

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

水相中·HS的光谱表征及其与氧气的反应研究

房豪杰 董文博* 张仁熙 侯惠奇*

(复旦大学环境科学研究所, 上海 200433)

摘要 利用激光光解-瞬态吸收技术探讨了水相·HS自由基的产生及其在水溶液中的化学行为. 实验中利用·OH与H₂S反应以及266 nm激光直接光解HS⁻两种途径产生了·HS, 通过光谱解析, 得到了·HS的紫外-可见吸收光谱: 吸收范围为220~300 nm, 最大吸收在220 nm, 并且在250~270 nm有肩峰. 进一步的研究结果表明, 氧气饱和的水溶液中, ·HS的化学行为非常活泼, 它首先与O₂反应生成·SO₂⁻, ·SO₂⁻继续与O₂发生电子转移反应生成SO₂和·O₂⁻, 后者在酸性条件下会很快地质子化生成·HO₂.

关键词: 激光光解-瞬态吸收, ·HS, 水相, H₂S

中图分类号: O644

Spectrum of ·HS and Its Reactions with Oxygen in Aqueous Solution

FANG, Hao-Jie DONG, Wen-Bo* ZHANG, Ren-Xi HOU, Hui-Qi*

(Institute of Environment Science, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

Abstract The 266 nm laser photolysis formation and chemical behavior of ·HS in aqueous solution have been studied by laser photolysis-transient absorption technique. The 266 nm laser photolysis of H₂O₂ leads to the formation of ·OH, which reacts with H₂S to produce ·HS, while solutions of HS⁻ can also be directly photolyzed with 266 nm laser pulses to produce ·HS radical. The transient UV-Vis absorption spectrum of ·HS has been attributed to 220~300 nm with a maximum absorption at 220 nm and a shoulder at 250~270 nm. The chemical behavior of ·HS is very active in oxygen saturated aqueous solution: ·HS will first react with oxygen to form ·SO₂⁻, which further reacts with another oxygen molecule with the production of SO₂ and ·O₂⁻. In acid solution, ·O₂⁻ immediately protonates to form ·HO₂.

Keywords: Laser photolysis- transient absorption, ·HS, Aqueous phase, H₂S

作为环境中一种重要的还原性自由基, ·HS自由基是H₂S、CS₂等低价硫化物氧化反应重要的中间产物^[1,2], 因此研究·HS在环境中的产生与氧化反应机理, 对正确认识H₂S、CS₂的氧化机制和评估其对全球硫循环的影响具有重要的意义. 气相中·HS的研究较多^[1,3], 对其物理化学性质以及在大气中的氧化反应机理认识较清楚. 然而关于水相中·HS的研究较少, Das等^[4]用193 nm紫外光光解H₂S水溶液产生·HS, 得到其瞬态吸收在220~320 nm, 其中最大吸收峰在240 nm, 与文献[3]报道的气相中·HS吸收峰位于300~330 nm不一致, 而且已有文献报道中

关于·HS与O₂反应的过程也存在争议^[4-5]. 水相中·HS自由基反应动力学参数的缺乏直接影响了人们对水相中硫循环的认识, 也在一定程度上制约了由还原性硫化物引起的水体恶臭污染问题的解决.

激光闪光光解-瞬态吸收技术可以分析短时间内瞬态物种的产生或消减, 因此非常适合于研究环境中污染物的转化机制, 有着不可替代的作用. 本文通过266 nm激光直接光解HS⁻以及·OH与H₂S反应两种途径产生的·HS自由基, 利用瞬态吸收技术得到·HS在水相的紫外-可见吸收光谱, 同时研究了其在氧气饱和水溶液中的动力学行为, 得到了水相

Received: December 27, 2005; Revised: February 9, 2006. *Correspondent, E-mail: wbdong@fudan.edu.cn, fdesi@fudan.edu.cn; Tel: 021-65642293. 国家自然科学基金(20507004, 20377009)和上海同济高廷耀环保科技发展基金会资助项目

反应的一些重要的动力学参数.

