

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2017.0463

孙玉洁 李梦凯 林佳星, 等. 2018. 基于细管流紫外反应系统探讨紫外和真空紫外/紫外辐照下水中微量磺胺甲噻二唑的光降解效果[J]. 环境科学学报, 38(5): 1851-1857

Sun Y J, Li M K, Lin J X, et al. 2018. Photodegradation of trace sulfamethizole in water under UV and VUV/UV irradiation based on a mini-fluidic photoreaction system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 38(5): 1851-1857

## 基于细管流紫外反应系统探讨紫外和真空紫外/紫外辐照下水中微量磺胺甲噻二唑的光降解效果

孙玉洁<sup>1,2</sup>, 李梦凯<sup>2,\*</sup>, 林佳星<sup>3</sup>, 李文涛<sup>2</sup>, 张培玉<sup>1,\*</sup>, 王永京<sup>3</sup>, 李津<sup>1</sup>, 强志民<sup>2</sup>

1. 青岛大学 环境科学与工程学院, 青岛 266071

2. 中国科学院生态环境研究中心 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085

3. 北京工商大学 食品学院, 北京 100048

收稿日期: 2017-09-26

修回日期: 2017-11-17

录用日期: 2017-11-17

**摘要:** 水环境中存在的微量有机污染物可在较低浓度下对人类造成较大的危害. 基于细管流紫外反应系统(MFPS)研究了典型微量有机污染物磺胺甲噻二唑(SML)在紫外(UV)和真空紫外/紫外(VUV/UV)辐照下的光降解过程,发现 SML 在 VUV/UV 辐照下的降解速率明显快于 UV 辐照. 采用 MFPS 测定了各光化学动力学参数:UV 和 VUV/UV 辐照下光子剂量基反应速率常数分别为  $0.88 \times 10^3$  和  $4.64 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{einstein}^{-1}$ ;量子产率分别为 0.227 和 0.379;羟基自由基( $\text{HO}\cdot$ )和 SML 的二级反应速率常数测定为  $6.59 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 探讨了 pH 值和初始 SML 浓度对降解效果的影响. 结果表明, VUV/UV 辐照下 pH 7.0 时的 SML 降解速率达到最大,而 UV 辐照下 SML 的降解速率随 pH 增加而逐渐增大;初始 SML 浓度的增大会降低 UV 和 VUV/UV 辐照下的降解速率. 此外, 本研究表明 MFPS 作为实验室光反应系统可快速、准确地测量各光反应动力学参数, VUV/UV 在去除水中微量有机污染物方面的效果优于 UV, 可较好的处理水中微量有机污染物.

**关键词:** 细管流紫外反应系统(MFPS);磺胺甲噻二唑;反应速率常数;量子产率

文章编号: 0253-2468(2018)05-1851-07

中图分类号: X703

文献标识码: A

## Photodegradation of trace sulfamethizole in water under UV and VUV/UV irradiation based on a mini-fluidic photoreaction system

SUN Yujie<sup>1,2</sup>, LI Mengkai<sup>2,\*</sup>, LIN Jiangxing<sup>3</sup>, LI Wentao<sup>2</sup>, ZHANG Peiyu<sup>1,\*</sup>, WANG Yongjing<sup>3</sup>, LI Jin<sup>1</sup>, QIANG Zhimin<sup>2</sup>

1. School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071

2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

3. Beijing Technology and Business University, School of Food and Chemistry, Beijing 100048

Received 26 September 2017;

received in revised form 17 November 2017;

accepted 17 November 2017

**Abstract:** The presence of micro-pollutants in water can have harmful or toxic impacts to human beings at very low concentrations. Based on a mini-fluidic photoreaction system (MFPS), the photodegradation of a typical micro-pollutant, sulfamethizole (SML), in water under UV and VUV/UV irradiation was studied. The results indicate that VUV/UV irradiation achieved a much faster SML degradation rate than UV irradiation. The photoreaction parameters were determined by the MFPS as follows: under UV and VUV/UV irradiation, the fluence-based SML degradation rates were  $0.88 \times 10^3$  and  $4.64 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{einstein}^{-1}$  and the quantum yields were 0.227 and 0.379, respectively; and the secondary reaction rate constant of hydroxyl radical ( $\text{HO}\cdot$ ) with SML was  $6.59 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . The effects of pH and initial SML concentration were examined. The SML degradation rate reached maximum at pH 7.0 under

基金项目: 国家重点研发计划(No.2016YFC0400802);北京市教委 2017 科技计划一般项目(No.SQKM201710011005)

Supported by the National Key Research and Development Project of China (No.2016YFC0400802) and Beijing Municipal Education commission (No. SQKM201710011005)

作者简介: 孙玉洁(1990—)女, E-mail: 1145127759@qq.com; \* 责任作者 E-mail: mkli@cees.ac.cn, E-mail: envbio@163.com

Biography: SUN Yujie(1990—) female, E-mail: 1145127759@qq.com; \* Corresponding author, E-mail: mkli@cees.ac.cn, E-mail: envbio@163.com

VUV/UV irradiation, whereas it increased with increasing pH under UV irradiation. Increasing the initial SML concentration reduced its degradation rate under both UV and VUV/UV irradiation. In addition, this study demonstrates that the MFPS, as a bench-scale photoreaction system, can fast and accurately determine the photoreaction kinetic parameters, and VUV/UV irradiation is more effective for micro-pollutant removal in water than UV irradiation.

