸、85%磷酸、氢氧化钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、叔丁醇、过氧化氢、碳酸氢钠，氯化钠、硫酸钠和硝酸钠，均为 AR 级，甲醇(HPLC 级)购自于上海国药集团。

模拟含有 BTA 废水：首先取用 BTA 并用纯水配置浓度为 1000 mg/L 的母液置于冰箱中避光保存，在进行实验设计时，将其稀释并配制为 10 mg/L 的 250 mL 溶液进行紫外光解实验。

2.2. 仪器表征

BTA 的浓度由岛津的高效液相色谱仪(SPD-15C 检测器, LC-15C 泵)采用外标法进行测试, 其条件设置参数: 紫外检测器波长为 278 nm, 色谱柱为 hypersilODS2 的 C18 柱(250 mm*4.6 mm*5 μm), 流动相为甲醇水溶液($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}} = 7:3$), 流速为 1 ml/min, 柱温为 30℃, 进样量为 20 μL。

2.3. 实验过程

本研究采用自制紫外光解器在一个密闭箱体内, 顶端固定一定数量紫外灯管(254 nm, 8 W, Phillip), 箱体底部放置一个培养皿, 培养皿距离紫外灯管 10 cm。在紫外光解时, 用空气泵向其内液体鼓气。在实验室, 主要控制紫外光辐射强度、pH 值、羟基自由基、自由基抑制剂、水中常见阴离子、碱度及腐殖酸等几种影响因素, 对 UV 去除 BTA 的去除设计实验。

3. 结果与讨论

3.1. 苯并三唑紫外光解过程与机理

在紫外光解过程中, BTA 溶液先变黄, 随着光照时间延长黄色加深, 最后变为黄棕色。其反应机理如图 1 所示[7], 首先 BTA 的三氮唑环在 UV 光刺激下快速开环得到重氮亚胺(diazoimine), 其会导致溶液变成黄色, 但是重氮亚胺不稳定, 其又会脱去一分子氮气生产亚胺碳烯(iminocarbene), 亚胺碳烯继而转变为其同分异构体苯胺, 苯胺在 UV 作用下易开环生产小分子物质, 直至最后完全矿化。

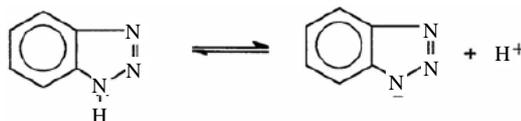
3.2. 紫外光辐照强度的影响

在紫外光解反应器中, 将 10 mg/ml 的 BTA 溶液装入培养皿中, 通过调整紫外灯管的数量来控制辐照强度。结果如图 2 所示, 可以看出随着辐照强度的增大, BTA 降解的越快, 这说明在高强度紫外辐照下, 会有更多的 BTA 分子发生化学键断裂。但是同时也发现, 1.1 和 1.2 Mw/cm² 的降解效果相差不是很大, 这说明在后续的研究中, 紫外光辐照强度控制一定强度即可, 从而可避免不必要的能源浪费。

3.3. pH 值的影响

不同水体中 pH 值差异较大, 本研究通过调整磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠和氢氧化钠浓度来控制体系 pH 值在 3~11 间变化。

从图 3 中可以看出, pH 值的变化对于 BTA 的去除效率影响是非常大的。在酸性条件下, BTA 的紫外光解效率比在碱性和中性条件下快。pH 从 3 至 8 变化时, BTA 的紫外光解效率没有明显降低, 而在 pH 达到 8 以上, BTA 的紫外光解效率明显降低。可见, 偏酸性条件对 BTA 紫外光解有促进作用。BTA 在水中会发生如下电离:



不同 pH 条件下 BTA 溶液的紫外光解速率不同, 可能原因是由 BTA 在水中发生电离[8]所生成两种形式的 BTA 导致。BTA 的 pKa 值为 8.62, 当 $\text{pH} < \text{pKa}$ 时, BTA 以非离子形态为主, 当 $\text{pH} > \text{pKa}$ 时, BTA 以离子形态为主。从紫外光解结果来看, 两种形式的 BTA 在紫外光照射下的反应速率是不同的, 非离子形态的 BTA 紫外光解速率要远远大于离子形态的 BTA, 所以, 当溶液的 pH 值降低时, 紫外光对 BTA 的降解速率大大提高。

