

异丙草胺光解体系中溶液酸度及电导率变化与降解的协同效应

李发生¹, 王禹¹, 王敏欣², 谷庆宝¹, 李晓敏³, 李政一³

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 中化国际化肥贸易公司资源开发部, 北京 100045; 3. 北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100037)

摘要: 采用自制光降解反应器研究了异丙草胺光解体系中溶液酸度及电导率的变化及与降解率的关系。结果表明, 伴随光解进行, 溶液的电导率和 pH 值同时产生有规律的变化。随着光照时间的延长, 溶液电导率呈指数增加, 到光解反应终了时, 电导率增大近 10 倍, 同时溶液电导率与溶液中异丙草胺的降解率亦呈指数对应关系。光解还造成溶液酸度增加, 50 mg · L⁻¹ 异丙草胺溶液光照前后 pH 值由 5.96 降至 3.35。根据对光解产物的分析, 推测这两种数值的变化主要原因是异丙草胺的光解羟化脱氯。光解体系初始酸度的改变, 对异丙草胺光解速率也有影响, 酸度增大, 明显抑制了异丙草胺的光解, 而碱性环境加速了异丙草胺的光解。溶液酸度与光解进程具有良好的协同性。

关键词: 光解; 电导率; 酸度; pH 值; 异丙草胺

中图分类号: O644.19 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2004)02-0377-04

Synergism Between Changes of Conductance and Acidity in Aqueous Solution and Process of Photodegradation of Herbicide Propisochlor

LI Fa-sheng¹, WANG Yu¹, WANG Min-xin², GU Qing-bao¹, LI Xiao-min³, LI Zheng-yi³

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Sinochem International Fertilizer Trading Corp. Resources Development Department, Beijing 100045, China; 3. School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing University of Industry and Business, Beijing 100037, China)

Abstract: Photodegradation of new herbicide - propisochlor under UV irradiation was investigated in the present study. In process of photodegradation, both conductance and pH of solution changed regularly and simultaneously. During the photolysis, the conductance increased exponentially by nearly ten times at the end of the reaction. The acidity of propisochlor solution was gradually increased during the photolysis, and the pH of the solution varied from 5.96 to 3.35 in the whole reaction. The results indicated that the change of both pH and conductance was due to the photodechlorination of propisochlor. In acidic condition, the photolysis decreased, and in alkaline circumstance, it just reversed, according to the present study.

Keywords: photodegradation; conductance; acidity; pH; propisochlor

异丙草胺 (Propisochlor, 2-氯-N-(2-乙基-6-甲基-苯基)-N-[(1-甲基乙氧基)-甲基]-乙酰胺) 是一种氯代乙酰胺类除草剂, 国内已经开始使用^[1]。鉴于农田施用的大部分农药最终都进入自然水体, 能够真正被农作物利用的很少, 而农药多在水体环境中完成其迁移转化, 先期对异丙草胺在水环境中的代谢行为进行研究是十分有意义的, 国外已经开展了此类工作^[2]。本研究组一直进行着异丙草胺在水

环境中光化学行为的研究, 已有部分研究成果^[3], 在进一步研究异丙草胺在水溶液中光解行为时, 发现伴随异丙草胺纯水溶液光解, 溶液的电导率和酸碱度也有同步协同变化的趋势。通常国内外对农药光解行为研究时, 只是对光解动力学进行研究, 分析产物^[4,5], 少有研究分析溶液电导率与酸碱度变化。

电导率测量是研究水及其溶液性质的一种常用分析方法, 也是研究溶液中分子或离子之间缔合效应及溶剂空间结构的有效手段^[6]。溶液酸碱度是溶液中的重要指标与参数, 叶常明等研究了乙草胺的光解过程, 发现了光解前后, 溶液有明显酸度增加^[7]。而本研究中这两项指标的变化, 显示了水溶液自身性质的改

