

## 对氨基苯磺酸钠的光化学动力学的 ESR 研究 \*

王素华 陈德文

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词: 对氨基苯磺酸钠, 光降解, 动力学, 自由基, 胶体

半导体材料系一类有效的光催化剂, 它们能够吸收一定波长的光子, 生成电子-空穴对; 这种电子-空穴对具有一定的氧化还原能力, 从而可引发许多氧化还原反应, 反应过程中可产生一些短寿命的中间体. 这类产生在粒子表面的光化学反应与太阳能的转化及储存, 环境污染物的光降解等均有关系, 因而引起人们的极大的兴趣和重视<sup>[1,2]</sup>. 磺酸盐是一类应用广泛的表面活性剂, 但其对环境则是一种污染源. 用光化学降解的方法来清除水中的磺酸盐的探索已有一些报导<sup>[3,4]</sup>. 此外, 用质谱方法研究磺酸盐的光解过程及其机理也有报导<sup>[5,6]</sup>. 但是, 有关半导体催化剂对有机物光降解动力学进程的影响则鲜有报导. 我们曾用自旋捕捉-ESR 方法研究了体系 pH 值的变化及半导体 CdS 胶体对于对氨基苯磺酸钠 (SSN) 的光解机理的影响<sup>[7]</sup>, 发现当体系的 pH 值为 6 时, SSN 光降解的主要反应是发生 C-S 键的断裂而生成  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  自由基. 而本文的工作则着重研究了半导体 CdS 胶体超微粒子对于对氨基苯磺酸钠 (SSN) 的光降解动力学过程特征的影响.

### 1 实验

(1) 试剂 对氨基苯磺酸钠 (SSN)、氯化镉、硫化钠, 均为分析纯试剂; 六偏磷酸钠为化学纯. 自旋捕捉剂 DMPO 系南京大学产品. 二次蒸馏水用作胶体的分散介质.

(2) 仪器 Bruker ESP-300 型电子自旋共振波谱仪用于自由基信号的检测; 辐照光源采用 400W 汞灯; pH-10B 数字酸度计用于测定溶液的 pH 值, HITACHI 800 型透射电子显微镜用于检测 CdS 胶体粒子的粒度大小.

(3) 实验方法 胶体的制备: 在搅拌下将 1.0mL 其浓度为  $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{S}$  水溶液加 25mL 含  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  六偏磷酸钠的水溶液中, 然后再加入 1.0mL 浓度为  $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CdCl}_2$  水溶液, 即可得到浅黄色透明胶体溶液, 其 pH 值为 8.0 左右, 透射电子显微镜测得其粒子直径为 3-8nm.

光解反应: 用 HCl 水溶液调节两种体系的 pH 值均为 6, 并使试样中自旋捕捉剂 DMPO 的浓度为  $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在石英扁平池中加入样品, 并通氮气除氧 10 分钟, 用紫外光源照射样品, 然后记录不同光照时间的 ESR 谱.

ESR 检测: 中心场为 3441.0G; 扫描宽度 100G; 扫描时间 8.4s; 微波功率 5.1mW; 微波频率 9.64GHz; 增益  $4 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$ .

### 2 结果与讨论

1997-07-14 收到初稿, 1998-01-04 收到修改稿. 联系人: 陈德文, E-mail: Chendw@xxl.icas.ac.cn \* 国家自然科学基金资助项目

SSN 在水溶液和 CdS 胶体体系中光照后得到两种不同的 ESR 谱, 如图 1 所示. 以前的工作已证明 [7], 图 1-A 是  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4^*$  和  $\text{SO}_3^*$  两种自由基与 DMPO 加合物的迭加信号. 而图 1-B 则只是一种加合物  $[\text{DMPO-SO}_3^*]$  的单一信号, 其波谱参数与文献值相符合 [8]. 从图 1 可看出, 由于图 1-A 中的两种自由基  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  和  $\text{SO}_3^*$  的信号能很好地分开, 所以可以成功地记录到加合物  $[\text{DMPO-SO}_3^*]$  的 ESR 信号强度, 并可以用此 ESR 信号强度代替此自旋加合物的浓度, 而  $[\text{DMPO-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^*$  的信号则不会影响所得的数据结果, 从而用于动力学计算; 对于 CdS 胶体体系中所得图 1-B, 只是单一的一种自由基信号, 所以也能得到  $[\text{DMPO-SO}_3^*]$  的信号强度, 下面在动力学计算中的各种处理过程都是用  $[\text{DMPO-SO}_3^*]$  的信号强度来代替自由基的浓度.



