电子自旋共振测定羟基自由基的研究

刘译阳[1,2] 李忠男[1,3] 张亚辉[4] 罗晓军[5]

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司;2. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室
3. 大庆油田水务工程技术有限公司;4 中国石油测井公司物资装备公司东部中心;
5. 吉林石油集团工程管理有限责任公司油建监理部)

摘 要 羟基自由基(·OH)是活跃性最强的氧分子,是一种重要的活性氧化剂,具有寿命短、浓度低等特点,是自然界中氧化能力仅次于氟的氧化剂,·OH 能与有机物或无机物发生不同类型的反应,其氧化能力超过普通的化学氧化剂。文章介绍了·OH 的氧化机理、性质及检测方法,并且分析了电子自旋共振法测定·OH 的应用情况。

关键词 羟基自由基; 电子自旋共振; 反应机理

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2023.01.008 **文章编号:** 1005-3158(2023)01-0033-04

Research on the Determination of Hydroxyl Radical by Electron Spin Resonance

Liu Yiyang[1,2] Li Zhongnan[1,3] Zhang Yahui[4] Luo Xiaojun[5]

(1. *CNPC Research Institute of Safety & Environment Technology*;
2. *State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control*;
3. *Daqing Oilfield Water Engineering Technology Co., Ltd.*;
4. *Eastern Center of CNPC Logging Materials and Equipment Company*;
5. *Oil Construction Supervision Department of Jilin Petroleum Group Engineering Management Co., Ltd.*)

ABSTRACT Hydroxyl radical (·OH) is the most active oxygen molecule, and is an important active oxidant with the characteristics of short life and low concentration. It can have different types of chemical reactions with organic substances or inorganic substances. Its oxidation ability is just lower than that of fluorine in nature, but is higher than that of other ordinary chemical oxidants. In this paper, the oxidation mechanism, properties and detection methods of hydroxyl radical (·OH) were introduced. And the application of electron spin resonance method in the determination of hydroxyl radical was analyzed.

KEYWORDS hydroxyl radical; electron spin resonance; reaction mechanism

0 引 言

羟基自由基(·OH)由氧原子与氢原子键合构成,是一种活性较高的氧化剂,可以与有机物或无机物发生不同的化学反应,有非常高的反应速率常数[1],其氧化能力远远超过普通的化学氧化剂,·OH 的强氧化性质可以与有机分子中的碳—碳不饱和键及芳香环发生加成、取代、电子转移等反应,将其氧化分解成 CO_2、H_2O 和无机物。目前,·OH 已广泛应用于有机污染物的降解,在环境保护和超精密加工等领域具有广阔的应用前景。

本文综述了·OH 目前主要的测定方法,如:电子自旋共振法(Electron Spin Resonance,ESR)、高效液相色谱法(High Performance Liquid Chromatography,HPLC)、电化学方法(Electrochemical Analyses)、分光光度法、荧光光谱法等。电子自旋共振法主要用于自由基的定性分析;高效液相色谱法需与其他技术联用,才能进行准确的定量分析;电化学法通过电信号的变化定量检测自由基;分光光度法和荧光光谱法则分别通过反应前后吸光度、发光强度来检测自由基。

通讯作者:刘译阳,2016 年毕业于中国石油大学(北京)环境工程专业,现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司从事特征污染物分析新方法开发工作。通信地址:北京市昌平区黄河北街 1 号院 1 号楼,102206。E-mail:yyliu@cnpc.com.cn。

1 羟基自由基的特性

·OH 是由氢氧根(OH^-)失去一个电子所形成，它具有极强的得电子能力，也就是所说的氧化能力，其氧化电位 2.8 V。它的氧化电极电位比常用的其他氧化剂(除氟之外)的氧化电极电位都高，由于·OH 存在大量的未成对电子，因此非常活泼，其反应活性非常强[2]，反应速率快，是自然界中仅次于氟的氧化剂。·OH 生成条件温和、极强的氧化能力决定了它是许多自由基氧化反应的反应主体。

·OH 可以将有机物完全矿化为 CO_2 和 H_2O，反应分解为 H_2O 和 O_2，不造成二次污染[3]。·OH 的氧化还原电位为 2.8 V，O_3 的氧化还原电位为 2.07 V，H_2O_2 为 1.77 V，ClO_2 为 1.50 V，·OH 的氧化性明显高于一些常用的强氧化剂[4]。