收稿日期: 2003-08-21

基金项目: 国家重点基础研究计划 973 前期研究项目 (2001CCB00700)

作者简介: 李发生 (1966—), 男, 湖南安仁县人, 博士, 研究员, 研究方向为水/土壤环境化学。

联系人: 王禹, E-mail: wangyunju@21cn.com

变。同样,光解反应能够改变体系酸碱度,那么改变体系中的酸碱度,也应能够对光反应加速或者抑制,驱使反应向某方向进行。

1 试剂与器材

1.1 试剂

异丙草胺标准品(纯度大于98%,国家农业部农药检定所提供);超纯水(中科院半导体研究所,电导率 $<0.1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$);乙腈(HPLC级, MERCK公司);甲醇(HPLC级, DIKMA公司);pH为2.2, 3.85, 6.62, 8.67, 11.52的酸碱缓冲体系是按文献[8]上配制方法,用 HNO_3 、 NaOH 、 NaAc 、 HAc 、 NH_4Cl 、氨水(均为分析纯)制成。

1.2 器材

自制光降解反应器;

SHIMADZU LC-10AT型高效液相色谱仪(SHIMADZU公司,日本),带SPD-10A型紫外检测器,检测波长 $\lambda=224\text{nm}$,灵敏度为0.001AUFS,色谱柱为ODS C_{18} ($5\mu\text{m}$) $6.4\text{mm}\times 2150\text{mm}$,流动相为乙腈-水(80/20, V/V),流速 $0.6\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,异丙草胺的保留时间大约为7.8min;

HORIBA, PH METER, F-23型PH计(HORIBA公司,日本);

HORIBA DS-15电导测定仪(HORIBA公司,日本);NISSIN, SW-600H型磁力搅拌器(NISSIN公司,日本)。

2 方法与步骤

光解反应中采用的光降解反应器为作者自行设计并制作,容积约3.5L,中间为50W中压汞灯(北京光电源厂),发出的模拟太阳光为紫外/可见光,为防止汞灯工作时的高温影响光解环境,灯外套置石英冷却管(反应中通入冷凝水,保持反应体系不受影响),仪器为全玻璃制造。玻璃仪器外壁用铝箔包裹,充分利用光反射,增大光强。pH计玻璃电极与电导仪测量电极同时插入溶液中在线测量。为保证反应器内溶液

循环,使用磁力搅拌器进行搅拌。

应用异丙草胺标准样品和超纯水加少量甲醇作为助溶剂配制 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 异丙草胺系列质量浓度溶液,在自制光反应器中进行光解。反应开始后每间隔一定时间取一次反应溶液,在取样同时在线测定反应溶液中pH以及电导率数值。光反应90min后结束光照。应用高效液相色谱,分析异丙草胺残留浓度。

实验中所测得的实测电导率数值,均修正至25℃标准电导率。

电导率 K_{25} 的计算方程为^[9]:

$$K_{25} = K_t / 1 + 0.22(t - 25)$$

式中: K_{25} 为水样25℃时的电导率, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; K_t 为水样测定温度下的电导率, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; t 为测定时的水样温度,℃。

仅使用超纯水和助溶剂在同样条件下进行对照实验。在光照90min内,溶液电导率与pH值基本无变化(振荡幅度小于1%),针对异丙草胺做空白检测,未有检出。使用同样的异丙草胺溶液,在黑暗中静置90min,同样电导率与pH值基本无变化(振荡幅度小于1%)。看来,封闭体系内,单纯的光照无法诱变溶液的电导率和酸度;异丙草胺溶液自身不进行光照,在反应的短时间内,也难以诱发酸度和电导的变化。

配制pH为2.2, 3.85, 6.62, 8.67, 11.52的缓冲溶液,配制异丙草胺浓度为 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液体系,在同样条件下光解,分析光解过程中异丙草胺浓度的变化。