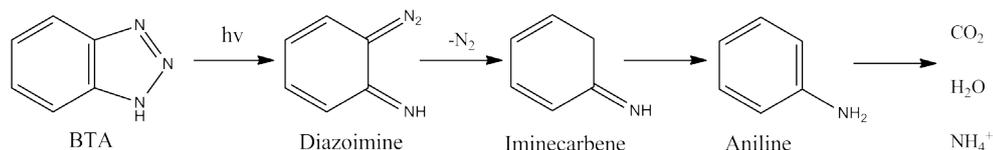


Figure 1. UV photolysis pathway for BTA

图 1. BTA 紫外光解路径图

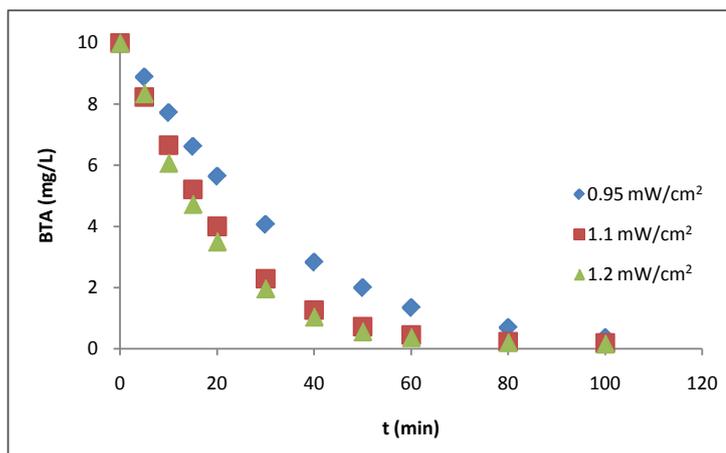


Figure 2. The impact of UV intensities on BTA

图 2. 紫外光辐照强度对 BTA 光解的影响

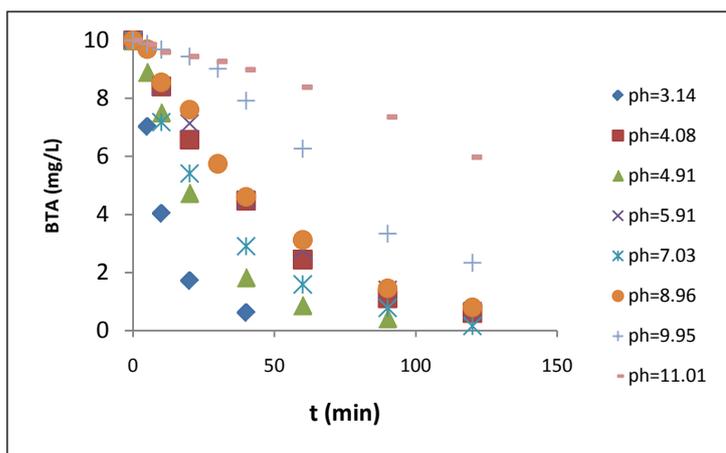


Figure 3. The impact of pH values on BTA

图 3. pH 值对 BTA 光解的影响

3.4. 羟基自由基抑制剂的影响

由于许多高级氧化的原理都涉及到羟基自由基($\bullet OH$)与目标物的直接作用,所以会考查 $\bullet OH$ 对反应的影响,而叔丁醇作为一种常见的 $\bullet OH$ 抑制剂经常被采用。如果 UV 与 BTA 的反应机理是由于 $\bullet OH$ 的产生而氧化了 BTA,那么随着叔丁醇的加入,会大大的抑制 UV 对 BTA 的去除效果。本实验中涉及三种不同浓度的叔丁醇(500/1000/2000 mg/L),观察其对 BTA 紫外光解的影响。

但是实验结果却正好相反,图 4 可以看出叔丁醇 UV 对 BTA 的去除中,并没起到明显抑制作用,只是仅仅有微弱的抑制作用,这说明 BTA 的紫外光解反应过程可能并不是由于 $\bullet OH$ 的产生而导致。