**Keywords:** mini-fluidic photoreaction system (MFPS); sulfamethizole; reaction rate constant; quantum yield

## 1 引言(Introduction)

近年来, 各类微量有机污染物如药物及个人护理品、农药、内分泌干扰物等, 在市政污水厂出水、地表水、河流沉积物、土壤、甚至饮用水中被频繁检出(Baeza *et al.* 2011), 表明生态环境和人类健康正受到其严重威胁。磺胺类药物因其生产成本较低更是被广泛使用, 进而在水体中大量存在(Lian *et al.*, 2015)。目前市政污水处理和饮用水处理的常规工艺还不能对其进行有效地去除, 因此, 以控制水中微量有机污染物为目标的深度处理技术受到了世界各国研究学者的广泛关注(Snyder *et al.* 2003)。

高级氧化工艺被认为是一种可有效去除水中微量有机污染物的深度处理技术(Sarathy *et al.*, 2006)。其可原位产生以羟基自由基( $\text{HO}\cdot$ )为代表的强氧化性物质(氧化还原电位: 2.8 eV), 从而降解乃至矿化大多数难降解有机污染物。近些年来以紫外/臭氧、紫外/过氧化氢等为代表的紫外高级氧化工艺受到人们的极大关注和重视。目前, 荷兰 Andijk、加拿大 Cornwall 等多家自来水厂已运用紫外/过氧化氢技术作为饮用水深度处理方法去除水中臭味物质和微量有机污染物(Imoberdorf *et al.* 2012)。此外, 紫外线技术作为一项成熟且广泛应用的消毒技术, 已被世界各地近 8000 多座水处理设施所采用, 在我国也有十多家饮用水厂和超过半数的市政污水厂的二沉池后建有紫外消毒设备并正常运行多年(李梦凯等 2011)。因此, 紫外高级氧化工艺在去除微量有机污染物方面, 拥有升级改造方便、技术基础良好等天然优势, 应用前景十分广阔。目前, 已有多项研究报道了 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 、UV/ $\text{O}_3$  和 UV/ $\text{TiO}_2$  等高级氧化处理磺胺类抗生素(Adams *et al.*, 2002; Beltran *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2009; Kaniou *et al.*, 2005; Nasuhoglu *et al.* 2011), 这些研究重点建立了磺胺类抗生素的降解动力学模型(Lian *et al.*, 2015), 并探讨了不同影响因素下的降解特性(王琛等 2016)。

真空紫外线(VUV)波长在 100~200 nm 之间, 其可光解水产生羟基自由基从而高效降解水中微

量有机物。由于此过程不需要添加任何化学药剂, 且操作简便, 因此已经成为当前紫外高级氧化技术的研究热点(Imoberdorf *et al.* 2012)。产臭氧低压汞灯是一种常见的 VUV 光源, 可以同时发射出波长为 254 nm 和 185 nm 的紫外光, 即紫外/真空紫外辐照, 因此该技术可以同时实现致病菌杀灭与微量污染物的去除(王琛等 2016)。

进行紫外高级氧化反应的实验室反应器十分重要, 是开展研究、准确测定反应参数、评估实际应用效果的基础。目前科研领域主要使用序批式紫外反应器和平行光束仪。序批式筒式反应器使用一根低压汞灯作为 UV 光源, 插入筒式反应器中, 通过计时器计时取样。该反应器的主要优点是与实际 UV 反应器类似且搭建简单。主要问题在于 UV 剂量测定误差较大。这是因为圆柱体光源(低压灯灯管)产生的光强在反应器内部分布不均匀, 导致其平均强度及辐射剂量很难测量。此外, 该反应器还面临短时间取样较为困难的问题(如 UV 消毒中辐射剂量低于  $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  的样品)。

