连续流动化学发光法在线定量检测二氧化钛光催化产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 及其生成动力学研究

王大彬 赵利霞* 郭良宏 张辉 万斌 杨郁

(中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室 100085)

摘要 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 是 TiO_2 光催化反应过程中产生的重要活性氧物种。本文使用鲁米诺作为化学发光探针, 针对两者寿命不同, 建立了连续流动化学发光在线定量检测方法。对于 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 由于寿命短, 标准品不易得到, 将光照后 TiO_2 样品 10 s 内与鲁米诺混合产生化学发光, 根据鲁米诺和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 化学计量关系, 将该发光强度对应的鲁米诺浓度转换成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的浓度, 实现间接定量; 对于 H_2O_2 , 将光照后的 TiO_2 溶液于黑暗处 30 min 后进行定量。该方法测得 TiO_2 光催化产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的浓度范围分别为 7.5~30 nmol/L 和 0.60~3.0 $\mu\text{mol/L}$, 检测限分别为 1.95 nmol/L 和 18.0 nmol/L。 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的生成动力学研究发现, 两者的生成均符合指数衰减函数增长, 通过拟合计算, 其生成速率常数(k_f)分别为 0.0653 $\text{nmol}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 15.0 $\text{nmol}\cdot\text{s}^{-1}$, 表明在 TiO_2 光催化反应中 H_2O_2 的生成速率高于 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。

关键词 连续流动化学发光; TiO_2 光催化; $\text{O}_2^{\cdot-}$; H_2O_2 ; 在线定量检测; 动力学研究

Online Quantification of $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 and Their Formation Kinetics in Ultraviolet (UV)-Irradiated Nano- TiO_2 Suspensions by Continuous Flow Chemiluminescence

Wang, Dabin Zhao, Lixia* Guo, Lianghong Zhang, Hui Wan, Bin Yang, Yu

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 , the two reactive oxygen species (ROS) produced in TiO_2 photocatalytic reactions, play important roles in the photodegradation of pollutants. In this work, according to the different lifetime of $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 , online quantification of $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 was successfully achieved based on the two established continuous flow chemiluminescence (CFCL) methods using luminol as the chemiluminescence probe. For $\text{O}_2^{\cdot-}$, the CL intensity was detected by mixing the irradiated TiO_2 suspension containing $\text{O}_2^{\cdot-}$ with luminol within 10 s due to its short lifetime and poor stability, and thus the concentration of $\text{O}_2^{\cdot-}$ was indirectly quantified according to the linear relationship between the CL intensity and the luminol concentration. For H_2O_2 detection with the luminol/ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ system, the CL intensity was detected after the irradiated TiO_2 suspension was placed in darkness for 30 min to ensure the complete disappearance of $\text{O}_2^{\cdot-}$, and the concentration of H_2O_2 produced was directly quantified by the calibration curve between the CL intensity and H_2O_2 concentration. The concentration of $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 was determined approximately in the range of 7.5~30 nmol/L and 0.60~3.0 $\mu\text{mol/L}$, and the detection limit was 1.95 nmol/L and 18.0 nmol/L respectively. Based on the proposed models of $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 formation, the kinetic process of $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 formation was studied, and both of them followed the increase of exponential decay function. By simulating the time-dependent concentration change of $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 with their kinetic formulas, the formation rate constants (k_f) of $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 were calculated to be 0.0653 $\text{nmol}\cdot\text{s}^{-1}$, and 15.0 $\text{nmol}\cdot\text{s}^{-1}$ respectively. The formation rate of H_2O_2 was higher than that of $\text{O}_2^{\cdot-}$ in the TiO_2 photocatalytic reactions. This work provides us more insight into the formation process of ROS, and may help to improve the photocatalytic efficiency of TiO_2 photocatalysis.

Keywords continuous flow chemiluminescence; TiO_2 photocatalysis; $\text{O}_2^{\cdot-}$; H_2O_2 ; on-line quantification; kinetic study

1 引言

活性氧类物质(Reactive Oxygen Species, ROS), 如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)

和过氧化氢(H_2O_2)等, 是一类经常在化学和生理反应过程中产生的含有氧原子并且性质活泼的物质^[1~5]。已有报道证实, ROS 在许多环境和生理过程中起了重要的作用^[6~10]。近年来, 随着高级氧化技术特别是纳米光催化

* E-mail: zlx@rcees.ac.cn, lhguo@rcees.ac.cn

Received January 14, 2015; published March 20, 2015.

Project supported by the National Basic Research Program of China (No. 2011CB936001) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21177138, 21207146, 21477146, 21377142).