图 1 (A) SSN/ DMPO/ 水体系和 (B) SSN/ CdS/ DMPO/ 水体系经光照后所得之 ESR 谱

Fig.1 The ESR spectra of (A) SSN/ DMPO/ water, and (B) SSN/ CdS/ DMPO/ water system after irradiation

## 2.1 ESR 实验检测

使 SSN 的初始浓度在  $0.04\text{--}0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  之间变化, 自旋捕捉剂 DMPO 的初始浓度固定为  $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 进行 ESR 检测. 检测结果表明, 不论在均相的水溶液中, 还是在非均相的 CdS 胶体体系中, 光照相同时间所得之自由基加合物  $[\text{DMPO-SO}_3^*]$  的信号强度都随体系中 SSN 的初始浓度的增大而增大. 同时, 在 SSN 浓度相同的两种体系中,  $[\text{DMPO-SO}_3^*]$  的信号强度也都随光照时间的增长而变大. 图 2 列出了不同初始浓度  $[\text{SSN}]_0$  下的信号强度随光照时间的变化情况. 在光照 8 分钟后停止光照, 然后记录信号衰减随时间的变化, 得到图 2 中曲线的下降部分. 从实验中还发现, 在 CdS 胶体体系中, 当 SSN 浓度较大时 (其初始浓度  $[\text{SSN}]_0$  大于  $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 会引起 CdS 胶体的聚沉, 从而降低了 CdS 的光催化效果, 使反应速度减小. 因而在这样的浓度下所得结果不能真实地反映 CdS 胶体体系中的反应情况. 因此, 在我们后面的动力学分析中只采用 SSN 的初始浓度  $[\text{SSN}]_0$  在  $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以下时所得之数据.

## 2.2 动力学参数的计算

在不同条件下, 光照过程中生成之自由基加合物的信号强度随时间变化的动力学, 可拟合指数函数形式即方程 (1), 并由此而求得其反应动力学速率常数.

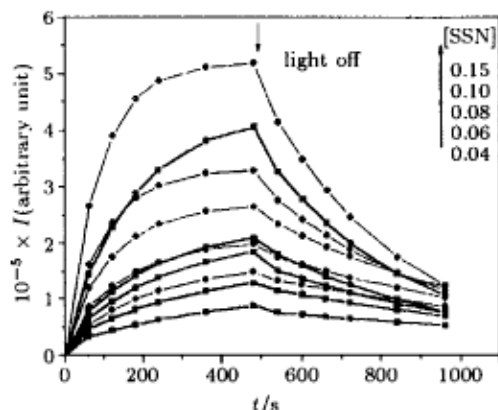


图 2 不同 SSN 浓度的 ESR 信号强度随光照时间的变化

Fig.2 Changes of ESR signal intensity with the irradiation time in different concentrations of SSN

- SSN/DMPO/water system
- SSN/CdS/DMPO/water system

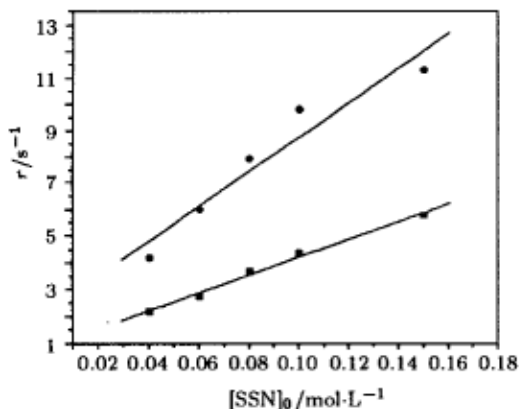


图3 相对反应速率与初始浓度  $[SSN]_0$  之间的关系  
Fig.3 Dependence of relative reaction rate upon the initial concentration  $[SSN]_0$