随后开发的准平行光束仪有效解决了序批式反应器平均强度测定和低辐射剂量样品取样困难的问题(Lian *et al.* 2015; Bolton *et al.* 2003)。其通过多个光阑输出一个强度较均匀的光束, 将装有测试样品的反应皿置于光束内进行辐照实验。通过计时器计时取样, 使用紫外辐照计测量样品表面的辐照强度。由于其输出紫外强度较低( $0.01 \sim 0.2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 取样时间得以延长, 便于测定。准平行光束仪操作简单且剂量测定较准确, 因此目前被广泛应用于光生物和光化学的基础研究。然而问题在于: 首先, 为了保持 UV 光束的平行度, 灯与样品间需要保持一定的距离(通常大于 300 mm), 导致其最大输出强度远低于工程应用的强度。对于高剂量实验, 较低的辐照强度会导致较长的反应时间, 从而增大工作量。其次, 实验中发现, 准平行光束仪中辐射到样品表面的 UV 光强依然存在较大的不均匀性。另外, 较大的样品厚度(一般在 30~50 mm 之间)会导致样品内沿光辐射方向存在强度不均匀, 影响平均强度的测定。Bolton 提出辐照计在光束中心测得的

强度值需要用佩特里系数 (Petri factor)、发散系数 (Divergence factor)、反射系数 (Reflection factor) 和水系数 (Water factor) 等修正 (Bolton *et al.* 2003). 此外, 准平行光束仪还存在结构较为复杂、体积较大、制作成本高的问题.

本实验室前期开发的细管流紫外反应系统 (Mini-fluidic photoreaction system) (Li *et al.* 2016), 可以输出紫外 (UV) 和真空紫外/紫外 (VUV/UV) 辐照用于探讨水中污染物的光降解效果. 其在确保 UV 剂量测定更为准确的前提下, 将最大辐照强度提高约 500 倍 (接近工程应用的 UV 强度), 且具有无样品蒸发、流动式测试的优点. 因此, 本文基于此反应器, 探讨典型微量有机污染物磺胺甲噻二唑的光解动力学, 并测定了各光化学动力学参数, 为国内相关研究人员应用该反应器提供参考.

## 2 试验材料与方法 (Test materials and methods)

### 2.1 细管流紫外反应系统

细管流紫外反应器的结构见图 1, 其核心结构为一个圆柱形含双层内壁的玻璃反应器. 一个 VUV/UV 紫外灯 (海宁硇石万华 8 W) 沿反应器轴向安装于反应器中心, 其可输出 185 nm 的 VUV 和 254 nm 的 UV. 冷却水由一个冷却循环泵控制通入双层内壁之间, 以控制反应器的温度, 从而保证灯管输出稳定.

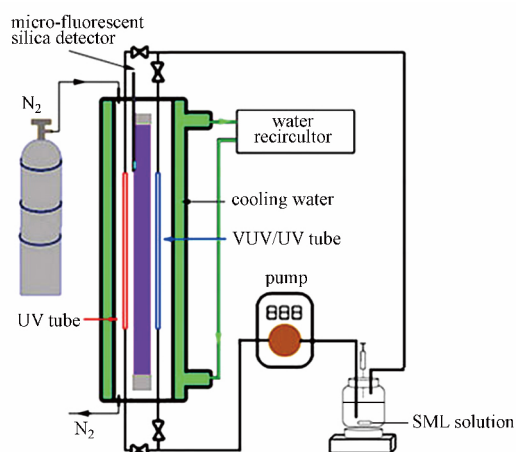


图 1 细管流紫外反应系统结构示意图 (Li *et al.* 2016)

Fig.1 Schematic diagram of mini-fluidic photoreaction system (Li *et al.* 2016)

一根高纯合成石英玻璃直管 (即 VUV/UV 管) 和一根钛掺杂石英玻璃直管 (即 UV 管) 沿轴向方向等距安装于灯管两侧, 待辐照样由蠕动泵驱动流

过直管接受辐照. 在这种设计下, 由于钛掺杂石英玻璃管壁会完全吸收 185 nm 紫外线, 因此, 样品在 UV 管内仅可接受 UV (254 nm) 辐照; 而样品在高纯合成石英玻璃直管 (VUV/UV 管) 内可同时接受 185 nm VUV 和 254 nm UV 辐照. 由于两管距离灯管的距离相同, 且尺寸相同 (即长 ( $L$ ) 200 mm, 内径 3.0 mm), 因此, 样品在两管内接受到的 UV (254 nm) 辐射强度相同. 通过对比 VUV/UV 管和 UV 管内的反应效果, 可以很好地揭示额外 VUV 辐照的作用. 前期开发的荧光微探头安装于灯管附近, 监测每个实验过程中灯管输出功率的波动. 样品通过直管接受辐照后, 经由特氟龙软管连接, 进入分光光度计 (岛津 UV2600, 配装自动进样系统), 进而实现在线的光度测定.

### 2.2 反应器运行及等效辐照时间

反应器的运行可分为适用于低剂量辐照实验的低剂量模式和适用于高剂量辐照实验的循环模式. 在低剂量模式下, 样品放置于锥形瓶中 ( $V$ , 50 mL), 通过蠕动泵流入 UV 管 (或 VUV/UV 管) 中接受 UV (或 VUV/UV) 辐照, 在直管出口处进行取样, 测定样品在接受辐照前后污染物浓度的变化. 样品接受的辐照剂量 ( $F$ ) 取决于蠕动泵控制的样品流速 ( $Q$ ),

$$F = E_0 \frac{\pi r^2 L}{Q} \quad (1)$$

式中  $E_0$  和  $r$  分别为直管内部的辐照强度 ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 和直管半径 (mm).

