

UV/H₂O₂ 工艺降解饮用水中的亚硝基二苯胺

丁春生, 李元丰, 周丽君, 邹兆政
(浙江工业大学土木工程学院, 浙江 杭州 310023)

摘要: 采用紫外光/双氧水工艺 (UV/H₂O₂) 降解亚硝基二苯胺 (NDPhA), 研究了各试验条件对 NDPhA 去除率的影响, 并讨论了其反应动力学。试验表明: UV/H₂O₂ 能够有效降解水中的 NDPhA, 降解过程符合一级反应动力学; 将 H₂O₂ 投加量控制在 30 μmol · L⁻¹, 经过光强为 420 μW · cm⁻² 的紫外光照射 40 min 后, NDPhA 去除率达 96.8%。

关键词: 反应动力学; NDPhA; UV/H₂O₂; 影响因素

中图分类号: TU991.2 **文献标志码:** A

Degradation of Nitroso Diphenylamine in Drinking Water by UV/H₂O₂ Process

DING Chunsheng, LI Yuanfeng, ZHOU Lijun, ZOU Zhaozheng
(College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The ultraviolet/Hydrogen peroxide process (UV/H₂O₂) was used to degrade Nitroso diphenylamine (NDPhA). The effects of various test conditions on the removal rate of NDPhA were studied, and the reaction kinetics were discussed. The results show that UV/H₂O₂ can effectively degrade NDPhA in water, and the degradation process was consistent with the first-order reaction kinetic model; the removal rate of NDPhA reached 96.8% when the dosage of H₂O₂ was controlled at 30 μmol · L⁻¹, the ultraviolet light time at 40 minutes, and the light intensity at 420 μW · cm⁻².

Key words: reaction kinetics; NDPhA; UV/H₂O₂; disinfection by-product

1974 年, Rook^[1] 首次发现在饮用水的消毒过程中会产生氯仿等有害物质。随着人们不断地深入研究以及原水水质的变化, 越来越多的消毒副产物 (DBPs) 被发现, 当前世界上发现的 DBPs 已超过 700 种^[2]。大量研究表明, DBPs 大多具有“三致”作用^[3-5], 对人类健康构成潜在威胁, 因而受到人们的广泛关注。

国内外对于三卤甲烷 (THMs) 的管控越来越严, 中国卫生部与美国环保署都对饮用水中的 THMs 定下了阈值限度^[6]。近年来, 人们开始以氯胺代替氯进行饮用水消毒以控制 THMs 的产生^[7], 这种消毒方式易导致 N-亚硝胺类消毒副产物 (NAMS) 的产生^[8]。亚硝基二苯胺 (NDPhA) 是 N-亚硝胺类消毒副产物的一类, 我国目前还未将 NDPhA 纳入饮用水的水质标准中, 对于 NDPhA 的研究也相对匮乏, 因此开展 NDPhA 的去除研究十分必要。

高级氧化技术 (AOPs) 通过产生强氧化性的自由基降解有机物, 常被用于 DBPs 的去除^[9], UV/H₂O₂ 工艺是目前应用最广的 AOPs 工艺之一^[10]。试验以 NDPhA 为研究对象, 采用 UV/H₂O₂ 工艺降解 NDPhA, 考察不同试验条件下 NDPhA 去除率的变化, 并对其反应动力学进行分析。

收稿日期: 2021-03-25

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (Y5110339)

通信作者: 丁春生 (1965—), 教授, 博士, 研究方向为水污染控制理论与技术. dinges99@163.com

1 试验材料与方法

1.1 试验试剂与仪器

试验试剂: NDPhA 标准品 (单标, 纯度>98% (GC)); 甲醇 (色谱级); 去离子水; Na₂S₂O₃ (AR); 质量分数 30% 过氧化氢 (AR); 0.22 μm Nylon 微孔滤膜。