■ Aqueous solution system;  
● CdS colloid system

根据以前的工作<sup>[7]</sup>和本文前面的动力学分析,可以认为在水溶液体系中,SSN的光解以及自由基的加合过程系经由如下机理而进行的:



其中  $\varphi$  是 SSN 的光吸收效率,  $q$  是相应的量子产率,  $k_n$  ( $n=1,2,3,4,5$ ) 为相应的速率常数。

由于生成的瞬态自由基很活泼,浓度低,相应地自由基加合物的浓度也很小,因而可以认为作如下的假设是合理的:

$$(i) [DMPO-SO_3^{\bullet-}]^{\bullet} \ll [DMPO]_0$$

$$(ii) [DMPO-SO_3^{\bullet-}]^{\bullet} \ll [SSN]_0$$

$$(iii) [DMPO] \approx [DMPO]_0$$

$$(iv) [SSN] \approx [SSN]_0$$

其中,  $[DMPO]_0$  和  $[SSN]_0$  分别为它们的初始浓度。

采用稳态处理方法对以上光化反应过程进行动力学分析,我们可以得到自由基浓度的表达式如下:

$$[R^{\bullet}] = \frac{q\varphi}{k_2[SSN] + k_4[DMPO]} \quad (6)$$

$$[SO_3^{\bullet-}] = \frac{q\varphi + k_2[R^{\bullet}][SSN]}{k_3[DMPO]} \quad (7)$$

事实上在稳态或准稳态的情况下,自由基加合物  $[DMPO-SO_3^{\bullet-}]^{\bullet}$  在光反应过程中的生成与衰减速率应当是相等的,并且还可以设想它是通过与自由基  $R^{\bullet}$  相结合生成非顺磁性物种而导致消亡的,

$$I = I_s + C \exp(-kt) \quad (1-0)$$

式中  $I$  是自旋加合物的信号强度,  $k$  是光照过程中自旋加合物生成的速率常数;  $I_s$  是  $I$  的饱和强度.分别用水溶液和 CdS 胶体体系中的相对反应速率对 SSN 的初始浓度  $[SSN]_0$  作图,得到图 3 所示之关系图.反应速率系用试样随光照的进行信号强度达最大所需时间一半的倒数来代表,其单位为  $s^{-1}$ .为作图方便,已乘上一比例常数,故称之为相对反应速率.由图 3 可以看出,当 SSN 的初始浓度  $[SSN]_0$  相同时,在 CdS 胶体体系中自由基形成的速度要比在水溶液中的大.这说明 CdS 胶体粒子的存在加速了 SSN 的光反应过程,从而使分子的 C-S 键断裂速率加快;在同一体系中,随初始浓度  $[SSN]_0$  的增大,自由基加合物形成的速率相应地也增大,此表明在溶液中与在胶体体系中的反应速率以及相应的速率常数也均不同.

由此对稳态情况下的自由基加合物  $[\text{DMPO-SO}_3^-]^*$  的浓度进行稳态处理, 可以进一步得到下述方程式. 由于在准稳态时加合物  $[\text{DMPO-SO}_3^-]^*$  的生成速度为

$$\frac{d[\text{DMPO-SO}_3^-]^*}{dt} = k_3[\text{DMPO}][\text{SO}_3^-] - k_5[\text{DMPO-SO}_3^-]^*[\text{R}^*] = 0$$

故可得到下式

$$k_5[\text{R}^*][\text{DMPO-SO}_3^-]^*_{st} = k_3[\text{DMPO}][\text{SO}_3^-] \quad (8)$$