项目受国家重点基础研究计划(No. 2011CB936001)和国家自然科学基金(Nos. 21177138, 21207146, 21477146, 21377142)资助。

技术的发展, ROS 被证实在污染物的降解过程中同样发挥了重要的作用, 它们的生成机制如下: 以最常见纳米二氧化钛(TiO_2)光催化剂为例, 当 TiO_2 受到能量大于或者等于其禁带宽度的光激发后, 位于价带的电子被激发到导带位置, 从而形成了导带电子和价带空穴对($\text{e}_{\text{cb}}^-/\text{h}_{\text{vb}}^+$). 当这些电子空穴对由体相迁移到 TiO_2 表面后, 会与表面吸附的分子(如 H_2O , O_2 等)发生一系列的氧化还原反应生成 ROS^[11-13]. 目前, 在光催化反应中常见的 ROS 主要包括 $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 三类, 它们在污染物的光催化降解过程中起了非常重要的作用. 其中, $\cdot\text{OH}$ 由于具有非常高的氧化电位, 几乎能降解所有的环境污染物, 因此在光催化反应中被广泛关注^[14,15]; 而 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 由于其氧化能力相对较弱, 受到的关注较少. 但是有研究表明, 这两者在参与光催化反应过程中同样有重要的作用, 它们都是氧气分子得电子后的还原产物, 从而促进了电子-空穴的分离, 提高了光催化反应的量子产率^[16]. 比如, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是氧分子得到一个电子后的还原产物, 它在某些污染物的处理过程中也起了非常重要的作用^[17,18]; H_2O_2 来自于氧气的直接还原以及 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的还原和歧化反应, 并在光催化反应中可以部分被还原成 $\cdot\text{OH}$, 从而参与污染物的降解过程^[19]. 因此在线定量测定(即对光催化反应中产生的 ROS 在一定时间范围内进行自动地连续定量分析)光催化反应中产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 并系统研究比较两者的生成动力学行为, 对于更好的理解光催化反应机制以及提高污染物的光催化降解效率具有非常重要的意义.

目前, 常用于测定光催化反应中产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的方法主要包括紫外可见吸收法^[7]和荧光法^[20]等. 这些方法灵敏度低, 需要通过加入选择性探针进行捕获, 然后在某个时间点进行取样、分离、测定, 因此无法进行在线测定. 这很大程度上限制了对其生成动力学的研究, 如目前有少数科研工作者研究了 TiO_2 光催化过程中 H_2O_2 的生成动力学^[21,22], 但有关 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成动力学研究还尚未报道. 而化学发光方法具有灵敏度高、测定速度快、仪器装置简单等特点, 已被许多科学工作者用作 ROS 的测定. 如 Nosaka 和 Waite 等^[23,24]利用静态注射化学发光方法成功地测定了 TiO_2 光催化中产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 但是这种方法测定的仍然是光催化过程中某些离散时间点的浓度, 无法对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 进行在线连续测定; 对于 H_2O_2 的化学发光测定目前有了非常广泛深入的研究, 为此开发了许多化学发光体系用于不同介质中 H_2O_2 的测定^[25], 但是目前有关化学发光方法用于光催化中 H_2O_2 测定的报道很少. 最近, 我们实验室发展了一种连续流动化学发光技术成功地测定了 TiO_2 光催化反应中产生的三种 ROS ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2), 该方法兼具连续流动技术的准实时性和在线性以及化学发光的高灵敏性和反应瞬时性, 从而实现了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的实时在线动态测定以及 H_2O_2 的在线测定^[26]. 但

是该方法只对光催化产生的三种 ROS 实现了定性比较研究, 并没有实现 ROS 的定量测定.

在本工作中, 使用鲁米诺作为化学发光探针, 针对 H_2O_2 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 两者的寿命不同以及鲁米诺与 H_2O_2 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的反应原理, 成功实现了 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的连续流动化学发光在线定量测定. 在此基础上, 构建了 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 生成动力学模型, 通过生成动力学公式, 模拟了它们的生成过程, 得到了两者的动力学参数. 通过对动力学参数的分析, 研究比较了两者的动力学过程的特点. 该研究有助于我们更加细致深入地了解光催化反应机制, 并且对提高光催化降解效率提供了一些启示.