试验仪器: 色谱柱 (Eclipse XDB-C18); 电子精密分析天平 (BS 124 S); 高效液相色谱仪 (LC-20A); 实验室台式 pH 计 (LAPH10KIT); 搅拌器 (单相交流串激电机 (180 W)); 紫外灯 (低压汞灯); 光强计 (路创智能照明有限公司生产)。

1.2 试验方法

试验装置由紫外灯、支架、玻璃皿和搅拌装置组成, 试验中通过控制紫外灯管与玻璃皿之间的距离将紫外光强控制在 420 μW·cm⁻², 如图 1 所示。

将 NDPhA 标准品溶于甲醇溶液中制得 1 g·L⁻¹ 的 NDPhA 母液, 加去离子水稀释制得 150 μg·L⁻¹ 的 NDPhA 使用液, 取 100 mL 置于玻璃皿中, 采用 UV, H₂O₂ 和 UV/H₂O₂ 三种工艺, 在一定的试验条件下进行反应, 每隔 5 min 加入 3 mol·L⁻¹ 的硫代硫酸钠溶液终止反应, 进行取样, 将取得的水样经过 0.22 μm Nylon 微孔滤膜过滤后检测 NDPhA 质量浓度。

1.3 分析方法

色谱条件: 色谱柱型号 Eclipse XDB-C18 (4.6 mm×150 mm×5 μm); 柱温 25 ℃; 流速 1 mL·min⁻¹; 流动相中 V_{甲醇}:V_水 = 75:25; 固定填料粒径 5 μm; 检测波长 245 nm; 进样量 20 μL。

定量方法: 采用外标法, 配制初始质量浓度为 5, 20, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 500 μg·L⁻¹ 的 NDPhA 标准溶液, 分别进样检测, 拟合峰面积-质量浓度标准曲线得 R² = 0.999 20, 呈良好的线性关系。

2 结果与讨论

2.1 三种工艺对 NDPhA 降解效果的分析

在紫外光强 420 μW·cm⁻²、H₂O₂ 投加量 30 μmol·L⁻¹、初始 pH = 7 的条件下, 分别以 UV、H₂O₂ 和 UV/H₂O₂ 三种工艺降解初始质量浓度为 150 μg·L⁻¹ 的 NDPhA 溶液, 反应在置于搅拌装置上的玻璃皿中进行, 每 5 min 取样分析一次, 结果如图 2。

由图 2 可知, 在上述试验条件下, 反应 40 min 后, H₂O₂ 工艺对 NDPhA 的去除率为 29%, 去除效果不太理想, 这是因为 H₂O₂ 的氧化能力相对较弱。UV 工艺对 NDPhA 的去除率为 47.5%, 相较于 H₂O₂, UV 对 NDPhA 有较好的去除效果, 这可能是因为亚硝基类物质具有光化学不稳定性^[11], 且 ND-PhA 能较好的吸收紫外光。UV/H₂O₂ 工艺对 NDPhA