式中  $[\text{DMPO-SO}_3^-]^*_{st}$  为自由基加合物的稳态浓度. 进一步再运用上面的假设, 将方程 (6) 和 (7) 代入 (8) 式后可得:

$$k_3[\text{DMPO}] \times \frac{q\varphi + k_2[\text{R}^*][\text{SSN}]}{k_3[\text{DMPO}]} = k_5[\text{DMPO-SO}_3^-]^* \times \frac{q\varphi}{k_2[\text{SSN}] + k_4[\text{DMPO}]} \quad (9)$$

再将 (6) 式代入 (9) 式中则得如下结果,

$$k_3[\text{DMPO}] \times \frac{q\varphi + k_2[\text{SSN}] \times \frac{q\varphi}{k_2[\text{SSN}] + k_4[\text{DMPO}]}}{k_3[\text{DMPO}]} = k_5[\text{DMPO-SO}_3^-]^* \times \frac{q\varphi}{k_2[\text{SSN}] + k_4[\text{DMPO}]}$$

将此式化简后得,

$$1 + \frac{k_2[\text{SSN}]}{k_2[\text{SSN}] + k_4[\text{DMPO}]} = \frac{k_5[\text{DMPO-SO}_3^-]^*}{k_2[\text{SSN}] + k_4[\text{DMPO}]} \quad (9a)$$

然后将此方程变为

$$2k_2[\text{SSN}] + k_4[\text{DMPO}] = k_5[\text{DMPO-SO}_3^-]^*$$

因而可有下式,

$$[\text{DMPO-SO}_3^-]^* = \frac{2k_2[\text{SSN}]}{k_5} + \frac{k_4[\text{DMPO}]}{k_5} \quad (10)$$

由此我们根据前面的假设, 进一步把上式化为

$$[\text{DMPO-SO}_3^-]^*_{st} = \frac{k_4[\text{DMPO}]_0}{k_5} + \frac{2k_2[\text{SSN}]_0}{k_5} \quad (11)$$

因此我们最后得到了在水溶液体系中光反应过程自由基加合物稳态浓度的表达式, 即方程 (11).

对于 CdS 胶体界面体系, 也可以根据反应过程 (1)-(5) 用稳态方法进行对应的类似处理, 对速率常数  $k_n$  均相应加注下标 c, 从而可得到自由基加合物  $[\text{DMPO-SO}_3^-]^*$  的稳态浓度表示式如下:

$$[\text{DMPO-SO}_3^-]^*_{sc} = \frac{k_{4c}[\text{DMPO}]_0}{k_{5c}} + \frac{2k_{2c}[\text{SSN}]_0}{k_{5c}} \quad (12)$$

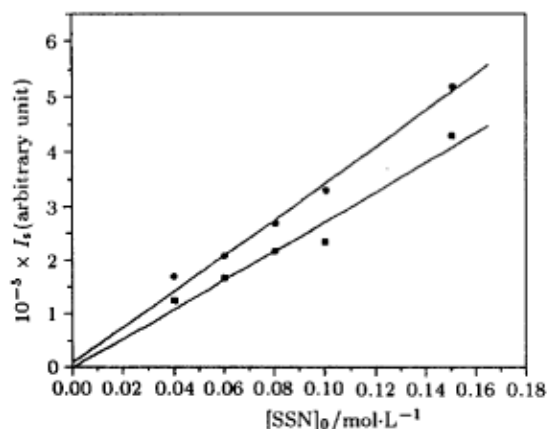


图 4 饱和信号强度与初始浓度  $[\text{SSN}]_0$  的关系

Fig.4 Dependence of saturation signal intensity upon the initial concentration  $[\text{SSN}]_0$

■ Aqueous solution system; ● CdS colloid system

式中有下标 sc 的  $[\text{DMPO-SO}_3^-]^*_{sc}$  系指胶体体系中自由基的稳态浓度. 由上面的 (11) 和 (12) 两式可以看出, 光照过程产生的自由基加合物的稳态浓度, 与 SSN 及 DMPO 的初始浓度均有一定关系; 在本实验中初始浓度固定的情况下, 自由基加合物的稳态浓度应该和 SSN 的初始浓度  $[\text{SSN}]_0$  成直线关系. 自由基加合物稳态浓度可用其 ESR 信号的饱和强度 ( $I_s$ ) 来代替, 图 4 表示了加合物  $[\text{DMPO-SO}_3^-]^*$  的 ESR 信号饱和强度与其初始浓度的关系. 由图中可看出, 它们基本上呈线性关系, 这与由 (11) 及 (12) 两式所体现的关系是一致的.