2 结果与讨论

2.1 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的定量测定及动力学研究

在光催化反应中, TiO_2 作为一种半导体金属氧化物, 它的表面电荷随着溶液的 pH 值变化而改变, 进而可能会影响其表面 ROS 生成, 因此 TiO_2 体系的 pH 值可能会对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成浓度及其产生的化学发光强度有很大影响. 图 1(a)表示了化学发光信噪比 I/I_0 随 pH 值的变化趋势. 总体来讲, 在 pH 2~11 范围内, 碱性溶液中的 I/I_0 值远远大于酸性溶液中的 I/I_0 值, 表明随着 pH 值的增加, TiO_2 体系有利于 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成. 这可能是由于 TiO_2 等电点为 6.25, 当 pH 增大时, TiO_2 表面端羟基(Ti-OH)以负离子形式(Ti-O^-)呈现, 而端羟基连接的五配位钛原子(Ti^{4+})是 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成位点^[27], 负离子形式更有利于 TiO_2 的光生电子向表面吸附的氧分子转移, 从而促进了 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成^[28]. 当 pH>11 时 I/I_0 值减小, 这可能是因为随着 pH 值增大, 其表面负电荷进一步增多, 在静电排斥作用下, 表面产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 发生脱附, 使得化学发光强度降低. 但在 pH 7~11 的范围内, I/I_0 先减小, 在 pH=9 时为转折点, 然后又开始增大, 在 pH=11 时达到最大值, 这种波动的原因目前还不清楚, 需要更深入的研究. 我们初步认为其仍然可能与 TiO_2 的表面形态变化有关^[29], 进而影响表面光生电子的传递和氧气的吸附. 因此在本实验中我们选择 pH=11 为最佳的实验条件.

我们对影响化学发光体系灵敏度的其他因素也进行了优化. 图 1(b)表示了化学发光信噪比(I/I_0)与鲁米诺浓度的关系. 从图中可知, I/I_0 随鲁米诺浓度的增加先增大后减小, 在 50 $\mu\text{mol/L}$ 时有最大值, 因此在本实验中我们采用了 50 $\mu\text{mol/L}$ 作为后续实验中鲁米诺的浓度. 此外我们还对该化学发光体系的流速进行了优化, 从图 1(c)可以看出, 随着流速的增加, I/I_0 也随之增加, 当流速达到 2.2 mL/min 时, I/I_0 逐渐达到平台, 因此选择 2.2 mL/min 作为实验的最佳流速.

在最佳实验条件下, 我们间接定量了 TiO_2 光催化反应中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 浓度随时间的变化, 其原理如下所示:

鲁米诺与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 之间的化学发光反应如反应(1)所示.

图1 连续流动化学发光体系在线动态定量测定 $O_2^{\bullet-}$ 的条件优化: (a) TiO_2 体系的 pH 值; (b) 鲁米诺浓度; (c) 流速

Figure 1 Optimization of experimental conditions for on-line determination of $O_2^{\bullet-}$ by continuous flow chemiluminescence method: (a) pH of TiO_2 suspension; (b) Luminol concentration; (c) flow rate

其中 $L^{\bullet-}$ 为鲁米诺分子失去一个电子生成的自由基; AP^* 为激发态产物 3-氨基邻苯二甲酸盐; $L^{\bullet-}$ 在碱性溶液中可能主要是通过鲁米诺分子的自氧化生成的^[23]. 通过反应(1), 我们可以断定 $L^{\bullet-}$ 与 $O_2^{\bullet-}$ 的化学计量学之比为 1 : 1.

化学发光强度正比于 AP^* 的生成速率, 而通过反应(1)可以判断 AP^* 的生成速率与 $[L^{\bullet-}]$ 和 $[O_2^{\bullet-}]$ 乘积成线性关系. 在本实验中鲁米诺浓度远远过量, 相应的 $[L^{\bullet-}] \gg [O_2^{\bullet-}]$, 因此反应(1)最终的化学发光强度正比于 $[O_2^{\bullet-}]$.

对于 Luminol- H_2O_2 化学发光体系, 生成的激发态产物同样是 AP^* [反应 2)]^[30].

其中 L 是鲁米诺分子失去两个电子的氧化产物, 其与 HO_2^- 的化学计量学之比为 1 : 1, HO_2^- 是 H_2O_2 在碱性溶液中的离子形式, 当实验中 H_2O_2 远远过量即 $[HO_2^-] \gg [L]$ 时, 根据反应(2)可知, AP^* 的生成速率由鲁米诺的浓度决定. 有文献报道反应(1)和(2)的化学计量学和生成 AP^* 的量子产率相等^[23,30], 因此, 基于以上原理, 根据反应(2)中鲁米诺浓度与化学发光强度之间的线性关系(图 2a), 将反应(1)中鲁米诺和 $O_2^{\bullet-}$ 产生的化学发光强度换算成反应(2)中鲁米诺的浓度, 然后再转换为 $O_2^{\bullet-}$ 的浓度后, 即实现了 $O_2^{\bullet-}$ 的连续在线动态定量测定.