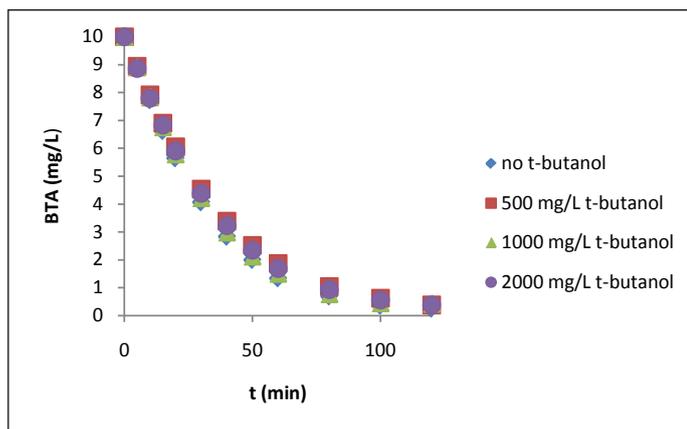


Figure 4. The impact of t-butanol on BTA

图 4. 叔丁醇对 BTA 光解的影响

3.5. 过氧化氢的影响

过氧化氢(H_2O_2)作为一种强的氧化剂可以将水中的有机或者无机的毒性污染物氧化成无毒或者较易为微生物分解的化合物。但一般来说,无机物对 H_2O_2 的反应较有机物快,且因传质的限制,水中极微量的有机物难以被过氧化氢氧化,对于高浓度难降解的有机污染物,仅使用 H_2O_2 效果也不十分理想。而紫外光的引入,大大提高了过氧化氢的处理效果,使其成为一种很具吸引力的废水处理新技术。 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的主要反应机理[9]是在紫外光照射下产生的羟基自由基对有机物的进一步氧化。

图 5 可以看出, H_2O_2 的加入能明显加速 BTA 的降解,相对于浓度为 10 mg/L 的 BTA 溶液, H_2O_2 仅为 0.01 mg/L 时,就可以起到很明显的加速降解效果。而且随着 H_2O_2 的浓度数量级倍的增大,降解速率进一步加快,在 H_2O_2 为 10 mg/L 时, BTA 在 5 min 基本完全光解。

除此之外,在 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应过程中溶液状态一直为无色透明,这与单独紫外光解出现的黄色溶液和少量沉淀[7]相比是完全不一样的,这进一步说明在紫外光作用下, H_2O_2 加入的 BTA 光解是一种以 $\cdot\text{OH}$ 为主导的反应过程[10] [11]。

3.6. 腐殖酸的影响

腐殖酸(Humic Acid)是动植物遗骸,主要是植物的遗骸,经过微生物的分解和转化,以及一系列的化学过程和积累起来的一类有机物质。它是由芳香族及其多种官能团构成的高分子有机酸,具有良好的生理活性和吸收、络合、交换等功能。腐殖酸在地面水源中含量最高,是水体色度的主要成分,是饮用水处理中主要去除的对象。天然水体中溶解态腐殖质含量一般在 10 mg/L 左右,在溶解有机质中所占比重可高达 90%,是天然水体中最主要的有机物。本研究以腐殖酸代表天然有机物(NOM),向配水中投加一定量的腐殖酸以模拟天然水体,讨论其对 BTA 降解的影响。

在本研究中,先准确称量一定量腐殖酸在研钵中研碎,然后将其溶于 4%氢氧化钠溶液中,在水浴中加热并搅拌 24 h 使其溶解。溶解完毕后用 0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤,除掉不溶的成分,最后用盐酸或氢氧化钠调节至中性,定容后即腐殖酸储备液,浓度为 500 mg/L (以 TOC 计)。然后将其分别稀释至 1、5、10 mg/L,进而进行腐殖酸的影响研究。

从图 6 中可以看出,腐殖酸对于 BTA 的去除有着明显的抑制作用,随着腐殖酸浓度增加, BTA 的去除率明显降低。这说明,腐殖酸的浓度越大,抑制效果越明显,水中的腐殖酸对紫外光同样也有强烈的吸收。