3 结果与讨论

3.1 异丙草胺在水溶液中的光解动力学

系列质量浓度($10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的异丙草胺溶液,在汞灯下光解比较迅速,光化学反应符合一级动力学反应,光解半衰期与动力学方程见表1。

从动力学参数可以看出,异丙草胺的浓度增大,

表1 不同初始浓度异丙草胺水溶液光反应动力学方程与常数

Table 1 Dynamics and constants for differently initial concentrations of propisochlor in aquatic solutions

异丙草胺质量浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	反应动力学方程	r^2	半衰期 / min	初始电导率 / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	初始pH
10	$C/C_0 = 1.0172e^{-0.0291t}$	0.9952	23.8	2.48	6.17
20	$C/C_0 = 0.98e^{-0.0159t}$	0.9766	43.5	5.62	6.01
50	$C/C_0 = 0.9745e^{-0.0098t}$	0.9955	70.7	7.97	5.96

注: C/C_0 : 异丙草胺残留浓度占初始浓度的比例; t 为光反应时间(min)。

延长了光解的半衰期。

3.2 光解过程中电导轨迹

应用超纯水配制得 3 种初始浓度的异丙草胺溶液的电导率有所不同(如表 1),均大于超纯水加相同量助溶剂后的电导数值,表明异丙草胺在水中有一定的极化作用,增大了溶液的导电性。

伴随光解的进行,异丙草胺溶液的电导率是 1 个增加的趋势。图 1 中所示的是异丙草胺的电导率随

光解变化的轨迹。伴随光解时间的延长,溶液电导率也在增大,而且溶液浓度越大,电导率增加的幅度也越大。3 种浓度中,50 mg · L⁻¹ 异丙草胺溶液光解反应后所达到的电导率最大。

电导变化的轨迹有明显的规律性,尝试对电导变化轨迹与光解时间进行指数拟合, r^2 均大于 0.9。拟合方程与 r^2 见表 2。

电导对时间的指数拟合说明了异丙草胺的断裂

表 2 光解过程中异丙草胺水溶液电导率变化的动力学曲线

Table 2 Dynamic curve of conductance in aquatic solution of propisochlor during photodegradation

异丙草胺浓度 /mg · L ⁻¹	电导率对异丙草胺 降解率拟合曲线	方程 r^2	电导率对时间 拟合曲线	r^2
10	$K = 6.474 4e^{2.122 9x}$	0.900 3	$K = 2.626 5e^{0.015 3 t}$	0.972 7
20	$K = 5.267 1e^{1.290 6 x}$	0.917 1	$K = 5.757 6e^{0.011 4 t}$	0.978 6
50	$K = 6.474 4e^{2.122 9 x}$	0.943 7	$K = 7.139 3e^{0.014 2 t}$	0.973 7

注: K 为溶液电导率数值/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; t 为光反应时间/min。

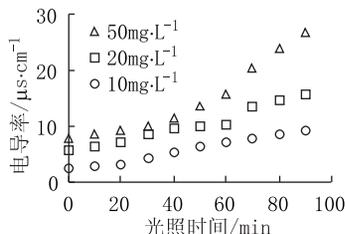


图 1 不同浓度异丙草胺水溶液随光照时间电导率的变化

Figure 1 Change of conductance in photodegradation of propisochlor at different concentrations under various exposure periods with UV radiation

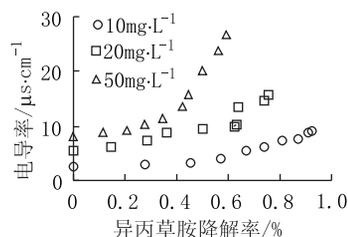


图 2 不同异丙草胺水溶液异丙草胺降解率与电导率关系图

Figure 2 Interrelationship of degradation rates and conductance among photodegradation of propisochlor at different concentrations

造成电导轨迹走向的变化。良好的拟合性说明了电导变化确实有特定的规律。溶液的电导率主要反应了极性分子与离子在溶液中的含量多少,电导呈指数增长,也显示着溶液中导电粒子增加的趋势。