1 实验部分

1.1 实验装置

所用激光闪光光解装置和瞬态吸收装置详见文献[6], 本实验用 Nd-YAG 激光器四倍频输出 266 nm 激光(半宽度为 4~5 ns, 激光能量约为 $10 \text{ mJ}\cdot\text{pulse}^{-1}$).

1.2 试剂及溶液配制

实验所用 Na_2S 和 H_2O_2 均为分析纯, 配制溶液所用水为三次蒸馏水. 所有溶液均在实验前几分钟配制. 溶液 pH 值通过 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高氯酸和 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调节. 通过研究表明, 在本实验条件下, Na_2S 和 H_2S 均不与 H_2O_2 反应.

若无特别说明, 实验温度均为 294 K.

2 结果与讨论

2.1 $\cdot\text{HS}$ 的产生及其紫外-可见吸收光谱的确定

如前所述, Das 等^[4]曾用 193 nm 激光直接光解 H_2S 产生 $\cdot\text{HS}$, 但是 193 nm 紫外光子能量高达 6.4 eV, 如此高的能量可能会使 H_2S 解离, 生成激发态 $\cdot\text{HS}$, 从而使得到的 $\cdot\text{HS}$ 的紫外-可见吸收光谱发生偏移, 并进一步影响其后续反应. 因此本研究用以下两种方法产生 $\cdot\text{HS}$ 自由基: 266 nm 激光直接光解 HS^- 和 266 nm 激光光解 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 与 H_2S 反应产生 $\cdot\text{HS}$.

2.1.1 266 nm 激光直接光解 HS^- 产生 $\cdot\text{HS}$

配制 $1\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氮气饱和的 Na_2S 水溶液, 并调节 pH 为 10.6, 在该 pH 下 $[\text{HS}^-]$ 约为 $1\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 266 nm 激光光解得到图 1 所示的瞬态吸收谱. 从图 1 可看出, 特征吸收峰分别为 380 和 720 nm 的

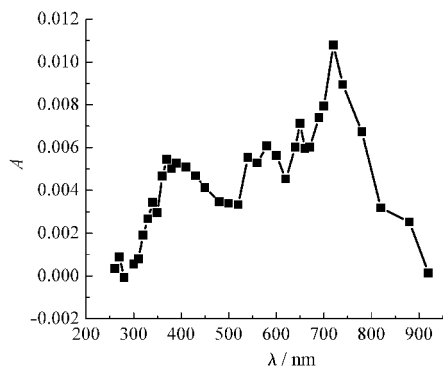
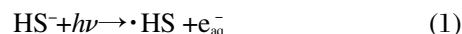


图 1 266 nm 激光光解氮气饱和的 Na_2S 溶液 $3.4\times 10^{-7} \text{ s}$ 时得到的瞬态吸收光谱

Fig.1 The 266 nm laser photolysis transient spectrum of nitrogen saturated Na_2S solution at $3.4\times 10^{-7} \text{ s}$

吸收谱带. 通过进一步的研究表明, 吸收峰在 720 nm 附近的物种可被 N_2O 淬灭, 因此将其归属为 e_{aq}^- ^[7]. 根据前人研究可知, $\cdot\text{HS}_2^-$ 的瞬态吸收峰正好在 380 nm^[5]. 因此可以判断 266 nm 激光光解 HS^- 溶液中发生如下反应:



720 nm 瞬态吸收谱带为 e_{aq}^- 的吸收, 380 nm 的瞬态吸收谱带归属为 $\cdot\text{HS}_2^-$. 由于反应(2)~(3)的反应速率很快, 使得光解生成的 $\cdot\text{HS}$ 很快消去, 因此在本实验中并未记录到 $\cdot\text{HS}$ 自由基的瞬态吸收光谱.