图 2(b)表示了 TiO_2 受到紫外光激发时 $O_2^{\bullet-}$ 的生成浓度随时间变化趋势. 从图中可以看出, 在 100 s 处打开紫外光源, 这时 TiO_2 体系开始受到紫外光激发, 由于背景信号的干扰, 在光源开启的前 50 s 内无法测量到 $O_2^{\bullet-}$ 的浓度, 大约从 150 s 处开始, 我们能够检测 $O_2^{\bullet-}$, 此时浓度大约从 8.0 nmol/L 左右逐渐增加, 在 700 s 时达到平台, 此时 $O_2^{\bullet-}$ 的稳态浓度大约为 30 nmol/L. 该发光体系测定 $O_2^{\bullet-}$ 的检测限大约为 1.95 nmol/L, 为了验证该方法的稳定性, 我们对 TiO_2 光催化体系中产生的 $O_2^{\bullet-}$ 进行了 3 次平行实验, 其相对标准偏差为 6.57%. 为了研究 $O_2^{\bullet-}$ 在光催化反应中的生成动力学过程, 我们推导了其生成的动力学公式.

根据文献报道^[31~34], $O_2^{\bullet-}$ 在 TiO_2 光催化反应中生成机制如下: TiO_2 纳米颗粒受到光激发后产生自由电子, 自由电子迁移到表面后被颗粒表面五配位的四价钛原子 (-Ti^{4+}) 捕获生成三价钛原子 (-Ti^{3+}) [反应(3)], 然后 -Ti^{3+} 再将多余的电子传递给表面吸附的氧气分子生成 $O_2^{\bullet-}$ [反应(4)].

在本实验中, 我们用的 TiO_2 浓度比较低 (0.01 mg/mL), 因此光子数和溶解氧浓度是相对过量的, 我们假设 $O_2^{\bullet-}$ 的生成应该为零级反应 [等式(5)].

$$\frac{d[O_2^{\bullet-}]_f}{dt} = k_f \quad (5)$$

其中 k_f 为 $O_2^{\bullet-}$ 的生成速率常数, $[O_2^{\bullet-}]$ 为溶液中 $O_2^{\bullet-}$ 的理论浓度, t 为光激发时间. 在光催化反应中, $O_2^{\bullet-}$ 同时也会发生转化反应. 根据文献报道^[35], 主要有以下三个过程: (1) 被空穴氧化; (2) 被光生电子进一步还原; (3) 自身发生歧化反应. 在光催化反应中光生空穴和电子在 TiO_2 表面不断被捕获进而与表面生成的 $O_2^{\bullet-}$ 发生反应, 因此在光催化反应过程中前两个过程应为主要途径. 光催化反应时光激发强度稳定, 生成的电子空穴对浓度处于稳态, 因此 $O_2^{\bullet-}$ 的转化可被看作是准一级反应动力学 [等式(6)].

$$\frac{d[\text{O}_2^{\bullet-}]_d}{dt} = k_d [\text{O}_2^{\bullet-}]_d \quad (6)$$

其中 k_d 为 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的转化速率常数, $[\text{O}_2^{\bullet-}]$ 为溶液中 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的实际浓度, t 为光激发时间. 根据等式(5), (6), 光催化反应中 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的实际生成速率应为:

$$\frac{d[\text{O}_2^{\bullet-}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2^{\bullet-}]_f}{dt} - \frac{d[\text{O}_2^{\bullet-}]_d}{dt} = k_f - k_d [\text{O}_2^{\bullet-}]_d \quad (7)$$

通过对等式(7)进行积分, 我们得到了光催化反应中 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的浓度随时间变化的等式(8).

$$[\text{O}_2^{\bullet-}] = \frac{k_f}{k_d} (1 - \exp(-k_d(t-t_0))) + y_0 \quad (8)$$

其中, $[\text{O}_2^{\bullet-}]$ 为时间 t 时溶液中 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的浓度, y_0 为 t_0 时 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的浓度. 根据等式(8)可以推出 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 在光催化反应中的理论最大浓度应为:

$$[\text{O}_2^{\bullet-}] = \frac{k_f}{k_d} + y_0 \quad (9)$$

如图 2(b)所示, 通过等式(8)对实验数据进行拟合后发现, 两者的相关性非常高 ($R^2 > 0.95$), 表明等式(8)能够准确反映 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的生成过程. 另外, 通过计算可以得到, 在本实验的 TiO_2 光催化反应中, $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的生成速率常数 (k_f) 为 $0.0653 \text{ nmol} \cdot \text{s}^{-1}$, 转化速率常数 (k_d) 为 0.00266 s^{-1} . 根据等式(9), $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的理论最大浓度约为 32 nmol/L , 与实验数值 (30 nmol/L) 相近, 进一步证明了等式(8)能够准确地反映 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 在 TiO_2 光催化反应中的生成过程. 此外, 我们前面假设在光催化反应中 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的转化过程符合准一级反应动力学, 因此, 根据计算得到的转化速率常数, 在光催化反应中 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的半衰期 ($t_{1/2} = \ln 2 / k_d$) 约为 260 s .