3.3 光解中电导轨迹与异丙草胺降解进程之间的关系

从上述总结出的规律推出,异丙草胺降解率的增加,是电导率增大的直接原因。由于异丙草胺的光解反应,导致溶液中的导电粒子增加,由此引发了电导率的增加。

针对异丙草胺的降解率对溶液的电导率进行相关分析,拟合线呈指数关系。3 个浓度的指数拟合线如图 2。这说明电导率和异丙草胺降解率有指数相关。由于电导率与异丙草胺的降解率的这种相关性,可以从异丙草胺溶液的电导率,大致推测出异丙草胺的降解率。这在一定程度上,为应用溶液电导率估测异丙草胺的降解率提供了依据。

3.4 溶液酸碱度的改变

通过对反应溶液中酸度的测定,发现随着异丙草胺的光解,溶液中的酸碱度也发生改变,向酸度增大的方向变化,这与郑和辉等在研究乙草胺光解过程发现的规律是一样的^[7]。这表示光解过程中产生了 $[\text{H}^+]$,图 3 为各浓度异丙草胺溶液在光解过程中 pH 变化的轨迹。同时,异丙草胺溶液里 pH 值与电导率的变化具有协同性,伴随着光照、电导率增大,溶液的

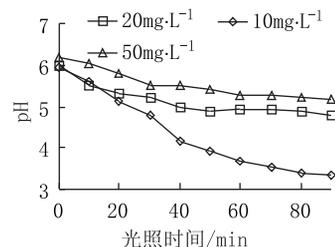


图 3 各浓度异丙草胺光解过程中 pH 值的变化曲线

Figure 3 Change of pH values in photodegradation of propisochlor at different concentrations

酸度也增大,它们变化的趋势接近。推断引起它们变化的原因是一致的。

3.5 电导率与酸度改变的原因

电导率数值取决于电解质的本性与浓度以及介质的介电常数,在本研究的情况下,取决于溶液中溶质的光解。光照前后溶液发生了变化,异丙草胺光解反应其浓度下降,而光解产物浓度上升。对含氯有机物进行光照射,一般都会发生脱氯效应^[9、10],有氯离子生成。异丙草胺也含氯原子,在光照射下也会发生脱氯作用,也有氯离子生成。并且紫外可见光照还可以造成异丙草胺内部有机键断裂,裂分为小的有机分子,小分子有机物在水溶液中可能比异丙草胺有更强的极化作用,增大溶液电导性,同样氯离子的电导性能更好。根据应用气质联用对异丙草胺光解产物的分析,发现异丙草胺的羟基取代脱氯是比较主要的一项光解反应,证实了脱氯效应是主要的光分解途径,氯离子浓度显著增加可能是这2项数值变化的主要原因,见图4。

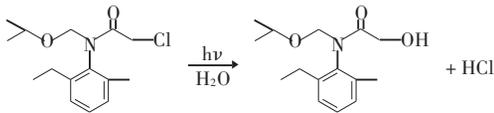


图4 异丙草胺光解羟化脱氯过程

Figure 4 Scheme of photo-dechlorination of propisochlor

3.6 光解体系酸度对光解的影响

光解使体系向酸度增大的方向进行。改变体系自身初始酸度可能对光解进程存在影响。我们采用不同pH值的缓冲溶液作为光解的背景体系来光解。不同pH环境下,光解过程遵从一级反应动力学规律,光解常数如表3中所示。

由表中所列数据可见,水体的酸碱条件不同时异丙草胺的光降解有显著差别。在碱性条件下,随着时间的延长,水溶液中的异丙草胺的浓度下降比中性条件下稍快,而在强酸性条件下,异丙草胺的降解相比