循环模式下, 锥形瓶内样品流过 UV 管 (或 VUV/UV 管) 后, 经由分光光度计在线测试, 流回锥形瓶内 (与瓶内样品搅拌均匀), 并在此流入 UV 管 (或 VUV/UV 管) 循环接受紫外辐照, 于某一实验时间 ( $t$ ) 在锥形瓶中取样分析污染物浓度. 由于实验中某一时刻只有部分样品在接受辐照, 因此, 基于光化学第二定律, 需要定义一个等效辐照时间 (reduction equivalent exposure time  $t_{\text{rec}}$ ),

$$t_{\text{rec}} = \frac{\pi r^2 L}{V} t \quad (2)$$

式中  $V$  是样品的总体积 (mL). 这个概念可被理解为, 所有样品同时接受辐照的情况下 (辐射强度等同于直管内), 达到循环模式下相同的反应效果所需要的时间. 本文中, UV 直管内部的辐照强度  $E_{0, \text{UV}}$  和 VUV 直管内部的辐照强度  $E_{0, \text{VUV}}$  分别被测定为  $3.07 \times 10^{-4}$  和  $2.7 \times 10^{-5} \text{ einstein} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 测定方法

见文献 (Li *et al.*, 2017). 因此, 循环模式下, UV ( $F_{UV}$ ,  $\text{einstein} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 和 VUV ( $F_{VUV}$ ,  $\text{einstein} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 辐照剂量为辐照强度和等效辐照时间的乘积.

$$F_{UV} = E_{0,UV} t_{\text{rec}} \quad (3)$$

$$F_{VUV} = E_{0,VUV} t_{\text{rec}} \quad (4)$$

需要指出的是, 由于本文辐照剂量较高, 因此均采用循环模式.

### 2.3 化学试剂及分析方法

所有实验均采用超纯水 (Milli-Q, Advantage A10) 配制药品. 磺胺甲噁二唑 (SML) 和对氯苯甲酸 (*p*-CBA) 分别购自于 Sigma 公司和北京百灵威科技有限公司. 乙腈和甲酸购自 Fisher Scientific 公司. 磷酸盐和过氧化氢以及 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐均购自北京国药试剂公司. 实验中, 采用磷酸盐缓冲溶液调节和控制 pH. SML 浓度通过超高效液相/质谱联用 (Agilent 1290, UPLC-MS/MS) 同步测定, 色谱柱为 Acuity CSHTMC18 柱 (2.1 mm  $\times$  100 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ) 流动相为 65% 甲酸水 (A) 和 35% 纯乙腈 (B). 质谱采用 Agilent 6420 三重四级杆质谱系统, 电离源采用 ESI 正源, 毛细管电压为 4.0 kV, 干燥气体温度为 300  $^{\circ}\text{C}$ , 流速为 0.3  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 雾化气压力为 275.8 kPa. *p*-CBA 浓度采用高效液相色谱 (Agilent 1200, HPLC/DAD) 测定, 色谱柱为 Acuity CSHTMC18 柱 (2.1 mm  $\times$  100 mm, 5  $\mu\text{m}$ ). 高浓度过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 通过 240 nm 吸光度测定其浓度, 低浓度过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 通过 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐 (DPD) 法进行测定 (Bader *et al.*, 1988). SML 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度测定均重复 3 次, 测试相对标准偏差均小于 5%.

### 2.4 动力学常数单位说明

在光化学领域, 由于不同实验室的光反应器结构、平均光辐照强度各不相同, 为了使得结果具有对比性, 一般采用剂量基动力学 (fluence-based kinetics), 如剂量基降解速率常数, 单位为  $\text{m}^2 \cdot \text{einstein}^{-1}$  或  $\text{cm}^2 \cdot \text{mJ}^{-1}$ , 而不采用时间基降解动力学 (time-based kinetics), 如时间基降解速率常数, 单位通常为  $\text{s}^{-1}$ . 对于剂量基动力学, 如果光源为多波长, 应采用光子剂量基动力学 (photon fluence-based kinetics), 如光子剂量基降解速率常数, 单位为  $\text{m}^2 \cdot \text{einstein}^{-1}$ . 如光源为单波长, 则既可采用光子剂量基动力学 (photon fluence-based kinetics), 也可以采用能量剂量基动力学 (energy fluence-based kinetics), 如剂量基降解速率常数, 单位为  $\text{cm}^2 \cdot \text{mJ}^{-1}$ .

本文中, 光源为 VUV/UV 低压汞灯, 同时辐射 185 nm 和 254 nm 两种波长, 因此应采用光子剂量基动力学.