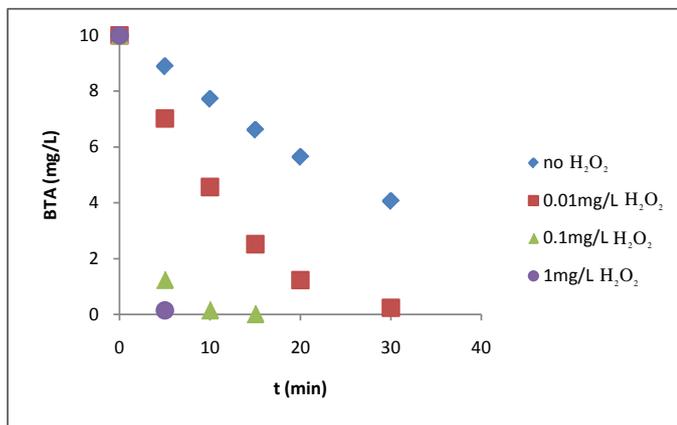


Figure 5. The impact of hydrogen peroxide on BTA

图 5. 过氧化氢对 BTA 光解的影响

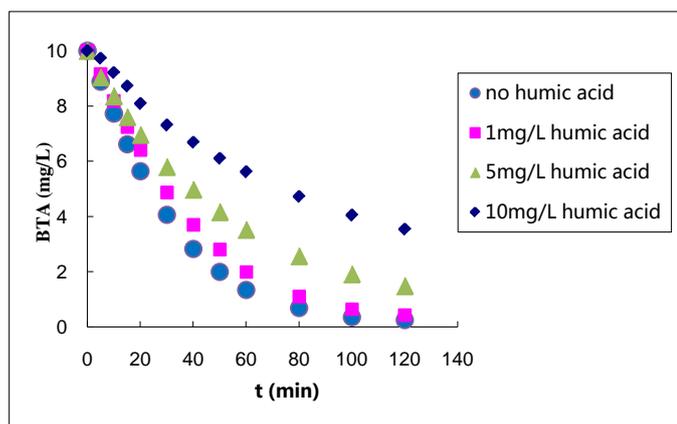


Figure 6. The impact of humic acid on BTA

图 6. 腐殖酸对 BTA 光解的影响

3.7. 碱度的影响

在实际水体中,地表水中碱度(以碳酸钙计)一般为几十至几百 mg/L。水中的碱度主要有三类:强碱、弱碱和强碱弱酸盐。水中碱度一般指重碳酸盐碱度、碳酸盐碱度和氢氧化物碱度。这些碱度与水中 pH 值有关,碳酸在水体中有三种型体:碳酸(H_2CO_3)、碳酸氢根(HCO_3^-)、和碳酸根(CO_3^{2-})。本实验中处理的 BTA 溶液,在反应过程中实测其 pH 值在 6.5~7.5 之间,此 pH 值范围内, HCO_3^- 占总碱度的 90% 以上,因此,此处讨论的主要是 HCO_3^- 碱度的影响。

分别取 HCO_3^- 碱度为 100 mg/L、200 mg/L、500 mg/L,使得碱度足够大,足够对 $\bullet\text{OH}$ 进行抑制,进行测定,并与纯 BTA 溶液处理效果进行比较,如图 7 所示,碳酸氢根的存在对 BTA 光解有抑制作用,且随着其浓度增大抑制作用增大,但趋势变缓。分析原因可能是由于 HCO_3^- 的加入可以使溶液的 pH 值升高, BTA 趋向于离子状态,从而不利于 BTA 的降解。

3.8. 常见无机阴离子的影响

硝酸根离子(NO_3^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-})、氯离子(Cl^-)为自然水体中常见阴离子,考虑它们分别对 BTA 光解影响时,均取 3 mmol/L,基本接近自然水体中的含量,结果如图 8 所示。通过以下实验图中可以看出,水中无机离子的存在,对 BTA 的去除并无大影响。

