

# 苯胺的脉冲辐解和激光光解研究

张超杰 孙晓宇 王 玫 汪世龙 倪亚明

(同济大学测试中心 上海 200092)

钱素萍 林维真 韩镇辉 潘景喜 姚思德

(中国科学院上海原子核研究所辐射化学开放实验室 上海 201800)

**摘要** 用脉冲辐解与激光光解时间分辨技术,从瞬态方面研究了苯胺 Photo-Fenton 降解的可行性。研究表明,水溶液中苯胺可为 308 nm 的激光光电离,光电离的瞬态产物为阳离子自由基及脱质子后的中性自由基;并测得阳离子自由基脱质子转变为中性自由基的 pKa 值为 7.5,以二甲苯酮为参比,测得苯胺光分解的量子产额极高(0.08)。应用脉冲辐解时间分辨技术研究了苯胺被羟基自由基降解的反应机理,结果表明,36%的羟基自由基直接进攻-NH<sub>2</sub>形成



基自由基与苯胺邻位加成,10%的羟基自由基与苯胺对位加成。

**关键词** 苯胺, Photo-Fenton 降解, 脉冲辐解, 激光光解

**中图分类号** O644

苯胺是环境中难降解的有害物质,可以通过多种渠道进入环境。苯胺是氨基甲酸苯脂、苯脲以及硝基苯胺杀菌剂的微生物代谢产物<sup>[1-4]</sup>;还是印染厂排放废水的主要产物<sup>[5]</sup>。苯胺不但危害海洋生物,而且威胁人类的健康<sup>[6]</sup>,是一种“三致”物质,因此,合理有效地降解有毒物质——苯胺是人类特别关心的环境问题。传统的苯胺降解方法主要有沉淀、絮凝/过滤、氯化等,但不能经济有效地除去苯胺,因此,寻找一种合理的降解方法将是苯胺无害化的关键。

众所周知,羟基自由基由于其氧化电位高( $E^0 = 2.80\text{V}$ )<sup>[7]</sup>,所以可以氧化大多数的有机物,使之成为对环境无害的二氧化碳和水。若选择  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系可以产生中间体:羟基自由基,进一步氧化苯胺以达到降解的目的,其反应方程式如下所示(苯胺简写为 Ani)



苯胺 Photo-Fenton 降解的实质是苯胺在光照情况下的分解,羟基自由基氧化苯胺的反应。本工作应用脉冲辐解时间分辨技术研究苯胺与羟基自由化基的反应机理,应用激光光解时间分辨技术探索了苯胺光降解历程,从理论上证明了苯胺 Photo-Fenton 降解的可行性。

## 1 材 料 和 方 法

### 1.1 试剂

苯胺为上海试剂一厂产品,分析纯,未经纯化直接使用;叔丁醇使用前经蒸馏纯化;高氯酸、氢氧化钠均为分析纯,用于调节溶液的 pH 值; $\text{N}_2$ 和  $\text{N}_2\text{O}$ 均为 99.99%的高纯气体,用于溶

第一作者:张超杰,女,1975年12月出生,1998年毕业于青岛大学环境科学,现在同济大学2001年3月硕士毕业  
收稿日期:初稿200-06-15, 修回2000-08-17

液脱氧或将水合电子转换成羟基自由基,所有的溶液均用 3 次水配制。

## 1.2 仪器和方法

脉冲辐解所用电子加速器产生能量为 10MeV、脉冲宽度为 8ns 的电子束脉冲。单脉冲剂量为 10—50Gy 连续可调,时间分辨吸收光谱系统采用 500W 氙灯为分析光源,分析光与电子束成垂直方向透过石英样品池,经 44W 的单色仪分光,为 R955 光电倍增管检测,经反馈补偿后由 HP54510B 数字示波器转换成数字信号,并记录储存于 PC-486 计算机中,以自编软件进行动力学数据处理。用  $N_2O$  饱和的  $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KSCN 水溶液作为脉冲电子剂量剂,在 480nm 处取摩尔消光系数  $\epsilon[(\text{SCN})_2^{\cdot-}]$  为  $7600\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,选用的单脉冲电子剂量为  $10\text{Gy}^{[8]}$ 。

用激光光解的技术讨论了苯胺水溶液经 308 nm 激光光解机理。激光光解采用国产 Xecl 准分子激光器为激励光源,波长为 308nm,脉宽为 20ns,单脉冲能量为 50mJ。根据需要,样品在实验前用 99.99% 的氮气除氧,或以一氧化二氮或氧气鼓泡 20min 清除水合电子,所有的实验均在室温下(约 20°C)进行。