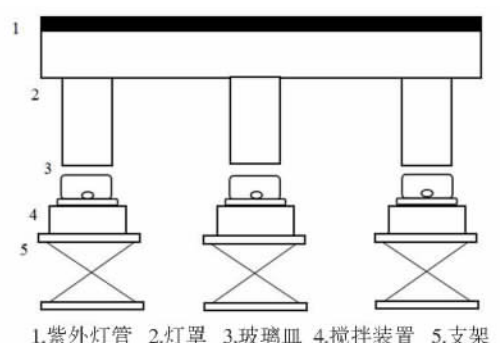


图 1 试验装置图

Fig. 1 Experimental device diagram

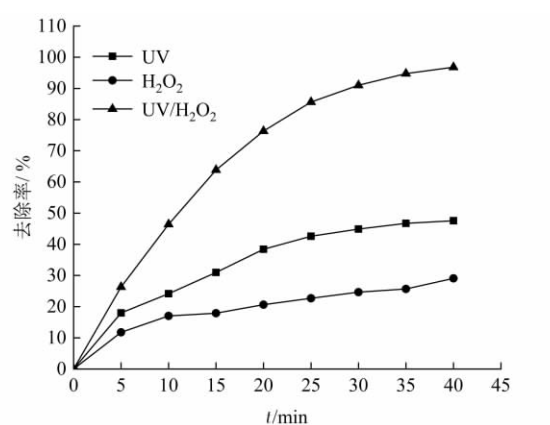


图 2 三种工艺对 NDPhA 的降解效果

Fig. 2 Degradation of NDPhA by UV, H₂O₂ and UV/H₂O₂ processes

的去除率为 96.8%, 相较于以上两种单独工艺, UV/H₂O₂ 对 NDPhA 的降解具有明显的协同效应. 这可能是因为 H₂O₂ 在紫外光的催化作用下光解, 产生了 $\cdot\text{OH}$, 从而降解 NDPhA. $\cdot\text{OH}$ 是一种无选择性的强氧化剂, 标准电极电势为 2.8 V, 其具体生成机理如下^[12]:



初步假设 UV/H₂O₂ 工艺降解 NDPhA 的过程符合一级反应动力学, 按照式 (7) 将实验数据进行拟合, 结果如图 3 所示.

$$\ln(\rho_0/\rho_t) = kt, \quad (7)$$

式中 k 为反应速率常数; ρ_0 为反应物初始质量浓度; ρ_t 为反应 t 时间后的质量浓度.

可以看出, 在 UV/H₂O₂ 降解 NDPhA 的过程中 $\ln(\rho_0/\rho_t)$ 与 t 呈较好的线性关系, $R^2 = 0.991\ 82$. 故假设成立, 该降解过程符合一级反应动力学.

2.2 试验条件对 NDPhA 降解效果的影响

2.2.1 NDPhA 初始质量浓度的影响

分别配制初始质量浓度为 100, 200, 300, 400 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NDPhA 溶液, 在紫外光强 420 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、H₂O₂ 投加量 30 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH = 7 的条件下进行反应. 结果如图 4.

从图 4 可以看出, NDPhA 初始质量浓度上升, 其去除率下降. NDPhA 初始质量浓度从 100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 400 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其去除率从 98.9% 下降到 88.7%. 分析认为, 当 NDPhA 初始质量浓度上升, 溶液中增加的 NDPhA 可能会与 H₂O₂ 竞争紫外光产生的光子^[13], 减少 $\cdot\text{OH}$ 的产率, 从而降低 NDPhA 的去除率; 其次 NDPhA 初始质量浓度的上升会降低溶液的透射能力, 降低透射光光强^[14], 从而导致去除率的下降. 黄露溪等^[15]在 UV/H₂O₂ 降解同属 NDMS 的亚硝基二甲胺 (NDMA) 的试验中, 改变 NDMA 的初始质量浓度也得到了类似的结果.

按照式 (7) 将图 4 中的数据进行线性拟合, 其结果如表 1 所示.

表 1 UV/H₂O₂ 工艺在不同初始质量浓度条件下降解 NDPhA 的一级拟合

Tab. 1 First-order fitting of NDPhA degradation by UV/H₂O₂ process at different initial mass concentrations of NAPHa

序号	$\rho(\text{NDPhA}) / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	线性方程	k 值/ min^{-1}	R^2
1	100	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.122\ 63t - 0.096\ 53$	0.122 63	0.979 45
2	200	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.091\ 12t - 0.350\ 62$	0.091 12	0.958 72
3	300	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.072\ 26t - 0.244\ 42$	0.072 26	0.936 43
4	400	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.052\ 30t - 0.039\ 84$	0.052 30	0.960 36