2.2 H_2O_2 定量测定及动力学研究

化学发光反应由于其极高的灵敏性, 发光强度极易受实验条件的影响, 因此在本实验定量测定 H_2O_2 时对 Luminol- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 体系进行了优化. 图 3(a) 表示了化学发光信噪比 (I/I_0) 随鲁米诺浓度的变化趋势, 从图中可以看出, 在 $5 \sim 10 \mu\text{mol/L}$ 范围内 I/I_0 随鲁米诺浓度的增加而增大, 这是因为此时反应体系中鲁米诺的浓度相对于 TiO_2 胶体中 H_2O_2 的浓度是不足的, 在 $10 \mu\text{mol/L}$ 时 I/I_0 最大, 当鲁米诺浓度继续增加时, 由于背景信号的上升使得 I/I_0 不断减小. 因此本实验选择 $10 \mu\text{mol/L}$ 作为鲁米诺的最佳浓度. 图 3(b) 表示了 I/I_0 随铁氰化钾浓度的变化趋势, I/I_0 随铁氰化钾浓度的增加而不断增大, 在 0.01 mol/L 时达到平台, 因此本实验选择 0.01 mol/L 作为铁氰化钾的使用浓度. 此外在连续流动化学发光体系中, 流速对化学发光也有重要的影响. 因此图 3(c) 优化了实验体系的流速, 从图中看出, 随着流速的增加, I/I_0 不断增大, 在 2.2 mL/min 时逐渐达到平台. 因此本实验选

图 2 (a) 鲁米诺浓度与化学发光强度之间的线性关系, (b) TiO_2 体系 (0.01 mg/mL , $\text{pH} = 11$) 被紫外光激发后生成的 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 浓度随时间变化的趋势 (红色曲线代表通过公式拟合的 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的理论生成浓度随时间的变化趋势).

Figure 2 (a) The linear relationship between the Luminol concentration and CL intensity, (b) Change of $\text{O}_2^{\bullet-}$ concentration produced in UV-irradiated TiO_2 suspensions (red curve represents the change of theoretical calculated $\text{O}_2^{\bullet-}$ concentration).

择 2.2 mL/min 作为发光体系的流速.

如前所述, 在光催化反应中, ROS 的生成与溶液 pH 值密切相关, 在测定 TiO_2 体系中 H_2O_2 的生成数量时, 我们也同样考察了 pH 值对 H_2O_2 生成的影响. 如图 3(d) 所示, 在 $\text{pH} 2 \sim 10$ 时 I/I_0 几乎没有变化, 在 $\text{pH} = 11$ 时 I/I_0 迅速增加达到最大值, 当 $\text{pH} > 11$, I/I_0 又开始下降, 说明在 TiO_2 光催化体系中, 当溶液 pH 为 11 时, 最有利于 H_2O_2 的生成, 与 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 生成的最优条件相同. 这可能是因为在光催化反应中, H_2O_2 很大程度上由 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 转化而来^[11], 因此 pH 对 H_2O_2 生成的影响可能与 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的相同, 具体的原因还需要进一步研究. 因此在后续实验中我们选定了溶液 $\text{pH} = 11$ 为最佳实验条件.

在最优的实验条件下, 我们在线定量测定了 TiO_2 光催化生成的 H_2O_2 随时间的变化趋势. 图 4 表示了 TiO_2 在光催化反应中 H_2O_2 的实际生成浓度随时间的变化趋势. 从图中可知, 当 TiO_2 胶体受到光激发后, 在 30 s 时体系中大约有 $0.6 \mu\text{mol/L}$ 的 H_2O_2 生成, 此后随着光照时间的增加 H_2O_2 的生成浓度逐渐增大, 并且大约在 600 s 时达到平台, 最大生成浓度约为 $3.0 \mu\text{mol/L}$. 该发光体系对 H_2O_2 的检测限大约为 18.0 nmol/L . 同样, 我们对 TiO_2 光催化体系中产生的 H_2O_2 进行了 3 次平行实验, 其相对标准偏差为 6.15% . 为了研究 H_2O_2 的生成

图3 连续流动化学发光法在线测定 H_2O_2 的条件优化: (a) 鲁米诺浓度; (b) 铁氰化钾浓度; (c) 流速; (d) TiO_2 体系的 pH 值。

Figure 3 Optimization of experimental conditions for on-line determination of H_2O_2 by continuous flow chemiluminescence method: (a) Luminol concentration; (b) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ concentration; (c) flow rate; (d) pH of TiO_2 suspension.