## 2 结果和讨论

### 2.1 激光光解

2.1.1 苯胺的光电离 5mmol 的苯胺水溶液,通氮气以除氧,经 308nm 激光光解所得的瞬态吸收光谱见图 1。在激光脉冲后,分别在 650、320、440nm 处有 3 个特征吸收峰。0.5 $\mu$ s 后在 350nm 处出现一个不明显的小峰。峰值为 650 nm 的吸收峰可归结为水合电子的特征吸收,如以电子清除剂  $N_2O$  或  $O_2$  饱和,该瞬态吸收的衰减急剧增大,由此,  $e_{aq}^-$  的存在可确认苯胺发生了光电离。440nm 的吸收峰可推测为苯胺光电离产生的阳离子自由基,它在激光脉冲后即生成。如图 2 所示,伴随着 440nm 处瞬态粒子的衰减,320nm 的瞬态粒子生成,正如图 3 中 pH 滴定曲线所证实的,这是由于苯胺阳离子自由基经快速脱质子后生成的中性自由基,所以 320nm 的吸收峰应归结为苯胺的中性自由基。通一氧化二氮除水合电子,350nm 小的吸收峰没有出现,因此,可将其归结为苯胺与水合电子反应形成的阴离子自由基,且此吸收峰与脉冲辐解实验中苯胺阴离子自由基的峰位置相符。在溶液中加入激发三重态淬灭剂一环己二烯,320nm 和 440nm 吸收峰的强度和衰减发生明显变化,说明苯胺在光解过程中也会产生激发三

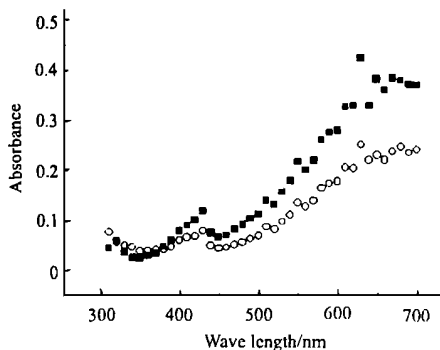


Fig. 1 Transient absorption spectra from laser photolysis of  $N_2$ -saturated aqueous solution containing 5mmol aniline recorded at (■) 0.1 us, (○) 0.5 us

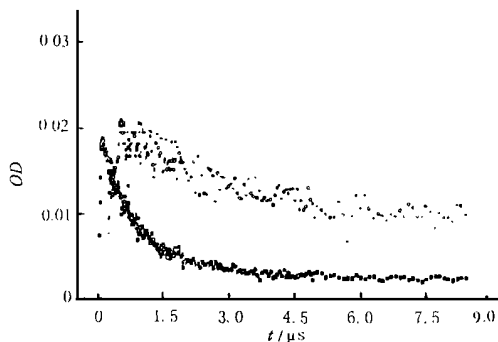
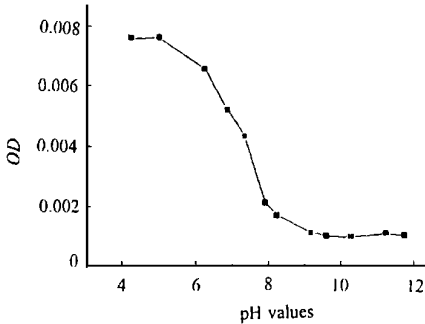


Fig. 2 The traces recorded at 320 nm (○) and 440 nm (●)

重态,且其瞬态吸收会迭加在苯胺中性自由基和阳离子自由基的吸收峰中。苯胺的光电离的机理如下所示



**Fig. 3** The  $OD_{\text{max}}$  values after laser photolysis of  $\text{N}_2\text{O}$ -saturated aqueous solution containing  $3\text{mmol}^{-1}$  aniline and cyclohexadiene at different pH values at  $440\text{nm}$

### 2.1.2 苯胺阳离子自由基脱质子过程的 pKa 测定

为了进一步研究  $320\text{nm}$  和  $440\text{nm}$  的吸收峰的性质,改变苯胺溶液的 pH 值,在同样的激光剂量下可得到  $440\text{nm}$  处最大吸收值,即  $OD$  值。以  $OD$  值和溶液的 pH 值作图,可得到如图 3 所示的曲线。从图 3 中可以看出,转折点的中点 pH 值为  $7.5$ ,即苯胺阳离子自由基脱质子生成中性自由基 pKa 值为  $7.5$ 。由此可以推断,在苯胺的紫外光降解过程中,若使苯胺溶液体系呈弱碱性,则有利于苯胺的光降解。