表3 异丙草胺在不同的缓冲体系中的光解结果

Table 3 Photodegradation of propisochlor in different buffer solutions

pH 值	$C_t / C_0 = e^{-kt}$	r^2	K	半衰期
2.20	$C_t / C_0 = 1.1059e^{-0.0071t}$	0.9	0.0071	97.6
3.85	$C_t / C_0 = 1.1056e^{-0.0106t}$	0.9745	0.0102	68.0
6.62	$C_t / C_0 = 1.0677e^{-0.0099t}$	0.9842	0.0099	70.0
8.67	$C_t / C_0 = 1.0269e^{-0.01045t}$	0.9917	0.01045	66.3
11.52	$C_t / C_0 = 1.0249e^{-0.01085t}$	0.997	0.01085	63.9

注: C_t / C_0 : 异丙草胺残留浓度占初始浓度比例; t 为光反应时间(min)。

就较慢。究其原因,可能是酸环境中 $[H^+]$ 的浓度较高,对异丙草胺光解脱氯过程有抑制作用,相当于在体系中增加产物,抑制反应进行。而碱性环境对异丙草胺分解的加速作用,可能也是从通过改变脱氯反应体系平衡实现的。但是在相对弱酸性环境下 ($pH = 3.85$),光解并未被明显抑制。

4 结论

(1) 通过对光解异丙草胺水溶液过程中的实时监测,发现伴随异丙草胺的光降解,水溶液的电导性和酸度均发生了改变。

(2) 电导率的改变对光照时间是指数关系,对异丙草胺的降解率也是指数关系,溶液的酸度也伴随着光照时间发生改变,光照时间延长,溶液酸度增加。由于溶液电导率与异丙草胺的降解率有较好的相关关系,可以通过测定电导率推断光解反应进程。

(3) 光解体系中,溶液酸碱度、电导率和降解率的这种协同变化关系可能是因为异丙草胺光照过程中脱氯,在溶液中形成氯离子,以及分解成小分子造成的。

(4) 通过缓冲溶液改变光解体系中的酸度,发现总体上酸度大时 ($pH = 2.20$) 可以对光解抑制,而酸度的减小相应的加速光解。酸度的变化与异丙草胺的光解进程有协同的作用。

参考文献:

- [1] 王险峰,关成宏. 异丙草胺使用技术[J]. 农药,2000,39(6):39.
- [2] Konda L N, Pásztor Z. Environmental distribution of acetochlor, atrazine, chlorpyrifos, and propisochlor under field conditions[J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(8): 3859 - 3863.
- [3] 王敏欣,李发生,韩梅. 异丙草胺在不同缓冲体系中水解的温度效应研究[J]. 苏州城建环保学院学报,2002,15(4),26 - 30.
- [4] J Sanze - Asensio, M Plaza - Medina, M T Martinez - Soria, M Perez - Clavijo. Study of photodegradation of the pesticide ethiofencarb in aqueous and non - aqueous media, by gas chromatography - mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, 840: 235 - 247.
- [5] H Zheng, C Ye. Photodegradation of acetochlor and butachlor in waters containing humic acid and inorganic ion[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2001, 67: 601 - 608.
- [6] 鲁传华,贾勇. 封闭体系中水溶液导电行为随时间变化规律的研究[J]. 化学学报,2002,60(9): 1619 - 1623.
- [7] 郑和辉,叶常明,刘国辉. 乙草胺在水中的光化学降解动态研究[J]. 农药科学与管理,2001,22(6): 12 - 13.
- [8] 蔡炳新,陈贻文. 基础化学实验[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [9] Shi Z. Biodegradation of UV - irradiated polychlorinated biphenyls in surfactant micelles[J]. *Water science technology*, 1998, 38: 25 - 32.
- [10] Hawad J, Demeter A, Samson R. Sensitized photolysis of polychlorobiphenyls in alkaline 2 - propanol: dechlorination of Araclor 1254 in soil samples by solar radiation[J]. *Environ Sci & technol*, 1992, 26: 2022 - 2027.