动力学过程, 我们推导了在光催化反应中 H_2O_2 的生成公式。

在 TiO_2 光催化反应中, 当溶解氧和光照强度充足时, H_2O_2 的生成反应可被认为是零级反应^[21,22]。

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_f}{dt} = k_f \quad (10)$$

其中 k_f 为 H_2O_2 的生成速率常数, $[\text{H}_2\text{O}_2]_f$ 为在 TiO_2 光催化反应中 H_2O_2 的理论生成浓度。同时 H_2O_2 在光催化反应中也发生转化反应。当光照强度稳定时, 此过程可被看作准一级动力学反应, 如下所示。

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_d}{dt} = k_d [\text{H}_2\text{O}_2]_d \quad (11)$$

其中 k_d 是 H_2O_2 的转化速率常数, $[\text{H}_2\text{O}_2]_d$ 为 TiO_2 体系中 H_2O_2 的浓度。因此在 TiO_2 光催化反应中, 某个时刻 H_2O_2 的净生成速率为:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_f}{dt} - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]_d}{dt} = k_f - k_d [\text{H}_2\text{O}_2]_d \quad (12)$$

通过对等式(12)进行积分, 可以得到在 TiO_2 光催化反应中 H_2O_2 浓度随时间变化的函数。

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{k_f}{k_d} \{1 - \exp(-k_d t)\} \quad (13)$$

通过上式我们可以得出在 TiO_2 光催化反应中 H_2O_2 的最大理论生成浓度为:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{ss} = \frac{k_f}{k_d} \quad (14)$$

在图 4 中, 红色曲线表示了通过公式(13)对实验中测得的 H_2O_2 浓度进行拟合的结果, 两者的相关性很高 ($R^2 > 0.95$), 说明在 TiO_2 光催化反应中 H_2O_2 的生成符合公式(13), 并且通过计算得到了在本实验的 TiO_2 光催化体系中 k_f 和 k_d 分别为 $15.0 \text{ nmol} \cdot \text{s}^{-1}$, 0.0053 s^{-1} 。根据计算得到的 k_f 和 k_d 值, 通过公式(14)可以得到 H_2O_2 的理论最大浓度为 $2.83 \text{ } \mu\text{mol/L}$, 与实验测得的实际浓度非常相近。此外, 在光催化反应中 H_2O_2 的转化被看作是准一

图4 TiO_2 体系(0.01 mg/mL , $\text{pH}=11$)被紫外光激发后生成的 H_2O_2 浓度随时间变化的趋势(红色曲线代表通过公式拟合的 H_2O_2 的理论生成浓度随时间的变化趋势)。

Figure 4 Plot of H_2O_2 concentration produced in UV-irradiated TiO_2 suspension (red curve represents the change of theoretical calculated H_2O_2 concentration).

级反应动力学, 因此我们根据前面得到的 k_d 值, 计算出 H_2O_2 在 TiO_2 光催化反应中的半衰期约为 131 s. 由于 H_2O_2 自身相对稳定, 所以在光催化反应中 H_2O_2 寿命短的原因可能是容易受到其它活性高的物种攻击而分解, 这也解释了 H_2O_2 在光催化中产生的浓度比较低的原因. 在光催化反应中, 高活性物种存在于催化剂表面或附近, 已有文献报道当 H_2O_2 吸附在催化剂表面时容易与活性高的物种发生反应^[36], 因此在光催化反应中降低 H_2O_2 在催化剂表面的吸附可能是提高其生成浓度的一个潜在的途径, 这也为光催化制 H_2O_2 提供了一个新的思路.

2.3 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 生成动力学过程的比较

有文献报道, 在 TiO_2 光催化反应中, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 可以通过以下几个途径进行生成和转化(式 15~21)^[35]. 通过研究比较 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的生成过程, 我们发现在 TiO_2 的光催化反应中, 两者的生成过程都遵循指数衰减函数增长, 并且生成动力学曲线非常相似, 大约都在光激发 600 s 时浓度达到了稳态, 表明两者的生成是相互关联的. 从下面反应式也可以看出, 在光催化反应中 H_2O_2 可以通过 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的进一步得电子还原(式 17)或者自身歧化反应(式 18)生成, 同样 H_2O_2 也可以被氧化生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (式 20). 因此, 两者在光催化反应中是相互影响的, 从而使得它们的生成动力学过程具有协同性. 另外, 在本实验 TiO_2 光催化体系中, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 达到稳态时的浓度分别为 30 nmol/L 和 3.0 $\mu\text{mol/L}$. 从实验结果可以看出, 在 TiO_2 光催化反应中产生的 H_2O_2 要远远多于 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 两者的浓度比约为 1 : 100, 说明相对于 $\text{O}_2^{\cdot-}$, TiO_2 光催化体系可能更有利于 H_2O_2 的生成. 进一步研究两者的生成动力学数据发现, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的生成速率常数(k_f)分别为 0.0653 $\text{nmol}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 15.0 $\text{nmol}\cdot\text{s}^{-1}$, H_2O_2 的生成速率大约是 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的 230 倍, 进一步证明在 TiO_2 光催化反应中更倾向于生成 H_2O_2 (式 16)而不是 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (式 15). 因此, 我们推断在 TiO_2 光催化反应中, O_2 的双电子还原过程占主导地位(图 5). Mattioli 等^[37]通过 DFT 计算也发现在 TiO_2 光催化反应中 O_2 在 TiO_2 表面更容易被还原生成 H_2O_2 . 此外, 生成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 也会发生转化反应(式 17~21), 通过公式计算得到 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的转化速率常数(k_d)分别为 0.00266 s^{-1} 和 0.0053 s^{-1} , H_2O_2 的转化速率大约为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的两倍, 说明在光催化反应中, H_2O_2 比 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 更容易被转化成其它的物种(图 5).