## 3 结果与讨论 (Results and discussion)

### 3.1 细管流紫外反应器有效光程测定

有效光程 ( $l'$ ) 是光反应器的一个重要参数, 本研究通过对不同浓度的过氧化氢光解速率进行测定从而计算得出. 根据量子产率定义和朗伯比尔定律, 某一物质的时间基降解速率 ( $dc/dt$ ) 可以表达为:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\Phi q^0 (1 - 10^{-\varepsilon c l'})}{V} \quad (5)$$

式中,  $\Phi$ ,  $c$  和  $\varepsilon$  分别为该物质的量子产率、浓度和摩尔吸光系数,  $q^0$  为入射光子通量. 如果  $c$  物质浓度较高, 可吸收绝大多数光子, 则公式 (5) 可简化为:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\Phi q^0}{V} \quad (6)$$

如果用光子剂量基降解速率 ( $dc/dF_{p,0}$ ) 表达则为

$$-\frac{dc}{dF_{p,0}} = \frac{\Phi q^0}{VE_{p,0}} \quad (7)$$

如果  $c$  物质浓度较低, 导致溶液吸光度 (即  $\varepsilon c l'$ ) 非常低 ( $< 0.02$ ), 公式 (5) 通过泰勒展开和简化, 得出:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\ln(10) \Phi q^0 \varepsilon c l'}{V} \quad (8)$$

时间基降解速率为:

$$k = \frac{\ln(10) \Phi q^0 \varepsilon l'}{V} \quad (9)$$

光子基降解速率为:

$$k' = \frac{\ln(10) \Phi q^0 \varepsilon l'}{VE_{p,0}} \quad (10)$$

式中  $k$  和  $k'$  分别为时间基 ( $\text{s}^{-1}$ ) 和光子剂量基准一级反应速率常数 ( $\text{m}^2 \cdot \text{einstein}^{-1}$ ).

图 2a 和 2b 分别为高浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和低浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.1  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) UV 光解结果. 从图 2 (a) 可以看出, 高浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  的降解为零级反应, 斜率为  $3.57 \times 10^{-3}$ ; 而低浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  的降解符合准一级反应, 准一级降解速率常数为  $0.579 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{einstein}^{-1}$ . 基于公式 (7) 和 (10) 的比较和已知的参数  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18.7 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Bolton *et al.*, 1994),  $\Phi_{\text{UV}, \text{H}_2\text{O}_2} = 1.1$  (Wang *et al.*, 2012), 可求得有效光程  $l' = 3.45 \text{mm}$ .

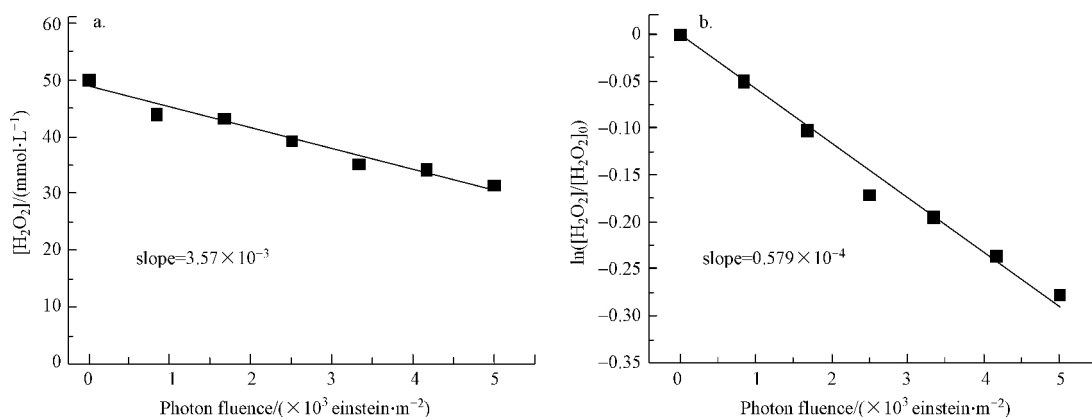


图2 高浓度(a. 50 mmol·L<sup>-1</sup>)和低浓度(b. 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在UV辐照下的降解动力学

Fig.2 UV photodegradation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with a high (a. 50 mmol·L<sup>-1</sup>) or low concentration (b. 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>)

### 3.2 SML在细管流反应器中的光解

图3为SML在UV和VUV/UV辐照下的光降解结果.从图中可以看出,光降解均呈现准一级反应.VUV/UV辐照降解速率明显快于UV,在等效时间2.5 s左右,便可去除99%以上的SML.这是由于该反应既包含一定的UV直接光降解SML,也包含由于VUV光降解水产生大量的HO·快速氧化降解SML,因此得到SML的快速去除.