2.1.2 $\cdot\text{OH}$ 与 H_2S 反应产生 $\cdot\text{HS}$ 的研究

配制氮气饱和的 $\text{H}_2\text{S}\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液 ($[\text{H}_2\text{S}]=5\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1\times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 调节 pH 为 4.5), 经过 266 nm 激光光解 0.6 μs 后, 得到一种新的物种, 该物种在 220~300 nm 有吸收, 如图 2 所示. 进一步研究发现, 该瞬态吸收在 220~300 nm 范围内随时间变化趋势一致, 属同一物种, 我们推断是 $\cdot\text{HS}$ 自由基的紫外-可见瞬态吸收光谱, 它由如下反应生成:



对 $\cdot\text{HS}$ 的吸收随时间生成曲线进行拟合, 即可得到反应(5)的速率常数为 $(1.3\pm 0.3)\times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 这与文献[8]报道的 $1.5\times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 接近. 而与 Das 等^[4]报道的 $\cdot\text{HS}$ 瞬态吸收光谱相比, 瞬态吸收范围 220~320 nm 与其基本一致, 但本研究中 $\cdot\text{HS}$ 在 220 nm 的吸收比 240 nm 处强, 而且在 250~270 nm 有肩峰, 这与 Das 等^[4]所报道的最大吸收峰位于 240 nm 不一致.

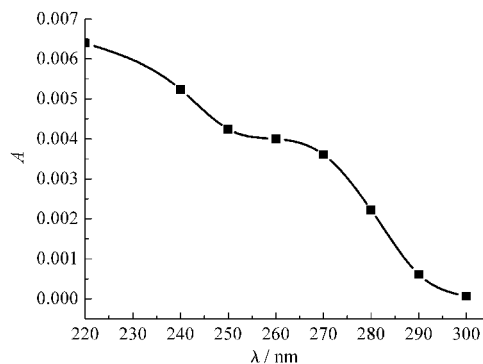


图 2 266 nm 激光光解氮气饱和的 $\text{H}_2\text{S}\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液在 $6.0\times 10^{-7} \text{ s}$ 时得到的瞬态吸收光谱

Fig.2 The 266 nm laser photolysis transient spectrum of nitrogen saturated $\text{H}_2\text{S}\text{-H}_2\text{O}_2$ solution at $6.0\times 10^{-7} \text{ s}$

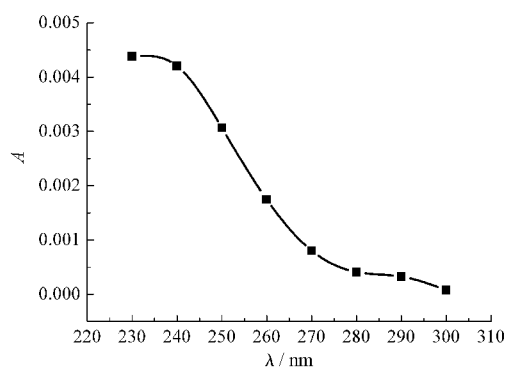


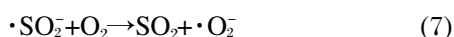
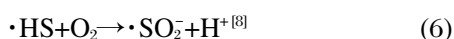
图3 266 nm 激光光解氧气饱和的 $\text{H}_2\text{S}\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液在 1.4×10^{-5} s 时得到的瞬态吸收光谱

Fig.3 The 266 nm laser photolysis transient spectrum of oxygen saturated $\text{H}_2\text{S}\text{-H}_2\text{O}_2$ solution at 1.4×10^{-5} s

2.2 $\cdot\text{HS}$ 与氧气反应

氧气是自然水体中最重要的一种氧化性物质,因而我们研究了有氧条件下 $\cdot\text{HS}$ 的化学行为。

实验中配制氧气饱和的水溶液($[\text{H}_2\text{S}]=5 \times 10^{-4}$ mol $\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1 \times 10^{-2}$ mol $\cdot\text{L}^{-1}$, 调节 pH 为 4.5), 经过 266 nm 激光光解后得到如图 3 所示的瞬态吸收光谱。从图中可以看到, 该物种最大吸收在 230 nm 左右, 根据 2.1.2 节的讨论, 溶液中会生成 $\cdot\text{HS}$ 自由基, 而体系中 O_2 的存在会加快 $\cdot\text{HS}$ 的氧化, 因此推断 O_2 通过以下过程氧化 $\cdot\text{HS}$:



反应(6)生成的 $\cdot\text{SO}_2$ 会将电子转移给 O_2 生成 $\cdot\text{O}_2^-$,

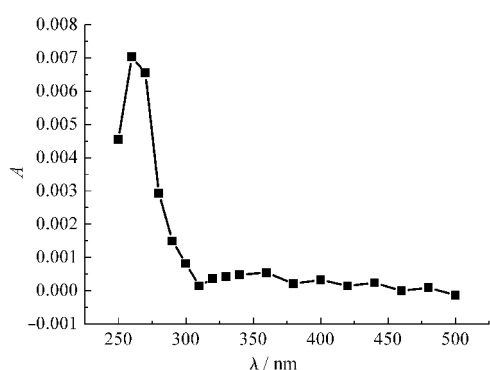


图4 266 nm 激光光解氧气饱和的 Na_2S 溶液在 1.34×10^{-5} s 时得到的瞬态吸收光谱

Fig.4 The 266 nm laser photolysis transient spectrum of oxygen saturated Na_2S solution at 1.34×10^{-5} s

$\cdot\text{O}_2^-$ 在酸性环境中迅速质子化生成 $\cdot\text{HO}_2$ 。根据文献报道, $\cdot\text{HO}_2$ 的最大吸收峰为 225 nm^[9], 与实验观察到的最大吸收峰为 230 nm 基本一致, 因此可认为图3 中的瞬态物种就是 $\cdot\text{HO}_2$ 。为验证这一反应历程, 配制 1×10^{-3} mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 氧气饱和的 Na_2S 水溶液, 并调节 pH=10.6(如上所述, 在该 pH 下 $[\text{HS}^-]$ 约为 1×10^{-3} mol $\cdot\text{L}^{-1}$), 经 266 nm 激光光解后得到如图 4 所示的瞬态吸收光谱。从图 4 可看出, 最大吸收峰为 260 nm, 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 的吸收光谱吻合^[10], 而由于在 pH 为 10.6 时, 反应(8)被抑制, 因此 $\cdot\text{O}_2^-$ 不再发生质子化生成 $\cdot\text{HO}_2$ 。由此可以确定, 上述反应历程是合理的, 水相中氧气可将还原性 $\cdot\text{HS}$ 氧化成高价态的 SO_2 。

3 结 论

利用 266 nm 激光直接光解 HS^- 和 $\cdot\text{OH}$ 与 H_2S 反应两种手段均可产生 $\cdot\text{HS}$ 自由基, 而水相中 $\cdot\text{HS}$ 在氧气存在时化学性质非常活泼, 它会很快地与 O_2 反应生成 SO_2 , 而在气相中 $\cdot\text{HS}$ 与氧气并不反应, 两者是截然不同的。

References

- 1 Tang, X. Y. Atmospheric environment chemistry. Beijing: Higher Education Press, 1991:126 [唐孝炎. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1991:126]
- 2 Tyndall, G. S.; Ravishankara, A. R. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1991**, **23**: 483
- 3 Ramsay, D. A. *J. Chem. Phys.*, **1952**, **20**(12): 1920
- 4 Das, T. N.; Huie, R. E.; Neta, P.; Padmaja, S. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**(27): 5221
- 5 Mills, G.; Schmidt, K. H.; Matheson, M. S.; Meisel, D. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**: 1590
- 6 Fang, H. J.; Ouyang, B.; Zhu, C. Z.; Dong, W. B.; Zhang, R. X.; Pan, X. X.; Hou, H. Q. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2004**, **25** (10): 1893 [房豪杰, 欧阳彬, 朱承驻, 董文博, 张仁熙, 潘循哲, 侯惠奇. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2004**, **25**(10): 1893
- 7 Elliot, A. *J. Radiat. Phys. Chem.*, **1989**, **34**: 753
- 8 Karmann, W.; Meissner, G.; Henglein, A. Z. *Naturforsch.*, **1967**, **22**: 273
- 9 Bielski, B. H. J.; Cabelli, D. E.; Arudi, R. L.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, **14**: 1041
- 10 Behar, D.; Czapski, G.; Duchovny, I. *J. Phys. Chem.*, **1970**, **74**: 2206