### 2.1.3 苯胺光解的量子产额

为了确定苯胺光电离的类型(单光子电离,双光子电离),改变激光剂量以得到不同剂量时苯胺光电离产生的水合电子在  $650\text{nm}$  处的

最大吸收值即  $OD$  值。以不同  $OD$  值对相应的激光剂量作图,两者呈很好的线性关系,因此可以确定苯胺光电离为单光子电离。

为进一步求得苯胺光电离的量子产额,我们选择二苯甲酮为参比<sup>[9]</sup>。选择合适的浓度,使苯胺和二苯甲酮的光吸收值相同( $308\text{nm}$ )。分别测定苯胺光电离产生的水合电子( $650\text{nm}$ )和二苯甲酮激发态( $525\text{nm}$ )对相应的激光剂量作图,可得到两条直线。根据式(9)可以求得苯胺光分解的量子产额为  $0.08$ ,其值比较高,因此可以得到结论,用 Photo-Fenton 体系可有效光降解苯胺。

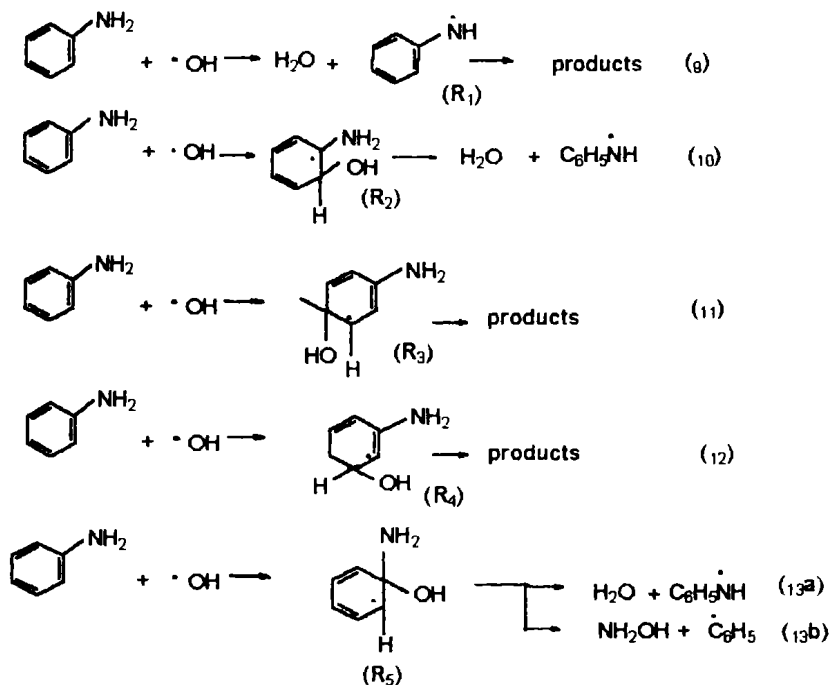
$$\phi = \hat{\phi}_{\text{e}_{\text{aq}}^-} = \text{Slope}(\text{e}_{\text{aq}}^-) / \text{Slope}(\text{BP})^* \epsilon_{\text{TBP}} / \epsilon(\text{e}_{\text{aq}}^-)^* \hat{\phi}_{\text{TBP}} \quad (9)$$

式中,  $\text{Slope}(\text{e}_{\text{aq}}^-) = 1.05$ ,  $\text{Slope}(\text{BP}) = 8.76$ ,  $\epsilon_{\text{BP}} = 7870\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon(\text{e}_{\text{aq}}^-) = 18000\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\hat{\phi}_{\text{TBP}} = 1$ 。

在自然状态下,苯胺为太阳光中的短波长紫外线有效地光电离,生成的苯胺中性自由基,在氧气存在下会进一步生成过氧化自由基,在水和氧的共同作用下发生开环反应,最终被降解。