图 5 TiO_2 光催化反应中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 生成和转化动力学过程的示意图

Figure 5 Scheme of the kinetic process of the formation and transformation of the $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 produced in TiO_2 photocatalytic reactions.

3 结论

本文利用连续流动化学发光法在线定量测定了 TiO_2 在光催化反应中产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 , 并根据推导的动力学公式对实验数据进行拟合计算, 系统地研究了它们的生成动力学过程, 得到了两者的生成和转化速率常数. 通过实验发现, 在光催化反应中 H_2O_2 的生成浓度要远大于 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成浓度; 通过比较两者的生成和转化速率常数发现, 在 TiO_2 光催化反应中, O_2 更容易被还原为 H_2O_2 而不是 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 与此同时生成的 H_2O_2 相比 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 又更容易被转化为其它的物种. 本研究加深了我们对光催化反应中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 生成动力学过程的理解, 这对于提高光催化剂的光催化效率具有重要的意义. 同时, 本文也对于以后其它体系中 ROS 的研究提供了一种新的技术手段和研究思路.

4 实验部分

4.1 材料与装置

德国赛 P25 TiO_2 纳米颗粒、5-氨基-2,3-二氢-1,4-二杂氮苯二酮(鲁米诺, Luminol)购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, U. S. A.). 铁氰化钾购自国药集团化工试剂有限公司, 500 W 氙灯光源、365 nm 截止滤光片购自畅拓科技有限公司, 蠕动泵、聚四氟乙烯(PTFE, 0.8 mm (i.d.))购自保定兰格恒流泵有限公司、超微弱化学发光仪购自中国科学院生物物理所. 连续流动化学发光在线测定 TiO_2 光催化产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的装置示意图如图 6 所示. 受 365 nm 紫外光激发的 TiO_2 胶体溶液, 被蠕动泵以 2.2 mL/min 的速度在 PTFE 管中输送, 在流通池中与鲁米诺混合并产生发光信号, 被激发的 TiO_2 胶体从

光反应器到反应池大约需要 10 s 左右。

图 6 连续流动化学发光装置在线测定 TiO_2 光催化产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的示意图: (a) $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的在线动态测定; (b) H_2O_2 在线测定。

Figure 6 Schematic diagram of continuous flow chemiluminescence setup for on-line determination of $\text{O}_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 produced in TiO_2 photocatalytic reactions: (a) $\text{O}_2^{\cdot-}$; (b) H_2O_2 .

4.2 连续流动化学发光法实时动态定量 TiO_2 光催化产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$

在前期工作基础上^[26], 使用鲁米诺作为化学发光探针, 针对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 寿命短、标准品不易得到等特点, 将光照后的 TiO_2 样品在 10 s 内与鲁米诺混合产生化学发光信号, 根据鲁米诺与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 反应的化学计量学关系以及光电倍增管收集到的光子数与鲁米诺浓度之间的关系, 将 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 产生的化学发光强度对应的鲁米诺浓度转换成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的浓度, 进而实现 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 连续流动在线定量测定。此时 TiO_2 光催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 寿命很短 ($\sim 200 \mu\text{s}$), 当 TiO_2 胶体经过 10 s 从光反应器进入检测池时, $\cdot\text{OH}$ 已完全消失, 因此不会对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的测定产生干扰; 而 TiO_2 胶体中虽然有 H_2O_2 存在, 但是浓度很低 (微摩尔级), 此浓度的 H_2O_2 与鲁米诺混合时生成的化学发光强度极其微弱, 不会对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的测定产生干扰; 另外, 通过加入 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的特异性探针也进一步证实了该方法对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的连续定量特异性测定^[26]。

4.3 连续流动化学发光法在线定量测定 TiO_2 光催化产生的 H_2O_2

在光催化反应中, H_2O_2 是通过氧气的直接还原以及 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 歧化或进一步得电子还原生成的。我们采用 Luminol- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 体系在线测定了 H_2O_2 , 由于 H_2O_2 相对稳定, 因此我们通过制作 H_2O_2 的标准曲线对光催化反应中产生的 H_2O_2 进行定量, 实现了在线定量测定光催化反应中产生的 H_2O_2 。