·OH 可以通过不同的反应使溶解态的无机物和有机物氧化，主要包括[5]：

1)电子转移反应：从其他物质上提取电子，自身被还原为 OH^-。

$$HO^{\cdot} + Cl^- \rightarrow Cl^{-\cdot} + OH^-$$

$$HO^{\cdot} + RX \rightarrow RX^{+\cdot} + OH^-$$

$$HO^{\cdot} + O_2^{-\cdot} \rightarrow OH^- + O_2$$

2)脱氢反应：从有机物的不同取代基上提取氢，从而使有机物变为有机物自由基，自身则转变为 H_2O。

3)$HO^{\cdot}$ 加成反应：$HO^{\cdot}$ 加成到烯烃或芳香环的碳氢不饱和双键上，形成—OH 基团在 α 位碳原子上的碳中心自由基。这主要是由 $HO^{\cdot}$ 的亲电反应特性所决定的。

4)自身的猝灭反应：

$$HO^{\cdot} + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O_2$$

2 羟基自由基的产生方法

2.1 芬顿法

芬顿法是目前高级氧化技术中研究与应用最广泛的方法，其原理是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化下反应产生·OH，·OH 具有较高的氧化性，该方法能有效地氧化废水中难降解有机污染物，芬顿法对溶液的 pH 值有着较为严格的要求，要求溶液的 pH 值在 3～4[6]。

2.2 电芬顿法

电芬顿法原理是以铁为阳极，多孔碳电极为阴极，在阴极通氧气或空气进行反应，多数是将 H_2O_2 加入电化学体系中，在电场的作用下，Fe^{2+} 通过电化学方法持续地产生，Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应产生·OH 来处理废水，反应溶液的 pH 值对反应有较大的影响，溶液的 pH 值一般为 3～4[7]。

2.3 光催化氧化法

光催化法原理是在紫外光(UV)的照射下，在反应过程中投加催化剂[8]，目前比较常用的催化剂为纳米 TiO_2，纳米 TiO_2 在紫外光下，发生能级跃迁产生电子(e^-)—空穴(h^+)对，与水接触，生成强氧化性的·OH，同时还生成的强还原性 e^-，还可将无机物还原成低氧化态的氧化物或单质，达到治理和回收的目的。

2.4 声化学法

声化学法的原理是利用超声波使溶液产生超声空化作用，超声空化作用是进入空化泡的液体分子被汽化，这时空化泡随周围液体分子的振动而不断长大，最后导致破灭，破灭产生局部高温高压，使水蒸气被分解为·OH。余忆玄[9]指出，在超声体系中，超声波为活性自由基的生成提供大量热量，通过湍流增加水溶液的传质速率。当反应体系通入 O_2 时，O_2 裂解生成的·OH 能引发 H_2O 和 H_2O_2 进一步反应生成·OH。

3 羟基自由基检测方法

通常·OH 的检测方法主要有电子自旋共振法、高效液相色谱法、电化学法、分光光度法、荧光光度法等。

3.1 电子自旋共振法

电子自旋共振法是通过电子自旋共振波谱仪检测含有未成对电子的物质。由于·OH 极为活泼，寿命短，难以直接用自旋共振波谱仪进行检测，一般需要采用捕获剂进行捕获。比较常用的捕获剂为 DMPO(5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物)[10]，是亚硝基化合物和氮氧化合物。DMPO 与·OH 反应生成自旋加成产物，通电子自旋共振技术检测可检测到 DMPO-OH。

电子自旋共振法与其他方法相比，其测试条件简单，测试信号受周围环境影响小；波谱较简单，易于分析。该方法也有一些缺点，仪器设备贵，对操作要求较高，一般需要使用大量捕获剂，而捕获剂成本较高，所以该方法经济性差。

3.2 高效液相色谱法

高效液相色谱法可间接测定自由基，由于不能直接检测·OH，需要先用捕捉剂捕捉自由基，所使用的捕获剂有安息香酸、水杨酸和二甲基亚砜(DMSO)等，这些捕捉剂要能够捕捉自由基形成稳定的产物。该方法具有高效、高速、高灵敏度等优点，但是检测时使用的捕获剂不同，导致检测的产物差异比较大，因

此该检测过程和检测方法较为复杂[11]。

3.3 电化学法

电化学法一般是用电化学仪器检测溶液中的·OH，从而获得其谱图。黄志凌等[12]用自组装传感器检测溶液中的·OH，以水杨酸为捕捉剂测定·OH，·OH 攻击水杨酸可产生羟基化合物 2,3-二羟基苯甲酸(2,3-DHBA)与 2,5-二羟基苯甲酸(2,5-DHBA)。在捕集·OH 后，插入参比电极和对电极，用循环伏安法、差分脉冲伏安法、库仑法等电化学方法对捕集羟基自由基后膜中的二羟基芳香化合物进行定量检测，研究不同底液、不同 pH 值、温度等对检测的影响[13]。电化学检测法具有操作简便、快速测定等特点，一般与其他方法联合使用。