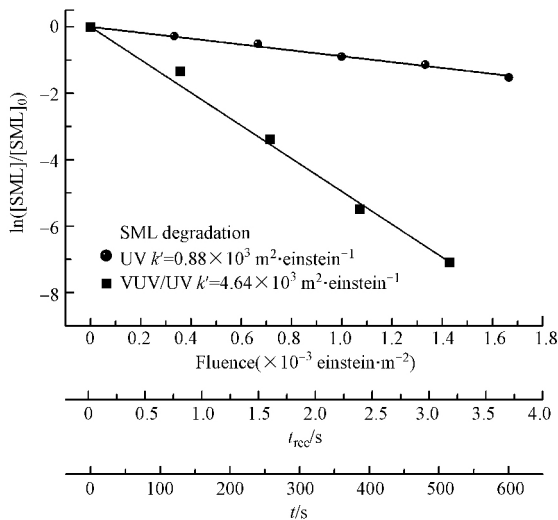


图3 SML在UV和VUV/UV辐照下的降解动力学

Fig.3 SML degradation kinetics under UV and VUV/UV irradiation

### 3.3 量子产率的测定

根据公式(10) SML的UV光降解动力学为:

$$k'_{UV,SML} = \frac{\ln(10) \Phi_{UV,SML} q_{UV}^0 \epsilon_{SML} l'}{VE_{p,\rho,UV}} \quad (11)$$

式中  $\Phi_{UV,SML}$  和  $q_{UV}^0$  为SML紫外量子产率和UV光

子通量.可根据已知量子产率参比物质在相同反应器上的光降解动力学对比求得  $\Phi_{UV,SML}$ .根据前文(Li *et al.* 2017)中尿苷(uridine)在本细管流反应器上的光降解速率常数(39.6 m<sup>2</sup>·einstein<sup>-1</sup>)、摩尔吸光系数(9131 L·mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)和量子产率(0.02),可以求得  $\Phi_{UV,SML}$  为0.227.

根据公式(5)可得:

$$k'_{i,SML} c = \frac{\Phi_{VUV,SML} q_{VUV}^0 (1 - 10^{-al'})}{VE_{p,\rho,VUV}} \quad (12)$$

式中  $\Phi_{VUV,SML}$  和  $q_{VUV}^0$  为SML在VUV辐照下的量子产率和VUV光子通量(einstein s<sup>-1</sup>),  $k'_{i,SML}$  为SML的间接氧化剂量基降解速率; $a$ 是VUV(185 nm)在水中的吸光度(1.8 cm<sup>-1</sup>);在细管流反应器中, $q_{VUV}^0$ 近似等于  $E_{p,\rho,VUV}$ 和细管截面积(内径3.0 mm,长200 mm)的乘积.求得  $\Phi_{UV,SML}$ 和  $\Phi_{VUV/UV,SML}$ 分别为0.227和0.379.

### 3.4 SML与HO·的二级反应速率常数的测定

很多学者采用竞争动力学法(competition kinetics method)并采用对氯苯甲酸(*p*-CBA)为参考物来测定羟基自由基和目标物质的二级反应速率常数.具体原理为采用相似浓度的*p*-CBA和目标物(即SML)同时与羟基自由基反应,对比两个物质的降解动力学.*p*-CBA的降解可表达为:

$$\begin{aligned} \ln \frac{[p-CBA]}{[p-CBA]_0} &= - (k'_{d,p-CBA} + k'_{i,p-CBA}) F_{p,\rho} \\ &= - (k'_{d,p-CBA} + \frac{k_{HO\cdot,p-CBA} [HO\cdot]_{ss}}{E_{p,\rho,UV} + E_{p,\rho,VUV}}) F_{p,\rho} \end{aligned} \quad (13)$$

同理:SML的降解动力学为:

$$\begin{aligned} \ln \frac{[SML]}{[SML]_0} &= - (k'_{d,SML} + k'_{i,SML}) F_{p,\rho} \\ &= - (k'_{d,SML} + \frac{k_{HO\cdot,SML} [HO\cdot]_{ss}}{E_{p,\rho,UV} + E_{p,\rho,VUV}}) F_{p,\rho} \end{aligned} \quad (14)$$

式(13)和(14)中  $k'_{d,p-CBA}$  和  $k'_{d,SML}$  为  $p$ -CBA 和 SML 的直接剂量基光解速率;  $k'_{i,p-CBA}$  和  $k'_{i,SML}$  为  $p$ -CBA 和 SML 的间接氧化剂量基降解速率;  $k_{HO\cdot,p-CBA}$  和  $k_{HO\cdot,SML}$  为羟基自由基与  $p$ -CBA 和 SML 的二级反应速率常数;  $[HO\cdot]_{ss}$  为羟基自由基稳态浓度. 两式相比较就可以求出  $k_{HO\cdot,SML}$ :

$$\frac{k'_{VUV/UV,SML} - k'_{d,SML}}{k'_{VUV/UV,p-CBA} - k'_{d,p-CBA}} = \frac{k_{HO\cdot,SML}}{k_{HO\cdot,p-CBA}} \quad (15)$$