4.4 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的生成动力学研究

在光催化反应中, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 在不断生成的同时, 反应体系中还存在着许多其它的活性物种 (如 $\cdot\text{OH}$, h^+/e^- 等), 因此产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 又时刻被转化成其它的物种而被消耗。根据以前的文献报道并结合本实验的实验条件^[21,22], 我们假设 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 生成过程是一个

零级反应, 而转化过程符合准一级反应。基于此, 我们推导了两者在光催化反应中的生成动力学公式, 根据生成动力学公式成功拟合了它们的生成浓度曲线, 并得到了 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的生成速率常数等动力学信息。

References

- [1] Kieber, R. J.; Peake, B.; Willey, J. D.; Jacobs, B. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 6041.
- [2] Faust, B. C. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 216A.
- [3] Aguirre, J.; Rios-Momberg, M.; Hewitt, D.; Hansberg, W. *Trends in Microbiology* **2005**, *13*, 111.
- [4] White, E. M.; Vaughan, P. P.; Zepp, R. G. *Aquat. Sci.* **2003**, *65*, 402.
- [5] Vaughan, P. P.; Blough, N. V. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2947.
- [6] Yin, Y.; Liu, J.; Jiang, G. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7910.
- [7] Li, Y.; Zhang, W.; Niu, J.; Chen, Y. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5164.
- [8] Rose, A. L.; Waite, T. D. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4877.
- [9] Wagner, J. R.; Cadet, J. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 564.
- [10] Li, T. Y.; Yi, Y.; Xu, H. P. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 1079. (李天宇, 易宇, 许华平, 化学学报, **2014**, *72*, 1079.)
- [11] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- [12] Attwood, A. L.; Murphy, D. M.; Edwards, J. L.; Egerton, T. A.; Harrison, R. W. *Res. Chem. Intermed.* **2003**, *29*, 449.
- [13] Aschauer, U.; Chen, J.; Selloni, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12956.
- [14] Turchi, C. S.; Ollis, D. F. *J. Catal.* **1990**, *122*, 178.
- [15] Li, A. C.; Li, J. F.; Liu, Y. L.; Zhang, J. P.; Zhao, L. P.; Lu, Y. H. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 815. (李爱昌, 李健飞, 刘亚录, 张建平, 赵丽平, 卢艳红, 化学学报, **2013**, *71*, 815.)
- [16] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- [17] Chen, C.; Lei, P.; Ji, H.; Ma, W.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 329.
- [18] Choi, W.; Yeo, J.; Ryu, J.; Tachikawa, T.; Majima, T. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 9099.
- [19] Li, Y.; Wen, B.; Yu, C.; Chen, C.; Ji, H.; Ma, W.; Zhao, J. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 2030.
- [20] Zhang, J.; Nosaka, Y. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1383.
- [21] Teranishi, M.; Naya, S.-i.; Tada, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7850.
- [22] Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 798.
- [23] Nosaka, Y.; Yamashita, Y.; Fukuyama, H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5822.
- [24] Miller, C. J.; Rose, A. L.; Waite, T. D. *Anal. Chem.* **2010**, *83*, 261.
- [25] Tsaplev, Y. B. *J. Anal. Chem.* **2012**, *67*, 506.
- [26] Wang, D.; Zhao, L.; Guo, L.-H.; Zhang, H. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 10535.
- [27] Daimon, T.; Hirakawa, T.; Kitazawa, M.; Suetake, J.; Nosaka, Y. *Appl. Catal., A: General* **2008**, *340*, 169.
- [28] Tsujiko, A.; Itoh, H.; Kisumi, T.; Shiga, A.; Murakoshi, K.; Nakato, Y. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5878.
- [29] Connor, P. A.; Dobson, K. D.; McQuillan, A. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 2402.
- [30] Merenyi, G.; Lind, J.; Eriksen, T. E. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2320.
- [31] Attwood, A. L.; Murphy, D. M.; Edwards, J. L.; Egerton, T. A.; Harrison, R. W. *Res. Chem. Intermed.* **2003**, *29*, 449.
- [32] Carter, E.; Carley, A. F.; Murphy, D. M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10630.
- [33] Green, J.; Carter, E.; Murphy, D. M. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 340.
- [34] Li, Y.-F.; Aschauer, U.; Chen, J.; Selloni, A. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3361.
- [35] Hirakawa, T.; Nosaka, Y. *Langmuir* **2002**, *18*, 3247.
- [36] Li, X.; Chen, C.; Zhao, J. *Langmuir* **2001**, *17*, 4118.
- [37] Mattioli, G.; Filippone, F.; Amore Bonapasta, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13772.

(Lu, Y.)