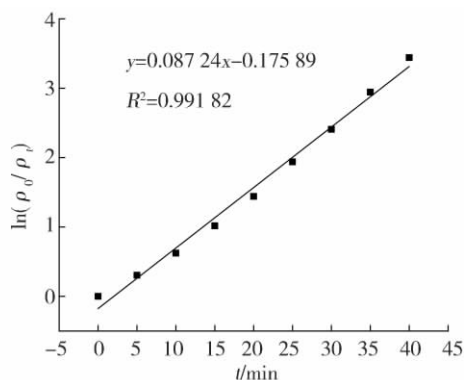


图 3 UV/H₂O₂ 工艺降解 NDPhA 的速率常数

Fig. 3 Rate constant of NDPhA degradation by UV/H₂O₂ process

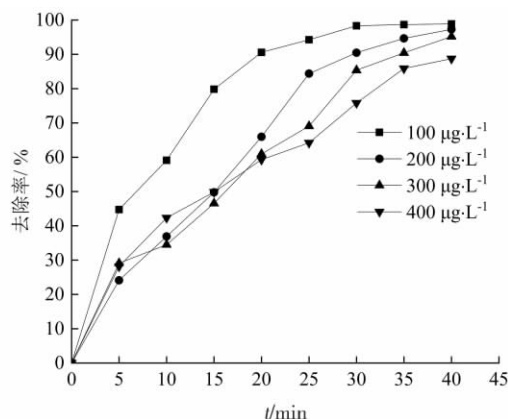


图 4 不同 NDPhA 初始质量浓度下 UV/H₂O₂ 工艺的降解效果

Fig. 4 Degradation effect of UV/H₂O₂ process at different initial mass concentrations of NDPhA

由表1可知,当NDPhA初始质量浓度增加300 μg·L⁻¹,其反应速率常数 k 降低0.070 33 min⁻¹,这表明NDPhA初始质量浓度的增加对该反应有较大的抑制作用。

2.2.2 H₂O₂投加量的影响

在紫外光强420 μW·cm⁻²、初始pH=7的条件下,分别控制H₂O₂的投加量为:10、20、30、40 μmol·L⁻¹,降解150 μg·L⁻¹的NDPhA溶液。结果如图5。

由图5可知,增加H₂O₂投加量可以提高NDPhA的去除率,将H₂O₂投加量从10 μmol·L⁻¹增加至40 μmol·L⁻¹,其去除率从93%提升至98.7%。这可能是因为H₂O₂的光解是产生·OH的重要来源,H₂O₂投加量的增加使溶液中能够产生更多的·OH,使NDPhA的去除率逐渐上升。

按照式(7)将图5中的数据点进行线性拟合,其结果如表2所示。

表2 UV/H₂O₂工艺在不同H₂O₂投加量条件下去除NDPhA的一级拟合

Tab.2 First-order fitting of NDPhA degradation by UV/H₂O₂ process at different dosages of H₂O₂

序号	$c(\text{H}_2\text{O}_2) / (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	线性方程	k 值/min ⁻¹	R^2
1	10	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.059\,01t - 0.184\,74$	0.059 01	0.960 37
2	20	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.070\,97t - 0.021\,24$	0.070 97	0.960 54
3	30	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.087\,24t - 0.175\,89$	0.087 24	0.990 65
4	40	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.104\,87t - 0.232\,29$	0.104 87	0.972 40

由表2可知,当H₂O₂投加量增加30 μmol·L⁻¹时,反应速率常数 k 值提升了0.045 86 min⁻¹。这表明H₂O₂投加量的增加对反应的发生有较强的促进作用。

2.2.3 初始pH值的影响

在紫外光强420 μW·cm⁻²、H₂O₂投加量30 μmol·L⁻¹的条件下,降解初始质量浓度为150 μg·L⁻¹的NDPhA溶液,分别控制溶液初始pH值为5、6、7、8、9,其结果如图6。