式中,  $k'_{VUV/UV,SML}$  和  $k'_{VUV/UV,p-CBA}$  为表观 SML 和  $p$ -CBA 在 VUV/UV 下的降解速率. 图 4 为竞争动力学的实验结果, 从图中可以看出, 在 VUV/UV 辐照下,  $p$ -CBA 和 SML 均发生降解. 而 10 mmol·L<sup>-1</sup> TBA 的加入可以有效抑制羟基自由基的间接氧化, 从而求得直接光解速率常数. 结果表明  $p$ -CBA 直接光解很弱, 而 SML 的直接光解较强. 根据已知的  $k_{HO\cdot,p-CBA}$  (5.0 × 10<sup>9</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>), 即可求出  $k_{HO\cdot,SML}$  为 6.59 × 10<sup>9</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.

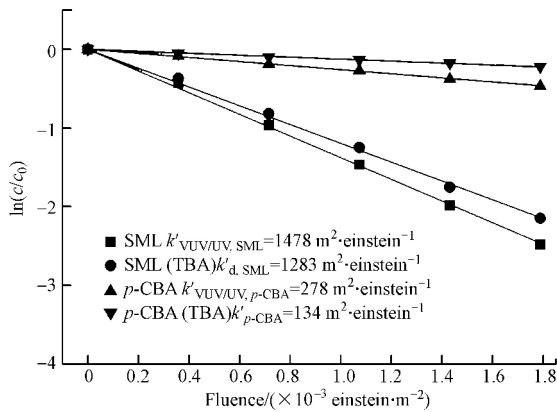


图 4 VUV/UV 辐照下 SML 和  $p$ -CBA 的降解动力学  
Fig.4 Degradation kinetics of SML and  $p$ -CBA under VUV/UV irradiation

### 3.5 pH 与 SML 初始浓度的影响

图 5 为溶液 pH 值对 SML 在 UV 和 VUV/UV 辐照下降解的影响. 如图所示, 在 UV 辐照下 pH (5.0~10.0) 会影响 SML 的降解速率常数, pH 在 5.0 和 7.0 之间时, 降解速率随着 pH 的上升而缓慢增加, 而大于 7.0 后几乎不变. 这是由于 SML 在 UV 辐照下主要发生直接光解, 而降解速率常数受摩尔吸光系数的影响(式(5)). Lian 等(2015)的研究表明, 在 pH

5.0~7.0 范围内, 随着 pH 逐渐升高, SML 的摩尔吸光系数逐渐变大; 而当 pH 大于 7 时, 摩尔吸光系数几乎不变. 在 VUV/UV 辐照下, 在 pH = 7.0 时的光降解速率常数达到最大, 这是由于 SML ( $pK_{a1} = 1.86$ ,  $pK_{a2} = 5.29$ ) 在 pH 升高时, 阴离子浓度 (SML<sup>-</sup>) 逐渐增加, 而阳离子 (SML<sup>+</sup>) 和分子态 (SML<sup>0</sup>) 浓度逐渐降低, 而阴离子更容易被羟基自由基氧化 (Li *et al.*, 2017). 此外, 高 pH 值下, HO· 会转化为氧化能力较弱的 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 从而降低了 SML 的降解速率常数 (王琛等, 2016). 两种效应综合影响使得微量 SML 的去除在中性条件下效果达到最佳.

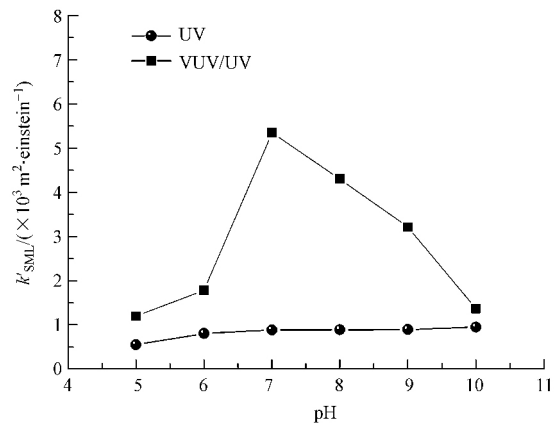


图 5 UV 和 VUV/UV 辐照下 pH 对 SML 光降解速率的影响  
Fig.5 Effect of pH on SML degradation rate under UV and VUV/UV irradiation

表 1 为不同初始浓度下, SML 在 UV 和 VUV/UV 辐照下的光降解速率常数. 可以看出, 随着初始浓度的增加, UV 和 VUV/UV 工艺下, 速率常数均呈下降趋势. 初始浓度的增加, 会提高溶液的紫外吸光度, 从而降低平均紫外辐射强度, 降低 UV 光降解速率. 而在 VUV/UV 辐照下, VUV 光解水分子产生的 HO· 氧化 SML 的过程中, 高浓度的 SML 会降低 HO· 的稳态浓度, 从而明显降低 SML 的光降解速率. 本结果表明, VUV/UV 在去除微量有机污染物方面具