## 2.2 脉冲辐解研究

配置  $0.1\text{mmol}$  苯胺水溶液,以高氯酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值为  $7$ ,实验前用  $\text{N}_2\text{O}$  通气  $20\text{min}$  以除水合电子,开展羟基自由基氧化苯胺的研究,在脉冲辐解中溶剂水吸收了电子束的能量,产生了水合电子,羟基自由基和氢自由基的产额分别为  $e_{\text{aq}}^-$  ( $2.7$ )、 $\cdot\text{OH}$  ( $2.7$ )、 $\cdot\text{H}$  ( $0.6$ )。由于  $\text{N}_2\text{O}$  清除  $e_{\text{aq}}^-$ ,并将  $e_{\text{aq}}^-$  转换为  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{OH}^-$ ,所以该体系中  $\cdot\text{OH}$  的实际产额为  $5.4$ 。如图 4 所示,在电子脉冲结束后  $1\mu\text{s}$ ,分别在  $310\text{nm}$  和  $350\text{nm}$  处观察到瞬态产物的两个特征吸收峰。由于该体系中  $\cdot\text{H}$  的产额少,所以  $310\text{nm}$  和  $350\text{nm}$  两处的吸收峰主要为  $\cdot\text{OH}$  与苯胺反应的瞬态产物。 $\cdot\text{OH}$  与苯胺可能的反应为  $\cdot\text{OH}$  为亲电剂,根据苯胺的电子排布情况,



认为式(12)和式(13)的反应几率很小,推断 310nm 和 350nm 两处的吸收峰为反应 1、反应 2 和反应 3 的瞬态产物。分析 310nm 和 350nm 两处的衰减情况:310nm 处衰减为二级衰减,推断该峰为  $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{N}}\text{H}$  的特征吸收峰,因为  $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{N}}\text{H}$  可进一步发生二聚反应(如式(14)、(15)、(16)、(17)所示),其反应符合二级反应。310nm 的吸收峰可由两个反应得到:羟基自由基进攻  $-\text{NH}_2$ (式(9));羟基自由基与苯胺邻位加成又脱水(式(10));而 350nm 衰减与 310nm 衰减的不同作为一级衰减,推断为  $\cdot\text{OH}$  与苯胺对位加成产物。以上的推断与文献[10]报道相符。

根据表 1 中的反应速率常数<sup>[10]</sup>可知 36% 的  $\cdot\text{OH}$  直接进攻  $-\text{NH}_2$ , 54% 的  $\cdot\text{OH}$  与苯胺邻位加成, 10% 的  $\cdot\text{OH}$  与苯胺对位加成。

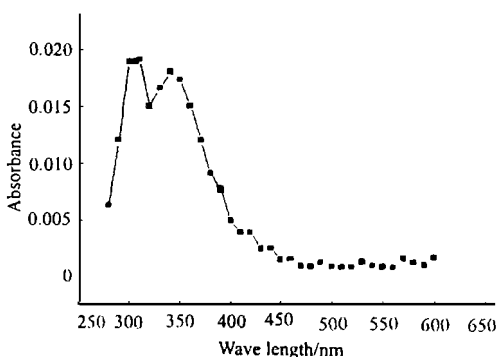


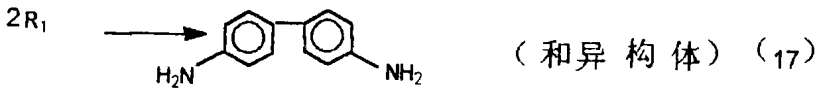
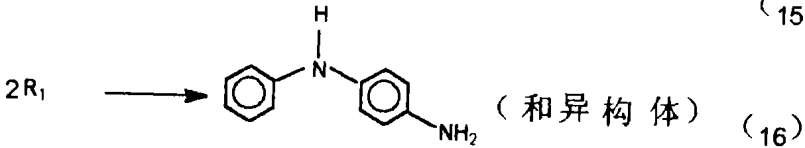
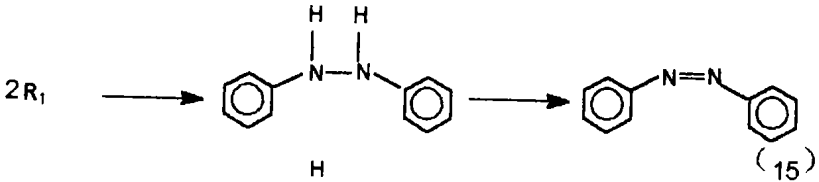
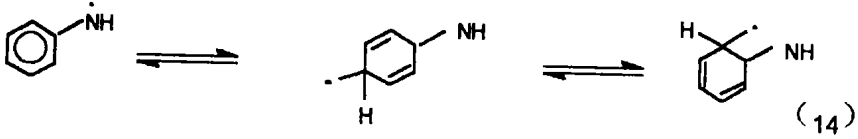
Fig. 4 Transient absorption spectra obtained from pulse radiolysis of an aqueous solution containing 0.1 mmol aniline saturated with  $\text{N}_2\text{O}$  (at  $1\mu\text{s}$ )