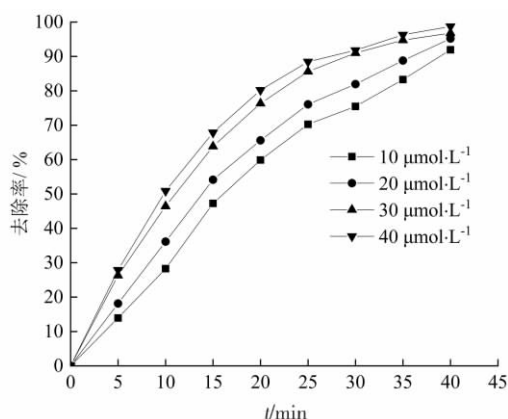


图5 不同H₂O₂投加量下UV/H₂O₂工艺的降解效果

Fig.5 Degradation effect of UV/H₂O₂ process at different dosages of H₂O₂

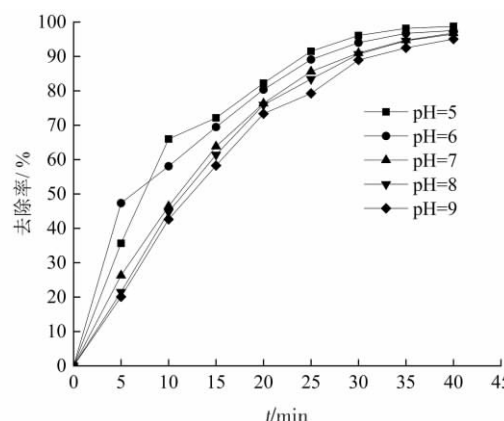
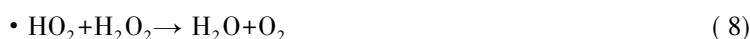


图6 不同初始pH下UV/H₂O₂工艺的降解效果

Fig.6 Degradation effect of UV/H₂O₂ process at different solution initial pH

由图6可知,升高溶液的初始pH会降低NDPhA的去除率。当初始pH由5提高至9时,NDPhA的去除率从98.76%降至95.1%。这可能有几方面的原因: H₂O₂在酸性条件下稳定,在碱性条件下易分解为H₂O和O₂,使·OH的产生受到抑制,导致NDPhA的去除率降低,且pH的升高会加速该反应的发生^[16]; pH升高,会抑制·OH的氧化能力^[17],从而抑制NDPhA的降解;在碱性条件下,H₂O₂会分解产生HO₂⁻,一方面HO₂⁻与H₂O₂反应,生成H₂O、O₂和OH⁻,另一方面HO₂⁻也会与·OH反应^[18],导致去除率降低。



按照式(7)将图6中的数据点进行线性拟合,其结果如表3所示。

表 3 UV/H₂O₂ 工艺在不同初始 pH 值条件下去除 NDPhA 的一级拟合Tab. 3 First-order fitting of NDPhA degradation by UV/H₂O₂ process at different solution initial pH

序号	pH	线性方程	k 值/ min^{-1}	R^2
1	5	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.112\,34t - 0.179\,31$	0.112 34	0.983 81
2	6	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.093\,51t - 0.039\,76$	0.093 51	0.987 80
3	7	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.087\,24t - 0.175\,89$	0.087 24	0.991 82
4	8	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.086\,17t - 0.206\,62$	0.086 17	0.989 23
5	9	$\ln(\rho_0/\rho_t) = 0.077\,08t - 0.169\,56$	0.077 08	0.989 29

由表 3 可知, 升高溶液的初始 pH 值会使反应速率常数 k 减小, 当溶液初始 pH 值从 5 升高至 9 时, 反应速率 k 从 0.112 34 减小至 0.077 08, 这表明偏酸性的条件有利于反应进行。

3 结论

(1) UV/H₂O₂ 对 NDPhA 具有较好的去除效果, 当 H₂O₂ 投加量为 30 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 经过光强为 420 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的紫外光照射 40 min 后, NDPhA 去除率达 96.8%。