表 1 不同初始浓度下 SML 在 UV 和 VUV/UV 辐照下的降解速率常数

初始浓度 SML/ (mg·L <sup>-1</sup> )	反应速率常数/ (× 10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> ·einstein <sup>-1</sup> )			
	0.05	0.1	5.0	20.0
$k'_{d}(UV)$	0.90	0.88	0.80	0.70
$k'_{d}(VUV/UV)$	5.02	4.64	1.29	0.82

有较好的效果,但在处理高浓度废水过程中,其效果较差,且本身耗能过高,其应用还需进行评估。

#### 4 结论(Conclusions)

本文基于 MFPS 探讨了 SML 在 UV 和 VUV/UV 辐照下的光降解效果。通过实验测定细管流紫外反应器有效光程为 3.45 mm。基于 MFPS,测定了 SML 在 UV 和 VUV/UV 辐照下的光子剂量基反应速率常数分别为  $0.88 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{einstein}^{-1}$  和  $4.64 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{einstein}^{-1}$ ,VUV/UV 工艺降解速率明显快于 UV 工艺,在等效时间 2.5 s 左右,便可去除 99% 以上的 SML。UV 和 VUV 的量子产率分别为 0.227 和 0.379,羟基自由基和 SML 的二级反应速率常数  $k_{\text{HO} \cdot \text{SML}}$  为  $6.59 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外,还探讨了 pH 值和初始 SML 浓度对降解动力学的影响,结果表明随着 pH 的增大,VUV/UV 工艺下 SML 降解速率常数先增大后减小并且在 pH = 7.0 处达到最大,而 UV 工艺下 SML 降解速率常数则随着 pH 的增大而缓慢增大;初始浓度的增大会降低 VUV/UV 工艺下的降解速率。本文研究结果表明 VUV/UV 工艺在处理微量有机污染物方面具有较好的效果。

#### 参考文献(References):

- Adams C, Wang Y, Loftin K, *et al.* 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 128(3): 253-260
- Baeza C, Knappe D R. 2011. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes [J]. *Water Res*, 45(15): 4531-4543
- Bolton J R, Linden K G. 2003. Standardization of methods for fluence (UV dose) determination in bench-scale UV experiments [J]. *J Environ Eng-ASCE*, 129(3): 209-215
- Bader H, Sturzenegger V, Hoigne J. 1988. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) [J]. *Water Res*, 22(9): 1109-1115
- Bolton J R, Cater S R. 1994. Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water an introduction [M]. In: Helz G R, Zepp R G, Crosby D G (Eds). *Aquatic and Surface Photochemistry*. Lewis Publisher
- Imoberdorf G, Mohseni M. 2012. Kinetic study and modeling of the vacuum-UV photoinduced degradation of 2,4-D [J]. *Chem Eng J*, 187: 114-122
- Kaniou S, Pitarakis K, Barlagianni I, *et al.* 2005. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine [J]. *Chemosphere*, 60(3): 372-380
- Kim I, Yamashita N, Tanaka H. 2009. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments [J]. *Chemosphere*, 77(4): 518-525
- Li M K, Qiang Z M, Hou P, *et al.* 2016. VUV/UV/chlorine as an enhanced advanced oxidation process for organic pollutant removal from water: Assessment with a novel mini-fluidic VUV/UV photoreaction system(MVPS) [J]. *Environ Sci Technol*, 50(11): 5849-5856
- Li M K, Chen W, Qiang Z M, *et al.* 2017. Sulfamethazine degradation in water by the VUV/UV process: Kinetics, mechanism and antibacterial activity determination based on a minifluidic VUV/UV photoreaction system [J]. *Water Res*, 108: 348-355
- 李梦凯, 强志民, 史彦伟, 等. 2011. 原位在线紫外线强度测试平台对紫外线消毒系统的测试及应用 [J]. *给水排水*, 37(8): 26-31
- Lian J F, Qiang Z M, Li M K, *et al.* 2015. UV photolysis kinetics of sulfonamides in aqueous solution based on optimized fluence quantification [J]. *Water Res*, 75: 35-50
- Nasuhoglu D, Yargeau V, Berk D. 2011. Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1): 67-75
- Snyder S A, Westerhoff P, Yoon Y, *et al.* 2003. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implications for the water industry [J]. *Environ Eng Sci*, 20(5): 449-469
- Sarathy S R, Mohseni M, Eng P. 2006. An overview of UV-based advanced oxidation processes for drinking water treatment [J]. *IUVA News*, 8(2): 16-27
- 王琛, 李梦凯, 阎荣雷, 等. 2016. 紫外/真空紫外反应器对磺胺类抗生素的去除研究 [J]. *中国给水排水*, 32(9): 53-57
- Wang D, Bolton J R, Hofmann R. 2012. Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water [J]. *Water Res*, 46(15): 4677-4686