Tab. 1  $\text{N}_2\text{O}^-$ -saturated aniline aqueous solution pH=7-9.5

Radical type	Formation $\kappa/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Decay $\kappa/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
R <sub>1</sub>	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^9$	$(9.0 \pm 1) \times 10^8$
R <sub>2</sub>	$(7.5 \pm 0.8) \times 10^9$	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^5$
R <sub>3</sub>	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^9$	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^9$

在有氧的情况下,  $\cdot\text{Ani}-\text{OH}$  可与氧气反应生成  $\cdot\text{OO}-\text{Ani}-\text{OH}$ , 在  $\text{H}_2\text{O}$  体系中苯胺发生开环, 并被降解。

$\cdot\text{OH}$  与苯胺反应的最终产物可由式(14)、(15)、(16)、(17)推出, 也可由色质联用等技术进一步验证。



### 3 讨论

应用脉冲辐解时间分辨技术研究苯胺被羟基自由基降解的反应机理, 结果表明, 36% 的羟基自由基直接进攻  $-\text{NH}_2$  形成  $\begin{matrix} \diagdown \\ | \\ \diagup \end{matrix} \text{NH}$ , 54% 的羟基自由基与苯胺邻位加成, 10% 的羟基自由基与苯胺对位加成; 苯胺在 308nm 激光照射下, 发生光电离, 其光解的量子产额比较高(0.08)。从以上结论可知, 苯胺可有效地用于 Photo-Fenton 降解, 而且体系中产生的铁离子可用絮凝等简单的方法除去, 太阳光又是取之不竭, 用之不尽的绿色资源, 从而从理论上提出了一种可行的苯胺降解方法。

### 参 考 文 献

- 1 Chisaka H, Kearney P C. J Agric Food Chem, 1970, **18**: 854-858
- 2 Bartha R. J Agric Food Chem, 1971, **19**: 385-387
- 3 Van Alfen N K, Kosuge T. J Agric Food Chem, 1976, **24**: 584-588
- 4 Kaufmann D D, Blake J. Soil Biol Biochem, 1973, **5**: 297-308
- 5 Lyons C D, Katz S, Bartha R. Appl Envir Microbiol, 1984, **48**: 491-496
- 6 Messner B, Berndt J, Baum I. Bull Envir Contam Toxic, 1979, **21**: 831-836
- 7 Wu K Q. J Mol Catalys A: Chem, 1999, **144**: 77-84
- 8 Yao S D, Lin N Y. Radiat Phys Chem, 1995, **46**: 105
- 9 Paul D Wood, Linda J Johnston. J Phys Chem A, 1998, **102**: 5585-5591

10 Solar S, Solar W, Getoll N. Radiat Phys Chem, 1986, 28:229-34

## A PULSE RADIOLYSIS AND LASER FLASH PHOTOLYSIS STUDY OF ANILINE

ZHANG Chaojie SUN Xiaoyu WANG Mei WANG Shilong NI Yaming  
(*Analysis and Research Center of Tongji University, Shanghai 200092*)

QIAN Suping LIN Weizhen HAN Zhenhui PAN Jingxi YAO Side  
(*Laboratory of Radiation Chemistry, Shanghai Institute of Nuclear Research,  
the Chinese Academy of Science, Shanghai 201800*)

**ABSTRACT** Time - resolved pulse radiolysis and laser flash photolysis has been used to study the Photo-Fenton degradation of aniline. Using laser flash photolysis technique, it is demonstrated that aniline in aqueous solution is ionized by 308 nm photon to give hydrated electron and neutral radical resulting from rapid deprotonation of radical cation of aniline. The pKa value is found to be 7.5, and the quantum yield of the photo ionization is 0.08. Time - resolved pulse radiolysis has been used to study the reaction of aniline with •OH, and it was established that 36% •OH radical react directly with the -NH<sub>2</sub> moiety resulting in anilino radical. The main primary process (54%) is the ortho-directed •OH-adduct. The remaining 10% •OH attack most probably the para position of the aniline ring.

**KEYWORDS** Aniline, Photo-Fenton degradation, Pulse radiolysis, Laser flash photolysis

**CLC** 0644