从以上实验结果以及动力学分析可以看出,在有 CdS 胶体存在的非均相体系中, CdS 超微粒子对 SSN 光降解的动力学过程显然有相当明显的影响. SSN 在 CdS 胶体体系中较之在水溶液条件下的光降解时发生 C-S 键的断裂而生成  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  的速率常数要大的多. 而 CdS 胶体粒子之所以能加速 SSN 的光降解而生成  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  自由基,有两种可能性:第一,由于超微粒胶体的存在,使反应 (2) 的光反应量子产率增大,从而使  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  自由基在单位时间内的生成量增加,导致反应加快,这种半导体超微粒子的光增感作用,文献对此业已有报导<sup>[9]</sup>. 第二,另一种可能性是,胶体粒子的存在使反应 (3) 的速率常数  $k_2$  增大为  $k_{2c}$ ,也能加速自由基的生成,同时使  $\text{R}^{\cdot}$  的浓度减少,从而就导致加合物  $[\text{DMPO-R}]^{\cdot}$  的浓度也相应地降低,我们在以前的工作中对此也曾作了详细的讨论<sup>[7]</sup>. 本文实验结果也直接地印证了这种作用的确切存在(见图 1),即当 CdS 胶体粒子存在时,由于界面生成的氢原子与自由基 R 相结合生成惰性产物,因而在实验检测中没有观察到自旋加合物  $[\text{DMPO-R}]$  的 ESR 信号,而在纯水溶液中则可以检测到  $[\text{DMPO-R}]^{\cdot}$  的 ESR 谱. 总之, CdS 胶体微粒的存在不仅影响 SSN 光降解反应的过程机理<sup>[7]</sup>,而且也显著地改变其动力学特征,并使其光反应速率大大地增加.

#### 参 考 文 献

- 1 Jaeger C D, Bard A. *J. Phys. Chem.*, 1979, 83:3145
- 2 Auria-Blajeni B, Halmann M, Manassen J. *J. Photochem. Photobiol.*, 1982, 35:157
- 3 Frank R, Klopffer W. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 1989, 17:323
- 4 Brezova V, Stasko A, Biskupic S. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 1993, 71:229
- 5 Ogata Y, Takagi K, Yamada S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1977, 50:2205
- 6 Nakamura M, Ogata Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1977, 50:2396
- 7 Wang Suhua (王素华), Chen Dewen (陈德文), *Wuli Huaxue Xuebao (物理化学学报)*, 1996, 12:315
- 8 Li Anson S W, Chignell C F. *Res. Chem. Intermed.*, 1990, 12:235
- 9 Henglein A. *Top. Current Chem.*, 1988, 143:113

#### The Characteristics of the Photochemical Reaction Kinetics of Sodium *p*-aminophenyl Sulphonate in Condensed Phase

Wang Suhua    Chen Dewen

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** The photochemical degradation kinetics of Sodium *p*-amino-Phenyl Sulphonate in aqueous solution and CdS colloid systems was studied by means of ESR method, and the kinetics behaviour for both the photoreactions in aqueous solution system and in CdS colloid system was compared. The results indicated that both the initial concentrations of SSN and the presence of CdS colloid obviously affected the photodegradation processes of SSN in the way of enhancing the rate constants for the formation of free radical  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ . The kinetics processes of photoreactions were treated by the quasi-stationary analysis method, the results of analysis are consistent with the phenomena observed in our experiments. The experimental results were briefly analyzed and discussed.

**Keywords:** Sodium *p*-aminophenylsulphonate, Photodegradation, Kinetics, Free radical, CdS colloid

Received 1997-07-14, revised 1998-01-04. Correspondent: Chen Dewen. \* The Project Supported by NSFC