3.4 分光光度法

分光光度法是·OH 与捕获剂反应，在反应过程中捕获剂发生颜色改变，由于吸光度与反应前发生变化，从而可进行·OH 定量，常用的捕获剂一般为邻二氮菲-Fe^{2+}、溴邻苯三酚红、DMSO 等。分光光度法具有操作简单实用、仪器设备廉价、分析快速的特点[14-15]。分光光度法能够快递测定·OH，且捕捉剂容易获得，操作简单。

3.5 荧光光度法

荧光光度法是利用·OH 与底物发生反应，从而使荧光强度增强或减弱，记录反应前后荧光强度差值，通过函数关系式换算得到·OH 含量[16]。常用的荧光底物分为两类，一是荧光减弱型的有苯基荧光酮、Ce^{3+}、水杨基荧光酮和吖啶红等；二是荧光增强型的底物有哌啶类氮氧自由基自旋标记荧光探针等。荧光光度法操作方便，但是准确度较差，由于底物耐光性不足等原因，在应用中受到一定限制[17]。

4 电子自旋共振法测定羟基自由基的应用

1)污水处理方面

陈忠林等[18]为了提高纳米 TiO_2 光催化体系的催化活性，考察了 O_3 与纳米 TiO_2 光催化联用技术降解对氯硝基苯(pCNB)的效能。利用电子自旋共振技术测定 UV/air、O_3、TiO_2/O_3、$TiO_2/UV/O_2$、UV/O_3 和 $TiO_2/UV/O_3$ 六种反应体系的·OH，研究结果表明，在纳米 TiO_2 光催化体系中通入臭氧能显著提高体系 TOC 的去除率，30 min 时去除率达 91.8%，比 UV/air、O_3、TiO_2/O_3、$TiO_2/UV/O_2$、UV/O_3 分别高出 87.1%，52.1%，41.2%，57.0%，19.0%；从电子自旋波谱信号的强度看，DMPO-OH 加合物的信号峰强度顺序为 UV/air < O_3 < TiO_2/O_3 < UV/O_3 < $TiO_2/UV/O_2$ < $TiO_2/UV/O_3$。对 $TiO_2/UV/O_3$ 体系，苯环上的氯和硝基能完全转化为 Cl^- 和 NO^{3-}，并且当体系中臭氧投量大于 24 mg/min，或催化剂投量大于 2 g/L 时，部分 Cl^- 能进一步转化为 ClO^{3-}。

2)金属材料方面

N 掺杂石墨烯在多用途非金属催化过程中表现出非凡的活性。王郁现等[19]通过微波还原的方法合成了还原氧化石墨烯(rGO)和 N 型的 rGO，其能量输入低，反应时间短。用臭氧氧化法对 4-硝基苯酚(4-NP)进行催化氧化，考察了所得碳催化剂的活性。与在氩气环境中高温焙烧所制备的石墨烯(rGOs)相比，微波处理的还原氧化石墨烯表现出更好的催化氧化性能，而 N 掺杂进一步提高其催化活性。研究发现，微波辐照不仅使还原氧化石墨烯中暴露出了更多的边缘缺陷和悬空键，使其对臭氧分解的催化活性高于高温焙烧所制备的还原氧化石墨烯；同时，微波辐照可以使 N 掺杂的浓度更高。XPS 研究表明，在微波还原过程中，有更多的石墨态氮物种进入碳片层。通过电子自旋共振和自由基淬灭实验，对 4-NP 氧化过程中的活性氧(ROS)进行了评价和鉴定，表明 4-NP 降解过程中生成了羟基自由基，超氧自由基和单线态氧等活性物种。本该研究为制备具有高催化活性的纳米碳材料提供了一种简便的方案。

3)印染工艺方面

强氧化剂协同多相光催化是改善有机废水处理的一种简单而有效的方法。本研究证实 TiO_2 的协同效应和两个氧化剂，$K_2Cr_2O_7$(铬(Ⅵ))和 $KMnO_4$(Mn(Ⅶ))，可以有效提高偶氮染料的降解酸性橙 7(AO_7)在模拟太阳照射下，基于氧化剂的氧化能力和增强的协同催化活性。同时，近 60%的有毒 Cr(Ⅵ)可光催化还原为无毒 Cr(Ⅲ)，不受二次污染[20]。·OH 的测量和超氧化物自由基(O^{2-})利用电子自旋共振和荧光探针技术表明，增强协同 TiO_2/光催化活性的氧化剂可以归因于增加促进电子空穴对的分离和利用电子，从而促进·OH 的形成。通过液相色谱-质谱(LC/MS)分析，确定 AO_7 降解的中间产物分布，进一步提出可能的降解途径。通过对·OH 反应效率的定量分析，发现·OH 反应浓度与 AO_7 降解呈良好的线性关系(r=0.924)。因此，以·OH 反应浓度作为指示参数，进一步建立了 OH 的化学计量学，可定量描述光催化降解 AO_7 过程中的发生机理和产物生成特征。该研究为揭示不同·OH 高级氧化工艺处理废水过程中产物生成规律提供了实验途径。