(2) NDPhA 的去除率受到 NDPhA 的初始质量浓度、H₂O₂ 投加量和初始 pH 等因素的影响, 在一定的反应条件下, NDPhA 初始质量浓度的降低和 H₂O₂ 投加量的增加会使得 NDPhA 的去除率上升, 溶液初始 pH 的升高会导致 NDPhA 去除率的下降。

(3) UV/H₂O₂ 工艺降解 NDPhA 的过程符合一级反应动力学。

参考文献:

- [1] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters [J]. Water Treat Exam, 1974, 23 (2): 234-243.
- [2] WILLIAMS C J, CONRAD D, KOTHAWALA D N, et al. Selective removal of dissolved organic matter affects the production and speciation of disinfection byproducts [J]. Science of the Total Environment, 2019, 652: 75-84.
- [3] CORTES C, MARCOS R. Genotoxicity of disinfection byproducts and disinfected waters: a review of recent literature [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2018, 831: 1-12.
- [4] BENMARHIA T, DEPLA I, SCHWARZ L, et al. Heterogeneity in the relationship between disinfection by-products in drinking water and cancer: a systematic review [J]. Int J Environ Res Public Health, 2018, 15 (5): 979.
- [5] CEMELI E, WAGNER E D, ANDERSON D, et al. Modulation of the cytotoxicity and genotoxicity of the drinking water disinfection by product iodoacetic acid by suppressors of oxidative stress [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40 (6): 1878-1883.
- [6] 王怡, 塔娜, 安乌云. 饮用水中三卤甲烷的生成机理与影响因素研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2020, 42 (4): 500-506.
- [7] 李婷, 鲜殷鸣, 孙成, 等. 水中 N-亚硝胺类消毒副产物的污染现状及分析技术 [J]. 环境化学, 2012, 31 (11): 1767-1774.
- [8] SELBES M, BEITA-SANDI W, KIM D, et al. The role of chloramine species in NDMA formation [J]. Water Research, 2018, 140 (1): 100-109.
- [9] CHAUKURA N, MARAIS S S, MOYO W, et al. Contemporary issues on the occurrence and removal of disinfection by-products in drinking water - a review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8 (2): 2213-3437.
- [10] PEREIRA V J, WEINBERG H S, LINDEN K G, et al. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41 (5): 1682-1688.
- [11] STEFAN M I, BOLTON J R. UV direct photolysis of N-nitrosodimethylamine (NDMA): kinetic and product study [J]. Helvetica Chimica Acta, 2002, 85 (5): 1416-1426.

- [12] 杜振齐, 王永磊, 田立平, 等. UV/H₂O₂ 工艺降解饮用水中有机微污染物研究进展 [J]. 山东建筑大学学报, 2019, 34 (4): 50-57.
- [13] LI H J, PENG M G, KANG X, et al. Photo-degradation ibuprofen by UV/H₂O₂ process: response surface analysis and degradation mechanism [J]. Water Science and Technology, 2017, 75 (12): 2935-2951.
- [14] ALEBOYEH A, MOUSSA Y, ALEBOYEH H. The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74 [J]. Dyes and Pigments, 2005, 66 (2): 129-134.
- [15] 黄露溪, 沈吉敏, 徐冰冰, 等. UV/H₂O₂ 降解水中痕量 NDMA 的效能研究 [J]. 中国给水排水, 2010, 26 (5): 104-108.
- [16] CEDAT B, BRAUER D C, METIVIER H, et al. Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale [J]. Water Research, 2016, 100 (1): 357-366.
- [17] YUAN F, HU C, HU X, et al. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂ [J]. Water Research, 2009, 43 (6): 1766-1774.
- [18] BEHNAJADY M A, DADKHAH H. Photooxidative removal of p-Nitrophenol by UV/H₂O₂ process in a spinning disk photoreactor: influence of operating parameters [J]. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2017, 31 (3): 361-368.

(责任编辑: 陈力勤)