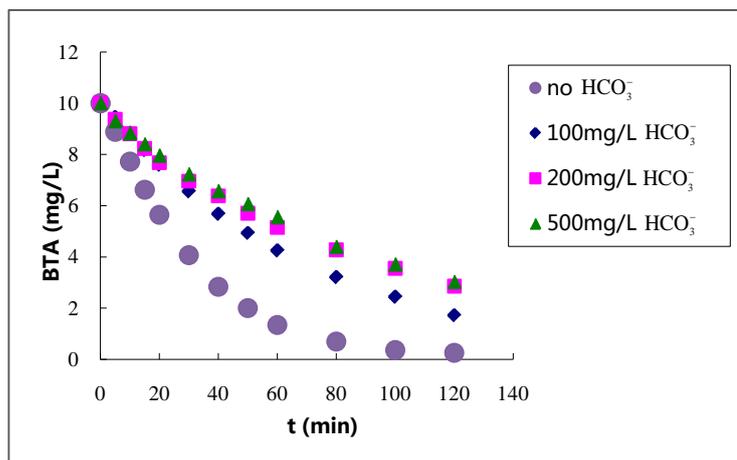


Figure 7. The impact of alkalinity on BTA
图 7. 碱度对 BTA 光解的影响

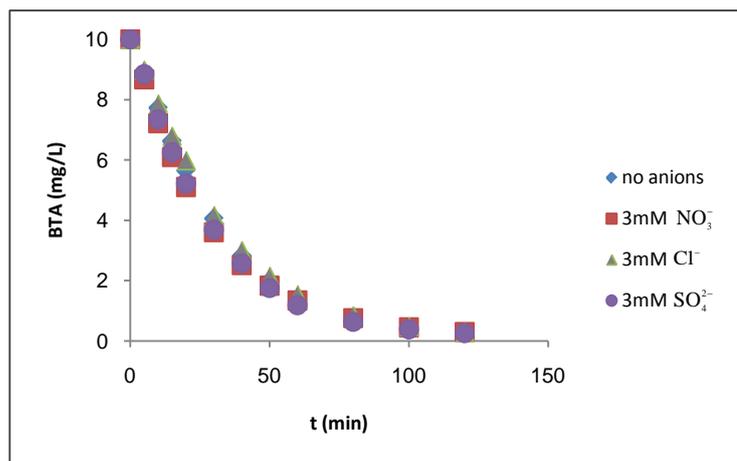


Figure 8. The impact of three kinds of ordinary anions on BTA
图 8. 三种无机阴离子对 BTA 光解的影响

4. 结论

通过对影响 UV 光解 BTA 的七种因素的研究,发现常见无机阴离子和羟基自由基抑制剂影响不大,而后者则证明 BTA 的光解不是羟基自由基反应过程;紫外光辐照强度和过氧化氢的增大对光解有促进作用,而碱度和腐殖酸的增多则有抑制作用;pH 值的升高会使光解变慢,因其会影响 BTA 分子离子结构的相互转化。

基金项目

上海市大学生创新活动计划项目(B-9117-13-007044),上海师范大学学生科研项目(2015)。

参考文献 (References)

- [1] Yang, B., Ying, G.G., Zhang, L.J., Zhou, L.J., Liu, S. and Fang, Y.X. (2011) Kinetics Modeling and Reaction Mechanism of Ferrate (VI) Oxidation of Benzotriazoles. *Water Research*, **45**, 2261-2269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.022>
- [2] Xu, J., Li, L., Guo, C.S., Zhang, Y. and Wang, S.F. (2013) Removal of Benzotriazole from Solution by BiOBr Photo-

- catalysis under Simulated Solar Irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **221**, 230-237.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.081>
- [3] 黄红军, 万红敬, 李志广, 王晓梅, 胡建伟, 张敏. 高效液相色谱法测定苯并三氮唑[J]. 理化检验——化学分册, 2011(47): 54-57.
- [4] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Longo, G. (1998) Photochemical Degradation of Benzotriazole in Aqueous Solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **73**, 93-98.
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(1998100\)73:2<93::AID-JCTB910>3.0.CO;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(1998100)73:2<93::AID-JCTB910>3.0.CO;2-7)
- [5] 李宇, 李宗石. 苯并三唑类紫外线吸收剂的现状及发展趋势[J]. *精细与专用化学品*, 2007(15): 5-7, 14.
- [6] 陈敏东, 袁光谱, 杨世琰. 一些新的含连三唑环的 Aza-Wittig 试剂的合成与表征[J]. *有机化学*, 2000(20): 357-360.
- [7] Ding, Y.B., Yang, C.Z., Zhu, L.H. and Zhang, J.D. (2010) Photoelectrochemical Activity of Liquid Phase Deposited TiO₂ Film for Degradation of Benzotriazole. *Journal of Hazardous Materials*, **175**, 96-103.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.037>
- [8] 张雪. 紫外和紫外/H₂O₂ 去除苯并三唑效能研究[D]: [硕士论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [9] Weiss, J. (1952) The Free Radical Mechanism in the Reactions of Hydrogen Peroxide. *Advances in Catalysis*, **4**, 343-365. [http://dx.doi.org/10.1016/s0360-0564\(08\)60618-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0360-0564(08)60618-5)
- [10] Bahnmüller, S., Loi, C.H., Lin, K.L., von Gunten, U. and Canonica, S. (2015) Degradation Rates of Benzotriazoles and Benzothiazoles under UV-C Irradiation and the Advanced Oxidation Process UV/H₂O₂. *Water Research*, **74**, 143-154.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.039>
- [11] Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Roldan, G. and Rodriguez, E. (2012) Modeling the Photodegradation of Emerging Contaminants in Waters by UV Radiation and UV/H₂O₂ System. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **48**, 120-128.
<http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2012.707864>