5 结 论

电子自旋共振法可以用电子自旋共振波谱仪直接测定·OH，由于·OH的寿命短，同时捕获剂成本高，在捕获过程中反应步骤较多，其产物较复杂，目前还处在实验阶段，因此经济上较差。在各种·OH产生方法中，普遍存在捕获剂成本高和利用率低等问题。因此，今后的研究过程中，需要开发新型的捕获剂，从而提高捕获剂与·OH反应后衍生物的寿命，例如处理难降解废水反应时间较长，在处理过程中需要考察反应时间等参数，因此捕获剂与·OH反应后衍生物的寿命和稳定性对反应参数的考察至关重要；另一方面电子自旋共振法协同光照对体系中产生的·OH的影响是目前研究的一个方向，需要优化实验参数，从而进行精确的定性定量分析。

参 考 文 献

[1] 齐萌.羟基自由基检测技术方法概述[J].电力科技与环保，2014，30(6)：27-30.

[2] 潘继生，邓家云，张琪祥，等.羟基自由基高级氧化技术应用进展综述[J].广东工业大学学报，2019，36(2)：70-77.

[3] 李灵香玉，马香娟.羟基自由基(·OH)的特性及其在光化学氧化中的反应机理[J].化工技术与开发，2006(8)：27-29.

[4] 余双菊.羟基自由基的特性及检测方法比较[J].广东化工，2010，37(9)：141-143.

[5] 吴迪.羟基自由基在电催化氧化体系中的形成规律及其在废水处理中的应用研究[D].长春：吉林大学，2007：1-153.

[6] 谢树泼.电生羟基自由基的检测及其在2，4-二氯苯酚废水处理中的应用研究[D].哈尔滨：哈尔滨工业大学，2019：12-13.

[7] 张云山，李日扬，吴淮，等.电生羟基自由基在有机废水处理中的应用[J].化工时刊，2005，19(6)：40-42.

[8] 刘光虹，王晓旋，胡少刚，等.电子自旋共振仪测定羟基自由基[J].高校实验室科学技术，2019(1)：55-56.

[9] 余忆玄.羟基自由基的生成及降解磺胺嘧啶方法和机理[D].大连：大连海事大学，2019：1-145.

[10] 杜鹃山，车迪，许彦平，等.电芬顿处理亚甲基蓝类染料废水研究[J].黑龙江电力，2010，32(1)：9-12.

[11] 常文贵，张胜义.高级氧化技术中羟基自由基产生的机理[J].安庆师范学院学报(自然科学版)，2004(4)：24-26.

[12] 黄志凌，徐琴，胡效亚.电化学方法检测溶液中的羟基自由基[R].中国化学会学术年会-第二十六分会：环境化学，2016.

[13] 曾旭，曾德芳.芬顿氧化深度处理印染废水的实验研究[J].广州化工，2018，46(1)：92-94.

[14] 艾军勇，张道勇，牟书勇，等.超声波/紫外线-Fenton反应联用去除克拉玛依土壤中石油类污染物[J].环境工程学报，2012(3)：983-988.

[15] 王春霞，肖书虎，赵旭，等.光电芬顿氧化法深度处理垃圾渗滤液研究[J].环境工程学报，2009(1)：11-16.

[16] PERALTA E, ROA G, HERNANDEZ-SERVIN J A, et al. Hydroxyl radicals quantification by UV spectrophotometry[J]. Electrochimica acta, 2014, 129: 137-141.

[17] YANG M, SOROKA I, JONSSON M. Exploring the limitations of the Hantzsch method used for quantification of hydroxyl radicals in systems of relevance for interfacial radiation chemistry[J]. Radiation physics and chemistry, 2017, 130: 1-4.

[18] 陈忠林，叶苗苗，刘小为，等.臭氧提高纳米TiO_2光催化降解对氯硝基苯的活性[R].2008年全国博士生学术论坛，2008.

[19] WANG YUXIAN, CAO HONGBIN, CHEN CHAUMAO, et al. Metal-free catalytic ozonation on surface-engineered graphene: Microwave reduction and heteroatom doping[J]. Chemical engineering journal, 2019, 355: 118-129.

[20] JYUN H S, ZHU W J, DONG Q L, et al. Enhanced synergistic photocatalytic activity of TiO_2/oxidant for azo dye degradation under simulated solar irradiation: A determination of product formation regularity by quantifying hydroxyl radical-reacted efficiency[J]. Journal of water process engineering, 2021, 40: 101893.

(收稿日期 2022-05-17)

(编辑 王 蕊)

环境保护 从我做起